



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102625958 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201080030653. 4

代理人 段晓玲

(22) 申请日 2010. 06. 22

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

102009032050. 4 2009. 07. 07 DE

H01M 2/16 (2006. 01)

H01M 10/42 (2006. 01)

H01M 10/44 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/003810 2010. 06. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02011/003513 DE 2011. 01. 13

(71) 申请人 锂电池科技有限公司

地址 德国卡门茨

(72) 发明人 蒂姆·舍费尔 安德列亚斯·古奇

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司
11002

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

具有快速充电能力的二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种二次电池,特别是一种锂离子二次电池,其具有快速充电能力。该二次电池具有至少一个原电池和电充电控制系统,其中原电池具有至少两个电极和至少一个隔膜,其中该充电控制系统被设计为用于控制二次电池的充电过程,使得其可至少暂时地允许带有至少为 1C 的充电电流值的相对充电电流,其中隔膜具有涂层,此涂层包括离子导电材料,该离子导电材料具有至少一种无机成分。此外,本发明尤其还涉及一种锂离子二次电池、一种用于二次电池的充电控制系统、一种用于二次电池的原电池、一种用于这种原电池的包括至少一个电极和隔膜的设备、以及一种用于实施二次电池快速充电过程的方法。

1. 一种二次电池、尤其是锂离子二次电池,其具有快速充电能力,其具有至少一个原电池和电充电控制系统,其中所述原电池包括至少两个电极和至少一个隔膜,其中所述充电控制系统被构造为用来控制所述二次电池的充电过程,使其至少暂时提供具有充电电流值的相对充电电流,其中所述相对充电电流是以与所述二次电池容量相关进行描述的充电电流,其单位是 C(A/Ah),其特征在于,该充电电流值是至少 1C,且隔膜具有涂层,所述涂层具有离子导电材料,所述离子导电材料含有至少一种无机成分,其中所述涂层应被构造为在存在充电电流时保持稳定。

2. 如权利要求 1 所述的二次电池,其特征在于,提供分配给所述充电控制系统的温度传感器,其用于测量原电池的温度。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的二次电池,其特征在于,所述充电控制系统被设计为用于控制充电过程,该控制是在考虑原电池的电池单元温度和预先确定的极限温度的情况下进行的。

4. 如权利要求 3 所述的二次电池,其特征在于,所述充电控制系统依赖于所述电池单元温度和所述极限温度来控制充电过程,特别是在电池单元温度达到极限温度时减少所述绝对充电电流或者几乎完全中断充电电流。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的二次电池,其特征在于,该极限温度位于 60℃ 和 180℃ 之间,优选地在 70℃ 和 100℃ 之间,优选地在 80℃ 和 150℃ 之间,优选地在 80℃ 和 120℃ 之间或者优选地是 100℃ 和 120℃ 之间。

6. 如前述权利要求 3 至 5 中任一项所述的二次电池,其特征在于,该极限温度的选择依赖于隔膜涂层材料的选择。

7. 如前述权利要求中任一项所述的二次电池,其特征在于,所述充电控制系统被构造为在充电时间内将原电池从 20% 的放电状态充电到优选为其全容量的 60% 或 85%,其中充电时间优选为最多 240 分钟、180 分钟、120 分钟、90 分钟,更优选为最多 60 分钟、45 分钟、30 分钟、15 分钟、5 分钟或 1 分钟。

8. 如前述权利要求中任一项所述的二次电池,其特征在于,所述充电电流值优选是至少 2C、4C、6C、8C、10C、12C、15C、20C、40C、80C 或 100C。

9. 如前述权利要求中任一项所述的二次电池,其特征在于,提供电池管理系统,其分配有所述充电控制系统或者包含有所述充电控制系统。

10. 如前述权利要求中任一项所述的二次电池,其特征在于,所述原电池的电极具有活性层,其优选包括磷酸化合物、特别是磷酸锂铁,其或者是金属氧化物,尤其是金属镍、锰、钴的金属氧化物。

11. 如前述权利要求中任一项所述的二次电池,其特征在于,所述隔膜的无机成分包括微孔陶瓷层,其用于防止电解质的浸渍,所述微孔陶瓷层的孔径基本上小于 4 μ m,特别包括氧化镁。

