(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
6. Mai 2010 (06.05.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/049035 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 10/44 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/006647

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. September 2009 (14.09.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 053 407.2
27. Oktober 2008 (27.10.2008) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **IMP GMBH** [DE/DE]; Tal 34, 80331 München (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **HEMPEL, Jörg, Raimund** [DE/DE]; Wilhelmstr. 9/1, 72574 Bad Urach (DE).

(74) Anwalt: **BEETZ & PARTNER**; Steinsdorfstrasse 10, 80538 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CONDITIONING ION CELLS AND ION CELLS CONDITIONED ACCORDING TO SAID METHOD IN A DEVICE FOR GENERATING ELECTRIC ENERGY

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUM KONDITIONIEREN VON IONEN-ZELLEN UND MIT DIESEM VERFAHREN KONDITIONIERTE IONEN- ZELLEN IN EINER VORRICHTING ZUR ERZEUGUNG ELEKTRISCHER ENERGIE

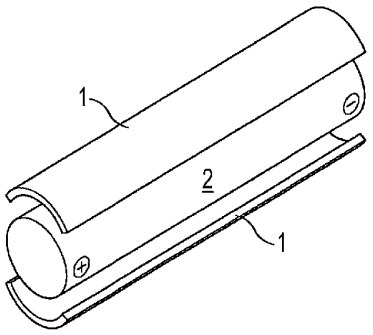

Fig. 1a

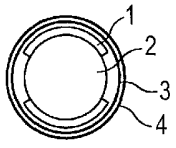

Fig. 1b

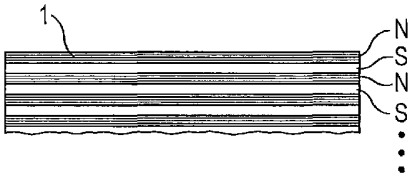

Fig. 1c

(57) Abstract: The invention relates to a method for conditioning ion cells comprising the following steps: (a) generation of a magnetic field in the vicinity of at least one ion cell; (b) charging of the ion cell or cells to a nominal capacity; and (c) short-circuiting of the ion cell or cells over a period in which no discernible heating occurs. The invention also relates to a device for generating electric energy comprising at least one ion cell (1) and means for generating a magnetic field in the vicinity of the ion cell or cells (1).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Konditionieren von Ionen-Zellen mit den Schritten: (a) Erzeugen eines Magnetfeldes am Ort der mindestens einen Ionen-Zelle; (b) Laden der mindestens einen Ionen-Zelle auf deren Nennkapazität; und (c) Kurzschließend der mindestens einen Ionen-Zelle über einen Zeitraum, in dem noch keine spürbare Erwärmung auftritt, sowie eine Vorrichtung zur Erzeugung elektrischer Energie mit mindestens einer Ionen-Zelle (1) und Mitteln zum Erzeugen eines Magnetfeldes am Ort der mindestens einen Ionen-Zelle (1).

WO 2010/049035 A1

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

VERFAHREN ZUM KONDITIONIEREN VON IONEN-ZELLEN UND MIT DIESEM VERFAHREN KONDITIONIERTE IONEN- ZELLEN IN EINER VORRICHTING ZUR ERZEUGUNG ELEKTRISCHER ENERGIE

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Konditionieren von Ionen-Zellen sowie mit diesem Verfahren konditionierte Ionen-Zellen, insbesondere Lithium-Ionen-Akkumulatoren in einer Vorrichtung zur Erzeugung elektrischer Energie.

Unter allen derzeit bekannten Ionen-Zellen sind in letzter Zeit insbesondere Lithium-Ionen-Akkumulatoren in das Zentrum des Interesses gerückt. Lithium-Ionen-Akkumulatoren, oder kurz Lithium-Ionen-Akkus, auch LiIon-Akkus genannt, zeichnen sich durch ihre hohe Energiedichte aus, die mit mehreren 1000 Wh/kg höher ist als bei allen anderen Akkumulatoren. Darüber hinaus ist der Lithium-Ionen-Akku thermisch stabil, hat eine konstante Ausgangsspannung über den gesamten Entladezeitraum, eine lange Lebensdauer und kennt keinen (umstritten) Memory-Effekt.

Ein Lithium-Ionen-Akku erzeugt eine elektromotorische Kraft durch die Verschiebung von Lithium-Ionen.

Beim Ladevorgang wandern positiv geladene Lithium-Ionen durch einen Elektrolyten hindurch von der Kathode zwischen die Grafitebenen (nC) der Anode (Interkalation), während der Ladestrom die Elektronen über den äußeren Stromkreis liefert. Die Ionen bilden mit dem Kohlenstoff eine Interkalationsverbindung ($Li_{xn}C$). Beim Entladen wandern die Lithium-Ionen zurück in das Metalloxyd und die

Elektronen können über den äußeren Stromkreis zur Kathode fließen.

Wesentlich für das Funktionieren der Interkalation ist die Ausbildung einer schützenden Deckschicht auf der negativen Elektrode, die für die kleinen Lithiumplus-Ionen permeabel, für Lösungsmittelmoleküle jedoch undurchlässig ist. Ist die Deckschicht ungenügend ausgebildet, kommt es zur Interkalation von Lithium+-Ionen mitsamt den Lösungsmittelmolekülen, wodurch die Graphitelektrode irreversibel zerstört wird. Die schützende Deckschicht besteht bei gängigen Lithium-Ionen-Akkus aus Graphit, welches auch aktives Material der negativen Elektrode (Anode) genannt wird. (Siehe dazu auch: http://www.ac.uni-kiel.de/bensch/forschungsgebiete/interkalationschemie)

Durch Tiefentladung kann die schützende Deckschicht aus aktivem Material deaktiviert (entformiert) werden. Auch durch Überladung kann das aktive Material ebenfalls verringert werden und zwar durch Zerstörung (z.B. Korrosion), Vergiftung (z.B. Sulfatierung), Passivierung (z.B. Memory-Effekt), Kurzschluss (z.B. Dendritenbildung), Elektrolytzersetzung (z.B. Austrocknung) und dergleichen.

Bei den gängigen Lithium-Ionen-Akkus ist daher sorgfältig darauf zu achten, dass keine Betriebszustände, wie Tiefentladung oder Überladung, Überhitzung und dergleichen auftreten, die einen negativen Einfluss auf die Kapazität des Lithium-Ionen-Akkus haben können. Die Kapazität eines Lithium-Ionen-Akkus ist für jeden einzelnen Akku individuell abhängig von Vorbedingungen wie Alter, Temperatur und dergleichen sowie dessen Konditionierung.

Unter Konditionierung versteht man in diesem Zusammenhang ein bestimmtes Vorgehen beim ursprünglichen Laden und Entladen des

Lithium-Ionen-Akkus, wodurch sich dessen erreichbare Kapazität in erheblichem Maße positiv beeinflussen lässt.

So werden beispielsweise Lithium-Ionen-Akkus nach ihrer Herstellung erstmalig mit einer geringen Stromstärke bis zum Erreichen der Mindestspannung geladen, die der Tiefentladungsspannung entspricht. Dann werden sie ab der Tiefentladungsspannung mit einem konstanten Strom bis zum Erreichen der Nennspannung geladen. Danach werden sie mit einer konstanten Spannung weiter geladen bis der Ladestrom einen bestimmten Schwellenwert unterschreitet, beispielsweise 3 % des Anfangsstroms oder das Laden wird beendet wenn der Ladestrom nicht mehr weiter absinkt.

Beim Entladen eines Lithium-Ionen-Akkus soll nach den meisten Herstellerangaben eine Entladung nicht unter eine Entladeschlussspannung erfolgen, die etwa 20 % bis 25 % unter der Nennspannung liegt, um die Lebensdauer des Lithium-Ionen-Akkus nicht zu verkürzen bzw. dessen Kapazität nicht unnötig zu verringern.

Die oben beschriebene Konditionierung von Lithium-Ionen-Akkus dient somit dem Erzielen und Erhalten einer hohen Ladekapazität sowie der Pflege des Lithium-Ionen-Akkus, um dessen Lebensdauer zu erhöhen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Konditionieren von Ionen-Zellen sowie eine Vorrichtung zur Erzeugung elektrischer Energie, die mit diesem Verfahren konditionierte Ionen-Zellen aufweist, anzugeben, die zu einer nennenswerten Steigerung der Effizienz der Ionen-Zellen bzw. der Vorrichtung führen.

Diese Aufgabe wir mit den Merkmalen der Ansprüche 1 und 14 gelöst.

In den Unteransprüchen sind Merkmale bevorzugter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gekennzeichnet.

Die in einem Lithium-Ionen-Akku auftretende Interkalationsreaktion, d.h. die reversible Einlagung von Lithium-Ionen in eine feste Wirtsmatrix modifiziert die elektronischen und magnetischen Eigenschaften des Gesamtsystems.

