



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102792487 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 21

(21) 申请号 201180013939. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 02. 24

H01M 2/16 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 10/42 (2006. 01)

102010011414. 6 2010. 03. 15 DE

H01M 10/0525 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 09. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/000908 2011. 02. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02011/113520 DE 2011. 09. 22

(71) 申请人 锂电池科技有限公司

地址 德国卡门茨

(72) 发明人 蒂姆·沙菲尔

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司

11002

代理人 经志强 王莹

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

具有防热失控的内在保护的锂离子单元

(57) 摘要

本发明涉及一种用于锂离子电池的电化学单元,至少包括(i)电解质,(ii)至少一个阴极电极,(iii)至少一个阳极电极,以及(iv)布置于阴极电极和阳极电极之间的至少一个隔膜,其中,所述隔膜包括至少一种多孔陶瓷材料。所述电化学单元气密地封闭于耐压壳体中,其中,所述壳体以及所述电化学单元不包括降低壳体中压力的器件,特别是不包括破裂装置、压力阀、单向阀、中心销、芯轴或类似物。

1. 一种用于锂离子电池的电化学单元,至少包括:

电解质,

至少一个阴极电极,

至少一个阳极电极,以及

布置在阴极电极和 / 或阳极电极上或其之间的至少一个隔膜,其中所述隔膜包括至少一种多孔陶瓷材料,所述材料优选呈现为涂覆于有机基底上的一层,其中,所述有机基底优选包括或为非织物聚合物,其中

所述电解质、电极和隔膜气密地封闭于耐压壳体中,其中,所述壳体以及所述电化学单元不包括降低壳体中压力的器件,特别是不包括破裂装置、压力阀、单向阀、中心销、芯轴或类似物。

2. 根据权利要求 1 所述的电化学单元,其特征在于,所述壳体是以复合薄膜,特别是层压薄膜的形式构建的,特别是构成“袋装电池”或“茶袋”,或者构建成为具有框和框罩的框单元,或作为各个壳部件的密封组合件,或作为任意的组合体或其变形。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的电化学单元,其特征在于,所述阴极电极包括至少一个基底,至少一种活性材料被涂覆或沉积在所述基底上,其中,所述活性材料包括:

(1) 至少一种锂 - 聚阴离子化合物,或

(2) 至少一种非尖晶石结构的锂 - 镍 - 锰 - 钴混合氧化物(NMC),优选为 $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$, 其中 Li、Co、Mn、Ni 和 O 的比例分别可在 $\pm 5\%$ 的范围变化,或

(3) 非尖晶石结构的锂 - 镍 - 锰 - 钴混合氧化物(NMC)和尖晶石结构的锂 - 锰 - 氧化物(LMO)的混合物,或

(4) (1)和(2)的混合物或(1)和(3)的混合物。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学单元,其特征在于,用于阴极电极的基底包括金属材料,特别是铝,且所述基底的厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$,优选为 $10\mu\text{m}$ 至 $75\mu\text{m}$,更优选为 $15\mu\text{m}$ 至 $45\mu\text{m}$,和 / 或用于阳极电极的基底包括金属材料,特别是铜,且所述基底的厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$,优选为 $10\mu\text{m}$ 至 $75\mu\text{m}$,更优选为 $15\mu\text{m}$ 至 $45\mu\text{m}$ 。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学单元,其特征在于,阴极电极(基底和活性材料)和阳极电极(基底和活性材料)的厚度分别小于 $300\mu\text{m}$,优选小于 $200\mu\text{m}$,更优选小于 $150\mu\text{m}$,还更优选小于 $100\mu\text{m}$ 。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学单元,其特征在于,所述一个或多个隔膜的厚度为 2 至 $50\mu\text{m}$,优选为 5 至 $25\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求 5 和 6 所述的电化学单元,其特征在于,所述电极和隔膜,优选其分别有至少 20 个,为具有如权利要求 5 和 6 所述层厚的分开的薄片,且交替地以 [...] - 阴极电极 - 隔膜 - 阳极电极 - 隔膜 - 阴极电极 [...] 的顺序叠置和 / 或层压在一起。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学单元,其特征在于,所述阴极和 / 或阳极的与电解质接触的活性材料包含所述隔膜的多孔陶瓷材料,其以颗粒形式掺入活性材料中。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学单元,其特征在于,在电化学单元中的电解质至少 50%,优选至少 70%,更优选至少 90% 被隔膜的多孔陶瓷材料吸收。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的电化学单元,其特征在于,用于阴极和 / 或阳极的活性

物质包含分别相对于涂覆于基底上的阴极电极或阳极电极物质总重量为 1wt% 至 wt5%, 更优选为 1wt% 至 2.5wt% 的隔膜的多孔陶瓷材料。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学单元, 其特征在于, 各电极包括基底, 且各基底用于从电化学单元内部散热。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学单元, 其特征在于, 所述隔膜单侧地或双侧地以聚醚酰亚胺涂覆。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学单元, 其特征在于, 所述陶瓷材料选自下组: 至少一种金属离子的氧化物、磷酸盐、硫酸盐、钛酸盐、硅酸盐、铝硅酸盐或硼酸盐。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学单元在锂离子电池中的应用, 用于驱动电动工具和机动车的驱动系统, 特别是完全或主要电动驱动的车辆或所谓的“混合动力”驱动的车辆, 即与内燃机或与燃料电池共同驱动, 以及在固定电池中的应用。

具有隔热失控的内在保护的锂离子单元

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于锂离子电池的电化学单元,至少包括:

[0002] 电解质,

[0003] 至少一个阴极电极,

[0004] 至少一个阳极电极,以及

[0005] 布置在阴极电极和/或阳极电极上或其之间的至少一个隔膜,其中所述隔膜包括至少一种优选呈现为涂覆于基底材料上的一层的多孔陶瓷材料,其中,所述有机基底材料优选包括或为非织物聚合物。

[0006] 所述电解质、电极和一个或多个隔膜气密地封闭于耐压壳体中,其中,所述壳体以及所述电化学单元不包括降低壳体中压力的器件,特别是不包括破裂装置、压力阀、单向阀、中心销、芯轴或类似物。

背景技术

[0007] 在现有技术中,已知用于锂电池的单元,所述电池通常具有圆柱形或棱柱形外壳/封装,例如参看圆柱形电池类型 18650 (其直径为 18mm,长为 650mm)。