12. 如前述权利要求中任一项所述的二次电池,其特征在于,所述隔膜的无机成分相当于商标为 SEPARION 的材料的无机成分,或者特别地此涂层相当于涂层材料 SEPARION。

13. 一种用于如权利要求 1 至 12 中任一项所述的二次电池的充电控制系统,其特征在于,其被构造为用于通过至少暂时提供带有充电电流值的相对充电电流来实施快速充电过程。

14. 一种用于如权利要求 1 至 12 中任一项所述的二次电池的原电池,其特征在于,其具有快速充电能力,其具有至少两个电极和至少一个隔膜,此隔膜能够在直到 180℃ 的温度下基本上不经受结构上的损伤。

15. 一种具有快速充电能力的设备,其由用于如权利要求 14 所述的原电池的至少一个电极和隔膜构成,其中所述隔膜包括涂层,所述涂层特别地能够在直到 180℃ 的温度下基本上不经受结构上的损伤并且可选地被涂覆到电极上。

16. 一种用来实施二次电池、特别是如权利要求 1 至 12 中任一项所述的二次电池的快速充电过程的方法,所述二次电池包括至少一个原电池,该原电池具有至少两个电极和至少一个隔膜,其中所述隔膜包括涂层,所述涂层具有离子导电材料,所述离子导电材料具有至少一种无机成分,所述涂层应被构造为能够在存在充电电流时保持稳定,所述方法包括以下步骤:

- 至少暂时提供具有尤其为至少 1C 的充电电流值的相对充电电流;
- 优选地:使用极限温度,其选择优选地依赖于隔膜涂层材料的选择,以测量原电池的电池单元温度;
- 优选地:依赖于所述电池单元温度和极限温度来控制充电过程,尤其是当电池单元温度达到极限温度时减少所述绝对充电电流或者中断充电电流。

具有快速充电能力的二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二次电池,特别涉及一种锂离子二次电池、一种用于二次电池的充电控制系统、一种用于二次电池的原电池、一种用于这样的原电池的由至少一个电极和一个隔膜构成的设备、以及一种用于实施二次电池的快速充电过程的方法。

背景技术

[0002] 在提供二次电池时重要的是充电持续时间或充电时间,在充电持续时间或充电时间内二次电池可从放电状态再次被充电。其对作为机动车辆的驱动用电池的高能二次电池和高效率二次电池的运行十分重要,尤其是对于使用锂离子蓄电池类型的二次电池而言。鉴于高的能量存储需求,这种二次电池都具有相对高的容量。在充电时,由于二次电池的这种高容量,可能会出现这样的问题,即,为了得到可以接受的充电时间,特别是为了得到尽可能短的充电时间,充电电流必须相对较大。而由于每个二次电池有限的内电阻和导流导体的电阻力,较大的充电电流将给二次电池(尤其是其电池单元)带来热量方面的负荷,这是一个安全风险。为安全起见,商业上可获得的大部分二次电池(特别是锂离子二次电池)都采用限定了上限的较小的充电电流来进行充电,这导致了相应较长的充电时间,例如多于八个小时。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于,提供一种二次电池、特别是锂离子二次电池、一种用于二次电池的充电控制系统、一种用于二次电池的原电池、一种用于这样的原电池的由至少一个电极和一个隔膜构成的设备、以及一种用于实施二次电池的快速充电过程的方法,其使得快速充电成为可能,并且是同时安全可靠的。

[0004] 本发明通过独立权利要求的主题来达到这一目的,特别是通过权利要求 1 所述的二次电池、通过权利要求 12 所述的用于二次电池的充电控制系统、通过权利要求 13 所述的用于二次电池的原电池、通过权利要求 14 所述的用于这样原电池的由至少一个电极和一个隔膜构成的结构、以及通过权利要求 15 所述的用于实施二次电池的快速充电过程的方法。本发明的优选的方案是从属权利要求的主题。

[0005] 本发明所述的二次电池特别是锂离子二次电池,但是也可以是除锂离子二次电池之外的其他类型的二次电池,并且具有快速充电能力。二次电池具有至少一个原电池和电动充电控制系统,其中原电池具有至少两个电极和至少一个隔膜,其中用于控制二次电池的充电过程的充电控制系统是这样构造的,即至少暂时地预先考虑带有充电电流值的相对充电电流,其中该相对充电电流是以二次电池的容量相关联进行描述的充电电流,其具有单位 C(A/Ah),其中该充电电流值为最少 1C,隔膜具有涂层,涂层具有离子导电材料,此材料至少具有一种无机成分,其中涂层应构造成可以在存在充电电流时保持稳定。

