



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105308779 B

(45)授权公告日 2018.06.26

(21)申请号 201480033518.3

(22)申请日 2014.06.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105308779 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(30)优先权数据

102013106114.1 2013.06.12 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.12.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/061982 2014.06.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/198696 DE 2014.12.18

(73)专利权人 赫罗伊斯石英玻璃股份有限两合公司

地址 德国哈瑙

(72)发明人 C.诺伊曼 J.贝克 S.皮汉

M.奥特

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 臧永杰 张涛

(51)Int.Cl.

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/13(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

C01B 32/00(2017.01)

H01M 4/04(2006.01)

H01M 4/131(2010.01)

H01M 4/1391(2010.01)

H01M 4/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 102340027 A, 2012.02.01,

CN 102712545 A, 2012.10.03,

W0 2013/054481 A1, 2013.04.18,

US 7572551 B1, 2009.08.11,

审查员 朱碧玉

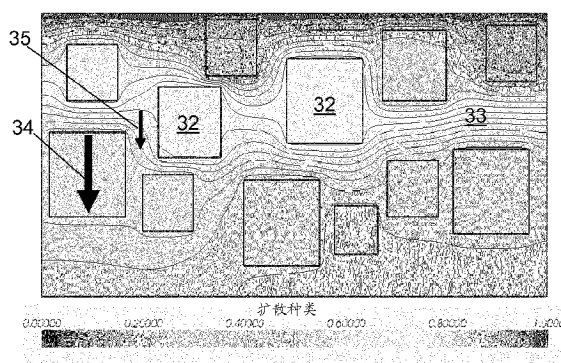
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54)发明名称

用于二次电池组的锂离子电池

(57)摘要

用于具有电极的二次电池组的已知锂离子电池具有活性材料层,在所述活性材料层中,包含与非水电解质和粒子状的多孔添加剂接触的活性材料颗粒。为了以此为出发点获得锂离子电池在其重量的和容积的能量密度以及成本低的和可再生的制造方面的改善并且为了尤其确保,活性材料层的期望的特性在压延时通过压缩不或者不以不可接受的方式被改变,按照本发明建议,多孔的碳粒子被作为添加剂使用,所述碳粒子的孔隙率处于50%和95%之间的范围中,并且所述碳粒子具有以流体方式彼此连接的大孔隙,所述大孔隙由具有5至100nm范围中的平均壁厚的碳壁限制。



1. 用于具有电极的二次电池组的锂离子电池, 具有活性材料层, 所述活性材料层包含与非水电解质和粒子状的多孔添加剂接触的活性材料颗粒, 其中在活性材料层中的碳粒子的份额处于2体积百分比 (Vol.-%) 至40体积百分比的范围中, 其中多孔的碳粒子被用作添加剂, 所述碳粒子的孔隙率处于50%和95%之间的范围中, 并且所述碳粒子具有以流体方式彼此连接的大孔隙, 所述大孔隙由具有5nm至500nm范围中的平均壁厚的碳壁限制。

2. 按照权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述碳粒子的孔隙率处于70%至90%的范围中。

3. 按照权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述碳壁具有在10nm至100nm范围中的平均壁厚。

4. 按照权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述多孔的碳粒子具有在0.5至3.5cm³/g范围中的总孔隙容积。

5. 按照权利要求1至4之一所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述多孔的碳粒子具有在50nm至5μm的大小范围中的孔隙, 在多孔的碳粒子的总孔隙容积中的其份额为至少70%。

6. 按照权利要求5所述的锂离子电池, 其特征在于, 多孔的碳粒子的总孔隙容积为至少80%。

7. 按照权利要求1至4之一所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述多孔的碳粒子的至少一部分被石墨化。

8. 按照权利要求1至4之一所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述活性材料层具有75μm或者更厚的厚度。

9. 按照权利要求1至4之一所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述活性材料层被挤压。

10. 按照权利要求1至4之一所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述活性材料颗粒具有平均直径ΦA并且所述碳粒子具有平均直径ΦK, 并且比例ΦA/ΦK处于0.25至4的范围中。

用于二次电池组的锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及用于具有电极的二次电池组的锂离子电池,具有活性材料层,在所述活性材料层中包含与非水电解质和粒子状的、多孔的添加剂接触的活性材料颗粒。

[0002] 在移动蓄能器的发展过程中,对可再充电的电池组(“蓄电池”或者“二次电池组”)的需求升高。基本的要求在此是尽可能高的重量的和容积的能量密度。尤其对于商业的应用,电极材料此外应当是便宜的、无毒的、非爆炸性的和易于处理的。

[0003] 二次电池组(也如一次电池组)由一个或由多个电池组成,其中借助于分离器分别地将阴极(正电极)与阳极(负电极)在空间上和在电上彼此分开。存储的化学能到电能的转换基于电化学氧化还原反应和随之出现的在电极之间的离子运输。所述分离器对于所述离子必须是能穿透的。

[0004] 锂二次电池组越来越多地被使用。在所述锂二次电池组中,阳极例如由多孔的碳架组成,所述碳架适用于可逆地存入和调出(嵌入(interkalation)和脱嵌(Deinterkalation))锂离子。所述阴极通常由金属氧化物组成,所述金属氧化物同样地适用于在放电过程中吸附 Li^+ 离子。不仅阳极而且阴极包含金属的电流端子作为与具有活性材料的层接触的集流器或者导体。所述层这里也被称作“活性材料层”。

[0005] 由塑料(聚乙烯(PE)或者聚丙烯(PP))或者由陶瓷构成的微孔隙的薄膜经常被用作分离器材料。

[0006] 电解质不仅在分离器中而且在电极本身内用作离子运输介质。因为金属锂的标准电势(-3.04V)小于氢的标准电势(0V),所以必须使用非水电解质。聚合物电解质或者非质子电解液、诸如在由1:1碳酸亚乙酯:碳酸二甲酯构成的混合物中的1摩尔 LiPF_6 溶液是常见的。原则上,这样的电解质的电导率然而小于含水的电解质的电导率,这导致电池的较低功率。

