

(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
6. September 2013 (06.09.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/127737 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
B01D 71/00 (2006.01) *H01G 4/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/053709

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Februar 2013 (25.02.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12157032 27. Februar 2012 (27.02.2012) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen
(DE). **CARL FREUDENBERG KG** [DE/DE];
Höhnerweg 2-4, 69469 Weinheim (DE).

(72) Erfinder: **GRONWALD, Oliver**; Wittelsbacher Allee 37-
39, 60316 Frankfurt (DE). **LEITNER, Klaus**; Danziger
Platz 3, 67059 Ludwigshafen (DE). **JANSSEN, Nicole**;
Am Hildegardisberg 5a, 55234 Bernmersheim (DE).
WEBER, Christoph J.; Kirchstrasse 24, 69514
Laudenbach (DE). **ROTH, Michael**; Jakob-Dieterich-
Strasse 24, 55118 Mainz (DE). **HAUBER, Gunter**;
Goethestrasse 50, 69221 Dossenheim (DE). **FALUSI,**
Sandra; Marburger Strasse 10, 68305 Mannheim (DE).
GEIGER, Sigrid; Bergstr. 4, 69488 Birkenau (DE).
BERG, Margitta; Hauptstrasse 65, 69488 Birkenau (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen
(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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, 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,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: SEPARATORS FOR ELECTROCHEMICAL CELLS CONTAINING POLYMER PARTICLES

(54) Bezeichnung : SEPARATOREN FÜR ELEKTROCHEMISCHE ZELLEN ENTHALTEND POLYMERPARTIKEL

(57) Abstract: The present invention relates to separators for electrochemical cells, comprising (A) at least one layer, containing (a) crosslinked polyvinylpyrrolidone in the form of particles, (b) at least one binder, and (c) possibly a base body, wherein the mass ratio of the crosslinked polyvinylpyrrolidone in the form of particles (a) to the sum of the mass of the binders (b) in the layer (A) has a value in the range of from 99.0:0.1 to 50:50. Furthermore, the present invention relates to the use of separators according to the invention and apparatuses, in particular electrochemical cells, containing separators according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Separatoren für elektrochemische Zellen, umfassend (A) mindestens eine Schicht, enthaltend (a) vernetztes Polyvinylpyrrolidon in Form von Partikeln, (b) mindestens ein Bindemittel, und (c) gegebenenfalls einen Grundkörper, wobei das Massenverhältnis des vernetzten Polyvinylpyrrolidons in Form von Partikeln (a) zur Summe der Masse der Bindemittel (b) in der Schicht (A) einen Wert im Bereich von 99,9 : 0,1 bis 50 : 50 aufweist. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßen Separatoren, sowie Vorrichtungen, insbesondere elektrochemische Zellen, enthaltend erfindungsgemäße Separatoren.



WO 2013/127737 A1

Separatoren für elektrochemische Zellen enthaltend Polymerpartikel

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Separatoren für elektrochemische Zellen, umfassend

(A) mindestens eine Schicht, enthaltend

(a) vernetztes Polyvinylpyrrolidon in Form von Partikeln,

(b) mindestens ein Bindemittel, und

10 (c) gegebenenfalls einen Grundkörper,

wobei das Massenverhältnis des vernetzten Polyvinylpyrrolidons in Form von Partikeln (a) zur Summe der Masse der Bindemittel (b) in der Schicht (A) einen Wert im Bereich von 99,9 : 0,1 bis 50 : 50 aufweist.

15 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßen Separatoren, sowie Vorrichtungen, insbesondere elektrochemische Zellen, enthaltend erfindungsgemäße Separatoren.

20 Energie zu speichern, ist schon seit langer Zeit ein Gegenstand wachsenden Interesses. Elektrochemische Zellen, beispielsweise Batterien oder Akkumulatoren, können zur Speicherung von elektrischer Energie dienen. Besonderes Interesse genießen seit neuerer Zeit die sogenannten Lithium-Ionen-Batterien. Sie sind in einigen technischen Aspekten den herkömmlichen Batterien überlegen. So kann man mit ihnen Spannungen erzeugen, die mit Batterien auf der Grundlage
25 von wässrigen Elektrolyten nicht zugänglich sind.

In elektrochemischen Zellen werden die positiv und negativ geladenen Elektrodenmassen zur Vermeidung einer internen Entladung mechanisch durch nicht elektrisch leitende Schichten, sogenannte Separatoren, voneinander getrennt. Durch ihre poröse Struktur ermöglichen diese
30 Separatoren den Transport ionischer Ladungen als Grundvoraussetzung für die laufende Stromentnahme während des Batteriebetriebes. Grundlegende Anforderungen an Separatoren bestehen in der chemischen und elektrochemischen Stabilität gegenüber den aktiven Elektrodenmassen sowie dem Elektrolyt. Zudem muss eine hohe mechanische Belastbarkeit gegenüber den während des Batteriezellherstellungsprozesses auftretenden Zugkräften gegeben
35 sein. Auf struktureller Ebene ist eine hohe Porosität zur Absorption des Elektrolyten zur Gewährleistung einer hohen Ionenleitfähigkeit erforderlich. Gleichzeitig müssen Porengröße und die Struktur der Kanäle das Wachstum von Metallendriten zur Vermeidung eines Kurzschlusses effektiv unterdrücken, so wie in Journal Power Sources 2007, 164, 351-364 beschrieben.

40 Separatoren als mikroporöse Schichten bestehen häufig entweder aus einer Polymermembran oder einem Vliesstoff.

Derzeit werde üblicherweise Polymermembranen basierend auf Polyethylen und Polypropylen als Separatoren in elektrochemischen Zellen eingesetzt, wobei diese Membranen eine mangelnde Beständigkeit bei erhöhten Temperaturen von 130 bis 150 °C zeigen.

- 5 Eine Alternative zu den häufig eingesetzten Polyolefinseparatoren sind Separatoren auf Basis von Vliesstoffen, die mit keramischen Partikeln gefüllt und zusätzlich mit einem anorganischen Bindemittel aus Oxiden der Elemente Silizium, Aluminium und/oder Zirkon fixiert sind, wie in DE10255122 A1, DE10238941 A1, DE10208280 A1, DE10208277 A1 und WO 2005/038959 A1 beschrieben. Die mit keramischen Partikeln gefüllten Vliese weisen jedoch erhöhte Flächen-
10 gewichte und größere Dicken im Vergleich zu den ungefüllten Vliesen auf.

- WO 2009/033627 offenbart eine Lage, die als Separator für Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden kann. Sie umfasst ein Vlies sowie in das Vlies eingelagerte Partikel, die aus organischen Polymeren und gegebenenfalls zum Teil aus anorganischem Material bestehen. Durch
15 derartige Separatoren sollen Kurzschlüsse, die durch Metall dendriten verursacht werden, vermieden werden. In WO 2009/033627 sind jedoch keine Langzeit-Zyklisierungs-Experimente offenbart.

- WO 2009/103537 offenbart eine Lage mit einem Grundkörper, der Poren aufweist, wobei die
20 Lage weiterhin einen Binder aufweist, der vernetzt ist. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Grundkörper zumindest teilweise mit Partikeln befüllt. Die offenbarten Lagen können als Separatoren in Batterien eingesetzt werden. In WO 2009/103537 werden jedoch keine elektrochemischen Zellen mit den beschriebenen Lagen hergestellt und untersucht.

- 25 WO 2010/118822 offenbart einen unsymmetrischen Batterieseparator, der eine Kathodenseite und eine Anodenseite aufweist, die sich hinsichtlich ihrer jeweiligen Materialkonsistenz unterscheiden.

- Die aus der Literatur bekannten Separatoren weisen im Hinblick auf eine oder mehrere der für
30 die Separatoren gewünschten Eigenschaften wie geringe Dicke, niedriges Flächengewicht, gute mechanische Stabilität während der Verarbeitung, z. B. hohe Flexibilität oder geringer Abrieb, oder im Batteriebetrieb gegenüber Metall dendritenwachstum, gute Temperaturbeständigkeit, geringes Schrumpfverhalten, hohe Porosität, gute Ionenleitfähigkeit sowie gute Benetzbarkeit mit den Elektrolytflüssigkeiten, noch Defizite auf. Letztendlich sind einige der Defizite der Sepa-
35 ratoren für eine verringerte Lebensdauer der sie enthaltenden elektrochemischen Zellen verantwortlich. Weiterhin müssen Separatoren prinzipiell gegenüber den Kathodenmaterialien, den Anodenmaterialien und den Elektrolyten nicht nur mechanisch sondern auch chemisch stabil sein.

- 40 Es bestand also die Aufgabe, einen kostengünstigen Separator für eine langlebige elektrochemische Zelle bereit zu stellen, der gegenüber einer oder mehrerer Eigenschaften eines bekannten Separators Vorteile aufweist, insbesondere einen Separator, der bei geringer Dicke eine hohe Porosität, geringen Schrumpf und hohe Temperaturstabilität zeigt und in elektrochemi

schen Zellen mit hoher Leistungs- und Energiedichte über einen weiten Temperaturbereich bei hohen Sicherheitsanforderungen einsetzbar ist.