So können beispielsweise ausgeprägte antiferromagnetische Wechselwirkungen innerhalb der Wirtsverbindung, d.h. z.B. innerhalb des Graphits durch einen zunehmenden Lithium-Gehalt abgeschwächt werden bis in dem voll interkalierten Material schließlich ferromagnetische Austauschwechselwirkungen dominieren.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass das Anbringen eines Magnetfelds an eine derartige Ionen-Zelle zu Wechselwirkungen führt, die bei entsprechender Konditionierung der so modifizierten Ionen-Zellen zu einer erheblichen Effizienzsteigerung der Ionen-Zellen führt.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand der Erläuterung von Ausführungsbeispielen und Vergleichsversuchen mit Bezug auf die Zeichnung näher erläutert. Darin zeigen:

Fig. 1 eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Ionen-Zellen-Anordnung (1a), im Querschnitt (1b) und eine Draufsicht auf den verwendeten Magnetstreifen (1c);

Fig. 2 schematisch die Verschaltung einer Ionen-Zelle mit anzubringendem Magnetstreifen mit einem Labornetzgerät;

Fig. 3 eine Tabelle mit Vergleichsergebnissen von Messungen beim herkömmlichen Lithium-Ionen-Zellen und erfindungsgemäß präparierter Ionen-Zellen;

Fig. 4 Strom- und Spannungsverlauf bei Test Nr. 1;

Fig. 5 Strom- und Spannungsverlauf bei Test Nr. 2;

Fig. 6 Strom- und Spannungsverlauf bei Test Nr. 3;

Fig. 7 Strom- und Spannungsverlauf bei Test Nr. 4;

Fig. 8 Strom- und Spannungsverlauf bei Test Nr. 5;

Fig. 9 Strom- und Spannungsverlauf bei Test Nr. 6;

Fig. 10 Strom- und Spannungsverlauf bei Test Nr. 7;

und

Fig. 11 Strom- und Spannungsverlauf bei Test Nr. 8.

Die Figuren 1a bis 1c zeigen eine Explosionsansicht (Fig. 1a), einen Querschnitt (Fig. 1b) der erfindungsgemäßen Ionen-Zellenanordnung sowie eine Draufsicht auf den verwendeten Manetstreifen 1.

Ein handelsüblicher Lithium-Ionen-Akku 2, hier vom Typ SAMSUNG SF US 18650 GR mit einer Nennspannung von 3,7 V wird bestückt

mit zwei Magnetstreifen 1. Die Magnetstreifen vom Typ 3M 300LSE, Dauermagnetband MG01317 Plastinorm sind auf die Länge des Akkus 2 zugeschnitten und sich diametral gegenüberliegend parallel zur Längsachse des Akkus auf dem Akkumantel angebracht. Wie Fig. 1c zeigt, weisen die Magnetstreifen 1 eine sich abwechselnde Polung auf, die sich jeweils parallel zur Längserstreckung des Magnetstreifens erstreckt. Der verwendete Akku weist keine Schutzschaltung auf.

Wie der in Fig. 1b dargestellt Querschnitt zeigt wird der Akku 2 zusammen mit den Magnetstreifen 1 von einer dielektrischen Folie 3 umhüllt, auf der gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine Aluminiumfolie angebracht ist, die den Zylindermantel des Akkus vollständig einhüllt.

Der hier gezeigte Lithium-Ionen-Akku ist gewickelt, ähnlich einem Elko-Kondensator. Da es beim Aufwickeln möglicherweise zu unterschiedlichen Dicken der sich zwischen den Elektroden befindenden Elektrolytschicht kommen kann ist es denkbar, dass nicht jeder Anbringungsort auf dem Zylindermantel für die Magnetstreifen den gleichen Effekt zeigt. Es wurde beobachtet, dass das Anbringen eines Magnetstreifens auf dem Akku zu einem geringfügigen Spannungsanstieg am Lithium-Ionen-Akku führt. Dieser Spannungsanstieg war jedoch bei den durchgeführten Versuchen bei einigen Lithium-Ionen-Akkus je nach Anbringungsort des Magnetstreifens etwas unterschiedlich.

Fig. 2 zeigt einen Versuchsaufbau mit dem der optimale Anbringungsort des Magnetstreifens festgestellt wurde. Dazu wurde ein Labornetzgerät mit variablem Innenwiderstand und separat einstellbarer Spannung sowie begrenzbarem Strom an die Pole des Lithium-Ionen-Akkus angeschlossen und so eingestellt, dass ein zusätzlich in den Kreis integriertes Strommessgerät keinen Stromfluss zeigte. Das

heißt, die vom Labornetzgerät bereitgestellte Spannung entsprach genau der Ausgangsspannung des Lithium-Ionen-Akkus. Anschließend wurde eine Magnetstreifen auf der Zylindermantelfläche des Akkus angeordnet und auf dieser zirkulär verschoben. Dabei zeigte sich, dass sich durch die Annäherung des Magnetstreifens bereits am Akku eine etwas höhere Ausgangsspannung eingestellt hat und über das Ampermeter 6 ein geringer Strom von einem Milliamper in das Netzgerät zurückfloss. Beim zirkulären Verschieben des Magnetstreifens zeigte sich, dass nicht jede radiale Position des Magnetstreifens zu dem gleichen Rückflussstrom führt. Der Magnetstreifen wurde schließlich an der Stelle auf dem Zylindermantel des Akkus belassen, an dem der ins Netzgerät zurückfließende Strom am größten war. Anschließend wurde ein zweiter Magnetstreifen auf der diametral gegenüberliegenden Seite des Zylindermantels des Akkus angebracht. Durch diese Maßnahme konnte, wie im Folgenden noch näher zu erörtern sein wird, die Effizienz der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Erzeugung elektrischer Energie weiter gesteigert werden.

Im Folgenden wird ein Versuch geschildert, bei dem eine Reihenschaltung von sechs wie oben stehend beschrieben präparierten Lithium-Ionen-Akkus zuerst einer Konditionierung unterworfen wurden, die im Folgenden näher erläutert wird und anschließend wurden Lade- und Entladeversuche mit diesem Aufbau angestellt und mit einer Reihenschaltung von sechs identischen, handelsüblichen Lithium-Ionen-Akkus verglichen.

Zur Konditionierung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Erzeugung elektrischer Energie werden die darin enthaltenen, mit Magnetstreifen bestückten Ionen-Zellen bzw. die einzige Ionen-Zelle in einem ersten Schritt auf deren Nennkapazität aufgeladen. Dies kann nach einem üblichen Verfahren, wie eingangs beschrieben, erfolgen. Anschließend werden die Ionen-Zellen bzw. wird die Ionen-

Zelle über einen kurzen Zeitraum kurzgeschlossen, in dem noch keine spürbare Erwärmung der Zelle auftritt. Es hat sich herausgestellt, dass dieser Zeitraum fünf Sekunden nicht überschreiten sollte, vorzugsweise erfolgt der Kurzschluss über zwei Sekunden. Eine starke Erwärmung der Ionen-Zelle, d.h. über mehr als wenige Grad C°, ist unbedingt zu vermeiden, da dies auf irreversible Zerstörungsprozesse innerhalb der Zelle hindeutet.

Eine auf diese Weise konditionierte Ionen-Zelle, insbesondere ein Lithium-Ionen-Akkumulator zeigt bereits eine höhere Effizienz, d.h. eine gegenüber einer herkömmlichen nicht konditionierten Ionen-Zelle erhöhte Ladungs- und Energieabgabe. Dieser Effekt kann weiter gesteigert werden, wenn folgende Konditionierungsschritte auf das Kurzschließen folgen. Es folgt eine weitere Aufladung mit einem Ladestrom zwischen 10 mA bis max. 400 mA bis an den Polen der Zelle eine Spannung anliegt, die etwa 10 % über der Nennspannung der Zelle liegt und der Ladestrom auf unter 10 mA gesunken ist. Anschließend wird die Ionen-Zelle mit einem Strom von 80 mA bis max. 600 mA kontrolliert entladen, bis ein abrupter Spannungs- und Entladestromabfall beobachtet wird. Anschließend wird der oben geschilderte Ladevorgang wiederholt und die Ionen-Zelle erneut kontrolliert entladen, bis ein beschleunigter Spannungsabfall beobachtet wird.

Eine solche Konditionierung wurde an Lithium-Ionen-Akkus vorgenommen vom Typ SAMSUNG SF US 18650 GR, wobei die Aufladung mit einem Ladestrom von 80 mA erfolgte, bis an den Polen der Zelle eine Spannung von 4 V anlag (Nennspannung der Zelle 3,7 V) und der Ladestrom auf 10 mA gesunken war. Dann wurde die Lithium-Ionen-Zelle mit einem Strom von 160 mA entladen bis die Spannung an den Polen der Zelle auf 2,5 V abgesunken war. Nach erneuten

Aufladen, wie oben beschrieben, wurde die Lithium-Ionen-Zelle bis auf eine Spannung von 2,95 V entladen.

