



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 039 696 A1** 2007.03.01

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 039 696.8**

(22) Anmeldetag: **23.08.2005**

(43) Offenlegungstag: **01.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 10/40** (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)

(71) Anmelder:

Dilo Trading AG, Zug, CH

(72) Erfinder:

Naarmann, Herbert, Dr., 67227 Frankenthal, DE

(74) Vertreter:

TBK-Patent, 80336 München

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Separator für Lithium-Polymer-Batterien und Verfahren zur Herstellung derselben**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Separator für Lithium-Polymer-Batterien und ein Verfahren zu dessen Herstellung, wobei der Separator die Fähigkeit aufweist, ein Zusammenschmelzen zu verhindern, wenn die Batterie ungewöhnlich reagiert.

Der Separator ist eine poröse Keramik-Schicht auf Magnesiumoxid-Basis und umfasst Mikroporen zum Imprägnieren mit einem Elektrolyt. 50-80 Gew.-% des Magnesiumoxides können durch Calciumoxid, Bariumoxid, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat, Bariumcarbonat, Lithiumphosphat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Magnesiumphosphat, Calciumphosphat, Bariumphosphat oder durch Lithiumborat, Natriumborat, Kaliumborat ersetzt werden. In allen Fällen werden diese Materialien als Pulver mit einer Körnung von 5-40 µm, wasserfrei eingesetzt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Separator für Lithium-Polymer-Batterien und ein Verfahren zu dessen Herstellung, wobei der Separator die Fähigkeit aufweist ein Zusammenschmelzen zu verhindern, wenn die Batterie ungewöhnlich reagiert.

[0002] Der Separator ist eine poröse Keramik-Schicht auf Magnesiumoxid-Basis und umfasst Mikroporen zum Imprägnieren mit einem Elektrolyt. 50–80 Gew.-% des Magnesiumoxides können durch Calciumoxid, Bariumoxid, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat, Bariumcarbonat, Lithiumphosphat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Magnesiumphosphat, Calciumphosphat, Bariumphosphat oder durch Lithiumborat, Natriumborat, Kaliumborat ersetzt werden. In allen Fällen werden diese Materialien als Pulver mit einer Körnung von 5–40 µm, wasserfrei eingesetzt.

Stand der Technik

[0003] Im Handbook of Battery Materials edit. I. O. Besenhard, Wiley-VCH Verlag [1999] beschreiben W. Böhnstedt, p. 245–292 und R. Spotnic, p. 553–563, die unterschiedlichen Separator-Typen. (Lit. 1).

[0004] Als Materialien werden Membranen aus Polypropylen, Polyethylen oder Kombinationen genannt. Eine Weiterentwicklung bzw. eine Parallelentwicklung sind Gel-Elektrolyt-Separatoren (Lit. 1, p. 557, hier werden PVDF/HFP- (Vinyliden Difluorid/Hexafluorpropylen)-Polymere gequollen in organischen Lösungsmitteln eingesetzt): – nachteilig ist die Erhöhung des Widerstandes z.B. um das Fünffache (Lit. 1, p. 557 [25]).

[0005] Andere Maßnahmen bestehen in der Kombination von Gel-Schichten mit mikroporösen Membranen (Lit. 1, p. 557 [29], [30]) z.B. Celgard®.

[0006] DE 199 16 043 A1 beschreibt Verbundkörper, umfassend: Aa) mindestens eine Separatorschicht Aa, die ein Mischung Ia, enthaltend ein Gemisch lia, bestehend aus

- a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoffs III, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 µm und
- b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch Polymerisation von
 - b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Kondensationsprodukts V aus
 - α) mindestens einer Verbindung VI, die in der Lage ist mit einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure oder einem Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu reagieren, und
 - β) mindestens 1 Mol pro Mol der Verbindung VI einer Carbonsäure oder Sulfonsäure VII, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon und
 - b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette, wobei der Gewichtsanteil des Gemisches lia an der Mischung Ia 1 bis 100 Gew.-% beträgt,

[0007] D. h. das beschriebene System besteht aus einer Kombination von einem Feststoff mit einem Polymerisat sowie weiteren Zusätzen.

