



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 16 677 B4** 2005.04.28

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 16 677.3**  
(22) Anmeldetag: **16.04.2002**  
(43) Offenlegungstag: **13.11.2003**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **28.04.2005**

(51) Int Cl.7: **H01M 10/38**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:  
**Dilo Trading AG, Zug, CH**

(74) Vertreter:  
**Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner GbR, 80336 München**

(72) Erfinder:  
**Naarmann, Herbert, Dr., 67227 Frankenthal, DE;**  
**Kruger, Franz Josef, Dr., 65817 Eppstein, DE;**  
**Theuerkauf, Stefan, 38678 Clausthal-Zellerfeld, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
**DE 101 18 639 A1**  
**US-Buch "The 19th. International Seminar &  
Exhibit  
on Primary & Secondary Batteries March 11-14  
2002"**  
**Boca Raton, Fla, Florida Educational Seminars,  
Inc. 2002;**

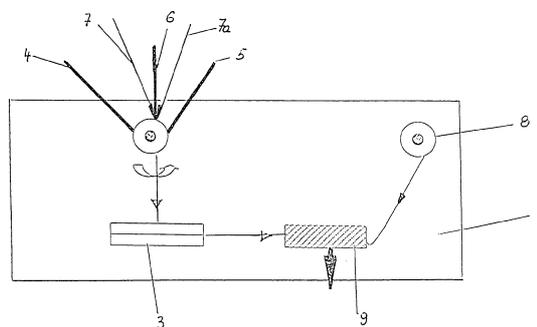
(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen von Lithium-Polymer-Zellen aus mindestens einer als Folienband vorgefertigten Anoden- und Kathodenmasse**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen von Lithium-Polymer-Zellen aus mindestens einer als Folienband vorgefertigten Anoden- und Kathodenmasse mit integriertem Elektrolyt und einer dazwischenliegenden isolierenden pastösen Zwischenphase als Separatorfilm, dadurch gekennzeichnet, dass

das Folienband der Anodenmasse (4) und der Kathodenmasse (5) sowie der Separator (6) und mindestens ein zusätzlicher Elektrolytstrom (7, 7a) kontinuierlich und getrennt einer gekapselten Prozessoreinheit (1) zugeführt werden,

in der Prozessoreinheit (1) die Anodenmasse (4), der Separator (6) und die Kathodenmasse (5) zusammengeführt und unmittelbar vor dem Zusammenführen der Separator (6) mindestens einseitig durch den Elektrolytstrom (7, 7a) beaufschlagt und gefüllt wird,  
die zusammengeführte Anodenmasse (4) mit dem Separator (6) und der Kathodenmasse (5) zu einem Zellenverbund gepresst wird,

dieser Zellenverbund jeweils in einer zellenäquaten Form eingehaust, elektrisch kontaktiert, verschweißt sowie mit zugeführtem Verpackungsmaterial versehen wird, und  
die fertigen Lithium-Polymer-Zellen aus der Prozessoreinheit (1) ausgetragen werden.



### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Lithium-Polymer-Zellen aus mindestens einer als Folienband vorgefertigten Anoden- und Kathodenmasse mit integriertem Elektrolyt und einer dazwischenliegenden isolierenden pastösen Zwischenphase als Separator.

#### Stand der Technik

**[0002]** In Lithium Ion Batteries edit. M. Wakihara et O. Yamamoto Wiley-VCH, Weinheim 1998, S. 235 und Fig. 10.9 wird beispielsweise ein Herstellungsverfahren für eine Pli Polymer-Lithium Ion-Batterie beschrieben, nach dem die Aktivierung der Grenzflächen durch einen mehrstufigen Prozeß realisiert wird, der

1. aus dem Laminieren der Zellkomponenten unter Verwendung eines "plasticizers-added" Elektrolyten und
2. aus dem Entfernen des "plasticizers" und anschließendem Zuführen eines flüssigen Elektrolyten

besteht. Nachteilig bei diesem Verfahren ist zum einen das aufwendige Entfernen des "plasticizers" und das anschließende Zusetzen des flüssigen Elektrolyten zum fertigen Batteriesystem und zum anderen, daß die nach diesem Verfahren hergestellten Batteriesysteme nur eine geringe Zyklen-Kapazität aufweisen.