[0008] 所述圆柱形单元描述于科技论文集“锂离子电池”(wissenschaftliche Artikelsammlung “Lithium Ion Batteries”)第 187 至 188 页(由 M.Yoshio 等人发表的, Springer2009,第一版)。除了单元侧绕组,关键在于具有芯轴(中心销)的中空空间和破裂装置(破裂口)。如在第 186 页第 3 段中所描述的,通过排气“口”和内部中空空间降低在单元内部可能出现的高压。在对单元/电池的错误使用、特别是过充电和/或过度放电的情况下,但同样在单元/电池的不适当的机械应力的情况下,如果(电)化学过程使得热量和/或气体积聚,这导致单元中气压升高,通常认为这样的机械装置对于锂离子单元和电池是必要的。在所述文章的 189 页上描述了类似布置的棱柱形单元。

[0009] 例如,在 US 5853912 或在 US 2006/0263676 中描述了壳体中安全阀的实例。根据现有技术,在壳体侧向和/或在单元的盖部中安装有破裂装置、压力阀、限定的破裂点和类似物。

发明内容

[0010] 鉴于现有技术,本发明一个目的在于,提供一种用于锂离子电池的锂离子单元,所述电池不需要安全阀、破裂装置、限定的破裂点或类似物,且尽管如此,在错误使用的情况下(过充电、过度放电、机械应力、热击穿或类似情况)确保单元/电池的安全。

[0011] 所述(和其他)目的通过提供以下电化学单元实现:

[0012] 用于锂离子电池的电化学单元至少包括:

[0013] 电解质,

[0014] 至少一个阴极电极,

[0015] 至少一个阳极电极,以及

[0016] 布置在阴极电极和 / 或阳极电极上或其之间的至少一个隔膜, 其中所述隔膜包括至少一种优选呈现为涂覆于基底材料上的一层的多孔陶瓷材料, 其中, 所述有机基底材料优选包括或为非织物聚合物。

[0017] 所述电解质、电极和隔膜气密地封闭于耐压壳体中, 其中, 所述壳体以及所述电化学单元不包括降低壳体中压力的器件, 特别是不包括破裂装置、压力阀、单向阀、中心销、芯轴或类似物。

[0018] 在本发明的意义中, “耐压” 壳体为各可设想的壳、框罩、框结构、具有深冲壳的密封结构等, 其保护单元的内部从而保护锂离子单元 (位于壳体内部中) 的活性部分, 即特别是阴极、阳极、隔膜和电解质, 免受物质特别是化学物质的影响和相互影响, 壳体可持久地在单元的整个预定寿命期间, 甚至在相对于环境压力降低或升高 1.5 倍、特别是 2 倍、优选 4 倍的压力下发挥该保护作用。这样的压力既可以在壳体内又可以在壳体外产生。

[0019] 相应地, “气密” 表示, 壳体在前一段中所述的低压或高压的情况下也不失去其功能, 即保护锂离子单元的活性部分, 即特别是阴极、阳极、隔膜和电解质, 免受物质特别是化学物质的影响和相互影响, 即持久地在单元的整个预期使用寿命期间发挥该保护作用。

[0020] 如上所述的, 这样的壳体优选以复合薄膜 (层压薄膜; “袋装电池”、“咖啡袋”) 的形式构建, 或作为具有框和框罩的框单元, 或作为各个壳部件的密封组合件, 或作为任意的组合或其变体。

[0021] 在一个优选实施方案中, 阴极电极包括至少一个基底, 至少一种活性材料涂覆或沉积于在所述基底上, 其中, 所述活性材料包括:

[0022] (1) 至少一种锂 - 聚阴离子化合物, 或

[0023] (2) 至少一种非尖晶石结构的锂 - 镍 - 锰 - 钴混合氧化物 (NMC), 优选为 $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$, 其中 Li、Co、Mn、Ni 和 O 的比例分别可以在 $\pm 5\%$ 的范围变化, 或

[0024] (3) 非尖晶石结构的锂 - 镍 - 锰 - 钴混合氧化物 (NMC) 和尖晶石结构的锂 - 锰 - 氧化物 (LMO) 的混合物, 或

[0025] (4) (1) 和 (2) 的混合物或 (1) 和 (3) 的混合物。

[0026] 针对锂 - 镍 - 锰 - 钴混合氧化物 (NMC), 优选对 $\text{Li}_{1+x}[\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$ (x 在 0.01 至 0.10 范围) 进行轻微 “富锂化” 化学计量, 因为其相对于 1:1 化学计量实现了更好的循环特性。

[0027] 从而, 特别优选地, 用于阴极电极的基底包括金属材料, 特别是铝, 且所述基底的厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$, 优选为 $10\mu\text{m}$ 至 $75\mu\text{m}$, 更优选为 $15\mu\text{m}$ 至 $45\mu\text{m}$ 。优选地, 所述基底构建为收集器薄膜。

[0028] 在一个优选实施方案中, 阳极电极包括至少一个基底, 至少一种含碳活性材料被涂覆或沉积于该基底上。

[0029] 从而, 特别优选的是, 用于阳极电极的基底包括金属材料, 特别是铜, 且所述基底的厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$, 优选为 $10\mu\text{m}$ 至 $75\mu\text{m}$, 更优选为 $15\mu\text{m}$ 至 $45\mu\text{m}$ 。优选地, 该基底构建成为收集器薄膜。

[0030] 根据本发明的另一个实施方案, 阳极包括纯金属锂。从而略去所述用于阳极的基底材料。金属锂优选用作薄带、薄膜、延展金属或海绵体。

[0031] 在本发明的意义中, 特别优选地, 不仅基底具有薄的厚度且其上涂覆的活性材料

也具有薄的厚度。从而优选地,阴极电极(基底和活性材料)的厚度以及阳极电极(基底和活性材料)的厚度分别小于 $300\ \mu\text{m}$, 优选小于 $200\ \mu\text{m}$, 更优选小于 $150\ \mu\text{m}$, 还更优选小于 $100\ \mu\text{m}$, 进一步优选小于 $50\ \mu\text{m}$ 。

[0032] 基底和整个电极的很薄厚度尤其使得活性材料能够有效冷却。这有助于实现这一事实,甚至和尤其是在错误使用单元的情况下(在热、机械或电气/与负载相关方面),热量的产生处于控制之下,因为整体上没有延展的活性材料区且总是能够通过基底散热。这也尤其在与本发明的包括多孔陶瓷材料的隔膜结合时有效,因为所述材料不参与在错误使用单元时可能进行的化学反应或不为该反应提供反应物。该几何体的另一优点为单元的整体降低的阻抗(内部电阻),其同样在内部限制了单元的温度升高。

