

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 10/04

H01M 10/40 H01M 6/40

H01M 6/18 H01M 4/02

H01M 2/16



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01815649.5

[43] 公开日 2004年7月28日

[11] 公开号 CN 1516907A

[22] 申请日 2001.9.6 [21] 申请号 01815649.5

[30] 优先权

[32] 2000.9.14 [33] DE [31] 10045561.1

[32] 2001.1.12 [33] DE [31] 10101299.3

[86] 国际申请 PCT/EP2001/010293 2001.9.6

[87] 国际公布 WO2002/023662 德 2002.3.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.14

[71] 申请人 弗劳恩霍弗应用技术研究院

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 乌尔夫·苏姆费尔德

格罗尔德·纽曼恩 彼得·古尔德

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

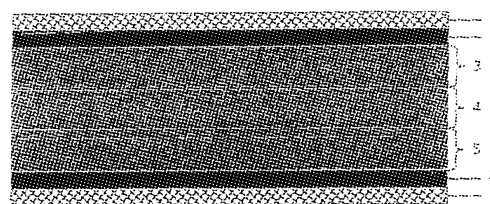
代理人 过蓝东

权利要求书4页 说明书18页 附图3页

[54] 发明名称 电化学可活化的层或薄膜

[57] 摘要

本发明涉及用于电化学部件中的电化学可活化的层或薄膜，它具有：一个纺织面形成物，及一种至少位于纺织面形成物中间空间中的物质，该物质至少包括：包含有机聚合物、其前体或预聚合物的或由它们组成的基质，以及电化学可活化的、不溶于基质中的固体物质形式的无机材料。本发明还涉及使用该层或薄膜构成的层复合物及可再充电的电化学电池。此外，本发明涉及用于制造该层或薄膜的一系列方法。



ISSN 1008-4274

- 1、用于电化学部件中的电化学可活化的层或薄膜，其具有：
  - (a) 一个纺织面形成物，及
  - (b) 一种至少位于纺织面形成物中间空间中的物质，该物质至少包括：
    - (A) 包含有机聚合物、其前体或预聚合物的或由它们组成的基质，及
    - (B) 电化学可活化的、不溶于基质中的固体物质形式的无机材料。
- 2、根据权利要求1所述的电化学可活化的层或薄膜，其特征在于：它可作为阴极或阳极使用，而纺织面形成物由镀敷金属的塑料材料或由金属组成。
- 3、根据权利要求1所述的电化学可活化的层或薄膜，其特征在于：它可作为电解质使用，而纺织面形成物由有机或无机聚合物材料、玻璃或陶瓷组成。
- 4、根据权利要求2或3所述的电化学可活化层或薄膜，其特征在于：纺织面形成物是一种柔性的织物。
- 5、根据以上权利要求之一所述的电化学可活化的层或薄膜，其特征在于：基质(A)的有机聚合物是可膨胀和/或氯化或氟化的聚合物，最好为聚(1,1-二氯乙烯)、聚(1,1-二氟乙烯)、聚环氧乙烷或聚(1,1-二氟乙烯)-六氟丙烯共聚物或包含这些聚合物中至少一种的聚合物混合物。

6、根据权利要求 5 所述的电化学可活化的层或薄膜，其特征在于：它可能包含塑化剂，该塑化剂在层或薄膜中的份额不大于 15 体积%，最好为 0—3 体积%。

7、根据以上权利要求之一所述的电化学可活化的层或薄膜，其特征在于：基质（A）的聚合物材料在层或薄膜中的份额不大于 15 体积%，最好不大于 6 体积%。

8、具有电化学特性的层复合物，其包括一个根据以上权利要求之一所述并适于作为阴极的电化学可活化的层或薄膜和/或一个根据以上权利要求之一所述并适于作为电解质的电化学可活化的层或薄膜和/或一个根据以上权利要求之一所述并适于作为阳极的电化学可活化的层或薄膜。

9、可再充电的电化学电池，其包括根据权利要求 8 所述的层复合物。

10、根据权利要求 9 所述的可再充电的电化学电池，其特征在于：电化学活化层或薄膜被一个壳体包围，而阴极层与阳极层各包括一个镀敷金属的面形成物，后者作为接触片从阴极面或阳极面上伸出并穿过壳体壁被引导到外部。

11、根据权利要求 10 所述的可再充电的电化学电池，其特征在于：壳体由镀敷金属的塑料薄膜组成，它通过热封焊缝封闭，而接触片穿过热封焊缝被引导到外部。

12、用于制造根据权利要求 1 至 7 之一所述的电化学可活化的层或薄膜的方法，其包括下列步骤：

由至少以下材料制造一种浆膏状物质，

(A) 包含有机聚合物、其前体或预聚合物的或由它们组成的基质，  
以及

(B) 电化学可活化的、不溶于基质中的固体物质形式的无机材料，  
用该浆膏状物质至少填充纺织面形成物的中间空间，然后  
使浆膏状物质硬化成一个层或柔性的薄膜。

13、根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于：纺织面形成物在浆膏状物质中一次或多次地浸渍并再受控地拉出，其方式是，至少纺织面形成物的中间空间被浆膏状物质填充。

14、根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于：纺织面形成物通过加压技术在转动辊的辅助下与浆膏状物质被压成层，使得该浆膏状物质浸入到纺织面形成物的中间空间中。

15、根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于：浆膏状物质在使用压力的情况下通过浇铸被压入到纺织面形成物中。

16、用于制造根据权利要求 1 至 7 之一所述的电化学可活化的层或薄膜的方法，其包括下列步骤：

由至少以下材料制造一种浆膏状物质，

(A) 包含有机聚合物、其前体或预聚合物的或由它们组成的基质，  
以及

---

(B) 电化学可活化的、不溶于基质中的固体物质形式的无机材料，  
使浆膏状物质硬化成一个层或柔性的薄膜，  
在使用压力和/或加热的情况下将纺织面形成物叠压入硬化的层或  
薄膜中。

## 电化学可活化的层或薄膜

### 技术领域

本发明涉及具有电化学性能的、可由它形成层复合物的改进薄膜，该薄膜可用于蓄电池、电致变色部件或类似物。本发明尤其涉及可再充电的基于固体的电化学电池。

### 背景技术

自从 70 年代开始人们尝试制造薄层形式的电化学部件如蓄电池或类似部件。其目的是得到薄膜复合物，它一方面有柔性，以致可以譬如被卷曲或适配其它所需形状，而另一方面通过相对所使用的电化学活化材料的体积来说各个电化学组成部分如电极及电解质之间的极大接触面而将具有特别合适的充电及放电特性。

