

(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
30. Mai 2014 (30.05.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/079542 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 2/34 (2006.01) *H01M 10/42* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/003371

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. November 2013 (08.11.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 022 969.0
23. November 2012 (23.11.2012) DE
61/729,436 23. November 2012 (23.11.2012) US

(71) Anmelder: LI-TEC BATTERY GMBH [DE/DE]; Am
Wiesengrund 7, 01917 Kamenz (DE).

(72) Erfinder: SCHAEFER, Tim; Am Sportplatz 15, 99768
Harztor (DE). THIEMIG, Denny; Grüne Delle 24, 01468
Moritzburg (DE).

(74) Anwalt: WALLINGER, Michael; Wallinger Ricker
Schlotter Tostmann, Zweibrückenstraße 5-7, 80331
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, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELECTROCHEMICAL CELL

(54) Bezeichnung : ELEKTROCHEMISCHE ZELLE

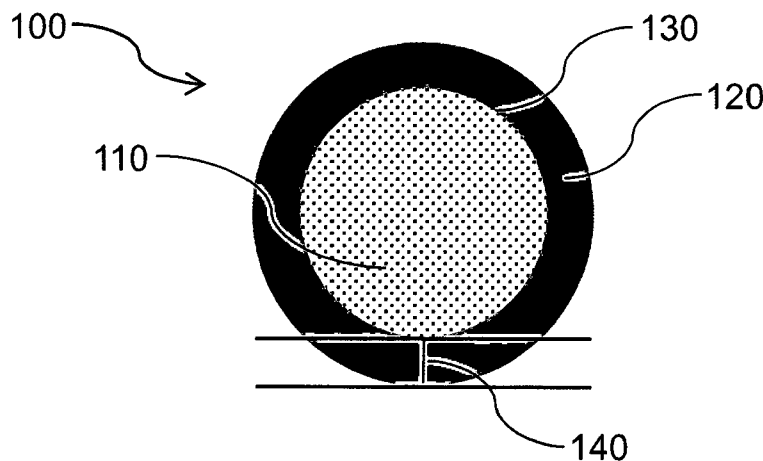


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to an electrochemical cell, configured so as to provide electrical power, at least from time to time, wherein the electrochemical cell has at least one negative electrode, wherein the negative electrode has at least one material which is suitable to absorb charge carriers, in particular lithium ions, during charging operations; wherein the electrochemical cell further has at least one positive electrode, wherein the positive electrode has at least one material which is suitable to discharge charge carriers, in particular lithium ions, during charging operations; wherein the electrochemical cell further has at least one electrolyte, which is suitable for the transport of charge carriers, in particular of lithium ions, between the electrodes; and wherein the electrochemical cell further has at least one protective device, wherein the protective device preferably has at least one storage container, preferably configured as at least one micro-capsule, further preferably configured as a micro-capsule, wherein the protective device is substantially an integral

constituent part of at least one of the components of the electrochemical cell, in particular of the electrodes, and has at least one coating, wherein the at least one protective device is configured such that, upon the entry of an influence damaging the electrical cell, in particular heat, at least one stabilizing additive, preferably a chemical-stabilizing additive, is liberated from the coating, wherein the stabilizing additive is preferably a chemically stabilizing additive, which is preferably configured such that the same at least partly counteracts damage to the electrochemical cell, in particular the electrodes.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/079542 A1

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, **Veröffentlicht:**

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,

GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Elektrochemische Zelle, ausgestaltet um zumindest zeitweise elektrische Energie bereitzustellen, wobei die elektrochemische Zelle zumindest eine negative Elektrode aufweist, wobei die negative Elektrode zumindest ein Material aufweist, welches geeignet ist, bei Ladevorgängen Ladungsträger, insbesondere Lithiumionen, aufzunehmen; wobei die elektrochemische Zelle weiterhin zumindest eine positive Elektrode aufweist, wobei die positive Elektrode zumindest ein Material aufweist, welches geeignet ist, bei Ladevorgängen Ladungsträger, insbesondere Lithiumionen, abzugeben; wobei die elektrochemische Zelle weiterhin mindestens einen Elektrolyten aufweist, welcher für den Transport von Ladungsträgern geeignet ist, insbesondere von Lithiumionen, zwischen den Elektroden; und wobei die elektrochemische Zelle weiterhin mindestens eine Schutteinrichtung aufweist, wobei die Schutteinrichtung vorzugsweise wenigstens ein Vorratsbehältnis aufweist, vorzugsweise ausgestaltet als mindestens eine Mikrokapsel, weiter vorzugsweise ausgestaltet als Mikrokapsel, wobei die Schutteinrichtung im Wesentlichen ein integraler Bestandteil von mindestens einer der Komponenten der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Elektroden, ist und mindestens eine Umhüllung aufweist, wobei die mindestens eine Schutteinrichtung so ausgestaltet ist, dass bei Eintritt eines die elektrochemische Zelle schädigenden Einflusses, insbesondere Hitze, mindestens ein stabilisierender Zusatz, vorzugsweise ein chemischer-stabilisierender Zusatz aus der Umhüllung freigesetzt wird, wobei der stabilisierende Zusatz, vorzugsweise ein chemischstabilisierender Zusatz ist, der vorzugsweise so ausgestaltet ist, dass dieser einer Schädigung der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Elektroden, zumindest teilweise entgegenwirkt.

5

Elektrochemische Zelle

Beschreibung

Hiermit wird der gesamte Inhalt der Prioritätsanmeldung DE 10 2012 022 969
10 durch Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine elektrochemische Zelle, wobei die Zelle
mindestens eine positive, eine negative Elektrode und eine Schutzeinrichtung
aufweist, wobei diese Schutzeinrichtung ein integraler Bestandteil von
15 zumindest einer Elektrode ist und bei einem schädigenden Einfluss mindestens
einen stabilisierenden Zusatz freisetzt, welcher den Schädigungen der Zelle,
insbesondere der Elektroden entgegenwirken kann. Die Zelle kann
vorzugsweise für den Antrieb eines Fahrzeugs mit Elektromotor, vorzugsweise
mit Hybridantrieb oder im „plug in“-Betrieb, eingesetzt werden.

20

Elektrochemische Zellen, insbesondere Lithium-Sekundärbatterien, finden
wegen ihrer hohen Energiedichte und hohen Kapazität als Energiespeicher in
mobilen Informationseinrichtungen, wie z.B. Mobiltelefonen, in Werkzeugen oder
in elektrisch betriebenen Automobilen sowie in Automobilen mit Hybrid-Antrieb
25 Anwendung. Insbesondere beim Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien für den
Antrieb eines Fahrzeugs mit Elektromotor, insbesondere mit Hybridantrieb oder
im „plug-in“-Betrieb müssen nach wie vor Entwicklungen stattfinden, so dass die
Batterien folgende wichtige Kriterien erfüllen: hohe spezifische Leistung bei
gleichzeitiger hoher Leistungsdichte, hohe Zyklenlebensdauer und
30 kalendarische Lebensdauer, Gewährleistung der Sicherheit der Batterie im
Schadensfall (z.B. bei Kurzschluss oder Überladung) und möglichst niedrige

Material- und Herstellkosten. Um diese Ziele zu erreichen sind weitere Materialinnovationen, Funktionalisierungen von bekannten Materialien, Entwicklung neuer Materialien und neuer Design-ins im Fokus von Entwicklungsarbeiten.

5

Gerade die Langlebigkeit von elektrochemischen Zellen ist häufig abhängig von der Alterung der Elektroden. Beim Alterungsprozess verlieren die elektrochemischen Zellen u.a. an Kapazität und Leistung. Dieser Prozess findet in einem mehr oder weniger großen Ausmaß in den meisten gebräuchlichen elektrochemischen Zellen statt, und ist abhängig von den Benutzungsumständen (Temperatur, Lagerungsbedingungen, Ladezustand, etc.), aber auch von der Qualität und Verarbeitung der Materialien während des Herstellungsprozesses der elektrochemischen Zelle. So kann eine hochwertige Verarbeitung von reinen Materialien zu langlebigen elektrochemischen Zellen führen, die auch über einen längeren Zeitraum hinweg nur wenig altern, also wenig Kapazität und Leistung verlieren.

Doch reichen solche Maßnahmen oftmals nicht aus, um eine langlebige elektrochemische Zelle zu erhalten, da während des Betriebs einer Zelle schädigende Einflüsse, wie etwa zu starke Hitzeentwicklung oder Feuchtigkeitseintritt, chemische Reaktionen in Gang setzen können, die wiederum zur Schädigung der Zelle und insbesondere des Elektrodenmaterials führen können, was wiederum zu einem Kapazitätsverlust bis hin zu einer weitgehenden Zerstörung der Zelle führen kann.

25

So kann es beispielsweise geschehen, dass Feuchtigkeit in das Innere der elektrochemischen Zelle eintritt und mit LiPF_6 , welches oftmals als Leitsalz im Elektrolyten verwendet wird, zur Entstehung von HF ("Flusssäure") führt, was nicht nur ein Sicherheitsrisiko im Hinblick auf die toxischen Eigenschaften von HF wenn diese aus der defekten Zelle austritt, darstellt, sondern auch zur Schädigung des Elektrodenmaterials durch Reaktionen mit HF führen kann.

30

Weiterhin kann es beispielsweise im Falle einer Überladung einer Zelle, welche kohlenstoffhaltiges Aktivmaterial enthält, zur Zersetzung der SEI-Schicht (SEI = "solid electrolyte interface") führen, welche während der ersten Lade- und Entladezyklen insbesondere auf kohlenstoffhaltigen Aktivmaterial der negativen
5 Elektrode entstehen kann. Die SEI-Schicht ist aber ein wichtiger Bestandteil einer Zelle, da diese zur Sicherheit der Zelle beiträgt, indem sie das Lithiumdendritenwachstum erschwert, wenn nicht sogar verhindert. So kann es vor allem aufgrund einer Rissbildung innerhalb der SEI-Schicht passieren, dass durch die Risse, bzw. Poren hindurch Lithiumdendriten wachsen können, was zu
10 einem Kurzschluss der Zelle führen kann.

Deshalb wird ein nicht geringer Aufwand betrieben, um eine möglichst stabile SEI-Schicht zu erhalten. In der Druckschrift US 2009/0106970 A wird beispielsweise eine sechsstufige Methode zur Herstellung einer Lithium-Ionen-
15 Batterie aufweisend eine SEI-Schicht beschrieben.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, eine elektrochemische Zelle, bereitzustellen, welche erhöhten Sicheranforderungen genügt.

20 Dies wird erfindungsgemäß durch die Lehre der unabhängigen Ansprüche erreicht. Zu bevorzugende Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die zugrundeliegende Aufgabe wird gelöst durch eine elektrochemische Zelle,
25 ausgestaltet um zumindest zeitweise elektrische Energie bereitzustellen, wobei die elektrochemische Zelle zumindest eine negative Elektrode aufweist, wobei die negative Elektrode zumindest ein Material aufweist, welches geeignet ist, bei Ladevorgängen Ladungsträger, insbesondere Lithiumionen, aufzunehmen; wobei die elektrochemische Zelle weiterhin zumindest eine positive Elektrode
30 aufweist, wobei die positive Elektrode zumindest ein Material aufweist, welches geeignet ist, bei Ladevorgängen Ladungsträger, insbesondere Lithiumionen, abzugeben; wobei die elektrochemische Zelle weiterhin mindestens einen

Elektrolyten aufweist, welcher für den Transport von Ladungsträgern geeignet ist, insbesondere von Lithiumionen, zwischen den Elektroden; und wobei die elektrochemische Zelle weiterhin mindestens eine Schutzeinrichtung aufweist, wobei die Schutzeinrichtung vorzugsweise wenigstens ein Vorratsbehältnis aufweist, vorzugsweise ausgestaltet als mindestens eine Mikrokapsel, wobei die Schutzeinrichtung im Wesentlichen ein integraler Bestandteil von mindestens einer der Komponenten der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Elektroden, ist und mindestens eine Umhüllung aufweist, wobei die mindestens eine Schutzeinrichtung so ausgestaltet ist, dass bei Eintritt eines die elektrochemische Zelle schädigenden Einflusses, insbesondere Hitze, mindestens ein stabilisierender Zusatz, vorzugsweise ein chemisch-stabilisierender Zusatz aus der Umhüllung freigesetzt wird, wobei der stabilisierende Zusatz, vorzugsweise ein chemisch-stabilisierender Zusatz ist, der vorzugsweise so ausgestaltet ist, dass dieser einer Schädigung der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Elektroden, zumindest teilweise entgegenwirkt.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle besteht darin, dass durch die Verwendung mindestens einer Schutzeinrichtung der mindestens eine stabilisierende Zusatz erst bei Bedarf, insbesondere wenn die elektrochemische Zelle einem schädigenden Einfluss ausgesetzt ist, freigesetzt wird und nicht schon vorher beispielsweise durch unerwünschte chemische und/oder physikalische Vorgänge während des Betriebs der elektrochemischen Zelle zerstört wird, und somit im Bedarfsfall nicht oder in nicht ausreichender Menge zur Verfügung steht.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle besteht darin, dass die Schutzeinrichtung ein im Wesentlichen integraler Bestandteil zumindest einer Komponente der elektrochemischen Zelle, vorzugsweise von zumindest einer Elektrode ist, was wiederum dazu führt, dass die elektrochemische Zelle sicherer wird, da der stabilisierende Zusatz im Falle eines schädigenden Einflusses genau dort freigesetzt wird, wo der

stabilisierende Zusatz auch benötigt wird, vorzugsweise und beispielhaft in den Elektroden.

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle
5 weist die Umhüllung der Schutzeinrichtung kohlenstoffhaltiges Material auf, vorzugsweise ausgewählt aus kristallinen oder amorphen Kohlenstoff, insbesondere Graphit, Ruß, Graphen oder Mischungen daraus.

Dies hat den Vorteil, dass die Schutzeinrichtung als Leitfähigkeitsadditiv in der
10 mindestens einen Komponente der elektrochemischen Zelle, welche in dieser Ausführungsform vorzugsweise als Elektrode ausgestaltet ist, wirken kann und somit zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der mindestens einen Elektrode beiträgt. Die Schutzeinrichtung trägt in dieser Ausführungsform also
bereits vor ihrer bestimmungsgemäßen Verwendung zu einem besonders
15 effizienten Betrieb der elektrochemischen Zelle bei.

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle
weist die Umhüllung der Schutzeinrichtung zumindest ein polymeres Material
auf, insbesondere ausgewählt aus thermoplastischen Polymeren, insbesondere
20 Polyalkylen-, oder Polyolefin-basierten Polymere.

Dies hat den Vorteil, dass der stabilisierende Zusatz leicht freigesetzt werden kann, insbesondere durch zumindest teilweises Schmelzen der Umhüllung. Die Umhüllung selbst trägt in dieser Ausführungsform auch zur Erhöhung der
25 Sicherheit der Zelle bei, da sich die geschmolzene Umhüllung schutzfilmartig auf das in der Umgebung der Schutzeinrichtung befindliche Elektrodenmaterial legt, und so den Ladungsträgertransport, insbesondere den Lithiumionentransport, aus bzw. in das Elektrodenmaterial verringert, vorzugsweise unterbindet, ähnlich wie bei Erreichen der „melt down“ Temperatur eines Polyalkylen- oder
30 Polyolefin-basierten Separators, wodurch Zusammenschmelzen der Poren bei Überschreiten einer bestimmten Temperatur, der Lithiumionendurchtritt verhindert wird. Im Gegensatz zum, von einem Separator bekannten "melt-

down"-Mechanismus, welcher die gesamte elektrochemische Zelle "abschaltet", hat diese Ausführungsform den Vorteil, dass nur eine "lokale" Wirkung angestrebt wird.

- 5 In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle umschließt die Umhüllung der Schutzeinrichtung den mindestens einen stabilisierenden Zusatz, welcher insbesondere ausgewählt ist aus Vinylencarbonat, PCM oder Polysulfid.
- 10 In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle weist die negative Elektrode zumindest teilweise ein elektrochemisches Aktivmaterial auf, welches ausgewählt ist aus amorphen Graphit, kristallinen Graphit, Graphen, kohlenstoffhaltigen Materialien, Lithiummetall, Lithiummetall-Legierungen, Titanate, Silikate, Silizium, Silizium-Legierungen, Zinn, Zinn-Legierungen oder Mischungen daraus.
- 15

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle weist die positive Elektrode zumindest teilweise mindestens ein elektrochemisches Aktivmaterial auf, welches ausgewählt ist aus:

- 20 a) Mindestens einer Verbindung LiMPO_4 , wobei M wenigstens ein Übergangsmetall-Kation ist, insbesondere ausgewählt aus Mangan, Eisen, Kobalt, Titan oder einer Kombination daraus; oder
- b) Mindestens ein Lithium-Metalloxid oder Lithium-Metallmischoxid, welches im "Spinell-Typ" kristallisiert, wobei das Metall insbesondere
- 25 ausgewählt ist aus Cobalt, Mangan oder Nickel; oder
- c) Mindestens ein Lithium-Metalloxid oder Lithium-Metallmischoxid in einer Kristallstruktur, welche verschieden ist vom Spinell-Typ, wobei das Metall insbesondere ausgewählt ist aus Cobalt, Mangan oder Nickel; oder

- d) Zumindest eine Schwefelverbindung, insbesondere elementaren Schwefel oder ein Sulfid, insbesondere ein Metallsulfid oder ein Metallpolysulfid, wobei das Metall insbesondere Eisen ist;

oder Mischungen daraus.