Diese Aufgabe wird durch einen eingangs definierten Separator für eine elektrochemische Zelle gelöst, welcher

- (A) mindestens eine Schicht, enthaltend
- (a) vernetztes Polyvinylpyrrolidon in Form von Partikeln,
 - (b) mindestens ein Bindemittel, und
 - (c) gegebenenfalls einen Grundkörper,

umfasst, wobei das Massenverhältnis des vernetzten Polyvinylpyrrolidons in Form von Partikeln (a) zur Summe der Masse der Bindemittel (b) in der Schicht (A) einen Wert im Bereich von 99,9 : 0,1 bis 50 : 50 aufweist.

Der Separator, der für eine elektrochemische Zelle, insbesondere eine wiederaufladbare elektrochemische Zelle geeignet ist, umfasst mindestens eine Schicht, kurz auch Schicht (A) genannt, die (a) vernetztes Polyvinylpyrrolidon in Form von Partikeln, kurz auch Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) oder Partikel (a) genannt, (b) mindestens ein Bindemittel, kurz auch Bindemittel (b) genannt, und (c) gegebenenfalls einen Grundkörper, kurz auch Grundkörper (c) genannt enthält, wobei das Massenverhältnis des vernetzten Polyvinylpyrrolidons in Form von Partikeln (a) zur Summe der Masse der Bindemittel (b) in der Schicht (A) einen Wert im Bereich von 99,9 : 0,1 bis 50 : 50, bevorzugt im Bereich von 99 : 1 bis 80 : 20, besonders bevorzugt im Bereich von 98 : 2 bis 90 : 10, insbesondere im Bereich von 97 : 3 bis 93 : 7 aufweist.

Vernetztes Polyvinylpyrrolidon in Form von Partikeln ist prinzipiell bekannt. Vernetztes Polyvinylpyrrolidon, welches auch als Crospovidon bezeichnet wird, ist ein in Wasser unlösliches, jedoch quellbares Polymer von Vinylpyrrolidon, das beispielsweise in einer sogenannten Popcorn-Polymerisation, wie beispielsweise in US 3,933,766 oder WO 2007/071580, Seite 2, Zeile 21 bis Seite 5, Zeile 33 beschrieben, hergestellt werden kann. Das vernetzte Polyvinylpyrrolidon besteht üblicherweise zu mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt zu mehr als 90 Gew.-%, insbesondere mehr als 96 Gew.-% aus dem Monomer Vinylpyrrolidon. Entweder durch das Herstellungsverfahren selbst oder durch Zerkleinerung der bei der Herstellung von vernetztem Polyvinylpyrrolidon anfallenden Polymerpartikel und geeigneten Sichtungsverfahren können Pulver aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon mit verschiedenen durchschnittlichen Partikelgrößen in einem weiten Bereich hergestellt werden. Für Pharmaanwendungen, beispielsweise als Tablettensprengmittel sind kommerziell Produkttypen mit unterschiedlichen Bereichen der mittleren Teilchengröße beispielsweise unter dem Produktnamen Kollidon® der BASF SE erhältlich. Das vernetzte Polyvinylpyrrolidon in Form von Partikeln (a) weist in Schicht (A) vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,01 bis 50 µm, bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 10 µm, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 5 µm auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der erfindungsgemäße Separator für eine elektrochemische Zelle dadurch gekennzeichnet, dass das in Schicht (A) enthaltene vernetzte Polyvinylpyrrolidon in Form von Partikeln (a) eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 5 µm aufweist.

5

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte mittels Laserbeugungstechnologie in Pulverform nach DIN ISO 13320-1 mit einem Mastersizer der Firma Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Deutschland. Als maßgeblicher Wert für die mittlere Teilchengröße dient der sogenannte d90-Wert. Der d90-Wert der volumengewichteten Verteilung ist diejenige Partikelgröße, für die gilt, dass 90% des Partikelvolumens von Partikeln kleiner oder gleich dem d90-Wert sind.

10

Die Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) können je nach Herstellungsprozess unterschiedlich geformt sein. Prinzipiell sind regulär geformte Partikel, beispielsweise kugelförmige, oder irregulär geformte Partikel denkbar. Irregulär geformte Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon können beispielsweise durch die oben beschriebene Popcorn-Polymerisation erhalten werden. Bei den im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt irregulär geformten Partikeln handelt es sich um vielflächige Körper, die sowohl nach außen gewölbte als auch nach innen gewölbte Außenflächenanteile aufweisen. Zur Verdeutlichung des Aussehens der

eine irreguläre Form aufweisenden Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) wird auf die Abbildungen aus V. Buehler, "Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals", S. 130, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2005 verwiesen.

15

20

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der erfindungsgemäße Separator für eine elektrochemische Zelle dadurch gekennzeichnet, dass die in Schicht (A) enthaltenden Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) eine irreguläre Form aufweisen.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der erfindungsgemäße Separator für eine elektrochemische Zelle dadurch gekennzeichnet, dass das in Schicht (A) enthaltene vernetzte Polyvinylpyrrolidon in Form von Partikeln (a) eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 5 µm aufweist und die Partikel eine irreguläre Form aufweisen.

30

Der Gewichtsanteil des vernetzten Polyvinylpyrrolidons in Form von Partikeln (a) an der Gesamtmasse der Schicht (A) kann bis zu 99,9 Gew.-% betragen. Bevorzugt beträgt der Gewichtsanteil des vernetzten Polyvinylpyrrolidons in Form von Partikeln (a) an der Gesamtmasse der Schicht (C) mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Gewichtsanteil von 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 60 Gew.-%.

35

Schicht (A) des erfindungsgemäßen Separators für eine elektrochemische Zelle enthält mindestens ein Bindemittel (b), beispielsweise ein oder mehrere organische Polymere. Geeignete Bindemittel sind beispielsweise organischen (Co)polymeren, wie beispielsweise in WO 2009/033627 auf Seite 8, Zeile 7 bis Seite 12, Zeile 11 aufgeführt. Die Verwendung eines Bin-

40

demittels aus organischen Polymeren erlaubt es, einen Separator mit ausreichender mechanischer Flexibilität herzustellen.

Geeignete (Co)polymere, also Homopolymere oder Copolymere, kann man beispielsweise wählen aus durch anionische, katalytische oder radikalische (Co)polymerisation erhältlichen (Co)polymeren, insbesondere aus Polyethylen, Polyacrylnitril, Polybutadien, Polystyrol, und Copolymeren von mindestens zwei Comonomeren, gewählt aus Ethylen, Propylen, Styrol, (Meth)acrylnitril und 1,3-Butadien, insbesondere Styrol-Butadien-Copolymere. Außerdem ist Polypropylen geeignet. Weiterhin sind Polyisopren und Polyacrylate geeignet. Besonders bevorzugt ist Polyacrylnitril.

Unter Polyacrylnitril werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht nur Polyacrylnitril-Homopolymere verstanden, sondern auch Copolymere von Acrylnitril mit 1,3-Butadien oder Styrol. Bevorzugt sind Polyacrylnitril-Homopolymere.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter Polyethylen nicht nur Homo-Polyethylen verstanden, sondern auch Copolymere des Ethylens, die mindestens 50 mol-% Ethylen einpolymerisiert enthalten und bis zu 50 mol-% von mindestens einem weiteren Comonomer, beispielsweise α -Olefine wie Propylen, Butylen (1-Buten), 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Penten, weiterhin Isobuten, Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, weiterhin (Meth)acrylsäure, Vinylacetat, Vinylpropionat, C_1 - C_{10} -Alkylester der (Meth)acrylsäure, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, weiterhin Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid. Bei Polyethylen kann es sich um HDPE oder um LDPE handeln.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter Polypropylen nicht nur Homo-Polypropylen verstanden, sondern auch Copolymere des Propylens, die mindestens 50 mol-% Propylen einpolymerisiert enthalten und bis zu 50 mol-% von mindestens einem weiteren Comonomer, beispielsweise Ethylen und α -Olefine wie Butylen, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen und 1-Penten. Bei Polypropylen handelt es sich vorzugsweise um isotaktisches oder um im Wesentlichen isotaktisches Polypropylen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polystyrol nicht nur Homopolymere des Styrols verstanden, sondern auch Copolymere mit Acrylnitril, 1,3-Butadien, (Meth)acrylsäure, C_1 - C_{10} -Alkylester der (Meth)acrylsäure, Divinylbenzol, insbesondere 1,3-Divinylbenzol, 1,2-Diphenylethylen und α -Methylstyrol.

Ein anderes bevorzugtes Bindemittel ist Polybutadien.

Andere geeignete Bindemittel sind gewählt aus Polyethylenoxid (PEO), Cellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Polyimiden und Polyvinylalkohol.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Bindemittel aus solchen (Co)polymeren, die ein mittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 50.000 bis 1.000.000 g/mol, bevorzugt bis 500.000 g/mol aufweisen.

- 5 Bei Bindemitteln kann es sich um vernetzte oder unvernetzte (Co)polymere handeln.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Bindemittel aus halogenierten (Co)polymeren, insbesondere aus fluorierten (Co)polymeren. Dabei werden unter halogenierten bzw. fluorierten (Co)polymeren solche (Co)polymere verstanden, die mindestens
10 ein (Co)monomer einpolymerisiert enthalten, das mindestens ein Halogenatom bzw. mindestens ein Fluoratom pro Molekül aufweist, bevorzugt mindestens zwei Halogenatome bzw. mindestens zwei Fluoratome pro Molekül.