Sechs solcher Lithium-Ionen-Akkus, nach der oben beschriebenen Methode konditioniert, wurden in Reihe geschaltet. Jeder Akku war hier mit Bezug auf Fig. 1 beschrieben mit zwei Magnetstreifen versehen und unter Zwischenlegung einer isolierenden Folie mit einer Aluminiumfolie umhüllt.

Zu Vergleichszwecken wurde eine Serienschaltung aus sechs handelsüblichen Lithium-Ionen-Akkus gleichen Bautyps erstellt. Dieser Satz Lithium-Ionen-Akkus wird im Folgenden LITH 1 benannt, wohingegen der modifizierte und konditionierte Satz LITH 2 benannt wird.

Die im Folgenden an diesen Akkusätzen ausgeführten Messungen tätigte ein von der Industrie- und Handelskammer Region Stuttgart öffentlich bestellter und vereidigter Sachverständiger für EMV in seinen Räumen.

Fig. 3 zeigt eine Zusammenfassung der Messergebnisse. Die Figuren 4 bis 10 zeigen die einzelnen jeweils aufgenommenen Messkurven des Spannungs- und Stromverlaufs.

In Test Nr. 1 und Test Nr. 2 wurden die Akkusätze LITH 1 und LITH 2 jeweils entladen bis an ihren Polen eine Spannung von 20 V anlag. Die Nennspannung der verwendeten Akkus beträgt nach Herstellerangaben jeweils 3,7 V. Eine Reihenschaltung von 6 Akkus ergibt somit eine Nennspannung der Anordnung von 22,2 V. Wie Fig. 5 zeigt hatte der Akkusatz LITH 1 am Anfang des Entladevorgangs eine Spannung von 22,58 V wohingegen der Akkusatz LITH 2 eine deutlich höhere Anfangsspannung von 24,03 V aufwies. Die entnommene

Ladungsmenge, die sich beim Entladen bis auf eine Entspannung von 20 V jeweils ergibt und die entsprechende Energie ist für die beiden Akkusätze in der Tabelle in Fig. 3 wiedergegeben. Man erkennt bereits, dass dem modifizierten Akkusatz LITH 2 eine wesentlich höhere Ladungsmenge entnommen wurde, nämlich 464 mAh gegenüber 264 mAh bei LITH 1.

Anschließend wurden die Akkusätze LITH 1 und LITH 2 in den Tests 3 und 4 wieder aufgeladen. Die Ausgangsspannung vor dem Laden von LITH 1 lag bei 20,46 V, die sich nach dem Entfernen der Last nach dem Entladen von selbst einstellt. LITH 1 sowie LITH 2 wurden über eine Zeitspanne von etwa 39 min. kontinuierlich mit einem Strom von 400 mA geladen, wobei sich am Ende des Ladevorgangs bei LITH 1 eine Schlussspannung von 22,8 V einstellte. Innerhalb dieses Zeitraums wurde dem Akkusatz LITH 1 elektrische Energie in Höhe von 5,69 Wh zugeführt. Bei LITH 2 lag die Ausgangsspannung, welche sich von selbst einstellt, bereits bei 22,8 V. Während des etwa 39 min. andauernden kontinuierlichen Ladens wurde LITH 2 elektrische Energie in der Höhe von 4,24 Wh zugeführt, wobei die Schlussspannung bei 23,68 V lag.

Anschließend wurden die Akkusätze LITH 1 und LITH 2 in den Tests Nr. 5 und 6 wiederum bis auf eine Entladeschlussspannung von 20 V entladen. Die Ausgangsspannung von LITH 1 lag bei 22, 27 V und die entsprechende Ausgangsspannung von LITH 2 bei 22,18 V. Bis zur Entladeschlussspannung von 20 V wurde LITH 1 elektrische Energie in Höhe von 5,24 Wh und LITH 2 elektrische Energie in Höhe von 4,64 Wh entnommen.

Auffällig an diesen Messungen ist, dass bei dem modifizierten Akkusatz LITH 2 eine deutlich höhere Ladungsmenge (438,6 mAh) als bei dem Akkusatz LITH 1 (245,3 mAh) entnommen wurde.

Auch ist die entnommene elektrische Energie in Höhe von 4,67 Wh beim Entladen von LITH 2 um mehr als 10 % größer als die beim Laden zugeführte elektrische Energie in Höhe von 4,24 Wh.

In den Tests 7 und 8 wurden in einem erneuten Ladevorgang ausgehend von einer Ausgangsspannung von 21,47 V bei LITH 1 und 22,49 V bei LITH 2 erneut elektrische Ladung und somit elektrische Energie zugeführt. Die Energiezufuhr betrug 4,05 Wh bei LITH 1 und 4, 26 Wh bei LITH 2.

Bei erneutem Entladen (Tests 9 und 10) lag die Energieentnahme bei dem Akkusatz LITH 1 bei 3,84 Wh und bei dem Akkusatz LITH 2 bei 4,44 Wh.

Auch bei diesem Test ergibt sich für LITH 2 eine positive Energiebilanz (geladen 4,26 Wh, entladen 4,44 Wh), wohingegen sich der Akkusatz LITH 1 „normal" verhielt (geladen 4,05 Wh, entladen 3,84 Wh).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei den wiederholt vorgenommenen Lade- und Entladevorgängen sich bei den erfindungsgemäß modifizierten Lithium-Ionen-Akkusätzen, die mit Magnetstreifen bestückt waren und auf die oben geschilderte Art konditioniert wurden, sich eine deutlich bessere Energieentnahmebilanz einstellt, als dies bei konventionellen Lithium-Ionen-Akkus gleicher Bauart, wie sie bei den modifizierten Akkusätzen verwendet wurden, einstellte.

Worauf die Effizienzsteigerung der modifizierten Lithium-Ionen-Akkus letztlich beruht ist derzeit nicht vollständig geklärt. Es steht zu vermuten, dass die an die Lithium-Ionen-Akkus angelegten Magnetfelder

einen Einfluss auf den Interkalationsprozess innerhalb des Elektrolyten des Akkus haben. Mit zunehmenden Einbau von Lithium-Ionen in das Wirtsgitter des Elektrolyten zeigt dieses System zunehmende ferromagnetische Wechselwirkungen, die durch das von außen angelegte Magnetfeld beeinflusst werden können.

Es wird vermutet, dass die spezielle Konditionierung mit Permanentmagneten versehenen Lithium-Ionen-Akkus zu einer Steigerung der Beweglichkeit der Lithium-Ionen führen kann, so dass die durch die magnetischen Wechselwirkungen auftretenden Effekte verstärkt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Konditionieren von Ionen-Zellen mit den Schritten:
   (a) Erzeugen eines Magnetfeldes am Ort der mindestens einen Ionen-Zelle;
   (b) Laden der mindestens einen Ionen-Zelle auf deren Nennkapazität; und
   (c) Kurzschließend der mindestens einen Ionen-Zelle über einen Zeitraum, in dem noch keine spürbare Erwärmung auftritt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kurzschließen über einen Zeitraum von weniger als 5 Sekunden, vorzugsweise weniger als 2 Sekunden erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
   dadurch gekennzeichnet, dass
   die Ionen-Zelle(n) positiv geladene Ionen der Metalle Li, Na, Mg, Pd, Al, Zn, Cd, Pb oder von Verbindungen dieser Metalle aufweist bzw. aufweisen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
   dadurch gekennzeichnet, dass
   die Ionen-Zelle ein Lithium-Ionen-Akkumulator ist, dessen positive Elektrode Ionen der Verbindungen $LiCoO_2$; $LiNiO_2$; $LiNi_{1-x}Co_xO_2$; $LiNi_{0,85}Co_{0,1}Al_{0.05}O_2$; $LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O_2$; $LiMn_2O_4$ Spinell oder
   $LiFePO_4$ aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
   dadurch gekennzeichnet, dass

das Magnetfeld durch mindestens einen Permanentmagneten erzeugt wird, der an der Ionen-Zelle angebracht ist.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionen-Zelle zylinderförmig ist und zwei streifenförmige Permanentmagneten auf dem Zellenmantel parallel zur Zellenachse und sich diametral gegenüberliegend angeordnet sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Zellengehäuse die Form eines Quaders aufweist und mindestens zwei streifenförmige Permanentmagneten auf gegenüberliegenden Seiten des Quaders angebracht sind.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionen-Zellen und gegebenenfalls die daran angebrachten Permanentmagneten mit einer dielektrischen Folie umgeben sind, auf der eine Metallfolie angebracht ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallfolie eine Aluminiumfolie ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionen-Zelle ein Lithium-Ionen-Akkumulator ist und ferner folgende Schritte aufweist:
    (d) nach dem Kurzschließen (c) eine weitere Aufladung mit einem Ladestrom von mindestens 10 mA bis maximal 400 mA erfolgt, bis an den Polen der Zelle eine Spannung anliegt, die

etwa 10 % über der Nennspannung liegt und der Ladestrom auf unter 10 mA gesunken ist;

(e) die Ionen-Zelle mit einem Strom von 80 mA bis maximal 600 mA kontrolliert entladen wird, bis ein abrupter Spannungs- und Entladestromabfall beobachtet wird; und

(f) Schritt (d) wiederholt wird und anschließend

(g) die Ionen-Zelle wiederum kontrolliert entladen wird, bis ein beschleunigter Spannungsabfall beobachtet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionen-Zelle eine Lithium-Ionen-Zelle ist und in Schritt (d) die Aufladung mit einem Ladestrom von 80 mA erfolgt, bis eine Spannung an den Polen der Zelle von 4 V anliegt und der Ladestrom auf 10 mA gesunken ist, die Ionen-Zelle mit einem Strom von 160 mA kontrolliert entladen wird bis die Spannung der Ionen-Zelle auf 2,5 V abgesunken ist und in Schritt (g) die Ionen-Zelle bis auf eine Spannung von 2,95 V entladen wird.

12. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass:

- die Ionen-Zelle an ein Netzteil mit variablem Innenwiderstand und mit separat einstellbarer Spannung und begrenzbarem Strom angeschlossen ist und die Spannung des Netzteils so eingestellt wird, dass zwischen Netzteil und Ionen-Zelle kein Strom mehr fließt, und
- ein Magnetstreifen auf der Mantelfläche der Ionen-Zelle parallel zu seiner Längsachse solange verschoben wird, bis ein Strom maximal eingestellt ist, der von der Ionen-Zelle in das Netzteil zurückfließt.

13. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, dass

die Magnetstreifen im Wesentlichen die Länge der Ionen-Zelle haben und abwechselnd Nord- und Südpole parallel zur Längsachse der Magnetstreifen verlaufen.

14. Vorrichtung zur Erzeugung elektrischer Energie mit
mindestens einer Ionen-Zelle (1) und
Mitteln zum Erzeugen eines Magnetfeldes am Ort der mindestens einen Ionen-Zelle (1).

15. Vorrichtung nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Ionen-Zelle (1) ein Lithium-Ionen-Akkumulator ist.

16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Ionen-Zelle zylinderförmig oder quaderförmig ist und die Mittel zur Erzeugung eines Magnetfeldes mindestens einen Permanentmagnetstreifen aufweisen, der parallel zur Längsachse der Ionen-Zelle auf dem Zellenmantel angebracht ist.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, dass
zwei Magnetstreifen auf sich diametral gegenüberliegenden Seiten der Ionen-Zelle angeordnet sind.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Magnetstreifen im Wesentlichen die Länge der Ionen-Zelle in Richtung deren Längsachse haben und abwechselnd nebeneinander in Längsachsenrichtung verlaufende Nord- und Südpole aufweisen.

19. Vorrichtung nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Mittel zur Erzeugung eines Magnetfeldes einen Elektromagneten aufweisen.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Ionen-Zelle nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 konditioniert ist.

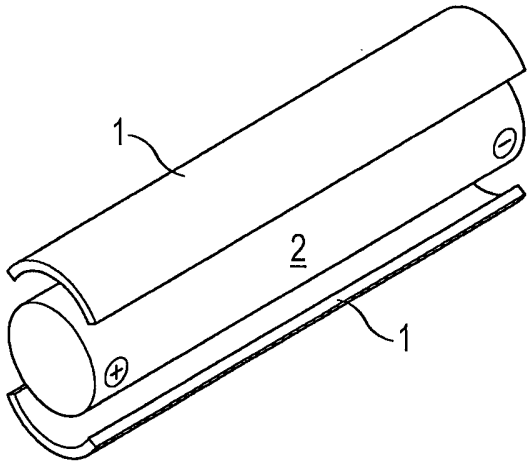

Fig. 1a

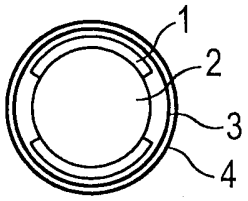

Fig. 1b

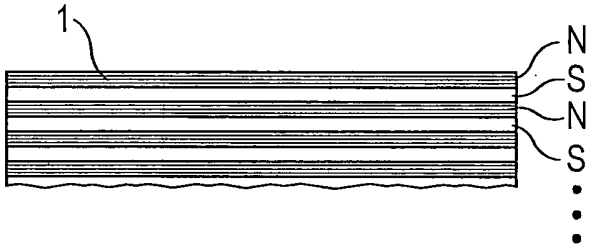

Fig. 1c

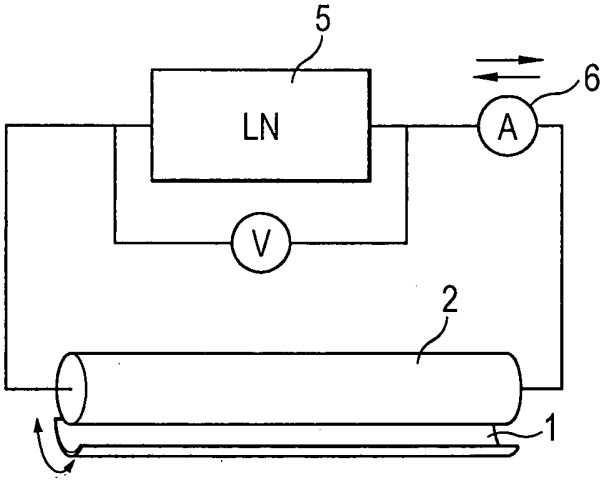

Fig. 2

Test-Nr.	Datum	von	bis	Dauer	Gerät	Vorgang	Strom		Schaltung	Lith1 Ladung mAh	Lith1 Energie Wh	Lith2 Ladung mAh	Lith2 Energie Wh
1	15.08.2008	13:08	15:45	02:37	Lith2	Entladen	500mA	bis 20V	Widerstand			-464.00	-10.10
2	15.08.2008	15:47	17:45	01:58	Lith1	Entladen	500mA	bis 20V	Widerstand	264.00	-5.71		
3	15.08.2008	17:48	18:27	00:39	Lith1	Laden	400mA	bis 22.8V		254.40	5.69		
4	15.08.2008	18:28	19:08	00:40	Lith2	Laden	400mA	gleiche Zeit wie Lith1				259.30	4.24
5	15.08.2008	19:14	19:46	00:32	Lith1	Entladen	500mA	bis 20V	Widerstand	-245.30	-5.24		
6	15.08.2008	19:47	20:45	00:58	Lith2	Entladen	500mA	bis 20V	Widerstand			-438.60	-4.67
7	16.08.2008	06:38	07:06	00:28	Lith1	Laden	400mA	bis 22.8V		179.80	4.05		
8	16.08.2008	07:10	07:38	00:28	Lith2	Laden	400mA	gleiche Zeit wie Lith1				183.20	4.26
9	16.08.2008	08:59	09:27	00:28	Lith2	Entladen C	500mA	bis 20V Spitzenwert	Relaisschaltung, schnelle Pulsfolge			-220.00	-4.44
10	16.08.2008	09:51	10:14	00:23	Lith1	Entladen C	500mA	bis 20V Spitzenwert	Relaisschaltung, schnelle Pulsfolge	-186.80	-3.84		