[0033] 从而,进一步优选地,电极和隔膜(优选分别至少 20 个)为分开的薄片、薄膜带或薄层的网状物,且交替地以 [...]– 阴极电极 – 隔膜 – 阳极电极 – 隔膜 – 阴极电极 [...] 的顺序叠置和/或层压在一起。

[0034] 根据本发明,在顺时针方向卷绕的情况下不层压。

[0035] 特别地,通过多个网状物或层的该交替的布置,使得相互分离的多个电极基底有效散热。在圆柱形卷曲“网状物”电极中不可能有相同的散热效果。

[0036] 包括多孔陶瓷材料的本发明的隔膜具有足够用于电化学单元的功能的多孔性,然而相比于不包括陶瓷材料的传统隔膜,基本上更耐高温,且在更高温度下收缩量更小。陶瓷隔膜因此有利地具有高的机械稳定性。两种情况均有助于实现本发明的“内在”保护单元防止“热失控”的目的。

[0037] 通过在本发明的壳体/封装中的“密封包覆”与特别薄的电极以及布置在电极之间的陶瓷隔膜的结合来确保,甚至在错误使用的情况下(过充电、过度放电、机械应力、热击穿或类似情况)在壳体/封装的内部中不产生或仅产生较低的气压,这使得在各种情况下过压阀或破裂保护部或类似物不再是必须存在的。因此,本单元比现有技术中的单元不仅运行更加安全,而且构造更加简单。

[0038] 根据一个优选实施方案,阴极和/或阳极的与电解质接触的活性材料(以及若可能则电解质自身)含有以颗粒形式掺入活性材料(以及若可能则电解质自身)中的隔膜的多孔陶瓷材料(参看下文,对将活性材料涂覆于基底上的详细描述)。

[0039] 对此,在一个优选实施方案中,阴极和/或阳极的与电解质接触的活性材料对应重量百分比(相对于活性材料的总重量)为 0.01% 至 5%, 优选 0.05% 至 3%, 更加优选 0.1% 至 2% 的颗粒多孔陶瓷材料,其基本上对应于隔膜的多孔陶瓷材料。

[0040] 在一个优选的实施方案中,在电化学单元中自由存在的电解质的至少 50%, 优选至少 70%, 更优选至少 90%, 更加优选至少 95% 被隔膜的多孔陶瓷材料吸收。

[0041] 特别优选地,将多孔陶瓷材料添加至电解质和/或优选添加至与电解质接触的活性材料,因为电解质由此以下述方法被束缚,即其不参与在错误使用单元时可能进行的任何不良反应(或至少参与程度不会使得整个单元“失控”或“烧毁”)。

[0042] 如对于上述技术特征可看到的,针对单元中过压的保护不通过在出现过压而损坏之后的消散过压来实现,而是内在地通过有目的的材料选择和单元中的几何布置在单元的整体设计中完成。

[0043] 特别地,通过使用所要求保护的几何形状的陶瓷隔膜以及通过其中隔膜材料的多

孔陶瓷颗粒被置于电解质中或被其吸收的优选实施方案,防止或者尽可能避免单元在错误使用的情况下“失控”,即以不受控的方式进行化学反应和/或热量产生。这是由于陶瓷多孔隔膜以及特别是被其吸收的电解质(几乎所有电解质被吸收在隔膜自身中和/或在隔膜材料中,该隔膜材料被添加至电极和/或电解质(优选颗粒形的))可以不参与损害性的化学反应,且因此也不可能大量产生过压。单元整体也被设计成(薄厚度的电极、基底和隔膜)使得该特定隔膜的机械稳定性得以实现,且未受隔膜“保护的”活性区域被最小化。

[0044] 根据本发明的电化学锂离子单元优选用于电池中,特别地用于具有高能量密度和/或高功率密度的电池中(所谓的“高功率电池”或“高能量电池”)。

[0045] 进一步优选地,所述锂离子单元和锂离子电池用于电动工具和机动车的驱动系统中,完全或主要电动驱动的车辆或所谓的“混合动力”驱动的车辆,即与内燃机共同驱动。还包括这样的电池与燃料电池在稳定驱动状态下一同使用。

具体实施方式

[0046] 术语“阴极”表示在与用电器连接(“放电”)时,即例如在驱动电动机时,接受电子的电极。因此,在该情况下阴极为放电过程中存储电子的“正极”。

[0047] 在本发明的意义中,阴极或阳极电极的“活性材料”为可以将锂以离子或金属或任何中间形式储存,特别是以晶格结构(“嵌入”)存储的材料。因此,活性材料“有效地”在充电和放电时参与发生的电化学反应(相反于电极的其他可能部件,例如粘合剂、稳定剂或基底)。

[0048] 从而,对阴极电极材料的选择对于各所设想的应用很重要。因此,例如对于在便携式电子设备(通信电子设备)中的应用,活性材料是已知的,特别是氧化锂钴(例如 LiCoO_2) 或者锂-(镍)-钴-铝-氧化物(NCA)。当然,出于成本的原因(钴为相对较贵的过渡金属),在商业上已经成功使用的这些活性材料不一定同等地适用于在电动车辆或具有混合驱动的车辆中的应用,因为在此需要非常大量的活性材料,且因此该活性材料的价格/实用性具有更大的意义。对于高性能,一些这样的传统材料的使用有局限性。

[0049] 在本发明的意义中,用于阴极的活性材料是有利的,其可用于电化学单元和电池,为具有镍、锰和钴的锂混合氧化物(锂-镍-锰-钴混合氧化物,“NMC”)。出于安全性和成本原因,相对于氧化锂钴,锂-镍-锰-钴混合氧化物是优选的,并且在本发明的意义中是优选的。

[0050] 包括钴、锰和镍的混合氧化物(“NMC”),特别是单相的锂-镍-锰-钴混合氧化物作为用于电化学单元的可能的活性材料,在现有技术中通常是已知的(例如参看 WO 2005/056480,以及 Ohzuku 在 2001 年的基础科技论文 [T. Ohzuku 等人, Chem. Letters 302001, 第 642 至 643 页])。