5

Ein zur Erfindung zugehöriges Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle weist die Schritte auf:

- 10 • Bereitstellen zumindest einer negativen Elektrode, wobei die negative Elektrode zumindest ein Material aufweist, welches geeignet ist bei Ladevorgängen Ladungsträger, insbesondere Lithiumionen aufzunehmen,
- 15 • Bereitstellen zumindest einer positiven Elektrode, wobei die positive Elektrode zumindest ein Material aufweist, welches geeignet ist, bei Ladevorgängen Ladungsträger, insbesondere Lithiumionen, abzugeben,
- Bereitstellen von zumindest einem Elektrolyten welcher für den Transport von Ladungsträgern geeignet ist, insbesondere von Lithiumionen, zwischen den Elektroden,
- 20 • Bereitstellen zumindest einer Schutzeinrichtung, wobei die Schutzvorrichtung vorzugsweise als Vorratsbehältnis ausgestaltet ist, weiter vorzugsweise ausgestaltet ist als Mikrokapsel,
- Zusammenbau der elektrochemischen Zelle,

wobei die Schutzeinrichtung ein im Wesentlichen integraler Bestandteil mindestens einer der Komponenten der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Elektroden, ist und mindestens eine Umhüllung aufweist, 25 wobei die mindestens eine Schutzeinrichtung vorzugsweise so ausgestaltet ist, dass bei Eintritt eines die elektrochemische Zelle schädigenden Einflusses, insbesondere Hitze, mindestens ein

stabilisierender Zusatz, vorzugsweise ein chemisch-stabilisierender Zusatz aus der Umhüllung freigesetzt wird,

wobei der stabilisierende Zusatz, vorzugsweise ein chemisch-stabilisierender Zusatz ist, der vorzugsweise so ausgestaltet ist, dass dieser einer Schädigung der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Elektroden, zumindest teilweise entgegenwirkt.

Die erfindungsgemäße elektrochemische Zelle im Sinne der vorliegenden Erfindung kann vorzugsweise zur Energieversorgung eines Verbrauchers, insbesondere in mobilen Informationseinrichtungen, Werkzeugen, elektrisch betriebenen Automobilen oder Automobilen mit Hybrid-Antrieb oder einem SLI-Automotive (SLI = starting lighting ignition) oder in der Luftfahrt, Raumfahrt, Schifffahrt oder Schienenfahrzeuge oder stationären Energiespeichervorrichtungen verwendet werden.

Elektrochemische Zelle

Unter einer „elektrochemischen Zelle“ im Sinne der Erfindung ist eine Einrichtung zu verstehen, welche insbesondere zur Speicherung von elektrischer Energie ausgestaltet ist. Insbesondere sind unter „elektrochemische Zelle“ im Sinne der vorliegenden Erfindung elektrochemische Zellen vom primären oder sekundären Typ, aber auch andere Formen von Energiespeichern, wie beispielsweise Kondensatoren zu verstehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die elektrochemische Zelle als Lithium-Ionen-Zelle ausgestaltet.

In einer weiteren Ausführungsform ist die elektrochemische Zelle als Metall-Luft-Zelle, vorzugsweise als Lithiummetall- oder Lithiumlegierung-Luft-Zelle ausgestaltet.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die elektrochemische Zelle Zellkomponenten auf, insbesondere ausgewählt aus: mindestens eine positive Elektrode, mindestens eine negative Elektrode, mindestens einen Elektrolyten und mindestens ein Separator, der die positive von der negativen Elektrode trennt, und, wobei diese Zellkomponenten von mindestens einer Umhausung
5 zumindest teilweise umgeben sind.

Unter „Zellkomponente“ im Sinne der Erfindung ist eine Einrichtung zu verstehen, welche insbesondere Bestandteil einer elektrochemischen Zelle ist,
10 insbesondere ausgewählt aus mindestens eine negative Elektrode, mindestens eine positive Elektrode, mindestens einen Elektrolyten und/oder mindestens einen Separator. Synonym zu „Zellkomponente“ wird auch „Komponente der elektrochemischen Zelle“ verwendet.

15 Schädigender Einfluss / Schädigung

Unter einem „schädigenden Einfluss“ im Sinne der vorliegenden Erfindung ist mindestens ein Einfluss oder Effekt zu verstehen, welcher insbesondere dazu geeignet ist mindestens eine Schädigung, also eine zumindest teilweise nicht
20 rückgängig zu machende Minderung eines Leistungsparameters wie Kapazität, Energieinhalt, Output, abzugreifende Spannung etc. einer elektrochemischen Zelle, insbesondere der Elektroden, zu verursachen. Ein schädigender Einfluss im Sinne der Erfindung liegt insbesondere dann vor, wenn mindestens ein bestimmter Parameter erreicht oder überschritten oder unterschritten wird. Ein
25 solcher Parameter ist insbesondere ausgewählt aus Temperatur, Temperaturbereich, Druck, Druckbereich, pH-Wert, pH-Wert-Bereich, Lade- und/oder Entladespannung, Lade- und/oder Entladespannungsbereich, Lade- und/oder Entladestromstärke, Lade- und/oder Entladestromstärkebereich, Wassergehalt, insbesondere Anstieg des Wassergehalts

30

Der mindestens eine schädigende Einfluss kann von außen, also von der Umgebung außerhalb der Umhüllung der elektrochemischen Zelle auf die

elektrochemische Zelle, insbesondere auf die Zellekomponenten der elektrochemischen Zelle, insbesondere auf die Elektroden und/oder den mindestens einen Elektrolyten und/oder den Separator einwirken und so die mindestens eine Schädigung der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Elektroden auslösen.

Der mindestens eine schädigende Einfluss kann aber auch von innen, also innerhalb der Umhüllung der elektrochemischen Zelle auf die elektrochemische Zelle, insbesondere auf die Zellkomponenten der elektrochemischen Zelle, insbesondere auf die Elektroden und/oder den mindestens einen Elektrolyten und/oder den Separator, einwirken und so die mindestens eine Schädigung der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Elektroden auslösen.

Es kann aber auch mindestens ein schädigender Einfluss von außen, also von der Umgebung außerhalb der Umhüllung der elektrochemischen Zelle auf die elektrochemische Zelle insbesondere auf die Zellekomponenten der elektrochemischen Zelle, insbesondere auf die Elektroden und/oder den mindestens einen Elektrolyten und/oder den Separator einwirken und mindestens ein weiterer schädigender Einfluss von innen, also innerhalb der Umhüllung der elektrochemischen Zelle auf die elektrochemische Zelle, insbesondere auf die Zellkomponenten der elektrochemischen Zelle, insbesondere auf die Elektroden und/oder den mindestens einen Elektrolyten und/oder den Separator, einwirken.

Die Schädigungen, welche durch den schädigenden Einfluss verursacht werden, können vielfältig und abhängig von den jeweiligen verwendeten Materialien in den Zellkomponenten, insbesondere den Elektroden und/oder Elektrolyten und/oder Separator sein.

Beispielsweise ist es möglich, dass das im Elektrolyten enthaltenen Leitsalz LiPF_6 mit Feuchtigkeit, insbesondere mit H_2O , in Berührung kommt wodurch es zur Entstehung von HF ("Flusssäure") kommt. HF wiederum kann zum einen

den Druck innerhalb der Umhüllung der elektrochemischen Zelle erhöhen, da HF aus der Elektrolytlösung ausgasen kann. Zum anderen kann HF unerwünschte Reaktionen mit den in den Elektroden enthaltenen Materialien, insbesondere den enthaltenen elektrochemischen Aktivmaterialien, eingehen
5 und diese dabei beschädigen.

Weiterhin ist es beispielsweise möglich, dass Lade- und/oder Entladezyklen falsch durchgeführt werden, was wiederum dazu führen kann, dass Sauerstoff aus dem elektrochemischen Aktivmaterial der positiven Elektrode freigesetzt
10 wird. Der entstehende Sauerstoff kann zum einen den Druck innerhalb der Umhüllung der elektrochemischen Zelle erhöhen und zum anderen kann der entstandene Sauerstoff mit dem Elektrolyten reagieren, was wiederum zu einem Temperaturanstieg innerhalb der Zelle führen kann und sogar bis hin zur Entzündung des Elektrolyten führen kann.

15

Es kann aber beispielsweise auch unter regulären bzw. normalen Betriebsbedingungen vorkommen, dass es beispielsweise bei Lade- und/oder Entladevorgängen zu einem Lithiumdendritenwachstum, insbesondere an der negativen Elektrode, insbesondere im Falle einer Lithium-Metall-Anode, kommt.
20 Berührt ein solcher Lithiumdendrit dann die positive Elektrode kommt es zu einem internen Kurzschluss der elektrochemischen Zelle, was zur Explosion der elektrochemischen Zelle führen kann.

Weiterhin ist es möglich, dass die elektrochemische Zelle bei falschen
25 Temperaturen, insbesondere bei zu hohen Temperaturen gelagert wird. Das kann dazu führen, dass Übergangsmetalle, beispielsweise Mangan aus dem elektrochemischen Aktivmaterial der positiven Elektrode in den Elektrolyten hinein „ausblutet“ und dann während des Betriebs der elektrochemischen Zelle an der Anode abgeschieden wird und dort dann eine Schicht bildet, die
30 wiederum den Widerstand der Zelle erhöht.

Außerdem ist es möglich, dass bei zu hohen Temperaturen oder bei Überladung der Zelle die SEI-Schicht (SEI=solid electrolyte interface) insbesondere auf der Oberfläche der negativen Elektrode, insbesondere einer kohlenstoffhaltigen negativen Elektrode, zumindest teilweise beschädigt bzw. abgebaut wird. An
5 den Stellen an denen die SEI-Schicht beschädigt bzw. abgebaut wurde, kann der Elektrolyt mit dem Aktivmaterial reagieren, wodurch Elektrolyt und/oder Aktivmaterial abgebaut werden kann. Weiterhin kann an den Stellen, an denen die SEI-Schicht beschädigt bzw. abgebaut wurde ein nicht erwünschtes Lithiumdendritenwachstum erleichtert werden und es kann zum Kurzschluss und
10 zur Explosion der Zelle kommen. Außerdem ist es möglich, dass der Elektrolyt zersetzt wird, was wiederum zu einer Gasentwicklung führen kann.

In einer Ausführungsform führen „schädliche Einflüsse“ im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere dann zu einer Schädigung der
15 Zellkomponenten, insbesondere der Elektroden und/oder des Elektrolyten wenn aufgrund des schädigenden Einflusses es insbesondere zur Bildung und/oder Eintritt von Wasser, Sauerstoff, HF, CO₂, CO, zum Lithiumdendritenwachstum, zur Beschädigung der SEI-Schicht(en) oder zum Übertritt von elektrochemischen Aktivmaterial aus zumindest einer Elektrode in den
20 Elektrolyten, kommt.

Weiterhin ist es möglich, dass der schädigende Einfluss zur Bildung von Rissen innerhalb eines Materials der elektrochemischen Zelle, insbesondere innerhalb zumindest einer Elektrode oder zu einer zumindest teilweisen Ablösung der
25 Zellkomponenten voneinander führt. Dadurch kann es passieren, dass der Elektronen- und/oder Lithiumionenwanderung negativ beeinträchtigt, insbesondere erschwert wird. Dies kann wiederum zu einem erhöhten Widerstand innerhalb der elektrochemischen Zelle führen, was die Leistung der elektrochemischen Zelle negativ beeinträchtigt. Insbesondere wenn das
30 elektrochemische Aktivmaterial einer Elektrode von der Separatorschicht oder von dem metallischen Substrat, insbesondere von dem Kollektor zumindest

teilweise abgelöst wird, hat dies negative Auswirkungen auf die Leistung der elektrochemischen Zelle.

Die Beziehung zwischen dem schädigenden Einfluss und der Schädigung der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Zellkomponenten, insbesondere der Elektroden und/oder Elektrolyten folgt dem „Ursache – Folge – Wirkung“-Prinzip.

Der schädigende Einfluss, z.B. ein Anstieg des Feuchtigkeitsgehalts, insbesondere Wasser, hat zur Folge, dass durch die Reaktion von LiPF_6 und Wasser es zur Bildung von HF kommt, was wiederum eine Schädigung der Elektroden bewirken kann. Ein schädigender Einfluss kann aber auch zwei oder mehr Folgen haben und somit zwei oder mehr Schädigungen bewirken. Der schädigende Einfluss kann also mit der mindestens einen Schädigung in kausalem Zusammenhang stehen.

Die Schädigung einer elektrochemischen Zelle, insbesondere der Zellkomponenten, kann unter anderem dazu führen, dass die Kapazität der Zelle sinkt und/oder die Zelle nicht mehr sicher ist und nicht mehr bestimmungsgemäß betrieben werden kann.

Deshalb ist es vorteilhaft Schutzmaßnahmen zu treffen, die zunächst verhindern, dass es zu einem schädigenden Einfluss überhaupt erst kommt.

Dies kann beispielsweise durch Kühlmaßnahmen geschehen, welche die elektrochemische Zelle kühlen, wenn diese zu hohen Temperaturen ausgesetzt ist oder zu hohe Temperaturen entwickelt, oder beispielsweise durch elektrische Maßnahmen, wie die Verbindung einer elektrochemischen Zelle mit einem Überladungsschutz, der z.B. die Zufuhr von elektrischer Energie während des Ladevorgangs unterbricht, wenn eine Überladung der Zelle droht.

Doch können solche Schutzmaßnahmen teilweise nicht ausreichend sein, weshalb im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Schutzmaßnahme innerhalb

der Zelle benötigt wird, welche Schädigungen der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Zellkomponenten entgegenwirken, vorzugsweise reparieren kann.

- 5 Solche Schutzmaßnahmen beruhen im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise auf physikalischen und/oder chemischen Vorgängen und/oder Reaktionen und betreffen eine Schutzeinrichtung vorzugsweise aufweisend einen stabilisierenden Zusatz, was besonders vorteilhaft ist, da sich die Wirkung des stabilisierenden Zusatzes erst bei Eintritt des schädigenden Einflusses bzw.
- 10 nach Eintritt der Schädigung der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Zellkomponenten, insbesondere der Elektroden und/oder des Elektrolyten, entfaltet.

Schutzeinrichtung

15

- Unter einer „Schutzeinrichtung“ im Sinne der vorliegenden Erfindung ist mindestens eine Einrichtung zu verstehen, welche so ausgestaltet ist, dass die Einrichtung bei Eintritt eines die elektrochemische Zelle schädigenden Einflusses, eine Umwandlung erfährt, die dazu beiträgt die elektrochemische
- 20 Zelle, insbesondere die Zellkomponenten, insbesondere die Elektroden und/oder den Elektrolyten vor dem schädigenden Einfluss zu schützen und/oder diesem entgegenzuwirken.

- Unter „Umwandlung“ im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Änderung
- 25 eines ersten chemischen und/oder physikalischen Zustandes der Schutzeinrichtung in einen zweiten chemischen und/oder physikalischen Zustand zu verstehen, wobei dieser zweite Zustand vom ersten chemischen und/oder physikalischen Zustand verschieden ist, wobei sich die chemische Zusammensetzung der Schutzeinrichtung ändern kann, also sich der chemische
- 30 Zustand der Schutzeinrichtung ändert und/oder die Schutzeinrichtung ihren Aggregatzustand ändert, also sich der physikalische Zustand ändert.

Diese Umwandlung kann reversibel oder irreversibel sein.

Eine Änderung des chemischen Zustandes der Schutzeinrichtung von einem ersten chemischen Zustand in einen zweiten chemischen Zustand erfolgt insbesondere dann, wenn die Schutzeinrichtung so ausgestaltet ist, dass
5 schädigende Verbindungen wie etwa Wasser oder HF von der Schutzeinrichtung zumindest teilweise aufgenommen werden und vorzugsweise in der Schutzeinrichtung eingelagert werden können, und/oder von der Schutzeinrichtung aufgenommen und durch chemische Reaktion(en) verändert
10 werden können. Eine Änderung des chemischen Zustandes der Schutzeinrichtung liegt insbesondere dann vor, wenn sich eine erste chemische Zusammensetzung der Schutzeinrichtung oder eines Bestandteils der Schutzeinrichtung von einer zweiten chemischen Zusammensetzung der Schutzeinrichtung oder eines Bestandteils der Schutzeinrichtung unterscheidet,
15 was vorzugsweise und beispielhaft durch Aufnahme und/oder Abgabe und/oder Reaktion von bzw. mit schädigenden neutralen und/oder ionischen und/oder radikalischen Atomen, insbesondere Protonen und/oder schädigenden neutralen und/oder ionischen und/oder radikalischen Molekülen oder Makromolekülen, insbesondere Wasser, Sauerstoff, HF, CO₂, CO geschehen kann.