[0008] Auch DE 100 41 630 A1 beschreibt einen Festelektrolyt-Separator für eine Hochtemperaturzelle, der nach Zugabe von Bindemittel gesintert wird.

[0009] DE 199 14 272 A1 beschreibt einen Separator auf Basis von Keramik mit Keramikfasern und Polyolefinen.

[0010] DE 100 41 629 A1 beschreibt einen Separator auf Basis von Aluminiumoxid, mit anderen Oxiden wie Na-, Li-, und/oder Mg-Oxid und einem thermoplastischen Bindemittel.

[0011] WO 01/82403 A1 beschreibt die Herstellung eines Polymerelektrolyt-Separators auf Basis von Copolymeren von Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen mit Füllstoffen durch Extrusion. In allen bekannten Fällen werden Kombinationen von keramischen Massen mit polymeren Bindemitteln verwendet; wobei die Polymeren z.T. vorgefertigt als mikroporöse Membranen (Lit. 1) vorliegen.

Aufgabenstellung

[0012] Wesentliches Ziel dieser Erfindung ist es mit dem Polymerfreien Separator ein einfacheres Verfahren, im Hinblick auf einen kontinuierlichen Prozess, mit geringeren Energie- und Prozesskosten sowie umweltschonenden Bedingungen vorzustellen und parallel dazu die Sicherheitsbedingungen zu verbessern (vgl. Lit. 3 Lithium Ion Batteries edit. M. Wakihara, O. Yamamoto, Wiley VCH Verlag, New York, 1998, p. 83, 4.3 Safety) und zwar im Hinblick auf Überladung, Kurzschluss sowie "Nail Penetration test".

[0013] Nach der Erfindung wird Magnesiumoxid mit einer Körnung von 5–40 µm mit Alkali- und/oder Erdalkalioxiden, -carbonaten, -phosphaten und/oder -boraten vermischt, wobei 50–80 Gew.-% dieser Mischung Magnesiumoxid ist.

[0014] Das Mischen erfolgt unter Schutzgas bei Temperaturen von 0 bis 100°C, bei 40–100 Umdrehungen/min in einem Rührwerk (Dissolver) (entspr. Lit. 2, p. 229–231, Basis of Coating Technology, edit. A. Goldschmidt, H.I. Streitberger, Vincentz Network, Hannover, 2003) unter Zusatz von aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethoxyethan (DME), Alkylcarbonate wie Diethylcarbonat (DEC), Diisopropylcarbonat (DPC), Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC) oder Perfluorbutylmethylether (Methoxynonafluorbutan MFB), Perfluorbutylethylether (Ethoxynonafluorbutan EFB) und Li-Salzen wie LiPF₆, Liorganoborate (LOB), Litrifluormethansulfonat (LiTFMS).

[0015] Typische Mischungen sind z.B.

	MgO*	MgCO ₃	EC	PC	DPC	LiPF ₆	LOB	LiTFMS
I	80	20	20	20	20	10	-	-
II	80	20LiBorat	20	20	20	10	-	-
III	80	20Liphosphat	20	20	20	10	-	-
IV	80	20Lioxid	20	20	20	10	-	-
V	75	25MgCO ₃	20	20	20	10	-	-
VI	60	40MgCO ₃	20	20	20	10	-	-
VII	80	20MgCO ₃	20	20	20	-	10	-
VIII	80	20MgCO ₃	20	20	20	-	-	10
IX	80	20MgCO ₃	20EFB	20	20	10	-	-
X	80	20MgCO ₃	20MFB	20	20	10	-	-
XI	80	20MgCO ₃	30	30	30	10	-	-
XII	80	20MgCO ₃	20	30	30	10	-	-

*) Mengenangaben in Gewichtsteilen

[0016] In allen Fällen I–XII liegen nach dem Vermischen streichfähige Pasten mit Viskositäten von SI Einheiten $5 \cdot 10^2$ – $8 \cdot 10^3$ Pas vor.