为了制造这种电极材料及层复合物将选择不同的填料。

美国专利 5,456,000 描述了可再充电的电池单元，它们通过电极及电解质薄膜的层叠来产生。作为正电极使用膜或膜片，它分开地由在共聚物基质溶液中的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末制成，然后被干燥。负电极由在共聚物基质溶液中的粉末化碳分散物的干燥层组成。在电极层之间设置电解质/分隔膜片。对此用聚(1,1-二氟乙烯)-六氟丙烯共聚物与一种有机塑化剂如碳酸异丙烯酯或碳酸亚乙酯反应。由这些组分将制造成一个膜，然后使塑化剂从层中析出。该电池单元被保持在该“非活化”状态中，直到交付到其使用为止。为了活化它，将它浸渍在一种适合的电解质溶液中，其中由排出塑化剂形成的空穴被液态的电解质充入。接着该电池被预制好。

这种结构的缺点是该电池不能长时间在充电状态下存放，因为其边界面上出现腐蚀（见 A.Blyr 等人的报告，第 4 届欧洲固体离子学会议，Connemara，爱尔兰，1997 年 9 月）。此外，使用适当溶剂排出塑化剂的过程是高费用及有疑难的，由此譬如可能形成部分叠层分解。尤其作为引出电极其清洗过程至少在一个电极上需要一个与金属薄膜不同的金属网（铜或铝），由此溶剂可能侵入整个电池体。该网在机械上很敏感，而且为了很好地附着在电极材料上必需被预处理。网的预处理方法例如被描述在 US 6,007,588 中。

DE 198 39 217 A1 描述了一个用于避开清洗过程的方法。其中描述了包括具有高导电离子的固体电解质的电解质薄膜的制造。它将在一种聚合物基质中被加工成薄膜形式的非匀质混合物。因此，电解质的活化在原理上是多余的，但为了改善这样制造的电池的电特性仍需要活化，即将第二电解质通过液相加入到电池体中，它至少存在于活化材料的粒边界上。

此外也有人尝试使用固体形式的电解质，它作为离子导电的有机聚合物电解质出现。对此美国专利 5,009,970 描述了一种凝胶状产品的应用，该产品通过一个固体的聚环氧乙烷与高氯酸锂的反应及接着通过照射来得到。美国专利 5,041,346 描述了该聚合物电解质的甲醛交联变化实施方案，其中附加地包含增塑剂，后者最好具有离子溶剂化特性，例如一种偶极非质子性的溶剂如  $\gamma$ -丁内酯。但据报道，其离子电导性与固态锂盐相比虽然急剧上升，但对用于电化学部件中的电解质层还不够。

所有这些溶解剂添加剂共同地在很大程度上必需额外基于浆膏状的聚合物粘合剂，它们对于薄膜形成是必须的，以便得到抗裂的及可继续加工的薄膜。视工艺而定，继续部分地加入大量的塑化剂，它不仅吸湿，而且在薄膜长期存放时将导致老化现象如脆性。此外，该粘合剂在电化

学上是极其非活性的材料，它使电化学单元的能量密度减小，该能量密度取决于活化材料的份额。薄膜可加工的优点是以能量密度的部分减小为代价的。上述专利中的应用例表明，聚合物粘合剂和/或塑化剂的份额通常明显地超过 20 重量%。在薄膜中其体积百分比更明显地大。但使用这些组分可制造机械上稳定的薄膜。

## 发明内容

本发明的目的在于提供机械上稳定的、最好自支承的层（“薄膜”）并具有良好的用于制造层复合物的继续加工性能，该层复合物可作为蓄电池、电致变色部件或类似部件使用，但没有由于有机聚合物材料或塑化剂高含量引起的缺点。

尤其是，根据本发明的层及薄膜或由它制造的具有电化学性能的层复合物可提供用于以下的产品，如可再充电电池（蓄电池）、电致变色部件或类似部件，它们具有高的柔性及很好的电子及离子导电性能。

该目的将这样地解决，将具有相对少粘合剂/塑化剂的浆膏加入到最好为柔性的纺织面形成物中。在此情况下，面形成物的主要目的是保证薄膜的机械稳定性。通过组成面形成物的纤维的移动性将对层的机械柔性不会有坏的影响。

因此，本发明提供了一种可使用在电化学部件中的电化学可活化层，它具有：一个纺织面形成物、及一种至少位于纺织面形成物中间空间中的物质，该物质至少包括一种包含有机聚合物、其前体或预聚合物的或由它们组成的基质以及一种电化学可活化的、不溶于基质中的固体物质形式的无机材料。

这里词句“可使用在电化学部件中”意味着，固体物质形式的电化学可活化有机材料必需是离子导电或电子导电的材料，或同时为这两者，它适用于作相应的电化学部件中的电极材料或固体电解质或类似

物。

根据本发明词句“纺织面形成物”应理解为如下的每种形成物 (Gebilde): 它可使用纺织纤维材料 (纺织纤维) 来制造, 而且是一个平面的形成物。纺织纤维包括天然纤维 (植物及动物纤维)、基本由有机聚合物组成的所谓的化学纤维及所有其它可工业制造的纤维如玻璃纤维、陶瓷纤维、金属纤维、矿物纤维或碳纤维。此外, 这方面可参考 Roemmp' s Chemielexikon (Roemmp 化学词典), 第 8 版, Frauck' sche 出版社, 斯图加特 (1988 年), 其中在短词“纺织物”下例如可找到对于面状形成物的词如毯、织物及毛料。

### 附图说明

图 1 表示根据本发明的层连接的顺序, 其中无论电极还是电解质均填入在织物中。

图 2 表示具有填入的镀敷金属的织物的电极薄膜。

图 3 表示根据实施例例 4 的锂蓄电池的充电—放电曲线。

图 4 表示随着充电—放电步骤次数 (循环次数) 的增加电池初始容量的下降。

### 具体实施方式

适用于本发明的材料是织物形式的纺织面形成物 (Flaechengebilde), 它在其机械性能及迁移性方面可适应其在电化部件中的环境。尤其在具有夹层电极的锂电池中, 其中电极在电工作中经受持续的膨胀及收缩, 本发明的材料会导致长期稳定性的提高, 即导致循环稳定性的改善。也可不使用织物而使用纺织面形成物的纤维, 当然也可用其它形式出现, 例如作为毛皮或类似物被铺置或编织或否则组合成一个纺织面形成物。