**[0003]** Es sind auch Verfahren bekannt, bei denen ein fester Polymer-Elektrolyt als Zwischenschicht zwischen den Elektrodenschichten laminiert wird. Ein dafür geeigneter Polymer-Elektrolyt ist beispielsweise in der WO 00/16421 beschrieben. Dieser Polymer-Elektrolyt besteht aus einem Gemisch von 3 verschiedenen festen Polymeren, wobei das erste Polymer eine gute Haftung und Ionenleitfähigkeit, das zweite Polymer eine gute Verträglichkeit mit einem organischen Lösungsmittel aufweist und das dritte Polymer eine gute mechanische Festigkeit vermittelt. Dieses Polymergemisch wird mit einem organischen Lösungsmittel-Elektrolyt 10–120 min. bei 100 bis 180°C erhitzt. Das erhaltene hochviskose Gemisch wird durch Aufrakeln zu einer Elektrolytschicht verarbeitet und als Zwischenschicht zwischen die Elektrodenschichten beim Herstellen einer Lithium-Polymer-Zelle eingesetzt.

**[0004]** Schließlich ist aus der DE 100 20 031 A1 ein Verfahren zur Herstellung von Lithium-Polymer-Batterien bekannt, nach dem die separat hergestellten Elektrodenaktivmassen und der Polymer-Gel-Elektrolyt, der aus einem Polymer-Gemisch und einer Leitsalzlösung besteht, weitgehend zusammengeführt und die Anode, der Polymer-Gel-Elektrolyt und die Kathode gleichzeitig laminiert werden. Problematisch ist hierbei, die bei der erforderlichen Verarbeitungstemperatur hohe Flüchtigkeit der verwendeten Elektrolyt-Komponenten, wie z.B. der linearen Carbonate wie u.a. Dimethyl-, Diethylcarbonate und die thermische Empfindlichkeit der Leitsalze. Aber auch die moderneren Elektrolytlösungen enthalten Additive, die eine längere termische Belastung nicht überstehen. Nachteilig ist aber auch, daß bei den erforderlichen Verarbeitungstemperaturen der Elektrolyt zu Korrosionserscheinungen führen kann, die somit korrosiv zersetzend wirken. Folglich ist bei der Durchführung eines derartigen Verfahrens sehr sorgfältig auf die Materialbeschaffenheit und den erforderlichen Temperaturverlauf bei der Verarbeitung zu achten. Darüber hinaus sind die hergestellten Massen nicht in der Lage, eine ausreichende Menge an Leitsalzlösung zu binden.

**[0005]** Die US-A-5,688,293 beschreibt ein Herstellungsverfahren für eine elektrochemische Zelle, in der ein erster Elektrodenfilm, ein erster Elektrolytfilm, ein zweiter Elektrodenfilm und ein zweiter Elektrolytfilm in dieser Reihenfolge laminiert werden. Der erste und der zweite Elektrolytfilm bestehen jeweils aus einem inerten Polymerfilm mit jeweils einer absorbierenden Polymerschicht auf beiden Oberflächen.

**[0006]** Die DE-A-101 18 639 beschreibt ein Verfahren, in dem ein Trilaminat aus einem vorgefertigten Kathodenmassenstrom, einem vorgefertigten Massenstrom für einen Polymer-Gel-Elektrolyten und einem vorgefertigten Anodenmassenstrom erzeugt wird. Ein ähnliches Verfahren ist in dem Artikel "A New Way of Producing Lithium Ion Polymer Batteries" aus dem Buch "The 19th. International Seminar & Exhibit on Primary & Secondary Batteries March 11–14 2002", Boca Raton, Fla, Florida Educational Seminars, Inc. 2002, beschrieben.

#### Aufgabenstellung

**[0007]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem die Zyklen-Kapazität verbessert wird, auf ein Entfernen des „plasticizers" oder ähnlicher Beschichtungen verzichtet werden kann, ein nachträgliches Einfüllen von batterieäquaten Elektrolyten zur Aktivierung des Batteriesystems unnötig ist und die thermische Belastung der Elektrolytlösung in unbedenklichen Grenzen gehalten werden kann.

**[0008]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

- das Folienband der Anodenmasse und der Kathodenmasse sowie der Separator und mindestens ein zusätzlicher Elektrolytstrom kontinuierlich und getrennt einer gekapselten Prozessoreinheit zugeführt werden,
- in der Prozessoreinheit die Anodenmasse, der Separator und die Kathodenmasse zusammengeführt und unmittelbar vor dem Zusammenführen der Separator mindestens einseitig mit dem Elektrolytstrom beaufschlagt und gefüllt wird,
- die zusammengeführte Anodenmasse mit dem Separator und der Kathodenmasse zu einem Zellenverbund gepresst wird,
- dieser Zellenverbund jeweils in einer zellenäquaten Form eingehaust, elektrisch kontaktiert, verschweißt sowie mit Verpackungsmaterial versehen wird, und
- die fertigen Lithium-Polymer-Zellen aus der Prozessoreinheit ausgetragen werden.

