



(10) **DE 10 2018 114 195 B4** 2022.11.03

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2018 114 195.5**
(22) Anmeldetag: **13.06.2018**
(43) Offenlegungstag: **20.12.2018**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **03.11.2022**

(51) Int Cl.: **H01M 4/62** (2006.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität: 15/623,457 15.06.2017 US	(72) Erfinder: Dong, Yingnan, Warren, Mich., US; Cai, Mei, Warren, Mich., US; Yang, Li, Warren, Mich., US; Huang, Xiaosong, Warren, Mich., US
(73) Patentinhaber: GM Global Technology Operations LLC, Detroit, Mich., US	(56) Ermittelter Stand der Technik: US 2016 / 0 164 103 A1
(74) Vertreter: LKGLOBAL Lorenz & Kopf PartG mbB Patentanwälte, 80333 München, DE	

(54) Bezeichnung: **PEO-PVA-basiertes Bindemittel für Lithium-Schwefel-Batterien**

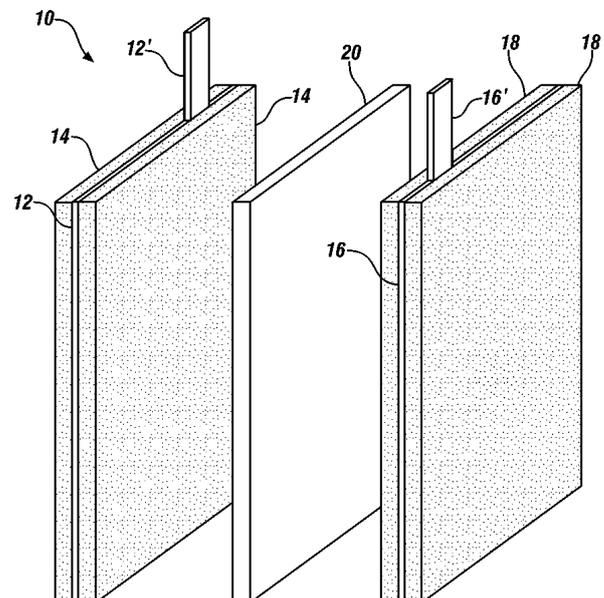
(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Bilden einer Kathode für eine Lithium-Schwefel-Batteriezelle, wobei das Verfahren Folgendes umfasst:

Herstellen einer Mischung von Kathodenmaterialpartikeln, umfassend Schwefelpartikel, die in den Poren von Kohlenstoffpartikeln als zusammengesetzte Kohlenstoff/Schwefelpartikel eingebettet sind;

Bilden einer Aufschlämmung der Kohlenstoff/Schwefel-Verbundpartikel in einer Lösung, bestehend aus einem Copolymer aus Polyvinylalkohol und Polyethylenoxid in Wasser, wobei das Copolymer aus Polyvinylalkohol und Polyethylenoxid ein Molekulargewicht von etwa 45.000 Dalton aufweist und aus etwa 75 % Polyvinylalkohol-Einheiten und 25 % Polyethylenoxid-Einheiten besteht;

Aufbringen der Aufschlämmung auf die Oberfläche eines Metallstromabnehmers, um eine poröse, nasse Deckschicht aus harzbefeuchteten Kohlenstoff/Schwefel-Verbundpartikeln auf der Oberfläche des Metallstromabnehmers zu bilden; und

Verdampfen des Wassers zu einer porösen Schicht aus Kohlenstoff/Schwefelpartikeln, die durch das Copolymer miteinander und mit der Oberfläche des Metallstromabnehmers verbunden sind.



Beschreibung

[0001] Partikelförmige schwefelhaltige Kathodenmaterialien für elektrochemische Lithium-Schwefel-Zellenbatterien sind unter Verwendung einer wässrigen Lösung eines Polyethylenoxid-Polyvinylalkohol-Copolymer-Bindemittels effektiv mit einer metallischen Stromabnehmerfolie kunstharzgebunden. Die Bindemittel-Wasser-Lösung erleichtert das Aufbringen und Bilden der porösen Deckschichten aus aktiven Kathodenpartikeln auf die Oberfläche(n) des Stromabnehmers. Und die getrocknete Bindemittelzusammensetzung verbessert die spätere Leistung der zusammengebauten Lithium-Schwefel-Batterie-zelle.

[0002] Lithium-basierte Batteriezellen finden zunehmend Verwendung als Quelle für die elektrische Energieversorgung von Antriebsmotoren in Automobilen und in stromführenden Werkzeugen und Vorrichtungen für viele Verbraucheranwendungen. In vielen dieser Batteriezellen ist die Anode (negative Elektrode während der Zellentladung) aus Lithium oder einer Lithiumverbindung oder einem Lithiuminterkalierenden Material, wie beispielsweise Graphit, gebildet. Und die Kathode (positive Elektrode während der Zellentladung) ist aus einer Zusammensetzung gebildet, die Lithiumionen, die während der Zellentladung aus der Anode freigesetzt werden, reversibel aufnimmt. Viele Kombinationen aus derartigen aktiven Anodenmaterialzusammensetzungen, Kathodenmaterialzusammensetzungen und nicht-wässrigen Elektrolytzusammensetzungen, die Lithiumionen leiten, wurden für den Einsatz in Lithiumbasierten Batteriezellen in Betracht gezogen.

[0003] Eine Batteriezelle, die eine Kombination aus einer Lithium-Metall-Anode und Schwefelpartikeln (oder Teilchen auf Schwefelbasis) als Kathodenmaterial verwendet, verfügt über das Potenzial, eine sehr hohe gravimetrische Energiedichte, Wh/kg oder mAh/cm² bereitzustellen. Diese Eigenschaften in einer vorbereiteten Batteriezelle zu erhalten und beizubehalten, da die Zelle immer wieder entladen und aufgeladen wird, stellt jedoch eine Herausforderung dar.

[0004] US 2016/ 0 164 103 A1 bezieht sich auf eine Kathode für eine Lithium-Schwefel-Batterie und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Kathode für eine Lithium-Schwefel-Batterie umfasst: einen aktiven Kathodenteil, der einen Schwefel-Kohlenstoff-Verbundstoff enthält; und eine Kathodenüberzugsschicht, die ein amphiphiles Polymer enthält, das auf mindestens einem Abschnitt einer Oberfläche des aktiven Kathodenteils vorgesehen ist und einen hydrophilen Abschnitt und einen hydrophoben Abschnitt enthält.

