

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 10/36 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01808823.6

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1251346C

[22] 申请日 2001.4.12 [21] 申请号 01808823.6
[30] 优先权
[32] 2000.4.13 [33] EP [31] 00303112.7
[32] 2000.4.13 [33] EP [31] 00303113.5
[86] 国际申请 PCT/EP2001/004295 2001.4.12
[87] 国际公布 WO2001/080344 英 2001.10.25
[85] 进入国家阶段日期 2002.10.30
[71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72] 发明人 J·J·丹博尔 E·M·克勒德尔
J·F·斯特瓦特
审查员 黄宇晴

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 吴亦华

权利要求书 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

在电解质层中含有陶瓷颗粒的电化学元件

[57] 摘要

在高的 ($>40^{\circ}\text{C}$) 温度下使用的固态可充电电池或其它电化学元件, 包括阴极和/或阳极电极, 电极包括, 作为碱金属离子基质材料的, 正常或相反尖晶石类型材料和夹在所述电极之间的电解质层, 该层包括基本没有电子传导性组分的陶瓷电解质颗粒, 和包括小于 1wt% 溶解的含碱金属的盐, 由此维持在高温下在各种充电/放电循环期间提供的容量方面的良好性能。

1.一种固态电化学元件，包括夹在阴极和阳极电极之间的电解质层，所述电极包括包含碱金属离子和尖晶石类型结构的基质材料的活性组分和电子传导组分，所述活性组分和电子传导组分至少部分被液体膜涂层覆盖并且是嵌入基体粘合剂材料中的，其中电解质层包括陶瓷电解质颗粒，该陶瓷电解质颗粒基本没有电子传导组分和包括小于1wt%溶解的含碱金属的盐，该颗粒至少部分被液体膜涂层覆盖并且是嵌入基体粘合剂材料中的。

2.权利要求 1 的电化学元件，其中陶瓷电解质颗粒包括小于0.5wt%溶解的含碱金属的盐，基本没有 C、Al、Cu 或其它导电组分和至少部分被极性液体的膜覆盖。

3.权利要求 2 的电化学元件，其中所述含碱金属的盐为 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 或三氟甲磺酸盐。

4. 权利要求 1 的电化学元件，其中至少一个电极包括包含碱金属离子的活性组分，该活性组分包括作为碱金属离子的基质材料的，通式 $\text{A}_q\text{M}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ 的尖晶石类型材料，在该通式中 A 表示碱金属，M 表示选自原子序数为 22 即钛-30 即锌的元素周期表金属的金属，但不是锰，或 M 表示碱土金属，x 为-1 到 1 的任何数值，条件是如果尖晶石包括碱土金属或锌，碱土金属和锌的总数对其它金属 M 和锰的总数的原子比至多为 1/3，和连续参数 q 是 0-1 的任何数值，和该电化学元件进一步包括固体无机粘合剂。

5. 权利要求 4 的电化学元件，其特征在于 x 为-0.9 到 0.9。

6. 权利要求 4 或 5 的电化学元件，其特征在于 M 表示铬。

7. 权利要求 4 或 5 的电化学元件，其特征在于粘合剂是玻璃。

8. 权利要求 7 的电化学元件，其特征在于玻璃是对于碱金属离子为传导性的玻璃，该玻璃选自：

-通式 $\text{A}_{3x}\text{B}_{1-x}\text{PO}_4$ 的玻璃，在该通式中 A 表示碱金属和 x 具有 1/8-2/3 的任何数值；

-可通过结合碱金属硫化物,碱金属卤素和硼硫化物和/或硫化磷获得的玻璃; 和

-通式 A_4SiO_4 和 A_3PO_4 的玻璃, 在该通式中 A 表示碱金属。

9. 权利要求 4 或 5 的电化学元件, 其特征在于所述粘合剂包括微粒材料, 该微粒材料对碱金属离子为传导性的和嵌入粘合剂中, 其中对碱金属离子为传导性的微粒材料选自