**[0009]** Durch diese Verfahrensweise wird gewährleistet, dass während des Wickel- bzw. Pressvorgangs von Anode, Separator und Kathode der Elektrolyt, d.h. Leitsalz plus Lösungsmittel, verfahrensbedingt direkt zwischen die Anode und Kathode gewickelt bzw. gepreßt wird, so daß eine aus der Prozessoreinheit ausgetragene Lithium-Polymer-Zelle bereits aktiviert ist. Damit sind "plasticizer" oder ähnliche zu entfernende Komponenten, die nach dem Entfernen die Voraussetzung zum Einfüllen des Elektrolyten schaffen sollen, nicht mehr erforderlich. Vielmehr, bei einem nach diesem Verfahren hergestellten Batteriesystem hat sich überraschend gezeigt, daß infolge des verfahrensbedingt eingebrachten Elektrolyten, die Lithium-Polymer-Zelle über eine verbesserte und stabilere Haftung zwischen den Zellenkomponenten verfügt, wodurch eine wesentlich erhöhte Zyklenstabilität erreicht wurde.

**[0010]** Mit dieser Verfahrensdurchführung wird auch die thermische Belastung auf den Elektrolyten in den zulässigen und unbedenklichen Grenzen gehalten. Folglich sind auch thermisch empfindliche oder Additive enthaltene Elektrolyten, die bekanntlich zur Verbesserung eines Batteriesystems beitragen, bedenkenlos einsetzbar. Schließlich kann auf eine einfache Art und Weise entweder mit vorgehaltenen Elektroden- und Separatorfolien oder ausgehend von der Mischung der Zellelementen das Herstellungsverfahren kontinuierlich bis zum aktivierten Lithium-Polymer-Batteriesystem mit einer hohen qualitativen und stabilen Zellenqualität durchgeführt werden.

**[0011]** Vorteilhafterweise werden die Folienbänder der Anoden- und Kathodenmasse mit dem Separator in der Prozessoreinheit über eine Walzen- und Wickelkombination zusammengeführt und zu einem Rundwickel-Zellenverbund gewickelt. Die Walzen- und Wickelkombination, die nicht Gegenstand der Erfindung ist, ist eine speziell ausgelegte Einheit, die in den unterschiedlichsten Ausführungen ausgebildet sein kann.

**[0012]** Vorteilhaft ist auch, wenn die in der Prozessoreinheit integrierte Wickelstation, die Bestandteil der Walzen- und Wickelkombination ist, eine Rundwickel-Zelleneinheit ist, als eine unter Druck betriebene Einheit ausgelegt ist. Auf diese Weise kann der Rundwickel-Zellenverbund direkt unter Druck hergestellt werden und auf eine zusätzliche Preßvorrichtung kann verzichtet werden.

**[0013]** Als vorteilhaft hat sich auch erwiesen, wenn das Wickeln des Rundwickel-Zellenverbunds kernlos durchgeführt wird. Damit kann das Volumen des Rundwickel-Zellenverbunds auf das Minimum beschränkt und aus technischer Sicht das Wickeln unter Druck vereinfacht in der gekapselten Prozessoreinheit durchgeführt werden.

**[0014]** Mit diesem Verfahren und dem vorgeschlagenen Wickelkonzept sind bei der entsprechenden technischen Auslegung der Prozessoreinheit mit den integrierten Verfahreseinheiten auf eine einfache Art alle denkbaren Wickelprozesse (WP) durchführbar. Folglich kann ein Wickel u.a. problemlos einfach, doppeltbeschichtet, bifilar oder als Bi-Zelle oder invers gewickelt werden.

**[0015]** Vorteilhaft ist auch, wenn das Verfahren in der Prozessoreinheit unter Intergas, vorzugsweise Argon durchgeführt wird, um mögliche schädliche Einflüsse, die trotz der gekapselten Prozessoreinheit nicht immer völlig auszuschließen sind, während dem Verfahrensablauf mit Sicherheit zu vermeiden.

**[0016]** Das Preßwerkzeug oder die unter Druck betriebene Wickeleinrichtung kann in einem Temperaturbereich zwischen 40 und 250°C, vorzugsweise zwischen 60 und 90°C heizbar betrieben werden.