Fig. 3

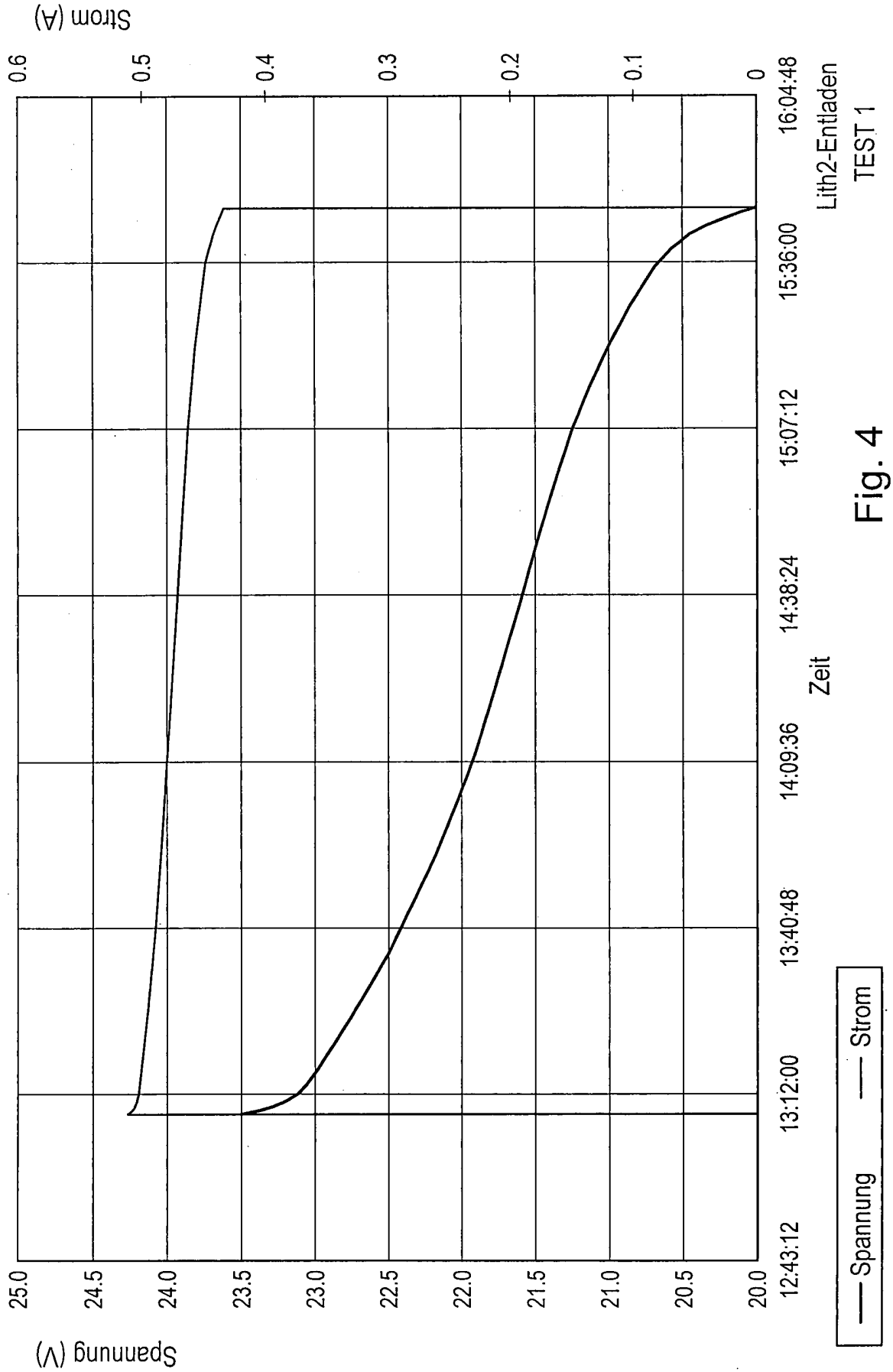
Strom (A)
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
Spannung (V)
25.0
24.5
24.0
23.5
23.0
22.5
22.0
21.5
21.0
20.5
20.0
12:43:12
13:12:00
13:40:48
14:09:36
14:38:24
15:07:12
15:36:00
16:04:48
Zeit
Lith2-Entladen
TEST 1
Spannung
Strom

Fig. 4

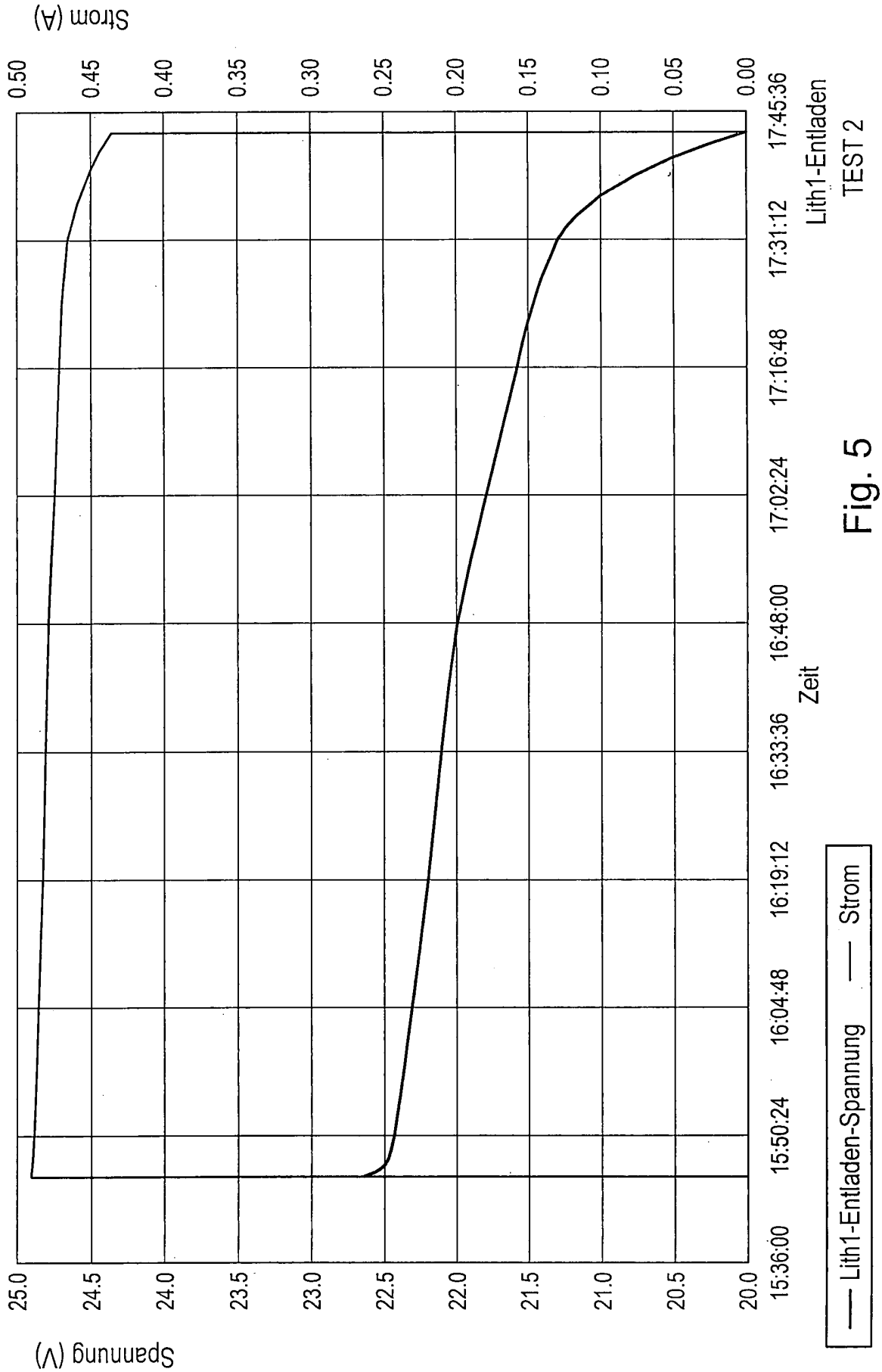
Strom (A)
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
Spannung (V)
25.0
24.5
24.0
23.5
23.0
22.5
22.0
21.5
21.0
20.5
20.0
15:36:00
15:50:24
16:04:48
16:19:12
16:33:36
16:48:00
17:02:24
17:16:48
17:31:12
17:45:36
Zeit
Lith1-Entladen
TEST 2
Lith1-Entladen-Spannung
Strom