-碱金属盐, 如卤化物、高氯酸盐、硫酸盐、磷酸盐和四氟硼酸盐,

-碱金属铝钛磷酸盐, 和

-金属基玻璃, 其中金属选自锡、锌、镉、铅、铋和铟。

10. 权利要求 4 或 5 的电化学元件, 其特征在于它包括阴极, 该阴极包括, 作为碱金属离子的基质材料的, 通式 $A_qM_{1+x}Mn_{1-x}O_4$ 的尖晶石类型材料, A, M, q 和 x 如权利要求 4 或 5 中所定义, 和它进一步包括阳极, 该阳极包括所述碱金属离子的选自下列的基质材料:

-通式 $A_qM_{1+x}Mn_{1-x}O_4$ 的尖晶石类型材料, A, M, q 和 x 独立地如权利要求 4 或 5 任意一项中所定义,

-通式 $A_{1+d+q}Ti_{2-d}O_4$ 的碱金属和钛基尖晶石类型材料, 其中 A 表示碱金属, d 具有 0-1/3 的任意数值, 和连续参数 q 是 0-1 的任何数值,

-碱金属或包括碱金属的合金,

-碳,

-选自硫化镉和硅的半导体,

-金属基玻璃, 其中金属选自锡、锌、镉、铅、铋和铟, 和

-二氧化钛。

11. 权利要求 4 或 5 的电化学元件, 其特征在于电化学活性碱金属, 即碱金属 A 是锂。

12. 权利要求 1 的电化学元件, 其中至少一个电极包括, 作为碱金属离子的基质材料的, 包括用于容纳碱金属离子的 16d 八面体座位的尖晶石类型材料。

13. 权利要求 12 的电化学元件, 其特征在于它包括作为粘合剂的玻璃。

14. 权利要求 13 的电化学元件, 其特征在于玻璃是对于碱金属离子为传导性的玻璃, 该玻璃选自:

-通式 $A_{3x}B_{1-x}PO_4$ 的玻璃, 在该通式中 A 表示碱金属和 x 具有 1/8-2/3 的任何数值;

-可通过结合碱金属硫化物, 碱金属卤素和硼硫化物和/或硫化磷获得的玻璃; 和

-通式 A_4SiO_4 和 A_3PO_4 的玻璃, 在该通式中 A 表示碱金属。

15. 权利要求 12 的电化学元件, 其特征在于它包括微粒材料, 该微粒材料对碱金属离子为传导性的和嵌入粘合剂中, 其中对碱金属离子为传导性的该微粒材料选自

-碱金属盐, 如卤化物、高氯酸盐、硫酸盐、磷酸盐和四氟硼酸盐,

-碱金属铝钛磷酸盐, 和

-金属基玻璃, 其中金属选自锡、锌、镉、铅、铋和铟。

16. 一种权利要求 1-15 任意一项的电化学元件的制备方法, 其中将一个或多个五层组件进行动态压实, 其中五层组件包括第一金属, 阴极电极, 电解质层, 阳极电极和第二金属的依次相邻的层。

17. 权利要求 1-15 任意一项的电化学元件的用途, 其特征在于在至少 40℃ 的温度下使用。

18. 权利要求 17 的用途, 其特征在于在 55℃-250℃ 的温度下使用。

在电解质层中含有陶瓷颗粒的电化学元件

技术领域

本发明涉及电化学元件，该电化学元件包括阴极和/或阳极电极，电极包括用于容纳碱金属离子，特别是锂离子的尖晶石类型结构的基质材料（host material），和涉及这样的电化学元件作为高温可充电电池的用途。

背景技术

插入化合物已经广泛用于电化学元件作为电极的基质材料。这样插入化合物的例子是碱金属，过渡金属和氧或硫的尖晶石。例如，通常的锂电池是基于，作为电极材料，其碱金属是锂的尖晶石。在电化学元件的充电期间，将碱金属离子从阴极的基质材料抽入电解质和将碱金属离子从电解质插入阳极的基质材料。在电化学元件的放电期间发生相反的过程。理想地，从基质材料的抽出和向基质材料的插入可逆地进行和没有基质材料原子的重排。尖晶石类型材料的热不稳定性通常导致理想行为的偏差，因此，导致在每个充电/放电循环期间容量的衰减。