[0051] 从而,原则上对于锂-镍-锰-钴混合氧化物的当前组合没有限制,但是该氧化物除锂之外必须包括相对于锂-镍-锰-钴混合氧化物中的过渡金属成分总量的分别至少 5mol%,优选分别至少 15mol%,更优选分别至少 30mol% 的镍、锰和钴。

[0052] 锂-镍-锰-钴混合氧化物可以掺杂任意其他金属、特别是过渡金属,只要确保含有上述最少摩尔量的 Ni、Mn 和 Co。

[0053] 从而,特别优选下述化学计量法的锂-镍-锰-钴混合氧化物: $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]$

O₂, 其中, Li、Co、Mn、Ni 和 O 的比例可以分别在 +/-5% 的范围变化。特别优选轻微“富锂化”化学计量的 Li_{1+x}[Co_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}]O₂ (x 在 0.01 至 0.10 范围), 因为相对于 1:1 化学计量法, 这样的“富锂化”实现了更好的循环特性和更大的单元稳定性(参看本发明的目的)。

[0054] 本发明的锂-镍-锰-钴混合氧化物不为尖晶石结构, 而是优选为层结构, 例如“03-结构”。进一步优选地, 本发明的锂-镍-锰-钴混合氧化物在放电和充电运行期间不处于非重要的状态(即不大于 5%) 而转变为其他结构, 特别不为尖晶石结构。

[0055] 可用于电化学单元和电池的阴极电极的替代性(特别是低成本的)活性材料为锂的聚阴离子化合物所述电化学单元和电池可于电动工具、电动机动车或混合动力车辆中。从而优选地, 所述锂-聚阴离子-化合物选自包括下述内容的组:

组	子组	示例
[0056] Na超离子导体	M ³⁺ (X ⁶⁺ O ₄) ₃	单斜晶体的Fe ₂ (SO ₄) ₃ , 斜方六面体的Fe ₂ (SO ₄) ₃ , Fe ₂ (MoO ₄) ₃
	LiM ³⁺ ₂ (X ⁶⁺ O ₄) ₂ (X ⁵⁺ O ₄)	LiFe ₂ (SO ₄) ₂ (PO ₄)
	LiM ³⁺ ₂ (X ⁵⁺ O ₄) ₃	单斜晶体的 Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ , 斜方六面体的Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ , 单斜晶体的Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ , 斜方六面体的Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ , Li ₃ Fe ₂ (AsO ₄) ₃
	LiM ⁴⁺ ₂ (X ⁵⁺ O ₄) ₃	Li ₃ Ti ₂ (PO ₄) ₃
	Li ₂ M ⁴⁺ M ³⁺ (X ⁵⁺ O ₄) ₃	Li ₂ TiFe(PO ₄) ₃ , Li ₂ TiCr(PO ₄) ₃ ,
	Li ₂ M ⁵⁺ M ³⁺ (X ⁵⁺ O ₄) ₃	LiNbFe(PO ₄) ₃
	M ⁵⁺ M ⁴⁺ (X ⁵⁺ O ₄) ₃	NbTi(PO ₄) ₃
焦磷酸盐		Fe ₄ (P ₂ O ₇) ₃ , LiFeP ₂ O ₇ , TiP ₂ O ₇ , LiVP ₂ O ₇ , MoP ₂ O ₇ , Mo ₂ P ₂ O ₇ ,
橄榄石		LiFePO ₄ , Li ₂ FeSiO ₄
非晶形的FePO ₄		FePO ₄ ·nH ₂ O, FePO ₄
MOXO ₄	M ⁵⁺ OX ⁵⁺ O ₄	α-MoOPO ₄ , β-VOPO ₄ , γ-VOPO ₄ , 30δ-VOPO ₄ , ε-VOPO ₄ , βVOAsO ₄
	LiM ⁴⁺ OX ⁵⁺ O ₄	α-LiVOPO ₄
	M ⁴⁺ OX ⁶⁺ O ₄	β-VOSO ₄ 30
	Li ₂ M ⁴⁺ OX ⁴⁺ O ₄	Li ₂ VOSiO ₄
钛铈矿		LiVMoO ₆
硼酸盐		Fe ₃ BO ₆ , FeBO ₃ , VBO ₃ , TiBO ₃

[0057] 从而, “X”为杂原子, 如 P、N、S、B、C 或 Si, 且“XO”为(异)聚阴离子; “M”为过渡金属-离子。邻近的“XO”-单元优选为顶点连接的。

[0058] 从而,特别优选分子式为 LiMPO_4 的化合物,其中,“M”为化学元素周期表第一行的至少一种过渡金属阳离子。过渡金属阳离子优选自由 Mn、Fe、Ni 或 Ti 或其组合构成的组。该化合物优选具有橄榄石结构。

[0059] 因此,特别优选所述的聚阴离子化合物,因为其由于特征在于较低成本和好的可用性,特别是相对于含有钴的活性材料。这些标准(成本/可用性)可能与消费电子产品或通信产品(移动电话、笔记本电脑)中的电池应用并不相关,然而可证明能用于大量需要活性材料的电动车辆。

[0060] 在本发明的一个实施方案中,至少一种聚阴离子用作用于阴极电极的基本活性材料,即阴极活性材料的至少 50%,优选至少 80%,更优选至少 90% 包括该至少一种聚阴离子材料(分别为 Mo1%)。

[0061] 在一个优选实施方案中,阴极电极的活性材料包括与非尖晶石结构的至少(i)一种锂-镍-锰-钴混合氧化物(NMC)和/或与(ii)尖晶石结构的锂-锰-氧化物(LMO)一起的至少一种锂-聚阴离子-化合物。

[0062] (i)与(ii)的混合物改进了所属的电化学单元的稳定性,这同时使得所述活性材料能够更薄地涂覆在所述基质上。更小的层厚度降低了单元的阻抗(“内部电阻”),这在单元的所有应用中产生正面效果,特别是在“高功率”应用中。从而,优选在这样的混合物中含有至少 20Mo1%,优选至少 40Mo1%,更优选至少 60Mo1% 的活性材料为至少一种聚阴离子的形式。

[0063] 对于锂-镍-锰-钴混合氧化物与锂-锰-氧化物的比例,下文中给出优选的范围。

[0064] 根据另一个实施方案,用于阴极电极的活性材料包括非尖晶石结构的锂-镍-锰-钴混合氧化物(NMC)和尖晶石结构的锂-锰-氧化物(LMO)的至少一种混合物。从而,优选该混合物为用于阴极电极的基本活性材料,即阴极的活性材料的至少 80%,优选至少 90% 包括非尖晶石结构的锂-镍-锰-钴混合氧化物(NMC)和尖晶石结构的锂-锰-氧化物(LMO)的至少一种混合物。