Fig. 5

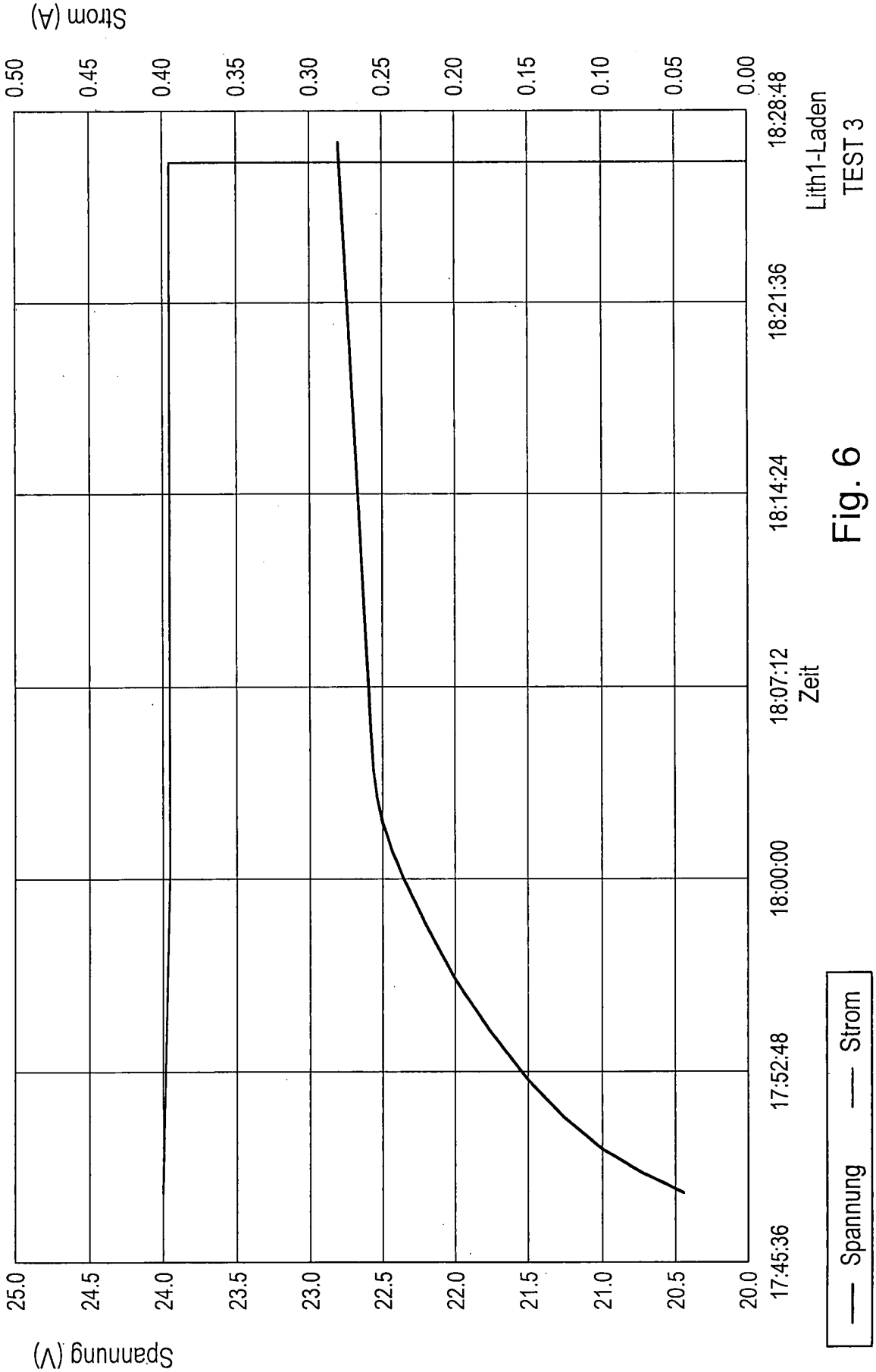
Strom (A)
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
Lith1-Laden
TEST 3
18:28:48
18:21:36
18:14:24
18:07:12
18:00:00
17:52:48
17:45:36
Zeit
Spannung (V)
25.0
24.5
24.0
23.5
23.0
22.5
22.0
21.5
21.0
20.5
20.0
Spannung
Strom

Fig. 6

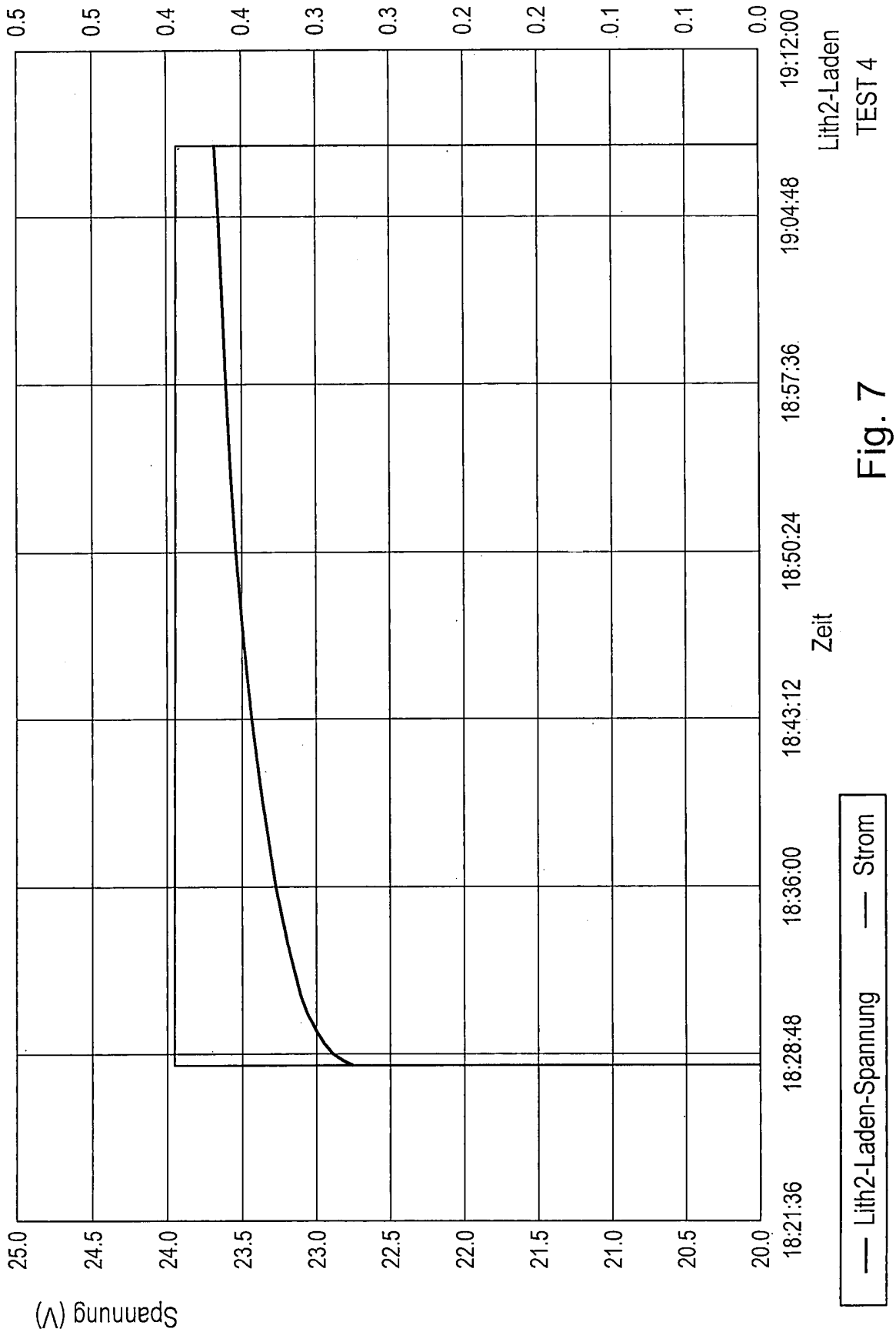
Strom (A)
0.5
0.5
0.4
0.4
0.3
0.3
0.2
0.2
0.1
0.1
0.0
19:12:00
19:04:48
18:57:36
18:50:24
18:43:12
18:36:00
18:28:48
18:21:36
Zeit
Lith2-Laden
TEST 4
Spannung (V)
25.0
24.5
24.0
23.5
23.0
22.5
22.0
21.5
21.0
20.5
20.0
Lith2-Laden-Spannung
Strom

Fig. 7

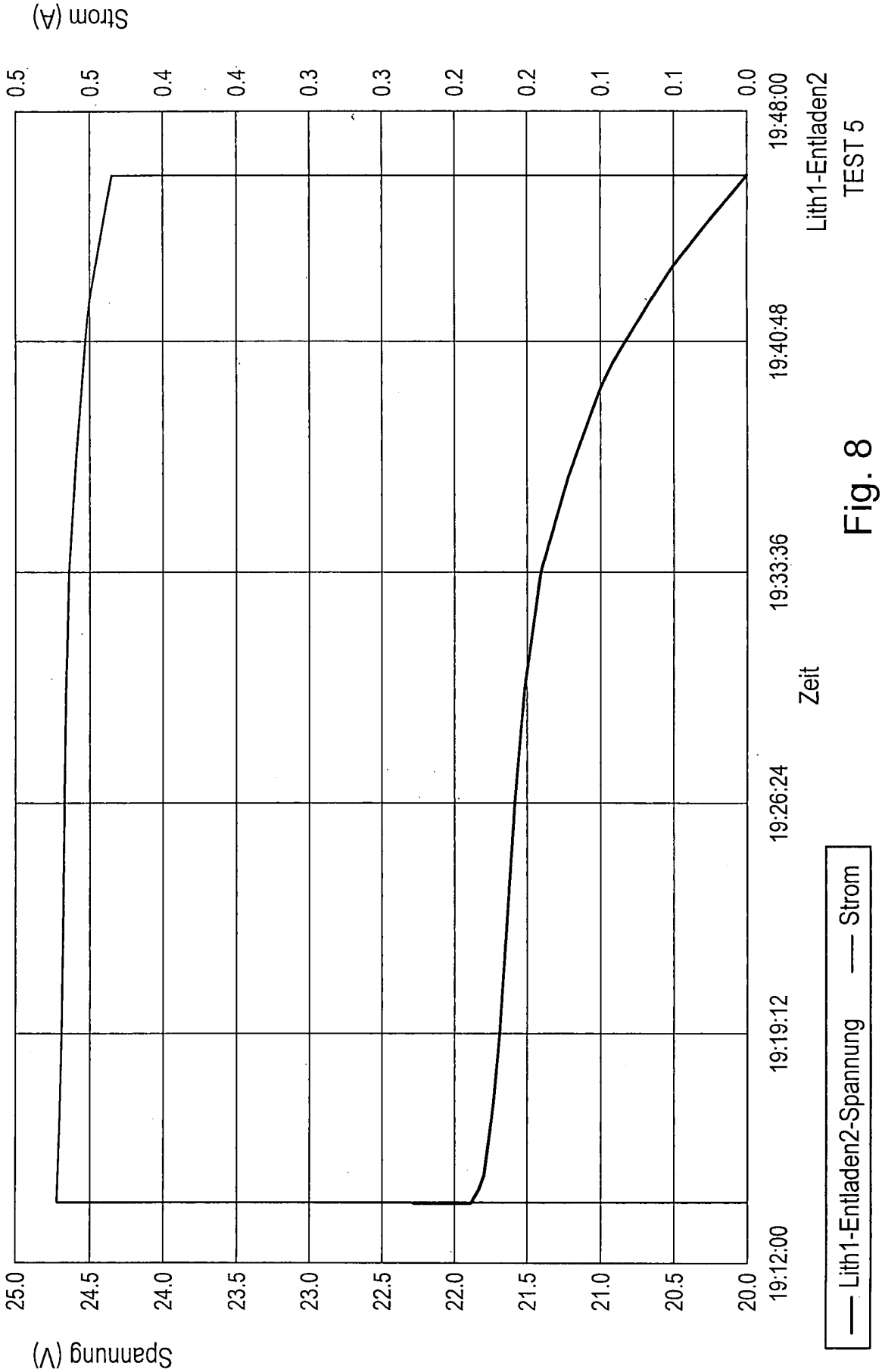
Strom (A)
0.5
0.5
0.4
0.4
0.3
0.3
0.2
0.2
0.1
0.1
0.0
19:48:00
Lith1-Entladen2
TEST 5
19:40:48
19:33:36
Zeit
19:26:24
19:19:12
19:12:00
25.0
24.5
24.0
23.5
23.0
22.5
22.0
21.5
21.0
20.5
20.0
Spannung (V)
Lith1-Entladen2-Spannung
Strom