**[0017]** Die Anoden- bzw. Kathodenmassen werden mit Ableiterfolien, oder Netzen, Kupfer für die Anode und Aluminium für die Kathode, vorzugsweise geprimer oder Carbonfasern, der Prozessoreinheit zugeführt.

**[0018]** Der Prozessoreinheit wird ein Elektrolyt zugesetzt, der aus Leitsalz, wie  $\text{LiPF}_6$ , Li-organoborate, Li-Trifluorsulfonylimide und aprotischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Alkyl-, Ethylen-, Dimethyl-, Diethylcarbonaten für sich oder im Gemisch, gegebenenfalls mit niedermolekularen Fluorga. Kohlenwasserstoffen und Zusätzen wie  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder organ. Polymeren wie Fluorelastomeren, Styrolcopolymeren, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetate oder Polyvinylethern besteht. Vorteilhaft ist, wenn der Elektrolyt Leitsalz in Mengen zwischen 4,5 und 25 Gew% und aprotische Lösungsmittel in Mengen zwischen 75 und 95 Gew% enthält.

**[0019]** Der zur Anwendung kommende Separator enthält 10 bis 50 Gew% von Fluorelastomeren, Polyolefine oder Styrol-Butadien-Blockpolymeren und einen Elektrolyten, der aus Leitsalz in Mengen zwischen 4,5 und 25 Gew% und aprotischen Lösungsmitteln in Mengen zwischen 75 und 95 Gew% besteht.

**[0020]** Als vorteilhaft hat sich erwiesen, wenn der Anoden- und der Kathodenmasse zusätzlich Carbonfasern in Mengen zwischen 0,1 und 5 Gew% zugesetzt werden. Auf diese Weise kann die Aufnahmefähigkeit der Anoden- und Kathodenmasse für den Elektrolyten beim Pressen oder Wickeln des Zellenverbunds günstig beeinflusst werden.

**[0021]** Die Herstellung der Separatormasse kann bei einer Temperatur zwischen 70 und 150 C erfolgen, wobei sich ein Temperaturbereich zwischen 75 und 110°C als bevorzugt erwiesen hat.

**[0022]** Schließlich ist es vorteilhaft, wenn dem Separator bevorzugt  $\text{LiPF}_6$  als Leitsalz und Alkylcarbonate sowie Perfluoralkylether als Lösungsmittel zugeführt wird.

**[0023]** Die wesentlichen Vorteile des Verfahrens bestehen darin, daß die Lithium-Polymer-Zelle mit dem Elektrolyten, Leitsalz plus Lösungsmittel, unmittelbar vor dem Zusammenfügen bzw. Wickelprozeß von Kathode und Anode mit der isolierenden Zwischenschicht, dem Separator, befüllt wird und damit bereits beim Austragen aus der Prozessoreinheit aktiviert ist. Auf einen "plasticizer" und auf das aufwendige Entfernen des "plasticizers" zum Einfüllen des Elektrolyten in die Lithium-Polymer-Zelle kann folglich verzichtet werden. Ein weiterer wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist auch, daß der Separator mit dem Elektrolyten in einem Verfahrensschritt befüllt wird, bei dem eine Verfahrenstemperatur oder eine kurzzeitige Temperaturerhöhung beim Pressen vorherrschen kann, die sowohl für Elektrolytkomponenten allgemein als auch für thermisch empfindliche Leitsalze, wie z.B.  $\text{LiPF}_6$  aber auch für Additive, wie z.B. Vinylcarbonat zur Verbesserung der Filmbildung auf der Anode, völlig unbedenklich sind.

#### Ausführungsbeispiel

**[0024]** Der erfindungsgemäße Verfahrensablauf zur Herstellung von Lithium-Polymer-Zellen, das in der beigefügten Zeichnung schematisch in einer bevorzugten Durchführungsform dargestellt ist, sowie die Herstellung und Zusammensetzung der dafür bevorzugt verwendeten Anoden-, Kathodenmasse sowie der isolierenden Zwischenmasse, dem Separator, wird nachfolgend näher beschrieben.

**[0025]** Wie in der schematischen Darstellung gezeigt, besteht eine gekapselte Prozessoreinheit **1** zur Durchführung des Verfahrens im wesentlichen aus einer speziell dafür ausgebildeten Walzen- und Wickelkombination **2**, einer beheizbaren Pressvorrichtung **3**, einer Zuführungseinrichtung **8** für Verpackungsmaterial und einer Einrichtung **9** zum Einhausen, Verschweißen, Kontaktieren und Austragen der Lithium-Polymer-Zelle.

