

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Juni 2020 (11.06.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/115040 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/083486

(22) Internationales Anmeldedatum:
03. Dezember 2019 (03.12.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 221 017.9
05. Dezember 2018 (05.12.2018) DE

(71) Anmelder: **ROBERT BOSCH GMBH** [DE/DE]; Post-
fach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder: **BAUER, Harald**; Kinzigweg 5, 71139 Ehningen (DE). **WEYDANZ, Wolfgang**; Am Alten Weiher 8, 91054 Buckenhof (DE).

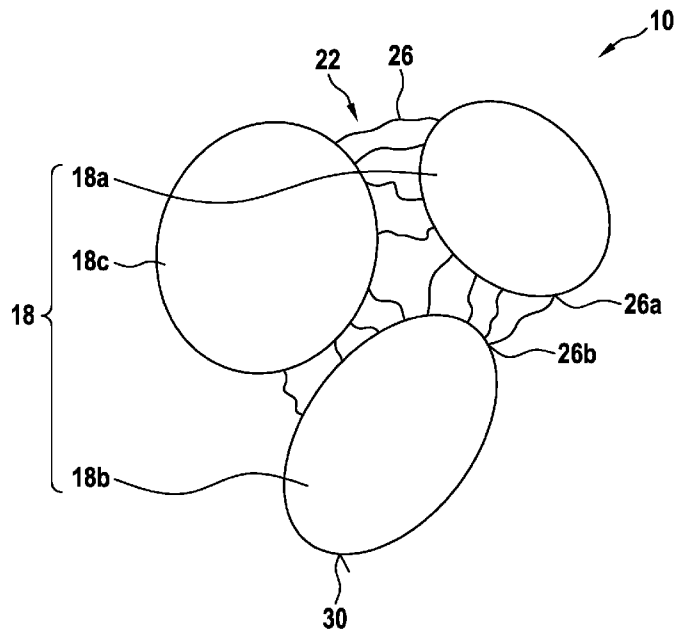
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A PRECURSOR MATERIAL FOR AN ELECTROCHEMICAL CELL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES PRÄKURSORMATERIALS FÜR EINE ELEKTROCHEMISCHE ZELLE

Fig. 1



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a precursor material (10) for an electrochemical cell. The method comprises the steps of adding a matrix material (18) to a fluidized bed (40), and adding a carrier medium (48) and a de-agglomerated carbon nanotube material (22) to the fluidized bed (40), so that the carbon nanotube material (22) and the carrier medium (48) is applied to the matrix material (18) and the latter is granulated therewith, wherein the carbon nanotube material (22) has been suspended and de-agglomerated prior to addition to the carrier medium (48), and/or the carbon nanotube material (22) present in de-agglomerated form in the fluidized bed (40) dissolving with the carrier medium (48) in the fluidized bed (40).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Präkursormaterials (10) für eine elek-



WO 2020/115040 A1

GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

trochemische Zelle. Das Verfahren umfasst dabei die Schritte des Einbringens eines Matrixmaterials (18) in ein Wirbelbett (40), und des Einbringens eines Trägermediums(48) und eines deagglomerierten Carbon-Nano-Tube-Materials (22) in das Wirbelbett(40), so dass das Carbon-Nano-Tube-Material (22) mit dem Trägermedium (48) auf dem Matrixmaterial (18) aufgebracht und dieses damit granuliert wird, wobei das Carbon-Nano-Tube-Material (22) vor dem Einbringen in dem Trägermedium (48) suspendiert und deagglomeriert wurde,und/oder sich das im Wirbelbett (40) deagglomeriert vorliegende Carbon-Nano-Tube-Material (22) im Wirbelbett (40) mit dem Trägermedium(48) löst.

5 Beschreibung

Titel:

Verfahren zum Herstellen eines Präkursormaterials für eine elektrochemische Zelle

10

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Herstellen eines Präkursormaterials für eine elektrochemische Zelle, ein Präkursormaterial und eine elektrochemische Zelle, welche eines solches Material aufweist.

15

Innovative Materialien und Prozesse werden heute für die Herstellung gut leitfähiger elektrischer Schichten benötigt. So werden z.B. Carbon-Nano-Tubes (CNT) als Additive für die deutliche Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von dünnen funktionalen Schichten verwendet. Dabei können CNT alle Formen von Kohlenstoffröhrchen, oder -fasern einschließen, inklusive „multi wall“ und „single wall“ Carbon-Nano-Tubes, carbon fibres, jegliche Kohlefasern oder dotierte Kohlenstofffasern. Ihre Dimensionen können dabei von Durchmessern von 10nm bis zu 100µm reichen. Die Länge kann von 100nm bis zu 1000µm oder darüber reichen. Ebenso können hierunter auch andere leitfähige Fasern fallen, z.B. Metallfasern oder BC-, BN- oder BNC-Fasern (Bor-Carbid, Bor-Nitrid und Bor-Carbo-Nitrid Fasern). Sie eignen sich besonders, da sie durch ihre Faserstruktur ein Netzwerk von Leitpfaden in der funktionalen Schicht ausbilden können. So können Carbon-Nano-Tubes (CNT) die elektrische Leitfähigkeit solcher Schichten dramatisch erhöhen. Dies kann auch und speziell für Elektroden in Brennstoffzellen und Batterien oder anderen elektrochemischen Systemen einen hohen Mehrwert ergeben.

20

25

30

Stand der Technik

35

Die US7662424 B2 zeigt einen Weg auf, um eine homogene Verteilung der Ausgangsmaterialien und eine Verbindung von Aktivmaterial und Polymer über

einen Fließbett-Beschichtungs-/Agglomerationsschritt zu erreichen. Der Binder kann dabei ein Polymer oder ein ionisch leitfähiges Polymer sein.