Beispiele sind Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid
15 (PVdF), Tetrafluoroethylen-Hexafluorpropylen-Copolymere, Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymere (PVdF-HFP), Vinylidenfluorid-Tetrafluorethylen-Copolymere, Perfluoralkylvinylether-Copolymere, Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymere, Vinylidenfluorid-Chlortrifluorethylen-Copolymere und Ethylen-Chlorfluorethylen-Copolymere.

20 Geeignete Bindemittel sind insbesondere Polyvinylalkohol, wasserlösliches Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Butadien-Kautschuk, Polyacrylnitril, Carboxymethylcellulose und fluorhaltigen (Co)polymeren, insbesondere Styrol-Butadien-Kautschuk.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der erfindungsgemäße Separator für eine elektrochemische Zelle dadurch gekennzeichnet, dass das in Schicht (A) enthaltene Bindemittel (b) ausgewählt ist aus der Gruppe der Polymere bestehend aus Polyvinylalkohol, wasserlösliches Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Butadien-Kautschuk, Polyacrylnitril, Carboxymethylcellulose und fluorhaltigen (Co)polymeren, insbesondere wasserlösliches Polyvinylpyrrolidon und Styrol-Butadien-Kautschuk.
25

30 Schicht (A) zeichnet sich weiterhin dadurch aus, dass das Massenverhältnis des vernetzten Polyvinylpyrrolidons in Form von Partikeln (a) zur Summe der Masse der Bindemittel (b) in der Schicht (A) einen Wert im Bereich von 99,9 : 0,1 bis 50 : 50, bevorzugt im Bereich von 99 : 1 bis 80 : 20, besonders bevorzugt im Bereich von 98 : 2 bis 90 : 10, insbesondere im Bereich von
35 97 : 3 bis 93 : 7 aufweist.

Schicht (A) kann neben dem vernetzten Polyvinylpyrrolidon in Form von Partikeln (a) und dem mindestens einen Bindemittel (b) als weiteren Bestandteil einen Grundkörper aufweisen, beispielsweise einen aus Fasern bestehenden Grundkörper (c), wie ein Stoffgewebe, einen Filz, ein Vlies, ein Papier oder eine Matte, insbesondere ein Vlies, wobei der Grundkörper (c) für
40 eine verbesserte Stabilität von Schicht (A) sorgt, ohne deren notwendige Porosität und Ionen-durchlässigkeit zu beeinträchtigen. Alternativ oder zusätzlich kann Schicht (A) als Grundkörper auch mindestens eine poröse Kunststoffschicht enthalten, beispielsweise eine Polyolefinmemb-

- ran, insbesondere eine Polyethylen- oder eine Polypropylenmembran. Polyolefinmembranen können wiederum aus einer oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Poröse Polyolefinmembranen oder auch Vliese selbst können wie eingangs erläutert allein die Funktion eines Separators erfüllen. Prinzipiell kann Schicht (A) zusätzlich auch anorganische Partikel enthalten, wie beispielsweise in WO 2009/033627, Seite 18, Zeilen 4 bis 8 genannt. Bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Separator weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% anorganischer Partikel bezogen auf die Gesamtmasse des Separators. Weiterhin kann Schicht (A) prinzipiell auch Partikel aus weiteren organischen Polymeren enthalten, wie beispielsweise in WO 2009/033627, Seite 12, Zeile 23 bis Seite 17, Zeile 18 genannt. Bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Separator neben den Partikeln aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) weniger als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% Partikel aus weiteren organischen Polymeren bezogen auf die Gesamtmasse der in Schicht (A) vorhandenen Partikel.
- 15 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der erfindungsgemäße Separator für eine elektrochemische Zelle dadurch gekennzeichnet, dass Schicht (A) weiterhin einen aus Fasern bestehenden Grundkörper (c) umfasst, insbesondere dass Schicht (A) weiterhin einen Grundkörper (c) aus Vliesstoff umfasst.
- 20 Der Grundkörper (c) aus Vliesstoff kann aus anorganischen oder organischen Materialien, bevorzugt organischen Materialien hergestellt werden.

Beispiele für organische Vliese sind Polyester-Vliese, insbesondere Polyethylenterephthalat-Vliese (PET-Vliese), Polybutylenterephthalat-Vliese (PBT-Vliese), Polyimid-Vliese, Polyethylen- und Polypropylen-Vliese, PVdF-Vliese und PTFE-Vliese.

Beispiele für anorganische Vliese sind Glasfaservliese und Keramikfaservliese.

- 30 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der erfindungsgemäße Separator für eine elektrochemische Zelle dadurch gekennzeichnet, dass der Grundkörper (c) aus Fasern besteht und erste durch die Fasern gebildete Poren aufweist, wobei der Grundkörper (c) zumindest teilweise mit Partikeln aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) befüllt ist und wobei die Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) die ersten Poren zumindest teilweise ausfüllen und mit Partikeln aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) befüllte Bereiche ausbilden, wobei die
- 35 Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) in den befüllten Bereichen zweite Poren ausbilden, wobei der mittlere Durchmesser der Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) größer als die mittlere Porengröße der Mehrzahl der zweiten Poren ist.

- 40 In WO 2009/033514, Seite 5, Zeile 16 bis Seite 6, Zeile 12 wird der Aufbau einer Schicht, die ein Vlies und Partikel, insbesondere kugelförmige Partikel, umfasst, näher erläutert. Die Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a), die eine irreguläre Form aufweisen, können die Poren in dem Grundkörper (c) aus Vliesstoff unter Ausbildung einer hohen Porosität ausfüllen sowie

gleichzeitig eine labyrinthartige Porenstruktur schaffen, die die Ausbildung von schädlichen Metall dendriten nicht zulässt und einen Kurzschluss der Batterie wirksam verhindert

In Abhängigkeit vom Herstellverfahren können die Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) in dem Grundkörper (c) gleichmäßig oder auch in unterschiedlichen Mengen auf- oder eingebracht werden. Bevorzugt werden die Partikel (a) so aufgebracht, dass sie im Grundkörper (c) flächig homogen verteilt sind. Die Vorteile einer solchen Anordnung wird in WO 2009/033514, Seite 7, Zeile 4 bis 12 näher erläutert.

- 10 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der erfindungsgemäße Separator für eine elektrochemische Zelle dadurch gekennzeichnet, dass die in Schicht (A) enthaltenen Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) im Grundkörper (c) flächig homogen verteilt sind.
- 15 Der Grundkörper (c) kann auch eine Beschichtung aus den Partikeln (a) aufweisen. Eine Beschichtung bewirkt ebenfalls vorteilhaft die Unterdrückung von Kurzschlüssen in elektrochemischen Zellen. Der Grenzbereich zwischen Beschichtung und Grundkörper (c) ist zwangsläufig zumindest teilweise mit Partikeln gefüllt.
- 20 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der erfindungsgemäße Separator für eine elektrochemische Zelle dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der befüllten Bereiche als Beschichtung des Grundkörpers (c) mit den Partikeln aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) ausgebildet ist.
- 25 In der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt ein Grundkörper (c) aus Vliesstoff verwendet, wobei die Fasern, aus denen der Vliesstoff hergestellt wird, vorzugsweise aus mindestens einem, insbesondere einem organischen Polymer gefertigt sind, das aus der Gruppe Polybutylen-terephthalat, Polyethylenterephthalat, Polyacrylnitril, Polyvinylidenfluorid, Polyetheretherketon, Polyethylennaphtalat, Polysulfon, Polyimid, Polyester, Polypropylen, Polyoxymethylen, Polyamid und Polyvinylpyrrolidon ausgewählt ist.
- 30

Bevorzugt sind insbesondere Vliesstoffe, deren Fasern zu mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 95 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 98 Gew.-% aus Polyethylenterephthalat bestehen.

- 35 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der erfindungsgemäße Separator für eine elektrochemische Zelle dadurch gekennzeichnet, dass der Grundkörper (c) ein Vliesstoff ist, dessen Fasern aus mindestens einem organischen Polymer hergestellt sind, das aus der Gruppe Polybutylen-terephthalat, Polyethylenterephthalat, Polyacrylnitril, Polyvinylidenfluorid, Polyetheretherketon, Polyethylennaphtalat, Polysulfon, Polyimid, Polyester, Polypropylen, Polyoxymethylen, Polyamid und Polyvinylpyrrolidon ausgewählt ist. Besonders bevorzugt sind Vliese aus Polyestern, wie die Polyethylenterephthalat oder Polybutylen-terephthalat, insbesondere Polyethylenterephthalat.
- 40

Die mittlere Länge der Fasern des Vliesstoffs könnte deren mittleren Durchmesser um mindestens das zweifache, vorzugsweise ein Vielfaches übersteigen. Durch diese konkrete Ausgestaltung kann ein besonders reißfester Vliesstoff gefertigt werden, da die Fasern miteinander verschlungen werden können.

Mindestens 90% der Fasern des Vliesstoffs könnten einen mittleren Durchmesser von höchstens 12 µm aufweisen. Diese konkrete Ausgestaltung erlaubt den Aufbau einer Lage mit relativ geringen Porengrößen der ersten Poren. Eine noch feinere Porosität kann dadurch erzielt werden, dass mindestens 40% der Fasern des Vliesstoffs einen mittleren Durchmesser von höchstens 8 µm aufweisen.