[0065] 优选地,对于所有实施方案,其存在这样的锂-镍-锰-钴混合氧化物/锂-锰-氧化物混合物(即单独或与聚阴离子化合物一起),活性材料包括至少 30Mo1%,优选至少 50Mo1% 的 NMC,以及同时包括至少 10Mo1%,优选至少 30Mo1% 的 LMO,分别相对于阴极电极的活性材料总摩尔数(即不是相对于阴极电极整体,其除活性材料外还可包括导电添加剂、粘合剂、稳定剂等)。

[0066] 特别优选地,活性材料中锂-锰-氧化物的含量为 5Mo1% 至 25Mo1%。

[0067] 优选 NMC 和 LMO 一起占活性材料的至少 60Mo1%,更优选至少 70Mo1%,还更优选至少 80Mo1%,进一步优选至少 90Mo1%,分别相对于阴极电极的活性材料的总摩尔数(即不是相对于阴极电极整体,其除活性材料外还可以包括导电添加剂、粘合剂、稳定剂等)。

[0068] 对于所有前述实施方案中的活性材料(即 NMC、聚阴离子/聚阴离子加 NMC 与锂-锰-氧化物/仅 NMC 与锂-锰-氧化物),优选涂覆于基底上的材料基本上为活性材料,即涂覆于阴极电极基底上的材料的 80wt% 至 95wt%, 优选 86wt% 至 93wt% 为所述活性材料,分别相对于材料的总重量(即相对于不带有基底的阴极电极整体,其除活性材料外还可以包括导电添加剂、粘合剂、稳定剂等)。

[0069] 对于作为活性材料的 NMC 与作为活性材料 LMO 的重量比例,优选其比例范围为 9 (NMC):1 (LMO) 至 3 (NMC):7 (LMO),其中,优选 7 (NMC):3 (LMO) 至 3 (NMC):7 (LMO),且其中,更优选 6 (NMC):4 (LMO) 至 4 (NMC):6 (LMO)。

[0070] 锂-镍-锰-钴混合氧化物(NMC)与至少一种锂-锰-氧化物(LMO)的混合物导致更高的稳定性,尤其改进了阴极电极的寿命。在不将其与特定理论联系的情况下,推测该改进归因于相对于纯 NMC 提高的锰含量。从而,在该混合物中尽可能保持高的能量密度和相对于锂-锰-氧化物(LMO)的锂-镍-锰-钴混合氧化物(NMC)的其他优点。因此在实验中示出,上述锂-镍-锰-钴混合氧化物与锂-锰-氧化物的混合物(具有或不具有优选的至少一种锂-聚阴离子-化合物其他成分)在 250 次充电和放电循环之后或在温度老化测试中示出很好的特性,无容量损失。在 25000 次完整循环之后才未达到初始容量 80% 的容量界限。

[0071] 在温度测试中且在全负载的情况下,相对于“纯”NMC,对于本发明优选的混合物,实现平均水平之上的寿命超过 12 年的高耐久性。从而,也整体改进了单元的温度稳定性。

[0072] 特别优选这些材料与上述百分比的聚阴离子-活性材料的组合,因为由此也最小化了成本而对于电池的性能不会明显限制。

[0073] 锂-锰-氧化物(“LMO”)通常为尖晶石结构。分别相对于氧化物中存在的全部过渡金属的整体摩尔数,在本发明的意义中尖晶石结构的锂-锰-氧化物包括至少 50mol%,优选至少 70mol%,更优选至少 90mol% 的锰作为过渡金属。优选锂-锰-氧化物的化学计量法为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$, 其中, M 为至少一种金属,特别为至少一种过渡金属,且 -0.5 (优选 -0.1) $\leq x \leq 0.5$ (优选 0.2), $0 \leq y \leq 0.5$ 。

[0074] 从而当前定义的“尖晶石结构”对于专业人员是已知的,作为 AB_2X_4 - 类型化合物的普通晶体结构,根据其主要的代表性物质“尖晶石”矿物(铝酸镁 MgAl_2O_4) 而命名。该结构由氧属化物(在此为氧)离子的立方最密堆积构成,其四面体和八面体空缺(部分地)由金属离子占据。例如在 Nazri/Pistoia 出版的“锂电池”(ISBN:978-1-4020-7628-2) 的第 12 章中描述了用于锂离子单元的作为阴极材料的尖晶石。

[0075] 纯锂-锰-氧化物例如可以具有 LiMn_2O_4 的化学计量法。然而,优选地,在本发明的框架中使用的锂-锰-氧化物被改进和/或稳定化,因为纯 LiMn_2O_4 缺点在于在一定的环境下 Mn 离子从尖晶石结构中脱离。基本上不存在可以影响对稳定化锂-锰-氧化物的限制,只要锂-锰-氧化物可以在锂离子单元所希望的寿命上的运行条件下保持稳定。对于已知的稳定化方法,例如参考 WO 2009/011157、US 6558844、US 6183718 或者 EP 816292。这些文献描述了将稳定化的尖晶石结构的锂-锰-氧化物用作为用于锂离子电池中阴极电极的唯一活性材料。特别优选的稳定化方法包括掺杂以及涂覆。

[0076] 对于如活性材料(例如锂-聚阴离子-化合物、NMC 和 LMO)混合的方式,不存在限制。优选物理混合(例如,通过混合粉末或颗粒,特别是在能量输入的情况下)或者化学混合(例如,通过气态或液态的共同沉积,例如散布体),其中优选活性材料为均匀混合中的混合过程的结果,即各成分在没有物理辅助剂的情况下不再是可见的分离的状态。

[0077] 在基底上沉积/涂覆活性化合物

[0078] 在本发明的意义中,活性材料“被涂覆”在基底上。对于将活性材料“涂覆”在基底上不存在任何限制。活性材料可以作为膏状物或作为磨粉被涂覆,或例如气态或液态的

活性材料被沉积,例如作为散布体。

[0079] 从而,优选挤压方法。优选地,作为膏状物或散布体的活性材料直接被涂覆在阴极电极上。通过与电化学单元的其他部件,特别是阳极电极和隔膜的复合挤压,产生沉积或层压复合体(参看下文中对挤出物和层压制件的描述)。在本文中,术语“膏状物”和“散布体”是同义的。