Fig. 8

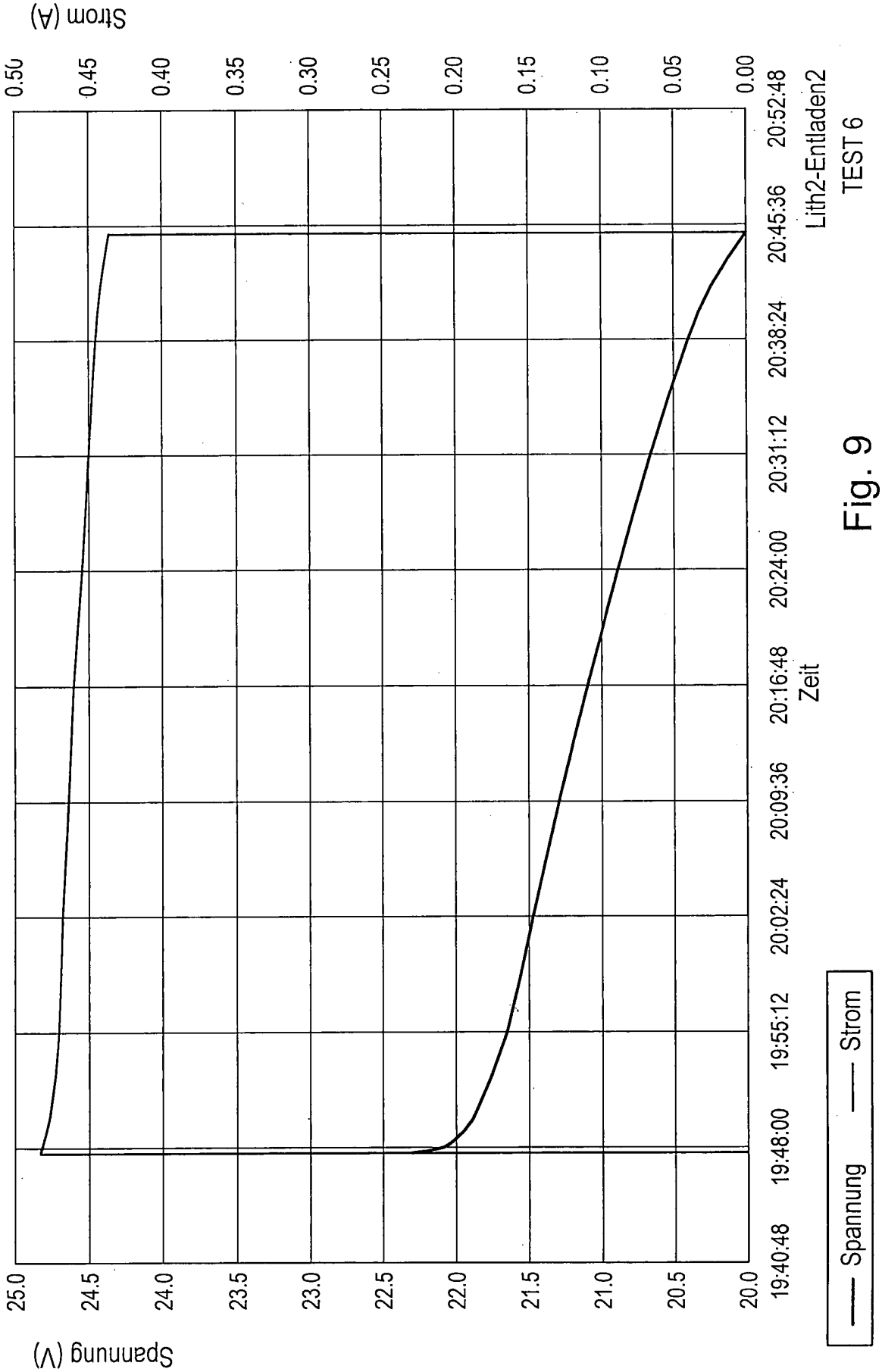
Strom (A)
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
20:52:48
20:45:36
20:38:24
20:31:12
20:24:00
20:16:48
20:09:36
20:02:24
19:55:12
19:48:00
19:40:48
Zeit
Lith2-Entladen2
TEST 6
Spannung (V)
25.0
24.5
24.0
23.5
23.0
22.5
22.0
21.5
21.0
20.5
20.0
Spannung
Strom

Fig. 9

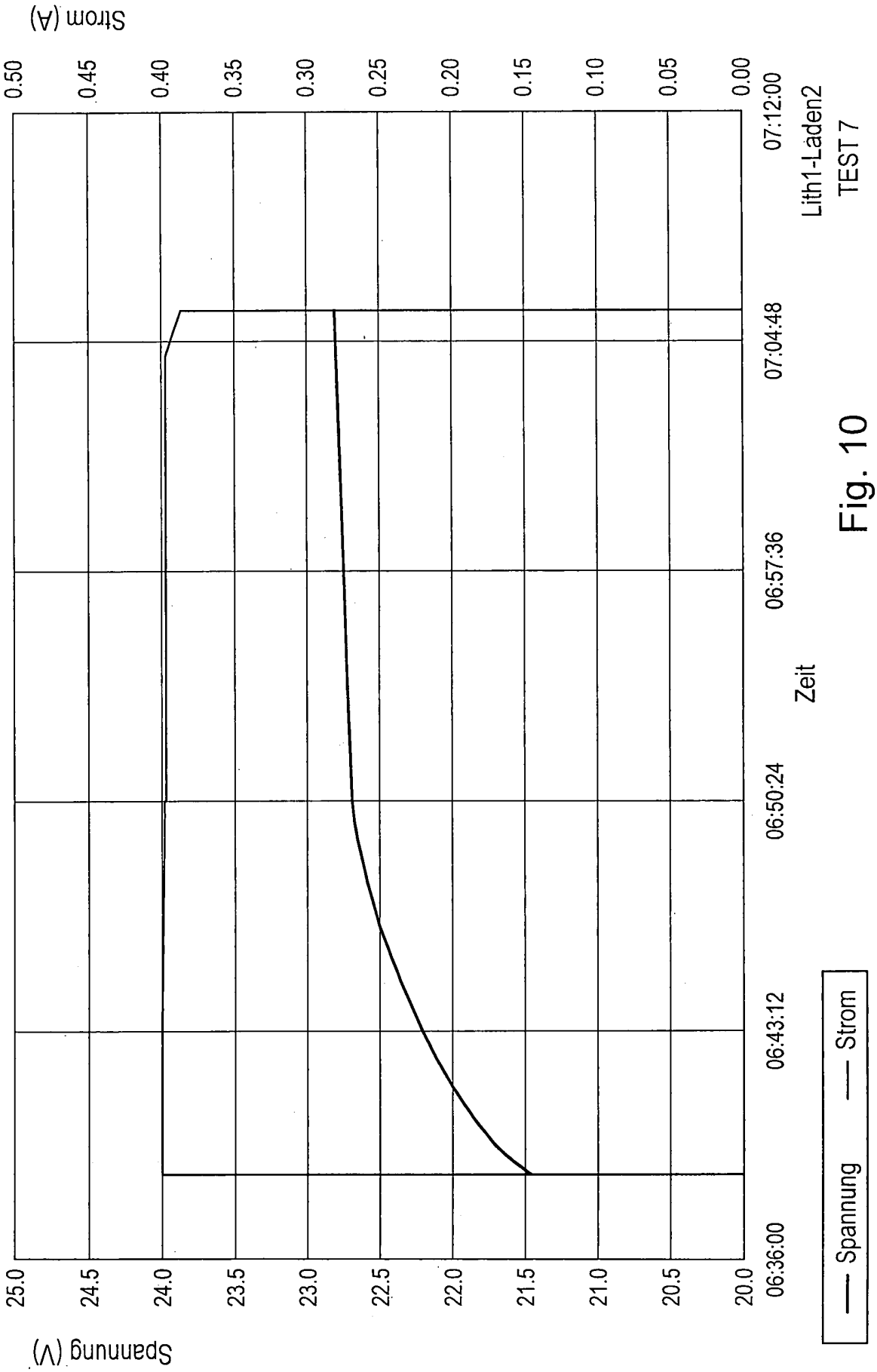
Strom (A)
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
07:12:00
Lith1-Laden2
TEST 7
07:04:48
06:57:36
06:50:24
Zeit
06:43:12
06:36:00
Spannung
Strom
Spannung (V)
25.0
24.5
24.0
23.5
23.0
22.5
22.0
21.5
21.0
20.5
20.0