[0017] Die Viskositätsbestimmung erfolgt nach Höppler „fallingball or rollingball“ Lit. 2, p. 287.

[0018] Die erfindungsgemäßen Mischungen werden nach ihrer Herstellung im Mischer kontinuierlich ausgebracht und dienen zur Beschichtung von Anoden- und Kathodenfolien.

[0019] Unter Anoden (Kathoden)-folien werden Lamine verstanden, bei denen z.B. auf eine Anoden-Ableiterfolie (Kupferfolie) vorzugsweise ohne Primer ein- oder beidseitig (Oberseite/Unterseite) Anodenmasse, d.h. eine Mischung aus Li-interkalierbarem natürlichem oder synthetischem Graphit mit Fluortherpolymeren (z.B. Dyneon 220[®], 3M Comp.) als Bindemittel durch Extrusion aufgetragen wurde.

[0020] Analog: eine Kathodenfolie besteht aus einer Kathodenableiterfolie (Aluminiumfolie) ein- oder beidsei-

tig mit Primer beschichtet, auf die durch Extrusion ein Li-interkalierbares Schwermetalloxid (LiCoOxid, LiNiOxid) oder ein Li-interkalierbares Fe-phosphat mit Fluorterpolymeren Bindemittel aufgetragen wurde.

[0021] Die jeweiligen Ableiterfolien sind 6–12 µm stark. Die Primerschicht ist 1 bis 5 µm stark und besteht aus aufgedampftem Kohlenstoff oder aus Mischungen Ruß (Graphit) mit Polymerbinder z.B. Dyneon 220D®, wobei der Ruß (Graphit) Anteil im Primer 30–50 Gew.-% beträgt.

[0022] Die Anoden (Kathodenschichten) sind 20–40 µm stark. Der Anteil des Li-interkalierbaren Graphits beträgt 80–90 Gew.-% in der Anodenmasse.

[0023] Der Anteil der Li-interkalierbaren Schwermetallverbindung beträgt 85–92 Gew.-% in der Kathodenmasse.

[0024] Das Aufbringen der erfindungsgemäßen keramischen Schicht erfolgt durch Aufstreichen und zwar in Dicken von 20 bis 40 µm.

[0025] In WO 03/088 376 A2 (PCT/EP03/03933) wird ein Verfahren beschrieben zum Herstellen von Lithium-Polymer-Zellen aus mindestens einer als Folienband vorgefertigten Anoden- und Kathodenmasse.

[0026] Hierbei wird der Separator gemischt, extrudiert und als Folie in einer Dicke von 6–10 µm eingebracht, (vgl. Seite 11/12) anschließend mit Elektrolyt beaufschlagt.

[0027] Wesentlich für diese Erfindung ist jedoch, dass völlige Fehlen von Polymerbindern in den Separatormassen.

[0028] Bei Separatormischungen entspr. I–XIX (Seite 4) werden keine Rißbildungen oder Versprödungen beobachtet. In allen Fällen lag eine homogene Separatormasse vor, selbst beim Wickeln – eines Trilaminates bestehend aus Anode, Kathode mit dem erfindungsgemäßen Durchmesser. Außerdem wurden Sicherheitsprobleme wie sie in EP 0750796, p. 3, beschrieben werden, durch Verwenden des erfindungsgemäßen Separators nicht beobachtet. Einzelheiten über Zusammensetzung und Herstellung werden in den Beispielen mitgeteilt.