[0007] 为了阻止所述缺点并且使用于离子运输的路径保持得短并且使内阻保持得小,锂离子电池被装备有比较薄的活性材料层和分离器。电池的总层厚通常小于 $300\mu\text{m}$ 。但是这随着电池的较小的能量密度而出现。

[0008] 容积的和重量的能量密度可以通过提高活性材料的份额被提高。未被活性材料颗粒占据的空腔容积在锂离子电池中因此仅共计总容积的大约15%至25%。所述比较低的孔隙率又随着较低的离子移动性出现。

[0009] 为了制造电极,由各自的电极材料构成的粉末或者膏作为薄的单层被施加在金属箔上。所述金属用作各自的电极的电流端子。电极材料与金属箔一起被输送给加热的压延机轧辊(Kalanderswalze),并且在此被挤压。在该“压延过程”中,活性材料层的密度被提高。这导致容积的能量密度的优化,但是这也是必要的,以便可再生地保证局部恒定的电极厚度和高的机械强度。所述电极材料层被干燥并且接着要么单独地达到尺度(auf Maß bringen)并且与分离器一起被处理成电池,要么相应的箔被辊层压为阳极-分离器-阴极堆叠,并且然后才被裁剪或者被冲压。最后进行电解质的添加和密封。

背景技术

[0010] 大量的方案被建议,所述方案目的在于提高孔隙率和改善离子移动性和因此缩短充电持续时间和避免局部加热。

[0011] 在此首先考虑,利用普遍适用的单涂层方法可实现的均匀的层厚被看作经济上可行的极限并且其优化被促进用于各自的应用(Venkat Srinivasan, John Newman; "Design and Optimization of a Natural Graphite/Iron Phosphate Lithium-Ion Cell" in "Journal of The Electrochemical Society (09/2004); 151 (10); A1530-A1538)。出版物最近也才致力于通过多涂层要么在使用不同强度的压延过程情况下(Ramadesigan, Venkatasailanathan等人的 "Optimal Porosity Distribution for Minimized Ohmic Drop Across a Porous Electrode." Journal of The Electrochemical Society (2010); 157 (12) A1328-A1334)、要么借助于薄层技术结合3D结构化的压延方法(WO 2013/ 009457 A2)产生几何上非均匀的孔隙率。

[0012] 在US 2004/0131934 A1中推荐,在活性材料层中产生由活性材料颗粒构成的中孔性附聚,所述活性材料颗粒基本上或者仅仅作为纳米粒子存在。由此具有大表面和高电化学动力学的三维网状框架应当被得到。

[0013] 类似的建议由US2008/0038638得到。因此应当通过多孔的导电基体中封装阳极的活性材料颗粒来实现较高的孔隙率。所述多孔的基体此外用于补偿在充电过程期间在Li离子嵌入时显著的容积提高。

[0014] 出于相同的原因,在US 2008/0096110 A1中建议,将阳极的对于容积变化特别易受影响的活性材料置入到由导电材料构成的多孔衬底的孔隙中。所述衬底例如是由镍、铜或者钛构成的金属海绵或者碳浸渍的织物或者纸。

[0015] 在此在活性材料层中设置的结构或多或少地是易损的并且不或者仅以受限制的功能性经受住压延。但是不能放弃压延,以便可以在电极制造时遵守期望的高的容积能量密度和预先给定的非常小的制造公差。

[0016] 活性材料层的另一实施在US 2010/0035141 A1中被描述,从中还已知这种类型的锂离子电池。在此情况下,在活性材料层中,除了活性材料粒子和电解质外还包含其他成分,以下尤其是具有小于20 μm 的最大尺寸的空心的球形的或者长形的颗粒。所述空心的颗粒被称作“渗滤添加剂”。所述空心的颗粒由空心的微球体或者空心纤维组成,所述空心的微球体或者空心纤维由玻璃、陶瓷或者塑料构成。此外为了改善电导率,活性材料层包含小的碳粒子、所谓的导电炭黑。

[0017] 即使作为渗滤添加剂添加的颗粒具有小的颗粒大小,所述作为渗滤添加剂添加的颗粒使活性材料颗粒的致密堆积松散。此外,颗粒的空腔还可以用作储热器。因此,通过在活性材料层中使用这样的扩散添加剂,可以即使在高份额的活性材料的情况下也维持高的离子移动性,并且可以保证好的吸热。

[0018] 在US 2012/0094173 A1中描述用于锂离子二次电池组的由大孔石墨构成的电极材料。总表面的微孔隙份额处于0至0.74之间。此外,两个特定的拉曼(Raman)吸收带彼此的面积比被定义,其中所述面积比应当代表石墨化度。大孔的石墨的制造在使用SiO₂模板的情况下通过模板方法实现。所述模板通过SiO₂颗粒的压制成型,所述SiO₂颗粒以湿化学方式

被产生。石墨化温度是相对低的；所述石墨化温度处于900和1500℃之间。为了制造锂离子电池组电池的负电极，大孔的石墨与活性材料、胶合剂和导电剂一起被压印在铜箔上。

[0019] 技术任务提出

[0020] 在此作为渗滤添加剂添加的多孔颗粒如活性材料的“稀释”那样起作用；所述多孔颗粒原则上减少容积的能量密度。所述颗粒要么如此地硬，使得所述颗粒容易地在压延时经受住挤压力（例如由玻璃或者陶瓷构成的空心体），要么所述颗粒是软的和可塑地可变形的（例如由塑料构成的空心球体），但是其孔隙率在挤压时降低。

[0021] 对于锂离子电池尤其在其重量的和容积的能量密度和成本低的并且可再生的制造方面存在持续的改善需求。在此确保，活性材料层的期望的特性不以不可接受的方式在压延时通过压缩改变。

发明内容

[0022] 按照本发明，该任务通过锂离子电池解决，其中以开头所述的电池为出发点，多孔的碳粒子被用作添加剂，所述碳粒子的孔隙率处于50%和95%之间的范围中，并且所述碳粒子具有以流体方式彼此连接的大孔隙，所述大孔隙由具有5至500nm范围中的平均壁厚的碳壁限制。