[0005] Es kann als Aufgabe betrachtet werden, Verfahren und Praktiken, die zur Herstellung von Lithium-Metall-Schwefel-Batteriezellen eingesetzt werden, zu verbessern. Es hat sich herausgestellt, dass die Herstellung der schwefelpartikelhaltigen Kathode weiterhin Überlegungen und Verbesserungen erfordert.

Darstellung der Erfindung

[0006] Die Erfindung wird durch die Ansprüche definiert.

[0007] Diese Offenbarung stellt eine wesentliche Verbesserung bei der Herstellung einer Schwefelkathode für eine Lithium-Metall-Schwefel-Batterie-zelle dar. Das Kathodenmaterial umfasst häufig Partikel aus einer Zusammensetzung auf Schwefelbasis. Der Schwefel kann beispielsweise als sehr kleine Partikel aus elementarem Schwefel verwendet werden, die in Poren von größeren Kohlenstoffpartikeln zurückgehalten werden. Die schwefelbasierten Partikel werden auf die Oberfläche(n) einer dünnen Metall-Stromabnehmerfolie (häufig eine Aluminiumfolie) in entsprechend porösen Schichten einer vorbestimmten, im Allgemeinen gleichmäßiger Dicke kunstharzgebunden. Dies erfordert die Verwendung einer geeigneten Lösung oder Dispersion einer polymeren Bindemittelzusammensetzung auf Kohlenstoffbasis, die leicht mit den Partikeln des Kathodenmaterials auf Schwefelbasis gemischt werden kann, um eine effiziente und effektive Bildung der porösen Schicht des Kathodenpartikelmaterials auf den Oberflächen der Stromabnehmerfolie zu erreichen. Das Lösungsmittel ist vorzugsweise Wasser. Und nach Abschluss des Beschichtungsschritts und dem Entfernen des Lösungsmittels muss die dünn verteilte Beschichtung aus polymerem Bindematerial mit den Partikeln des Kathodenmaterials und mit der gewählten Elektrolytzusammensetzung kompatibel sein, um einen wiederholten Fluss von Lithiumionen in und aus dem Schwefelgehalt des Kathodenmaterials zu ermöglichen.

[0008] Eine derartige Kathodenstruktur wird häufig als relativ dünne, runde oder rechteckige Schicht ausgebildet und in Kombination mit einer gleichförmigen Lithiumanodenstruktur verwendet. Die Lithiumanode kann aus einer dünnen Folie aus Lithiummetall oder aber aus mikrometergroßen Lithiumpartikeln bestehen, die mit einer Kupfer-Stromabnehmerfolie kunstharzgebunden sind. Ein oder mehrere Paare einer Anode und einer Kathode werden mit einander zugewandten Elektrodenmaterialschichten (z. B. gestapelt oder gewalzt) gegen die gegenüberliegenden Flächen einer gleich großen und geformten, dünnen, porösen Trennschicht ausgerichtet. Der poröse Separator kann beispielsweise aus einem geeigneten polymeren elektrischen Isolator, wie beispiels-

weise Polypropylen, gebildet werden. Die Poren der jeweiligen Elektrodenmaterialsichten und des/der Separator(en) werden mit einer geeigneten Lithium-Elektrolyt-Zusammensetzung, wie z. B. Lithium-Bis-(Trifluormethansulfonyl)-Imid, LiTFSI, gelöst als 1M-Lösung, mit LiNO₃, 0,2M, jeweils in einem nichtwässrigen organischen Lösungsmittel (z. B. gleiche Volumina von 1,2-Dimethoxyethan und Dioxolan) infiltriert. Wie im Folgenden in dieser Spezifikation näher beschrieben, verhindert der Separator den physikalischen Kontakt (elektrisches Kurzschließen) zwischen den gegenüberliegenden Elektroden, ermöglicht jedoch einen geeigneten Fluss von Lithiumionen zwischen der Lithiumanode und dem schwefelbasierten Kathodenmaterial. Gemäß dieser Offenbarung ist das Verfahren zum Bilden der kunstharzgebundenen Schicht aus partikelförmigem, schwefelbasiertem Kathodenmaterial wichtig.

[0009] Gemäß dieser Offenbarung wird ein partikelförmiger Kohlenstoff/Schwefelverbundwerkstoff als aktiver Hauptbestandteil des Kathodenmaterials hergestellt. Der Kohlenstoff-Schwefel-Partikel-Verbundwerkstoff wird durch Mischen von mikrometergroßen Partikeln aus elementarem Schwefel mit Partikeln aus einem porösen Kohlenstoff hergestellt. Passenderweise ist der poröse Kohlenstoff ein handelsüblicher Kohlenstoff mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 50 nm und einer Porosität von 800 m²/g. Ein Gewichtsverhältnis von 25 Teilen Kohlenstoffpartikeln zu 75 Teilen Schwefelpartikeln stellt eine geeignete Mischung dar. Ein mechanisches Mischen kann eingesetzt werden und die gemischten Partikel können einem schonenden Fräsprozess unterzogen werden. Anschließend wird das Gemisch aus Schwefelpartikeln und Kohlenstoffpartikeln unter Vakuum auf eine geeignete Temperatur (z. B. etwa 155°C) erwärmt, um die Schwefelpartikel zu schmelzen und den geschmolzenen elementaren Schwefel in die Poren der Kohlenstoffpartikel zu einem teilchenförmigen Kohlenstoff-Schwefel-Verbundstoff diffundieren zu lassen. Vorzugsweise wird auch eine relativ geringe Menge (z. B. etwa zwei Gewichtsprozent) von Graphitpartikeln mit den Kohlenstoff/Schwefel-Verbundpartikeln vermischt, um die Mischung als poröse Schicht aus Kathodenmaterial auf der Oberfläche von zum Beispiel einem Aluminiumfolien-Stromabnehmer kunstharzgebunden vorzubereiten. Die Auswahl des polymeren Bindemittels ist sowohl beim Bilden der porösen Schicht aus Kohlenstoff/Schwefel-Verbundpartikeln und gemischten Graphitpartikeln auf der/den Oberfläche(n) der Stromabnehmerfolie als auch bei der Funktion der fertiggestellten Kathode in ihrer funktionierenden Batteriezellenumgebung wichtig.