5 Die US2013/0295451A1 offenbart ein Verfahren zum Herstellen eines Granulates. Das Granulat enthält dabei eine Mehrzahl von Lithium-Ionenleitern und eine Mehrzahl von aktiven Materialien. Das Verfahren umfasst dabei den Schritt des gleichmäßigen Mischens des Granulates mit einem Feststoffelektrolyten. Darüber hinaus offenbart die US2013/0295451A1 noch eine Feststoffbatterieelektrode, welche ein solches Granulat aufweist.

10 Das in der US2005/0064096 A1 offenbarte Verfahren umfasst die Schritte des Aufbringens und Trocknens einer Ausgangsmateriallösung an Partikeln durch Sprühen der Ausgangsmateriallösung in eine Fließbettschicht. Anschließend wird das Lösungsmittel von der Ausgangsmateriallösung, die an den Oberflächen der Partikel haftet, entfernt. In einem nächsten Schritt werden die Partikel
15 miteinander mit dem Bindemittel verklebt.

Eines der Probleme bei der Verwendung von CNTs ist, dass sie heute noch relativ teuer sind, wobei ihr Preis durch die Entwicklung neuer
20 Produktionsverfahren in den letzten Jahren deutlich gesunken ist. Ein weiteres Problem, das nach wie vor besteht und größtenteils ungelöst ist, ist die starke Neigung zur Agglomeratbildung der CNT. Sie neigen dazu, sich in Klumpen oder Agglomeraten zusammenzulagern, was der Ausbildung eines sehr gut elektrisch leitenden Netzwerks entgegensteht und die Menge des einzusetzenden Materials
25 der CNT deutlich erhöht. Neben dem dadurch entstehenden Preisnachteil bedeutet dies auch einen Verlust an Energiedichte und Leitfähigkeit im Vergleich zu einer äquivalenten dünnen Schicht, welche die CNT gut dispergiert enthält / enthalten würde.

30 Typischerweise werden bei der Herstellung von Elektroden für Energiespeicher, speziell beschichteten Batterieelektroden, alle trockenen Pulver in einem Lösungsmittel suspendiert und daraus eine sogenannte Slurry hergestellt. Das Lösungsmittel dient im Slurry-Prozess als Trägermedium für alle gelösten und suspendierten Stoffe. Die Slurry wird dazu verwendet das Elektrodenmaterial auf
35 Metallfolien zu beschichten. Um die Fließfähigkeit der Slurry sicher zu stellen

muss die Lösungsmittelmenge in etwa der Menge an Aktivmaterial entsprechen. Die Aktivmaterialmenge beträgt bei Batterieelektroden typischerweise größer 90wt%, bei Brennstoffelektroden beträgt der Graphitanteil größer 70wt%. Der zur Gesamtmenge 100% fehlende Rest sind Polymerbinder und Leitzusätze zu denen auch Carbon-Nano-Tubes gezählt werden sowie andere Additive. Beim anschließenden Trocknen der Elektroden muss das Lösungsmittel wieder thermisch entfernt werden, was mit hohem Energieaufwand und damit hohen Prozesskosten und Zeitaufwand verbunden ist.

In lösungsmittelhaltigen flüssigen Massen ist es gut möglich, die CNT zu deagglomerieren. Dieser Zustand muss jedoch bis in den Film quasi „aufrechterhalten werden“ und darf nicht bei der Trocknung oder Weiterverarbeitung „verloren gehen“. Ziel muss es sein, dass die deagglomerierten CNT in den Slurrys dispergiert werden und dann so in der Schicht bzw. Elektrode eingearbeitet vorliegen.

Bei der weitestgehend lösemittelfreien Elektrodenpräparation wird eine Stammlösung auf das Aktivmaterial aufgebracht. Vorzugsweise wird das Aktivmaterial trocken vorgelegt und die Stammlösung enthält nur eine sehr geringe Menge an Lösemittel in der nur die übrigen zu 100% der Gesamttrockenmenge fehlenden Bestandteile enthalten sind. Dies sind alle oder erwähnten Elektrodenbestandteile der < 10% an Materialien wie Leitzusatz, Additive und Leitsalz. Durch das Aufsprühen der Stammlösung auf das Aktivmaterial verbinden sich die Materialien sehr homogen zu einem Präkursormaterial. Diese Stammlösung kann dabei unter anderem einen Teil des Polymers und auch optional Leitrüß, CNT, und evtl. Leitsalz enthalten. Im Vergleich zur Lösemittelbeschichtung wird somit jedoch nur ein Bruchteil des Lösemittels (1-30%) benötigt. Dies bringt einen deutlichen Kostenvorteil im Vergleich zur lösungsmittelhaltigen Elektrodenpräparation. Die fertige Mischung (Präkursormaterial) kann dann einfach zur Herstellung einer Elektrode zwischen zwei Kalanderrollen gewalzt werden.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines Präkursormaterials für eine elektrochemische Zelle anzugeben,

mit welchem eine höhere Energiedichte und Leitfähigkeit möglich ist und dessen Prozess mit weitaus weniger Lösungsmittel auskommt.

Offenbarung der Erfindung

5

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zum Herstellen eines Präkursormaterials für eine elektrochemische Zelle mit den Merkmalen nach Anspruch 1 gelöst. Hinsichtlich eines Präkursormaterials wird auf Anspruch 8 und hinsichtlich einer elektrochemischen Zelle, die ein solches Präkursormaterial aufweist, wird auf

10 Anspruch 12 verwiesen. Die jeweils rückbezogenen abhängigen Ansprüche geben vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung wieder.

15

Die Erfindung gibt ein Verfahren zum Herstellen eines Präkursormaterials für eine elektrochemische Zelle an. Das Verfahren umfasst dabei die Schritte des Einbringens eines Matrixmaterials in ein Wirbelbett, und des Einbringens eines Trägermediums und eines deagglomerierten Carbon-Nano-Tube-Materials in das Wirbelbett, so dass das Carbon-Nano-Tube-Material mit dem Trägermedium auf dem Matrixmaterial aufgebracht und dieses damit granuliert wird, wobei das Carbon-Nano-Tube-Material vor dem Einbringen in dem Trägermedium

20 suspendiert und deagglomeriert wurde, und/oder sich das im Wirbelbett deagglomeriert vorliegende Carbon-Nano-Tube-Material im Wirbelbett mit dem Trägermedium löst.