[0023] 按照本发明使用的碳粒子与来自现有技术的渗滤添加剂不同之处在于其化学组成、电导率以及其孔隙率的类型。碳粒子的容积大部分地或者甚至主要地由大孔隙构成，所述大孔隙以流体方式彼此连接。所述大孔隙具有开孔孔隙率并且网状地和三维地被孔隙和孔隙通道穿越，使得所述孔隙空间在无数的位置处开放地终止在粒子表面处。

[0024] 与微孔隙和中孔隙相比，大孔隙表明较小程度的阻碍离子移动性的几何效应。所谓的“弯曲度”和“阻塞率”属于此。

[0025] 弯曲度被理解为运输路径的曲折性程度。所述弯曲度不仅通过大孔隙的份额而且通过通道系统确定，通过所述通道系统，大孔隙彼此连接。

[0026] 以类似的方式，大份额的大孔隙也还影响局部的阻塞率，所述局部的阻塞率描述孔隙对扩散过程的抵抗，并且取决于扩散颗粒的大小与孔隙直径的比例。所述阻塞率通过高份额的大孔隙被提高，并且由此改善离子移动性。

[0027] 对于力求的扩散改善作用，活性材料层内的大孔隙率的程度因此是需要的。所述大孔隙率由其中分布的碳粒子局部地提供。

[0028] 所述电解质和其中溶解的活性材料离子可以穿过所述粒子局部相对容易地和快速地穿透活性材料层。仿真计算表明，至少是穿透活性材料层的其他区域10倍快地穿透这样的碳粒子。碳粒子的孔隙率的这种类型导致在活性材料层内总共较高的离子移动性，也即，较快的充电过程和放电过程。因此在相同的电化学性能情况下，活性材料层可以在按照本发明的锂离子电池中比通常更厚地实施，例如具有70μm或者更厚的厚度。这简化电池制造并且减少制造成本。

[0029] 在该方面适当的大孔隙具有自0.05μm的孔径大小。小于0.05μm的孔隙是几乎不可避免的；但是所述孔隙示出上面阐述的较高度度的壁效应，然而对离子移动性做出很少的贡献。具有大于5μm的最大孔隙尺寸的可能的孔隙份额通常同样地几乎不可避免，但是使与活性材料层的机械适应变得困难。

[0030] 碳粒子的另一基本特性是其在压延时的机械行为。所述碳粒子由具有薄的难以塑造的壁的易损的碳架组成,所述壁基本上不超过500nm范围中的平均壁厚,并且优选地处于10至100nm的范围中。所述壁容易地屈从于(nachgeben)局部压力,并且在此被压入或者所述壁容易地破碎。因为碳粒子被孔隙空间穿越,所以压入的粒子和分开的碎片保持其孔隙率。在压延活性材料层时,通过与其他粒子接触,局部高的力作用于碳结构上,使得所述碳结构相应地在表面上被压入、破碎或者剪切。在此产生的变形的粒子和碎片填满其他粒子之间的剩余的空腔。碳粒子的毗邻的碎片可以在压力下部分地重新组合为多孔填料。通过“难以塑造的变形”、也即没有值得注意的可塑的或者弹性的形变,所述碳粒子因此匹配于活性材料层的其他颗粒,并且填满现存的空洞。通过这种方式,实现用多孔的碳物质对活性材料层的最优填充,如在不其他已知的填充料能实现的那样。

[0031] 难以塑造的变形的特别的优点在于,碳粒子的初始的孔隙容积几乎不变得更小。与此所关联的在加速的穿透和电导率方面的基础功能性因此不丢失。

[0032] 通过碳粒子的挤压和其变形,(尽管利用多孔填料)在活性材料层中产生高的堆积密度。所述高的堆积密度具有以下优点:

[0033] 1.所述高堆积密度对压入的层的提高的机械强度做出贡献。尤其由此得到具有其电流端子的活性材料层的较高的抗拉强度和改善的附着性。

[0034] 2.所述碳粒子是导电的。所述碳粒子对活性材料层的电导率做出贡献,使得可以放弃导电炭黑的添加,或者可以减少否则要添加的量。通过所述碳粒子在挤压时使其形状匹配于活性材料颗粒的形状,得到特别好的电接触。

[0035] 多孔的碳粒子因此在多方面有利地对活性材料层的特性产生影响。所述碳粒子改善离子移动性,所述碳粒子提高电导率,并且所述碳粒子提高机械强度。

[0036] 多孔的碳粒子的总孔隙容积优选地处于 0.5 至 $3.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围中。在此所述孔隙容积是大孔隙占优势的,这在有利的实施方式中在其中表明,所述多孔的碳粒子具有 50nm 至 $5\mu\text{m}$ 的大小范围中的孔隙,多孔的碳粒子的总孔隙容积中的所述孔隙的份额为至少70%,特别优选地至少80%。

[0037] 多孔的碳粒子优选地具有硬度,所述硬度保证,所述碳粒子在挤压时在与活性材料颗粒接触中由于局部产生影响的压力而在表面上变形并且破碎为碎片。多孔的碳粒子因此具有小于活性材料颗粒的硬度,并且因此可以由于其变形而填充活性材料颗粒之间的空隙,并且最优地电接触所述活性材料颗粒。

[0038] 在此决定性的是碳粒子的局部抗压强度。

[0039] 碳粒子的孔隙率的要归因于大孔隙的份额越大,这对于上面阐述的特性越有利。鉴于此,碳粒子具有尽可能高的孔隙率,所述孔隙率优选地处于70%至90%的范围中。

[0040] 此外被证明是有益的是,多孔的碳粒子的至少一部分被石墨化。

[0041] 为了石墨化,碳粒子在较长的时间(例如几个小时)上被加热到高的温度(例如大于 2000°C)。在此所述结构转换为结晶的石墨,由此以前存在的微孔隙以及绝大部分中孔隙消失。只剩下通过通道连接的大孔隙。