[0010] Gemäß den Praktiken dieser Offenbarung, wird ein Copolymer aus Polyvinylalkohol (PVA) und Polyethylenoxid (PEO) in Wasser gelöst (oder dispergiert), um beispielsweise eine fünfprozentige

Lösung des Copolymer-Bindemittels im Wasser zu bilden. Ein geeignetes PVA-PEO-Copolymer ist handelsüblich als Kollicoat® IR (BASF) erhältlich. Das Copolymer weist ein Molekulargewicht von etwa 45.000 Dalton auf und besteht zu etwa 75 % aus Polyvinylalkohol-Einheiten und zu 25 % aus Polyethylenoxid-Einheiten. Das Polymer wird manchmal auch als Polyvinylalkohol-Polyethylenglykol-Pfropfcopolymer bezeichnet. Die Molekülstruktur des Copolymers ist gekennzeichnet durch Hauptgerüstsegmente aus Polyethylenoxid, die anhängende Gruppen oder Zweige von Polyvinylalkoholeinheiten tragen.

[0011] Gemäß unserer bisherigen Erfahrung hatte sich herausgestellt, dass die Verwendung von Polyvinylalkohol allein als Bindemittel nützliche Eigenschaften in der schwefelbasierten Kathode und im Elektrolyten erbrachte, doch PVA erschwerte das Aufbringen einer geeigneten Schicht der Kathodenpartikel auf eine Oberfläche des Aluminium-Stromabnehmers sehr. Und die Verwendung von Polyethylenoxid allein, erleichtert das Bilden der porösen Schicht aus partikelförmigem Kathodenmaterial, zeigte jedoch eine nachteilige Wirkung auf die Kathodenleistung in einer zusammengebauten Batteriezelle.

[0012] Es ist wünschenswert, die wässrige Bindemittellösung mit den Kohlenstoff/Schwefel-Verbund-/Graphitpartikel in einer Menge zu mischen, die beim Aufbringen der Aufschlämmung auf die Oberfläche eines Stromabnehmers eine verarbeitbare und bewegliche Aufschlämmung des bindemittelbenetzten Elektrodenmaterials ergibt. Diese Molekülstruktur des PVA-PEO-Copolymers ist so beschaffen, dass die fünfprozentige Lösung in Wasser leicht mit den schwefelbasierten Partikeln des Kathodenmaterials vermischt wird, sodass die resultierende nasse Aufschlämmung der Partikel leicht auf eine Oberfläche (oder Oberflächen) eines Arbeitsabschnitts der Stromabnehmerfolie aufgebracht wird, aus der einzelne Kathodenelemente geschnitten und zu Lithium-Schwefel-Batteriezellen zusammengebaut werden können. Wenn die Aufschlämmung auf eine Oberfläche des Stromabnehmers mit einer vorbestimmten gleichmäßigen Nassdicke aufgetragen wurde, wird das Wasser verdampft, um eine poröse, kunstharzgebundene, partikelförmige Kathodenschicht mit einer Trockendicke von beispielsweise bis zu etwa hundert Mikrometern zu bilden. Geeignete Dicken des Kathodenmaterials liegen typischerweise im Bereich von etwa fünfzig bis zweihundertfünfzig Mikrometern vor. Die gebildete schwefelbasierte Kathode wird mit einer Lithium-Metall-Anode, einem oder mehreren porösen Separatoren und einer lithiumionenhaltigen Elektrolytlösung in einer funktionsfähigen Batteriezelle montiert. Die trockene poröse Beschichtung von Kathodenmaterialpartikeln ist mit Lithium-Elektrolytlösungen kom-

patibel und bleibt über wiederholte Entlade- und Wiederaufladezyklen der Batteriezelle stabil.

[0013] Weitere Erkenntnisse und Vorteile dieses Verfahrens zur Kathodenpräparation und der daraus resultierenden Kathodenstruktur ergeben sich aus den folgenden Beispielen und ausführlichen Spezifikationen für die Verfahrenspraxis und den Einsatz der Kathodenstruktur.

Figurenliste

Fig. 1 ist ein Diagramm der Spannung (V), der vertikalen Achse, v. Zellkapazität in mAh, der horizontalen Achse, dargestellt (i) als die erste Ladekurve (sich nach oben erstreckende feste schwarze Linien-Datenkurve) und (ii) die erste Entladekurve (sich nach unten erstreckende feste schwarze Linien-Datenkurve) für eine Lithium/Schwefelzelle, in der die Kathode nur mit Polyvinylalkohol (PVA) als Bindemittel für das Kohlenstoff/Schwefel-Verbundkathodenmaterial hergestellt wurde. **Fig. 1** präsentiert auch (i) erste Ladungsdaten und (ii) erste Entladungsdatenkurven (gestrichelte schwarze Linien) für eine Lithium/Schwefelzelle, in der die Kathode unter Verwendung von PEO-PVA-Copolymer als Bindemittel für das Kohlenstoff/Schwefel-Verbundkathodenmaterial hergestellt wurde. Eine vollständige Beschreibung der Zellen ist im Folgenden in dieser Spezifikation dargestellt.

Fig. 2 ist ein Diagramm der Energiedichte (Wh/kg oder Wh/L, vertikale Achse) v. Flächendichte des aktiven Materials, der aktiven Materialbelastung auf der Kathodenprobe, (mAh/cm^2) für eine Lithium-Schwefel-Batterie (mittlere Strich- und Punkt-Punkt-Schwarz-Datenlinien) und für eine repräsentative Lithium-Ionen-Batterie (kürzeste und längste schwarze Strich-Datenlinien). Die Datenkurven mit den Dreiecks-Datenpunkten stellen Lithium-Schwefel-Batteriedaten dar. Und die Datenkurven mit quadratischen oder runden Datenpunkten stellen Lithium-Ionen-Batteriedaten dar. Eine vollständige Beschreibung der Zellen ist im Folgenden in dieser Spezifikation dargestellt.

Fig. 3 ist eine schematische Darstellung einer im Abstand voneinander angeordneten Anordnung von drei festen Elementen einer elektrochemischen Lithium-Metall-Partikel-Anoden-Kohlenstoff/Schwefel-Verbund-Partikel-Kathoden-Batteriezelle. Die Anode, die gegenüberliegende Kathode und der zwischengelagerte Separator sind mit Abstand dargestellt, um ihre Struktur besser zu veranschaulichen. Diese Figur veranschaulicht nicht die Elektrolytlösung, die die Poren der porösen Elektroden und

des Separators füllen würde, wenn diese Elemente in einer zusammengedrückten Anordnung in einer operierenden Zelle zusammengefügt werden.