[0006] 在当前的说明书中,给出了根据本发明的二次电池、特别是锂离子二次电池、用于二次电池的充电控制系统、用于二次电池的原电池、用于原电池的由至少一个电极和隔

膜构成的设备、用于实施二次电池的快速充电过程的方法的定义并描述了其优选设计方案。此外,使用了《电池手册》(David Linden, Thomas B. Reddy, Third Edition, 2002, MacGraw-Hill Verlag) 一书中电池技术领域的所有通用技术定义。

[0007] 本发明的二次电池、充电控制系统、原电池和用于该原电池的由电极和隔膜构成的设备都优选作为用于机动车辆的驱动用电池来设计构造,或者是为了该使用而优化的。本发明所述的机动车辆指的是所有动能至少一部分来自于马达的所有类型的汽车,该马达从能源(能量存储器)中吸取能量并且将其至少部分地转换成车辆的动能。这样的机动车辆的典型例子是用于道路交通的动力车辆,例如两轮(如自行车)或四轮动力车辆、火车、船舶和飞机。作为马达,则优选但不局限于内燃机、电动机和这样的动力装置的组合(即所谓的混合驱动)。

[0008] 本发明并不仅限于在机动车辆中的使用,也可以被用在任何需要用到快速充电电池的地方,例如,在移动电话和笔记本电脑以及其他电子娱乐设备或者家用电器或者尤其用于修理工或者技术人员的工具中,以及这一类的地方。

[0009] 这里的锂离子电池是指锂离子蓄电池、锂离子二次电池、锂离子电池或者说锂离子电池单元,单个锂离子电池单元的串联或者并联连接构成电池组或者蓄电池装置。这表明,这里的锂离子电池的概念是作为现有技术中惯用的上述概念的一个集合名词来使用的。

[0010] 快速充电在此是指,二次电池在充电时间之内从优选 5% 或者优选 20% 的放电状态充电到总容量的 60% 或优选 85% 或优选 95%, 或完全充电。其中充电时间分别优选是最多 240 分钟、180 分钟、120 分钟、90 分钟,更优选是最多 60 分钟、45 分钟、30 分钟、15 分钟、5 分钟或 1 分钟。其中“总容量”是指二次电池基于其损耗状态而在当前实际可以达到的最大电容量。该总容量可小于或者等于二次电池的额定容量或者其最开始的最高容量。

[0011] 二次电池充电所使用的相对充电电流一般是被定义为,以与二次电池或蓄电池的容量相关联描述的充电电流,从而采用 10A 的绝对充电电流来充电的二次电池以 10Ah(安培-小时)的容量具有 1C(单位 $C = A/Ah = 1/h$) 的相对充电电流。充电电流值优选是至少 1C、2C、4C、6C、8C、10C、12C、15C、20C、40C、80C 或 100C。充电电流值的选择尤其依赖于电极的活性物质的选择,还尤其依赖于隔膜的材料(=原料)的选择。

[0012] 本发明发现,对隔膜使用一定的涂层,特别是在对电极使用给定的材料时,可以制备出可快速充电的二次电池以及相应的具有快速充电能力的原电池和具有快速充电能力的由电极和隔膜构成的设备。所得到的二次电池的快速充电能力一方面归因于隔膜的离子导电特性,此外还归因于一个事实,即涂层、相应的隔膜、相应的由电极和隔膜构成的设备、相应的原电池以及电池本身都具有较高的热负荷能力,从而可以承受较高的充电电流,因而得到一个较短的充电时间。这一优点相较之这种公知的二次电池而言更为突出,在公知的二次电池中其隔膜仅仅具有例如聚乙烯基底。

[0013] 涂层具有离子导电材料,其至少有一种无机成分。隔膜的该无机成分优选是微孔层(防电解质渗透),其孔径基本上小于 $4\mu m$ 、 $2\mu m$ 或者 $1\mu m$ 。此外,涂层或者该无机成分还优选是陶瓷的,或者含有陶瓷成分。陶瓷优选是氧化物陶瓷,也可以包含氧化铝、氧化镁、氧化锆、氧化钛中的单个或者随意的组合。涂层优选具有氧化镁。隔膜的无机成分优选是与市场上可获得的具有商标名 SEPARION 的隔膜的组成材料的无机成分相适应,该隔膜组

成材料可以从德国 Evonik AG 获得。此外,涂层优选与涂层材料 SEPARION 相适应。

[0014] 隔膜成分材料是用来在电化学装置中、特别是在锂离子电池中分隔电极的材料,例如以商标 Separion® 所公知,或者是如 W02004/021499 或者 W02004/021477 或者尤其在 EP1017476B1 中所描述的。

[0015] 本发明中,隔膜的涂层或者说隔膜也可被理解为是电绝缘装置,其将阳极与阴极分开并使其相间隔。隔膜层优选是施加在阳极层和 / 或阴极层上的。可替换地,多孔的功能层也可以被直接施加到电极上,例如施加到负电极的活性层上。隔膜层或者说隔膜也至少部分地容纳有电解质,电解质优选含有锂离子。电解质也与相邻的电极堆层相互电化学地有效连接。优选地,隔膜的几何形状基本上相应于电极堆的阳极的形状。

[0016] 优选地,隔膜是薄壁的,例如 4-25 μm 厚,优选是作为微孔的箔片。隔膜优选地构造成为具有由不导电的纤维构成的无纺布,其中无纺布的至少一面涂覆有无机材料。EP1017476B1 中描述了这样的隔膜及其制造方法。隔膜层或者说隔膜优选地由添加物润湿,其可以提高隔膜层或者说隔膜的移动灵活性。尤其优选的是,采用离子的添加物来实现这种浸润。优选地,隔膜层或者说隔膜至少局部地在至少一个电极的边界边缘上延伸。特别优选的是,隔膜层或者说隔膜在相邻电极的全部边界边缘上延伸。

[0017] 通过根据本发明而应用具有涂层的隔膜,可以减少在二次电池的快速充电期间的热耗散的风险,从而使得具有快速充电能力的二次电池的运行使用更为安全。所谓热耗散,是在剧烈的压力生成和温度释放情况下,电极中活性物质的快速和不受控制的释放和分解,其很难被阻止。例如,如果例如因为将内部电极分离的隔膜被围绕的杂质颗粒污染,或者因为隔膜存在其他类型的局部异质性而在锂离子蓄电池中出现内部电极的局部短路,则该短路电流可以加热损害点的临近区域使得周围区域也受到损害。该进程会扩大,并且突然释放存储在原电池中的能量。这个效果可以跳过周围的电池单元,并且出现阶式渗透影响。从而将所有能量连同锂蓄电池的反应能量都释放出来。

[0018] 热耗散反应过程可以在从 180°C 及以下的温度下出现,但是当负电极的 SEI (固态电解质界面) 层被损坏且其在电解质的放热还原中与锂化的石墨夹层 (lithiiertem Interkalationsgratit) 发生反应时,也可以在温度超过 80-150°C 时就已经出现热耗散。在第一阶段,尤其是在 80-150°C 的第一温度段,一般来说不会出现热耗散反应。在第二阶段,特别是在达约 180°C 以及超过该温度的温度段,电解质可以在阴极表面上开始附加的反应,从而在电池单元的内部中构成压力。在第三阶段,尤其是在超过 180-200°C 的第三温度段,会出现阳极活性物质的分解,伴随着的是程度剧烈的放热反应。阳极钝化层可能完全损坏,自由电解质可以被放热分解。通过阳极材料的分解,可以产生相当高的温度和剧烈的烟雾。

[0019] 在具有本发明的隔膜的电池单元中,这一点将不以传统的方式来进行,因为这种电池单元总是在第一阶段和第二阶段中都保持稳定,不会触发热耗散。短时间的温度影响和电池单元中的反应的开始 (例如在 200°C 或更高温度下) 会触发局部的热耗散,但其并不继续延伸或者扩大。电池单元仅仅局部被损坏。通过这一稳定的性能以及通过二次电池中这些层的反应的沉淀物,可以使得负面影响不会阶式渗透地影响到邻近的电池单元,其中该二次电池尤其是用于驱动机动车辆的高能二次电池和高效率二次电池。由此可以避免整个蓄电池的破坏,从而使得运行使用变得更加安全。

[0020] 涂层被设计成可以在充电电流存在时是稳定的,其中为了得到快速充电效果,该充电电流是尽可能大的。“稳定”意味着,在正常的情况下,当没有除温度之外的其他影响存在时,不会出现热耗散反应。为了保持涂层的稳定性,优选地对于(离子)电流采用尽可能小的电阻,并且二次电池的内电阻尽可能小。优选地,涂层被设计为可选地依赖于所用的电解质,离子导电能力、特别是对锂离子的导电能力尽可能地大。涂层的微孔的平均大小应选为使得在充电电流存在的时候涂层能够保持稳定。为此,孔径应尽可能大,直径特别是在 $1\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ 之间或者 $1\mu\text{m}$ 和 $4\mu\text{m}$ 之间,或者 $2\mu\text{m}$ 和 $4\mu\text{m}$ 之间或者 $3\mu\text{m}$ 和 $4\mu\text{m}$ 之间。此外,涂层优选还具有分子构成的组分,其构成为非晶形的或者晶形的结构,其推动了(锂)离子流,特别是使得(锂)离子流在三个空间方向上的流动成为可能,而非仅仅在两个空间方向上。

[0021] 充电控制系统优选是电池管理系统(BMS)的一部分,或者是BMS,或者是包含在BMS中。这种类型的电池管理系统不仅仅可以用来监控(锂离子)蓄电池的电运行参数,还可以通过使用常见的、设置在(锂离子)蓄电池上的温度传感器来监控温度。通常,温度传感器安装在(锂离子)蓄电池的外壳的外侧面上,从而不能直接察觉到安装在外壳内部的导流蓄电池元件上的特别过度的加温或者局部的过热,或者要延时才能察觉到。

[0022] 优选地,在二次电池中预设有至少一个从属于充电控制系统的温度传感器、或者预设有多个温度传感器的情况下,可以测量原电池的一个温度或者多个温度。通过这种方式可以测得电池单元温度,从而使得电池更加安全。如果充电控制系统这样构造,即充电电流根据电池单元温度的可允许的极限值来进行最大化,则尤其可以缩短充电时间。极限温度的选择优选是依赖于隔膜或者其涂层的材料选择,尤其通过隔膜或者其涂层的材料选择来被优化,并且极限温度优选是处于 60°C 和 180°C 之间,优选地是 70°C 和 100°C 之间,优选地是 80°C 和 150°C 之间,优选地是 80°C 和 120°C 之间或者优选地是 100°C 和 120°C 之间。极限温度可以考虑采用一个相对于单纯与材料相关的可能的极限温度的温度安全间隔。通过对经验地预估数据或者计算的概率数据的考虑来进一步降低热耗散的可能性。

[0023] 充电控制系统优选用于控制充电过程,该控制是在考虑了原电池的电池单元温度和预先设定的极限温度的情况下进行的。为了这个目的,充电控制系统可以具有电开关电路,特别是可编程的电开关电路,借助于它来执行用于给二次电池快速充电的程序。借助于这样的程序,可以由充电控制系统实现特别是如权利要求15所述的方法,从而实施二次电池的快速充电过程。

[0024] 充电控制系统优选是设计成基于电池单元温度和极限温度来对充电过程进行控制,特别是在电池单元温度达到极限温度的时候,减少绝对充电电流,或者基本(例如降低到暂时恒定充电电流的初始值的5%)甚至完全地中断充电电流。

[0025] 此外,充电控制系统优选被设计成使得充电是以恒定电流充电方法(CC,恒定电流)、以脉冲充电方法、以恒定电压充电方法(CV,恒定电压)、以恒定电流-恒定电压-充电方法(CCCV)或者以一种将这些方法组合起来的方法来进行。

[0026] 此外,充电控制系统优选设计用来快速充电,特别是用来在充电时间内将二次电池从20%的放电状态充至全容量的优选60%或者85%的充电状态,其中充电时间别优选是最多240分钟、180分钟、120分钟、90分钟,更优选是最多60分钟、45分钟、30分钟、15分钟、5分钟或1分钟。用于二次电池的充电控制系统优选用来实施如权利要求15所述的

方法的快速充电过程。

[0027] 此外,充电控制系统优选地被构成为使得充电电流值优选至少是 2C、4C、6C、8C、10C、12C、15C、20C、40C、80C 或 100C,或者是处于这些值中的两个之间。

[0028] 在二次电池的快速充电过程中的热负荷问题尤其根据正电极的活性层物质的不同而表现得很不相同。原电池的电极、尤其是正极(相应地在原电池放电时是负极)优选具有活性层,此活性层优选包括磷酸化合物,尤其是磷酸铁锂。活性层可以如 EP 0904607B1 所述的那样构造。

[0029] 锂离子电池的负电极是指,在充电过程中聚集正的带电锂离子的那个电极,其中锂离子由对电极(正电极或者说阳极)提供,穿透电解质而来,而在放电时锂离子从那里回到相对的另一电极。

[0030] 此外,可能和优选的是,原电池的电极、特别是正电极的活性层具有金属氧化物,特别是具有金属镍和/或锰和/或钴的氧化物。优选地,活性层具有 NMC(锂化氧化镍-锰-钴),特别是具有重量比份 85-95%,尤其在数量比方面是 1 个 Li 具有各 1/3 的 Ni、Mn 和 Co。例如,令人惊讶的一个结论是,在 NMC-电极和隔膜组合时,其中隔膜例如具有所述的 SEPARION 涂层,在快速充电中仅仅在温度大于 180°C 时才会出现热耗散反应,在温度区间小于 180°C 的时候这个组合是保持稳定状态的。该观测结果特别适用于容量大于 10Ah 的二次电池-(堆)-电池单元,此容量优选地大于 20Ah,优选地大于 30Ah,优选地大于 40Ah,特别适用于具有 > 40Ah 且名义上 36V 的大尺寸叠式电池单元。

[0031] 活性层可以是由颗粒大小为例如 5-40 μm 的活性物质颗粒构成的。阴性电极的前述活性层是指,在充电时在其上发生锂离子积聚的电化学过程的层,或者说在放电过程中重新向电解质释放锂离子的层。

[0032] 活性层可以是例如由石墨,即所谓的“硬碳”(无结晶型的碳变型)构成的,或者是由纳米结晶的、无结晶型的硅构成的,其中充电时锂离子在前述材料中通过所谓的居间嵌入(Interkalation)进行积聚。当负电极是由石墨构成的时候,锂离子在充电时运动到负电极的石墨基(nC)之间,并与碳共同构成夹层化合物(Li_xnC)。

[0033] 活性层也可以是由锂-钛(Li₄Ti₅O₁₂)构成的。用于构成活性层的其他物质可以是例如:金属锂、锡基合金、金属氮化物或者磷化物、氮化物 Li_xM_yH₂、氮化物 Li_{3-x}M_xN、和/或磷化物 Li_xM_yP_z。其中,金属氮化物或者磷化物可以添加锂,例如 CoN₃、NiN₃、CuN₃、FeP₂,其中氮化物 Li_xM_yH₂ 的 M 例如是 Mo、Mn 或者 Fe,优选 x 为 0.01 至 1,更优选的是 0.2 至 0.9,且 y = 1-x,其中氮化物 Li_{3-x}M_xN 中的 M 是过渡金属,优选 x = 0.1 至 0.9,更优选的是 0.2 至 0.8,其中磷化物 Li_xM_yP_z 的 M 是金属 Cu、Mn 或 Fe,优选 x = 0.01 至 1,更优选的是 0.2 至 0.9,且 y = 1-x, z 是一个整数, z 应选为足够大,以能够使得化合物不具有电荷。活性层可以由前述物质的随意混合构成。

[0034] 前述活性物质颗粒可以被理解成是例如结晶质的、构成活性层的物质的颗粒,在充电时锂离子在此间积聚。对于采用石墨作为负电极材料的,活性物质颗粒也可以是石墨基的。在为了该使用而制造的锂离子电池单元的电极中,活性物质颗粒也可以借助于粘结剂彼此连接、或者说彼此连接或彼此黏附来构成活性层。

[0035] 活性层基本上可以由彼此靠近黏着的活性物质颗粒构成,活性层的外部表面基本上是通过活性物质颗粒的朝着活性层外侧暴露的表面构成。“朝着活性层外侧暴露的表面”

可被理解为是用于锂离子的积聚的、构成活性层的活性颗粒。活性层的外部表面可以至少部分地被纳米颗粒或者其他形状的纳米颗粒涂覆。

[0036] 电极和 / 或隔膜可以具有支撑件或者支撑结构或者说支撑层。

[0037] 支撑层可以基本上由支撑纤维构成,支撑层的外部表面基本上是通过支撑纤维的向着支撑层的外侧暴露的表面构成。由支撑纤维构成的该支撑层导致支撑层是自支撑的。

[0038] 构成支撑层的支撑纤维中至少最上面的纤维层可以基本上在其所有面上涂覆纳米颗粒。当采用纳米颗粒涂覆的纤维层被应用到一个没有用纳米颗粒处理过的纤维层(其构成支撑层)的基质上的时候,该实施方式是有利的。

[0039] 构成支撑层的支撑纤维基本上整体由纳米颗粒涂覆。当纤维的纳米颗粒涂层是例如由于粘合的原因而在对支撑纤维进行加工处理之前就被施加到支撑层上的时候,这一实施例是有利的。

[0040] 支撑层可以是由编织的或者非编织的支撑纤维构成。由此,在使用中不仅可以是编织物也可以是无织物。

[0041] 支撑纤维可以是聚合物纤维或者是合适构成织物的钢丝,特别是不锈钢钢丝。在用于构成隔膜复合材料的支撑层的材料中,聚合物纤维和钢丝是比较容易获得的并且比较便宜的原材料。优选地,支撑层是不锈钢织物或者聚合物无纺布,这些都是特别便宜和容易获得的用于支撑层的原材料物质。

[0042] 电极和 / 或隔膜或支撑件的活性层分别完全或者部分地被纳米颗粒(例如铝的氧化物 Al_2O_3 、锆的氧化物 ZrO_2 、硅的氧化物 SiO_2 或者这些的混合物或者 NMC) 涂覆。纳米颗粒当前优选的是尺寸(例如直径或者厚度)不小于 500nm 的颗粒。作为对纳米颗粒的替换或者补充,也可以使用纳米小棍、纳米小板或者由这样的纳米亚微颗粒构成的形状复杂的例如四足形的颗粒来涂覆。通过这样的颗粒的涂覆,可以优化负电极(在放电的时候是阳电极)的性能,如试验所证明的那样。特别是当颗粒被梳状布置在活性层上时。通过这样的颗粒的这种涂覆,也可以抵抗热耗散反应,并因而优化快速充电能力。

[0043] 本发明的用于二次电池的原电池具有快速充电能力,其具有至少两个电极和至少一个隔膜,其尤其在直到 180°C 的温度下都能够基本不经受结构上的损伤。

[0044] 本发明意义上的原电池可以被理解为这样一种装置,其是用来提供电能的,并且用于将化学能转换成电能。为此,原电池具有至少两个不同极性的电极和电解质。根据构造方式,原电池也能够能够在充电时吸收电能,将其转化成化学能并存储。从电能到化学能的转化是有损耗的,并且伴随不可逆转的化学反应。流入原电池的电流或者流出原电池的电流都可能引起由电而产生的发热。这种由电产生的发热可能导致原电池温度的提高。而伴随着温度的增加,不可逆的化学反应将增加。这种不可逆的化学反应可能导致,原电池中用于能量的转化和 / 或存储的区域不再能够继续使用。随着充电过程次数的增加,这样的区域也在增加并扩展到边缘。由此,原电池或装置的可供使用的充电容量就减少了。原电池可以包含电极堆,或者多个原电池可构成电极堆。

[0045] 本发明所述的电极堆可以被理解为是这样一种装置,其作为原电池的组件也用于化学能的存储和电能的输出。在电能输出之前,所存储的化学能先要转化成电能。在充电期间,传输给电极堆或者说原电池的电能被转化成化学能并进行存储。为此,电极堆具有多个层,即至少有一个阳极层、阴极层和隔膜层。这些层彼此叠加放置或者堆叠,其中隔膜层

至少部分地被置于阳极层和阴极层之间。优选地,在电极堆内部所述的层次序被多次重复。优选地,单个电极彼此之间电连接,尤其是并联。优选地,所述层被缠绕成电极线圈,下面也把“电极堆”的概念用于电极线圈。

[0046] 本发明的具有快速充电能力的设备具有用于原电池的至少一个电极和隔膜,其中隔膜具有涂层,该涂层在直到 180°C 的温度下都基本不出现结构性损伤,并且该涂层可选地涂覆在电极上。

[0047] 本发明的用于实施二次电池、特别是本发明所述的二次电池的快速充电过程的方法,该二次电池具有至少一个原电池,该原电池带有至少两个电极和至少一个隔膜,其中隔膜具有涂层,涂层包括离子导电材料,此离子导电材料具有至少一个无机成分,该涂层应被构造能够在存在充电电流时保持稳定,此方法包括以下步骤:—至少暂时性提供带有尤其是 1C 的充电电流值的相对充电电流;—优选地:使用极限温度,其选择优选地依赖于隔膜涂层的材料选择。测量原电池的电池单元温度;—优选地:依赖于电池单元温度和极限温度来控制充电过程,尤其当电池单元温度达到极限温度时,减少绝对充电电流或者中断充电电流。该方法的其它优选步骤可以轻易地由本领域技术人员从前述对二次电池和其组成部分的描述中得到。

具体实施方式

[0048] 该设备或者方法的其它优化的技术方案从实施例的以下说明中获得。

[0049] 本发明的锂离子二次电池例如具有 > 40Ah 且名义电压是 3.6V 的大尺寸堆叠式原电池单元。其具有电极堆。该原电池单元具有石墨基底的负电极、NMC 基底的正电极 (NMC: 锂的镍钴锰氧化物) 和带有烷基碳、添加剂和 Li 电解质的电解质。

[0050] 在每个负电极和正电极之间布置有隔膜,其设有由涂层材料 **Separion®** 构成的涂层。此涂层的特别的优点在于,在二次电池的运行使用中,电池单元是热稳定的,并且通过电解质具有良好的材料湿润性。

[0051] 隔膜具有支撑件,其包含不锈钢织物或者聚合物无纺布,设有陶瓷薄膜形式的更稳定的陶瓷作为隔膜,厚度为 4-45 μm 。

[0052] 负电极的活性物质是使用纳米颗粒 (氧化铝或氧化锆) 进行梳状涂覆的。

[0053] 正电极的活性物质具有 NMC。

[0054] 原电池具有导电部。此导电部是导电装置的一部分。本发明中的导电装置理解为它在放电阶段中从原电池向耗电物的方向进行电子传输。优选地,原电池的一个电极极上配备至少一个此导电装置,其特别地和该电极导电连接。导电装置使得在相反方向上的电流传输也成为可能。优选地,此至少一个导电装置也与原电池导热连接。在相应的温度差下,根据本发明的导电装置将热能从原电池中输出。优选地,导电装置具有金属。更加优选的是,导电装置具有铜或者铝。

[0055] 原电池在电极导电部附近具有温度传导器。在导电部附近,原电池的温度可能会剧烈上升,因为该处较高的充电电流会引起较高的温度。因此在该区域中,特别需要进行温度控制,以避免热耗散反应。

[0056] 二次电池具有充电控制系统,其是 BMS 的一个部分。BMS 与温度传感器相连,可以检测到原电池的导电部附近的温度,特别是在电池的充电和 / 或放电时。BMS 是通过使用

控制软件编码进行编程而构造的,以便可以使充电电流保持为一定水平,以致不会超过每个温度传感器上的极限温度 150。此外, BMS 调节充电电流,使得极限温度处于例如 130℃ 到 150℃ 的公差范围之内,从而充分利用可能的充电电流,来得到一个尽可能短的充电时间。为了让放电到总容量的 20% 的二次电池被充电到总容量的 60%,首先需要使用相对充电电流为 1C 的恒定电流。为此,充电控制系统需要两个小时的充电时间。通过这种方式,可以表现出快速充电能力。

[0057] 而且,电极 - 隔膜 - 结构使得热耗散最终仅仅在温度状况大于 180℃ 的时候出现,从而二次电池的运行使用是安全的,而在传统结构中热耗散在所有温度下都可能会发生。这个结果是令人吃惊的,并且证明了实际有效能力,证明了本发明涉及的电极隔膜 - 结构或者说二次电池及其方法具有更好的安全性能。