[0042] 高的离子移动性允许更快速的充电过程和放电过程,或者活性材料层的增大。优选地,所述活性材料层具有 $75\mu\text{m}$ 或者更厚的厚度。

[0043] 在此是在压延后比较大的层厚。

[0044] 如上阐述的,如果所述碳粒子通过压力和与活性材料颗粒的接触被变形,则使在活性材料层中多孔的碳粒子的使用是特别地有利地可察觉的。鉴于此,按照本发明的锂离子电池的实施方式是特别优选的,其中活性材料层被挤压。

[0045] 活性材料层的挤压在最简单的情况下通过压延发生。

[0046] 为了最优地施展多孔的碳粒子在活性材料层的离子移动性、电导率和机械强度方面的上面阐述的有利作用,碳粒子和活性材料颗粒的均匀分布是有利的。

[0047] 如果活性材料颗粒具有平均直径 ΦA ,并且碳粒子具有平均直径 ΦK ,其中比例 $\Phi A/\Phi K$ 处于0.25至4的范围中,则鉴于此已经得以证实。

[0048] 在活性材料层中的碳粒子的份额例如处于2体积百分比(Vol.-%)至40体积百分比的范围中。按照本发明的锂离子电池相比于其他相同的锂离子电池在不将多孔的碳粒子用作扩散添加剂的情况下显示出提高的重量的和容积的能量密度。

附图说明

[0049] 本发明以下根据实施例和附图进一步阐述。详细地:

[0050] 图1以示意图示出具有阳极、阴极和分离器的锂离子电池,

[0051] 图2示出碳粒子的电子扫描显微镜照片,

[0052] 图3以片断示出活性材料层在压延后的电子扫描显微镜照片,

[0053] 图4示出用于在活性材料层中扩散的仿真计算的结果,所述活性材料层包含大孔的碳粒子,

[0054] 图5示出与标准电池的充电曲线相比按照本发明的具有活性材料层的不同厚度的锂离子电池的C充电曲线,和

[0055] 图6示出用于多孔的碳粒子的孔隙大小分布的图表。

具体实施方式

[0056] 图1示意性地示出锂离子电池组的电池组电池。在实践常见的电池组中,多个这样的电池组电池可以电串联或者并联。

[0057] 所述电池组在最简单的情况下由两个彼此连接的半电池组成。正的电极1被称作阴极。所述阴极包含具有由锂层状氧化物、即1:1:1镍-锰-钴(NMC)构成的活性材料的活性材料层2,所述活性材料在电池放电时被还原。所述活性材料层2具有70 μm 的厚度。

[0058] 负的电极3被称作阳极。所述阳极包含活性材料层4,所述活性材料层4包含具有锂嵌入的(interkalierten)石墨的活性材料,所述活性材料在电池放电时被氧化。所述活性材料层4具有50 μm 的厚度。

[0059] 集电器5属于电极1;3中的每个,所述集电器5在阴极情况下典型地由铝组成,并且在阳极情况下由铜组成。

[0060] 分隔器6被布置在两个电极1;3之间,以便将正的活性材料与负的活性材料在电上和空间上分开。

[0061] 所述分隔器6由具有25 μm 厚度的延伸的多孔的聚合物箔组成。

[0062] 活性材料层2;4和分隔器6由电解质填充。在此是用于锂离子电池的商业上通用的电解质,即具有碳酸乙烯基的添加物的碳酸二甲酯(DMC)与碳酸亚乙酯(EC)的1:1混合。

[0063] 两个电极1;3的活性材料层2;4包含活性材料颗粒和多孔的碳粒子以及作为胶合剂的氟化聚合物。

[0064] 所述碳粒子具有球形的形态和20 μm 的平均直径。图2的REM照片以高放大率示出这样的碳粒子。所述碳粒子的特点是开孔孔隙率,其中大孔隙21通过通道22的三维网络彼此连接。大孔隙21的大小处于0.1至10 μm 的范围中,并且所述大孔隙21由具有大约10nm的较小壁厚的易损的壁23限制。所述通道22具有大约1 μm 的开口宽度。稍微大于80%的碳粒子容积是孔隙空间。按照BET方法的特定内表面的测量得到大约50 m^2/g 的测量值。由此能可塑地识别碳结构的低的弯曲度,也即与气态炭黑相比低程度的运输路径曲折性。

[0065] 孔隙架是难以塑造的(spröde)并且在局部产生影响的压力容易地屈从,诸如在活性材料层的压延时与其他颗粒接触。在此还可能出现剪切和碎片。在此产生的难以塑造地变形的粒子和碎片具有与最初的粒子相同的孔隙率。所述粒子和碎片分布在活性材料层的剩下的空洞中,并且根据碳粒子的量和所施加的压力或多或少地填满所述空洞。

[0066] 这示范性地将图3的REM照片作为在压延后的活性材料层的俯视图示出。活性材料颗粒31能被识别为浅灰色的面。所述活性材料颗粒31由上述的锂层状氧化物(1:1:1镍-锰-钴(NMC))组成,并且具有带有基本上球形形态的大约15 μm 的平均颗粒大小。

[0067] 所述碳粒子32能被识别为深灰色的面。所述粒子比活性材料颗粒大,但是显示更可能不一致的形态。所述粒子紧贴着活性材料颗粒31并且或多或少地完全地填满在于颗粒之间存在的空洞。在片断A中几乎完全添满;在片断B中还存在空隙。

[0068] 所述结构通过碳粒子的难以塑造的变形实现。在此,所述难以塑造的碳粒子32在挤压活性材料层时遭受表面的变形或者破裂,并且从而贴入较硬的粒子之间的存在的空隙中。在此,碳粒子和其碎片的孔隙率未值得注意地被改变;所述颗粒是难以塑造的。所述颗粒在局部地提高活性材料层内的离子移动性的情况下,阻碍小的活性材料颗粒31的完全的致密堆积。所述粒子还对层的机械强度和电导率做出贡献。在此,大孔隙的三维网络在电荷运输时引起离子的活性材料层的特别容易的和快速的穿透。