**[0026]** Die Anodenmasse, Kathodenmasse und der Separator, die in der nachfolgend beschriebenen bevorzugten Zusammensetzung für das Verfahren Anwendung finden, werden entweder in getrennten und für Polymermischungen geeigneten kontinuierlichen Mischern in bekannter Weise hergestellt oder getrennt in einem diskontinuierlichen Mischer gemischt. Diese Mischungen werden bei der kontinuierlichen Herstellung über Austragsdüsen der Mischer oder bei diskontinuierlicher Herstellung über Breitdüsenrichtungen bevorzugt in Form von Folienbändern mit der entsprechenden Breite und einer bevorzugten Schichtdicke von 80 bis 90  $\mu\text{m}$  für die Kathodenmasse, 110 bis 120  $\mu\text{m}$  für die Anodenmasse und 6 bis 10  $\mu\text{m}$  für den Separator ausgeformt und getrennt der Prozessoreinheit **1** zugeführt.

**[0027]** Die entsprechend den bekannten Herstellungsverfahren aufbereiteten Folienbänder der Anodenmasse **4**, Kathodenmasse **5** werden vor der Zuführung zur Prozessoreinheit **1** auf ihren jeweiligen Ableitern fixiert, die vorzugsweise für die Kathodenmasse **5** aus geprimerter Al-Folie oder Al-Netzen und für die Anodenmasse **4** aus blanker oder oberflächenbehandelter Cu-Folie oder Cu-Netze bestehen.

**[0028]** Die mit Ableitern versehene Anodenmasse **4** sowie Kathodenmasse **5** sowie dem dazwischen vorge-

sehenen Separator **6** werden der Prozessoreinheit **1** und der darin enthaltenen Walzen- und Wickelkombination **2** getrennt zugeführt.

**[0029]** Unmittelbar vor der Walzenstation der Walzen- und Wickelkombination **2** wird bevorzugt beiderseits des Separators **6** der aufbereitete Elektrolytstrom **7**, **7a** zugeführt, der den Separator **6** vollständig oder zusätzlich mit dem Elektrolyten benetzt bzw. befüllt.

**[0030]** Das Zusammenführen und Wickeln der Anodenmasse **4**, Kathodenmasse **5** und dem mit Elektrolyt benetzten bzw. gefüllten Separator **6** erfolgt über die Walzen- und Wickelkombination **2** bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von ca. 100 m/Std in einem gekapselten Sektor, der mit trockenem Argon als Schutzgas gefüllt ist.

**[0031]** Die zusammengeführten Massen werden in der Wickelstation bevorzugt kernlos gewickelt, anschließend in der Pressvorrichtung **3** verdichtet. Es ist aber auch möglich die zusammengeführten Massen dadurch zu verdichten, daß der Wickelprozeb unter einem entsprechenden Druck durchgeführt wird.

**[0032]** Die Pressvorrichtung **3** ist vorteilhaft beheizbar ausgeführt, so daß in Abhängigkeit der Materialanforderungen das Pressen in einem Temperaturbereich zwischen 40 und 250°C, vorzugsweise 60 bis 90°C gearbeitet werden kann.

**[0033]** Nach dem Verdichten werden die verbundenen Massen der Einrichtung **9** zugeführt, die von einer Zuführungseinrichtung **8** mit einem Verpackungsmaterial bevorzugt DNP-Japan, das über vorgefertigte Taschen bzw. Kammern verfügt, versorgt wird. In der Einrichtung **9** werden die verbundenen Massen in der batterieäquaten Form eingehaust, kontaktiert und mit dem zugeführten Verpackungsmaterial, das in der gleichen Arbeitsgeschwindigkeit zugeführt wird, verschweißt und die Lithium-Polymer-Zelle als aktiviertes Batteriesystem ausgetragen.

**[0034]** Die eingesetzte Anodenmasse kann enthalten:

- a) 55–85 Gew%, vorzugsweise 60–70 Gew% Li-interkalationsfähigen Graphit, bevorzugt synthischer Graphit, wie z.B. MCMB® mit sphärischem Aufbau,
- b) Polymerbinder, wie Polyfluorelastomeren, sind bevorzugt Copolymere, wie Polyvinylidenfluorid, Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen und/oder Perfluoralkoxyether-Derivate z.B. Dyneon THV® oder PFA®, Polyolefine, Polystyrolen, Polybutadien(Isopren)Styrol-Kautschuk, z.B. Styroflex®, Poly(meth)acrylat mit Alkoholresten C<sub>4</sub> bis C<sub>20</sub> mit Mengen von 5–15 Gew%, vorzugsweise 7,5–12,5 Gew%, einzeln oder auch im Gemisch davon,
- c) Poly(N-vinyl)verbindungen, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol Polyvinylpyridin und deren Copolymerisate z.B. mit Acryl(Meth)acrylester mit Alkoholresten C<sub>4</sub> bis C<sub>20</sub> sowie Vinylether in Mengen von 2–15 Gew%, vorzugsweise 3–12,5 Gew% bezogen auf die gesamte Anodenmasse einzeln oder im Gemisch davon,
- d) aprotische Lösungsmittel, z.B. vorzugsweise Alkylcarbonaten z.B. Ethylen-, Diethyl- Dimethylcarbonaten oder fluorhaltige Lösungsmittel entspr. EP 0807 986 A1, die als sicherheitsbedingte Bestandteile der Lösungsmittel und zur Reduzierung der Viskosität dienen, in Mengen von 10–60 Gew%, vorzugsweise 25–50 Gew%.

Es können aber auch Bi- oder Ternäre Gemische von aprotischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

**[0035]** Die eingesetzte Kathodenmasse kann enthalten:

- e) Ein interkalationsfähiges Schwermetalloxid, wie Li-Cobaltoxid und auch Zusätze von LiMnoxid, LiNioxid aber auch Zusätze wie Wolframate, Molybdate, Titanate in Mengen von 50–65 Gew%, vorzugsweise 55–65 Gew%. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit enthält die Kathodenmasse zusätzlich ein elektronisch leitfähiges Material wie Ruß, Polypyrrol, Polyanilin, Metallpulver oder Whisker von Ti, Ag oder andere Metalle, die nicht in dem System korrodierenden in Mengen von 1–20 Gew%, vorzugsweise 5–18 Gew%.

Die in der Kathodenmasse verwendeten und notwendigen Zusätze entsprechen in der Art und Menge der in der Anodenmasse genannten Elemente b) Polymerbinder, c) Polyvinylverbindungen und d) aprotische Lösungsmittel.

Die unter a) erwähnten Polyfluorelastomere sind z.B. in Adv. Mater. 1998, 10 Nov. 15 p 1211 oder in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry A 11, p. 393–427 beschrieben und dienen als so genannte HF-Fänger und können auch in den oben angegebenen Mengen Bestandteil der Anoden- und Kathodenmasse sein.

**[0036]** Als Leitsalze finden die im Handbook of Batterie Materials edit, I. O. Besenhard, Verlag, Wiley-VCH,

Weinheim 1999, Seite 462/463 genannten Komponenten Anwendung. Vorzugsweise werden  $\text{LiPF}_6$ , Liorganoborate sowie Li-trifluoromethylsulfonylimide und Derivate bzw. Analoga eingesetzt, wobei das bevorzugte Leitsalz  $\text{LiPF}_6$  ist, das in Mengen von 2–20 Gew% gegebenenfalls 1 M gelöst über den Separator eingebracht wird. Die angegebenen Gew% beziehen sich dabei auf die Gesamtmenge des Separators.

**[0037]** Der eingesetzte Separator wird bevorzugt mit einem kontinuierlichen Mischer, z.B. mit einem Extruder hergestellt. In einem Voith Mischer wird die Masse vorgemischt, für die Perfluorelastomere, vorzugsweise Dyneon THV<sup>®</sup> entsprechend der Anodenmasse, in einer Mengen von 10–50 Gew%, vorzugsweise 15–35 Gew% eingesetzt werden. Dazu kommt ein zusätzlicher Binder, z.B. ein Butadien/Styrol Copolymer, wie Styroflex<sup>®</sup> in einer Menge von 1–5 Gew% sowie anorganische Zusätze wie  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Titanoxid,  $\text{Li}_2\text{O}$  in Mengen von 2–10 Gew%, die für sich oder im Gemisch eingesetzt werden können.

**[0038]** Dieses Gemisch wird bevorzugt in einem Extruder vom Typ Collins eindosiert. Parallel dazu werden Dispersionen von  $\text{LiPF}_6$  (4,5–25 Gew%) mit  $\text{MgO}$  (0,5–2 Gew%) in aprotischen Lösungsmitteln, z.B. Gemischen aus Ethylencarbonat, Diethylcarbonat und gegebenenfalls Dimethylcarbonat im Verhältnis von 3:2 (3:1) in Mengen von 30–95 Gew%, vorzugsweise von 30–75 Gew% der Gesamtmenge der aprotischen Lösungsmittel zudosiert.