Schicht (A) und insbesondere der Separator insgesamt weisen bevorzugt eine Dicke von höchstens 100 µm auf. Eine Schicht bzw. ein Separator dieser Dicke lässt sich noch problemlos aufwickeln und erlaubt einen sehr sicheren Batteriebetrieb. Besonders bevorzugt könnte die Dicke höchstens 25 µm betragen. Eine Schicht bzw. Separator mit einer solchen Dicke erlaubt den Bau von sehr kompakten Batterien oder auch Kondensatoren. In weiteren Ausführungsformen ist die Dicke mindestens 3, 5 oder 10 µm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 100 oder zwischen 10 und 60 µm, insbesondere im Bereich von 9 bis 50 µm.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der erfindungsgemäße Separator für eine elektrochemische Zelle dadurch gekennzeichnet, dass Schicht (A) eine mittlere Dicke im Bereich von 9 bis 50 µm aufweist.

Der erfindungsgemäße Separator, insbesondere der einen Grundkörper (c) aus Vliesstoff enthaltende Separator, könnte eine Porosität von mindestens 25 % aufweisen. Ein Separator dieser Porosität unterdrückt aufgrund seiner Materialdicke besonders effektiv die Ausbildung von Kurzschlüssen. Bevorzugt könnte der Separator eine Porosität von mindestens 35 % aufweisen. Durch einen Separator dieser Porosität kann eine Batterie mit hoher Leistungsdichte erzeugt werden. Der hier beschriebene, Vliesstoff enthaltende Separator zeigt bei hoher Porosität dennoch sehr kleine zweite Poren, so dass sich keine dendritartigen Durchwachungen von einer Seite zur anderen Seite des Separators ausbilden können. Vor diesem Hintergrund ist denkbar, dass die zweiten Poren ein labyrinthisches Gefüge ausbilden, in dem sich keine dendritartigen Durchwachungen von einer Seite zur anderen Seite des Separators ausbilden können. In einer weiteren Ausführungsform liegt die Porosität zwischen 25 und 70, insbesondere zwischen 35 und 60%.

Der erfindungsgemäße Separator, insbesondere der einen Grundkörper (c) aus Vliesstoff enthaltende Separator, könnte Porengrößen von höchstens 3 µm aufweisen. Die Auswahl dieser Porengröße hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Besonders bevorzugt könnten die Porengrößen höchstens 1 µm betragen. Ein solcher Separator vermeidet besonders vorteilhaft Kurzschlüsse durch Metallendritenwachstum, durch Abrieb

aus Elektrodenpartikeln und durch unmittelbaren Kontakt der Elektroden bei Druckbeaufschlagung.

Der erfindungsgemäße Separator, insbesondere der einen Grundkörper (c) aus Vliesstoff enthaltende Separator, könnte eine Höchstzugkraft in Längsrichtung von mindestens 15 Newton/5 cm zeigen. Ein Separator dieser Festigkeit lässt sich besonders problemlos auf die Elektroden einer Batterie aufwickeln, ohne zu zerreißen.

Das Flächengewicht des erfindungsgemäßen Separators könnte zwischen 10 und 60, insbesondere zwischen 15 und 50 g/m² liegen.

Ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Separators, insbesondere des einen Grundkörper (c) aus Vliesstoff enthaltenden Separators, wird beispielsweise in WO 2009/033627 Seite 21, Zeile 20 bis Seite 23, Zeile 12 näher beschrieben. Dabei werden im Falle der vorliegenden Erfindung die nicht näher spezifizierten Partikel (3) durch Partikeln aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a), wie vorangehend beschrieben, ersetzt, während die übrigen Komponenten wie beschrieben eingesetzt werden können. Die Beschichtungs- und Nachbehandlungsverfahren, insbesondere das in WO 2009/033627 hervorgehobene Kalandrierverfahren, können wie dort beschrieben durchgeführt werden. Durch eine Kalandrierung kann der erfindungsgemäße Separator mechanisch verfestigt werden. Die Kalandrierung bewirkt eine Reduzierung der Oberflächenrauigkeit. Die an der Oberfläche des Vliesstoffs vorhandenen Partikel (a) zeigen nach der Kalandrierung Abplattungen.

Der erfindungsgemäße Separator eignet sich besonders für den Bau langlebiger elektrochemischer Zellen mit hoher Leistungs- und Energiedichte. Er zeigt bei geringer Dicke und geringem Flächengewicht gute mechanische Eigenschaften und weist eine hohe Porosität und gute Ionenleitfähigkeit auf.

Der vorangehend beschriebene erfindungsgemäße Separator für eine elektrochemische Zelle kann in Batterien, insbesondere wieder aufladbaren Batterien, oder auch in Kondensatoren eingesetzt werden, um dort insbesondere wirksam Kurzschlüsse zu verhindern.

Der erfindungsgemäße Separator kann aber auch in Brennstoffzellen als Gasdiffusionsschicht oder Membran Verwendung finden, da er gute Benetzungseigenschaften zeigt und Flüssigkeiten transportieren kann.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung des vorangehend beschriebenen erfindungsgemäßen Separators als Separator in Brennstoffzellen, Batterien oder Kondensatoren, oder als Gasdiffusionsschicht oder als Membran.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch eine Brennstoffzelle, eine Batterie oder ein Kondensator, enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Separator, wie vorangehend beschrieben.

Besonders bevorzugt ist eine elektrochemische Zelle, enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Separator, wie vorangehend beschrieben, sowie

(B) mindestens eine Kathode, und

5 (C) mindestens eine Anode.

Bei der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle, insbesondere einer wieder aufladbaren elektrochemischen Zelle, handelt es sich vorzugsweise um eine solche, in der der Ladungs-transport innerhalb der Zelle maßgeblich durch Lithiumkationen bewerkstelligt wird.

10 Bezüglich geeigneter Kathodenmaterialien, geeigneter Anodenmaterialien, geeigneter Elektrolyte und möglicher Anordnungen wird auf den einschlägigen Stand der Technik verwiesen, z. B. auf entsprechende Monographien und Nachschlagewerke: z. B. Wakihara et al. (Herausgeber): Lithiumion Batteries, 1. Auflage, Wiley VCH, Weinheim, 1998; David Linden: Handbook of Batteries (McGraw-Hill Handbooks). 3. Auflage. McGraw-Hill Professional, New York 2008; J. O. Besenhard: Handbook of Battery Materials. Wiley-VCH, 1998.

Als Kathoden (B) kommen insbesondere solche Kathoden in Betracht, bei denen das Kathodenmaterial Lithium-Übergangsmetalloxid, z. B. Lithium-Cobaltoxid, Lithium-Nickeloxid, 20 Lithium-Cobalt-Nickel-Oxid, Lithium-Manganoxid (Spinell), Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid, Lithium-Nickel-Cobalt-Manganoxid oder Lithium-Vanadiumoxid, oder ein Lithium-Übergangsmetallphosphat wie Lithium-Eisenphosphat enthält. Will man als Kathodenmaterialien jedoch solche einsetzen, die Schwefel oder Polysulfidbrücken enthaltende Polymere enthalten, muss man dafür Sorge tragen, dass die Anode mit Li^0 aufgeladen wird, bevor eine solche elektrochemische Zelle entladen und wieder aufgeladen werden kann.

Die erfindungsgemäßen Separatoren eignen sich besonders für solche elektrochemischen Zellen, in denen die Kathode (B) mindestens eine Lithiumionen-haltige Übergangsmetallverbindung, wie beispielsweise die dem Fachmann in der Lithiumionenbatterie-Technologie bekannten Übergangsmetallverbindungen LiCoO_2 , LiFePO_4 oder Lithiummangan-Spinell enthält.

Die Kathode (B) enthält bevorzugt als Lithiumionen-haltige Übergangsmetallverbindung ein Lithiumionen-haltiges Übergangsmetalloxid, das als Übergangsmetall Mangan enthält.

35 Unter Lithiumionen-haltigen Übergangsmetalloxiden, die als Übergangsmetall Mangan enthalten, werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht nur solche Oxide verstanden, die mindestens ein Übergangsmetall in kationischer Form aufweisen, sondern auch solche, die mindestens zwei Übergangsmetalloxide in kationischer Form aufweisen. Außerdem werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch solche Verbindungen unter dem Begriff „Lithiumionen-haltige Übergangsmetalloxide“ mit umfasst, die – neben Lithium – mindestens ein Metall in kationischer Form mit umfassen, das kein Übergangsmetall ist, beispielsweise Aluminium oder Calcium.

Mangan kann in einer bevorzugten Ausführungsform in der Kathode (B) in der formalen Oxidationsstufe +4 vorkommen. Besonders bevorzugt kommt Mangan in Kathode (B) in einer formalen Oxidationsstufe im Bereich von +3,5 bis +4 vor.