Ausführungsbeispiel

Beispiel: (Mengenangaben in Gewichtsteilen)

Beispiele 1–12

[0029] Entsprechend der folgenden Tabelle I wurden Separatormischungen hergestellt

Nr.	MgO	MgCO ₃ od. ä.	EC	PC	DPC	LiPF ₆	LOB	LiTFMS
1	80	20	20	20	20	10	-	-
2	80	20 LiBorat	20	20	20	10	-	-
3	80	20 Liphosphat	20	20	20	10	-	-
4	80	20 Lioxid	20	20	20	10	-	-
5	75	25 MgCO ₃	20	20	20	10	-	-
6	60	40 MgCO ₃	20	20	20	10	-	-
7	80	20 MgCO ₃	20	20	20	-	10	-
8	80	20 MgCO ₃	20	20	20	-	-	10
9	80	20 MgCO ₃	20 EFB	20	20	10	-	-
10	80	20 MgCO ₃	20 MFB	20	20	10	-	-
11	80	20 MgCO ₃	30	30	30	10	-	-
12	80	20 MgCO ₃	20	20	30	10	-	-
13	Zement 80	20 MgCO ₃	20 EFB	20	20	-	10	-
14	Zement 70	20 MgCO ₃	20	20	20	-	10	-
15	Zement 60	40 MgCO ₃	20 EFB	20	20	-	10	-
16	Zement 50	50 MgCO ₃	20 EFB	20	20	-	10	-
17	Zement 50	50 MgCO ₃	20	20	20	-	10	-
18	Liborat 50	50 MgCO ₃	20 EFB	20	20	-	-	10
19	Liborat	50 MgCO ₃	20	20	20	-	-	10

[0030] Die verwendeten anorganischen Komponenten wurden vor dem Einsatz bei Temperaturen von 50–80°C im Vakuum entgast.

EC = Ethylencarbonat
 PC = Propylencarbonat
 DPC = Diisopropylcarbonat
 MFB = Methoxynonafluorbutan
 EFB = Ethoxynonafluorbutan
 LiPF₆ = Li hexafluorophosphat
 LOB = Li organo(oxalato)-borat
 LiTEMS = Li trifluoromethansulfonat

[0031] Die in der Tabelle 1 angegebenen Komponenten Nr. 1–19 wurden jeweils bei Raumtemperatur unter Reinst N₂ (getrocknet, H₂O Anteil < 5 ppm) in einem Voith-Mischer 60 Minuten innig vermischt und die entstandene Paste mittels einer Breitschlitzdüse als 20–25 µm dicke Beschichtung kontinuierlich auf die beschichtete Seite einer Elektrode (Anode oder Kathode) aufgebracht; anschließend mit der anderen Elektrode abgedeckt, wobei die Beschichtungsseite auf die Separatorfolie gelegt wurde, hierdurch war zwischen die Elektroden die Separatormasse gebracht.

[0032] Durch anschließendes Laminieren und Wickeln lag ein Trilaminat vor, das nach den branchenüblichen Techniken eingehaust, gepolt und formiert wurde.

[0033] Als Anode diente MCMB® (OsakaGas) 91%, mit 7% Terpolymer Dyneon 220® (3M Comp.) sowie 2% Lioxalatoborat, beschichtet auf eine 12 µm starke ungeprimierte Folie, die Schichtdicke der Anodenmasse betrug 22–26 µm.

[0034] Als Kathode diente LiNi_xCo_{1-x}O₂ (H.C. Starck) 89% mit 7% Terpolymer Dyneon 220®, 2% Lioxalatoborat und 2% Fe₃O₄, beschichtet auf einer mit Dyneon THV 220 D/Ruß geprimierten Al-Folie, deren Dicke betrug

25–30 µm.

[0035] Anode und Kathode mit der Separatorzwischenlage wurden wie beschrieben zu einer Wickelzelle geformt.

[0036] Batterien und zum Vergleich mit einer Batterie gemäß dem Vergleichsbeispiel wurden folgende Parameter gewählt.

Kapazität: 6 Ah (Batterietestgerät der Firma Digatron (Aachen))

Obere Abschaltspannung: 4,2 V

Untere Abschaltspannung: 3,0 V

Maximalstrom: 6 A (entspr. 1 C Rate)

Cyclentest: Be- und Entladung wird mit einer 1 C Rate so lange durchgeführt, bis die Endkapazität 80% erreicht ist. Die Zahl der Zyklen bis zum Erreichen von 80% sind die „erreichten Cyclen“.