在充电/放电循环期间尖晶石碱金属的含量变化，和它经常偏离原始尖晶石，即，用于电化学元件制造的尖晶石的正式化学计量学。在此专利文献中，除非另外说明，术语“尖晶石类型材料”包括尖晶石和可从尖晶石通过碱金属离子的电化学提取如在充电/放电循环期间形成的材料。

常规的电化学元件经常包括聚合物粘合剂，其中嵌入微粒材料如基质材料和电导率增强填料，或它们包括液体，该液体包括碱金属盐。

欧洲专利 Nos.0885845 和 0973217 公开了含有电极的电化学元件，电极包括尖晶石类型结构的基质材料，并不设计该元件在高温下使用。

欧洲专利 No.0656667 公开了电化学元件，设计该元件用于至多 30 °C 的温度。US 专利 No.5160712 公开了含有层状电极结构的电化学元

件，该结构不是尖晶石类型。

US 专利 Nos.5486346 和 5948565 公开了电化学元件活性组分的合成方法，其中在干燥步骤期间，可以将熔体的温度升高到 70-100℃。

许多工业操作在大大高于室温的温度下进行。这样的高温操作例如，发生在用于化学工业，天然气和石油勘探和生产中下孔位置(down hole locations)的加工设备中。在这样的操作中，可能使用需要电能来源的测量和控制设备。由于尖晶石类型材料在操作温度下的不足够热稳定性，常规的尖晶石基电化学元件不优选用于此应用。需要在这样的操作中使用可承受充电/放电循环而没有或很少容量衰减的电化学元件。

通常用于电化学元件的尖晶石具有这样的晶体结构，其中将氧原子放入面心立方体排列中，在其中过渡金属原子占据 16d 八面体座位和碱金属原子占据 8a 四面体座位和经常被标示为“正常尖晶石”。在此专利文献中，在尖晶石类型材料的晶体结构方面使用通常已知的，标准 Wyckoff 命名/注释。可以参考“X 射线结晶学的国际表”，Vol.I, The Kynoch Press, 1969，和参考其中给出的 JCPDC 数据文件。

其中碱金属原子占据 16d 八面体座位，而不是 8a 四面体座位，和过渡金属原子占据 8a 四面体座位，而不是 16d 八面体座位的尖晶石经常标示为“相反尖晶石”。可以由它们的 X 射线衍射图样和/或它们的中子衍射图样区分相反尖晶石和正常尖晶石。

US-A-5518842，US-A-5698338 和 G T K Fey 等人(Journal of Power Sources, 68(1997), 159-165 页)公开了相反尖晶石作为锂电池阴极材料的用途。G T K Fey 等人推断出相反尖晶石结构似乎并不能够供给与用于锂电池的最好阴极的那些相比的容量。

发明内容

本发明的目的是提供电化学元件，可以在高温下将该元件进行许多次充电/放电循环，具有在各种充电/放电循环期间提供和保持的容量方面的良好性能。

根据本发明的固态电化学元件包括夹在阴极和阳极电极之间的电解质层。所述电极包括包含碱金属离子和尖晶石类型结构的基质材料

的活性组分和电子传导组分，所述组分至少部分被液体膜涂层覆盖并且是嵌入基体粘合剂材料中的。电解质层包括陶瓷电解质颗粒，该陶瓷电解质颗粒基本没有导电组分和包括小于1wt%溶解的含碱金属的盐(alkali-containing salt)，如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 或三氟甲磺酸盐(triflates)。该颗粒至少部分被液体膜涂层覆盖并且是嵌入基体粘合剂材料中的。

优选地，陶瓷电解质颗粒包括小于0.5wt%溶解的含碱金属的盐，基本没有C、Al、Cu或其它电子传导组分和至少部分被极性液体的膜覆盖。

本发明某些实施方案的要点在于可以将特定组的尖晶石和相反尖晶石有利地用作高温电极材料与合适的粘合剂组合，该粘合剂例如是在有机聚合物粘合剂中的玻璃或陶瓷，以形成固态电化学元件。