用作纺织面形成物的材料的选择取决于多个因素。可能的话，可对织物等指定薄膜机械稳定性以外的其它功能。例如，纺织面形成物的纤维至少外面是导电的。在这样制成的电极层或薄膜中，这些纺织面形成物可同时承担引出电流的功能。与此相应地，当在电极中使用金属镀层的面形成物时，则在电解质中可使用不导电的、例如优选纯（有机和/或无机）的聚合物形成物。玻璃或陶瓷也适用。

纺织面形成物的纤维可由塑料或在使用塑料的情况下制造。这种纤维可用涂层或不涂层的形式使用，其中作为涂层首先适合的是镀敷金属的。在市场上可得到的及可用于电化学部件的织物例如有：由聚合物形成物如 PVDF、聚乙烯、聚丙烯或由聚四氟乙烯制成的织物。其它的塑料，如在下面还要详细说明了在准备用于电化学部件的浆膏状物质时作为基质材料使用的塑料及尤其是可加工成织物的塑料，也可被使用。

如上所述，纺织面形成物可被镀敷金属，以便在电极层或薄膜中除纺织材料的支持功能外还可实现作为导流器的所述功能。对此可考虑在其应用的相应电化学环境中稳定的所有金属及电导体。镀敷金属的织物是市场中可获得的。例如铝、铜、镍及合金如贵金属可用作合适的金属层。此外，为了制造这些电极层或薄膜可使用由金属纤维或丝作的纺织面形成物。例如，可由上述作为涂层材料材料组成所述用于纤维或丝的材料。纯的金属纺织面形成物相对涂层的塑料材料由于金属量大具有更好电导率的优点。尤其合适的是，使用这种用途的织物。同样，对于所述金属涂层的碳纤维及尤其是石墨纤维，可利用但相对来说不是很好的，因为估计到这些纤维易于破碎。

与此相反，使用有非导电的、未涂层织物或其它这类面纺织物的薄膜作为电解质的层或带是有利的。但前提是，这些织物或其它的面纺织物不会或仅很少与参与电荷转移的成分如锂或相应的电解质起反应，以便不引起容量损失，尤其当模制时。不仅而且最好在使用非导电材料时，

有利的是以与薄膜厚度适配的层厚度使用织物或类似物。它们应具有非常高的气孔容积，以使得通过它们的使用而实现的薄膜中粘合剂成分的减少不致由纺织材料容积过补偿。此外应注意到：至少纤维的一部分之间的中间空间被选择得这样大，即在浆膏中固体成分的粒度明显地小。否则浆膏不能结合到纺织面形成物中。

最好该纺织面形成物实质上是根据本发明的层或薄膜的连续组成部分。

在层或薄膜中粘剂材料成分（即基质的聚合物材料）以及至今通常以大组分出现的塑化剂可根据本发明的措施减至最少，这就是说，每种或甚至总共为 15 体积%的份额，最好减小到 10 体积%或更小。特别有利的是每种为、更特别有利的是全部为 6 体积%或更小。而薄膜的机械稳定性仍在整个范围中得以保留。有时可完全地不使用塑化剂。

为了保证填入基质（A）中的电化学可活化固体物质（B）的各个颗粒之间具有足够的电接触，重要的是包含足够量的电化学可活化固体物质。当电化学可活化固体物质的体积份额这样大，以使得在所充填的空间中相应于理论上最密的球状排列时，可达到足够的或甚至极佳的导电性能。因为当然电化学可活化固体物质（B）的自身参数，如尺寸及外部形状起到一定作用，其最小值可根据使用的材料有所波动。但值得推荐的值是使用至少 60 体积%的固体物质（B），优选为至少约 65 体积%，特别优选为至少约 70 体积%。其上限是不严格的。在一定情况下，在本发明的浆膏物质中固体物质（B）可使用达 90 体积%，在特殊情况下甚至可达 95 体积%。

但固体物质（B）颗粒之间的足够导电接触也可变换地或附加地如下实现，即加入第二离子导体和/或电子导体（或匀质、混合的导体，视所需导电类型而定）（C），它至少在（A）与（B）之间的粒度范围上作为薄层出现。

至少存在于纺织面形成物中间空间中的物质可如下制造：

对于基质（A）可使用多种材料。其中可用无溶剂或有溶剂的体系工作。例如为可交联的液态或浆膏状树脂体系适用作为无溶剂的体系。它们的例子为由可交联的加聚物组成的树脂或缩聚树脂。例如可使用酚醛塑料（线型酚醛清漆）或氨基塑料，它们在浆膏物质成型后最终交联成一个电化层复合物的层。其它的例子是：例如可通过接枝共聚合与苯乙烯交联的不饱和聚酯，可通过双官能反应组分硬化的环氧树脂（例子为：通过聚酰胺冷硬化的双酚-A-环氧树脂），可交联的聚碳酸酯如可通过多元醇交联的聚异氰酸酯，或二元聚甲基丙烯酸甲酯，它也可与苯乙烯共聚合。我们将得到一种浆膏状物质，在此情况下它总是由或多或少的粘性的预缩合物或未交联的聚合物作为基质（A）或使用其中基本的组分与部分（B）构成。

另一可能性是，将聚合物或聚合物前体与用于有机聚合物的溶液或膨胀剂一起使用。原则上这里在可使用的合成的或天然的聚合物上没有限制。不仅可以是具有碳主链的聚合物，而且可使用在主链中具有杂离子的聚合物如聚酰胺、聚酯、蛋白质或多糖。聚合物可为均聚物或共聚物；共聚物可为统计共聚物、接枝共聚物、嵌段共聚物或聚合掺混物；这里没有给出限制。作为具有纯碳主链的聚合物例如可使用天然或合成的橡胶。特别优选的是氟化烃聚合物，如聚四氟乙烯、聚（1，1-二氟乙烯）（PVDF）或聚氯乙烯，因为它们可在由浆膏物质构成的薄膜或层中实现特别好的疏水特性。这给予由此产生的电化部件很好的长期稳定性。另外的例子为聚苯乙烯或聚氨酯。作为共聚物的例子是聚四氟乙烯及无定形氟聚合物及聚（1，1-二氟乙烯）/六氟丙烯（市场上可作为 Kynarflex 得到）。作为在主链中具有杂原子的聚合物的例子为：双胺-双碳酸类型或氨基酸类型的聚酰胺，聚碳酸酯，聚缩醛，聚醚及丙烯酸树脂。其它的材料包括天然的及合成的多糖（同聚糖或杂聚糖），