[0069] 在多孔的原料中颗粒的有效扩散系数 D_{eff} 尤其取决于孔隙空间的大小和孔隙分布,并且能够在数学上如下来描述:

[0070]
$$D_{\text{eff}} = D_0 \times (\epsilon \times \delta / \tau)$$

[0071] D_0 代表电解质的比扩散系数

[0072] ϵ 是孔隙率(所述值小于1)

[0073] δ 代表孔隙结构的所谓的阻塞率(所述值同样地小于1)

[0074] τ 表示孔隙结构的所谓的弯曲度(所述值典型地为2和5之间)。

[0075] 有效扩散系数的要归因于孔隙率的份额通过因子($\epsilon \times \delta / \tau$)描述。所述因子的所有参数通常由活性材料层2;4的压延影响,而且在压缩和因此 D_{eff} 减小的方向上被影响。然而(如上所述的那样)在按照本发明使用的碳粒子内的孔隙率和孔隙分布不改变或者仅非显著地改变。其难以塑造性和也在碎片中的大孔隙的三维网络的完整性即使在压缩之后在添满空隙情况下也保证在电荷运输时通过离子对活性材料层2;4的特别容易的和快速的穿透。

[0076] 表1示出在按照本发明的活性材料层和商业上通用的活性材料层情况下的孔隙率 ϵ 、弯曲度 τ 和阻塞率 δ 以及从中按照上述公式得出的扩散系数 D_{eff}/D_0 的参数的比较:

[0077] 表1

[0078]

活性材料层	孔隙率 ϵ ,	弯曲度 τ ,	阻塞率 δ	D_{eff}/D_0
标准混合	0.18	5	0.4	0.0144
本发明	0.8	2	1	0.4

[0079] 所述比较表明,在按照本发明的活性材料层情况下由于孔隙率、弯曲度和阻塞率的较高的值,对于活性材料层出现为27.8倍的扩散系数。

[0080] 多孔的碳粒子32的该作用也由仿真计算得出。图4示出用于阐述在活性材料层内通过多孔的粒子的扩散速度的局部变化和其对扩散速度的总体影响的图形。

[0081] 多孔的碳粒子用附图标记32标出;活性材料层的其余的基体用33标出。所述碳粒子32和基体33对于锂离子分别具有恒定的扩散速度。在碳粒子32中,扩散速度是在活性材料基体33中的10倍,如通过方向箭头34和35的不同的的大小表明。在该图形中绘出的线表示具有相同的扩散进展的区域。表明一方面在碳粒子32之内扩散(如所期待的那样)比在基体中快,但是在基体33中的扩散速度(35)也通过碳粒子32被增大,使得总共得出通过活性材料层的较快的扩散进展。

[0082] 因此碳粒子32的该特性引起在活性材料层内总共较高的离子移动性,也即较快的放电过程和充电过程。因此在相同的电化学性能情况下,活性材料层可以在按照本发明的锂离子电池中比通常更厚地被实施,例如具有100 μm 或者更厚的厚度。这简化电池制造并且减少制造成本。

[0083] 图5的C充电曲线也强调这一点。在此情况下,对于在y轴上相对充电周期的数量描绘以mAh/g为单位电池的比充电容量。所述曲线示出五个不同的电池的测量结果,所述电池中的一个电池是标准电池,在所述标准电池中,活性材料层不包含碳粒子,并且四个其他电池在各自的活性材料层的厚度方面不同。在图例中说明如在刮抹(Aufrakeln)各自的层后所测量的湿膜厚度。但是所述测量是在压延的层处进行的。在压延时,所述湿膜厚度大约减少到三分之一。从而,例如在刮抹后350 μm 厚的层在压延后具有100 μm 的干层厚度。

[0084] 充电率分别地每隔5测量周期就被提高。所述充电率以单位“C”被说明,其中“1C”代表充电率,在所述充电率情况下电池在1小时内完全地被充电。在“2C”的充电率情况下,所述电池在0.5h之内完全地被充电,等等。所有电池组电池的最大放电容量处于大约160mA/g。在C/5的低充电率的情况下,所有电池达到所述值。但是所述测量结果表明,在活性材料层中具有一定份额的碳粒子的按照本发明的电池即使在“2C”或者更高的高充电率的情况下仍达到相比于标准电池达明显更高的放电容量。这尤其是适合于具有150 μm 至200 μm 的湿膜厚度的电池。在较厚的层时,在5C和10C的非常高的充电率的情况下,较大的层厚设置所达到的放电容量极限。为了校验电池的按规定的状态,再次应用初始的为“C/5”的低充电率用于结束具有周期30至35的测量。在此表明,所有电池再次近似达到最大放电容量的最初的值,具有250 μm 的刮抹层厚度的电池例外,其测量结果基于稳定性问题可以被看作不具代表性的。

[0085] 用于在活性材料层中使用的针对多孔的碳粒子的制造方法在DE 10 2010 005 954 A1中被描述,其所涉及的内容就此被包含在本申请中。

[0086] 在此,在第一步骤中,通过借助于烟灰沉积过程(Soot-Abscheideprozess)对初始

化合物进行水解或者热解,首先产生由附聚或者聚集的金属氧化物纳米粒子构成的多孔的金属氧化物模板。所述孔隙用碳先驱物质灌注。在碳化后,所述模板通过蚀刻被去除。留下包含具有薄板状或者絮状形态的分层级的孔隙结构的多孔的碳产品。所述原料以Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG的商标名“Porocarb”已知。

[0087] 图6的图表示出在石墨化的样本中的孔隙大小分布。在此多孔的碳粒子被加热到大于2000℃的温度,并且在所述温度下被保持多个小时,直到碳被转换为石墨。在此所有微孔隙和绝大部分中孔隙消失。在此情况下是多孔的碳粒子在本发明意义上优化的实施方式。