在本发明的第一实施方案中，固态电化学元件包括电极，电极包括作为碱金属离子基质材料的，通式 $\text{A}_q\text{M}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ 的正常尖晶石类型材料，在该通式中M表示选自原子序数为22(钛)-30(锌)的元素周期表金属的金属，但不是锰，或M表示碱土金属，x可为-1到1的任何数值，条件是如果尖晶石包括碱土金属或锌，碱土金属和锌的总数对其它金属M和锰的总数的原子比至多为1/3，和q是连续参数(running parameter)，该参数可典型地为0-1的任何数值，和该电化学元件进一步包括固体无机粘合剂。

尖晶石类型材料和还有一些以下描述的另外材料包括碱金属。在这样的情况下，碱金属可以例如是钠或锂。优选碱金属是锂。典型地，所有这些材料包括相同碱金属，并且典型地，它们包括单一碱金属。最优选所有这些材料包括作为单一碱金属材料的锂。因此，电化学活性的碱金属，即碱金属A，优选仅仅是锂。

优选地，对于正常尖晶石，金属M选自铬、铁、钒、钛、铜、钴、镁和锌。特别地，M表示铬。碱土金属和锌的总数对其它金属M和锰的总数的原子比可以至少为1/10。x的数值可以例如是-1，0或1。优选x为-0.9到0.9。在更优选的实施方案中，x为-0.5到0.5。在最

优选的实施方案中, x 为 -0.2 到 0.2 。用于本发明的尖晶石例子是 $\text{Li}_q\text{Cr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_q\text{CrMnO}_4$ 、 $\text{Li}_q\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_q\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_q\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_q\text{FeMnO}_4$ 、 $\text{Li}_q\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_q\text{Zn}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 。

在本发明的第二实施方案中, 电化学元件包括电极, 电极包括作为碱金属离子基质材料的, 包括用于容纳碱金属离子的 16d 八面体座位的尖晶石类型材料, 它已知为相反尖晶石材料。

一般选择在根据本发明电化学元件第二实施方案中应用的相反尖晶石类型材料, 使得至少 25% 可用于容纳碱金属离子的位置是 16d 八面体座位。优选至少 50%, 更优选至少 90%, 最优选至少 95% 可用于容纳碱金属离子的位置是 16d 八面体座位。特别地, 所有可用于容纳碱金属离子的位置是 16d 八面体座位。这并不排除的是在相反尖晶石类型材料中, 除碱金属以外, 另一种元素占据一部分 16d 八面体座位。为简短起见, 包括用于容纳碱金属离子的 16d 八面体座位的尖晶石类型材料以下指定为“相反尖晶石类型材料”。

合适的相反尖晶石类型材料具有通式 $\text{A}_q\text{Ni}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{Cu}_b\text{VO}_4$, 其中 A 表示碱金属, a 和 b 可为 0-1 的任意数值, 条件是 $a+b$ 至多为 1, 和 q 是典型地可为 0-1 任意数值的连续参数。这样的相反尖晶石类型材料从如下文献已知: US-A-5518842, US-A-5698338 和 G T K Fey 等人, Journal of Power Sources, 68(1997), 159-165 页。

相反尖晶石类型材料和还有一些以下描述的另外材料包括碱金属。在这样的情况下, 碱金属可以例如是钠或锂。优选碱金属是锂。典型地, 所有这些材料包括相同的碱金属和典型地它们包括单一碱金属。最优选所有这些材料包括作为单一碱金属材料的锂。因此, 电化学活性的碱金属, 即碱金属 A, 优选仅仅是锂。

优选的相反尖晶石类型材料例如是 Li_qNiVO_4 、 $\text{Li}_q\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{VO}_4$ 、 Li_qCoVO_4 、和 Li_qCuVO_4 , 在该通式中 q 具有以上给出的相同意义。

从碱金属 A 衍生的碱金属离子可从尖晶石或相反尖晶石类型材料提取和, 因此, 连续参数 q 的数值根据电化学元件的充电/放电状态而变化。对于电化学元件的制造, 优选使用尖晶石自身(q 等于 1)。

一般情况下,尖晶石类型材料可以通过如下方式制备:混合,例如金属的氧化物,碳酸盐,硝酸盐或乙酸盐,加热混合物到高温,例如为 350-900℃,和冷却。例如,可以通过在 600℃下加热硝酸锂,三氧化铬和二氧化锰的混合物和冷却混合物制备 $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ (cf. G Pistola 等人, Solid State Ionics 73(1992), 285 页)。