[0080] 从而,“沉积的”电极堆叠不是被持久地粘合,而是各层(阴极-隔膜-阳极等)仅相互堆叠且若需要则被挤压。在“层压制件”中,额外执行粘合和/或热处理,使得该堆叠持久地胶合(“粘合”),且由此不依赖任何给定的挤压(例如通过将真空施加在电极堆叠周围的真空密封的壳体上而实现)而被保持在一起。

[0081] 在本发明的框架中,也可能的是,电极和隔膜被卷曲,优选以面卷曲的形式。

[0082] 优选地,活性材料不是同样地被涂覆在基底上,而是与非活性的(即非储存锂的)其他部件一起被涂覆。

[0083] 从而优选地,除了至少一种活性材料,存在至少一种粘合剂或粘合剂系统,即为阴极电极的部件(没有基底)。该粘合剂可以是或包括 SBR、PVDF、PVDF 均或共聚物(例如 Kynar2801 或 Kynar761)。

[0084] 任选地,阴极电极包括稳定剂,例如二氧化硅气凝胶或硅橡胶。优选地,分别相对于被施加在基底上阴极电极的物质总重量,稳定剂的重量百分比为高达 5%,优选高达 3% 时。

[0085] 特别优选地,用于阴极和/或阳极的活性物质包括下文中描述的隔膜,作为粉末形式的掺杂物,即包括至少一种多孔陶瓷材料的隔膜,特别是下文中描述的“Separion”,分别相对于被涂覆在基底上阴极电极的物质总重量,优选重量百分比为 1% 至 5%,更优选 1% 至 2.5%。特别地,对于具有包括至少一种多孔陶瓷材料的隔膜层的电化学单元,如下所述的,这导致特别稳定和安全的单元。

[0086] 此外,优选的是,除了所述至少一种活性材料(以及若可能,除至少一种粘合剂或粘合剂系统和/或至少一种稳定剂以外)存在至少一种导电添加剂,即为为阴极电极的部件(没有基底)。这样的导电添加剂例如包括炭黑(Enasco)或石墨(KS 6),分别相对于被涂覆在基底上阴极电极的物质总重量,优选重量百分比为 1% 至 6%,更加优选为 1% 至 3%。从而,也可以置入结构材料,特别是纳米范围内的结构材料或导电的碳“纳米管”,例如 Bayer “Baytubes[®]”。

[0087] 在前文中限定的用于电极、特别是用于阴极电极的活性材料被提供到基底上。在本发明的框架中,对于基底或基底材料不存在限制,除了基底或基底材料必须适合容纳至少一种活性材料,特别是阴极电极的至少一种活性材料,以及该基底的厚度为 5 μm 至 100 μm ,优选 10 μm 至 75 μm ,更优选 15 μm 至 45 μm ,即相比而言必须是薄的。从而,所述基底优选构建成收集器薄膜。

[0088] 此外,在单元或电池运行期间,即特别是在放电和充电运行中,所述基底相对于活性材料基本上或尽可能是惰性的。该基底可以是均质的,或可以包括层结构(层复合体)或可以是或包括复合材料。

[0089] 该基底优选也有助于对导出或导入电子。基底材料因此优选至少部分是导电的,优选是导电的。在该实施方案中,基底材料优选包括铝或铜,或由铝或铜制成。该基底从而

优选与至少一个导电体连接。

[0090] 在本发明的意义中,所述基底优选也用于从单元内部散热。

[0091] 该基底可以是涂覆的或非涂覆的,且可以是复合材料。

[0092] 术语“阳极电极”表示在与用电器即例如电动机连接时给出电子(“放电”)的电极。阳极电极因此在该情况下为“负极”,离子在充电时储于其中。

[0093] 对于阳极电极,在此原则上不存在限制,除了其必须基本上使得可以储存或给出锂离子。阳极电极优选包括碳和/或钛酸锂,更优选包括被涂覆的石墨或由锂金属构成。

[0094] 在一特别优选的实施方案中,包括被涂覆的石墨的阳极电极被置入电化学单元中。从而,特别优选的是,阳极电极包括传统的石墨或所谓的“软”碳(“软碳”),其由更硬的碳涂覆,特别以“硬碳”涂覆。从而,更硬的碳/硬碳的硬度 $\geq 1000\text{N/mm}^2$,优选 $\geq 5000\text{N/mm}^2$ 。

[0095] “传统的”石墨可以是天然石墨,如 Kropfmühl 的 UFG8,或者可以具有高达 38% 的 C- 纤维成分或碳纳米管(CNT)或成比例的 CNT。

[0096] 优选地,“硬碳”的比例相对于“硬碳”+“软碳”最大为 15%。

[0097] 以“硬碳”涂覆的包括常规石墨(“软碳”、天然石墨)的阳极电极与本发明的阴极电极共同作用尤其提高电化学单元的稳定性。

[0098] 优选地,电极以及隔膜是成层的,作为薄膜或层。这表示,电极以及隔膜被构建为层的形式或者以由相应的材料或物质构成的层。在电化学单元中,所述层可以相互堆叠、叠置或卷曲。

[0099] 在本发明的意义中,优选将所述层相互堆叠而不将其层压。

[0100] 在本电化学单元或电池中,将用于其中的分隔阴极电极和阳极电极的隔膜构建成为使电荷载子容易通过。

[0101] 隔膜是传导离子的,且优选具有多孔结构。在本电化学单元以锂离子工作的情况下,隔膜允许锂离子通过隔膜。

[0102] 优选隔膜包括至少一种无机材料,优选至少一种陶瓷材料。从而,优选隔膜包括至少一种多孔陶瓷材料,优选在被涂覆于有机基底材料上的层中。

[0103] 通过 WO 99/62620 已知该类型的隔膜,或通过在其中公开的方法被制造。这种隔膜可在商业方面以 Evonik 公司的商品名 **Separion**[®] 获得。

[0104] 优选地,用于隔膜的陶瓷材料选自至少一种金属离子的氧化物、磷酸盐、硫酸盐、钛酸盐、硅酸盐、铝硅酸盐、硼酸盐构成的组。

[0105] 另外优选地,从而使用镁、钙、铝、硅、锆和钛的氧化物,以及硅酸盐(尤其是沸石)、硼酸盐和磷酸盐。在 EP 1783852 中公开了用于隔膜的这样的物质以及用于制造隔膜的方法。