25

Das Matrixmaterial ist dabei beispielsweise Batterieelektrodenaktivmaterial oder Graphit für Brennstoffzellenelektroden. Als Einbringen im Sinne der Erfindung wird jede aus dem Stand der Technik bekannte Möglichkeit, wie beispielsweise Einspritzen oder Einsprühen des Trägermediums, verstanden, mit der das entsprechende Material in das Wirbelbett beförderbar ist. Unter deagglomeriert wird ein Zustand verstanden, bei welchem das entsprechende Material zu größer

30 50% vereinzelt oder in Bündeln von maximal 10 Fasern vorliegt. Insbesondere liegt das Material zu größer 70% vereinzelt vor. Bevorzugt liegt das Material zu größer 90% und besonders bevorzugt größer 95% vereinzelt vor.

35

Beim Granulieren wird der Flüssigkeitstropfen des Trägermediums mit den deagglomerierten carbon-nanotubes in der wirbelnden Matrixmaterialwolke auf

eines oder mehrere Matrixmaterialteilchen aufgezogen. Beim anschließenden Abdampfen der Flüssigkeit bleiben die Bestandteile aus dem Trägermedium auf dem/den Matrixmaterialteilchen mit verringerter Flüssigkeitsmenge haften. Dadurch sind die Carbon-Nano-Tubes mit einem oder mehreren Matrixmaterialteilchen verbunden.

Der Vorteil der Erfindung liegt darin, dass durch das vorherige Deagglomerieren im Trägermedium, eine homogenere Verteilung des Carbon-Nano-Tube-Materials auf dem Matrixmaterial möglich ist, als wenn das Carbon-Nano-Tube-Material ohne Trägermedium, also beispielsweise trocken mit dem Matrixmaterial vermischt würde. Dadurch ist eine höhere Energiedichte und eine höhere Leitfähigkeit möglich. Zusätzlich wird durch die homogenere Verteilung weniger Carbon-Nano-Tube-Material benötigt, so dass aufgrund der hohen Kosten des Carbon-Nano-Tube-Materials, die Kosten für die Herstellung des Präkursormaterials wesentlich reduziert werden können.

Das Carbon-Nano-Tube-Material wird vorzugsweise mittels geeigneter Apparate deagglomeriert, wie z.B. durch Scherkräfte beim Fördern durch Düsen oder durch Misch- oder Mahlaggregate, oder durch Stoßkräfte oder Kombinationen daraus wie sie in Strahlmühlen, Gegenstrommühlen, beim Anströmen von Prallplatten auftreten. Dabei kann die Deagglomeration aus mehreren Schritten bestehen, wie in einem ersten Schritt, in dem große Agglomerate trocken vordeagglomeriert und anschließend in einem zweiten Schritt im Trägermedium nass-deagglomeriert werden.

Für das Trägermedium kann vorzugsweise zum Beispiel Wasser oder ein geeignetes organisches Lösungsmittel wie z.B. Ethanol (oder ein anderer Alkohol), Aceton, Acetonitril, Gamma-Butyrolakton, Cyclohexanon verwendet werden. Das Lösemittel kann ebenso Wasser sein. Im Trägermedium liegen Carbon-Nano-Tubes suspendiert vor, optional beigemischt Bindermaterial wie Polyvinylidenfluorid (PVDF), oder auch Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Carboxymethylcellulose (CMC) können suspendiert oder im Trägermedium gelöst oder angelöst sein.

Der Vorteil des Lösemittels liegt darin, dass das Carbon-Nano-Tube-Material im Lösemittel einer Stammlösung besonders einfach deagglomert werden kann. Dabei kann das Einbringen in eine Flüssigkeit oder Schmelze die Van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Carbon-Nano-Tube-Fasern
5 reduzieren, so dass sich die Fasern bei der nass-Deagglomeration leichter voneinander trennen.

Ein weiterer Vorteil gegenüber der gänzlich lösemittelfreien Einbringung des Carbon-Nano-Tube-Materials in die trockene Elektrodenmischung besteht darin,
10 dass das Gefahrstoffpotential des nanoskaligen Carbon-Nano-Tube-Materials in einer Lösung im Gegensatz zum trockenen Zustand (vermeiden von Staubexposition) leichter beherrschbar bzw. deutlich geringer ist.

Wird anstelle eines Fließbetts/Wirbelschicht ein Schaufelmischer verwendet, in
15 den das Trägermedium mit den Carbon-Nano-Tubes eingebracht wird, so resultieren aus dem Prozess im Schaufelmischer verglichen mit dem Fließbettprozess, Präkursoren die eine größere Streuung der Partikelgröße aufweisen. Werden Elektrodenfilme aus Präkursormischungen mit breiter Partikelgrößenverteilung verpresst, resultieren daraus unregelmäßigere
20 Elektrodenfilme mit höherer Fehlstellenanzahl die eine schlechtere Leistungsfähigkeit hinsichtlich Energiedichte und Lebensdauer aufweisen. Zudem können die Partikel in dem Fließbett verglichen mit dem Schaufelmischer schonender getrocknet oder mit anderen Partikeln schneller vermischt werden.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung werden als Matrixmaterial Aktivmaterial- oder Feststoffteilchen verwendet. Das Aktivmaterial kann dabei
25 beispielsweise als Interkalationsmaterial zur Herstellung von Batterieelektroden vorgesehen sein. Das Carbon-Nano-Tube-Material haftet an dem Aktivmaterialpulvers als einzelne Fasern wobei die Fasern in alle
30 Raumrichtungen auf den Partikel aufgezogen werden. Durch die Anbindung des Carbon-Nano-Tube-Materials an das Aktivmaterial wird eine Stabilisierung der Struktur, d.h. im Speziellen der vereinzelt Fasern, bewirkt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung der Erfindung wird vor dem Einbringen
35 wenigstens ein Polymer und/oder ein Binder in dem Trägermedium gelöst. Durch

den Binder, der auch nur eine Teilmenge des gesamten benötigten Bindermaterials darstellen kann, wird das auf dem Matrixmaterial granulierte Carbon-Nano-Tube-Material verklebt. Dadurch entsteht eine festere Verbindung des Carbon-Nano-Tube-Materials mit dem Matrixmaterial und auch die Matrixmaterialteilchen untereinander werden haffester verbunden. So kann ein mechanisch besser zusammenhaltendes Präkursormaterial hergestellt werden.