Ausführliche Beschreibung

[0014] Eine Lithium-Schwefel-Batteriezelle wurde wie folgt vorbereitet.

[0015] Eine Lithium-Anode wurde aus einer runden Lithium-Metallfolie mit einem Durchmesser von fünfzehn Millimetern und einer Dicke von 460 Mikrometern vorbereitet.

[0016] Eine gleichförmige Kathode (mit gleichem Durchmesser) aus Kohlenstoff-Schwefel-Verbundpartikeln wurde vorbereitet. Der Kohlenstoff-Schwefel-Partikel-Verbundwerkstoff wurde durch Mischen von mikrometergroßen Partikeln aus elementarem Schwefel mit Partikeln aus einem porösen Kohlenstoff mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 50 nm und einer Porosität von $800 \text{ m}^2/\text{g}$ vorbereitet. Fünfundzwanzig Gewichtsteile Kohlenstoffpartikel wurden mit fünfundsiebzig Gewichtsteilen Schwefelpartikeln vermischt. Die Partikel wurden mechanisch gemischt und in einem Mörser und Pistill gemahlen. Anschließend wurde das Gemisch aus Schwefelpartikeln und Kohlenstoffpartikeln unter Vakuum auf eine geeignete Temperatur von $155 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, um die Schwefelpartikel zu schmelzen und den geschmolzenen elementaren Schwefel in die Poren der Kohlenstoffpartikel zu infiltrieren und zu diffundieren, um Partikel zu bilden, die ein Gemisch aus Kohlenstoff und Schwefel bildeten. Es wird vermutet, dass der Schwefel vollständig in die sehr porösen Kohlenstoffpartikel eingebracht wird. Und es hat den Anschein, dass die resultierenden zusammengesetzten Kohlenstoff-Schwefel-Partikel von ihrer ursprünglichen durchschnittlichen Größe von etwa dreißig Nanometern nicht wesentlich größer sind. Auch hier war das Verhältnis von Schwefel zu Kohlenstoff in diesen Verbundpartikeln im Wesentlichen drei zu eins. Zwei Gewichtsprozent der Graphitpartikel wurden mit den Kohlenstoff/Schwefel-Verbundpartikeln vermischt, damit die Mischung als poröse Schicht aus Kathodenmaterial auf der Oberfläche eines Aluminiumfolien-Kathodenstromaufnehmers kunstharzgebunden werden kann.

[0017] Ein handelsübliches (Quelle: Sigma Aldrich) Copolymer aus Polyvinylalkohol (PVA) und Polyethylenoxid (PEO) wurde in Wasser gelöst (oder dispergiert), um beispielsweise eine fünfprozentige Lösung des Copolymer-Bindemittels im Wasser zu bilden. Die Molekülstruktur des Copolymers war gekennzeichnet durch Hauptgerüstsegmente aus Polyethylenoxid, die hängende Gruppen oder Zweige von Polyvinylalkoholeinheiten und ein Molekulargewicht von etwa 45.000 Dalton trugen. Die fünf Gewichts-

prozent der wässrigen Lösung des Copolymers wurden leicht mit den kombinierten Partikeln aus aktivem Kathodenmaterial und Graphit vermischt, um eine nasse Aufschlämmung der Partikel und der Copolymerlösung zu bilden. Die Aufschlämmung wurde problemlos auf die Oberflächen einer Aluminium-Stromabnehmerfolie aufgetragen. Als im Allgemeinen gleichmäßig dicke Schicht des Copolymerharz-Komposit-Kohlenstoff/Schwefelpartikel-Graphit-Gemischs. Das Wasser wurde verdampft, um eine kunstharzgebundene poröse, partikelförmige Kathodenschicht mit einer Trockendicke von etwa 100 Mikrometern zu bilden. Die gebildete Schwefel-Kohlenstoff-Kathode wurde mit einer darüber vorbereiteten Lithium-Metall-Anode, einem zwischengeschalteten Polypropylen-Separator, montiert. Die Elektroden-elemente und der Separator der montierten Zelle wurden mit einer Lösung aus 1M-Lösung von LiTFSI und 0,2M-Lösung von LiNO₃ in einem Lösungsmittel, bestehend aus einem 1:1-Gemisch von 1,2-Dimethoxyethan und Dioxolan, infiltriert.

[0018] Die montierte Zelle ist ein Beispiel für die Anwendung des PVA-PEO-Copolymer-Bindemittels bei der Herstellung eines schwefelbasierten Kathodenmaterials zur Verwendung in Kombination mit einer Anode auf Lithiummetallbasis. Die Eigenschaften der so vorbereiteten Batteriezellen wurden getestet und, wie nachfolgend in dieser Spezifikation beschrieben, die Daten in den **Fig. 1** und **Fig. 2** dieser Spezifikation grafisch zusammengefasst.

[0019] Zum Vergleich wurde eine Gruppe von montierten Zellen mit jeweils einer Lithium-Metall-Anode und einer Kathode aus Polyvinylalkohol (PVA) kunstharzgebundenen Kohlenstoff/Schwefel- und Graphitpartikeln aufbereitet. Diese Vergleichszellen waren im Wesentlichen identisch mit dem vorstehend beschriebenen Satz von Lithium/Schwefelzellen, mit Ausnahme der Zusammensetzung des Harzbindemittels. In diesem Satz der Vergleichszellen war das Bindemittel PVA, nicht das vorstehend beschriebene Copolymer aus PVA und PEO.

[0020] Weiterhin wurde für einen zweiten Vergleich eine Gruppe gleichformatiger Lithium-Ionen-Batteriezellen vorbereitet. Diese Zellen wurden mit Graphitanoden, Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxid (NMC)-Kathoden und einem Elektrolyten gebildet, der eine 1M-Lösung von LiPF₆ in einem 3:7 v/v-Gemisch aus Ethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat war. Die Anode wurde aus sechsendneunzig Gewichtsteilen der Graphitpartikel gebildet, die mit zwei Teilen Ruß gemischt wurden und diese Mischung mit einem Kupferstromabnehmer mit zwei Gewichtsteilen eines Harzes, das zu gleichen Teilen aus Carboxymethylcellulose und StyrolButadien-Kautschuk besteht, kunstharzgebunden war. Die Kathode wurde aus einer Mischung von siebenundneunzig Gewichtsteilen NMC-Partikeln und einem

Gewichtsteil Rußpartikeln vorbereitet, die mit einer Aluminium-Stromabnehmerfolie mit zwei Gewichtsteilen Polyvinylidendifluorid kunstharzgebunden waren. Diese Lithium-Ionen-Batteriezellen wurden sorgfältig hergestellt, um die Eigenschaften der Batteriezellen zu erhalten, die für die heutigen Lithium-Ionen-Batteriezellen repräsentativ sind.