[0106] 该陶瓷材料具有足够用于电化学单元功能的多孔性,然而相对于常规不包括陶瓷材料的隔膜,基本上更耐高温,且在更高温度下收缩量更小。陶瓷隔膜此外有助于具有高的机械稳定性。

[0107] 特别地,在与本发明的用于阴极电极的提高热稳定性和抗老化性的活性材料共同作用下,可将陶瓷隔膜的厚度方面减小以使得在出色的安全性和机械强度的情况下可以减小单元大小以及提高能量密度。此外,这使得能够实现基底/电极的本发明的薄的厚度,而不会牺牲单元的安全性。

[0108] 在本发明的电化学单元中,优选隔膜的厚度为,2 μm 至 50 μm ,特别地为 5 μm 至 25 μm ,更优选为 10 μm 至 20 μm 。如上所述阴极电极的提高了的热稳定性和抗老化性使得相比于现有技术中的隔膜能更薄地构建具有其内在电阻的隔膜层,且因此具有更小的单元阻抗。

[0109] 更优选地,存在以颗粒形式的具有 100nm 以下最大直径的无机物质或陶瓷材料。

[0110] 无机物质,优选陶瓷材料在此优选被提供到有机基底材料上。

[0111] 隔膜优选以聚醚酰亚胺(PEI)涂覆。

[0112] 优选使用有机材料作为用于隔膜的基底材料,该材料优选设计成非织布,其中,有机材料优选包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚烯烃(PO)或聚醚酰亚胺(PEI),或其混合物。基底材料有利构建成薄膜或薄层。在一个特别优选实施方案中,所述无机材料为或包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

[0113] 在一个优选的实施方案中,所述隔膜,优选作为至少一种有机基底材料与至少一种无机(陶瓷)物质的复合体提供,其以薄膜形式被构建成为层形的复合体并优选单侧或双侧地涂覆有聚醚酰亚胺。

[0114] 在隔膜的一个优选实施方案中,隔膜由氧化镁的层构成,其更优选单侧或双侧地涂覆有聚醚酰亚胺。

[0115] 在又一个实施方案中,50wt% 至 80wt% 的氧化镁可由钙氧化物、氧化钡、碳酸钡、磷酸锂 / 钠 / 钾 / 镁 / 钙 / 钡、或硼酸锂 / 钠 / 钾、或这些化合物的混合物代替。

[0116] 在优选的实施方案中以聚醚酰亚胺单侧或双侧地涂覆无机物质,该聚醚酰亚胺优选以上述的(无纺布)纤维织物的形式存在于隔膜中。在此术语“纤维织物”表示,纤维不以纺织的形式存在(无纺布)。这类布以通过现有技术已知和 / 或根据已知的方法制造,例如通过纺接方法或熔喷法,如 DE 19501271A1 中介绍的。

[0117] 聚醚酰亚胺为已知的聚合物和 / 或可以根据已知的方法制造。例如在 EP 0926201 中公开了这类方法。聚醚酰亚胺可在商业方面以商品名 Ultem[®] 获得。所述聚醚酰亚胺可以根据本发明以一层或多层的方式在隔膜中,分别单侧和 / 或双侧地在无机材料的层上。

[0118] 在一优选实施方案中,聚醚酰亚胺包括另一聚合物。该至少另一聚合物优选选自自由聚酯、聚烯烃、聚丙烯腈、聚碳酸酯、聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚苯乙烯构成的组。

[0119] 优选地,该另一聚合物为聚烯烃。优选的聚烯烃为聚乙烯和聚丙烯。

[0120] 优选无纺布形式的聚醚酰亚胺在此优选涂覆有该另一聚合物的一层或多层,该另一聚合物优选为聚烯烃,同样以无纺布的形式存在。

[0121] 以该另一聚合物、优选以聚烯烃对聚醚酰亚胺涂覆可以通过粘合、层压、通过化学反应、通过焊接或者通过机械连接而实现。通过 EP 1852926 已知这类高分子合成材料以及其制造方法。

[0122] 优选地,所述织物由纳米纤维或所使用的聚合物的技术玻璃制成,由此形成小孔直径且具有高多孔性的无纺布。

[0123] 优选地,聚醚酰亚胺织物的纤维直径大于另一聚合物织物、优选聚烯烃布的纤维直径。

[0124] 优选地,由聚醚酰亚胺制成的无纺布的孔直径大于由所述另一聚合物制成的无纺布的孔直径。

[0125] 除了聚醚酰亚胺外还使用聚烯烃确保了电化学单元的更高安全性,因为在单元的不期望的或大量生热的情况下,聚烯烃的孔收缩,且通过隔膜的电荷输送由此减少或停止。若电化学单元的温度提高到使得聚烯烃开始熔化的程度,则对于温度影响高度稳定的聚醚酰亚胺阻止了隔膜的熔化,且由此阻止了电化学单元不受控的损坏。

[0126] 优选地,由柔性陶瓷复合材料制造陶瓷隔膜。复合材料由不同的、相互固定连接的材料制成。这样的材料也可以表示为复合材料。特别地,该复合材料由陶瓷材料和聚合物材料制成。已知以陶瓷浸渍或涂覆提供由 PET 制成的纤维材料。这样的复合材料可以经受超过 200° C 的温度(部分地直至 700° C)。

[0127] 优选地,隔膜层或隔膜至少局部地在至少一个特别是邻近的电极的边界边缘上延伸。特别优选地,隔膜层或隔膜在特别是邻近的电极的整个边界边缘上延伸而出。因此,电流在电极堆叠的电极的边缘之间被减小或被阻止。

[0128] 可使用通常已知的方法制造本发明的电化学单元,例如在“电池手册(Handbook of Batteries)”,第三版,McGraw-Hill,编辑:D. Linden, T. B. Reddy, 35. 7. 1 中描述的方法。

[0129] 在一个实施方案中,隔膜层直接形成在负或正电极上,或在负和正电极上。

[0130] 优选地,为膏状物或散布体的隔膜的无机物质直接涂覆于负电极和 / 或正电极上。通过共同挤压形成层压复合体(laminate)。从而,对于本发明,膏状挤出是特别优选的。

[0131] 该层压复合体包括电极和隔膜或两个电极和位于其间的隔膜。

[0132] 挤压后,若需要,则可以根据传统方法干燥或烧结所产生的复合体。

[0133] 也可以相互分离地制造阳极电极和阴极电极,以及无机物质层,即隔膜。无机材料或陶瓷材料优选以薄膜的形式存在。相互分离地制造的电极和隔膜被连续和分离地被送至处理器单元,其中,结合的负电极与隔膜和正电极被叠置成单元复合体(优选地)或被层压或被卷曲。处理器单元包括或优选由薄板轧辊构成。