熟练技术人员会理解电化学元件包括作为电极的阴极和阳极,和它进一步包括电解质。阳极包括基质材料,该基质材料相对于碱金属的电化学势低于阴极的基质材料。在 25℃测量的,相对于碱金属的电化学势差异典型地至少为 0.1V 和典型地至多为 10V。优选此差异为 0.2-8V。

电化学元件是固态元件,即采用固体电极和固体电解质的电化学元件,和不存在液体。固体无机粘合剂的使用排除了液体的存在。液体在电化学元件中的存在是常规的,但考虑到使用期间的泄漏和电化学元件其它形式的不稳定性,特别是在高温下,是不利的。

阴极,电解质和阳极独立地可包括均相材料,或它们可包括多相材料。多相材料通常包括嵌入粘合剂中的微粒材料。优选阴极和/或阳极的基质材料作为嵌入粘合剂中的微粒材料存在。粘合剂也可作为电极之间的层存在,将电极结合在一起。

US-A-5518842, US-A-5698338, WO-97/10620 和 EP-A-470492 以及在这些文献中引用的参考文献公开了合适的材料,除用于电极和电解质中的尖晶石类型材料以外,和制备电化学元件的相关方法。对于材料和对于方法,也可以参考 D Linden(Ed.), "Handbook of batteries", 第2版, McGraw-Hill, Inc., 1995。

为具有更实际的价值,需要的是选择用于制备电极和电解质的材料使得在组合时它们承受足够的程度的使用电化学元件的温度和可应用的充电电压,因此防止循环期间电化学元件变劣和容量衰减。

电化学元件包括,作为粘合物的,固体无机材料,例如陶瓷或,优选玻璃。玻璃合适地是硅、铝或磷基玻璃,和它合适地是氧化物或硫化物基玻璃。两种或多种这样玻璃的混合形式也是可能的。

通过加入合适的导电填料,可以使非导电粘合剂变成碱金属离子的传导性的,或可以使非导电粘合剂变成对电子传导性的。或者,可以选择它自身是传导性的粘合剂。粘合剂可包括或不包括惰性填料,如氧化铝、二氧化硅或磷酸硼。对于碱金属离子为传导性的粘合剂可用作阴极,电解质或阳极的组分,和对电子为传导性的粘合剂可用作阴极或阳极的组分。电解质可以合适地由粘合剂自身的材料组成,没有嵌入其中的微粒材料,条件是粘合剂对于碱金属离子是传导性的。

粘合剂合适地是非导电粘合剂或对于碱金属离子为传导性的粘合剂。

非导电玻璃例如是硼硅酸盐玻璃或硼磷硅酸盐玻璃。

对于碱金属离子传导性的玻璃可以合适地选自可通过结合碱金属氧化物,氧化硼和五氧化二磷获得的玻璃。特别有用的是此类型的玻璃,它具有通式 $A_{3x}B_{1-x}PO_4$, 在该通式中 A 表示碱金属和 x 可为 1/8-2/3 的任意数值,特别是 3/5。可以通过在 150℃ 以上,优选 400-600℃ 下加热成分的混合物获得这些玻璃。

或者,对于碱金属离子为传导性的玻璃可合适地选自可通过结合碱金属硫化物,碱金属卤素和硼硫化物和/或硫化磷相似地获得的玻璃,如在 J. L. Souquet, “固态电化学”, P. G. Bruce (Ed.), Cambridge University Press, 1995, 74, 75 页中公开的那些。优选,可通过结合碱金属硫化物和硫化磷获得玻璃。更优选,玻璃具有通式 $P_2S_5 \cdot 2Li_2S$ 。

对于碱金属离子为传导性的其它合适玻璃具有通式 A_4SiO_4 和 A_3PO_4 , 在该通式中 A 表示碱金属。

为增加对于碱金属离子的传导率,粘合剂可包括对于碱金属离子为传导性的微粒材料。这样的微粒材料可合适地选自

- 碱金属盐,如卤化物、高氯酸盐、硫酸盐、磷酸盐和四氟硼酸盐,
- 碱金属铝钛磷酸盐,例如 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, 和
- 如以上所述的对碱金属离子为传导性的任何玻璃。

为增加对电子的传导率,粘合剂可包括对于电子为传导性的微粒材料。这样的微粒材料可合适地选自碳颗粒和金属颗粒,例如铜或铝

的颗粒。铜颗粒可优选用于阳极，和铝颗粒可优选用于阴极。

在本发明的优选实施方案中，由在一个或两个电极和/或在电解质中少量低分子量极性有机化合物的存在，增加电化学元件的电导率。数量优选如此少使得化合物并不形成单独的液体相和电化学元件是固态电化学元件。

低分子量极性有机化合物合适地含有至多 8 个碳原子。这样化合物的例子是碳酸酯、酰胺、酯、醚、醇、亚砷和砷，如碳酸乙二醇酯、碳酸二甲酯、N,N-二甲基甲酰胺、 γ -丁内酯、四甘醇、三甘醇、二甲醚、二甲亚砷、环丁砷和二氧戊环。

现在更详细地转向电极的基质材料，优选电化学元件包括阴极，阴极包括作为碱金属离子基质材料的，通式 $A_qM_{1+x}Mn_{1-x}O_4$ 的尖晶石类型材料，A, M, q 和 x 如以上所定义，和它进一步包括阳极，阳极包括所述碱金属离子的基质材料。熟练技术人员会理解特别地将选择这样的阳极的基质材料，它也适于在高温下使用。

阳极的合适基质材料选自

-包括用于容纳碱金属离子的 16d 八面体座位的相反尖晶石类型材料或通式 $A_qM_{1+x}Mn_{1-x}O_4$ 的尖晶石类型材料，A, M, q 和 x 独立地如以上所定义，

-碱金属和钛基尖晶石类型材料，例如通式 $A_{1+d+q}Ti_{2-d}O_4$ 的材料，其中 A 表示碱金属，d 可具有 0-1/3 的任意数值，优选 d 为 1/3，和 q 是典型地可为 0-5/3，优选 0-1 任意数值的连续参数，

-碱金属或包括碱金属的合金，

-碳，

-选自，例如硫化镉和硅的半导体，

-金属基玻璃，其中金属可选自锡、锌、镉、铅、铋和锑，和

-二氧化钛。

因此，两个电极都可包括通式 $A_qM_{1+x}Mn_{1-x}O_4$ 的尖晶石类型材料，A, M, q 和 x 如以上所定义，只要阴极的基质材料比阳极的基质材料具有相对于碱金属的更高电化学势。

关于金属基玻璃，可以通过结合金属氧化物，氧化硼和五氧化二磷获得合适的玻璃 (cf. R A Huggins, Journal of Power Sources, 81-82(1999)13-19 页)。金属氧化物可以是锡、锌、镉、铅、铋或锑的氧化物，优选一氧化锡或一氧化铅，更优选一氧化锡。尽管不希望受理论限制，认为原位还原存在于可这样获得的玻璃中的金属氧化物，形成相应的金属，它可用作碱金属的基质材料。金属氧化物对氧化硼的摩尔比典型地为 4:1-1:1，优选 2.5:1-1.5:1 和金属氧化物对五氧化二磷的摩尔比典型地为 4:1-1:1，优选 2.5:1-1.5:1。金属基玻璃可以基于或不基于，作为另外的组分，碱金属氧化物。

适用于阳极的碳粉可以是，例如，天然石墨或可通过有机材料，如木材或在石油精炼工艺中获得的馏份的热解获得的材料。

优选半导体是纳米粉末，粒度典型地为 1-100nm。

阴极和阳极可独立地包括

-典型地至少 30%w 和典型地至多 99.5%w，优选 40-70%w 的基质材料；

-典型地至少 0.1%w 和典型地至多 20%w，优选 2-15%w 的微粒材料，它增加电子的传导率；

-典型地至少 0.2%w 和典型地至多 50%w，优选 5-40%w 的微粒材料，它增加碱金属离子的传导率；和

-典型地至少 0.1%w 和典型地至多 20%w，优选 2-15%w 的其中可嵌入微粒材料的粘合剂。

如果不存在增加碱金属离子传导率的微粒材料，粘合剂的存在数量典型地至少为 0.1%w 和典型地至多为 70%w，优选 2-55%w。在此段落中定义的数量是相对于每个电极的总重量。