蛋白多糖，例如淀粉、纤维素、甲基纤维素。还可使用的物质例如为：硫酸软骨素，透明质酸，壳质，天然或合成的蜡及另外多种物质。此外也可使用在溶剂或稀释剂中的上述树脂（预缩合物）。

用于所述聚合物的溶剂或膨胀剂是本领域技术人员公知的。

无论基质（A）包含还是不包含溶剂或膨胀剂，对于所使用的聚合物可具有塑化剂（增塑剂）。这里对于“塑化剂”或“增塑剂”可理解为：其分子通过副原子价（范德华力）连接在塑料分子上的物质。它由此减小大分子之间的相互作用力及由此降低了塑料的软化温度及脆性与硬性。它不同于膨胀剂及溶剂。由于它的低挥发性通常在室温下不会通过蒸发离开塑料，而在一定情况下可通过相应溶剂析出。加入塑化剂将使由浆膏物质产生的层具有高的机械柔性。

本领域技术人员知道用于相应塑料体系的合适增塑剂。它们必需与其加入的塑料很好地兼容。常用的增塑剂是苯二甲酸或磷酸的高沸点酯，例如邻苯二甲酸二丁酯或二辛酯，此外适合的为碳酸亚乙酯、碳酸异丙烯酯、二甲氧基乙烷、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、丁内酯、乙甲基砒，聚乙二醇、四甘醇二甲醚，1, 3-二氧戊环或 S, S-二烷基二硫代碳酸酯。

如果使用塑料及塑化剂的组合作为基质时，可接着用适当的溶剂或通过蒸发（例如在真空和/或升高的温度上）使塑化剂由浆膏状物质中析出。在此情况下可能形成的空穴通过接着加压及叠层工序封闭成不同层的连接。由此可改善充电蓄电池的电化学稳定性。在所述塑料基质中使用固体电解质时力求达到的值是离子电导率至少为  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 。

也可不进行随后的空穴加压，而是在塑化剂析出后用第二固态及液态的电解质或电极材料填充。

如上所述，本发明的层适用于多种电化学部件，如蓄电池、电致变色部件以及尤其是可再充电的基于固体的电化学电池。对此本领域技术

人员可选择使用与用于传统电化学部件相同的固体物质 (B)，即未添加塑料的物质。

例如对于锂技术中的蓄电池可使用下列可能的固体物质：

- 下引线电极                      Al, Cu, Pt, Au, C
- 正电极                              LiF,  $\text{Li}_x\text{NiVO}_4$ ,  $\text{Li}_x[\text{Mn}]_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  
 $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ ,  
 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$
- 电解质 (这里为固体)       $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiTaO}_3 \cdot \text{SrTiO}_3$ ,  
 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiH}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiX}+\text{ROH}$  , 其中 X=  
Cl、Br、I (1、2 或 4 个 ROH / LiX)
- 负电极                              Li,  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_2$ ,  
 $\text{Li}_x\text{C}_{12}$ ,  $\text{Li}_x\text{C}_6$ , 锂合金
- 上引线电极                      Al, Cu, Mo, W, Ti, V, Cr, Ni

但本发明当然不限制在锂技术中的蓄电池上，而如所述，它包括所有这样的体系，该体系是“常规”技术、即未加入有机聚合物基质的技术可产生的体系。

以下将描述这些物质的各个专门构型，这些物质适用于专门的部件或部件的组成部分。只要其中使用的电化学可活化组成部分不是现有技术，则显然，这些物质也能以“块状”(“Bulk-Form”) (即无聚合物基质) 加入到相应的电化学部件中。

通过电化学活化物质的适当选择可生产电化学部件如蓄电池，它们具有其充电/放电特性曲线，通过这些特性曲线可实现蓄电池充电及放电状态的目标控制。因此，作为用于正或负电极的电化学可活化固体物质 (B) 可使用上述两种电极材料的混合物或相应的其它电极材料，这些材料具有不同的氧化/还原级。一个或两个物质可交替地被碳替代。

这将导致充电及放电曲线的特性变化，这些曲线可有利地检测使用这些物质制造的蓄电池的充电及放电状态。这些曲线具有两个不同的平台部分。如果达到放电状态附近的平台部分，该状态将指示给使用者，由此他将知道，应立即进行再充电，反之亦然。

如果对于负电极设置的层加入了碳及一种可与锂合金化的元素，这将在改善电化学稳定性的情况下给予由此形成的电极特别大的容量。此外容积的膨胀小于纯夹层的电极。

石墨或非晶态碳（炭黑）或这两者的混合物还可与用于正或负电极的材料一起加入到浆膏状物质中。这里尤其有利的是，相对电化学可活化成分来说，加入重量份额为 20 至 80 重量%的非晶态碳。如果这些物质用于正电极中，则作为有利的特性应提到碳的润滑作用，它可改善由浆膏状物质产生的层的机械柔性。如果这些物质用于负电极中，则电化学稳定性及导电率附加地改善，如上面已描述的。

根据本发明的层也可用于如夹层电极的其它电极。对此的一个例子是，使用金属粉末与碱金属盐或碱土金属盐的组合作为电化学可活化固体物质（B）。这样产生的浆膏状物质可用于分解电极的制造。由此消除了对于夹层电极典型的体积膨胀，这导致抗老化性能的改善。对此的例子是铜与硫酸锂的组合。

一个特别有利的电极方案可这样地获得，这时电极材料（B）是一种不与锂起反应的金属及此外包含锂盐。在该方案中的基质（A）如上所述由塑料与塑化剂的组合制成，后者接着从浆膏状物质中析出。然而在该方案中形成空穴不是在随后的电化学可活化层的叠层时在压力或类似情况封闭，而是考虑将它们保持张开。这与在相邻电解质层中的锂盐相组合，这样组合形成的电极具有一种特性，即锂能可逆地进出所形成的空穴。它具有夹层电极的优点，但避免夹层电极的缺点（例如体积膨胀），而且由于大的内表面积产生了优异的电特性。作为不与锂起反应

的金属的例子可举镍。

并出人意料地证实，在加入纺织面形成物的物质中加入由  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$  组成的相混合物，它与所设计的电化学应用目的无关，将导致由此产生的电极或固体电解质的可塑性的改善。对此的前提是，相混合物需被磨得特别细。特别小的粒度可作为改善内部滑动作用的原因。