Pulstest: 30-Sekunden-Takt mit 20 C Belastung

[0037] Die Kapazität beträgt 32–34 mA/cm² und die Belastbarkeit bei 4 C bei einem Fading < 1,5%.

[0038] Nail-Penetration Test (NP-Test).

[0039] Sämtliche Batterien mit den Separatoren 1–19 bestehen den NP-Test.

Vergleichsbatterie:

[0040] Anode und Kathode entsprechen den Beispielen 1–19 jedoch wurde als Separator Celgard 3025® mit 40% Perforation und einer Dicke von 12 µm eingesetzt.

[0041] Diese Zelle zeigte ein Fading (bei 80%) von ca. 3–4%.

[0042] Der NP-Test wurde nicht bestanden, es erfolgte ein Kurzschluß.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Lithium-Polymer-Zellen aus mindestens einer vorgefertigten Anodenfolie und einer Kathodenfolie und einer separierenden dazwischenliegenden keramischen Zwischenphase (Separator), **dadurch gekennzeichnet**, dass die Anode und Kathode sowie der Separator kontinuierlich und getrennt einer gekapselten Prozessoreinheit zugeführt werden,

die zusammengeführte Anode mit dem Separator und der Kathode zu einem Zellenverbund laminiert werden, dieser Zellenverbund in einer zellenäquaten Form eingehaust, elektrisch kontaktiert, verschweißt sowie mit zugeführtem Verpackungsmaterial versehen wird, und die fertige Lithium-Polymer-Zelle aus der Prozessoreinheit ausgetragen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode und die Kathode mit dem Separator in der Prozessoreinheit über eine Walzen- und Wickelkombination zusammengeführt und zu einem Rundwickel-Zellenverbund gewickelt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Rundwickel-Zellenverbund bei 50–100°C und unter Druck hergestellt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in der Prozessoreinheit unter trockenem Inertgas, vorzugsweise Argon, durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode bzw. die Kathode als Ableiter-Folien, Netzen oder Carbonfasern, Kupfer für die Anode und Aluminium für die Kathode enthält und zwar vorzugsweise geprimert für die Aluminiumfolie des Kathodenableiters.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator zu 50–80 Gew.-% aus Magnesiumoxid mit Partikelgrößen von 5–40 µm besteht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator neben MgOxid, noch Alkali-

und/oder Erdalkali-oxide, -carbonate, -phosphate, -borate enthält in Mengen von 1–30 Gew.-%.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator als Elektrolyt aprotisches Lösungsmittel wie Alkyl-, Ethylen-, Propylen-, Diethyl- oder Dipropylcarbonaten für sich oder im Gemisch mit Leitsalzen wie LiPF_6 , Liorganoboraten oder LiTrifluorsulfonate oder Derivate enthält und zwar als 0.5 bis 1 M Lösungen in Mengen von 10–35 Gew.-%.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator bei einer Temperatur zwischen 0 bis 100°C in einem Mischgerät hergestellt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator einen Elektrolyt enthält, der LiOrganoborate oder LiPF_6 als Leitsalze und Perfluoralkylether als Lösungsmittel enthält.

11. Separator für Lithium-Polymer-Zellen, dadurch gekennzeichnet, dass keramische Massen bestehend aus 50–80 Gew.-% Magnesiumoxid mit Partikelgrößen von 5–40 μm als separierende Phase zwischen Anode und Kathode eingesetzt werden,
die noch Alkali- und/oder Erdalkali-oxide, -carbonate, -phosphate, -borate in Mengen von 1–30 Gew.-% und als Elektrolyt aprotische Lösungsmittel wie Alkyl-, Ethylen-, Propylen-, Diethyl- oder Dipropylcarbonaten für sich oder im Gemisch mit Leitsalzen wie LiPF_6 , Liorganoboraten oder Li-Trifluorsulfonate oder Derivate enthalten und zwar als 0.5 bis 1 M Lösungen in Mengen von 10–35 Gew.-%.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen