



(10) **DE 20 2005 022 139 U1** 2015.10.15

(12)

## Gebrauchsmusterschrift

(21) Aktenzeichen: **20 2005 022 139.2**  
(22) Anmeldetag: **22.12.2005**  
(67) aus Patentanmeldung: **EP 05 82 1931.2**  
(47) Eintragungstag: **04.09.2015**  
(45) Bekanntmachungstag im Patentblatt: **15.10.2015**

(51) Int Cl.: **H01M 2/16 (2006.01)**  
**H01M 10/052 (2010.01)**

(30) Unionspriorität:  
**20040110402 22.12.2004 KR**  
**20040110400 22.12.2004 KR**

(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:  
**BOEHMERT & BOEHMERT Anwaltspartnerschaft  
mbB - Patentanwälte Rechtsanwälte, 28209  
Bremen, DE**

(73) Name und Wohnsitz des Inhabers:  
**LG Chem. Ltd., Seoul, KR**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

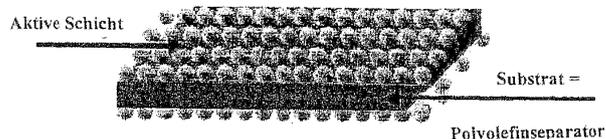
(54) Bezeichnung: **Organische/anorganische mikroporöse Verbundmembran und damit hergestelltes elektrochemisches Bauelement**

(57) Hauptanspruch: Organischer/anorganischer poröser Verbundseparator, welcher umfasst:

a) ein Substrat, das ein poröser Separator auf Polyolefinbasis; und

b) eine Mischung aus anorganischen Teilchen und einem Binderpolymer in einem Gewichtsverhältnis von 50:50 bis 99:1, beschichtet direkt auf einer Oberfläche des Substrats und einem Teil der Poren, die in dem Substrat vorhanden sind, die eine organische/anorganische poröse aktive Verbundschicht bildet;

wobei die anorganischen Teilchen in der aktiven Schicht untereinander verbunden sind und durch das Binderpolymer fixiert sind und es erlauben, dass Zwischenräume zwischen diesen gebildet werden, und wobei die Zwischenräume zwischen den anorganischen Teilchen eine Porenstruktur bilden, die es Lithiumionen erlaubt, sich hindurchzubewegen.



## Beschreibung

### Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen organischen/anorganischen porösen Verbundseparator, der eine ausgezeichnete thermische Sicherheit, elektrochemische Sicherheit und Lithiumionenleitfähigkeit und einen hohen Grad an Quellung mit Elektrolyt zeigen kann, verglichen mit herkömmlichen Separatoren auf Polyolefinbasis, und ein elektrochemisches Bauelement umfassend denselben, das Sicherheit gewährleistet und verbesserte Qualität aufweist.

### Stand der Technik

**[0002]** Seit kurzem gibt es ein zunehmendes Interesse bezüglich der Energiespeichertechnologie. Batterien sind in weitem Umfang als Energiequellen in tragbaren Telefonen, Camcordern, Notebook-Computern, PCs und elektrischen Automobilen verwendet worden, was in einer intensiven Forschung und Entwicklung für diese resultiert hat. In diesem Zusammenhang sind elektrochemische Bauelemente der Gegenstand von großem Interesse. Insbesondere die Entwicklung von wiederaufladbaren Sekundärbatterien steht im Fokus der Aufmerksamkeit.

**[0003]** Unter den gegenwärtig verwendeten Sekundärbatterien weisen Lithiumsekundärbatterien, die in den frühen 1990er Jahren entwickelt worden sind, eine Eingangsspannung (drive voltage) und eine Energiedichte auf, die höher sind als solche von herkömmlichen Batterien unter Verwendung von wässrigen Elektrolyten (wie Ni-MH-Batterien, Ni-Cd-Batterien und  $H_2SO_4$ -Pb-Batterien), und daher sind diese auf dem Gebiet der Sekundärbatterien im Rampenlicht. Jedoch weisen Lithiumsekundärbatterien Probleme im Bezug auf deren Sicherheit auf, aufgrund einer Entzündung und Explosion, die durch die Verwendung von organischen Elektrolyten verursacht wird, und sie werden hergestellt durch ein kompliziertes Verfahren. Lithiumionenpolymerbatterien, die seit kürzerem auftreten, lösen die oben erwähnten Nachteile von Sekundärlithiumionenbatterien und werden daher einer der stärksten Kandidaten von Batterien der nächsten Generation. Jedoch weisen solche Sekundärlithiumionenpolymerbatterien noch eine geringe Kapazität verglichen mit Sekundärlithiumionenbatterien auf. Insbesondere zeigen sie eine unzureichende Entladungskapazität bei niedriger Temperatur. Somit gibt es eine imminente Notwendigkeit für die Verbesserung von Sekundärlithiumionenbatterien.