20

Eine Änderung des physikalischen Zustandes der Schutzeinrichtung von einem ersten physikalischen Zustand in einen zweiten physikalischen Zustand erfolgt insbesondere dann, wenn die Schutzeinrichtung oder ein Bestandteil der Schutzeinrichtung den Aggregatzustand ändert, insbesondere von fest zu
25 flüssig oder flüssig zu fest oder fest zu gasförmig oder flüssig zu gasförmig.

Insbesondere vorteilhaft ist die Ausgestaltung der Schutzeinrichtung als Vorratsbehältnis für mindestens einen stabilisierenden Zusatz, wobei der stabilisierende Zusatz Bestandteil der Schutzeinrichtung ist.

30

In einer Ausführungsform ist die mindestens eine Schutzeinrichtung als Vorratsbehältnis, weiter vorzugsweise als mindestens eine Mikrokapsel ausgestaltet.

- 5 Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff Schutz"einrichtung" nicht notwendigerweise eine Vorrichtung zu verstehen, sondern insbesondere auch eine Substanz oder eine Materialkomponente, welche im Hinblick auf Größe und Erscheinungsform vorzugsweise den Komponenten einer Elektrode ähnlich ist, insbesondere dem Aktivmaterial.

10

Der Vorteil dieser mindestens einen Schutzeinrichtung ist es, dass der mindestens eine stabilisierende Zusatz erst bei Bedarf, insbesondere also dann wenn die elektrochemische Zelle einem schädigenden Einfluss ausgesetzt ist bzw. eine Schädigung eingetreten ist, freigesetzt wird, und nicht schon vorher, beisei
15 beispielsweise durch unerwünschte chemische und/oder physikalische Vorgänge während des Betriebs der elektrochemischen Zelle zerstört wird, und somit im Bedarfsfall, also bei Eintritt eines schädigenden Einflusses nicht oder in nicht ausreichender Menge zur Verfügung steht. Dies trägt zur Verbesserung der Sicherheit der elektrochemischen Zelle bei.

20

Die mindestens eine Schutzeinrichtung ist im Sinne der vorliegenden Erfindung im Wesentlichen ein integraler Teil oder Bestandteil von zumindest einer Zellkomponente, insbesondere von mindestens einer Elektrode und/oder Elektrolyt und/oder Separator.

25

Insbesondere vorteilhaft ist es, wenn die mindestens eine Schutzeinrichtung ein im Wesentlichen integraler Teil oder Bestandteil mindestens einer der Elektroden ist.

- 30 Dies ist insbesondere deshalb von Vorteil, da so bei Eintritt eines schädigenden Einflusses bzw. wenn eine Schädigung eingetreten ist, der stabilisierende Zusatz insbesondere dort freigesetzt wird, wo der stabilisierende Zusatz die

mindestens einen Schädigung verhindern oder der mindestens einen Schädigung entgegenwirken soll, nämlich in und/oder an und/oder auf der mindestens einen Elektrode, insbesondere dem Material, vorzugsweise dem elektrochemischen Aktivmaterial der mindestens einen Elektrode.

5

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet das Erfordernis, dass die zumindest eine Schutzeinrichtung "ein im Wesentlichen integraler" Teil oder Bestandteil der mindestens einen Zellkomponente, vorzugsweise einer Elektrode sein soll, dass die Schutzeinrichtung nicht ohne physikalische
10 und/oder chemische Trennverfahren abgetrennt werden kann, insbesondere nicht vollständig abgetrennt werden kann, bzw. gegebenenfalls überhaupt nicht oder nur in geringem Umfang abgetrennt werden kann.

In einer Ausführungsform wird die mindestens eine Schutzeinrichtung in der
15 Elektrodenslurry, mindestens aufweisend elektrochemisches Aktivmaterial und mindestens ein Lösemittel, vorzugsweise ausgewählt aus *N*-Methylpyrrolidon (NMP) vorzugsweise weiterhin Binder, im Wesentlichen homogen verteilt und wird so ein im Wesentlichen integraler Bestandteil der mindestens einen Elektrode.

20

In einer Ausführungsform wird die mindestens eine Schutzeinrichtung auf die Elektroden aufgebracht, vorzugsweise aufgestrichen, aufgesprüht, aufgeschüttet oder aufgelegt und wird so ein im Wesentlichen integraler Bestandteil der Elektroden.

25

Die mindestens eine Schutzeinrichtung kann aber auch und vorzugsweise zusätzlich Bestandteil des mindestens einen Elektrolyten und/oder des Separators sein.

30 In einer Ausführungsform wird die mindestens eine Schutzeinrichtung in zumindest einem Lösemittel, insbesondere einem organischen Lösemittel

und/oder in zumindest einem Polymer im Wesentlichen homogen verteilt und wird so Bestandteil des mindestens einen Elektrolyten und/oder des Separators.

5 In einer Ausführungsform wird die mindestens eine Schutzeinrichtung auf den Separator oder den Elektrolyten, welcher dabei vorzugsweise als Polymerelektrolyt ausgestaltet ist, aufgebracht, vorzugsweise aufgestrichen, aufgesprüht, aufgeschüttet oder aufgelegt und wird so Bestandteil des Separators oder des Elektrolyten, welcher dabei vorzugsweise als Polymerelektrolyt ausgestaltet ist.

10

In einer Ausführungsform kann die mindestens eine Schutzeinrichtung, welche ein im Wesentlichen integraler Bestandteil der mindestens einen Elektrode ist, in einer ersten Ausgestaltung vorliegen, beispielsweise aufweisend einen ersten stabilisierenden Zusatz und die mindestens eine Schutzeinrichtung welche
15 Bestandteil des mindestens einen Elektrolyten und/oder des Separators ist in einer zweiten Ausgestaltung vorliegen, beispielsweise aufweisend einen zweiten stabilisierenden Zusatz.

Es ist aber auch im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass die mindestens eine
20 Schutzeinrichtung, welche ein im Wesentlichen integraler Bestandteil der mindestens einen Elektrode ist, im Wesentlichen identisch ist mit der mindestens einen Schutzeinrichtung, welche Bestandteil des mindestens einen Elektrolyten und/oder des Separators ist, beispielsweise aufweisend einen ersten stabilisierenden Zusatz.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Schutzeinrichtung zumindest eine Umhüllung und zumindest einen stabilisierenden Zusatz auf oder besteht daraus, wobei die Umhüllung vorzugsweise einen Hohlraum umschließt, in welchem der zumindest eine stabilisierende Zusatz vorliegt.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die mindestens eine Schutzeinrichtung, welche ein im Wesentlichen integraler Bestandteil einer

Zellkomponente, vorzugsweise mindestens einer Elektrode, ist, in einer ersten Ausgestaltung einen ersten stabilisierenden Zusatz und eine erste Umhüllung auf, und die mindestens einen Schutz Einrichtung, welche Bestandteil des Elektrolyten ist und in einer zweiten Ausgestaltung vorliegt, weist einen zweiten

5 stabilisierenden Zusatz und die erste Umhüllung auf, und die mindestens einen Schutz Einrichtung welche Bestandteil des Separators ist und in einer dritten Ausgestaltung vorliegt, weist ebenfalls den ersten stabilisierenden Zusatz und eine Umhüllung welche von der ersten Umhüllung verschieden ist. Es sind aber auch weitere Kombinationen aus vorstehender Ausführung denkbar.

10

Vorzugsweise hat die Schutz Einrichtung im Sinne der vorliegenden Erfindung zumindest eine längste Ausdehnung in eine Richtung in einer Dimension von bis zu 500µm, vorzugsweise von bis zu 250µm, weiterhin bevorzugt von bis zu 100µm, weiterhin bevorzugt von bis zu 50µm, weiterhin bevorzugt von bis zu

15 25µm, weiterhin bevorzugt von bis zu 10µm, weiterhin bevorzugt von bis zu 5µm, weiterhin bevorzugt von bis zu 1µm, weiterhin bevorzugt von bis zu 500nm, weiterhin bevorzugt von bis zu 250nm, weiterhin bevorzugt von bis zu 100nm.

20 Die Schutz Einrichtung weist zumindest eine Umhüllung auf, welche Bestandteil der Schutz Einrichtung ist.

Die Umhüllung dient insbesondere dazu, einen Hohlraum im Wesentlichen vollständig zu umschließen, insbesondere vollständig zu umschließen. Der von

25 der Umhüllung umschlossene Hohlraum wird nachfolgend auch als „das Innere der Schutz Einrichtung“ bezeichnet.

Der Hohlraum kann vorzugsweise zumindest eine chemische Verbindung aufweisen. Diese zumindest eine Verbindung kann gasförmig, flüssig oder fest

30 in dem Hohlraum vorliegen. Es ist aber auch möglich das zwei oder mehr Verbindungen oder zumindest ein Verbindungsgemisch in dem Hohlraum vorliegen. So ist es beispielsweise möglich, dass eine erste gasförmige

Verbindung und eine zweite feste Verbindung in dem Hohlraum vorliegen. Der Hohlraum kann insbesondere zumindest eine Verbindung aufweisen, welche als stabilisierender Zusatz ausgebildet ist, beispielsweise kann der Hohlraum mit zumindest einem stabilisierenden Zusatz und/oder zumindest einer anderen
5 Verbindung im Wesentlichen vollständig gefüllt sein.

Die Umhüllung stellt also eine Barriere zwischen dem Hohlraum, also dem Inneren der Schutzeinrichtung und dem die Schutzeinrichtung umgebenden Bereich, welcher beispielsweise Elektrodenmaterial aufweist, dar. Somit weist
10 die Umhüllung eine Innenfläche auf, also eine Fläche welche dem Hohlraum, also dem Inneren der Schutzeinrichtung zugewandt ist sowie eine, dieser Innenfläche gegenüberliegenden Fläche, also eine Außenfläche, also eine Fläche welche dem, die Schutzeinrichtung umgebenden, äußeren Bereich zugewandt ist.

15 Legt man an einem Punkt der Außenfläche eine erste Tangente an und an einem, diesem Punkt der Außenfläche gegenüberliegenden Punkt der Innenfläche ebenfalls eine zweite, im Wesentlichen zur ersten Tangente parallel verlaufende Tangente an, so entspricht die Normale, also die Gerade, die im
20 Wesentlichen senkrecht auf beide Tangenten auftrifft und diese miteinander verbindet, dem Abstand zwischen der Innenfläche und der Außenfläche. Dieser Abstand ist insbesondere auch als „Dicke“ der Umhüllung zu bezeichnen.

Der durchschnittliche oder der maximale oder der minimale Abstand kann in
25 einer bevorzugten Ausführungsform bis zu 10µm, vorzugsweise bis zu 5µm, weiterhin bevorzugt bis zu 2µm, weiterhin bevorzugt bis zu 1µm, weiterhin bevorzugt bis zu 0,5µm, weiterhin bevorzugt bis zu 0,25µm, weiterhin bevorzugt bis zu 0,1µm betragen.

30 Es ist in einer weiteren Ausführungsform auch möglich, dass eine erste Umhüllung von mindestens einer zweiten Umhüllung umhüllt ist; sich also die erste Umhüllung innerhalb eines Hohlraums befindet, welcher von der

mindestens zweiten Umhüllung zumindest teilweise oder im Wesentlichen vollständig umschlossen ist, und die erste Umhüllung ihrerseits ebenfalls einen Hohlraum zumindest teilweise oder im Wesentlichen vollständig umschließt.

- 5 Die mindestens eine Umhüllung weist zumindest ein Material auf oder besteht daraus. Die Umhüllung kann aber auch ein Materialgemisch aus zumindest zwei oder mehr Materialien aufweisen oder daraus bestehen.

- Unter „Material“ im Sinne der Erfindung ist insbesondere mindestens eine
10 Verbindung oder mindestens ein Verbindungsgemisch zu verstehen. Das Material kann beispielsweise kohlenstoffhaltig oder polymer sein.

- Weiterhin ist es möglich, dass das Material der Umhüllung zumindest teilweise identisch, oder im Wesentlichen identisch ist mit der zumindest einen
15 Verbindung welche im, von der Umhüllung umschlossenen Hohlraum vorliegt. Insbesondere wenn das Material der Umhüllung und die zumindest eine Verbindung welche im Hohlraum vorliegt im Wesentlichen identisch sind, ist es möglich, dass nur die Außenfläche der Umhüllung vorliegt.

- 20 Identisch ist eine erste Verbindung mit einer zweiten Verbindung, wenn die quantitative und qualitative und stoffliche bzw. chemische Zusammensetzung der beiden Verbindungen im Wesentlichen übereinstimmen. Wenn zwei oder mehr Verbindungen identisch sind, haben diese auch die identischen physikalischen, für die Verbindung charakteristischen Eigenschaften, wie etwa
25 gleicher Schmelzpunkt, Siedepunkt oder Sublimationspunkt. Das heißt, dass bei polymeren Verbindungen beispielsweise auch der Polymerisationsgrad im Wesentlichen identisch sein muss, so dass die polymeren Verbindungen als identisch angesehen werden können, da sonst beispielsweise die Schmelzbereiche voneinander verschieden wären, und die polymeren
30 Verbindungen somit ebenfalls als Verbindungen welche voneinander verschieden sind, angesehen werden würden.

Es ist in einer Ausführungsform der Erfindung aber auch möglich, dass das Material der Umhüllung verschieden ist von der zumindest einen Verbindung welche im, von der Umhüllung umschlossenen Hohlraum vorliegt.

- 5 Im Wesentlichen verschieden ist eine erste Verbindung von einer zweiten Verbindung dann, wenn die beiden Verbindungen nicht identisch sind.

Vorzugsweise wird das Material so gewählt, dass die Umhüllung während des normalen Betriebs der elektrochemischen Zelle, insbesondere innerhalb der
10 gegebenen spezifischen Betriebsparameter, nicht beschädigt wird.

Die Umhüllung kann vorzugsweise ein organisches polymeres Material aufweisen, insbesondere ausgewählt aus zumindest einem thermoplastischen Polymer, insbesondere zumindest ein Polyalkylen-, und/oder zumindest ein
15 Polyolefin-basiertes Polymer, insbesondere Polyethylen und/oder Polypropylen; Polyethylenterephthalat (PET), Polyetherimid, Polyamide, Polyacrylnitril, Polycarbonate, Polysulfone, Polyacetate, insbesondere Polyvinylacetat, Ethyl-Vinylacetat; Polyethersulfone, Polyvinylidenfluoride, Polyvinylidenchloride, Polystyrole, Polymethylmethacrylate, Polyacetate, Polyester, Silikone, Epoxide
20 oder Mischungen daraus und/oder anorganisches, polymeres Material, insbesondere ausgewählt aus Silikate, Zeolithe, Borate, Phosphate.

Die Wahl des Materials bzw. des Materialgemisches der mindestens einen Umhüllung wird insbesondere in Abhängigkeit vom schädigenden Einfluss
25 welchem entgegengewirkt werden soll, geschehen.

Ist beispielsweise der schädigende Einfluss Hitzeeinwirkung oder Hitzeentwicklung, so ist es vorteilhaft für die Umhüllung ein Material bzw. Materialgemisch zu wählen, welches einen Schmelzpunkt oder Schmelzbereich
30 hat, bei einer Temperatur, beispielsweise 100°C oder höher, welche aber vorzugsweise oberhalb der Betriebstemperatur der elektrochemischen Zelle unter normalen Bedingungen liegt, zu wählen. Ist also beispielsweise die

elektrochemische Zelle einer Temperatur von 100°C oder mehr ausgesetzt, so schmilzt die Umhüllung der Schutzeinrichtung, wodurch der Inhalt des von der Umhüllung umschlossenen Hohlraums freigesetzt werden kann.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform weist die mindestens eine Schutzeinrichtung oder zumindest die Umhüllung der mindestens einen Schutzeinrichtung ein thermoplastisches Polymer auf oder besteht im Wesentlichen vollständig daraus.
- 10 Dies hat den Vorteil, dass bei Hitzeeinwirkung oder Hitzeentwicklung das thermoplastische Polymer, vorzugsweise das Polyolefin, weiterhin bevorzugt das Polyethylen und/oder Polypropylen schmilzt, und sich über das, in der Umgebung zur Schutzeinrichtung befindliche Material, insbesondere über das in der Umgebung befindliche elektrochemische Aktivmaterial verteilt, wodurch die
- 15 Ein- und/oder Auslagerung von Lithiumionen reduziert, vorzugsweise minimiert, vorzugsweise im Wesentlichen vollständig verhindert wird. Dieses Prinzip ist für eine elektrochemische Zelle als Ganzes von Separatoren, beispielsweise SEPARION der Firma Evonik, bekannt, deren Poren für den Durchtritt von Lithiumionen ab Erreichen der sogenannten „melt down“-Temperatur beginnen
- 20 zusammenzuschmelzen. Dadurch wird der Lithiumionenfluss zwischen Kathode und Anode unterbrochen und die Gefahr eines sogenannten „thermal runaway“ der Zelle minimiert. Vorzugsweise kann eine solche Schutzeinrichtung auf der Oberfläche der Elektrodenplatten aufgebracht, welche dem Separator oder Polymerelektrolyten zugewandt ist. Im Gegensatz zum von einem Separator
- 25 bekannten „meltdown“-Mechanismus, welcher die gesamte elektrochemische Zelle „abschaltet“ hat die erfindungsgemäße Schutzeinrichtung den Vorteil, dass diese als im Wesentlichen integrierter Bestandteil einer Zellkomponente, insbesondere einer Elektrode direkt und „lokal“ wirkt, also nur Teile der Zelle betrifft, also nicht die gesamte Zelle „abschaltet“.

Weiterhin kann die Umhüllung kohlenstoffhaltiges Material, insbesondere ausgewählt aus kristallinem oder amorphen Kohlenstoff, insbesondere Graphit, Kohle, Ruß, Graphen oder Mischungen daraus aufweisen.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Umhüllung polymeres Material auf, welches beschichtet ist mit kohlenstoffhaltigem Material, insbesondere ausgewählt aus kristallinem oder amorphen Kohlenstoff, insbesondere Graphit, Ruß, Graphen oder Mischungen daraus. Besonders bevorzugt weist die Außenfläche der Umhüllung das kohlenstoffhaltige Material auf.

10

Dies hat den Vorteil, dass die Schutzeinrichtung als Leitfähigkeitsadditiv in den Elektroden mitwirken kann.

Die Schutzeinrichtung kann zumindest einen stabilisierenden Zusatz aufweisen.

15

Der stabilisierende Zusatz kann vorzugsweise ein chemisch-stabilisierender Zusatz sein.

20

Unter einem „stabilisierenden Zusatz“ im Sinne der vorliegenden Erfindung ist mindestens eine Verbindung, insbesondere eine chemische Verbindung bzw. ein chemisches Verbindungsgemisch zu verstehen, welche insbesondere so ausgestaltet ist, zumindest einer Schädigung der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Zellkomponenten, zumindest teilweise entgegenzuwirken oder zu verhindern. Vorzugsweise ist der stabilisierende Zusatz als chemisch stabilisierender Zusatz ausgebildet, also als Zusatz welcher durch chemische Maßnahmen zumindest teilweise zur Stabilisierung der elektrochemischen Zelle beiträgt. Die Stabilisierung der elektrochemischen Zelle kann insbesondere erreicht werden durch zumindest teilweises Entgegenwirken oder Verhindern einer Schädigung der elektrochemischen Zelle, insbesondere zumindest einer Zellkomponente, vorzugsweise zumindest einer Elektrode und/oder Elektrolyten.

30

Der mindestens eine stabilisierende Zusatz ist vorzugsweise ausgewählt aus Carbonat-basierten Verbindungen, insbesondere Phenylencarbonat, Vinylencarbonat, Vinyliden-Ethylen-Carbonat, Fluorethylen-Carbonat; Bernsteinsäureanhydrid, Lactid, Caprolactam, Ethylensulfit, Propansulfon, Propensulfon, Vinylsulfon; fluorhaltige oder nicht-fluorhaltige Lithiumorganoborate, beispielsweise Lithium-difluoro(oxalato)borat (LiDFOB) oder Lithium-bis(oxalato)borat (LiBOB) und fluorhaltige oder nicht-fluorhaltige Lithiumorganophosphate, beispielsweise Lithium-tetrafluoro(oxalato)phosphat (LiTFOP) oder Lithium-tris(oxalato)phosphat (LiTOP), oder Mischungen daraus.

10 Diese chemischen Verbindungen können während Lade- und/oder Entladevorgängen mit dem Elektrolyten reagieren und an der Oberfläche zumindest einer Elektrode, insbesondere an der Oberfläche des elektrochemischen Aktivmaterials der Elektrode, insbesondere an einer kohlenstoffhaltigen negativen Elektrode, zumindest teilweise eine SEI-Schicht

15 bilden.

Eine SEI-Schicht wird insbesondere während der ersten Lade- und Entladezyklen zumindest teilweise auf der Oberfläche des elektrochemischen Aktivmaterials, insbesondere des elektrochemischen Aktivmaterials der negativen Elektrode, welche vorzugsweise im Wesentlichen kohlenstoffhaltiges elektrochemisches Aktivmaterial aufweist, ausgebildet.

20

Die Ausbildung der SEI-Schicht kann durch Reaktion eines Lithium-ionenhaltigen Elektrolyten mit der Oberfläche des Aktivmaterials erfolgen. Es ist aber auch möglich, dass die Ausbildung der SEI-Schicht durch die Reaktion eines, die SEI-Schichtbildung beeinflussenden Additivs, wie beispielsweise LiBOB erfolgt.

25

Vorzugsweise wird auf bis zu 40%, vorzugsweise auf bis zu 70%, weiterhin bevorzugt auf bis zu 100% der Oberfläche des elektrochemischen Aktivmaterials eine SEI-Schicht ausgebildet.

30

Vorzugsweise weist die SEI-Schicht eine durchschnittliche Dicke von größer 0 nm bis zu 20 nm, vorzugsweise bis zu 30 nm, vorzugsweise bis zu 40 nm, vorzugsweise bis zu 50 nm, weiterhin bevorzugt bis zu 60 nm auf. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die SEI-Schicht eine durchschnittliche
5 Dicke von 30 nm und mehr und 50 nm und weniger auf.

Vorzugsweise weist die SEI-Schicht elektrisch isolierende und Lithiumionenleitende Eigenschaften auf.

10 Vorzugsweise weist die SEI-Schicht zumindest teilweise Verbindungen der folgenden Gruppe auf: anorganische Lithiumsalze, insbesondere LiF, LiOH, Li₂O, (Semi)Carbonate, insbesondere Li₂CO₃, ROCO₂Li (wobei R = Alkyl-, Olefin-, Alkenyl-, oder aromatische Substituenten) und (CH₂OCO₂Li)₂, polymere Verbindungen, wie beispielsweise Polyolefine, oder Mischungen daraus auf.

15

Eine SEI-Schicht trägt zur Sicherheit der elektrochemischen Zelle bei, da dadurch ein Lithiumdendritenwachstum zumindest teilweise, vorzugsweise vollständig verhindert werden kann. Weiterhin schützt die SEI-Schicht insbesondere das elektrochemische Aktivmaterial vor unerwünschten
20 Reaktionen mit dem Elektrolyten und trägt so dazu bei die Zerstörung des elektrochemischen Aktivmaterials und damit einhergehend einem Kapazitätsverlust der elektrochemischen Zelle entgegenzuwirken.

Der stabilisierende Zusatz ist weiterhin vorzugsweise ausgewählt aus
25 elementarem Schwefel, insbesondere S₈, Polysulfiden, insbesondere Li₂S₈, anorganischen, organischen oder polymeren, schwefelhaltigen Verbindungen, insbesondere Trifluormethansulphonatsalze.

Diese chemischen Verbindungen können dazu beitragen, Lithiumdendriten
30 abzubauen. Dies geschieht insbesondere durch die Reaktion des elementaren Lithiums, aus welchem Lithiumdendriten aufgebaut sind, mit dem Schwefel, welcher in den genannten chemischen Verbindungen enthalten ist unter Bildung

von Lithiumpolysulfiden und/oder Lithiumsulfid, insbesondere Li_2S . Die Verwendung dieses stabilisierenden Zusatzes ist also insbesondere dann vorteilhaft, wenn elektrochemisches Aktivmaterial gewählt wird, welches zu Lithiumdendritenbildung neigt, wie etwa metallisches Lithium, welches als
5 elektrochemisches Aktivmaterial in negativen Elektroden Anwendung findet, wie in GB 2459577 beschrieben.

Der stabilisierende Zusatz kann weiterhin ausgewählt werden aus zumindest einem tertiären Amin, insbesondere aus Triethylamin, Tributylamin,
10 Tripropylamin, Tribenzylamin, Trioctylamin, Triphenylamin, oder Methylpiperidin.

Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn ein nicht-wässriger Elektrolyt aufweisend ein organisches Lösemittel in der elektrochemischen Zelle vorhanden ist, welches bei höheren Temperaturen, insbesondere bei
15 Temperaturen größer 100°C und/oder höheren Spannungen, insbesondere bei Spannungen größer 4V, zur Polymerisation neigt, wodurch der innere Widerstand und so die Temperatur innerhalb der Zelle steigt. Der stabilisierende Zusatz kann dann insbesondere als Polymerisationsinhibitor wirken. Dies ist beispielsweise bei Lösemitteln auf Dioxolan-Basis der Fall, so etwa beschrieben
20 in DE 4406617.

Der stabilisierende Zusatz kann weiterhin ausgewählt werden aus zumindest einem Stickstoffhaltigen Polymer, insbesondere ein hochverzweigtes stickstoffhaltiges Polymer, insbesondere mit einem durchschnittlichen
25 Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 1500 und mehr, insbesondere von 200 bis 3000, welches aus der Reaktion von Aminen, insbesondere primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, wie etwa 1,1'-Bis(methoxycarbonyl)-divinyl-amin, *N*-Methyl-*N,N*-Divinylamin oder Divinylphenylamin; Amiden, insbesondere primäre oder sekundäre Amide, wie etwa *N*-Vinylamid, Divinylamid, Silyl(vinyl)-Amid oder
30 glyoxyliertes Vinylamid; Imiden, insbesondere Divinylimide, wie etwa *N*-Vinylimid, *N*-Vinylphthalimid oder Vinylacetamid; Maleimiden, insbesondere Monomaleimide, Bismaleimide, Trismaleimide oder Polymaleimide, wie etwa

N,N'-Bismaleimid-4,4'-diphenylmethan, 1,1'-(Methylen-di-4,1-phenylen)-bis-maleimid, *N,N'*-(1,1'-biphenyl-4,4'-diyl)-bismaleimid, *N,N'*-(4-Methyl-1,3-phenylen)-bismaleimid, 1,1'-(3,3'-dimethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diyl)-bismaleimid, *N,N'*-Ethylen-dimaleimid, *N,N'*-(1,2-Phenylen)-dimaleimid, *N,N'*-(1,3-Phenylen)-dimaleimid, *N,N'*-Thiodimaleimid, *N,N'*-Dithiomaleimid, *N,N'*-Ketondimaleimid, *N,N'*-Methylen-bis-maleinimid, Bis-maleinimidomethyl-Ether, 2-Bis-(maleimido)-1,2-Ethandiol, *N,N'*-4,4'-Diphenylether-bis-maleimid oder 4,4'-Bis-(maleimido)-diphenylsulfon; oder Iminen, wie etwa Divinylimin oder Allylimin; mit Dionen, insbesondere Barbitursäure oder Derivate der Barbitursäure oder Acetylaceton oder Derivate von Acetylaceton.

Diese Auswahl eines stabilisierenden Zusatzes hat den Vorteil, dass dieser mit dem elektrochemischen Aktivmaterial der Anode oder Kathode eine Redoxreaktion eingehen kann, und so einen nanoporösen Schutzfilm, vorzugsweise ausgestaltet als SEI-Schicht, auf der Oberfläche des elektrochemischen Aktivmaterials bilden kann, der stabil ist. Bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen von 80 – 280°C wird das Polymer einer Vernetzungsreaktion unterworfen, was dazu führt, dass der Ionenfluss durch die Schutzschicht hindurch reduziert, insbesondere verhindert wird, was wiederum dazu beiträgt ein thermisches Durchgehen der Zelle zu vermeiden, was wiederum zur Sicherheit der elektrochemischen Zelle beiträgt. Weiterhin kann diese Schutzschicht insbesondere das elektrochemische Aktivmaterial der positiven Elektrode schützen, indem die Austragung von Sauerstoff aus dem elektrochemischen Aktivmaterial reduziert, insbesondere verhindert, was geschehen kann, wenn die elektrochemische Zelle erhöhten Temperaturen, ausgesetzt ist. Dies ist beispielsweise in US 2010/0167129 beschrieben.

Weiterhin kann der stabilisierende Zusatz ausgewählt werden aus einer Verbindung aufweisend mindestens eine Si-O-Si-Bindung und/oder mindestens eine C-C-Doppelbindung, insbesondere aufweisend zumindest ein Siloxaneinheiten-Gerüst und mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisend

eine C-C-Doppelbindung, wobei die Verbindung ein Molekulargewicht von vorzugsweise 120 bis 250 g/mol aufweist.

Diese Auswahl eines stabilisierenden Zusatzes hat den Vorteil, dass so eine
5 Schutzschicht, insbesondere ausgestaltet als SEI-Schicht, auf mindestens einer Elektrode, insbesondere dem elektrochemischen Aktivmaterial der mindestens einen Elektrode, insbesondere der negativen Elektrode zumindest teilweise ausgebildet werden kann, und so das elektrochemische Aktivmaterial vor unerwünschten Reaktionen schützt. Weiterhin können so auch
10 Verunreinigungen, welche in der positiven Elektrode, insbesondere im elektrochemischen Aktivmaterial der positiven Elektrode, enthalten sind oder während des Betriebs der elektrochemischen Zelle entstehen und in den Elektrolyten hineindiffundieren und diesen oder die negative Elektrode schädigen, inaktiviert werden. Dies wird beispielsweise in EP 2357692
15 beschrieben.

Weiterhin kann der stabilisierende Zusatz ausgewählt werden aus zumindest einer Bismuth-haltigen Verbindung, insbesondere Bismuth-haltige Oxide, Bismuth-haltige Nitride, Bismuth-haltige Sulfide, Bismuth-haltige Fluoride,
20 Bismuth-haltige Amine, Bismuth-haltige Acetate, wie etwa Bi_2O_3 , BiOF , BiF_3 , BiF_5 , NH_4BiF_4 , NH_4BiF_6 , $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$, $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$; oder Mischungen daraus, wobei die mindestens eine bismuth-haltige Verbindung als Feststoff vorliegt, insbesondere in Partikelform mit einer durchschnittlichen Größe von 3 bis 900 nm, vorzugsweise 3 bis 500nm, weiterhin bevorzugt 5 bis 300nm.

25

Diese Auswahl eines stabilisierenden Zusatzes hat den Vorteil, dass so eine Schutzschicht auf der Oberfläche von zumindest einer Elektrode, insbesondere auf der Oberfläche des elektrochemischen Aktivmaterials, vorzugsweise der positiven Elektrode zumindest teilweise ausgebildet werden kann, wodurch die
30 Elektrode, insbesondere das elektrochemische Aktivmaterial der Elektrode vor der Einwirkung von Säuren, welche beispielsweise während Lade- und Entladezyklen, insbesondere bei hohen Temperaturen oder auch bei Eindringen

von Feuchtigkeit, insbesondere Wasser in die elektrochemische Zelle im Elektrolyten entstehen, geschützt werden kann. Weiterhin kann diese Schutzschicht auch dazu beitragen eine Reaktion des Elektrolyten während Lade- und Entladevorgängen, insbesondere bei höheren Temperaturen mit dem elektrochemischen Aktivmaterial zu unterdrücken und/oder kann auch dazu beitragen strukturelle Änderungen des elektrochemischen Aktivmaterials zu unterdrücken und/oder kann zumindest teilweise verhindern, dass Verbindungen, insbesondere Übergangsmetallverbindung aus dem elektrochemischen Aktivmaterial in den Elektrolyten hineindiffundieren. Dies alles trägt zur Verbesserung der Sicherheit und auch der Langlebigkeit der elektrochemischen Zelle bei, und wird beispielhaft so in US 2010/0151331 beschrieben.

Die vorstehend genannten Ausführungsformen des mindestens einen stabilisierenden Zusatzes werden vorteilhafterweise aus der Umhüllung der Schutzeinrichtung freigesetzt, um die beschriebenen Wirkungen zu entfalten und so der Schädigung entgegenzuwirken oder vorzugsweise diese zu verhindern.

Deshalb ist es vorteilhaft, wenn der mindestens eine stabilisierende Zusatz bereits zu dem Zeitpunkt, zu dem der Zusatz noch von der Umhüllung umschlossen ist, und noch nicht freigesetzt wurde, in einer Form vorliegt, in der er bei Bedarf sofort wirken kann.

So ist es beispielsweise im Falle von LiBOB vorteilhaft, wenn dieses bereits in gelöster Form in der Umhüllung vorliegt, beispielsweise gelöst in einem Lösemittel, welches ebenfalls im Elektrolyten der elektrochemischen Zelle vorliegt. Im Falle von Verbindungen die unlöslich sind oder in nicht gelöster Form wirken sollen ist es beispielsweise vorteilhaft diese in eine Polymermatrix einzubetten, wobei das zumindest eine Polymer die die Polymermatrix aufweist gleichzeitig die Umhüllung bilden kann und beispielsweise durch Schmelzen oder durch Auflösung beispielsweise bei Anwesenheit von Wasser die mindestens eine Verbindung freisetzt.

Dies hat den zusätzlichen Vorteil, dass so der zumindest eine stabilisierende Zusatz gezielt freigesetzt werden kann, beispielsweise dann, wenn eine bestimmte Temperatur erreicht ist ab welcher das zumindest eine Polymer der Polymermatrix zu schmelzen beginnt; oder bei Anwesenheit einer schädlichen Verbindung beispielsweise Wasser oder Säure, mit welcher das zumindest eine Polymer der Polymermatrix reagieren kann und so abgebaut wird, oder in dieser schädlichen Verbindung gelöst wird.

10 Letzteres ist beispielsweise der Fall, wenn die Polymermatrix aus einem Cellulose-basierten Polymer aufgebaut ist, da dieses sich in Wasser lösen kann. Im Falle dessen, dass das zumindest eine Polymer der Polymermatrix ab einer bestimmten Temperatur beginnt zu schmelzen, wobei die Temperatur ab welcher das Polymer zu schmelzen beginnt vorzugsweise abhängig ist vom Vernetzungsgrad des Polymers, kann das zumindest eine Polymer gleichzeitig auch Binderfunktion aufweisen, und dazu beitragen, dass sich der stabilisierende Zusatz beispielsweise an der Oberfläche des elektrochemischen Aktivmaterials anhaften kann um dort zu wirken, wie es beispielsweise bei der der Fall ist, wenn der stabilisierende Zusatz als Bismuth-haltige Verbindung
20 ausgestaltet ist.

Wie bereits erwähnt, kann die Schmelztemperatur bzw. -temperaturbereich von dem Polymerisationsgrad einer polymeren Verbindung, insbesondere bei thermoplastischen Polymeren, abhängen. Ein niedriger Polymerisationsgrad
25 führt zu einer niedrigeren Schmelztemperatur bzw. -temperaturbereich als beispielsweise ein höherer Polymerisationsgrad, welcher zu einer höheren Schmelztemperatur bzw. -temperaturbereich führt. So kann auf einfache Weise gesteuert werden, ab welcher Temperatur bzw. ab welchem Temperaturbereich der stabilisierende Zusatz freigesetzt werden soll.

30

Es ist aber auch im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass der zumindest eine stabilisierende Zusatz nicht aus der Umhüllung freigesetzt werden soll.

Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn der zumindest eine stabilisierende Zusatz als Aufnahmemedium ausgestaltet ist und beispielsweise schädigende Verbindungen, welche bei einem schädigenden Einfluss entstehen können, aus der Umgebung aufnimmt und so bindet, dass die schädigende Verbindung nicht mehr in die Umgebung freigesetzt wird. Es ist aber auch möglich, dass die schädigende Verbindung aus der Umgebung aufgenommen wird und in eine unschädliche Verbindung umgewandelt wird, die dann auch wieder in die Umgebung gelangen darf. So kann einer Schädigung der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Zellkomponenten, insbesondere zumindest einer Elektrode und/oder des Elektrolyten durch die schädigende Verbindung entgegengewirkt werden, vorzugsweise verhindert werden. In einer bevorzugten Ausgestaltung dieser Ausführungsform wird die Umhüllung mit kohlenstoffhaltigem Material beschichtet, so dass die mindestens Schutzeinrichtung, vorzugsweise innerhalb der Elektroden befindlich, zusätzlich als Leitfähigkeitsadditiv wirken kann.

Der mindestens eine stabilisierende Zusatz kann dabei ausgewählt sein aus:

mindestens einer Verbindung die einer Schädigung durch Wasser entgegenwirken kann, insbesondere Erdalkalimetalloxide, wie etwa Magnesiumoxid oder Calciumoxid, Boroxiden oder Zeolithen; und/oder

mindestens eine Verbindung die einer Schädigung durch CO_2 entgegenwirken kann, insbesondere Kohlenstoffmolekularsiebe (CMS), Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, wie etwa Lithium- und Natriumhydroxid, Lithiumsalze LiXO_y mit $\text{X}=\text{Zirkon, Eisen, Nickel, Titan, Silizium}$ und $y=2-4$, MOFs (=Metal Organic Framework), welche insbesondere mit basischen funktionellen Gruppen, wie etwa Amingruppen funktionalisiert sind; und/oder

mindestens einer Verbindung die einer Schädigung durch CO entgegenwirken kann, insbesondere Cobalt(II, III)oxide, wie etwa Co_3O_4 , Kupfer(II)oxide, wie etwa CuO , Kaliumpermanganat, wobei optional noch zusätzlich ein

Oxidationskatalysator etwa auf Basis von Platin, Palladium oder Rhodium; und/oder

mindestens einer Verbindung die einer Schädigung durch Wasserstoff entgegenwirken kann, insbesondere Palladiumoxid, Kobaltoxid, ternäre
5 Legierungen aus den Elementen Zirkon, Vanadium und Eisen oder Zirkon, Kobalt und Selten Erden, ungesättigte organische Verbindungen; und/oder

mindestens einer Verbindung die einer Schädigung durch gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindung(en) entgegenwirken kann, insbesondere Methan, Propylen, Ethan und Propan, Aktivkohle mit großer
10 Oberfläche, Kohlenstoffnanoröhren, oxidierende Verbindungen, wie etwa Kaliumpermanganat; und/oder

mindestens einer Verbindung die einer Schädigung durch Sauerstoff entgegenwirken kann, insbesondere ternäre Legierungen, wie etwa aus den Elementen Zirkon, Vanadium und Eisen oder Zirkon, Kobalt und Selten Erden,
15 Metallen, wie etwa Nickel, Kupfer, Eisen, reduzierenden oder teilweise reduzierenden Metalloxiden, beispielsweise aufweisend Eisen, Nickel, Zinn, Kupfer; und/oder

mindestens einer Verbindung die einer Schädigung durch HF entgegenwirken kann, insbesondere Oxide, wie etwa Alkali- oder Erdalkalimetalloxide,
20 insbesondere Magnesiumoxid.

Der zumindest eine stabilisierende Zusatz kann dabei in eine Polymermatrix, aufweisend zumindest ein Polymer insbesondere ausgewählt aus Ethyl-Vinyl-Acetat oder Polyestern wie etwa Polycarbonat, eingebettet sei.

25

Dies ist vorteilhaft, da insbesondere Ethyl-Vinyl-Acetat oder Polyester eine Permeabilität für Verbindungen aufweisen, insbesondere für schädigende Verbindungen wie etwa Wasser, CO₂ oder HF.

30 Weiterhin ist es vorteilhaft, dass der zumindest eine stabilisierende Zusatz, welcher in einer Ausführungsform in eine Polymermatrix eingebettet ist, von

zumindest einer Umhüllung umschlossen ist, welche insbesondere ausgewählt ist aus Polyolefinen, vorzugsweise Polyethylen, insbesondere LDPE (=Low Density Polyethylene), Polypropylen, Polystyrol, thermoplastische Olefine (TPE) oder fluorierte Polymere wie etwa Polytetrafluorethylen. Dies ist beispielsweise
5 in US 2010/0183914 beschrieben.

Weiterhin ist es möglich, dass der zumindest eine stabilisierende Zusatz ausgewählt ist aus zumindest einem phasenändernden Material (PCM = Phase Change Materials), was vorteilhaft ist, da PCMs befähigt sind thermische
10 Energie aus der Umgebung aufzunehmen, insbesondere zu speichern oder in die Umgebung abzugeben. Die Aufnahme, insbesondere Speicherung bzw. Abgabe von thermischer Energie erfolgt durch die Phasenumwandlung des Materials, beispielsweise von fest zu flüssig oder umgekehrt. So kann insbesondere bei Hitzentwicklung innerhalb der elektrochemischen Zelle,
15 insbesondere innerhalb der Zellkomponenten, insbesondere innerhalb mindestens einer Elektrode, welche beispielsweise durch exotherme, unerwünschte chemische Reaktionen entsteht oder durch Hitzeeinwirkung von außerhalb der elektrochemischen Zelle, dazu beigetragen werden die Temperatur innerhalb der elektrochemischen Zelle zu regulieren, insbesondere
20 zu senken, oder, in dem Falle in dem die elektrochemische Zelle tiefen, also kalten Temperaturen ausgesetzt ist, zu erhöhen.

Die Temperatur bzw. der Temperaturbereich in dem der Phasenübergang stattfindet ist abhängig vom phasenändernden Material. Vorzugsweise ist das
25 zumindest eine phasenändernde Material so ausgewählt, dass der Phasenübergang des zumindest einen phasenändernden Materials in einem Temperaturbereich stattfindet, der mit dem Temperaturmaximum und/oder Temperaturminimum des Betriebstemperaturbereichs einer elektrochemischen Zelle, überlappt. Hat also beispielsweise eine elektrochemische Zelle einen
30 Betriebstemperaturbereich von -10°C bis 40°C, so ist es vorteilhaft ein phasenänderndes Material zu wählen, welches eine Phasenübergangstemperatur in einem Temperaturbereich von 20°C und höher

bis beispielsweise 60°C oder von 20°C und niedriger bis beispielsweise -30°C aufweist. Es ist aber ebenso vorteilhaft ein phasenänderndes Material zu verwenden, welches eine Phasenübergangstemperatur in einem Temperaturbereich aufweist, der mit dem Betriebstemperaturbereich einer elektrochemischen Zelle überlappt. Hat also beispielsweise eine elektrochemische Zelle einen Betriebstemperaturbereich von -10°C bis 40°C, so ist es vorteilhaft ein phasenänderndes Material zu wählen welches einen Phasenübergang in einem Temperaturbereich von -20°C (oder niedriger) bis 60°C (oder höher) aufweist.

10

Weiterhin ist es vorteilhaft, zwei oder mehr phasenändernde Materialien zu verwenden, die jeweils eine Phasenübergangstemperatur in einem Temperaturbereich aufweisen die voneinander verschieden sind. Hat also beispielsweise eine elektrochemische Zelle einen Betriebstemperaturbereich von -10°C bis 40°C, so ist es vorteilhaft, ein phasenänderndes Material zu wählen, welches eine Phasenübergangstemperatur in einem Temperaturbereich von 20°C und höher bis beispielsweise 60°C aufweist, und ein zweites phasenänderndes Material zu wählen, welches eine Phasenübergangstemperatur in einem Temperaturbereich von 20°C und niedriger bis beispielsweise -30°C aufweist.

20

Das zumindest eine phasenändernde Material kann ausgewählt werden aus organischen Verbindungen, wie etwa beschrieben in US 6 703 127 B und/oder aus anorganischen Verbindungen wie etwa beschrieben in DE 10 2005 002 169 A und/oder anorganisch-organischen Verbindungen wie etwa beschrieben in US 2011/0017944 A.

25

Weiterhin ist es möglich, dass der zumindest eine stabilisierende Zusatz ausgewählt ist aus stark hydrophoben Verbindungen, wie etwa hydrophobe Silizium-Sauerstoffverbindungen.

30

In einer Ausführungsform liegt die stark hydrophobe Verbindung als Dispersion vor, was zur besseren Verteilung der stark hydrophoben Verbindung in der Umgebung zur Schutzeinrichtung positiv beiträgt.

- 5 Dies hat den Vorteil, dass die Benetzung der Oberfläche der Zellkomponenten, insbesondere des Separators und/oder der Elektroden, insbesondere des elektrochemischen Aktivmaterials mit Elektrolyt reduziert, vorzugsweise minimiert, vorzugsweise verhindert wird, was zur Sicherheit der elektrochemischen Zelle beiträgt.

10

Da der flüssige Elektrolyt die Lithiumionenwanderung zwischen Anode und Kathode einer elektrochemischen Zelle erst ermöglicht, wird durch die reduzierte, vorzugsweise minimierte, vorzugsweise nicht mehr vorhandene Benetzung der Zellkomponenten, insbesondere des Separators und/oder der
15 Elektroden, insbesondere des elektrochemischen Aktivmaterials die Lithiumionenwanderung reduziert, vorzugsweise minimiert, vorzugsweise unterbunden. Der Effekt, die Benetzung von Oberflächen zu verhindern ist aus anderen Anwendungen sowie der Bio-Mimetik als sogenannter „Lotus-Effekt“ bekannt.

20

Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn der zumindest eine stabilisierende Zusatz ausgewählt ist aus einem Metall oder einer Metalllegierung, welche vorzugsweise bei Temperaturen von 60°C und weniger in flüssiger Form vorliegt. Vorzugsweise ist das Metall ausgewählt bzw. weist die Metalllegierung
25 ein Metall auf, welches ausgewählt ist aus: Gallium und/oder Indium.

Dies hat den Vorteil, dass so der zumindest eine stabilisierende Zusatz einfach verteilbar ist in Bereiche hinein in denen eine Schädigung vorliegt. Insbesondere in dem Fall in dem eine Rissbildung innerhalb eines Materials der
30 elektrochemischen Zelle, insbesondere innerhalb der Elektrode und/oder eine Ablösung einer ersten Zellkomponente von einer zweiten Zellkomponente auftritt, ist es vorteilhaft, wenn sich der zumindest eine stabilisierende Zusatz in

diese Bereiche hinein verteilt, insbesondere hinein „ergießt“, so dass in diesen Bereichen wieder ein Elektronen- und/oder Ionenfluss ermöglicht wird. Weiterhin wird durch Füllung der Risse und/oder der entstehenden Leerräume an den Stellen der Ablösung der ersten Zellkomponente von einer zweiten
5 Zellkomponente die Ausbildung von Lithiumdendriten oder die Ablagerung von schwammartigen Lithium reduziert, vorzugsweise minimiert, vorzugsweise verhindert.

In einer Ausführungsform ist das Metall oder die Metallegierung von einer
10 Umhüllung aufweisend ein Harnstoffharz, insbesondere Harnstoffformaldehyd im Wesentlichen vollständig umschlossen.

Der Begriff „im Wesentlichen“ wie vorstehend und nachfolgend verwendet, bedeutet, mindestens 50 %, mindestens 75 %, mindestens 90 %, mindestens
15 bis zu 99 %, vorzugsweise 100 % - jeweils im Rahmen des jeweils bestehenden Messfehlers bzw. des im jeweiligen Anwendungsfall üblichen Reinheitsgrades.

Elektrolyt

20 In einer Ausführungsform weist die elektrochemische Zelle zumindest einen Elektrolyten auf.

Als Elektrolyt kann ein nicht-wässriger Elektrolyt, enthaltend mindestens ein organisches Lösemittel und mindestens ein Alkaliionen-haltiges, vorzugsweise
25 Lithiumionen-haltiges anorganisches oder organisches Salz, verwendet werden.

Als organisches Lösemittel können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Lösemittel dienen, welche in Elektrolyten von elektrochemischen Zellen zum Einsatz kommen.

30

Vorzugsweise wird das organische Lösemittel ausgewählt aus Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC),

Dipropylcarbonat (DPC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Methylformiat (MF), Methylacrylat (MA), Methylbutyrat (MB), Ethylacetat (EA), 1,2-Dimethoxyethan, γ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran (THF), 2-Methyltetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan, Sulfuran, Ethylmethylsulfon (EMS), Tetramethylensulfon (TMS), Butylsulfon
 5 (BS), Ethylvinylsulfon (EVS), 1-Fluor-2-(methylsulfonyl)benzol (FS), Acetonitril oder Phosphorsäureester, oder Mischungen dieser Lösemittel.

Vorzugsweise weist das Alkaliionen-haltige, vorzugsweise Lithiumionen-haltige Salz ein oder mehrere Gegenionen auf, ausgewählt aus AsF_6^- , PF_6^- ,
 10 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$, $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3^-$, BF_4^- , $\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2^-$, $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$, $[\text{B}(\text{COOCOO})_2]^-$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$, Cl^- , Br^- , AlCl_4^- , CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{N}]^-$, $[(\text{CN})_2\text{N}]^-$, ClO_4^- , SiF_6^- , oder Mischungen daraus.

In einer Ausführungsform können als Lösungsmittel auch ionische Flüssigkeiten
 15 verwendet werden. Solche "ionischen Flüssigkeiten" enthalten ausschließlich Ionen. Bevorzugte Kationen, die insbesondere alkyliert sein können, sind Imidazolium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium-, Guanidinium-, Uronium-, Thiuronium-, Piperidinium-, Morpholinium-, Sulfonium-, Ammonium- und Phosphonium-Kationen. Beispiele für verwendbare Anionen sind Halogenid-, Tetrafluoroborat-,
 20 Trifluoracetat-, Triflat-, Hexafluorophosphat-, Phosphinat- und Tosylat-Anionen.

Als beispielhafte ionische Flüssigkeiten seien genannt: N-Methyl-N-propyl-piperidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, N-Methyl-N-butyl-pyrrolidinium-bis(trifluormethyl-sulfonyl)imid, N-Butyl-N-trimethyl-ammonium-bis(trifluormethyl-sulfonyl)imid, Triethylsulfonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)-ammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)-imid.
 25

Vorzugsweise ist der Separator der elektrochemischen Zelle mit dem Elektrolyten getränkt.

30

Weiterhin kann der Elektrolyt Hilfsstoffe aufweisen, die in Elektrolyten für Lithium-Ionen-Batterien üblicherweise Anwendung finden. Beispielsweise sind

dies Radikalfänger wie Biphenyl, flammhemmende Zusätze wie organische Phosphorsäureester oder Hexamethylphosphoramid, oder Säurefänger wie Amine.

- 5 Weiterhin weist der Elektrolyt vorzugsweise Additive vorzugsweise Phenylencarbonat, fluorhaltige oder nicht-fluorhaltige Lithiumorganoborate, beispielsweise Lithium-difluoro(oxalato)borat (LiDFOB) oder Lithium-bis(oxalato)borat (LiBOB) und fluorhaltige oder nicht-fluorhaltige Lithiumorganophosphate, beispielsweise Lithium-tetrafluoro(oxalato)phosphat
10 (LiTFOP) oder Lithium-tris(oxalato)phosphat (LiTOP), welche die Bildung der SEI-Schicht auf den Elektroden beeinflussen können, auf.

- In einer Ausführungsform ist der Elektrolyt als Polymerelektrolyt ausgestaltet, welcher neben vorstehend genannten Salzen, Lösemitteln, Hilfsstoffen und
15 Additiven eine Polymermatrix aufweist. Das Polymer oder die Polymermischung für die Polymermatrix werden vorzugsweise ausgewählt aus den Polymeren, die für Separatoren eingesetzt werden können.

- In einer Ausführungsform wird ein Polymerelektrolyt aus einem Lithiumsalz und
20 Polyethylenoxid eingesetzt.

Elektroden

- Unter einer "negativen Elektrode" im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine
25 Einrichtung zu verstehen, welche insbesondere beim Anschluss an einen Verbraucher, beispielsweise einen Elektromotor, Elektronen abgibt. Somit ist die negative Elektrode, gemäß dieser Konvention, die Anode.

- Vorzugsweise weist die negative Elektrode mindestens ein elektrochemisches
30 Aktivmaterial auf, welches zur Einlagerung und/oder Auslagerung von Redoxkomponenten, insbesondere von Lithiumionen, geeignet ist.

In einer Ausführungsform ist das elektrochemische Aktivmaterial der negativen Elektrode ausgewählt aus der Gruppe umfassend amorphes Graphit, kristallines Graphit, Mesokohlenstoff, dotierter Kohlenstoff, Fullerene, Graphen, kohlenstoffhaltigen Materialien, Lithiummetall, Lithiummetall-Legierungen, Titanate, Silikate, Silizium, Silizium-Legierungen, Zinn, Zinnlegierungen, Niobpentoxid oder Mischungen daraus.

Vorzugsweise weist die negative Elektrode zusätzlich zu dem elektrochemischen Aktivmaterial noch mindestens einen weiteren Zusatzstoff auf, vorzugsweise einen Zusatzstoff zu Erhöhung der Leitfähigkeit, beispielsweise auf Kohlenstoffbasis, beispielsweise Ruß, und/oder einen redoxaktiven Zusatzstoff, welcher bei Überladung der elektrochemischen Zelle die Zerstörung des elektrochemischen Aktivmaterials reduziert, vorzugsweise minimiert, vorzugsweise verhindert.

15

Vorzugsweise weist die negative Elektrode ein metallisches Substrat auf. Vorzugsweise ist dieses metallische Substrat zumindest teilweise mit elektrochemischem Aktivmaterial beschichtet.

In einer Ausführungsform weist die negative Elektrode ein Bindemittel auf, welches befähigt ist, die Adhäsion zwischen elektrochemischen Aktivmaterial und einem metallischen Substrat zu verbessern. Vorzugsweise weist solch ein Bindemittel ein Polymer auf, vorzugsweise ein fluoriertes Polymer, vorzugsweise Polyvinylidenfluorid, welches unter den Handelsnamen Kynar® oder Dyneon® vertrieben wird, Polyethylenoxid, Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polyacrylat, Ethylen-(Propylen-Dien-Monomer)-Copolymer (EPDM) und Mischungen oder Copolymere davon.

Unter einer "positiven Elektrode" im Sinne der Erfindung ist eine Einrichtung zu verstehen, welche insbesondere beim Anschluss an einen Verbraucher, beispielsweise einen Elektromotor, Elektronen aufnimmt. Somit ist die positive Elektrode, gemäß dieser Konvention, die Kathode.

Vorzugsweise weist die positive Elektrode der elektrochemischen Zelle mindestens ein elektrochemisches Aktivmaterial auf, welches zur Einlagerung und/oder Auslagerung von Redoxkomponenten, insbesondere von Lithiumionen, geeignet ist.

In einer Ausführungsform ist das elektrochemische Aktivmaterial der positiven Elektrode ausgewählt aus mindestens einem Oxid, vorzugsweise einem Mischoxid, welches ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus Nickel, Mangan, Kobalt, Aluminium, Phosphor, Eisen oder Titan aufweist.

In einer Ausführungsform weist die positive Elektrode eine Verbindung mit der Formel LiMPO_4 auf, wobei M wenigstens ein Übergangsmetall-Kation ist, vorzugsweise ein Übergangsmetall-Kation der ersten Reihe der Übergangsmetalle des Periodensystems der Elemente.

Das mindestens eine Übergangsmetall-Kation ist vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt oder Titan oder einer Kombination dieser Elemente gewählt. Die Verbindung weist vorzugsweise eine Olivinstruktur auf, vorzugsweise übergeordnetes Olivin, wobei Eisen oder Kobalt besonders bevorzugt sind, vorzugsweise LiFePO_4 oder LiCoPO_4 . Die Verbindung kann aber auch eine Struktur verschieden von der Olivinstruktur aufweisen.

In einer weiteren Ausführungsform weist die positive Elektrode ein Oxid auf, vorzugsweise ein Übergangsmetalloxid, oder ein Übergangsmetallmischoxid, vorzugsweise in der Kristallstruktur des Spinell-Typs, vorzugsweise ein Lithium-Manganat, vorzugsweise LiMn_2O_4 , ein Lithium-Kobaltat, vorzugsweise LiCoO_2 , oder ein Lithium-Nickelat, vorzugsweise LiNiO_2 , oder ein Gemisch aus zwei oder drei dieser Oxide. Die Oxide können aber auch eine andere Struktur als den Spinell-Typ aufweisen.

Weiterhin bevorzugt kann die positive Elektrode zusätzlich zu den vorgenannten Übergangsmetalloxiden, oder ausschließlich, ein Lithium-Übergangsmetallmischoxid aufweisen, welches Mangan, Kobalt und Nickel enthält, vorzugsweise ein Lithium-Kobalt-Manganat, vorzugsweise LiCoMnO_4 ,
5 vorzugsweise ein Lithium-Nickel-Manganat, vorzugsweise $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, vorzugsweise ein Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid, vorzugsweise $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, oder ein Lithium-Nickel-Kobalt-Oxid, vorzugsweise LiNiCoO_2 , welche vorzugsweise nicht im Spinell-Typ oder im Spinell-Typ vorliegen.

10

In einer Ausführungsform weist die positive Elektrode Schwefel oder ein Sulfid, auf, insbesondere ein Metallsulfid oder ein Metallpolysulfid, vorzugsweise ein Metall ausgewählt aus den Übergangsmetallen, welche mit Schwefel ein Sulfid oder Polysulfid bilden, insbesondere Eisen oder ausgewählt aus den
15 Hauptgruppenmetallen, welche mit Schwefel ein Sulfid oder Polysulfid bilden, insbesondere Lithium.

Vorzugsweise weist die positive Elektrode zusätzlich zu dem elektrochemischen Aktivmaterial noch mindestens einen weiteren Zusatzstoff auf, vorzugsweise
20 einen Zusatzstoff zu Erhöhung der Leitfähigkeit, beispielsweise auf Kohlenstoffbasis, beispielsweise Ruß, und/oder einen redoxaktiven Zusatzstoff, welcher bei Überladung der elektrochemischen Zelle die Zerstörung des elektrochemischen Aktivmaterials reduziert, vorzugsweise minimiert, vorzugsweise verhindert.

25

Vorzugsweise weist die positive Elektrode ein Bindemittel auf, welches befähigt ist, die Adhäsion zwischen elektrochemischen Aktivmaterial und einem metallischen Substrat zu verbessern. Vorzugsweise weist solch ein Bindemittel ein Polymer auf, vorzugsweise ein fluoriertes Polymer, vorzugsweise
30 Polyvinylidenfluorid, welches unter den Handelsnamen Kynar® oder Dyneon® vertrieben wird, Polyethylenoxid, Polyethylen, Polypropylen,

Polytetrafluorethylen, Polyacrylat, Ethylen-(Propylen-Dien-Monomer)-Copolymer (EPDM) und Mischungen und Copolymere davon.

Vorzugsweise weist die positive Elektrode ein metallisches Substrat auf.

- 5 Vorzugsweise ist dieses metallische Substrat zumindest teilweise mit elektrochemischem Aktivmaterial beschichtet.

- Der Begriff „metallisches Substrat“ im Sinne der vorliegenden Erfindung betrifft vorzugsweise dasjenige Bauteil einer elektrochemischen Zelle, welches als
10 „Elektrodenträger“ und „Kollektor“ bekannt ist. Das metallische Substrat ist vorliegend zum Aufbringen von elektrochemischer Aktivmasse geeignet und ist im Wesentlichen metallischer Natur, vorzugsweise vollständig metallischer Natur.

- 15 Vorzugsweise weist mindestens eine Elektrode zumindest teilweise ein metallisches Substrat auf. Vorzugsweise ist dieses metallische Substrat zumindest teilweise als Folie oder als Netzstruktur oder als Gewebe ausgestaltet, vorzugsweise aufweisend ein Metall.

- 20 In einer Ausführungsform weist ein metallisches Substrat Kupfer oder eine kupferhaltige Legierung auf. In einer weiteren Ausführungsform weist ein metallisches Substrat Aluminium auf. In einer Ausführungsform kann das metallische Substrat als Folie, Netzstruktur oder Gewebe ausgestaltet sein, welches vorzugsweise zumindest teilweise zumindest einen Kunststoff aufweist.

25

Vorzugsweise weisen bis zu 30 %, vorzugsweise bis zu 50 %, vorzugsweise bis zu 70 %, vorzugsweise bis zu 100 % der Gesamtoberfläche eines metallischen Substrates mindestens eine Schicht auf, welche zumindest ein elektrochemisches Aktivmaterial aufweist, welches zur Einlagerung und/oder

- 30 Auslagerung von Lithiumionen geeignet ist.

Separator

In einer Ausführungsform wird ein Separator verwendet, welcher die positive Elektrode von der negativen Elektrode trennt, und nicht oder nur schlecht elektronenleitend ist, und welcher aus einem zumindest teilweise stoffdurchlässigen Träger besteht. Der Träger ist vorzugsweise auf mindestens einer Seite mit einem anorganischen Material beschichtet. Als wenigstens teilweise stoffdurchlässiger Träger wird vorzugsweise ein organisches Material verwendet, welches vorzugsweise als nicht-verwebtes Vlies ausgestaltet ist.

10

Das organische Material, welches vorzugsweise ein Polymer und besonders bevorzugt ein oder mehrere Polymere, ausgewählt aus Polyethylenterephthalat (PET), Polyolefin oder Polyetherimid, aufweist, ist mit einem anorganischen, vorzugsweise ionenleitenden Material beschichtet, welches weiter vorzugsweise in einem Temperaturbereich von -40°C bis 200°C ionenleitend ist, und bevorzugt wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Silikate, Titanate, Sulfate, Aluminosilikate mit wenigstens einem der Elemente Zirkon, Aluminium, Lithium und besonders bevorzugt Zirkonoxid, aufweist.

15

Bevorzugt weist das anorganische, ionenleitende Material des Separators Partikel mit einem Größendurchmesser unter $100\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise unter $10\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise von $0,5$ bis $7\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise von 1 bis $5\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise von $1,5$ bis $3\text{ }\mu\text{m}$, auf.

In einer Ausführungsform weist der Separator eine auf und in dem Vlies befindliche poröse anorganische Beschichtung auf, die Aluminiumoxid- Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von $0,5$ bis $7\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt von 1 bis $5\text{ }\mu\text{m}$ und ganz besonders bevorzugt von $1,5$ bis $3\text{ }\mu\text{m}$ aufweist, die mit einem Oxid der Elemente Zr oder Si verklebt sind.

30

Um eine möglichst hohe Porosität zu erzielen, liegen bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 80 Gew.-% aller Partikel in den

oben genannten Grenzen der mittleren Partikelgröße. Vorzugsweise beträgt die maximale Partikelgröße vorzugsweise 1/3 bis 1/5 und besonders bevorzugt kleiner oder gleich 1/10 der Dicke des eingesetzten Vlieses.

- 5 Geeignete Polyolefine sind vorzugsweise Polyethylen, Polypropylen oder Polymethylpenten. Besonders bevorzugt ist Polypropylen. Der Einsatz von Polyamiden, Polyacrylnitrilen, Polycarbonaten, Polysulfonen, Polyethersulfonen, Polyvinylidenfluoriden, Polystyrolen als organisches Trägermaterial ist gleichfalls denkbar. Es können auch Mischungen der Polymeren verwendet werden.

10

Ein Separator mit PET als Trägermaterial ist im Handel erhältlich unter der Bezeichnung Separion®. Er kann nach Methoden hergestellt werden, wie sie in der EP 1 017 476 offenbart sind.

- 15 Der Begriff "nicht verwebtes Vlies" bedeutet, dass die Polymeren in Form von Fasern in nicht gewebter Form vorliegen (non-woven fabric). Derartige Vliese sind aus dem Stand der Technik bekannt und/oder können nach den bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch einen Spinnvliesprozess oder ein Schmelzblasverfahren wie beispielsweise in DE 195 01 271 A1 referiert.

20

Vorzugsweise weist der Separator ein Vlies auf, welches eine durchschnittliche Dicke von 5 bis 30 µm, vorzugsweise von 10 bis 20 µm aufweist. Vorzugsweise ist das Vlies flexibel ausgestaltet. Vorzugsweise weist das Vlies eine homogene Porenradienverteilung auf, vorzugsweise weisen mindestens 50 % der Poren
25 einen Porenradius von 75 bis 100 µm auf. Vorzugsweise weist das Vlies eine Porosität von 50 %, vorzugsweise von 50 bis 97 % auf.

- „Porosität“ ist definiert als Volumen des Vlieses (100 %) minus Volumen der Fasern des Vlieses (Entspricht dem Anteil am Volumen des Vlieses, der nicht
30 von Material ausgefüllt wird). Das Volumen des Vlieses kann dabei aus den Abmessungen des Vlieses berechnet werden. Das Volumen der Fasern ergibt sich aus dem gemessenen Gewicht des betrachteten Vlieses und der Dichte der

Polymerfasern. Die große Porosität des Vlieses ermöglicht auch eine höhere Porosität des Separators, weshalb eine höhere Aufnahme an Elektrolyten mit dem Separator erzielt werden kann.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform besteht der Separator aus einem Polyethylenglykolterephthalat, einem Polyolefin, einem Polyetherimid, einem Polyamid, einem Polyacrylnitril, einem Polycarbonat, einem Polysulfon, einem Polyethersulfon, einem Polyvinylidenfluorid, einem Polystyrol, oder Mischungen davon. Vorzugsweise besteht der Separator aus einem Polyolefin oder aus
10 einem Gemisch von Polyolefinen. Besonders bevorzugt in dieser Ausführungsform ist dann ein Separator, der aus einem Gemisch von Polyethylen und Polypropylen besteht.

- Vorzugsweise weisen solche Separatoren eine Schichtdicke von 3 bis 14 µm
15 auf.

- Die Polymere liegen vorzugsweise in Form von Faservliesen vor, wobei die Polymerfasern vorzugsweise einen durchschnittlichen Durchmesser von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise von 1 bis 4 µm aufweisen.

- 20 Der Begriff "Mischung" oder "Gemisch" der Polymeren im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Polymeren vorzugsweise in Form ihrer Vliese vorliegen, die miteinander schichtweise verbunden sind. Derartige Vliese bzw. Vliesverbunde werden beispielsweise in EP 1 852 926 offenbart.

- 25 In einer weiteren Ausführungsform des Separators besteht dieser aus einem anorganischen Material. Vorzugsweise werden als anorganisches Material Oxide des Magnesiums, Calciums, Aluminiums, Siliziums und Titans eingesetzt, sowie Silikate und Zeolithe, Borate und Phosphate. Derartige Materialien für
30 Separatoren sowie Verfahren zur Herstellung der Separatoren werden in EP 1 783 852 offenbart. In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Ausführungsform eines Separators besteht der Separator aus Magnesiumoxid.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform besteht der zumindest eine Separator, welcher nicht oder nur schlecht elektronenleitend, für Ionen aber leitfähig ist, zumindest überwiegend bzw. vollständig aus einer Keramik, vorzugsweise aus einer Oxidkeramik. Diese Ausführungsform bietet den Vorteil, dass Beständigkeit der Elektrodenbaugruppe bei Temperaturen oberhalb 100°C verbessert ist.

In einer weiteren Ausführungsform des Separators können 50 bis 80 Gew.-% des Magnesiumoxids durch Calciumoxid, Bariumoxid, Bariumcarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Bariumphosphat oder durch Lithium-, Natrium-, Kaliumborat, oder Mischungen dieser Verbindungen, ersetzt sein.

Vorzugsweise weisen die Separatoren dieser Ausführungsform eine Schichtdicke von 4 bis 25 µm auf.

Als zur Erfindung zugehörig gilt auch das Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle, welches nachfolgende Schritte aufweist:

- a) Bereitstellung mindestens einer Schutzeinrichtung, aufweisend zumindest eine Umhüllung und zumindest einen stabilisierenden Zusatz,
- b) Bereitstellung mindestens einer Zellkomponente oder zumindest eines Bestandteils einer Zellkomponente welche mit der mindestens einen Schutzeinrichtung ausgestattet werden soll,
- c) Bereitstellung der mindestens einen weiteren Zellkomponente, welche nicht mit der mindestens einen Schutzeinrichtung ausgestattet werden soll,
- d) Ausstattung der mindestens einen Zellkomponente mit der mindestens einen Schutzeinrichtung, insbesondere durch Verfahren wie vorstehend dargestellt,

- e) Zusammenbau aller Zellkomponenten zu einer elektrochemischen Zelle,

5 wobei die Schritte a), b), c) und d) im Wesentlichen in einer beliebigen Reihenfolge durchgeführt werden können, und wobei der Schritt c) nicht durchgeführt wird, falls alle Zellkomponenten mit zumindest einer Schutzeinrichtung ausgestattet werden, und wobei Schritte a), b) und d) beliebig oft wiederholt werden können.

10 Eine Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle weist folgende Schritte auf:

- a) Bereitstellung mindestens einer Schutzeinrichtung, aufweisend eine Umhüllung, welche mit kohlenstoffhaltigen Material beschichtet ist und weiterhin aufweisend mindestens einen stabilisierenden Zusatz,
- 15 b1) Bereitstellung von Elektrodenmaterial, zumindest aufweisend elektrochemisches Aktivmaterial und Binder
- c1) Vermischen der mindestens einen, bereitgestellten Schutzeinrichtung aus Schritt a) mit dem bereitgestellten Elektrodenmaterial aus Schritt b1)
- d1) Bereitstellung eines metallischen Substrates
- 20 e1) Aufbringen der Mischung aus Schritt c1) auf das metallische Substrat
- f1) Fertigstellung der Elektrode aus Schritt e1)
- g) Zusammenbau der fertiggestellten Elektrode aus dem vorhergehenden Schritt mit den weiteren Zellkomponenten, insbesondere der Gegenelektrode, dem Separator und dem Elektrolyten zu einer elektrochemischen Zelle,
- 25

wobei statt der Schritte b1) – f1) auch die folgenden Schritte durchgeführt werden können:

- b2) Bereitstellung einer Elektrode

- c2) Aufbringen der in Schritt a) bereitgestellten mindestens einen Schutzvorrichtung auf die in Schritt b2) bereitgestellte Elektrode

Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße elektrochemische Zelle eine Nennladekapazität von mindestens 3 Amperestunden [Ah], weiter bevorzugt von mindestens 5 Ah, weiter bevorzugt von mindestens 10 Ah, weiter bevorzugt von mindestens 20 Ah, weiter bevorzugt von mindestens 50 Ah, weiter bevorzugt von mindestens 100 Ah, weiter bevorzugt von mindestens 200 Ah, weiter bevorzugt von höchstens 500 Ah auf. Diese Ausgestaltung bietet den Vorteil einer verbesserten Betriebsdauer des von der elektrochemischen Zelle versorgten Verbrauchers.

Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße elektrochemische Zelle einen Nennstrom von mindestens 50 A, weiter bevorzugt von mindestens 100 A, weiter bevorzugt von mindestens 200 A, weiter bevorzugt von mindestens 500 A, weiter bevorzugt von höchstens 1000 A auf. Diese Ausgestaltung bietet den Vorteil einer verbesserten Leistungsfähigkeit des von der elektrochemischen Zelle versorgten Verbrauchers.

Vorzugsweise weist die elektrochemische Zelle eine Nennspannung von mindestens 1,2 V, weiter bevorzugt von mindestens 1,5 V, weiter bevorzugt von mindestens 2 V, weiter bevorzugt von mindestens 2,5 V, weiter bevorzugt von mindestens 3 V, weiter bevorzugt von mindestens 3,5 V, weiter bevorzugt von mindestens 4 V, weiter bevorzugt von mindestens 4,5 V, weiter bevorzugt von mindestens 5 V, weiter bevorzugt von mindestens 5,5 V, weiter bevorzugt von mindestens 6 V, weiter bevorzugt von mindestens 6,5 V, weiter bevorzugt von mindestens 7 V, weiter bevorzugt von höchstens 7,5 V auf. Vorzugsweise weist die Sekundärzelle Lithium-Ionen auf. Diese Ausgestaltung bietet den Vorteil einer verbesserten Energiedichte der elektrochemischen Zelle.

30

Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße elektrochemische Zelle einen Betriebstemperaturbereich zwischen -40 °C und 100 °C, weiter bevorzugt

zwischen -20 °C und 80 °C, weiter bevorzugt zwischen -10 °C und 60 °C, weiter bevorzugt zwischen 0 °C und 40 °C, auf. Diese Ausgestaltung bietet den Vorteil einer möglichst uneingeschränkten Aufstellung bzw. Verwendung der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle zur Versorgung eines Verbrauchers, insbesondere eines Kraftfahrzeugs oder einer stationären Anlage bzw. Maschine.

Vorzugsweise weist die elektrochemische Zelle eine gravimetrische Energiedichte von mindestens 50 Wh/kg, weiter bevorzugt von mindestens 100 Wh/kg, weiter bevorzugt von mindestens 200 Wh/kg, weiter bevorzugt von weniger als 500 Wh/kg auf. Vorzugsweise weist die Elektrodenbaugruppe Lithium-Ionen auf. Diese Ausgestaltung bietet den Vorteil einer verbesserten Energiedichte der elektrochemischen Zelle.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die elektrochemische Zelle zum Einbau in ein Fahrzeug mit zumindest einem Elektromotor vorgesehen. Vorzugsweise ist die elektrochemische Zelle zur Versorgung dieses Elektromotors vorgesehen. Besonders bevorzugt ist die elektrochemische Zelle vorgesehen, zumindest zeitweise einen Elektromotor eines Antriebsstrangs eines Hybrid- oder Elektrofahrzeugs zu versorgen. Diese Ausgestaltung bietet den Vorteil einer verbesserten Versorgung des Elektromotors.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die elektrochemische Zelle zum Einsatz in einer stationären Energiespeichervorrichtung, insbesondere einer stationären Batterie vorgesehen, insbesondere in einem Pufferspeicher, als Gerätebatterie, Industriebatterie oder Starterbatterie. Vorzugsweise beträgt die Nennladekapazität der elektrochemischen Zelle für diese Anwendungen mindestens 3 Ah, besonders bevorzugt mindestens 10 Ah. Diese Ausgestaltung bietet den Vorteil einer verbesserten Versorgung eines stationären Verbrauchers, insbesondere eines stationär montierten Elektromotors.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung in Zusammenhang mit den Figuren.

- 5 Fig.1 zeigt einen schematischen Querschnitt einer Ausführungsform einer Schutzeinrichtung zur Verwendung in einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle.

- Fig. 2 zeigt einen schematischen Querschnitt einer Ausführungsform einer
10 Elektrode zur Verwendung in einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle.

- Fig. 3 zeigt schematisch eine Ausführungsform einer Elektrode zur Verwendung in einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle zum Zeitpunkt vor Eintritt
15 eines schädigenden Einflusses und zum Zeitpunkt nach Eintritt eines schädigenden Einflusses.

- Figur 1 zeigt einen schematischen Querschnitt einer Ausführungsform einer Schutzeinrichtung 100 zur Verwendung in einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle, welche vorliegend als Mikrokapsel ausgestaltet ist. Die
20 Schutzeinrichtung 100 weist dabei eine Umhüllung 120 auf, die eine bestimmte Dicke 140 hat und einen Hohlraum 130 vollständig umschließt. Der Hohlraum ist von mindestens einer Verbindung, insbesondere von mindestens einem stabilisierenden Zusatz 110 im Wesentlichen vollständig ausgefüllt.

- 25
Figur 2 zeigt einen schematischen Querschnitt einer Ausführungsform einer Elektrode 200 zur Verwendung in einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle bestehend aus einer elektrochemisch aktiven Schicht 210, welche elektrochemisches Aktivmaterial 220, Leitfähigkeitsadditiv 230 sowie eine
30 Schutzeinrichtung 240 aufweist. Die elektrochemisch aktive Schicht 210 ist weiterhin mit einer zweiten Schutzeinrichtung 250, welche von der ersten Schutzeinrichtung 240 verschieden ist, beschichtet. Beide Schutzeinrichtungen

240, 250 liegen als eine Vielzahl von Mikrokapseln in der Elektrode 200 vor. Die erste Schutzeinrichtung 240 besteht aus einer Umhüllung 241, welche mit kohlenstoffhaltigem Material 242 beschichtet ist. Die Umhüllung 241 umschließt einen ersten stabilisierenden Zusatz 243. Die zweite Schutzeinrichtung 250 besteht aus einer Umhüllung 251, welche einen zweiten stabilisierenden Zusatz umschließt.

Figur 3 zeigt schematisch eine Ausführungsform einer Elektrode zur Verwendung in einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle zum Zeitpunkt vor Eintritt eines schädigenden Einflusses 200 und zum Zeitpunkt nach Eintritt eines schädigenden Einflusses 300. Die Elektrode 200 zum Zeitpunkt vor Eintritt des schädigenden Einflusses entspricht dabei der in Figur 2 beschriebenen Elektrode. Die Elektrode nach Eintritt des schädigenden Einflusses 300 weist eine elektrochemisch aktive Schicht auf 310, welche mit einer Schicht aufweisend Umhüllungsmaterial 350 der zweiten Schutzeinrichtung 250, beschichtet ist. Die elektrochemisch aktive Schicht 310 besteht nach Eintritt des schädigenden Einflusses aus elektrochemischen Aktivmaterial 220, welches noch im Wesentlichen identisch ist mit dem elektrochemischen Aktivmaterial 220 vor Eintritt des schädigenden Einflusses, aufgrund der Schutzwirkung der ersten Schutzeinrichtung 240, 340 und der zweiten Schutzeinrichtung 250. Weiterhin weist die elektrochemisch aktive Schicht Leitfähigkeitsadditiv 230 sowie die erste Schutzeinrichtung 340 auf. Die erste Schutzeinrichtung 340 besteht aus einer Umhüllung 242 welche mit einem kohlenstoffhaltigen Material 242 beschichtet ist. Die Umhüllung 242 der ersten Schutzeinrichtung 340 umschließt einen ersten stabilisierenden Zusatz 351, der durch Eintritt des schädigenden Einflusses von einer ersten Form 251 in eine zweite Form 351 überführt wurde und vorliegend als Aufnahmemedium ausgestaltet ist. Weiterhin weist die elektrochemisch aktive Schicht 310 nach Eintritt des schädigenden Einflusses den stabilisierenden Zusatz 351 auf, der aus der zweiten Schutzeinrichtung 250 nach Eintritt des schädigenden Einflusses freigesetzt wurde und so schützend auf das elektrochemische Aktivmaterial 220 einwirkt.

Patentansprüche

1. Elektrochemische Zelle, ausgestaltet um zumindest zeitweise elektrische
5 Energie bereitzustellen,
- wobei die elektrochemische Zelle zumindest eine negative Elektrode aufweist, wobei die negative Elektrode zumindest ein Material aufweist, welches geeignet ist bei Ladevorgängen Ladungsträger, insbesondere Lithiumionen, aufzunehmen;
 - 10 • wobei die elektrochemische Zelle weiterhin zumindest eine positive Elektrode aufweist, wobei die positive Elektrode zumindest ein Material aufweist, welches geeignet ist bei Ladevorgängen Ladungsträger, insbesondere Lithiumionen, abzugeben;
 - wobei die elektrochemische Zelle weiterhin mindestens einen
15 Elektrolyten aufweist, welcher für den Transport von Ladungsträgern geeignet ist, insbesondere von Lithiumionen, zwischen den Elektroden; und
 - wobei die elektrochemische Zelle weiterhin mindestens eine
20 Schutzeinrichtung aufweist, wobei die Schutzeinrichtung vorzugsweise wenigstens ein Vorratsbehältnis aufweist, vorzugsweise ausgestaltet als mindestens eine Mikrokapsel, wobei die Schutzeinrichtung im Wesentlichen ein integraler Bestandteil in mindestens einer der Komponenten der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Elektroden ist und mindestens eine Umhüllung
25 aufweist,
 - wobei die mindestens eine Schutzeinrichtung so ausgestaltet ist, dass bei Eintritt eines die elektrochemische Zelle schädigenden Einflusses, insbesondere Hitze, mindestens ein stabilisierender Zusatz, vorzugsweise ein chemisch stabilisierender Zusatz aus der
30 Umhüllung freigesetzt wird,

- wobei der stabilisierende Zusatz, vorzugsweise ein chemisch-stabilisierender Zusatz ist, der vorzugsweise so ausgestaltet ist, dass dieser einer Schädigung der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Elektroden, zumindest teilweise entgegenwirkt.

5

2. Elektrochemische Zelle gemäß Anspruch 1, wobei die Umhüllung der Schutzeinrichtung kohlenstoffhaltiges Material aufweist, vorzugsweise ausgewählt aus kristallinen oder amorphen Kohlenstoff, insbesondere Graphit, Ruß, Graphen oder Mischungen daraus.

10

3. Elektrochemische Zelle gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Umhüllung der Schutzeinrichtung polymeres Material aufweist, insbesondere ausgewählt aus thermoplastischen Polymeren, insbesondere Polyalkylen- oder Polyolefin-basierte Polymere oder Mischungen aus einer oder mehreren Komponenten, auch mit weiteren hier nicht genannten Komponenten.

15

4. Elektrochemische Zelle gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Umhüllung der Schutzeinrichtung den mindestens einen stabilisierenden Zusatz, welcher insbesondere ausgewählt ist aus Vinylencarbonat, PCM oder Polysulfid, oder Mischungen aus einer oder mehreren Komponenten, auch mit weiteren hier nicht genannten Komponenten, umschließt.

20

5. Elektrochemische Zelle gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die negative Elektrode zumindest teilweise ein elektrochemisches Aktivmaterial aufweist, welches ausgewählt ist aus amorphen Graphit, kristallinen Graphit, Graphen, kohlenstoffhaltigen Materialien, Lithiummetall, Lithiummetall-Legierungen, Titanate, Silikate, Silizium, Silizium-Legierungen, Zinn, Zinn-Legierungen oder Mischungen daraus.

25

30

6. Elektrochemische Zelle gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die positive Elektrode zumindest teilweise mindestens ein elektrochemisches Aktivmaterial aufweist, welches ausgewählt ist aus:
- 5 a) mindestens einer Verbindung LiMPO_4 , wobei M wenigstens ein Übergangsmetall-Kation ist, insbesondere ausgewählt aus Mangan, Eisen, Kobalt, Titan oder einer Kombination daraus; oder
- b) mindestens ein Lithium-Metalloxid oder Lithium-Metallmischoxid in der Kristallstruktur des Spinell-Typs, wobei das Metall insbesondere ausgewählt ist aus Cobalt, Mangan oder Nickel; oder
- 10 c) mindestens ein Lithium-Metalloxid oder Lithium-Metallmischoxid in einer Kristallstruktur, welche verschieden ist vom Spinell-Typ, wobei das Metall insbesondere ausgewählt ist aus Cobalt, Mangan oder Nickel; oder
- 15 d) zumindest eine Schwefelverbindung, insbesondere elementaren Schwefel oder ein Sulfid, insbesondere ein Metallsulfid oder ein Metallpolysulfid, wobei das Metall insbesondere Eisen ist;
- oder Mischungen aus einer oder mehrerer dieser Komponenten, auch mit weiteren, hier nicht genannten Komponenten.
- 20 7. Verfahren zur Herstellung einer elektrochemischen Zelle gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, aufweisend die Schritte:
- Bereitstellen zumindest einer negativen Elektrode, wobei die negative Elektrode zumindest ein Material aufweist, welches geeignet ist bei Ladevorgängen Ladungsträger, insbesondere Lithiumionen aufzunehmen,
 - Bereitstellen zumindest einer positiven Elektrode, wobei die positive Elektrode zumindest ein Material aufweist, welches geeignet ist, bei Ladevorgängen Ladungsträger, insbesondere Lithiumionen, abzugeben,
- 25
- 30

- Bereitstellen von zumindest einem Elektrolyten, welcher für den Transport von Ladungsträgern geeignet ist, insbesondere von Lithiumionen, zwischen den Elektroden,
 - Bereitstellen zumindest einer Schutzeinrichtung, wobei die Schutzeinrichtung vorzugsweise wenigstens ein Vorratsbehältnis aufweist, welches vorzugsweise ausgestaltet ist als mindestens Mikrokapsel,
 - Zusammenbau der elektrochemischen Zelle,
- wobei die Schutzeinrichtung ein im Wesentlichen integraler Bestandteil mindestens einer der Komponenten der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Elektroden ist und mindestens eine Umhüllung aufweist, wobei die mindestens eine Schutzeinrichtung vorzugsweise ausgestaltet ist, dass bei Eintritt eines die elektrochemische Zelle schädigenden Einflusses, insbesondere Hitze, mindestens ein stabilisierender Zusatz, vorzugsweise ein chemisch-stabilisierender Zusatz aus der Umhüllung freigesetzt wird,
- wobei der stabilisierende Zusatz, vorzugsweise ein chemisch-stabilisierender Zusatz ist, der vorzugsweise so ausgestaltet ist, dass dieser einer Schädigung der elektrochemischen Zelle, insbesondere der Elektroden, zumindest teilweise entgegenwirkt.
8. Verwendung der elektrochemischen Zelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Energieversorgung eines Verbrauchers, insbesondere in mobilen Informationseinrichtungen, Werkzeugen, elektrisch betriebenen Automobilen oder Automobilen mit Hybrid-Antrieb Antrieb oder einem SLI-Automotive (SLI = starting lighting ignition) oder in der Luftfahrt, Raumfahrt, Schifffahrt oder Schienenfahrzeuge oder stationären Energiespeichervorrichtungen

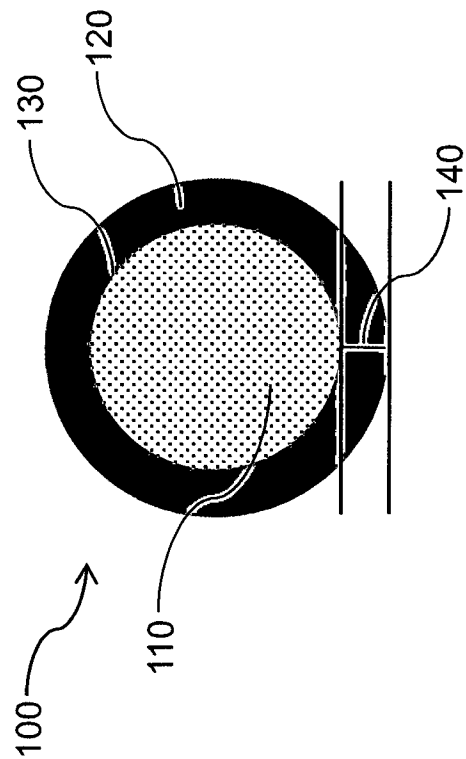


Fig. 1

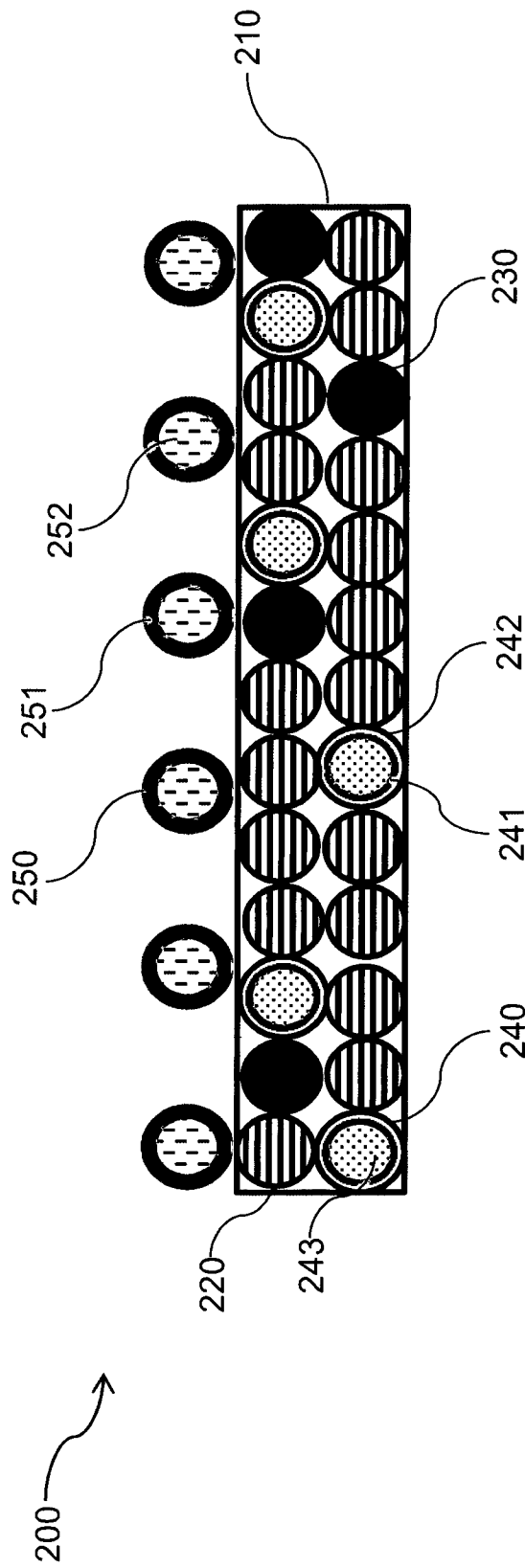
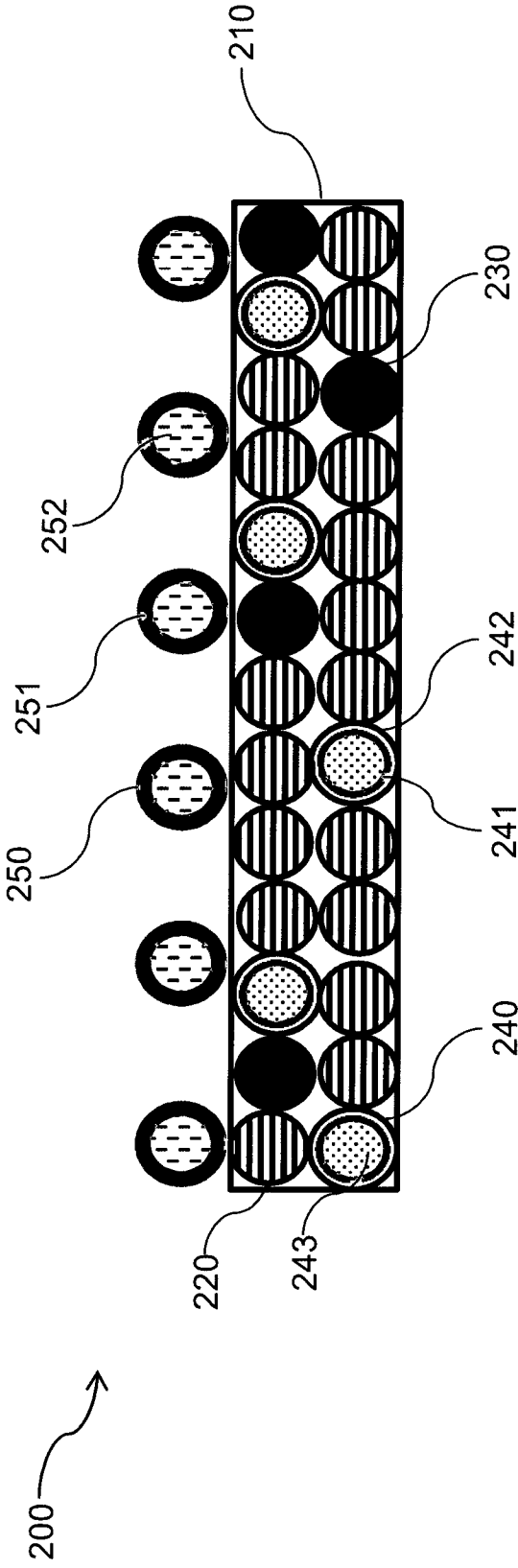


Fig. 2



Schädigender Einfluss

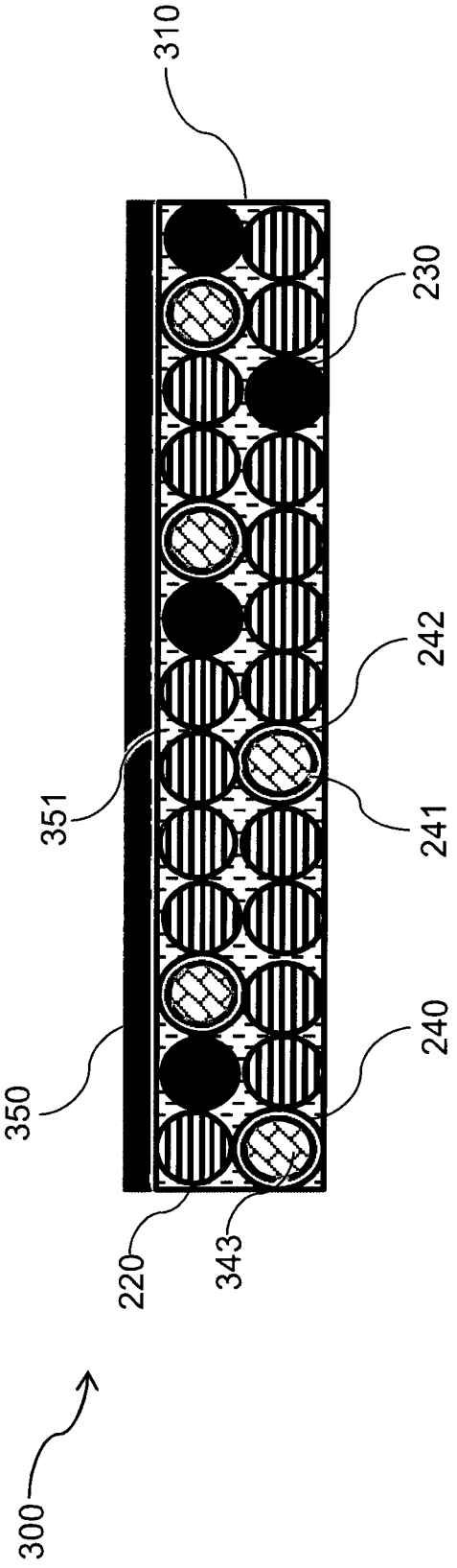


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/003371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M2/34 H01M4/62 H01M10/42
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

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 A	US 2011/070501 A1 (CHANG SUNG KYUN [KR] ET AL) 24 March 2011 (2011-03-24) page 2, paragraph 0015-0029 page 3, paragraph 0032-0034 page 3, paragraph 0043-0045 figure 1	1,2,4-8 3
X A	US 2008/026283 A1 (PARK YOUNG SUN [KR] ET AL) 31 January 2008 (2008-01-31) page 1, paragraph 0019 page 2, paragraph 0023-0024 page 3, paragraph 0039-0045 page 4, paragraph 0068 page 7, paragraph 0107-0111 figure 1	1,3-8 2
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 application or patent 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

28 January 2014

Date of mailing of the international search report

04/02/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kelly, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/003371

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006/063066 A1 (CHOI SEUNGDON [KR] ET AL) 23 March 2006 (2006-03-23) page 1, paragraph 0009 - page 3, paragraph 0023 page 4, paragraph 0037-40 -----	1-8
A	US 2012/258337 A1 (WANG XIAOHUI JASMINE [CA]) 11 October 2012 (2012-10-11) page 1, paragraph 0006 -----	1-8
A	JP 2001 332245 A (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 30 November 2001 (2001-11-30) abstract figures 1-4 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/003371

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011070501 A1	24-03-2011	EP 2424009 A2 KR 20100116141 A US 2011070501 A1 WO 2010123269 A2	29-02-2012 29-10-2010 24-03-2011 28-10-2010
US 2008026283 A1	31-01-2008	CA 2594988 A1 CN 101145623 A FR 2905034 A1 JP 5172234 B2 JP 2008034391 A KR 20080011137 A TW 200814408 A US 2008026283 A1	27-01-2008 19-03-2008 22-02-2008 27-03-2013 14-02-2008 31-01-2008 16-03-2008 31-01-2008
US 2006063066 A1	23-03-2006	CN 1993846 A EP 1774608 A1 JP 4805265 B2 JP 2008509519 A KR 20060048991 A TW I294705 B US 2006063066 A1 US 2011081564 A1 WO 2006014061 A1	04-07-2007 18-04-2007 02-11-2011 27-03-2008 18-05-2006 11-03-2008 23-03-2006 07-04-2011 09-02-2006
US 2012258337 A1	11-10-2012	CN 102738536 A DE 102012205451 A1 US 2012258337 A1	17-10-2012 11-10-2012 11-10-2012
JP 2001332245 A	30-11-2001	JP 4727021 B2 JP 2001332245 A	20-07-2011 30-11-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01M2/34 H01M4/62 H01M10/42 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 A	US 2011/070501 A1 (CHANG SUNG KYUN [KR] ET AL) 24. März 2011 (2011-03-24) Seite 2, Absatz 0015-0029 Seite 3, Absatz 0032-0034 Seite 3, Absatz 0043-0045 Abbildung 1 -----	1,2,4-8 3
X A	US 2008/026283 A1 (PARK YOUNG SUN [KR] ET AL) 31. Januar 2008 (2008-01-31) Seite 1, Absatz 0019 Seite 2, Absatz 0023-0024 Seite 3, Absatz 0039-0045 Seite 4, Absatz 0068 Seite 7, Absatz 0107-0111 Abbildung 1 ----- -/-	1,3-8 2
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
28. Januar 2014		04/02/2014
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 Kelly, Michael

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2006/063066 A1 (CHOI SEUNGDON [KR] ET AL) 23. März 2006 (2006-03-23) Seite 1, Absatz 0009 - Seite 3, Absatz 0023 Seite 4, Absatz 0037-40 -----	1-8
A	US 2012/258337 A1 (WANG XIAOHUI JASMINE [CA]) 11. Oktober 2012 (2012-10-11) Seite 1, Absatz 0006 -----	1-8
A	JP 2001 332245 A (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 30. November 2001 (2001-11-30) Zusammenfassung Abbildungen 1-4 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/003371

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2011070501	A1	24-03-2011	EP	2424009 A2	29-02-2012
			KR	20100116141 A	29-10-2010
			US	2011070501 A1	24-03-2011
			WO	2010123269 A2	28-10-2010

US 2008026283	A1	31-01-2008	CA	2594988 A1	27-01-2008
			CN	101145623 A	19-03-2008
			FR	2905034 A1	22-02-2008
			JP	5172234 B2	27-03-2013
			JP	2008034391 A	14-02-2008
			KR	20080011137 A	31-01-2008
			TW	200814408 A	16-03-2008
			US	2008026283 A1	31-01-2008

US 2006063066	A1	23-03-2006	CN	1993846 A	04-07-2007
			EP	1774608 A1	18-04-2007
			JP	4805265 B2	02-11-2011
			JP	2008509519 A	27-03-2008
			KR	20060048991 A	18-05-2006
			TW	I294705 B	11-03-2008
			US	2006063066 A1	23-03-2006
			US	2011081564 A1	07-04-2011
			WO	2006014061 A1	09-02-2006

US 2012258337	A1	11-10-2012	CN	102738536 A	17-10-2012
			DE	102012205451 A1	11-10-2012
			US	2012258337 A1	11-10-2012

JP 2001332245	A	30-11-2001	JP	4727021 B2	20-07-2011
			JP	2001332245 A	30-11-2001