[0088] 在左边的纵坐标上,以 $[\text{cm}^3/\text{g}]$ 为单位的累积的孔隙容积 V_c 被描绘并且在右边的纵坐标上,以 $[\%]$ 为单位的相对孔隙容积 V_r 相对于以 $[\text{nm}]$ 为单位的孔隙直径 D 被描绘。可以看出,孔隙大小分布的最大值处于大约400nm,并且具有在50nm(线62)之上的孔隙大小的孔隙和具有小于5000nm(线61)的孔隙大小的孔隙共计整个孔隙容积的大约91%($2.1/2.3\text{cm}^3/\text{g}$)。

[0089] 多孔的碳粒子被粉碎到大约25 μm 的平均粒子大小,并且与其他成分一起被用于制造具有以下配方的能充电的锂电池组的电极的活性材料层。

[0090] 阴极活性材料: NMC111 (LiNiCoMnO₂) 90% 重量百分比 (Gew.-%)

[0091] 多孔碳粒子: Porocarb LD2N 3%重量百分比

[0092] 导电添加剂: Timcal Super P Li 3%重量百分比

[0093] 胶合剂: PVDF (作为在NMP中的5%溶液) 4%重量百分比。

[0094] 所述成分在粉浆中被均匀化,并且通过刮抹以通常的方式作为层被施加在金属箔上。由金属箔和层构成的复合物接着通过干燥和压延被固化。

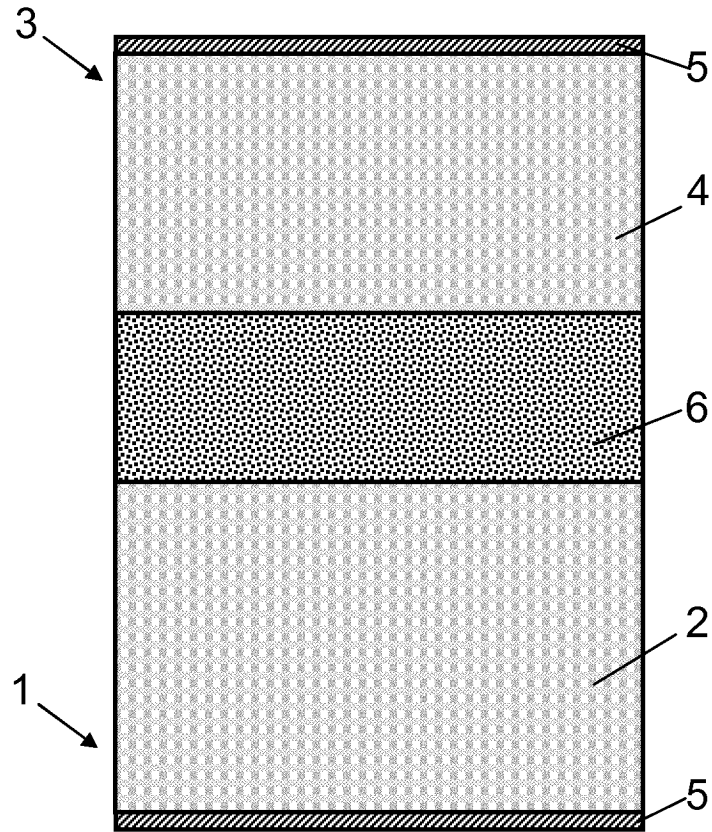


图 1

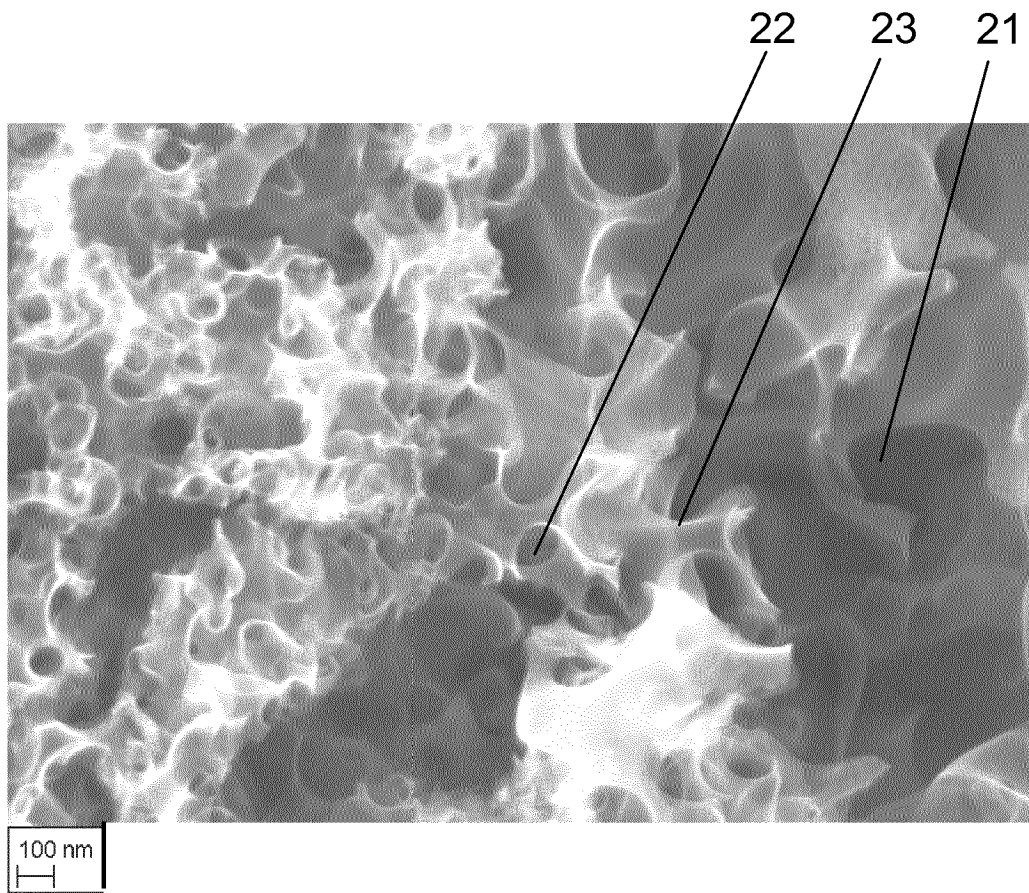


图 2

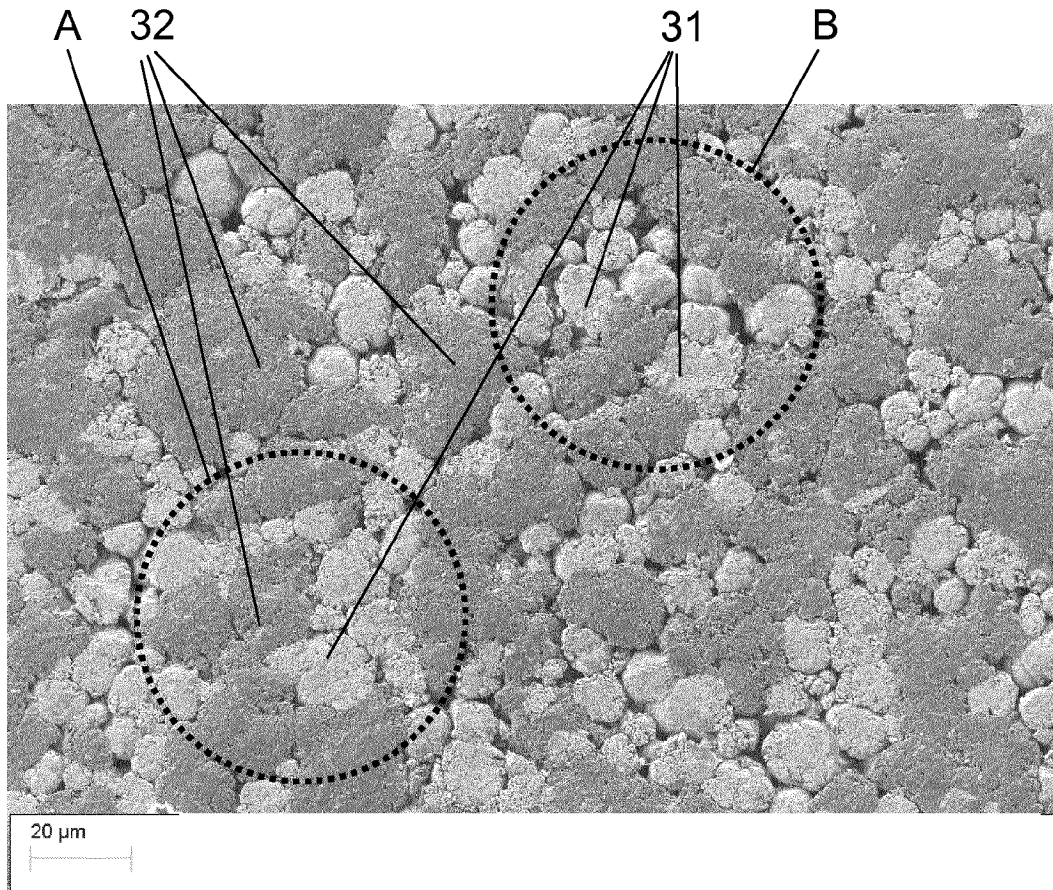


图 3

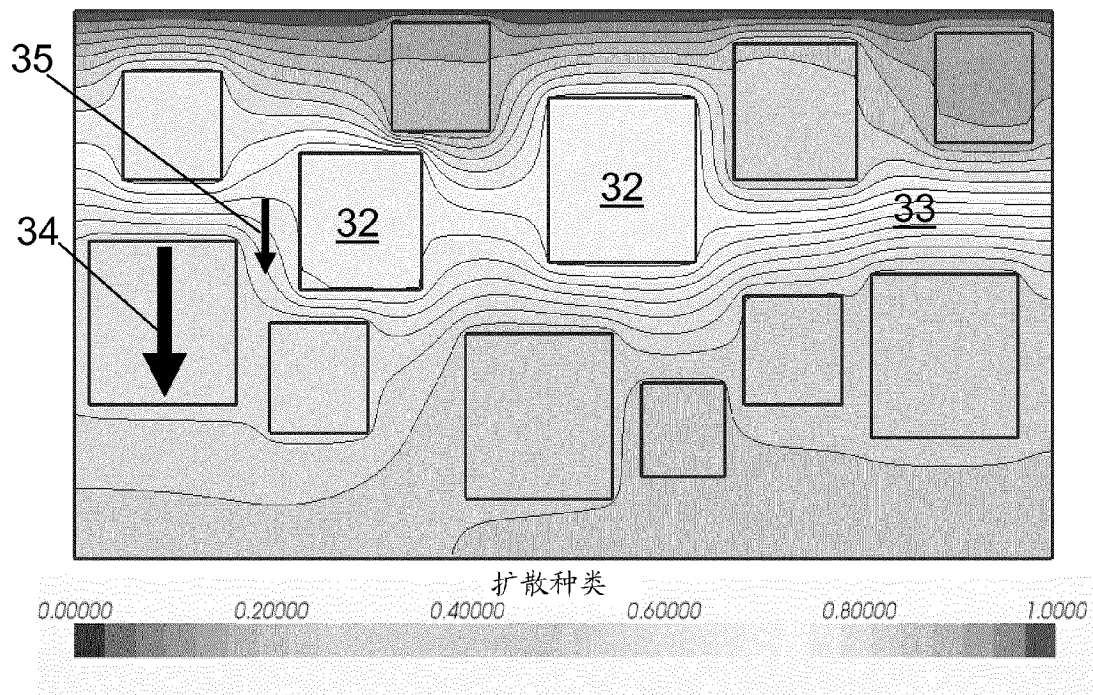


图 4

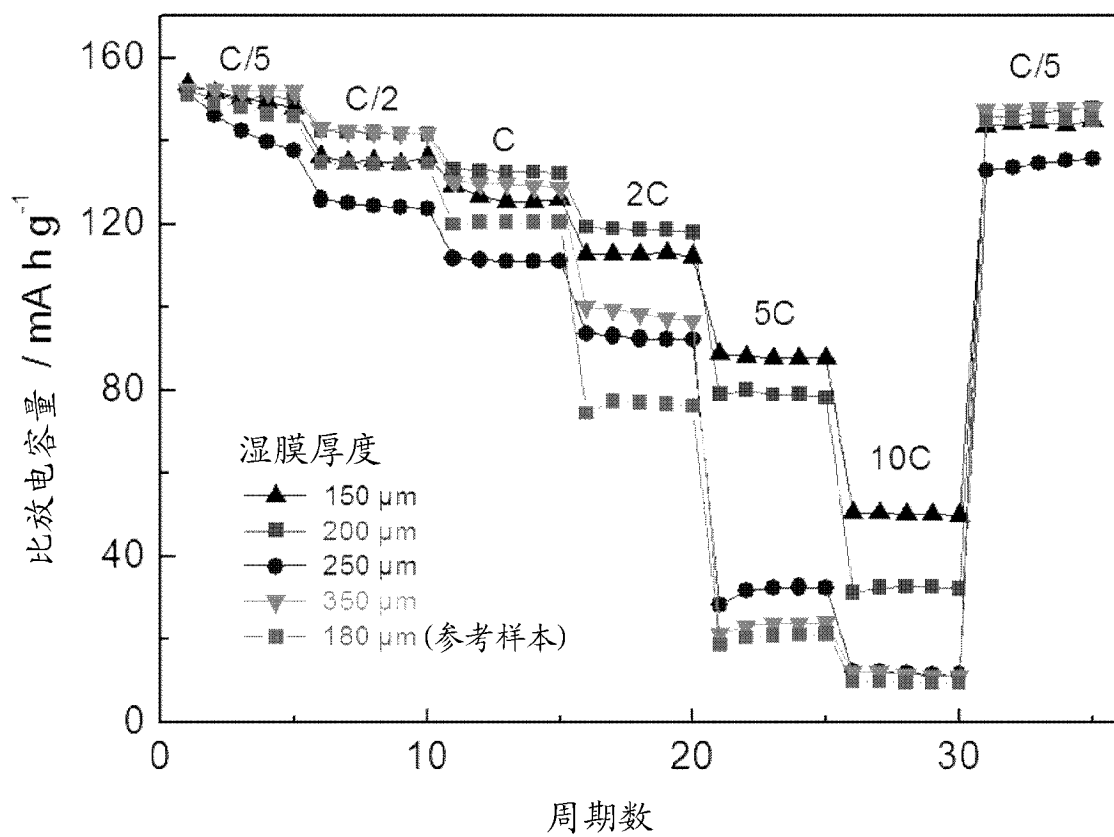


图 5

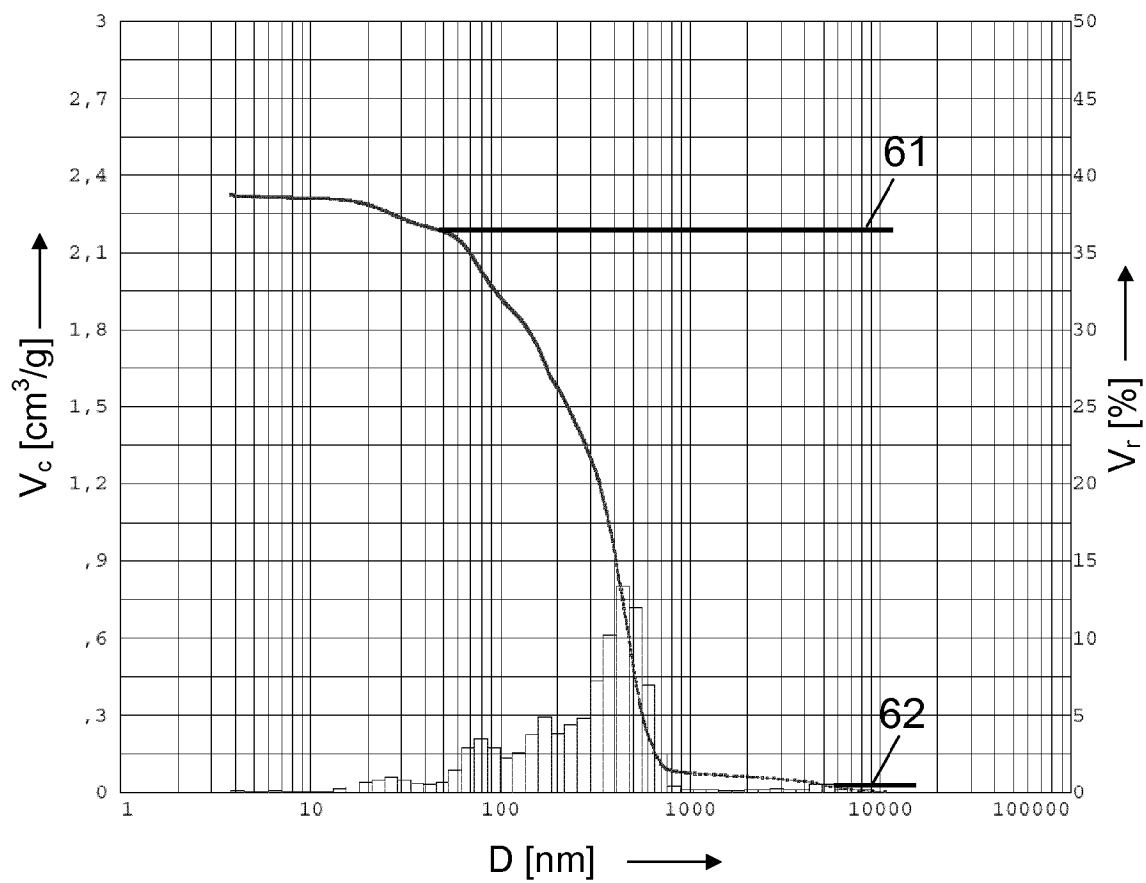


图 6