**[0004]** Eine Lithiumionenbatterie wird hergestellt durch Beschichten eines aktiven Kathodenmaterials (z. B.  $LiCoO_2$ ) und eines aktiven Anodenmaterials (z. B. Graphit), die Kristallstrukturen aufweisen, die Zwischenräume einschließen, auf dem entsprechenden Stromkollektor (d. h. Aluminiumfolie bzw. Kupferfolie), um eine Kathode und eine Anode bereitzustellen. Dann wird ein Separator zwischen beiden Elektroden eingefügt, um eine Elektrodenanordnung zu bilden, und ein Elektrolyt wird in die Elektrodenanordnung injiziert. Während eines Aufladungszyklus der Batterie wird Lithium, das in der Kristallstruktur des aktiven Kathodenmaterials interkaliert ist, deinterkaliert, und dann in die Kristallstruktur des aktiven Anodenmaterials interkaliert. Auf der anderen Seite wird während eines Entladungszyklus Lithium, das in dem aktiven Anodenmaterial interkaliert ist, wieder deinterkaliert, und dann zurück in die Kristallstruktur der Kathode interkaliert. Wenn Aufladungs/Entladungszyklen wiederholt werden, bewegen sich Lithiumionen zwischen der Kathode und der Anode hin und her. In diesem Zusammenhang wird eine Lithiumionenbatterie ebenfalls als eine Schaukelstuhlbatterie bezeichnet.

**[0005]** Solche Batterien sind von vielen Batterieherstellern hergestellt worden. Jedoch weisen die meisten Lithiumsekundärbatterien unterschiedliche Sicherheitscharakteristika abhängig von mehreren Faktoren auf. Eine Evaluierung von und ein Betriebsschutz in der Sicherheit von Batterien sind sehr wichtige Punkte, die zu berücksichtigen sind. Insbesondere sollten Verbraucher davor geschützt werden, durch defekte Batterien geschädigt zu werden. Daher ist die Sicherheit von Batterien streng in Bezug auf Entzündung und Verbrennung von Batterien durch Sicherheitsstandards beschränkt.

**[0006]** Viele Versuche sind unternommen worden, um das Problem bezüglich der Sicherheit einer Batterie zu lösen. Jedoch kann eine Entzündung einer Batterie, die durch einen aufgezwungenen internen Kurzschluss aufgrund äußerer Einwirkungen (insbesondere im Falle einer vom Verbraucher falsch behandelten Batterie) bewirkt wird, bislang nicht gelöst werden.

**[0007]** Vor kurzem hat die US 6,432,586 einen Separator auf Polyolefinbasis, beschichtet mit einer anorganischen Schicht, wie Calciumcarbonat, Silica, etc. offenbart, um einen internen Kurzschluss zu verhindern, bewirkt durch Dendritwachstum innerhalb einer Batterie. Jedoch kann der Separator auf Polyolefinbasis, der lediglich herkömmliche anorganische Teilchen verwendet, keine signifikante Verbesserung bezüglich der Si-

cherheit einer Batterie bereitstellen, wenn die Batterie einen inneren Kurzschluss aufgrund äußerer Einwirkungen erfährt. Es gibt keinen Mechanismus zum Verhindern eines solchen Problems im Separator. Zusätzlich ist die anorganische Teilchenschicht, die in dem obigen Patent offenbart wird, nicht besonders in Bezug auf die Dicke, Porengröße und Porosität definiert. Auch weisen die in dem Separator verwendeten anorganischen Teilchen keine Lithiumleitfähigkeit auf und verursachen daher einen signifikanten Abfall bezüglich der Qualität einer Batterie.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

**[0008]** Die vorangehenden und weiteren Aufgaben, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden detaillierten Beschreibung verständlicher, wenn diese in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen gelesen wird, in denen:

**[0009]** Fig. 1 eine schematische Ansicht ist, die einen organischen/anorganischen porösen Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung und die Funktion desselben in einer Batterie zeigt;

**[0010]** Fig. 2a und Fig. 2b Fotografien sind, die aufgenommen sind durch ein Rasterelektronenmikroskop (SEM), die den organischen/anorganischen porösen Verbundseparator (PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub>) gemäß Beispiel 1 zeigen, wobei Fig. 2a und Fig. 2b die aktive Schicht beziehungsweise das Separatorsubstrat zeigen;

**[0011]** Fig. 3 eine Fotografie aufgenommen durch SEM ist, die den Verbundseparator gemäß Vergleichsbeispiel 2 zeigt, wobei der Verbundseparator anorganische Teilchen und ein Polymer umfasst, wobei das Polymer in einem höheren Anteil als die anorganischen Teilchen vorhanden ist;

**[0012]** Fig. 4 ein Graph ist, der Variationen der Ionenleitfähigkeit in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses von anorganischen Teilchen und einem Binderpolymer zeigt, die den organischen/anorganischen porösen Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung bilden;

**[0013]** Fig. 5a und Fig. 5b Fotografien sind, die die Ergebnisse für einen Wärmeschrumpfungstest von Separatoren zeigen, wobei Fig. 5a und Fig. 5b einen gewärtig verwendeten PE-Separator bzw. den organischen/anorganischen porösen Verbundseparator (PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub>) gemäß Beispiel 1 zeigen, nachdem jeder der Separatoren bei 150°C für eine Stunde gehalten wurde;

**[0014]** Fig. 6a und Fig. 6b Fotografien sind, die die Ergebnisse für einen Pseudo-Test für einen internen Kurzschluss von Separatoren zeigen, wobei Fig. 6a und Fig. 6b einen gegenwärtig verwendeten PE-Separator beziehungsweise den organischen/anorganischen porösen Verbundseparator (PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub>) gemäß Beispiel 1 zeigen;

**[0015]** Fig. 7 ein Graph ist, der Variationen bezüglich der Spannung jeder der Lithiumsekundärbatterien zeigt, einschließlich den organischen/anorganischen porösen Verbundseparator (PVdF-CTFE-BaTiO<sub>3</sub>) gemäß Beispiel 1 und den gegenwärtig verwendeten PE-Separator gemäß Vergleichsbeispiel 1, nach lokaler Eindrückung, die einen künstlichen internen Kurzschluss verursacht;

**[0016]** Fig. 8a und Fig. 8b Fotografien sind, die die Ergebnisse für den Batteriesicherheitstest nach lokaler Eindrückung, die einen künstlichen internen Kurzschluss verursacht, zeigen, wobei

**[0017]** Fig. 8a und Fig. 8b den gegenwärtig verwendeten PE-Separator gemäß Vergleichsbeispiel 1 beziehungsweise den organischen/anorganischen porösen Verbundseparator (PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub>) gemäß Beispiel 1 zeigen; und

**[0018]** Fig. 9a und Fig. 9b Graphen sind, die die Ergebnisse für den Sicherheitstest von Batterien nach einer Überladung zeigen, wobei Fig. 9a und Fig. 9b den gegenwärtig verwendeten PE-Separator gemäß Vergleichsbeispiel 1 beziehungsweise den organischen/anorganischen porösen Verbundseparator (PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub>) gemäß Beispiel 1 zeigen.

#### Offenbarung der Erfindung

**[0019]** Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben gefunden, dass ein organischer/anorganischer poröser Verbundseparator, der gebildet wird durch Verwendung von (1) einem Separatorsubstrat auf Polyolefinbasis, (2) anorganischen Teilchen und (3) einem Binderpolymer, die thermische Sicherheit eines herkömmlichen Se-

parators auf Polyolefinbasis verbessert. Zusätzlich haben wir gefunden, dass, da der organische/anorganische poröse Verbundseparator Porenstrukturen aufweist, die sowohl in dem Separatorsubstrat auf Polyolefinbasis als auch in einer aktiven Schicht, die von den anorganischen Teilchen und dem Binderpolymer, beschichtet auf dem Separatorsubstrat, gebildet wird, vorhanden sind, ein verbessertes Raumvolumen bereitgestellt wird, in das ein flüssiger Elektrolyt infiltrierte, was in Verbesserungen der Lithiumionenleitfähigkeit und dem Quellungsgrad mit Elektrolyt resultiert. Daher kann der organische/anorganische poröse Verbundseparator die Qualität und Sicherheit eines elektrochemischen Bauelements unter Verwendung desselben als ein Separator verbessern.