电解质可包括

-典型地至少 70%w 和典型地至多 99.5%w，优选 75-99%w 的微粒材料，它增加碱金属离子的传导率；和

-典型地至少 0.1%w 和典型地至多 30%w，优选 1-25%w 的其中可嵌入微粒材料的粘合剂。

在此段落中定义的数量是相对于电解质的总重量。

优选的阴极包括，基于阴极的总重量，50%w 通式 $\text{Li}_q\text{Mn}_2\text{O}_4$ 或 $\text{Li}_q\text{CrMnO}_4$ 尖晶石类型材料的颗粒， q 为典型地可为 0-1 的任何数值的连续参数，和嵌入 40%w 粘合剂中的 10%w 石墨粉，粘合剂是通式 $\text{Li}_{3x}\text{B}_{1-x}\text{PO}_4$ 的玻璃，其中 x 是 0.6。

优选的阳极包括，基于阳极的总重量，50%w 通式 $\text{Li}_{(4/3)+q}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 尖晶石类型材料的颗粒，在该通式中， q 为典型地可为 0-1 的任何数值的连续参数，和嵌入 40%w 粘合剂中的 10%w 石墨粉，粘合剂是通式 $\text{Li}_{3x}\text{B}_{1-x}\text{PO}_4$ 的玻璃，其中 x 是 0.6。

优选的电解质包括，基于电解质的总重量，嵌入 20%w 粘合剂中的 80%w 的 Li_4SiO_4 颗粒，粘合剂是通式 $\text{Li}_{3x}\text{B}_{1-x}\text{PO}_4$ 的玻璃，其中 x 是 0.6。

电化学元件优选包括如在先前三个段落中定义的优选阴极，优选阳极和优选电解质。

电极和电解质可以任何合适的形式存在于电化学元件中。优选它们为层的形式，即一维显著小于其它维，如为箔或盘的形式。可以应用挤出技术，通过混合和挤出各成分制备这样的层。熟练技术人员了解合适的挤出技术。

可以在宽的界限之间选择层的厚度。例如，电极层的厚度可小于 2mm 和它可至少为 0.001mm。优选电极层的厚度为 0.01-1mm。电解质层的厚度可小于 0.02mm 和它可至少为 0.0001mm。优选电解质层的厚度为 0.001-0.01mm。使用玻璃作为粘合剂的优点在于它允许可以制备仍然具有相当强度的薄层。

可以阴极/电解质/阳极的顺序堆叠层以形成组件。优选每个组件包括，作为集电体的，邻近阴极的第一金属层和邻近阳极的第二金属层，形成如下五层的组件：第一金属/阴极/电解质/阳极/第二金属。可以并联或串联布置众多这样的五层组件。可以堆叠五层的组件。可以在宽的界限之间选择叠片组中这样五层组件的数目，例如至多 10 或 15 个，或更多。或者，可以采用分隔金属层的电绝缘层缠绕五层组件，以形成圆柱体。

根据阳极, 电解质和阴极的形式, 金属层和电绝缘层优选为箔或盘的形式。可以在宽界限之间选择这些层的厚度。例如, 厚度可小于1mm 和至少为 0.001mm, 优选为 0.01-0.1mm。

考虑到根据本发明的电化学元件的使用条件, 第一金属层和第二金属层可由合适的任何金属或金属合金组成。合适金属的例子是铜和铝。第一金属层优选由铝组成。第二金属层优选由铜组成。

考虑到根据本发明的电化学元件的使用条件, 电绝缘层可由合适的任何绝缘材料组成。电绝缘层优选由如上所述的非导电玻璃组成。或者, 绝缘层可由聚酰亚胺, 例如可以商标 KAPTON 获得的聚酰亚胺组成。