- 5 Viele Elemente sind ubiquitär. In gewissen sehr kleinen Anteilen sind beispielsweise Natrium, Kalium und Chlorid in praktisch allen anorganischen Materialien nachzuweisen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Anteile von weniger als 0,1 Gew.-% von Kationen oder Anionen vernachlässigt. Ein Lithiumionen-haltiges Übergangsmetallmischoxid, welches weniger als 0,1 Gew.-% Natrium enthält, gilt im Rahmen der vorliegenden Erfindung also als Natrium-frei. Dem-
- 10 entsprechend gilt ein Lithiumionen-haltiges Übergangsmetallmischoxid, das weniger als 0,1 Gew.-% Sulfationen enthält, im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Sulfat-frei.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Lithiumionen-haltigem Übergangsmetalloxid um ein Übergangsmetallmischoxid, das neben Mangan mindestens ein

15 weiteres Übergangsmetall enthält.

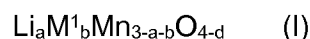
In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Lithiumionen-haltige Übergangsmetallverbindung aus Mangan-haltigen Lithium-Eisenphosphaten und bevorzugt aus Mangan-haltigen Spinellen und Mangan-haltigen Übergangsmetalloxiden mit Schichtstruktur,

20 insbesondere Mangan-haltigen Übergangsmetallmischoxiden mit Schichtstruktur.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Lithiumionen-haltige Übergangsmetallverbindung aus solchen Verbindungen, die einen überstöchiometrischen Anteil an Lithium aufweisen.

25

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Mangan-haltige Spinelle aus solchen der allgemeinen Formel (I)



30 wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

$0,9 \leq a \leq 1,3$, bevorzugt $0,95 \leq a \leq 1,15$,

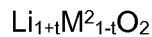
35 $0 \leq b \leq 0,6$, beispielsweise 0,0 oder 0,5,
wobei für den Fall, dass man $\text{M}^1 = \text{Ni}$ wählt, bevorzugt gilt: $0,4 \leq b \leq 0,55$,

$-0,1 \leq d \leq 0,4$, bevorzugt $0 \leq d \leq 0,1$,

40 M^1 wird gewählt aus einem oder mehreren Elementen, gewählt aus Al, Mg, Ca, Na, B, Mo, W und Übergangsmetallen der ersten Periode des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt ist M^1 gewählt aus Ni, Co, Cr, Zn, Al und ganz besonders bevorzugt ist M^1 Ni.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Mangan-haltige Spinelle aus solchen der Formel $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-d}$ und LiMn_2O_4 .

5 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Mangan-haltige Übergangsmetalloxide mit Schichtstruktur aus solchen der Formel (II)



wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

10

$$0 \leq t \leq 0,3 \text{ und}$$

M^2 gewählt aus Al, Mg, B, Mo, W, Na, Ca und Übergangsmetallen der ersten Periode des Periodensystems der Elemente, wobei das oder mindestens ein Übergangsmetall Mangan ist.

15

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind mindestens 30 mol-% von M^2 gewählt aus Mangan, bevorzugt mindestens 35 mol-%, bezogen auf gesamten Gehalt an M^2 .

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist M^2 gewählt aus Kombinationen von Ni, Co und Mn, die keine weiteren Elemente in signifikanten Mengen enthalten.

In einer anderen Ausführungsform ist M^2 gewählt aus Kombinationen von Ni, Co und Mn, die mindestens ein weiteres Element in signifikanten Mengen enthalten, beispielsweise im Bereich von 1 bis 10 mol-% Al, Ca oder Na.

25

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Mangan-haltige Übergangsmetalloxide mit Schichtstruktur aus solchen, in denen M^2 gewählt ist aus $\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}$, $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}$, $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}$ und $\text{Ni}_{0,45}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,45}$.

30 In einer Ausführungsform liegt Lithium-haltiges Übergangsmetalloxid in Form von Primärpartikeln vor, die zu sphärischen Sekundärpartikeln agglomeriert sind, wobei der mittlere Partikeldurchmesser (D50) der Primärpartikel im Bereich von 50 nm bis 2 μm und der mittlere Partikeldurchmesser (D50) der Sekundärpartikel im Bereich von 2 μm bis 50 μm liegt.

35 Kathode (B) kann einen oder weitere Bestandteile enthalten. Beispielsweise kann Kathode (B) Kohlenstoff in leitfähiger Modifikation enthalten, beispielsweise aus Graphit, Ruß, Kohlenstoffnanoröhren, Graphen oder Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Stoffen gewählt.

40 Weiterhin kann Kathode (B) einen oder mehrere Binder, auch Bindemittel genannt, enthalten, beispielsweise ein oder mehrere organische Polymere. Geeignete Bindemittel können beispielsweise aus solchen Bindemitteln ausgewählt werden, die im Zusammenhang mit dem Bindemittel (b) für den erfindungsgemäßen Separator beschrieben werden.

Besonders geeignete Bindemittel für die Kathode (B) sind insbesondere Polyvinylalkohol und halogenierte (Co)polymere, beispielsweise Polyvinylchlorid oder Polyvinylidenchlorid, insbesondere fluorierte (Co)polymere wie Polyvinylfluorid und insbesondere Polyvinylidenfluorid und Polytetrafluorethylen.

Weiterhin kann Kathode (B) weitere an sich übliche Bestandteile aufweisen, beispielsweise einen Stromableiter, der in Form eines Metalldrahts, Metallgitters, Metallnetzes, Streckmetalls, Metallblechs oder einer Metallfolie ausgestaltet sein kann. Als Metallfolien sind insbesondere Aluminiumfolien geeignet.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Kathode (B) eine Dicke im Bereich von 25 bis 200 μm , vorzugweise von 30 bis 100 μm auf, bezogen auf die Dicke ohne Stromableiter.

Die erfindungsgemäße elektrochemische Zelle enthält neben dem erfindungsgemäßen Separator und der Kathode (B) weiterhin mindestens eine Anode (C).

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man Anode (C) aus Anoden aus Kohlenstoff, Anoden, die Sn oder Si enthalten, und Anoden, die Lithiumtitanat der Formel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit x gleich einem Zahlenwert von > 0 bis 3 enthalten, wählen. Anoden aus Kohlenstoff kann man beispielsweise wählen aus Hart-Carbon, Soft Carbon, Graphen, Graphit und insbesondere Graphit, interkaliertem Graphit und Gemischen von zwei oder mehr der vorstehend genannten Kohlenstoffen. Anoden, die Sn oder Si enthalten, kann man beispielsweise wählen aus nanopartikulärem Si- bzw. Sn-Pulver, Si- bzw. Sn-Fasern, Kohlenstoff-Si- bzw. Kohlenstoff-Sn-Verbundwerkstoffen und Si-Metall- bzw. Sn-Metall-Legierungen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die erfindungsgemäße elektrochemische Zelle dadurch gekennzeichnet, dass Anode (C) gewählt wird aus Anoden aus Kohlenstoff, Anoden, die Sn oder Si enthalten, und Anoden, die Lithiumtitanat der Formel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit x gleich einem Zahlenwert von > 0 bis 3, enthalten.

Anode (C) kann ein oder mehrere Bindemittel aufweisen. Dabei kann man als Bindemittel ein oder mehrere der vorstehend genannten Bindemittel (b) wählen, die im Rahmen der Beschreibung des erfindungsgemäßen Separators genannt werden.

Weiterhin kann Anode (C) weitere an sich übliche Bestandteile aufweisen, beispielsweise einen Stromableiter, der in Form eines Metalldrahts, Metallgitters, Metallnetzes, Streckmetalls, oder einer Metallfolie oder eines Metallblechs ausgestaltet sein kann. Als Metallfolien sind insbesondere Kupferfolien geeignet.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Anode (C) eine Dicke im Bereich von 15 bis 200 μm , vorzugsweise von 30 bis 100 μm auf, bezogen auf die Dicke ohne Stromableiter.

- 5 Erfindungsgemäße elektrochemische Zellen können weiterhin an sich übliche Bestandteile aufweisen, beispielsweise Leitsalz, nicht-wässriges Lösungsmittel, weiterhin Kabelverbindungen und Gehäuse.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße elektrochemische Zellen mindestens ein nicht-wässriges Lösungsmittel, das bei Zimmertemperatur flüssig oder fest sein kann, vorzugsweise bei Zimmertemperatur flüssig ist, und das bevorzugt gewählt wird aus Polymeren, cyclischen oder nicht-cyclischen Ethern, cyclischen oder nicht-cyclischen Acetalen, cyclischen oder nicht cyclischen organischen Carbonaten und ionischen Flüssigkeiten (englisch ionic liquids).

15 Beispiele für geeignete Polymere sind insbesondere Polyalkylenglykole, bevorzugt Poly- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkylenglykole und insbesondere Polyethylenglykole. Dabei können Polyethylenglykole bis zu 20 mol-% ein oder mehrere $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylenglykole einpolymerisiert enthalten. Vorzugsweise handelt es sich bei Polyalkylenglykolen um zweifach mit Methyl oder Ethyl verkappte Polyalkylenglykole.

Das Molekulargewicht M_w von geeigneten Polyalkylenglykolen und insbesondere von geeigneten Polyethylenglykolen kann mindestens 400 g/mol betragen.

- 25 Das Molekulargewicht M_w von geeigneten Polyalkylenglykolen und insbesondere von geeigneten Polyethylenglykolen kann bis zu 5.000.000 g/mol betragen, bevorzugt bis zu 2.000.000 g/mol betragen

30 Beispiele für geeignete nicht-cyclische Ether sind beispielsweise Diisopropylether, Di-n-Butylether, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, bevorzugt ist 1,2-Dimethoxyethan.