**[0020]** Wir haben ebenfalls gefunden, dass, wenn anorganische Teilchen mit Piezoelektrizität abgeleitet von einer hohen Dielektrizitätskonstante und/oder anorganischen Teilchen mit Lithiumionenleitfähigkeit als die anorganischen Teilchen verwendet werden, die die aktive Schicht bilden, es möglich ist, einen vollständigen Kurzschluss zwischen beiden Elektroden durch die anorganischen Teilchen zu verhindern, sogar wenn der Separator in einer Batterie aufgrund äußerer Einwirkungen zerbrochen ist. Es ist ebenfalls möglich, das Problem bezüglich der Sicherheit, wie eine Explosion einer Batterie, zu lösen durch allmähliches Reduzieren der Spannung einer Batterie aufgrund des Flusses von elektrischem Strom, bewirkt durch die Lithiumleitfähigkeit und/oder Piezoelektrizität der anorganischen Teilchen.

**[0021]** Daher ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen organischen/anorganischen porösen Verbundseparator bereitzustellen sowie ein elektrochemisches Bauelement, das diesen umfasst.

**[0022]** Gemäß einer Erscheinung der vorliegenden Erfindung wird ein organischer/anorganischer poröser Verbundseparator bereitgestellt, welcher umfasst: (a) ein Substrat, das ein poröser Separator auf Polyolefinbasis; und (b) eine Mischung aus anorganischen Teilchen und einem Binderpolymer in einem Gewichtsverhältnis von 50:50 bis 99:1, beschichtet direkt auf einer Oberfläche des Substrats und einem Teil der Poren, die in dem Substrat vorhanden sind, die eine organische/anorganische poröse aktive Verbundschicht bildet; wobei die anorganischen Teilchen in der aktiven Schicht untereinander verbunden sind und durch das Binderpolymer fixiert sind und es erlauben, dass Zwischenräume zwischen diesen gebildet werden, und wobei die Zwischenräume zwischen den anorganischen Teilchen eine Porenstruktur bilden, die es Lithiumionen erlaubt, sich hindurchzubewegen.

**[0023]** Es wird ein Verfahren zum Herstellen eines organischen/anorganischen porösen Verbundseparators bereitgestellt, das die Schritte einschließt: (a) Auflösen eines Binderpolymers in einem Lösungsmittel, um eine Polymerlösung zu bilden; (b) Zufügen anorganischer Teilchen mit Lithiumionenleitfähigkeit zur im Schritt (a) erhaltenen Polymerlösung und Mischen derselben; und (c) Beschichten der Mischung aus anorganischen Teilchen mit einem Binderpolymer, wie in Schritt (b) erhalten, auf wenigstens einen Bereich ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Oberfläche des Substrats und einem Teil der in dem Substrat vorhandenen Poren, gefolgt von einem Trocknen.

**[0024]** Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung in größerem Detail erklärt.

**[0025]** Die vorliegende Erfindung ist gekennzeichnet durch Bereitstellen eines neuen organischen/anorganischen porösen Verbundseparators, der ausgezeichnete thermische Sicherheit, elektrochemische Sicherheit und Lithiumionenleitfähigkeit und einen hohen Quellungsgrad mit Elektrolyt, verglichen mit einem Separator auf Polyolefinbasis, der gegenwärtig als ein Separator für Batterien verwendet wird, zeigt.

**[0026]** Der organische/anorganische poröse Verbundseparator wird erhalten durch Beschichten einer aktiven Schicht umfassend anorganische Teilchen und ein Binderpolymer auf einem Separatorsubstrat auf Polyolefinbasis. Hierin erlauben die Poren, die in dem Separatorsubstrat selbst vorhanden sind, und eine einheitliche Porenstruktur, die in der aktiven Schicht durch die Zwischenräume zwischen den anorganischen Teilchen gebildet wird, es dem organischen/anorganischen porösen Verbundseparator, als ein Separator verwendet zu werden. Wenn zusätzlich ein Polymer als die Binderpolymerkomponente verwendet wird, das, falls es mit einem flüssigen Elektrolyt aufgequollen wird, gelieren kann, kann der organische/anorganische poröse Verbundseparator ebenfalls als ein Elektrolyt dienen.