Bezogen auf die angestrebte Gesamtmenge eines ionisch leitfähigen Polymers in einer Elektrodenmatrix kann es vorteilhaft sein, wenigstens einen kleinen Anteil dieser Polymermatrix als Binder in dem Trägermedium mit zu verarbeiten. Hierdurch ist es nicht erforderlich die gesamte Menge des ionisch leitfähigen Polymers bzw. des Binderpolymers zu lösen.

Für das Polymer Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und/oder Polystyrol (PS) ist das Lösemittel vorzugsweise Aceton, Toluol, Xylol, Trichlorobenzol und/oder Tetrahydronaphthalin oder es kann diese Lösemittel mit umfassen. Das Lösemittel für Dibutylphthalat (DBP) kann n-Hexan umfassen oder sein. Für das Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF) kann Aceton, Gammabutyrolacton (GBL), Cyclohexanon, oder N-Methyl-pyrrolidon (NMP) verwendet werden, für Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Acrylate kann sich ebenfalls GBL eignen

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird vor dem Einbringen ein Leitsalz mit dem wenigstens einen Polymer in dem Trägermedium gelöst. Um die ionische Leitfähigkeit durch Zugabe von Lithium-Ionen zu gewährleisten, werden diese mit Leitsalzen wie beispielsweise LiPF_6 , LiBOB oder LiTFSI gemischt.

Vorzugsweise wird ein Leitsalz während oder nach dem Granulieren zugegeben. Da insbesondere PEO (Polyethylenoxid) bei der Zugabe von LiTFSI durch die Lösung in der Polymermatrix klebrig wird, wodurch die Förderung des Pulvers erschwert wird, wird das Leitsalz und die Hauptmenge des Polymers erst nach der Granulierung im Prozess der (Elektroden-) Filmherstellung über z.B. eine Feststoffmischdüse in den Kalanderspalt beim Filmherstellen zugegeben. Es hat sich gezeigt, dass besonders vorteilhaft das PEO beim Granulieren mit zugegeben werden kann, und die Zugabe des LiTFSI alleine zu einem möglichst späten Zeitpunkt, also beispielsweise beim Zumischen vor dem Kalanderspalt

nicht nachteilig ist, da sich das LiTFSI durch Diffusion in die PEO-Matrix quasi von alleine (Triebkraft sind Konzentrationsgradienten) verteilt. Die gepresste Elektrode wird so nach einer gewissen Zeit klebrig, was beim Laminieren mit metallischen Ableiterfolien oder allgemein beim Zusammenbau von Lithium-Ionen-Akkus von Vorteil sein kann.

Bei einer vorteilhaften Weiterbildung wird eine Oberfläche des Carbon-Nano-Tube-Materials und des Matrixmaterials vor dem Einbringen in das Wirbelbett modifiziert. Abhängig von der Oberflächenmodifizierung des Carbon-Nano-Tube-Materials und dem Aktivmaterial ist zum Teil kein Binder nötig. Durch die Modifikation der Oberflächen kann ein Zusammenhalten der Partikel in den Präkursoren z.B. nur durch van der Waals Kräfte erreicht werden. Dadurch wird Binder eingespart.

Vorteilhafterweise wird nach dem Granulieren eine weitere Polymermenge zugegeben. Diese Polymermenge wird nach der Granulierung mit Lösemittel oder lösemittelfrei zugegeben. Wird nur ein Teil des Polymers gelöst, so wird nur eine deutlich geringere Menge an Lösemittel (z.B. 3-20%) als bei der Herstellung einer Slurry (Feststofflösung in Lösemittel) mit dem gesamten Polymer in gelöstem Zustand benötigt. Dadurch kann Lösemittel eingespart werden.

Es wird auch ein Präkursormaterial für eine elektrochemische Zelle vorgeschlagen, wobei das Präkursormaterial ein Matrixmaterial, auf welchem auf einer Oberfläche ein Carbon-Nano-Tube-Material aufgebracht ist, umfasst, wobei das Carbon-Nano-Tube-Material derart homogen zwischen Partikeln des Matrixmaterials verteilt ist, dass sich eine agglomerat- und/oder klumpenfreie Oberflächenstruktur herausbildet. Dadurch sind die einzelnen Aktivmaterial-/Matrixmaterialteilchen miteinander durch die Carbon-Nano-Tubes elektrisch leitend verbunden. Beim Verpressen der Präkursoren miteinander verbinden sich diese elektrisch leitfähig und ermöglichen eine glatte Oberflächenstruktur der Elektrode.

Unter einer agglomerat- und/oder klumpenfreien Oberflächenstruktur wird dabei verstanden, dass die Carbon-Nano-Tube-Teilchen „entfaltet“ sind und mit wenigstens einem Ende an der Oberfläche hängen, so dass wenigstens das

zweite Ende oder ein anderer Teil des CNT-Teilchens an wenigstens einem weiteren Matrixmaterialteilchen hängt und die elektrische Leitfähigkeit einer damit hergestellten Elektrode erhöhen kann.