与固体物质 (B) 是电极材料还是电解质材料无关，固体物质可由锂离子导体及一个或多个其它离子导体 (例如对于 Li, 可为 Cu、Ag、Mg、F、Cl、H) 组成。这样制成的电极及电解质层具有特别合适的电化学性能如容量、能量密度、机械及电化学稳定性。

如上所述，在本发明的一个实施方案中，在加入面形成物中的物质内可另外包括第二固态离子、电子导体和/或混合导体 (C)。它可用不同的方式加入到基质中。当它涉及一种可溶解在溶剂中的离子导体时 (在该溶剂中基质材料 (A) 也可被溶解)，则该物质可被这样地制造，即用于基质材料的溶剂包括该第二离子导体。在此情况下该溶剂的蒸气压必需高，以致在随后阶段可合乎目的地被排出 (例如当无溶剂存在也具有浆膏状结构时，在物质组成部分紧密混合后被排出，或当产生层或薄膜后被排出)。如果在本发明的该实施方案中还应具有塑化剂，适合的是，选择也可溶解在溶剂中的塑化剂，然后它也可借助所述溶剂被去除。本发明的该实施方案也可用这种导体 (C) 来实现，这种导体具有相对差的导电率 (当应具有该性能时，尤其是离子导电率)。

在本发明的另一实施方案中可选择离子导体、电子导体或混合导体 (C)，该导体可溶解在对该体系选择的塑化剂中。在此情况下，该塑化剂应具有相对低的蒸气压。这里当溶解于塑化剂中的组分 (C) 与浆膏状物质的其它组分紧密混合后，在导电的组分之间产生了改进的粒边界，它具有一定的可塑性。在本发明的该实施方案中，该电化学可活化

固体物质 (B) 可具有比混合物中单一电化学相关组分的电化学可活化固体物质 (B) 明显低的导电率。因此在该变型中例如可使用 4 价的锂离子导体如  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{PO}_4$  或  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_5\text{AlO}_4$  作为组分 (B)，它作到离子电导率量级  $10^{-6}\text{S/cm}$  与高稳定性范围的统一。粒边界的可塑性可如下进一步提高，即在总物质中添加高蒸气压的物质（例如用作塑化剂的醚或二甲氧基乙烷，如邻苯二甲酸二丁酯）。溶剂在此起到塑化剂的改良剂的作用。该实施方案例如可以是，基质包括 PVC 或 PVDF 或其它卤化烃聚合物或基本由它们组成的情况。

如果导体 (C) 涉及一种离子导体，也可以对其使用吸湿性盐。在本发明的该实施方案中，离子导体 (C) 以无水或少水形式加入到浆膏状物质中。在加工过程（或通过随后放置在有湿度的环境中）将吸收水。由此形成的该离子导体的粒边界具有一定的可塑性。当吸湿性离子导体能够形成结晶的水合物时，可在固态粒边界中通过作为结晶水的水扩散产生体积膨胀，由此得到改善的粒边界接触，而且通过导电离子在外围水合物膜壳上的弱连接也可改善电解质的离子电导率（电解质的阳离子在其极化膜壳上可达一定程度的移动）。对此可加入的盐的例子为  $\text{LiNO}_3$ 。

如果作为导体使用一种水解性不敏感的盐，尤其用于产生固体电解质，例如锂盐，则可在高氯酸盐、卤化物 ( $\text{X}=\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ )、硝酸盐、硫酸盐、硼酸盐、碳酸盐、氢氧化物或四氟硼酸盐中选择，由此浆膏状物质及由它产生的电化学可活化层能有利地在大气环境中制造。

如上所述制造的物质在通常情况下应具有浆膏的稠度，直到它被加入到纺织面形成物中。对于其制造可用传统方式方法使组分混合，最好通过频繁的搅拌或捏合。可能时，在加入组分 (B) 前，使有机聚合物或其前体在溶剂或膨胀剂中预溶解或预膨胀。在本发明的一个特别有利的实施方案中，在混合过程或随后过程中使该物质经受超声波处理。由

此使固体物质（B）及也可能使导体（C）被强压缩，因为粒度通过颗粒的破裂而变小。这将改善浆膏状物质的电特性及电化学特性。也可在加入到总物质前使用作电极及电解质的材料接受这种超声波处理，以便从一开始就使粒度减小。

这样制造的浆糊或浆膏状物质为用于加入到纺织面形成物中的糊状原始产物。对于将浆膏加入到面形成物中可提供一系列的本领域技术人员公知的技术方法。这里例如可列举：（a）浸渍方法，其中将织物或类似物浸渍在浆糊中然后再控制地将其取出。在此情况下在面形成物上附着了浆糊。通过牵拉速度及调节浆糊的粘度可调节保留在织物上的层厚度；此外层厚度可通过多次浸渍来改变；（b）使用转动辊的加压技术方法，如“倒滚涂层”（Reverse-Roll-Coating）方法；（c）浇铸方法，其中例如借助压力浇铸使浆糊在纺织面形成物中被压成所需层厚；（d）由浆糊中首先拉出薄膜，然后在压力及温度下将其压入纺织面形成物中。在所有情况下重要的是，该物质完全填充到纺织面形成物内纤维之间的中间空间中。

通过在基质（A）中填入固体物质（B）及加入在支持的纺织面形成物中将可取消电化学可活化物质粉末在高温中的烧结，该烧结通常用于“传统”的电化学部件。这样的烧结不能实现薄膜的产生。

根据本发明的层及薄膜尤其适用于制造薄膜电池及其它相应的电化学部件，如电致变色部件。最好它涉及所谓“厚层技术”中的部件。该部件的各个层也被称为“带”。用于它的各个电化学活化或可活化层以约  $10\ \mu\text{m}$  至约 1 至 2mm 的厚度产生，彼此叠放并形成紧密的接触。本领域技术人员将根据其厚度来相应地选择应用。厚度优选为约  $50\ \mu\text{m}$  至  $500\ \mu\text{m}$  的范围，特别优选为约  $100\ \mu\text{m}$  的范围。但根据本发明也可以制造相应的薄层部件（其概念包括约 100 nm 至若干  $\mu\text{m}$  的厚度）。但该应用可能受到限制，因为相应的部件在许多情况下不能满足通常的容

量要求。但可考虑该应用例如用于备用芯片。

因此本发明包括自支承的或载于一个衬底上的电化学活化或可活化层，最好它以给定厚度由上述浆膏状物质及纺织面形成物制造。这些层最好具有柔性。

为了制造自支承的层（薄膜，带）或载于一个衬底上的层可使用现有技术中用于基质的相应聚合物材料的公知方法，这些方法。在此情况下浆膏状物质的固化可视材料而定通过（由树脂或其它的预缩合物）硬化、通过预聚合物或线性聚合物的交联、通过溶液的蒸发或通过类似的方式方法来实现。

本发明的一个优选实施方案使用可交联的树脂物质（预缩合物），如上面对于浆膏状物质所描述的，在层成型后通过 UV 射线或电子射束硬化。当然硬化也可用热或化学方式（例如将产生的层浸在相应的浴槽中）来起作用。需要时，可对该物质加入引发剂或加速剂或用于交联的类似物。

本发明还涉及具有电化学特性的层复合物，如尤其是蓄电池及其它电池或电化学部件，特别优选为可再充电的电化学电池，它们通过相应排序上述层组成或包括这些层。

图 1 表示这样一个结构的排列顺序，其中电极及电解质被填入在织物中并由此被加强。图中标号指示：导出电极 1，中间带 2，织物增强电极 3，织物增强电解质 4 及织物增强对应电极 5。首先将相应的浆膏状物质以上述方法加入到织物网中，接着制造薄膜复合物。由该图可看到，由聚合物基质及固体电解质或固体电极材料组成的物质也突出纺织面形成物的上表面及下表面，并在该上表面和下表面上构成连续的层。但这不是本发明的必要特征；当该物质填充到纺织面形成物内的中间空间一直达到其上表面的高度即可，其中纺织材料伸出到外面的丝可被该物质覆盖或不被其覆盖。需要时可覆盖层的一面，如图中所示，而另一

面未被覆盖或仅覆盖了极小厚度的一层该物质。

所述三层式电池（或由正电极/电解质/负电极组成的其它任何电化学部件）可附加地设置导出电极（图 1 中层 1）。尤其当电极层中的织物不导电时，就属于这种情况。

每个层或薄膜可各自以其最后的硬化状态被转移。如果它涉及自支承层或薄膜，则待构成部件的相应组成部分接着将通过彼此叠层相连接。对此可使用传统的叠层技术。这里例如应提到挤压成层，其中第二层通过压辊与支承层相连接，延压机通过两个或三个辊间隙来压层，其中除浆膏状物质外还一起滚入支承带，或进行折叠（在有利的加热辊的压力及反压力下连接）。本领域技术人员可毫无问题地找到相应的技术，这些技术可通过选择相应浆膏状物质的基质而得出或提供。

在各个层连接（叠层）期间的压制过程是经常符合需要的，不仅可用于改善各个层的连接（及由此实现电导率的改善），而且也可以譬如消除各个层中可能存在的空穴，它们例如是如上所述通过洗去塑化剂或类似地产生的。对此可使用通常的技术。有利地可进行冷压（在低于 60°C 的温度），只要所使用的材料能允许。由此可保证各个层彼此之间特别好的接触。

在本发明的一个有利实施方案中，如上所述制成的层在叠层前或后可用电解质溶液（例如一种溶解在有机溶剂如碳酸丙酯和/或碳酸乙酯中的锂盐）浸渍。这种电解质溶液是本领域技术人员公知的及部分是可购得的。

由根据本发明的浆膏状物质制造的电化学部件没有限制。因此下面描述的实施方案仅作为说明例或特别优选的实施方案来理解。

因此可用厚层技术制造可再充电的电化学电池，即用厚度为 10  $\mu\text{m}$  至约 1 至 2 mm 及优选为约 100  $\mu\text{m}$  的各个电化学可活化层来制造。当该电化学电池是基于锂技术时，则作为用于相应电极或电解质层的固体

物质将是上述对此所列举的那些物质。在此情况下至少设置 3 个层，即一个作为正电极工作的层，一个作为电解质工作的层及一个作为负电极工作的层，也就是图 1 中的层 3、4 及 5。

如果在电极中使用了金属涂层的纺织面形成物如织物，则可用特别有利的方式通过镀敷金属的塑料壳体实现从电池体引出电触头。这种电池的封装通常是在一个镀敷金属的塑料膜中进行的，该镀敷金属的塑料膜完全包围电池体。封装的接缝通过热封工序来封闭。在此情况下，电池体的触头片穿过封装缝并在热封时被一起焊住。通常作为薄金属带穿过封装缝的接触片的这种热封在技术上是不好控制的工序，因为在过强的热封时由于热封材料侵入接触片上将由塑料热封膜的镀敷金属的部分形成短路。另一方面当热封过弱时，封装缝有时具有泄漏处，因为热封材料未能足够地包围接触片。如果根据本发明将纺织面形成物作为接触片通过封装缝导出到外部，则热封材料很好地分配在织物或类似的面形成物中，而它不会形成短路接触，并同时封装缝在引线上被封闭。为此在接触片区域中面形成物最好被压成明显低于  $100\ \mu\text{m}$  的厚度，— 如果其原始厚度较大时。这可使用合适的织物来实现。为了改善热封还可以在接触片穿过封装缝的区域中在热封前用譬如一种分配器将热封材料加入到织物中。由于织物结构与金属带上的涂敷相反，其附着极佳。

图 2 表示具有填入的镀敷金属的织物的电极薄膜 1。在接触片 2 的区域中织物被压成用于穿过封装缝所需的小厚度。当然在该实施方案中不一定要如图中那样，在纺织面形成物的上面和/或下面设有由聚合物基质及电化学可活化固体物质组成的物质的连续膜。

以下的实施例将详细地阐明本发明。

### 实施例 1

为了制造一个正电极，将用 2 g 的 PVDF-HFP 与 1 g 的碳酸乙酯

及 100g 的丙酮相混合。然后加入 14 g 的  $\text{LiCoO}_2$  及 3 g 细粉末形式的导电炭黑。接着将这些组分通过强烈搅拌彼此紧密地混合。然后在浆糊物中浸入一种市场上可得到的镀铝层的织物。该织物的厚度为  $150\ \mu\text{m}$ 。在从浆糊物中控制地拉出织物后，该织物便填充了浆糊。接着将被填充的织物干燥及重新地浸渍。通过交替的干燥及浸渍可调整到所需的层厚。这样就得到稳定及高柔性的薄膜，它被用作锂蓄电池中的正电极。