Fig. 10

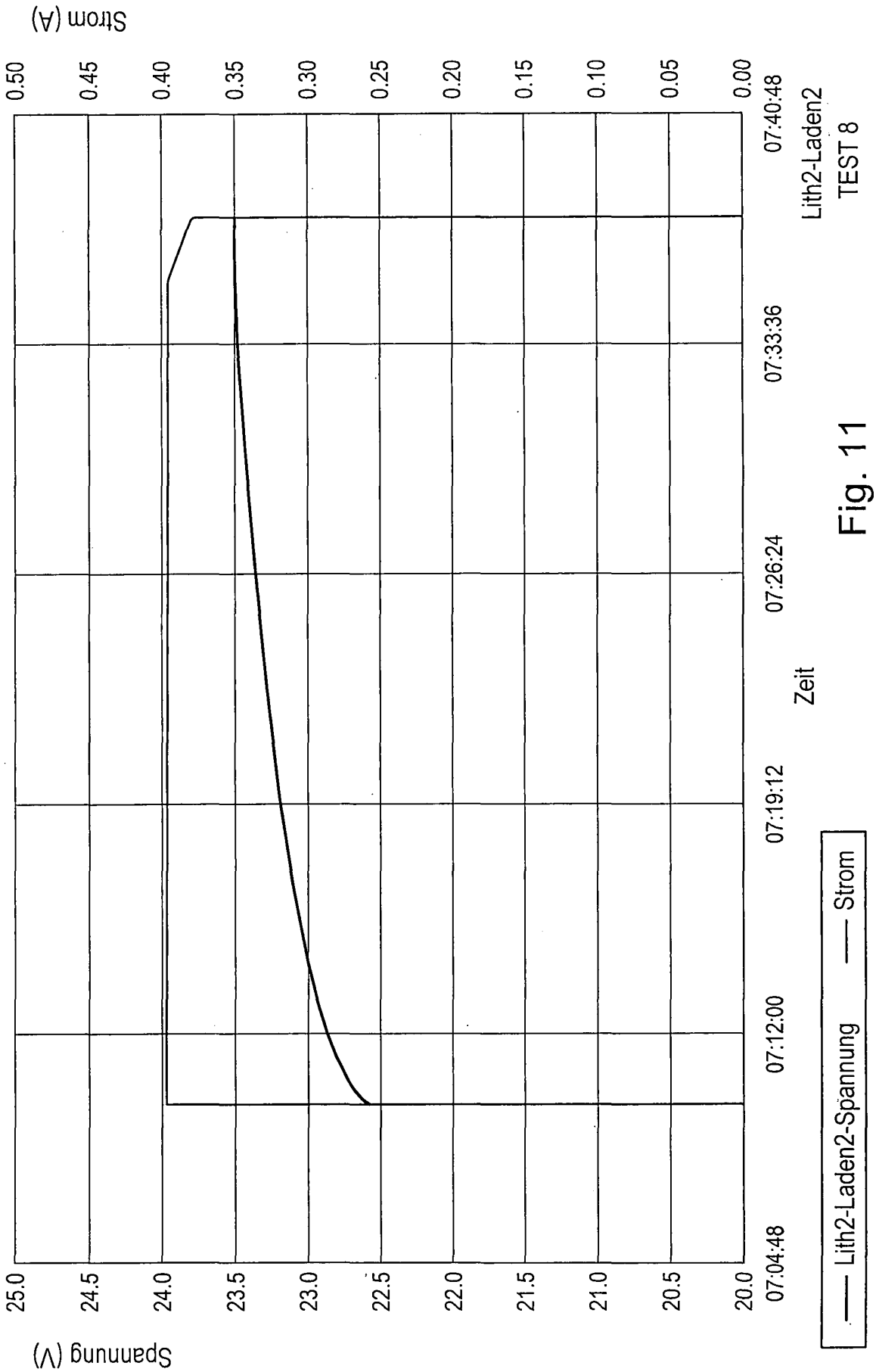
Strom (A)
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
Lith2-Laden2
TEST 8
07:40:48
07:33:36
07:26:24
07:19:12
07:12:00
07:04:48
Zeit
Spannung (V)
25.0
24.5
24.0
23.5
23.0
22.5
22.0
21.5
21.0
20.5
20.0
Lith2-Laden2-Spannung
Strom

Fig. 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/006647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M10/44 H01M10/052
ADD.

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 H02J

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 practical, 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	US 2007/218321 A1 (O'BRIEN ROBERT N [CA]) 20 September 2007 (2007-09-20) abstract figures 2,3 claim 1 paragraphs [0035] - [0040], [0061], [0062], [0068], [0094]	1-20
A	US 4 499 415 A (ITOH TADATSUGU [JP]) 12 February 1985 (1985-02-12) abstract figures 2,3 claim 1 column 1, lines 40-68 column 3, lines 25-28,36-41,48-49,29-34	1-13,20

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 March 2010	18/03/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kail, Maximilian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/006647

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 981 194 A2 (CANON KK [JP]) 23 February 2000 (2000-02-23) paragraphs [0007], [0011], [0013], [0030], [0033], [0034] figures 2d,e, 5	1-13,20
A	GB 2 306 762 A (TADIRAN LTD [IL]) 7 May 1997 (1997-05-07) page 11, line 24 - page 12, line 5	1-13,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/006647

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007218321 A1	20-09-2007	NONE	
US 4499415 A	12-02-1985	JP 1054944 B	21-11-1989
		JP 1570383 C	25-07-1990
		JP 58139651 A	19-08-1983
EP 0981194 A2	23-02-2000	JP 3740323 B2	01-02-2006
		JP 2000106219 A	11-04-2000
		US 6377030 B1	23-04-2002
GB 2306762 A	07-05-1997	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/006647

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01M10/44 H01M10/052
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01M H02J

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	US 2007/218321 A1 (O'BRIEN ROBERT N [CA]) 20. September 2007 (2007-09-20) Zusammenfassung Abbildungen 2,3 Anspruch 1 Absätze [0035] - [0040], [0061], [0062], [0068], [0094] -----	1-20
A	US 4 499 415 A (ITOH TADATSUGU [JP]) 12. Februar 1985 (1985-02-12) Zusammenfassung Abbildungen 2,3 Anspruch 1 Spalte 1, Zeilen 40-68 Spalte 3, Zeilen 25-28,36-41,48-49,29-34 -----	1-13,20

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"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)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden 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
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. März 2010	18/03/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kail, Maximilian

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/006647

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 981 194 A2 (CANON KK [JP]) 23. Februar 2000 (2000-02-23) Absätze [0007], [0011], [0013], [0030], [0033], [0034] Abbildungen 2d,e, 5	1-13,20
A	GB 2 306 762 A (TADIRAN LTD [IL]) 7. Mai 1997 (1997-05-07) Seite 11, Zeile 24 - Seite 12, Zeile 5	1-13,20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/006647

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007218321 A1	20-09-2007	KEINE	
US 4499415 A	12-02-1985	JP 1054944 B	21-11-1989
		JP 1570383 C	25-07-1990
		JP 58139651 A	19-08-1983
EP 0981194 A2	23-02-2000	JP 3740323 B2	01-02-2006
		JP 2000106219 A	11-04-2000
		US 6377030 B1	23-04-2002
GB 2306762 A	07-05-1997	KEINE	