5 Bei einer bevorzugten Ausführung ist das Matrixmaterial ein Aktivmaterial, oder das Matrixmaterial sind Feststoffteilchen. Das Aktivmaterial ist dabei beispielsweise das Material einer (Batterie-) Elektrode. Die Feststoffteilchen sind beispielsweise für eine funktionale Schicht einer Gasdiffusionselektrode einer PEM-Brennstoffzelle bestimmt. Dadurch können die zu dem entsprechenden
10 Schritt beim Verfahren genannten Vorteile erzielt werden.

Vorteilhafterweise ist auf der Oberfläche des Matrixmaterials wenigstens ein Polymer aufgebracht. Das Polymer ist dabei wenigstens partiell aufgebracht. Durch das Polymer können die bereits zu dem entsprechenden Schritt beim
15 Verfahren genannten Vorteile erzielt werden.

In einer bevorzugten Weiterbildung ist auf der Oberfläche des Matrixmaterials ein Leitsalz aufgebracht. Durch das Leitsalz kann, wie bereits zu dem Verfahren erwähnt, die Leitfähigkeit für Ionen in dem später erzeugten Film eingestellt
20 werden.

Zusätzlich wird eine elektrochemische Zelle vorgeschlagen, welche ein Präkursormaterial das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist oder das erfindungsgemäße Präkursormaterial enthält, aufweist. Ein solche elektrochemische Zelle weist die zu dem Verfahren genannten Vorteile auf.
25

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen:

30 **Figur 1** Vergrößerter Ausschnitt des erfindungsgemäßen Präkursormaterials, mit dem homogen zwischen Partikeln des Matrixmaterials verteilten Carbon-Nano-Tube-Material,

Figur 2 Ein erstes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen des Präkursormaterials, und
35

Figur 3 Ein zweites Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen des Präkursormaterials.

5

Figur 1 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt eines erfindungsgemäßen Präkursormaterials 10, mit dem homogen zwischen Partikeln 18a, 18b, 18c des Matrixmaterials 18 verteilten Carbon-Nano-Tube-Material 22. Das Carbon-Nano-Tube-Material 22 ist dabei in Form von einzelnen Carbon-Nano-Tube-Teilchen 26 gebildet, welche sich zwischen wenigstens zwei Partikeln 18a, 18b, 18c des Matrixmaterials 18 erstrecken. Die Carbon-Nano-Tube-Teilchen 26 sind somit beispielsweise mit einem ersten Ende 26a mit einer Oberfläche 30 eines ersten Partikels 18a und mit einem zweiten Ende 26b mit der Oberfläche 30 eines zweiten Partikels 18b verbunden, so dass die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode erhöht wird und sich eine agglomerat- und/oder klumpenfreie Oberflächenstruktur herausbildet.

10

15

20

25

In Figur 2 ist ein erstes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen des Präkursormaterials 10 gezeigt. In diesem Verfahren wird in einem ersten Schritt (nicht gezeigt) das Matrixmaterial 18 in ein Wirbelbett 40 eines Wirbelschichtreaktors 44 eingebracht. Ein solcher Wirbelschichtreaktor 44 kann ein aus dem Stand der Technik bekannter Wirbelschichtreaktor 44 sein. Der Wirbelschichtreaktor 44 ist dabei im Wesentlichen aus einem Behälter 45 gebildet, welcher unten mit einem Lochblech 46 verschlossen ist, auf welchem das Matrixmaterial 18 abgelegt ist.

30

35

In einem zweiten Schritt wird das deagglomerierte Carbon-Nano-Tube-Material 22 über eine Düse 52a und das Trägermedium 48 über eine Düse 52b, welches bevorzugt ein Lösungsmittel ist, in das Wirbelbett 40 mit hoher Geschwindigkeit durch wenigstens eine der Düsen 52a, 52b eingebracht. In dem Wirbelbett 40 wird das Matrixmaterial 18 von den aus den Düsen 52a, 52b austretenden Strömungen erfasst und zirkuliert in regelmäßigen Kreisbewegungen 54 im Behälter 45. Das eingebrachte Carbon-Nano-Tube-Material 22 wird dabei zunächst in räumlicher Nähe der Düsen 52a, 52b vom Trägermedium 48 erfasst und bildet eine Suspension 56. Besonders vorteilhaft wird eine Mehrstoffdüse

verwendet, durch die Trägermedium 48 und Carbon-Nano-Tube-Material 22 gleichzeitig, insbesondere konzentrisch gefördert werden. So wird schnell und gleichmäßig eine Suspension 56 gebildet.

5 Anschließend kommt es zu vermehrtem Kontakt von Carbon-Nano-Tube-Material 22 und Trägermedium 48 mit dem Matrixmaterial 18. Durch die Flüssigkeitsbrücken des Trägermediums 48 kommt es zu Koaleszenz der Matrixmaterialien 18. Gleichzeitig verdampft das Trägermedium 48, während die Materialien sich auf den Flugbahnen bewegen. Dabei kommt es zur Granulierung von Präkursormaterial 10.
10

Die Zusammensetzung der Suspension 56 kann durch Variation der Massenströme des Carbon-Nano-Tube-Materials 22 und des Trägermediums 48 relativ zueinander auch während des Prozesses fein abgestimmt und variiert
15 werden. Besonders vorteilhaft lässt sich eine Variation umsetzen, wenn das Carbon-Nanotube-Material 22 deagglomeriert in einem Fluid ohne Polymerbinder vorliegt und durch die Düse 52a gefördert wird und zusätzlich durch die zweite Düse 52b zusätzliches Lösemittel mit einem Polymerbinder eingebracht werden kann. So kann erreicht werden, dass die Agglomerate/Präkursoren zu Beginn
20 des Prozesses, also im Inneren der Granulate einen anderen Polymergehalt aufweisen als an der Randschicht zu Ende des Prozesses. Dies kann vorteilhaft sein, wenn z.B. sich ein später zugegebenes Leitsalz schnell im Polymer lösen soll.