## 实施例 2

将一种厚度为  $150\ \mu\text{m}$  的镀铜层的织物交替地浸渍及干燥，由此制造负电极。浆糊将如下地制作：2 g 的 PVDF-HFP 与 1 g 的碳酸乙酯及 100 g 的丙酮通过搅拌彼此被紧密地混合。然后加入 15g 的电池石墨及 2 g 细粉末形式的导电炭黑。在继续的紧密地混合后形成浆糊物，在其中将浸入织物。

## 实施例 3

一种电解质薄膜可通过在织物中填入浆糊物来加入。该浆糊物如下制备：2 g 的 PVDF-HFP 与 1 g 的碳酸乙酯及 100 g 的丙酮紧密混合，接着加入 17 g 的  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  的细颗粒。作为织物使用一种透明的、 $75\ \mu\text{m}$  厚的 PTFE 涂层材料。

## 实施例 4

使用实施例例 1 至 3 中的薄膜来制造锂蓄电池，其中薄膜借助压力及温度被组合成一个薄膜复合物。为此通过在镀铜层织物两侧设置负电极材料来构成所谓双电池 (Bicell)。在叠层温度  $130^\circ\text{C}$  及 2Mpa 的压力下，在该带的两侧上叠加实施例 3 中的电解质涂层织物。接着在  $130^\circ\text{C}$  及 2 Mpa 的压力下在该结构的两侧上根据实施例 1 叠加填有正电极材料

层的织物。然后该蓄电池复合物用镀铝层的塑料薄膜封装。在最后热封前，将该蓄电池薄膜复合物用商用 Merck 电解质溶液 LP 50 浸渍，以改善薄膜复合物中的离子导电。接触片由压缩到约  $60\ \mu\text{m}$  厚的镀敷金属的织物制备。为了使蓄电池与用电器接触，接触片将穿过封装薄膜的封装缝导出到外部。

根据实施例 4 制造的试验电池在电池测试机上经受了充电/放电过程。在此情况下，首先用恒定电流充电到 4.2V，然后在恒定电压下以减小的充电电流充电。接着在恒定电流下使电池放电到 3V。图 3 表示这个充电及放电周期循环的曲线图。图 4 表示初始容量随循环次数而下降的关系图。