**[0039]** Die bevorzugte Extrusion erfolgt bei Temperaturen von 70–90°C, vorzugsweise bei 75–85°C.

**[0040]** Das Extrudat ist eine Folie mit einer Dicke von 6–10µm und einer Breite von 10–15 an.

**[0041]** Diese Folie, die als Separator dient, wird dann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren direkt zwischen der Anode und Kathode gewickelt.

**[0042]** Nachfolgend wird anhand eines ganz speziellen Beispiels jeweils die Zusammensetzung der Anodenmasse, der Kathodenmasse sowie der Separatormasse sowie die Masseherstellung tabellarisch dargestellt.

Beispiel 1 – Anodenmasse

Komponente	Ma%	Soll (g)
-----		
MCMB 25-28 <sup>®</sup>	58,78	1419,6
Acetylenruß	3,41	85,2
Dyneon THV <sup>®</sup>	9,04	226,1
Styroflex <sup>®</sup>	3,01	75,4
(Styrol-Butadien- Block-polimerisat)		
EC	11,10	277,5
DEC	16,65	416,3
-----		
Lösungsmittel		693,8g
Gesamtansatz		2500,0g

**[0043]** Diese Komponenten wurden im Knetter 1 Stunde bei einer Temperatur von 100°C und einer Drehzahl von 30 U/min geknetet. Als Lösungsmittel wurde EC/DEC verwendet.

**[0044]** Die geknetete Masse wurde bei 100°C im Extruder verarbeitet und dann auf geprimerte Cu-Folie gepreßt. Die Schichtdicke betrug 110–120µm.

## Beispiel 2 – Kathodenmasse

Komponente	Ma%	Soll (g)
LiCo SS5®	52,32	1569,7
Acetylenruß	7,85	235,5
Dyneon THV®	9,18	275,3
Styroflex® (Styrol-Butadien- Block-polimerisat)	3,06	91,8
EC	9,20	275,9
DEC	18,39	551,8
Lösungsmittel		827,7g
Gesamtansatz		3000,0g

**[0045]** Diese Komponenten wurden im Knetter 2 Stunden bei einer Drehzahl von 30 U/min geknetet und zwar 90 min bei einer Temperatur von 100°C und anschließend weitere 30 min bei einer Temperatur von 60°C. Als Lösungsmittel wurde EC/DEC verwendet.

**[0046]** Die geknetete Masse wurde bei 100°C im Extruder verarbeitet und dann auf geprimerte Al-Folie gepreßt. Die Schichtdicke betrug 80–90µm.

## Beispiel 3 – Separatormasse

Komponenten	Ma%	Soll (g)
Dyneon THV 220®	9,0	226
Styroflex® (Styrol-Butadien- Block-polimerisat)	3,0	75,0
Kynar 200®	9,0	226,0
EC	45,7	1143,0
DEC	16,7	417,0
DMC	2,1	52,0
LiPF <sub>6</sub>	11,1	277,0
Gesamtansatz		2501,0g

**[0047]** Die Komponenten wurden im Knetter bei einer Temperatur von 75–80°C und einer Drehzahl von 40 U/min geknetet.

**[0048]** Die geknetete Masse wurde bei 100°C im Extruder verarbeitet. Die Schichtdicke betrug 6–8µm.

[0049] Dazu Beispiele 3–5 und Vergleichsbeispiele 1–3 Die Elektroden für Knopfzellen wurden entsprechend der DE 196 42 878 (1–3) hergestellt.

[0050] Als Bindemittel diente  
Polyacrylharz Vergleichsbeispiel 1,  
Polyethylenoxid Vergleichsbeispiel 2 und  
Polyisobuten (Oppanol B100®) Vergleichsbeispiel 3

	Vergleichsbeispiele			Beispiele		
	1	2	3	3	4	5
Spannung (V)	4,0	3,8	4,0	4,2	4,2	4,2
Energiedichte (Wh/kg)	15	20	~16	120	116	122
Zyklusstabilität	<200	<200	<200	>600	>600	>600
3,0–4,5 V						
80 % DOD						

DOD = Depth of discharge (Entladungstiefe)

[0051] Beispiel 3: Entspricht in den Massen Anode, Kathode und Separator den in den Beispielen 1 u. gemachten Angaben, hinsichtlich Mengenanteile und der prozentualen Zusammensetzung.

[0052] Beispiel 4: Enthält als Lösungsmittel in der Anodenmasse 1,1% (2,8g) NMP (N-Methylpyrrolidon), 10% (275g) EC (Ethylencarbonat) und 16,51% (416g) DEC (Diethylcarbonat).

[0053] Beispiel 5: Im Gegensatz zu den vorhergehenden Beispielen wurde die Anodenmasse auf nicht gepresste Cu-Folie gepreßt.

#### Bezugszeichenliste

- 1 Prozessoreinheit
- 2 Walzen- und Wickelkombination
- 3 Pressvorrichtung
- 4 Anodenmasse
- 5 Kathodenmasse
- 6 Separator
- 7 Elektrolytstrom
- 7a Elektrolytstrom
- 8 Zuführungseinrichtung Verpackungsmaterial
- 9 Einrichtung zum Einhausen, Verschweißen, Kontaktieren und Austragen der Lithium-Polymer-Zelle

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Lithium-Polymer-Zellen aus mindestens einer als Folienband vorgefertigten Anoden- und Kathodenmasse mit integriertem Elektrolyt und einer dazwischenliegenden isolierenden pastösen Zwischenphase als Separatorfilm, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Folienband der Anodenmasse (4) und der Kathodenmasse (5) sowie der Separator (6) und mindestens ein zusätzlicher Elektrolytstrom (7, 7a) kontinuierlich und getrennt einer gekapselten Prozessoreinheit (1) zugeführt werden, in der Prozessoreinheit (1) die Anodenmasse (4), der Separator (6) und die Kathodenmasse (5) zusammengeführt und unmittelbar vor dem Zusammenführen der Separator (6) mindestens einseitig durch den Elektrolytstrom (7, 7a) beaufschlagt und gefüllt wird, die zusammengeführte Anodenmasse (4) mit dem Separator (6) und der Kathodenmasse (5) zu einem Zellenverbund gepresst wird, dieser Zellenverbund jeweils in einer zellenäquaten Form eingehaust, elektrisch kontaktiert, verschweißt sowie

mit zugeführtem Verpackungsmaterial versehen wird, und die fertigen Lithium-Polymer-Zellen aus der Prozessoreinheit (1) ausgetragen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Elektrolyt zugesetzt wird, der aus Leitsalz, wie  $\text{LiPF}_6$ , Li-Organoboraten, Li-Tri-Fluorosulfonylimidepund aprotischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Alkyl-, Ethylen-, Dimethyl-, Diethylcarbonaten für sich oder im Gemisch, gegebenenfalls mit niedermolekularen fluorganischen Kohlenwasserstoffen und Zusätzen wie  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder organischen Polymeren wie Fluorelastomeren, Styrolpolymeren, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat oder Polyvinylethern besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Folienbänder der Anodenmasse (4) und Kathodenmasse (5) mit dem Separator (6) in der Prozessoreinheit (1) über eine Walzen- und Wickelkombination (2) zusammengeführt und zu einem Rundwickel-Zellenverbund gewickelt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Rundwickel-Zellenverbund unter Druck hergestellt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Wickeln des Zellenverbunds kernlos durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in der Prozessoreinheit (1) unter Inertgas, vorzugsweise Argon, durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pressvorrichtung (3) oder die unter Druck betriebene Wickelstation in einem Temperaturbereich zwischen 40 und 250°C, vorzugsweise zwischen 60 und 90°C heizbar betrieben wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Anodenmasse (4) bzw. Kathodenmasse (5) mit Ableiter-Folien, oder Netzen, Kupfer für die Anode und Aluminium für die Kathode, vorzugsweise geprimert, oder Carbonfasern, der Prozessoreinheit (1) zugeführt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Elektrolyt eingesetzt wird, der Leitsalz in Mengen zwischen 4,5 und 25 Gew.-% und aprotische Lösungsmittel in Mengen zwischen 75 und 95 Gew.-% enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Separator (6) eingesetzt wird, der 10 bis 50 Gew% von Fluorelastomeren, Polyolefine oder Styrol-Buta-dien-Blockpolymere enthält sowie einen Elektrolyten, der aus Leitsalz in einer Menge zwischen 4,5 und 25 Gew.-% und aprotischen Lösungsmitteln in einer Menge zwischen 75 und 95 Gew.-% besteht.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anodenmasse (4) und der Kathodenmasse (5) zusätzlich Carbonfasern in Mengen zwischen 0,1 und Gew.-% zugesetzt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator (6) bei einer Temperatur zwischen 70 und 150°C, vorzugsweise zwischen 75 und 110°C hergestellt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass dem Separator (6) ein Elektrolyt zugeführt wird, der  $\text{LiPF}_6$  als Leitsalz und Alkylcarbonate sowie Perfluoralkylether als Lösungsmittel enthält.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