**[0027]** Besondere Charakteristika des organischen/anorganischen porösen Verbundseparators sind wie folgt.  
1) Herkömmliche Verbundseparatoren, die durch Beschichten anorganischer Teilchen oder einer Mischung anorganischer Teilchen und eines Binderpolymers auf einem herkömmlichen Polyolefinseparator gebildet werden, weisen keine Porenstruktur auf, oder, wenn überhaupt, eine unregelmäßige Porenstruktur mit einer Porengröße von mehreren Angström. Daher können sie nicht zufriedenstellend als Abstandshalter dienen,

durch welche Lithiumionen gelangen können (siehe **Fig. 3**). Zusätzlich, um eine mikroporöse Struktur zu bilden, werden die meisten solcher herkömmlichen Separatoren einer Extraktion mit einem Weichmacher unterzogen, sodass eine mikroporöse Struktur in einem gelartigen Polymerelektrolyten erhalten werden kann, was in einem Abbau der Qualität einer Batterie resultiert.

**[0028]** Im Gegensatz dazu weist der organische/anorganische poröse Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung einheitliche Porenstrukturen sowohl in der aktiven Schicht als auch dem Separatorsubstrat auf Polyolefinbasis, wie in **Fig. 2** gezeigt, auf, und die Porenstrukturen erlauben es Lithiumionen, sich problemlos hindurch zu bewegen. Daher ist es möglich, eine große Menge an Elektrolyt durch die Porenstrukturen einzuführen, um so einen hohen Quellungsgrad mit Elektrolyt zu erhalten, was in einer Verbesserung der Qualität einer Batterie resultiert.

(2) Obwohl herkömmliche Separatoren auf Polyolefinbasis eine Wärmeschumpfung bei hohen Temperaturen verursachen, da sie einen Schmelzpunkt von 120–140°C aufweisen (siehe **Fig. 5a**), bewirkt der organische/anorganische poröse Verbundseparator, der die anorganischen Teilchen und das Binderpolymer umfasst, keine Wärmeschumpfung aufgrund der Wärmebeständigkeit der anorganischen Teilchen (siehe **Fig. 5b**). Daher verhindert ein elektrochemisches Bauelement unter Verwendung des obigen organischen/anorganischen porösen Verbundseparators einen vollständigen inneren Kurzschluss zwischen einer Kathode und einer Anode durch die organische/anorganische poröse aktive Verbundschicht, sogar wenn der Separator unter extremen Bedingungen aufgebrochen wird, die durch innere oder äußere Faktoren verursacht werden, wie hohe Temperatur, Überladung, äußere Einflüssen, etc. Sogar wenn ein Kurzschluss auftritt, kann der Bereich des Kurzschlusses davon abgehalten werden, sich über die gesamte Batterie auszubreiten. Als ein Ergebnis ist es möglich, die Sicherheit einer Batterie signifikant zu verbessern.

(3) Herkömmliche Separatoren oder Polymerelektrolyte werden in der Form von freistehenden Filmen gebildet und dann mit Elektroden zusammengesetzt. Im Gegensatz dazu wird der organische/anorganische poröse Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung durch Beschichten der aktiven Schicht direkt auf der Oberfläche eines Separatorsubstrats auf Polyolefinbasis gebildet, so dass die Poren auf der Oberfläche des Separatorsubstrats auf Polyolefinbasis und der aktiven Schicht miteinander verankert werden können, wodurch eine feste physikalische Bindung zwischen der aktiven Schicht und dem porösen Substrat bereitgestellt wird. Daher können Probleme in Bezug auf mechanische Eigenschaften, wie Sprödigkeit, verbessert werden. Zusätzlich kann eine solch erhöhte Grenzflächenhaftung zwischen dem porösen Substrat und der aktiven Schicht den Grenzflächenwiderstand absenken. Tatsächlich schließt der organische/anorganische poröse Verbundfilm gemäß der vorliegenden Erfindung ein, dass die organische/anorganische aktive Verbundschicht organisch an dem Separatorsubstrat auf Polyolefinbasis angebunden ist. Zusätzlich beeinflusst die aktive Schicht die Porenstruktur in dem Substrat auf Polyolefinbasis nicht, so dass die Struktur bewahrt werden kann. Ferner weist die aktive Schicht selbst eine einheitliche Porenstruktur gebildet durch die anorganischen Teilchen auf (siehe **Fig. 2** und **Fig. 3**). Da die oben erwähnten Porenstrukturen mit einem anschließend injizierten flüssigen Elektrolyten befüllt sind, kann der Grenzflächenwiderstand, der unter den anorganischen Teilchen oder zwischen den anorganischen Teilchen und dem Binderpolymer erzeugt wird, beträchtlich abgesenkt werden.