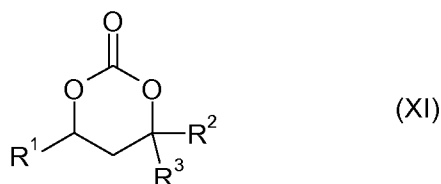
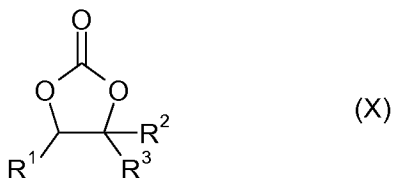
Beispiele für geeignete cyclische Ether sind Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan.

35 Beispiele für geeignete nicht-cyclische Acetale sind beispielsweise Dimethoxymethan, Diethoxymethan, 1,1-Dimethoxyethan und 1,1-Diethoxyethan.

Beispiele für geeignete cyclische Acetale sind 1,3-Dioxan und insbesondere 1,3-Dioxolan.

40 Beispiele für geeignete nicht-cyclische organische Carbonate sind Dimethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat und Diethylcarbonat.

Beispiele für geeignete cyclische organische Carbonate sind Verbindungen der allgemeinen Formeln (X) und (XI)



bei denen R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können und gewählt aus Wasserstoff und C_1 - C_4 -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, wobei vorzugsweise R^2 und R^3 nicht beide tert.-Butyl sind.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen ist R^1 Methyl und R^2 und R^3 sind jeweils Wasserstoff, oder R^1 , R^2 und R^3 sind jeweils gleich Wasserstoff.

Ein anderes bevorzugtes cyclisches organisches Carbonat ist Vinylencarbonat, Formel (XII).



Vorzugsweise setzt man das oder die Lösungsmittel im so genannten wasserfreien Zustand ein, d.h. mit einem Wassergehalt im Bereich von 1 ppm bis 0,1 Gew.-%, bestimmbar beispielsweise durch Karl-Fischer-Titration.

Erfindungsgemäße elektrochemische Zellen enthalten weiterhin mindestens ein Leitsalz. Geeignete Leitsalze sind insbesondere Lithiumsalze. Beispiele für geeignete Lithiumsalze sind $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiC(C_nF_{2n+1}SO_2)_3$, Lithiumimide wie $LiN(C_nF_{2n+1}SO_2)_2$, wobei n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20 ist, $LiN(SO_2F)_2$, Li_2SiF_6 , $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, und Salze der allgemeinen Formel $(C_nF_{2n+1}SO_2)_mXLi$, wobei m wie folgt definiert ist:

$m = 1$, wenn X gewählt wird aus Sauerstoff und Schwefel,
 $m = 2$, wenn X gewählt wird aus Stickstoff und Phosphor, und
 $m = 3$, wenn X gewählt wird aus Kohlenstoff und Silizium.

Bevorzugte Leitsalze sind gewählt aus $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, und besonders bevorzugt sind $LiPF_6$ und $LiN(CF_3SO_2)_2$.

Erfindungsgemäße elektrochemische Zellen enthalten weiterhin ein Gehäuse, das beliebige Form haben kann, beispielsweise quaderförmig oder die Form eines Zylinders. In einer anderen

Ausführungsform haben erfindungsgemäße elektrochemische Zellen die Form eines Prismas. In einer Variante wird als Gehäuse eine als Beutel ausgearbeitete Metall-Kunststoff-Verbundfolie eingesetzt.

- 5 Erfindungsgemäße elektrochemische Zellen liefern eine hohe Spannung von bis zu ca. 4,8 V und zeichnen sich durch eine hohe Energiedichte und gute Stabilität aus. Insbesondere zeichnen sich erfindungsgemäße elektrochemische Zellen durch einen nur sehr geringen Kapazitätsverlust bei wiederholtem Zyklieren aus.
- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen elektrochemischen Zellen in Lithium-Ionen-Batterien. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Lithium-Ionen-Batterien, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße elektrochemische Zelle. Erfindungsgemäße elektrochemische Zellen lassen sich in erfindungsgemäßen Lithium-Ionen-Batterien miteinander kombinieren, beispielsweise in Reihenschaltung oder in Parallelschaltung. Reihenschaltung ist bevorzugt.
- 15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen elektrochemischen Zellen wie vorangehend beschrieben in Automobilen, mit Elektromotor betriebenen Zweirädern, Flugzeugen, Schiffen oder stationären Energiespeichern.

- 20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung von erfindungsgemäßen Lithium-Ionen-Batterien in Geräten, insbesondere in mobilen Geräten. Beispiele für mobile Geräte sind Fahrzeuge, beispielsweise Automobile, Zweiräder, Flugzeuge oder Wasserfahrzeuge wie Boote oder Schiffe. Andere Beispiele für mobile Geräte sind solche, die man selber bewegt, beispielsweise Computer, insbesondere Laptops, Telefone oder elektrische Handwerkszeuge, beispielsweise aus dem Bereich des Bauens, insbesondere Bohrmaschinen, Akkubohrschrauber oder Akku-Tacker.
- 25

- 30 Die Verwendung von erfindungsgemäßen Lithium-Ionen-Batterien, die erfindungsgemäßen Separator enthalten, in Geräten bietet den Vorteil einer längeren Laufzeit vor dem Nachladen, einen geringeren Kapazitätsverlust bei längerer Laufzeit sowie ein vermindertes Risiko einer durch Kurzschluss verursachten Selbstentladung und Zerstörung der Zelle. Wollte man mit elektrochemischen Zellen mit geringerer Energiedichte eine gleiche Laufzeit verwirklichen, so müsste man ein höheres Gewicht für elektrochemische Zellen in Kauf nehmen.

- 35 Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

- 40 Angaben in Prozent beziehen sich jeweils auf Gew.-%, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben.

Messmethoden:

In den Ausführungsbeispielen wurden die folgenden Messmethoden verwendet:

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte mittels Laserbeugungstechnologie in Pulverform mit einem Mastersizer der Firma Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Deutschland.

Die mittlere Porengröße wurde nach ASTM E 1294 (Prüfverfahren für die Merkmale der Porengröße von Membranfiltern unter Verwendung eines automatischen Flüssigkeits-Porositätsmessgerätes) bestimmt.

Für die Bestimmung des Flächengewichtes wurden jeweils 3 100x100 mm große Proben ausgestanzt, die Proben gewogen und der Messwert mit 100 multipliziert.

Die Dicken wurden mit einem Präzisions-Dickenmessgerät Modell 2000 U/ Elektrik gemessen. Die Messfläche betrug 2 cm², der Messdruck 1000 cN/cm².

Die Porosität wurde aus der Dicke, dem Gewicht und den Dichten der verwendeten Materialien berechnet.

Für die Bestimmung des Schrumpfes wurden 100x100 mm große Muster ausgestanzt und 10 Minuten bei 160 °C in einem Labdryer der Fa. Mathis gelagert. Im Anschluss wurde der Schrumpf der Muster bestimmt.

Die through-plane Luftdurchlässigkeitsprüfung der Batterieseparatoren wurde nach der Gurley-Methode (ISO 5636/5) bestimmt.

I. Herstellung von vernetzten Polyvinylpyrrolidon-Partikeln

Vernetzte und mikronisierte Polyvinylpyrrolidon-Partikel (Kollidon® CL-M von BASF SE) wurden mit einem Abweiserad-Windsichter AFG auf Partikelgrößen von weniger als 5 µm gesichtet (x10 = 1,23 µm, x50 = 2,57 µm, x90 = 4,94 µm).

II. Herstellung von Separatoren

II.1 Herstellung eines erfindungsgemäßen Separators (S.1)

Zu 180 Teilen einer 30% wässrigen Dispersion der vernetzten PVP Partikeln (D 90 = 4,94 µm) aus Beispiel I. wurden 70 Teile einer 0,5 % wässrigen Lösung von Polyvinylpyrrolidon (Luvitec K90 von BASF SE) gegeben und für 30 Minuten gerührt. Daraufhin wurden ebenfalls unter Rühren 5 Teile einer 50% Styrol-Butadien-Rubber-Dispersion (durchschnittl. Partikelgröße: 190 nm; Glasübergangstemperatur: - 10 °C) hinzugefügt. Die Dispersion wurde 2 Stunden gerührt und mindestens 24 Stunden auf Stabilität getestet. Die Viskosität der erhaltenen Dispersion betrug 70 cP und hatte einen pH-Wert von 7,4.

Beschichtung

Ein 15 cm breiter PET-Vliesstoff (Dicke: 20 μm , Flächengewicht: 10,6 g/m²) wurde mittels eines Walzenbeschichtungsverfahrens mit obiger Dispersion kontinuierlich beschichtet und bei 120°C getrocknet.

Es wurde ein imprägnierter Vliesstoff (S.1) mit einem Flächengewicht von 18,6 g/m² und einer Dicke von 31 μm erhalten. Gurleyzahl: 26 sek / 50 ml Luft.