[0021] Im Diagramm von **Fig. 1** ist eine erste Ladekurve (gestrichelte schwarze Datenlinie) und Entladekurve (gestrichelte schwarze Datenlinie) für die Lithium-Schwefelzelle dargestellt, in der die Komposit-Kohlenstoff/Schwefelpartikel mit dem PVA-PEO-Copolymerharz an eine Aluminium-Stromabnehmerfolie wie vorstehend in dieser Schrift beschrieben, harzgebunden waren. Zu Vergleichszwecken wird für eine im Wesentlichen identische Lithium-Schwefel-Zelle eine erste Ladekurve (durchgezogene schwarze Datenlinie) und eine Entladekurve (durchgezogene schwarze Datenlinie) dargestellt, bei der die Kohlenstoff/Schwefel-Verbundpartikel nur mit einem Polyvinylalkohol (PVA)-Polymerharz an eine Aluminium-Stromabnehmerfolie gebunden wurden.

[0022] In **Fig. 1** beginnen die Entladekurven für beide Zellen bei der gleichen Spannung und Energiekapazität. Die Zelle, in der das Kathodenmaterial mit dem PVA-PEO-Copolymer gebunden war, hatte jedoch eine wesentlich höhere Energiekapazität (5,2 mAh im Vergleich zu 3,7 mAh bei der PVA-gebundenen Kohlenstoff-Schwefel-Verbundkathode). Obwohl die Verwendung von PVA als Bindemittel für die Kathodenmaterialien die Herstellung der Kathodenstruktur erleichtert, funktioniert das PVA-Bindemittel beim Laden und Entladen der Zellen nicht gut. Unsere kollektiven Daten haben gezeigt, dass der Einsatz des PVA-PEO-Copolymer-Bindemittels in der Kathode sowohl die Herstellung der Kathodenmaterialbeschichtungen auf dem Stromabnehmer ermöglicht als auch die tatsächliche Kapazität und Leistung der Zelle weiter erhöht.

[0023] Die Energiedichtedaten für die zuvor vorbereitete Lithium-Ionen-Batterie und die Lithium-Schwefel-Batterie (bei der die Kathodenmaterialien auf Schwefelbasis mit PVA-PEO-Copolymer gebunden sind) wurden durch Tests ermittelt und in **Fig. 2** verglichen. Wie die jeweiligen Energiedichtekurven Wh/kg und Wh/L zeigen, liefert die Lithium-Schwefel-Batterie eine wesentlich höhere gravimetrische Energiedichte (Wh/kg) als die Lithium-Ionen-Batterie. Und da die Ladung von aktivem Elektrodenmaterial (mAh/cm²) in den jeweiligen Batterien erhöht wurde, stieg die Energiedichte der Lithium-Schwefel-Batterie gegenüber der Lithium-Ionen-Batterie kontinuierlich an.

[0024] Wie aus den Daten in **Fig. 2** hervorgeht, weisen sowohl die Lithium-Ionen-Batterie als auch die Lithium-Schwefel-Batterie eine gute Volumen-Ener-

giedichte (Wh/L) auf, da ihre Elektrodenladungen erhöht werden, während die Lithium-Schwefel-Batterie eine bessere Volumen-Energiedichte aufweist.

[0025] In der vorstehend beschriebenen Beschreibung des Kathodenmaterials auf Schwefelbasis unter Verwendung eines PVA-PEO-Copolymer-Bindemittels wurde die Verwendung von spezifischen Materialien, wie beispielsweise dem spezifischen porösen Kohlenstoff, dem Elektrolyten und den Lösungsmitteln für den Elektrolyten, ermittelt. Fachleute auf diesem Gebiet werden erkennen, dass andere Kohlenstoffträger und Elektrolytmaterialien in Kombination mit einem geeigneten Kathodenmaterial auf Schwefelbasis und dessen Polyvinylalkohol-Polyethylenoxid-Copolymer-Bindematerial verwendet werden können. So können beispielsweise unterschiedlich große Kohlenstoffpartikel mit unterschiedlichen Porenvolumina und Oberflächen verwendet werden.

[0026] Fig. 3 ist eine vergrößerte schematische Darstellung einer im Abstand voneinander angeordneten Anordnung 10 einer Anode, Kathode und eines Separators einer exemplarischen elektrochemischen Lithium-Schwefel-Batteriezelle, in der die Kathode gemäß dieser Offenbarung und Erfindung aufbereitet ist. Die drei festen Elemente sind in dieser Darstellung beabstandet, damit ihre Struktur besser dargestellt werden kann. In der Darstellung ist die Elektrolytlösung nicht abgebildet; ihre Zusammensetzung und ihre Funktion werden nachfolgend in dieser Beschreibung näher beschrieben.

[0027] In Fig. 3 wird die Anode, die negative Elektrode während des Entladens der Zelle, aus gleichmäßig dicken, porösen Schichten von Partikeln aus Lithium-Metall-Anodenmaterial 14 gebildet, die auf beiden Hauptoberflächen eines relativ dünnen, leitenden Metallfolien-Stromabnehmers 12 abgeschieden und harzgebunden sind. So können beispielsweise die Lithium-Metall-Anoden-Partikel und beliebige leitfähige Kohlenstoffteilchen oder andere Additive mit dem Stromabnehmer harzgebunden sein, und zwar durch Aufbereiten einer Aufschlammung der Teilchen in einer Lösung aus Polyvinyliden-difluorid (PVDF), das in N-Methyl-2-Pyrrolidon dispergiert oder gelöst wird, und durch Aufbringen der Aufschlammung als eine poröse Schicht (ein Vorläufer der Anodenschicht 14) auf die Flächen des Stromabnehmers 12 und durch Entfernen des Lösungsmittels. In weiteren Ausführungsformen, die in Fig. 3 nicht veranschaulicht sind, kann die Anode aus einer Lithium-Metallfolie gebildet sein.