优选通过如上所述合适堆叠或缠绕的一个或多个五层组件的动态压实, 制备用于本发明的电化学元件。动态压实的技术尤其从 WO-97/10620 和其中引用的参考文献是已知的。动态压实使用压力脉冲, 它导致通过要压实物体传递的压力波。压力脉冲可由使用炸药的爆炸, 通过气枪的爆炸或通过磁脉冲产生。动态压实导致在层之间和在微粒材料和它们的周围粘合剂之间的改进界面接触。因此, 动态压实产生具有相对低内电阻的电化学元件。

作为生产工艺的一部分, 可能需要从一种或多种尖晶石类型材料中抽出碱金属。这可以在电化学元件的第一次充电期间进行。这也可以单独地由电化学提取或通过采用酸的提取, 如在 US-A-4312930 中公开的那样进行。本发明电化学元件的进一步构造优选使得它们可承受高温, 高压和机械冲击。

熟练技术人员了解可应用于充电的方法和如需要, 电化学元件的任何调节。

根据本发明的电化学元件可承受许多次在高温下的充电/放电循环, 显示关于在各种充电/放电循环期间提供和保持的容量的良好性能。电化学元件典型地是可充电电池。

电化学元件可以在很多种条件下使用。本发明的特殊特征是该电化学元件可以在高温下, 例如在 40℃ 或更高下使用。电化学元件优选

在至少 55℃ 的温度下使用。在大多数情况下，电化学元件在至多 300℃ 的温度下使用。电化学元件特别地在 65℃-250℃ 的温度下使用。

电化学元件特别适用于化学和油加工厂，和在天然气和石油勘探和生产中下孔位置的加工设备中。

具体实施方式

实施例

以如下方式制备和在 110℃ 下测试硬币电池可充电电池。

阳极材料 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ (Hohsen Corp.) 和阴极材料 LiMn_2O_4 (Honeywell) 用作活性电极材料。使用以质量比 50:30:3:10:7 的 (1) 阳极或阴极活性材料，(2) 陶瓷电解质粉末，它包括小于 1wt% 溶解的含碱金属的盐，如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 或三氟甲磺酸盐(triflates) ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$)，(3) 炭黑(MMM SuperP)，(4) 石墨(Timcal SFG10) 和 (5) 溶于 1-甲基吡咯烷酮(NMP)(Merck) 的粘合剂 PVDF(Solvay) 的混合物，通过在 10μm 厚铝集电体上的刮涂，制造阳极和阴极电极。将涂层在真空下在 140℃ 下快速干燥 15 分钟，随后在真空下在 80℃ 下干燥过夜。将获得的涂层使用手动辊加压滚动到 40-50% 的孔隙率。由质量比为 93:7 的陶瓷电解质粉末 ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$) 和粘合剂 PVDF(Solvay) 混合物，通过带式浇铸 (tap casting) 制备自由站立的电解质层，称为电解质箔。

从阳极和阴极电极涂层，和电解质箔切割 Ø14-16mm 的样品。使用 CR2320 类型硬币电池(Hohsen Corp.) 进行所有的测量。为防止硬币电池罐的腐蚀，采用铝箔覆盖罐的底部(阴极电极侧)。以如下堆叠顺序组装硬币电池：罐，Ø21mmx10μm Al，阴极电极，Ø18mmx20μm 电解质箔，聚丙烯垫片，阳极电极，定距板(Al Ø17mmx0.5mm)，Ø15mm 波弹簧和盖子。在此电化学元件中的活性物质是 5.7mg 的 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 阳极材料和 4.9mg 的 LiMn_2O_4 阴极材料。以显著低的数量加入熔融极性液体碳酸乙二醇酯(EC) 以产生极性液体的膜以覆盖颗粒。在氦气填充的手套箱 ($\text{H}_2\text{O} < 5\text{ppm}$) 中密封硬币电池。在测量期间，采用 Hoffman 夹将硬币电池保持在压力下。采用 Maccor S4000 电池测试仪，使用用于电流和电压的单独引线进行测量。在气候室中将电池恒温在 110℃。测量

包括在 0.385mA 恒定电流下，在 2.0-2.7V 之间，在 3.2 小时的五次充电和放电循环期间的充电和放电。阳极和阴极材料的结合入此电化学元件导致电压为 2.2-2.5V 的电池。电化学元件的测量的充电和放电额为 0.52-0.60mAh。