S.1 zeigte folgende Schrumpfeigenschaften:

1 h bei 160° C: 1,32 %

II.2 Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Separators (V-S.2)

Zu 200 Teilen einer 60% PTFE Dispersion (Dyneon TF 5032R, Fa. 3M, mittlere Partikelgröße 160 nm) wurden unter ständigem Rühren 50 Teile einer 1% CMC (Carboxymethylcellulose) Lösung gegeben. Daraufhin wurden 13,3 Teile einer 50% SBR (Styrolbutadienrubber) Dispersion und 50 Teile deionisiertes Wasser, ebenfalls unter Rühren, hinzugefügt. Die Dispersion wurde 2 Stunden gerührt und mindestens 24 Stunden auf Stabilität getestet. Die Viskosität der erhaltenen Dispersion betrug 200 cP bei einem pH-Wert von 9,5.

Beschichtung

Ein PET-Vliesstoff (Dicke: 19 μm , Flächengewicht: 11 g/m²) wurde mittels eines Walzenbeschichtungsverfahrens mit obiger Dispersion kontinuierlich beschichtet und mit Infrarotstrahlern frei schwebend getrocknet.

Es wurde ein imprägnierter Vliesstoff mit einem Flächengewicht von 59 g/m² und einer Dicke von 42 μm erhalten. Die berechnete Porosität betrug 35%.

II.3 Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Separators (V-S.3)

Zu 322 Teilen einer 1% CMC (Carboxymethylcellulose) Lösung wurden 1470 Teile einer 65% Aluminiumoxiddispersion (Al₂O₃) (mittlere Partikelgröße 0,59 μm) gegeben und für 30 Minuten gerührt. Daraufhin wurden 100 Teile einer 50% NBR Dispersion (mittlere Partikelgröße 0,2 μm), ebenfalls unter Rühren, hinzugefügt. Die Dispersion wurde 2 Stunden gerührt und mindestens 24 Stunden auf Stabilität getestet. Die Viskosität der erhaltenen Dispersion betrug 110 cP und hatte einen pH-Wert von 9,6.

Beschichtung

Ein 15 cm breiter PET-Vliesstoff (Dicke: 19 μm , Flächengewicht: 11 g/m²) wurde mittels eines Walzenbeschichtungsverfahrens mit obiger Dispersion kontinuierlich beschichtet und bei 120°C getrocknet.

Es wurde ein imprägnierter Vliesstoff mit einem Flächengewicht von 32,6 g/m² und einer Dicke von 29 μm erhalten. Die mittlere Porengröße betrug 0,22 μm und die berechnete Porosität 60%.

Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten von erfindungsgemäßen Separatoren mit nicht erfindungsgemäßen Separatoren. Die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit L erfolgt gemäß: $L = (d / A \cdot R)$, wobei R der Widerstand einer Einzellage in $[\Omega]$, d die Gesamtdicke der Membran in $[\text{cm}]$ und A die Elektrodenfläche in $[\text{cm}^2]$ ist.

5

10

Separator	Spez. Leitfähigkeit [mS/cm]		
	1 Lage	3 Lagen	5 Lagen
S.1	0,0004253	0,000435	0,000445
V-S.2	0,000049	0,000049	0,000043
V-S.3	0,000060	0,000064	0,000063

15 Zusammenstellung weiterer Eigenschaften von erfindungsgemäßen Separatoren mit nicht erfindungsgemäßen Separatoren

20

25

30

Separator	S.1	V-S.2	V-S.3
Dicke / $[\mu\text{m}]$	31	42	29
Flächengewicht / $[\text{g}/\text{m}^2]$	19	59	33
mittlere. Porengröße / $[\mu\text{m}]$	0,2	0,4	0,2
max. Porengröße / $[\mu\text{m}]$	-	-	-
theor. Porosität / $[\%]$	45	ca. 35	ca. 60
Gurley / $[\text{s} / 50 \text{ cm}^3]$	26	165	380
Höchstzugkraft $[\text{N} / 5 \text{ cm}]$	30	36	38
Schrumpf bei 160°C , 1 h / $[\%]$	1,3	2	< 1
Abrieb	nein	nein	nein
Nageldurchstoßtest / $[\text{N}]$	720	540	730

III. Testen der Separatoren in elektrochemischen Zellen

35

40

Für die elektrochemische Charakterisierung der in Beispiel II. hergestellten Separatoren S.1 und V-S.2 baute man elektrochemische Zellen, sogenannte single layer Pouchzellen. Pouchzellen sind elektrochemische Zellen, die dem Fachmann bekannt sind. Diese enthalten jeweils eine Kombination aus positiver und negativer Elektrode, getrennt durch einen mit Elektrolyt getränkten Separator, wobei diese Kombination mit einer Metall-Polymer Komposit Folie laminiert ist. Dazu wurden neben den in II. hergestellten Separatoren jeweils Kathoden der Dimension $5 \times 5 \text{ cm}$ und Anoden der Dimension $5,6 \times 5,6 \text{ cm}$ bestehend aus folgende Komponenten eingesetzt:

Anode: Graphitbasierte Anode auf Kupferfolienableiter (Kapazität 1,7 mAh/cm²);
 Zur Herstellung der Elektroden wurde zunächst eine Suspension aus 91 Gew. %
 Graphitpulver, 6 Gew. % PVDF-Binder und 3 Gew. % Leitruß in N-Ethyl-pyrrolidon
 erzeugt und mittels eines Planetenmischers vermenzt. Die Suspension wurde mit
 einem Labcoater (Fa. Erichsen) auf die Kupferträgerfolie aufgetragen und anschlie-
 ßend bei 120°C im Vakuum über Nacht getrocknet.

Kathode: Nickel-Cobalt-Aluminat Kathode auf Aluminiumableiter (Kapazität 1,4 mAh/cm², Li-
 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$);
 Zur Herstellung der Elektroden wurde zunächst eine Suspension aus 88 Gew. %
 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Pulver, 6 Gew. % PVDF-Binder, 3 Gew. % Leitruß und 3 Gew.
 % Graphit in N-Ethyl-pyrrolidon erzeugt und mittels eines Planetenmischers ver-
 mengt. Die Suspension wurde mit einem Labcoater (Fa. Erichsen) auf die Aluminui-
 umträgerfolie aufgetragen und anschließend bei 120°C im Vakuum über Nacht ge-
 trocknet.

Elektrolyt: 1 M LiPF_6 gelöst in Ethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat im Massenverhältnis
 1:1

Aus dem erfindungsgemäßen Separator S.1 wurde die erfindungsgemäße elektrochemische
 Zelle EZ.1 hergestellt und aus dem Vergleichsseparator V-S.2 wurde die elektrochemische
 Vergleichszelle V-EZ.2 hergestellt.

Die erfindungsgemäße elektrochemische Zelle EZ.1 zeichnete sich im Vergleich zur elektro-
 chemische Vergleichszelle V-EZ.2 durch eine höhere Kapazität von 177 mAh/g gegenüber 159
 mAh/g bei 0,5 C (Tabelle 1) aus. Weiterhin war der Zellwiderstand von V-EZ.2 verglichen mit
 dem Zellwiderstand von EZ.1 um mindestens den Faktor 1,4 höher. Zudem wies die erfin-
 dungsgemäße Zelle EZ.1 deutlich bessere C-Ratenstabilität auf (Tabelle 1). Bei einer Belastung
 von 2 C fiel die Kapazität von V-EZ.2 auf 9 mAh/g verglichen mit 141 mAh/g von EZ.1. Bei 4 C
 zeigte EZ.1 noch 95 mAh/g, während V-EZ.2 keinen Strom mehr lieferte.

Tabelle 1: C-Ratenstabilität von EZ.1 und V-EZ.2

Kapazität	0,5 C	1,0 C	2,0 C	4,0 C
EZ.1	177 mAh/g	159 mAh/g	141 mAh/g	95 mAh/g
V-EZ.2	159 mAh/g	124 mAh/g	9 mAh/g	---

Patentansprüche

1. Separator für eine elektrochemische Zelle, umfassend
 - 5 (A) mindestens eine Schicht, enthaltend
 - (a) vernetztes Polyvinylpyrrolidon in Form von Partikeln,
 - (b) mindestens ein Bindemittel, und
 - (c) gegebenenfalls einen Grundkörper,
- 10 wobei das Massenverhältnis des vernetzten Polyvinylpyrrolidons in Form von Partikeln (a) zur Summe der Masse der Bindemittel (b) in der Schicht (A) einen Wert im Bereich von 99,9 : 0,1 bis 50 : 50 aufweist.
- 15 2. Separator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schicht (A) enthaltene vernetzte Polyvinylpyrrolidon in Form von Partikeln (a) eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 5 µm aufweist.
- 20 3. Separator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schicht (A) enthaltenden Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) eine irreguläre Form aufweisen.
- 25 4. Separator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schicht (A) enthaltene Bindemittel (b) ausgewählt ist aus der Gruppe der Polymere bestehend aus Polyvinylalkohol, wasserlösliches Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Butadien-Kautschuk, Polyacrylnitril, Carboxymethylcellulose und fluorhaltigen (Co)polymeren.
- 30 5. Separator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Schicht (A) weiterhin einen Grundkörper (c) aus Vliesstoff umfasst.
- 35 6. Separator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Grundkörper (c) aus Fasern besteht und erste durch die Fasern gebildete Poren aufweist, wobei der Grundkörper (c) zumindest teilweise mit Partikeln aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) befüllt ist und wobei die Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) die ersten Poren zumindest teilweise ausfüllen und mit Partikeln aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) befüllte Bereiche ausbilden, wobei die Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) in den befüllten Bereichen zweite Poren ausbilden, wobei der mittlere Durchmesser der Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) größer als die mittlere Porengröße der Mehrzahl der zweiten Poren ist.
- 40 7. Separator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schicht (A) enthaltenen Partikel aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) im Grundkörper (c) flächig homogen verteilt sind.

8. Separator nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der befüllten Bereiche als Beschichtung des Grundkörpers (c) mit den Partikeln aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon (a) ausgebildet ist.
- 5 9. Separator nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Grundkörper (c) ein Vliesstoff ist, dessen Fasern aus mindestens einem organischen Polymer hergestellt sind, das aus der Gruppe Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polyacrylnitril, Polyvinylidenfluorid, Polyetheretherketon, Polyethylnaphthalat, Polysulfon, Polyimid, Polyester, Polypropylen, Polyoxymethylen, Polyamid und Polyvinylpyrrolidon
10 ausgewählt ist.
10. Separator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Schicht (A) eine mittlere Dicke im Bereich von 9 bis 50 µm aufweist.
- 15 11. Verwendung eines Separators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Separator in Brennstoffzellen, Batterien oder Kondensatoren, oder als Gasdiffusionsschicht oder als Membran.
12. Brennstoffzelle, Batterie oder Kondensator, enthaltend mindestens einen Separator nach
20 einem der Ansprüche 1 bis 10.
13. Elektrochemische Zelle, enthaltend mindestens einen Separator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 sowie
25 (B) mindestens eine Kathode, und
(C) mindestens eine Anode.
14. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass Anode (C) gewählt wird aus Anoden aus Kohlenstoff, Anoden, die Sn oder Si enthalten, und Anoden,
30 die Lithiumtitanat der Formel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit x gleich einem Zahlenwert von > 0 bis 3, enthalten.
15. Verwendung von elektrochemischen Zellen nach Anspruch 13 oder 14 in Lithium-Ionen-Batterien.
35
16. Lithium-Ionen-Batterie, enthaltend mindestens eine elektrochemische Zelle nach Anspruch 13 oder 14.
17. Verwendung von elektrochemischen Zellen nach Anspruch 13 oder 14 in Automobilen, mit
40 Elektromotor betriebenen Zweirädern, Flugzeugen, Schiffen oder stationären Energiespeichern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/053709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M2/16 B01D71/00
ADD. H01M10/0525 H01G4/00

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 H01G B01D

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	US 2011/081601 A1 (WEBER CHRISTOPH [DE] ET AL) 7 April 2011 (2011-04-07)	1-5,7-17
Y	paragraph [0023] - paragraph [0029]; claim 64 paragraph [0045] paragraph [0047] paragraph [0050] paragraph [0071] - paragraph [0073] paragraph [0137] - paragraph [0140] paragraph [0152] - paragraph [0155] -----	6
Y	US 2010/206804 A1 (WEBER CHRISTOPH [DE] ET AL) 19 August 2010 (2010-08-19) paragraph [0021] - paragraph [0022] paragraph [0068] paragraph [0123] - paragraph [0124] ----- -/-	6



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

3 July 2013

Date of mailing of the international search report

10/07/2013

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

Maxisch, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/053709

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 694 19 376 T2 (X FLOW BV [NL]) 4 November 1999 (1999-11-04) page 7, line 14 - line 25 -----	1-11
A	US 2012/028103 A1 (WEBER CHRISTOPH [DE] ET AL) 2 February 2012 (2012-02-02) paragraph [0026] - paragraph [0044] -----	1-17
A	JP 2010 073537 A (SANYO ELECTRIC CO) 2 April 2010 (2010-04-02) abstract -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/053709

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2011081601	A1	07-04-2011	CN	101946344 A	12-01-2011
			EP	2255401 A1	01-12-2010
			JP	2011517704 A	16-06-2011
			KR	20100119888 A	11-11-2010
			RU	2010138618 A	27-03-2012
			US	2011081601 A1	07-04-2011
			WO	2009103537 A1	27-08-2009

US 2010206804	A1	19-08-2010	AT	518265 T	15-08-2011
			AT	521097 T	15-09-2011
			AT	533198 T	15-11-2011
			CN	101796667 A	04-08-2010
			CN	101960646 A	26-01-2011
			DE	102007042554 A1	12-03-2009
			EP	2034540 A1	11-03-2009
			EP	2186149 A1	19-05-2010
			EP	2235766 A1	06-10-2010
			ES	2368014 T3	11-11-2011
			ES	2368667 T3	21-11-2011
			ES	2374031 T3	13-02-2012
			JP	2010538172 A	09-12-2010
			JP	2010538173 A	09-12-2010
			KR	20100049670 A	12-05-2010
			KR	20100049676 A	12-05-2010
			RU	2010113350 A	20-10-2011
			US	2010196688 A1	05-08-2010
			US	2010206804 A1	19-08-2010
			WO	2009033514 A1	19-03-2009
			WO	2009033627 A1	19-03-2009

DE 69419376	T2	04-11-1999	AT	181851 T	15-07-1999
			CA	2132683 A1	07-04-1995
			DE	69419376 D1	12-08-1999
			DE	69419376 T2	04-11-1999
			DK	0647465 T3	13-12-1999
			EP	0647465 A1	12-04-1995
			ES	2136156 T3	16-11-1999
			JP	3630729 B2	23-03-2005
			JP	H07171359 A	11-07-1995
			NL	9301716 A	01-05-1995
			US	5456843 A	10-10-1995

US 2012028103	A1	02-02-2012	CN	102388484 A	21-03-2012
			DE	102009017542 A1	28-10-2010
			EP	2419947 A1	22-02-2012
			US	2012028103 A1	02-02-2012
			WO	2010118822 A1	21-10-2010

JP 2010073537	A	02-04-2010	NONE		

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01M2/16 B01D71/00
 ADD. H01M10/0525 H01G4/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01M H01G B01D

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	US 2011/081601 A1 (WEBER CHRISTOPH [DE] ET AL) 7. April 2011 (2011-04-07)	1-5,7-17
Y	Absatz [0023] - Absatz [0029]; Anspruch 64 Absatz [0045] Absatz [0047] Absatz [0050] Absatz [0071] - Absatz [0073] Absatz [0137] - Absatz [0140] Absatz [0152] - Absatz [0155] -----	6
Y	US 2010/206804 A1 (WEBER CHRISTOPH [DE] ET AL) 19. August 2010 (2010-08-19) Absatz [0021] - Absatz [0022] Absatz [0068] Absatz [0123] - Absatz [0124] ----- -/-	6

☒ 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

3. Juli 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/07/2013

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

Maxisch, Thomas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 694 19 376 T2 (X FLOW BV [NL]) 4. November 1999 (1999-11-04) Seite 7, Zeile 14 - Zeile 25 -----	1-11
A	US 2012/028103 A1 (WEBER CHRISTOPH [DE] ET AL) 2. Februar 2012 (2012-02-02) Absatz [0026] - Absatz [0044] -----	1-17
A	JP 2010 073537 A (SANYO ELECTRIC CO) 2. April 2010 (2010-04-02) Zusammenfassung -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/053709

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2011081601	A1	07-04-2011	CN	101946344 A	12-01-2011
			EP	2255401 A1	01-12-2010
			JP	2011517704 A	16-06-2011
			KR	20100119888 A	11-11-2010
			RU	2010138618 A	27-03-2012
			US	2011081601 A1	07-04-2011
			WO	2009103537 A1	27-08-2009

US 2010206804	A1	19-08-2010	AT	518265 T	15-08-2011
			AT	521097 T	15-09-2011
			AT	533198 T	15-11-2011
			CN	101796667 A	04-08-2010
			CN	101960646 A	26-01-2011
			DE	102007042554 A1	12-03-2009
			EP	2034540 A1	11-03-2009
			EP	2186149 A1	19-05-2010
			EP	2235766 A1	06-10-2010
			ES	2368014 T3	11-11-2011
			ES	2368667 T3	21-11-2011
			ES	2374031 T3	13-02-2012
			JP	2010538172 A	09-12-2010
			JP	2010538173 A	09-12-2010
			KR	20100049670 A	12-05-2010
			KR	20100049676 A	12-05-2010
			RU	2010113350 A	20-10-2011
			US	2010196688 A1	05-08-2010
			US	2010206804 A1	19-08-2010
			WO	2009033514 A1	19-03-2009
			WO	2009033627 A1	19-03-2009

DE 69419376	T2	04-11-1999	AT	181851 T	15-07-1999
			CA	2132683 A1	07-04-1995
			DE	69419376 D1	12-08-1999
			DE	69419376 T2	04-11-1999
			DK	0647465 T3	13-12-1999
			EP	0647465 A1	12-04-1995
			ES	2136156 T3	16-11-1999
			JP	3630729 B2	23-03-2005
			JP	H07171359 A	11-07-1995
			NL	9301716 A	01-05-1995
			US	5456843 A	10-10-1995

US 2012028103	A1	02-02-2012	CN	102388484 A	21-03-2012
			DE	102009017542 A1	28-10-2010
			EP	2419947 A1	22-02-2012
			US	2012028103 A1	02-02-2012
			WO	2010118822 A1	21-10-2010

JP 2010073537	A	02-04-2010	KEINE		