[0028] Der negative Elektrodenstromabnehmer 12 ist typischerweise aus einer dünnen Schicht aus Kupferfolie gebildet. Die Dicke der Metallfolie des Stromabnehmers liegt zweckmäßigerweise im Bereich von etwa zehn bis fünfundzwanzig Mikrome-

ter. Der Stromabnehmer 12 weist eine gewünschte zweidimensionale Draufsichtform zur Montage mit anderen festen Elementen einer Zelle auf. Der Stromabnehmer 12 wird mit einer Hauptoberfläche mit einer rechteckigen Form dargestellt, und bietet ferner eine Steckerlasche 12' zur Verbindung mit anderen Elektroden in einer Gruppierung von Lithiumionenzellen, um ein gewünschtes elektrisches Potential oder einen gewünschten elektrischen Stromfluss bereitzustellen.

[0029] Wie in Fig. 3 veranschaulicht, sind die Schichten aus Lithium-Metall-Anodenmaterial 14 typischerweise deckungsgleich in Form und Fläche mit der Hauptfläche ihrer Stromabnehmer 12. Das partikuläre Elektrodenmaterial weist eine ausreichende Porosität auf, um mit einem flüssigen, nicht-wässrigen, Lithiumionen-haltigen Elektrolyt infiltriert zu werden. Gemäß Ausführungsformen dieser Erfindung kann die Dicke der rechteckigen Schichten des Lithiummetall-Negativelektrodenmaterials bis zu etwa zweihundert Mikrometer betragen, um so einen gewünschten Strom und eine gewünschte Leistungskapazität für die Anode bereitzustellen.

[0030] Es wird eine Kathode dargestellt, umfassend eine Stromabnehmerfolie 16 (die während des Entladens der Zelle positiv aufgeladen wird) und auf jeder Hauptoberfläche eine gleichförmige, überlagerte, poröse Schicht 18 aus einer Mischung aus Partikeln, die aus Kohlenstoff/Schwefel-Verbundpartikeln Graphitpartikeln bestehen. Die gemischten Partikel sind miteinander und mit einer Aluminium-Stromabnehmerfolie 16 mit einem PVA-PEO-Copolymer wie vorstehend in dieser Spezifikation beschrieben verbunden. Die Folie des positiven Stromabnehmers 16 weist ferner eine Steckerlasche 16' auf, zur elektrischen Verbindung mit anderen Elektroden in einer Gruppierung von Lithium-Schwefel-Zellen, oder mit anderen Elektroden in anderen Zellen, die zusammen in einer Anordnung einer Lithium-Schwefel-Batterie verpackt sein können. Die Kathoden-Stromabnehmerfolie 16 und ihre gegenüberliegenden porösen Schichten aus schwefelbasierten Partikeln 18 sind typischerweise in Größe und Form komplementär zu den Abmessungen einer zugehörigen negativen Elektrode. In der Darstellung aus Fig. 3 sind die beiden Elektroden im Wesentlichen identisch in ihrer Form und in einer Lithium-Schwefel-Zelle mit einer Hauptaußenfläche des Anodenmaterials 14 montiert, die einer Hauptaußenfläche des Kathodenmaterials 18 zugewandt ist. Die Dicken der rechteckigen Schichten aus positivem Elektrodenmaterial 18 werden typischerweise so bestimmt, dass das Anodenmaterial 14 mit Blick auf das Erzeugen der gewünschten elektrochemischen Kapazität der Lithium-Schwefel-Zelle komplementiert wird. Die Dicken der Stromabnehmerfolien liegen typischerweise im Bereich von etwa 10 bis 25 Mikrometer. Und die Dicken der jeweiligen Elekt-

rodenmaterialien betragen typischerweise bis zu etwa 200 Mikrometer.

[0031] Somit wurde ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Kathoden für eine Lithium-Schwefel-Batterie zelle bereitgestellt, in der Partikel auf Schwefelbasis in porösen Schichten mit einer kompatiblen Stromabnehmerfolie kunstharzgebunden werden. Das ausgewählte Harz, ein handelsübliches Copolymer aus Polyethylenoxid und Polyvinylalkohol, wird in geeigneter Menge Wasser gelöst, mit entsprechend großen Kathodenpartikeln auf Schwefelbasis vermischt und die resultierende Aufschlämmung auf die Oberflächen des Stromabnehmermetalls aufgebracht. In den meisten Situationen erzeugt die Verdampfung des Wassers oder eines anderen Lösungsmittels die gewünschte poröse Beschichtung von Partikeln aus Kathodenmaterial auf Schwefelbasis.

[0032] Die obigen Beispiele veranschaulichen die Praktiken des verbesserten Verfahrens und der verbesserten Kathodenmaterialien, sind jedoch nicht als Einschränkung des Anwendungsbereichs der Erfindung anzusehen. So können beispielsweise unsere kunstharzgebundenen Kathodenmaterialien auf Schwefelbasis in Kombination mit anderen geeigneten Elektrolytmaterialien eingesetzt werden. Und die Kathodenmaterialien auf Schwefelbasis können in einer Vielzahl von bekannten Verfahren hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bilden einer Kathode für eine Lithium-Schwefel-Batterie zelle, wobei das Verfahren Folgendes umfasst:
Herstellen einer Mischung von Kathodenmaterialpartikeln, umfassend Schwefelpartikel, die in den Poren von Kohlenstoffpartikeln als zusammengesetzte Kohlenstoff/Schwefelpartikel eingebettet sind;
Bilden einer Aufschlämmung der Kohlenstoff/Schwefel-Verbundpartikel in einer Lösung, bestehend aus einem Copolymer aus Polyvinylalkohol und Polyethylenoxid in Wasser, wobei das Copolymer aus Polyvinylalkohol und Polyethylenoxid ein Molekulargewicht von etwa 45.000 Dalton aufweist und aus etwa 75 % Polyvinylalkohol-Einheiten und 25 % Polyethylenoxid-Einheiten besteht;
Aufbringen der Aufschlämmung auf die Oberfläche eines Metallstromabnehmers, um eine poröse, nasse Deckschicht aus harzbefeuchteten Kohlenstoff/Schwefel-Verbundpartikeln auf der Oberfläche des Metallstromabnehmers zu bilden; und
Verdampfen des Wassers zu einer porösen Schicht aus Kohlenstoff/Schwefelpartikeln, die durch das Copolymer miteinander und mit der Oberfläche des Metallstromabnehmers verbunden sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Lösung, bestehend aus einem Copolymer aus Polyvinylalkohol und Polyethylenoxid in Wasser, aus fünf Gewichtsprozent des Copolymers besteht und das aufgebrauchte Copolymer zwei Gewichtsprozent der Kohlenstoff/Schwefelpartikel in der getrockneten porösen Schicht umfasst, die an die Oberfläche des Metallstromabnehmers gebunden ist.