25 Optional kann durch das Lochblech 46 (trockene) Luft oder ein anderes Gas eingeblasen werden, so dass sich das darauf abgelegte Matrixmaterial 18 auflockert und zum Schweben im Luftstrom kommt. Das Matrixmaterial 18 wirbelt in der Wirbelschicht. Der Vorteil dabei ist, dass die Düsen 52a und 52b nun mit sehr geringen Durchflüssen betrieben werden können. Auf diese Weise ist es
30 möglich einen hohen Gehalt an Matrixmaterial 18 und nur sehr wenig Carbon-Nano-Tube-Material 22 miteinander in Kontakt zu bringen.

Bei einem nicht gezeigten Ausführungsbeispiel wird das Trägermedium 48 und das Carbon-Nano-Tube-Material 22 dabei von unten mit zwei Düsen, welche im
35 45° Winkel angeordnet sind, eingespritzt.

Figur 3 zeigt ein zweites Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen des Präkursormaterials 10. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem Verfahren im ersten Ausführungsbeispiel dadurch, dass das Carbon-Nano-Tube-Material 22 vor dem Einbringen in das Wirbelbett 40 in dem Trägermedium 48 suspendiert und deagglomeriert wurde, die Konzentration des Carbon-Nano-Tube-Materials 22 im Trägermedium 48 ist daher fest voreingestellt. Dadurch wird eine Suspension 56 gebildet, welche über eine einzige Düse 52a in das Wirbelbett 40 eingebracht wird. In dem Wirbelbett 40 wird die Suspension 56 auf dem Matrixmaterial 18 aufgebracht, so dass dieses granuliert wird. Das somit gebildete Präkursormaterial 10 kann anschließend dem Wirbelschichtreaktor 44 entnommen werden.

5 Ansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Präkursormaterials (10) für eine elektrochemische Zelle, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:
 - Einbringen eines Matrixmaterials (18) in ein Wirbelbett (40), und
 - 10 - Einbringen eines Trägermediums (48) und eines deagglomerierten Carbon-Nano-Tube-Materials (22) in das Wirbelbett (40), so dass das Carbon-Nano-Tube-Material (22) mit dem Trägermedium (48) auf dem Matrixmaterial (18) aufgebracht und dieses damit granuliert wird, wobei das Carbon-Nano-Tube-Material (22) vor dem Einbringen in dem
 - 15 Trägermedium (48) suspendiert und deagglomeriert wurde, und/oder sich das im Wirbelbett (40) deagglomeriert vorliegende Carbon-Nano-Tube-Material (22) im Wirbelbett (40) mit dem Trägermedium (48) löst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als
- 20 Matrixmaterial (18) Aktivmaterial- oder Feststoffteilchen verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor dem Einbringen wenigstens ein Polymer und/oder ein Binder in dem
- 25 Trägermedium (48) gelöst wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor dem Einbringen ein Leitsalz mit dem wenigstens einen Polymer in dem Trägermedium (48) gelöst wird.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Leitsalz während oder nach dem Granulieren zugegeben wird.
6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Oberfläche (30) des Carbon-Nano-Tube-Materials (22) und des
- 35 Matrixmaterials (18) vor dem Einbringen in das Wirbelbett (40) modifiziert wird.

7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Granulieren eine weitere Polymermenge zugegeben wird.
- 5 8. Präkursormaterial (10) für eine elektrochemische Zelle, wobei das Präkursormaterial (10) ein Matrixmaterial (18), auf welchem auf einer Oberfläche (30) ein Carbon-Nano-Tube-Material (22) aufgebracht ist, umfasst,
dadurch gekennzeichnet, dass
10 das Carbon-Nano-Tube-Material (22) derart homogen zwischen Partikeln (18a, 18b, 18c) des Matrixmaterials (18) verteilt ist, dass sich eine agglomerat- und/oder klumpenfreie Oberflächenstruktur herausbildet.
- 15 9. Präkursormaterial (10) nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Matrixmaterial (18) ein Aktivmaterial ist oder Feststoffteilchen sind.
- 20 10. Präkursormaterial (10) nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf der Oberfläche (30) des Matrixmaterials (18) wenigstens ein Polymer aufgebracht ist.
- 25 11. Präkursormaterial (10) nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf der Oberfläche (30) des Matrixmaterials (18) ein Leitsalz aufgebracht ist.
12. Elektrochemische Zelle, welche ein Präkursormaterial (10) das nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellt ist oder ein Präkursormaterial (10) nach einem der Ansprüche 8 bis 11, aufweist.

Fig. 1

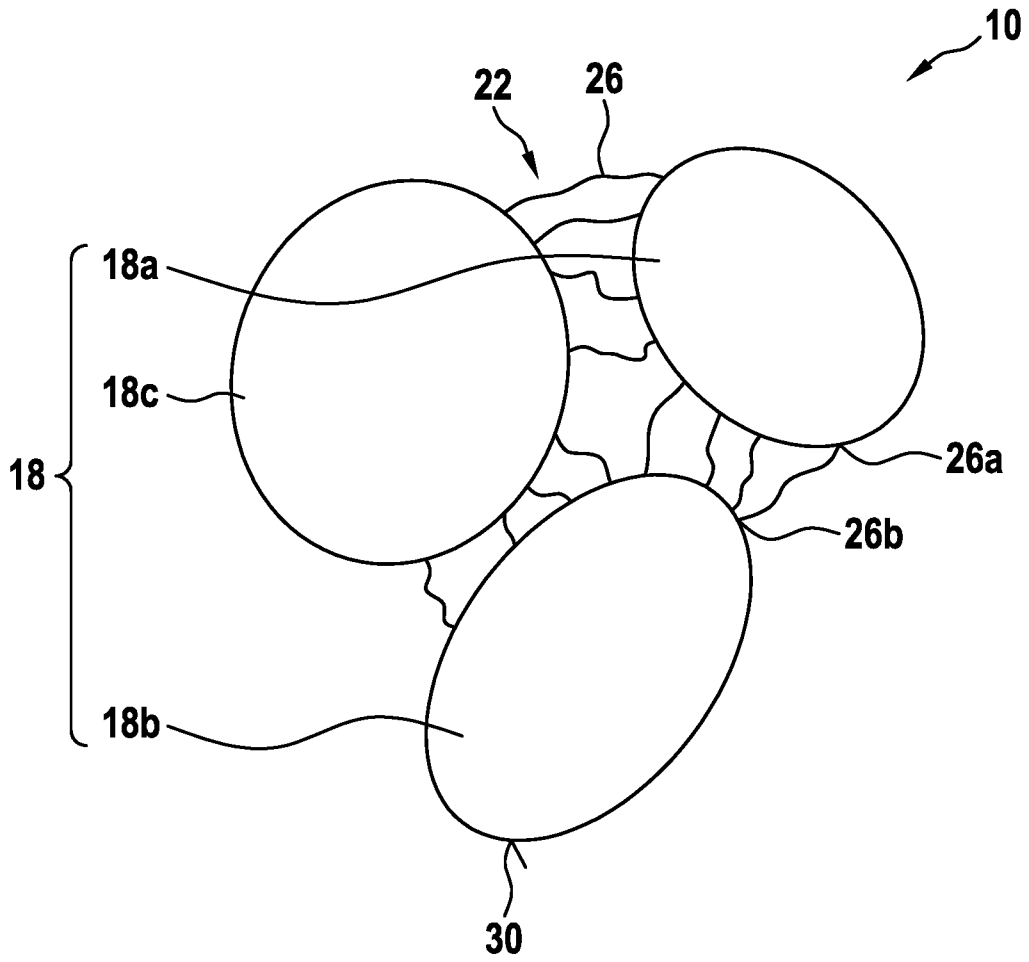


Fig. 2

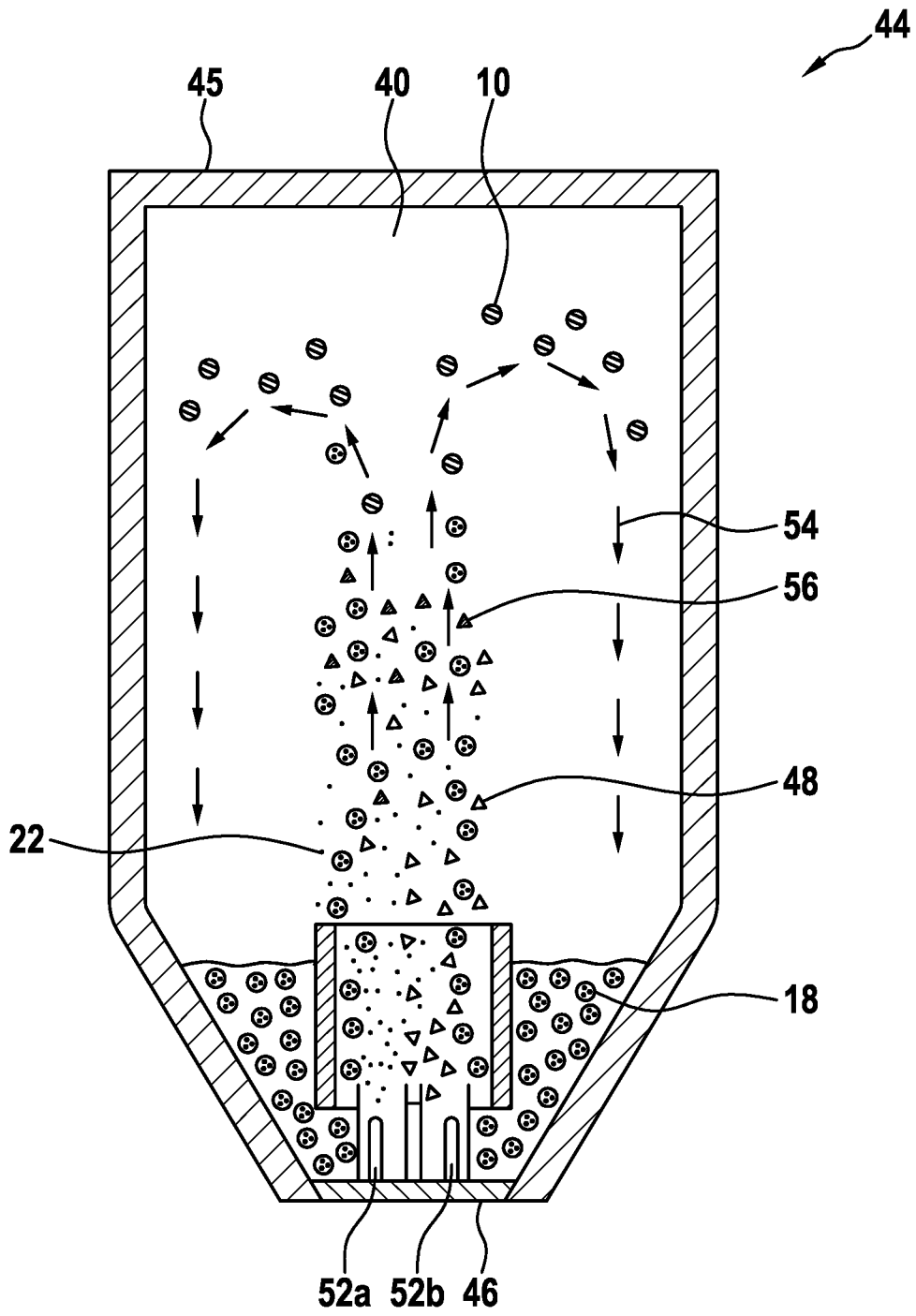
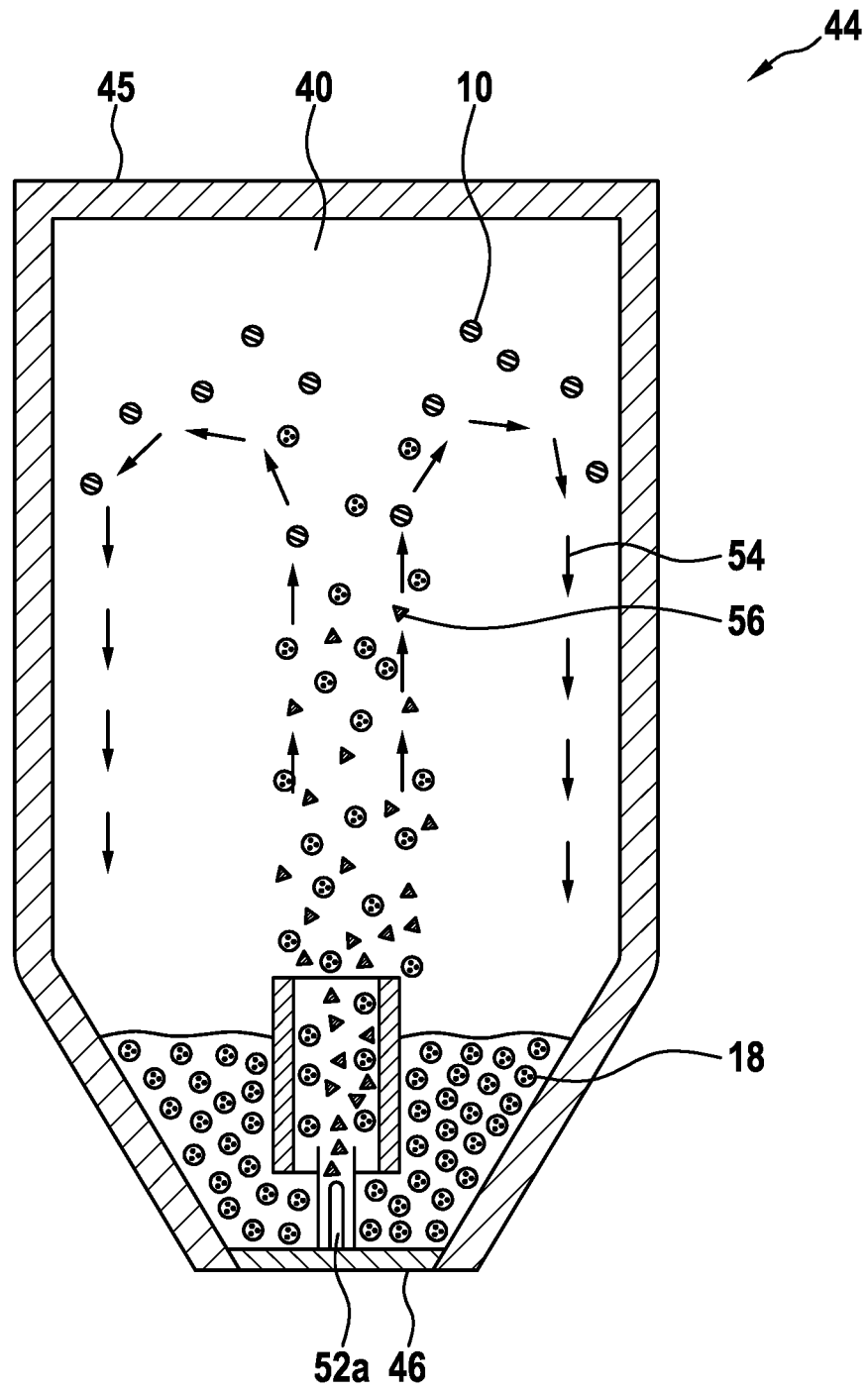