[0134] 实施例

[0135] 在一个优选的实施方案中,待涂覆于基底上的活性材料作为均质粉末或膏状物或散布体存在。在一个优选实施方案中,连续地生产该混合物,且通过膏状挤出的方式被涂覆和浓缩在电极上,任选地没有前述的混合和干燥阶段。

[0136] 在挤压时,电解质成分之一可用作助流剂,例如可以使用比例为 3:1 (+/-20%) 的碳酸乙酯(EC)/ 碳酸甲乙酯(EMC)的混合物。从而,优选在惰性混合机加工,该加工惰性地且优选无水地执行或处理。

[0137] 根据本发明通过推压成型法制造被涂覆的电极或单元层叠是有利的。优选在根据注塞挤压的原理工作的糊膏挤压机(例如“Common Tec”)中,活性材料被配量、置入且然后通过喷嘴被挤出。保留在挤出物中的润滑剂在干燥区域中被移除,且该挤出物随后被烧结和 / 或被研光。由此实现磨损的最小化,这有利于提高组合体和单元的寿命。将节省能量,因为可以在室温下被挤出,且取消了高成本的、受控均匀的加热。也最小化了通过柔软剂蒸汽在挤压机上产生的不良气味。

[0138] 优选地,在通过微注射的膏状物挤出步骤中,其他物质如自由基捕获剂或离子液体被挤出,其导致延长单元的寿命,例如通过在被挤压的成分的表面 / 团上注入,高度为所述添加剂或稳定剂的高度,或者由如碳酸亚乙烯酯的添加剂或例如“firesorb”的阻燃剂或

者也由微囊体中的纳米结构材料的高度,所述微囊体的封装可由聚合物材料构成,该聚合材料特别仅在提高的温度下扩散且润湿电极或离子地密封电极。由此,防止了在单元内的微短路和/或局部“热点”且整体进一步提高单元的安全性。

[0139] 在以实现用于“10C”充电和“20C”放电运行的单元为目的的另一根据本发明的方法中,选择 30 或 20 μm 的铜或铝制条用于基底材料,其同时相应更好地冷却单元和电极材料从而可以承载电流。根据压延成形法将厚度范围为 50 μm 至 125 μm 的阴极电极和 10 μm 至 80 μm 的阳极电极提供到基底/物质上。在所述厚度的上部范围中的电极制造成“高能量”单元,相反地薄电极制造成“高功率”单元。

[0140] 根据分别最大 3% 的配方成分注入上述稳定剂和导电添加剂。

[0141] 对于混合物优选的是,活性材料在此特别是锂-镍-锰-钴混合氧化物和锂-锰-氧化物分别以颗粒形式存在,优选为具有 1 μm 至 50 μm ,优选 2 μm 至 40 μm ,更优选 4 μm 至 20 μm 的平均直径的颗粒。从而,颗粒也可以是由初级颗粒构成的次级颗粒。上述平均直径针对次级颗粒。

[0142] 各状态的均匀且紧密的混合物,特别是颗粒形式的各状态混合物尤其有助于有利地影响该混合物中锂-镍-锰-钴混合氧化物的抗老化性。

[0143] 其他类型的“混合物”,例如交替地将层涂覆于基底上或进行颗粒的涂覆也是可能的。

[0144] 下文中描述了本发明的电化学单元的制备,所述电化学单元包括两个电极,在此特别是阴极电极,以及在具有气密壳体的电解质中的隔膜。

[0145] a) 由二甲基甲酰胺纺成具有大致 2 μm 的平均纤维直径的聚醚酰亚胺纤维,其被加工成约 15 μm 厚的纤维织物。

[0146] b) 25 重量份的 LiPF₆ 和 20 重量份的碳酸亚乙酯、10 重量份的碳酸丙烯酯或 EMC、25 重量份的氧化镁和 5g Kynar 2801[®]、粘合剂相互混合,且在扩散器中被扩散至成为均匀的散布体。

[0147] c) 在 b) 中制成的散布体被涂覆在 a) 中制成的织物材料上,使得所涂覆的层具有约 20 μm 的厚度(隔膜)。

[0148] d) 借助于挤压机在厚度为 18 μm 的铝薄膜上涂覆由 75 重量份的 MCMB 25/28[®] (中间相炭微球) (Osaka Gas Chemicals)、10 重量份的锂-草酸硼酸盐、8 重量份的 Kynar 2801[®] 和 7 重量份的碳酸丙烯酯制成的混合物,其中,所涂覆的层厚度为约 20 至 40 μm (阳极电极)。

[0149] e) 在厚度为 18 μm 的铝薄膜上涂覆由 50 重量份的层结构的锂-镍-锰-钴混合氧化物(NMC)、重量百分比为 30% 的尖晶石结构的锂-锰-氧化物(LMO)、10 重量份的 Kynar 2801[®] 和 10 重量份的碳酸丙烯酯构成的混合膏状物(阴极电极)。

[0150] f) 根据 c)、d) 和 e) 制造的层被卷曲到卷曲设备上,使得根据 c) 的产品位于根据 d) 和 e) 的产品之间,其中,聚醚酰亚胺织物接触根据示例 e) 的产品的涂层。金属薄膜(收集器薄膜)被连接且提供有导体,其该系统封装在收缩薄膜中。

[0151] 所述壳体完全不包括用于释放壳体内部的(假设的)过压的装置。

[0152] 在实施例的范围内,优选阳极为以“硬碳”涂覆的“软碳”构成的石墨系统,其中,

“硬碳”仅高达 15%。

[0153] 阴极设计成用于大幅面的堆叠单元,即特别作为或以图案形式被涂覆。由此产生的单元也在“高能量”实施方案中持续地直至 10C 示出高负载性,是抗老化的,且具有 >5000 次完整循环的出色循环特性(80%)。铜纤维或铜片的受控的插入物由被注入的聚合物包围,且因此可以不形成部分的“热点”。“高功率”实施方案是非常循环稳定的且可负荷性超过 >20C。

[0154] 对于电解质可以示出,使用简单的混合物如 EC/EMC 1:3 以及重量百分比较低的颗粒形式多孔陶瓷隔膜材料(没有任何其他有时对环境有害的危险性添加剂)是有利的。