3. Elektrochemische Lithium-Schwefel-Batterie zelle, umfassend eine Lithium-Metall-Anode und eine Schwefelkathode, wobei die Schwefelkathode Folgendes umfasst:

Schwefelpartikel, die in Poren von Kohlenstoffpartikeln als zusammengesetzte Kohlenstoff/Schwefelpartikel eingebettet sind, wobei die zusammengesetzten Kohlenstoff/Schwefelpartikel in einer porösen Schicht an die Oberfläche eines metallischen Stromabnehmers gebunden sind, wobei die zusammengesetzten Kohlenstoff/Schwefelpartikel nur durch ein Copolymer aus Polyvinylalkohol und Polyethylenoxid aneinander und an die Oberfläche des Stromabnehmers gebunden sind, wobei das Copolymer aus Polyvinylalkohol und Polyethylenoxid ein Molekulargewicht von etwa 45.000 Dalton aufweist und aus etwa 75 % Polyvinylalkohol-Einheiten und 25 % Polyethylenoxid-Einheiten besteht.

4. Elektrochemische Lithium-Schwefel-Batterie zelle nach Anspruch 3, wobei Graphitpartikel mit den zusammengesetzten Kohlenstoff/Schwefelpartikeln vermischt sind, die in der porösen Schicht an die Oberfläche des Metallstromabnehmers gebunden sind.

5. Elektrochemische Lithium-Schwefel-Batterie zelle nach Anspruch 3, wobei die Lithium-Metall-Anode und die Schwefelkathode mit einer Lösung eines Lithium-Elektrolytsalzes benetzt sind, das in gleichen Volumenanteilen von 1,2-Dimethyloxyethan und Dioxolan gelöst ist.

6. Verfahren zum Bilden einer Kathode für eine Lithium-Schwefel-Batterie zelle, wobei die Kathode zur Verwendung in Kombination mit einer Lithium-Metall-Anode in einer zusammengesetzten Lithium-Schwefel-Batterie zelle gebildet wird, wobei das Verfahren Folgendes umfasst:

Herstellen einer Mischung von Schwefelpartikeln mit porösen Kohlenstoffpartikeln, wobei die Kohlenstoffpartikel einen Durchmesser von weniger als einem Mikrometer und eine Oberfläche von mehr als 500 m²/g aufweisen;
zeitweiliges Schmelzen der Schwefelpartikel in der Mischung, sodass der geschmolzene Schwefel in den Poren der Kohlenstoffpartikel absorbiert und anschließend zu Kohlenstoff/Schwefel-Verbundpartikeln als aktives Kathodenmaterial für die Lithium-Schwefel-Batterie zelle verfestigt wird;
Bilden einer Aufschlämmung der Kohlenstoff/-

Schwefel-Verbundpartikel in einer Lösung, bestehend aus einem Copolymer aus Polyvinylalkohol und Polyethylenoxid in Wasser;

Aufbringen der Aufschlämmung auf die Oberfläche eines Metallstromabnehmers, um eine poröse, nasse Deckschicht aus harzbefeuchteten Kohlenstoff/Schwefel-Verbundpartikeln auf der Oberfläche des Metallstromabnehmers zu bilden; und

Verdampfen des Wassers zu einer porösen Schicht aus Kohlenstoff/Schwefelpartikeln, die durch das Copolymer miteinander und mit der Oberfläche des Metallstromabnehmers verbunden sind.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die porösen Kohlenstoffpartikel zunächst einen mittleren Durchmesser von weniger als hundert Nanometern und eine Porosität von bis zu 800 m²/g aufweisen.

8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Copolymer aus Polyvinylalkohol und Polyethylenoxid ein Molekulargewicht von etwa 45.000 Dalton aufweist und aus etwa 75 % Polyvinylalkohol-Einheiten und 25 % Polyethylenoxid-Einheiten besteht.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

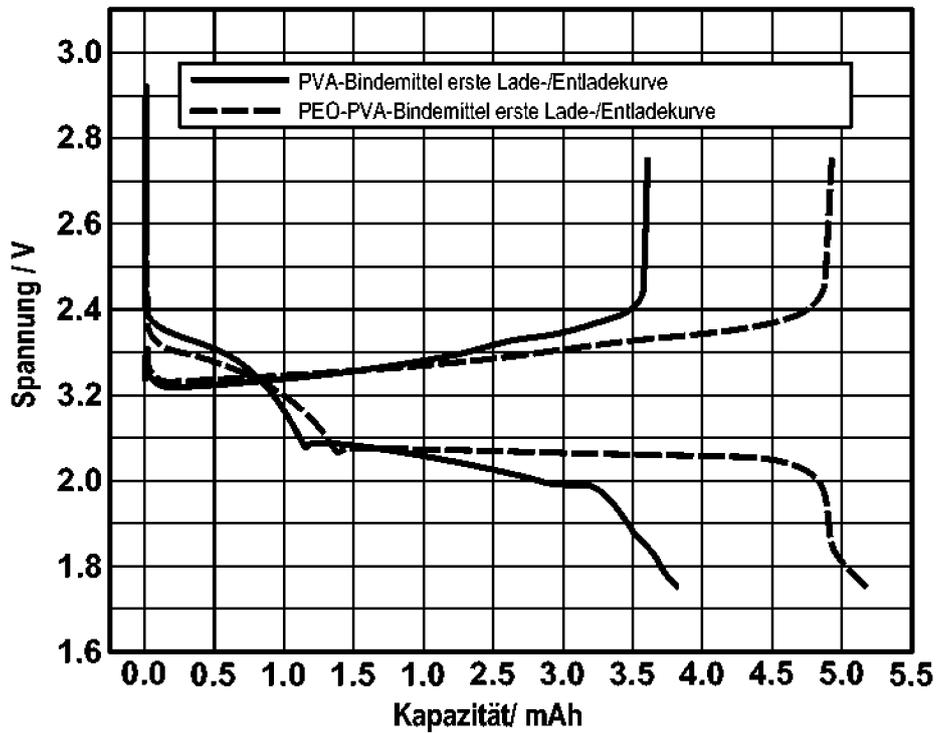


FIG. 1

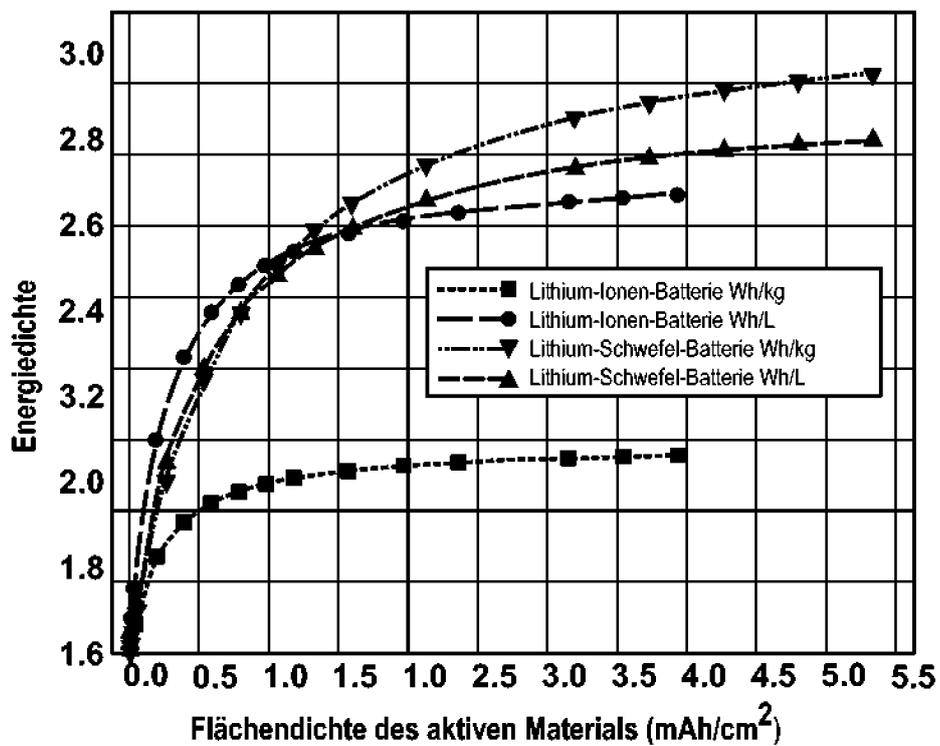


FIG. 2

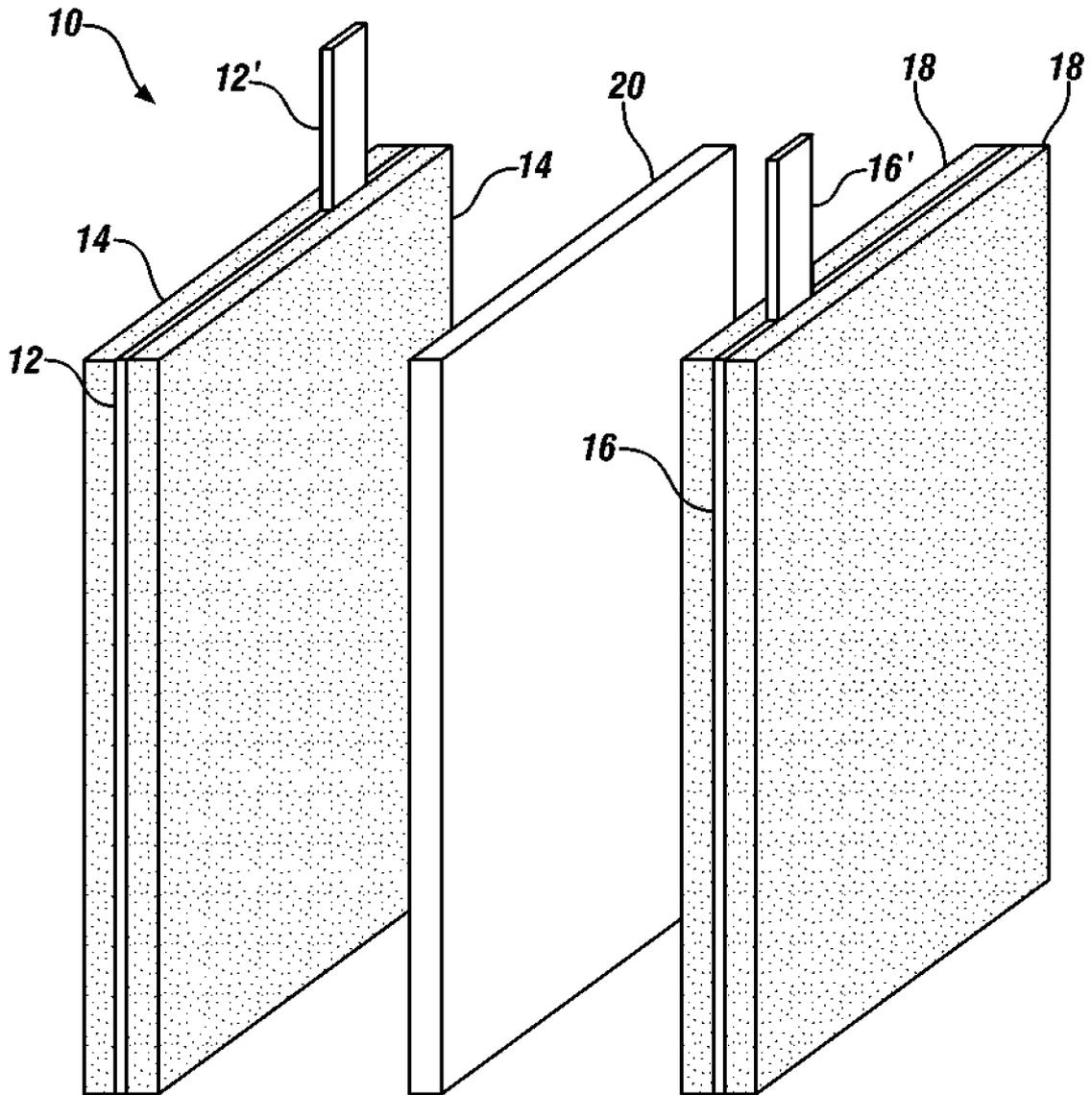


FIG. 3