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/083486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/139</i> (2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107834019 A (SHENYANG GUOKE JINNENG NEW MAT CO LTD) 23 March 2018 (2018-03-23)	8-10,12
Y	paragraphs [0039], [0066] - [0070]	11
Y	CN 108232111 A (QINGTAO KUNSHAN ENERGY DEV CO LTD) 29 June 2018 (2018-06-29) paragraph [0037]	11
X,P	US 2019036103 A1 (PIERCE NEAL [US] ET AL) 31 January 2019 (2019-01-31) abstract; figure 5 paragraphs [0070] - [0072]	1,2,6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 07 February 2020		Date of mailing of the international search report 20 February 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Gregori, Giuliano Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/EP2019/083486

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107834019	A	23 March 2018	NONE			
CN	108232111	A	29 June 2018	NONE			
US	2019036103	A1	31 January 2019	CN	109326765	A	12 February 2019
				EP	3439075	A1	06 February 2019
				JP	2019050186	A	28 March 2019
				KR	20190013664	A	11 February 2019
				US	2019036103	A1	31 January 2019

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/083486

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01M4/62 H01M4/139 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01M		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 107 834 019 A (SHENYANG GUOKE JINNENG NEW MAT CO LTD) 23. März 2018 (2018-03-23)	8-10,12
Y	Absätze [0039], [0066] - [0070]	11
Y	----- CN 108 232 111 A (QINGTAO KUNSHAN ENERGY DEV CO LTD) 29. Juni 2018 (2018-06-29) Absatz [0037]	11
X,P	----- US 2019/036103 A1 (PIERCE NEAL [US] ET AL) 31. Januar 2019 (2019-01-31) Zusammenfassung; Abbildung 5 Absätze [0070] - [0072]	1,2,6

<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist	
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden	
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist	
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
7. Februar 2020	20/02/2020	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Gregori, Giuliano	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/083486

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 107834019	A	23-03-2018	KEINE

CN 108232111	A	29-06-2018	KEINE

US 2019036103	A1	31-01-2019	CN 109326765 A 12-02-2019
			EP 3439075 A1 06-02-2019
			JP 2019050186 A 28-03-2019
			KR 20190013664 A 11-02-2019
			US 2019036103 A1 31-01-2019