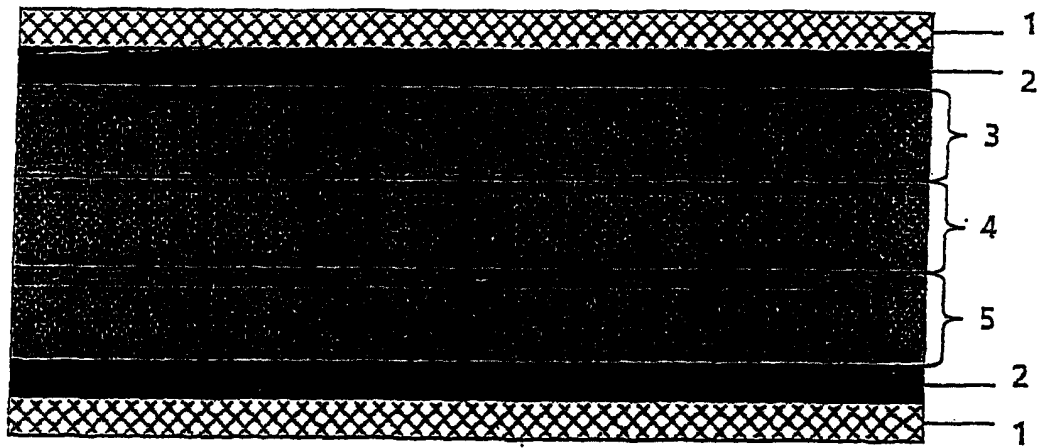


图1

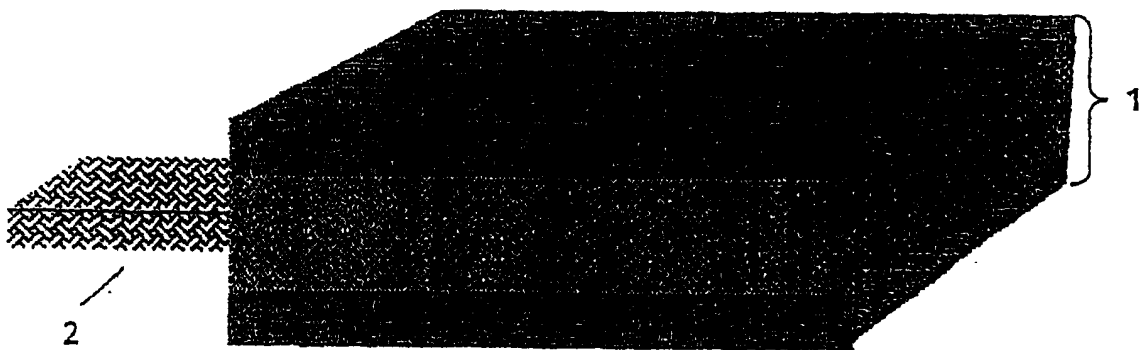


图2

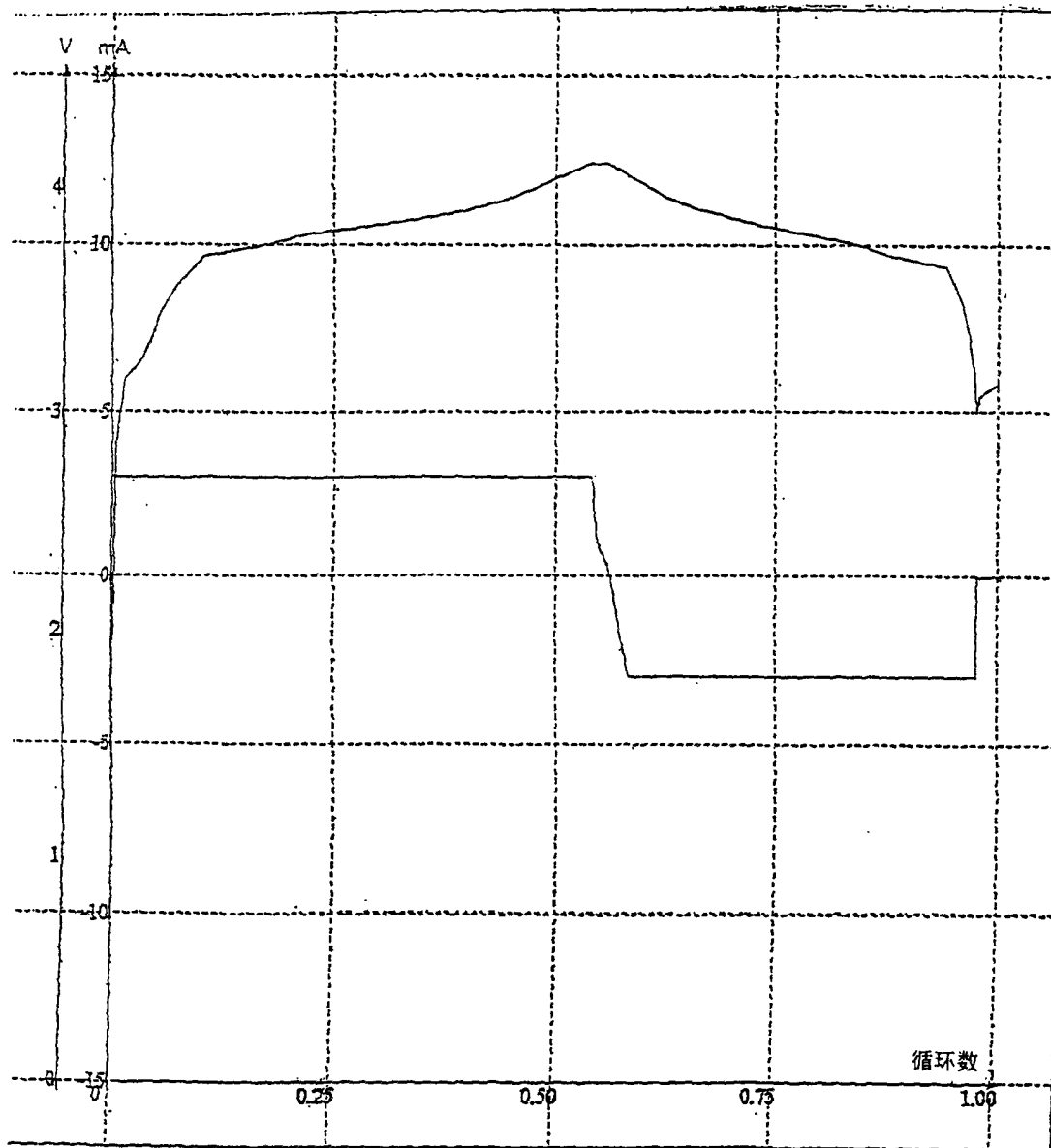


图3

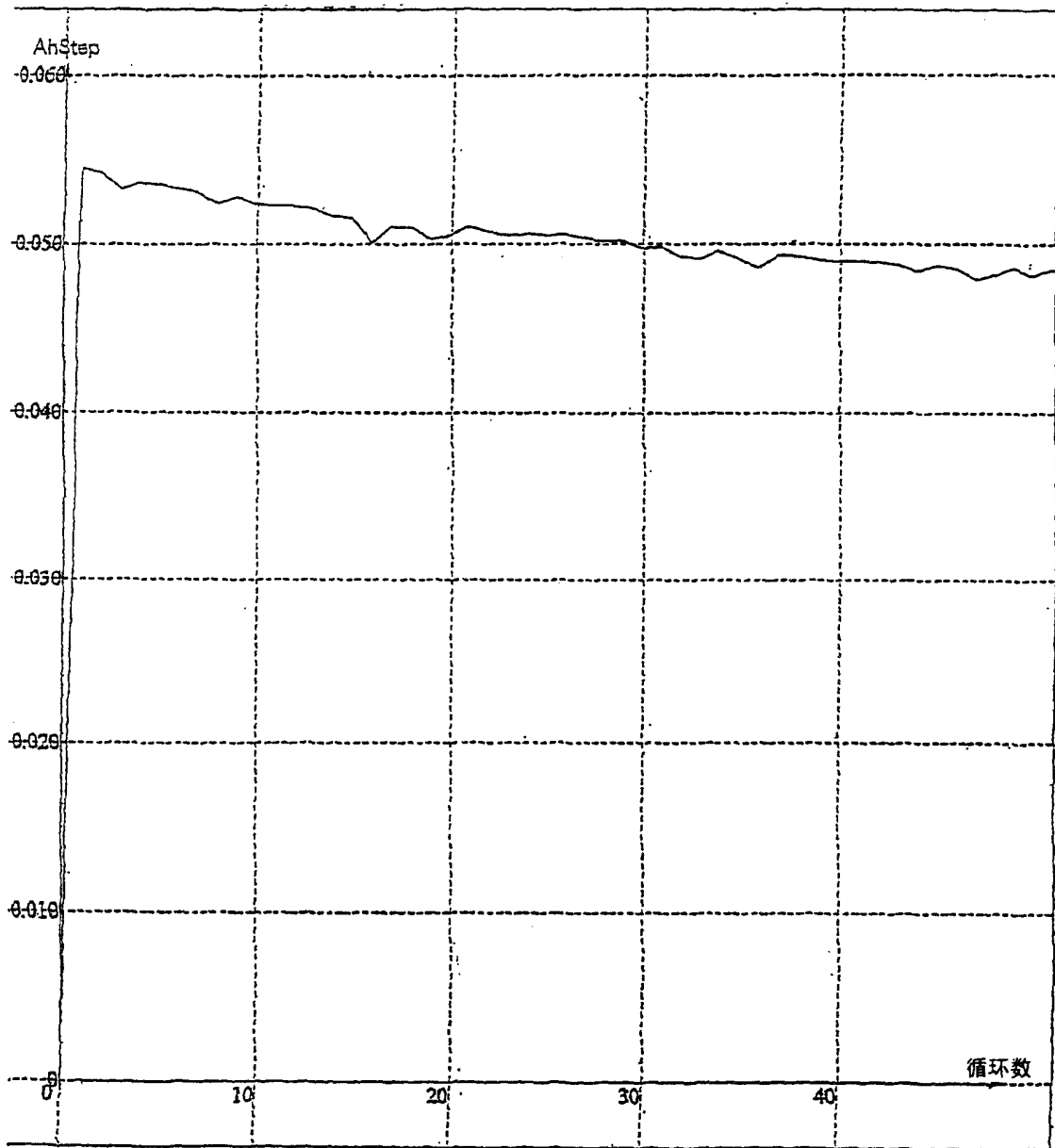


图4