(4) Separatoren auf Polyolefinbasis, die mit einer Schicht umfassend ein Metalloxid oder eine Mischung eines Metalloxids mit einem Polymer beschichtet sind, sind gemäß dem Stand der Technik offenbart worden. Jedoch umfassen die meisten solcher herkömmlichen Separatoren kein Binderpolymer zum Stützen und Verbinden anorganischer Teilchen. Selbst wenn ein Polymer in solchen herkömmlichen Separatoren verwendet wird, sollte das Polymer in einer großen Menge verwendet worden sein, so dass solche herkömmlichen Separatoren keine Porenstrukturen aufweisen oder einen nicht einheitlichen Porenbereich in dem Polymer aufweisen, und somit können diese nicht zufriedenstellend als Separatoren dienen, durch die Lithiumionen gelangen können (siehe **Fig. 4**). Zusätzlich gibt es kein korrektes Verständnis in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften, den Teilchendurchmesser und die Homogenität der anorganischen Teilchen und eine Porenstruktur, die durch die anorganischen Teilchen gebildet wird. Daher weisen solche Separatoren gemäß dem Stand der Technik ein Problem dahingehend auf, dass sie einen Abbau bezüglich der Qualität einer Batterie verursachen. Insbesondere wenn die anorganischen Teilchen einen verhältnismäßig großen Durchmesser aufweisen, nimmt die Dicke einer organischen/anorganischen Beschichtungsschicht, die unter dem gleichen Feststoffgehalt erhalten wird, zu, was in einem Abbau der mechanischen Eigenschaften resultiert. Zusätzlich gibt es in diesem Falle eine große Möglichkeit eines internen Kurzschlusses während Aufladungs/Entladungs-Zyklen einer Batterie aufgrund einer übermäßig großen Porengröße. Aufgrund des Mangels eines Bindemittels, das dazu dient, die anorganischen Teilchen auf dem Substrat zu fixieren, wird ferner schließlich geformter Film in Bezug auf mechanische Eigenschaften verschlechtert, und er ist nicht geeignet, um in einem praktischen Batteriezusammensetzverfahren eingesetzt zu werden. Beispielsweise können herkömmliche Separatoren gemäß dem Stand der Technik nicht für ein Laminierungsverfahren zugänglich sein.

**[0029]** Im Gegensatz dazu haben die vorliegenden Erfinder erkannt, dass die Kontrolle der Porosität und der Porengröße des organischen/anorganischen porösen Verbundseparators einer der Faktoren ist, die die Qualität einer Batterie beeinflussen. Daher haben wir den Teilchendurchmesser der anorganischen Teilchen oder das Mischungsverhältnis der anorganischen Teilchen mit dem Binderpolymer variiert und optimiert. Tatsächlich wurde durch die folgenden experimentellen Beispiele gezeigt, dass der organische/anorganische poröse Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung, der eine Porenstruktur umfasst, die durch Zwischenräume zwischen den anorganischen Teilchen auf dem Separatorsubstrat auf Polyolefinbasis gebildet wird, eine beträchtlich höhere Ionenleitfähigkeit verglichen mit einem herkömmlichen Verbundseparator mit einer künstlichen Porenstruktur, die in einem Polymerfilm auf einem Separatorsubstrat auf Polyolefinbasis gebildet ist, aufweist (siehe Fig. 4). Zusätzlich kann gemäß der vorliegenden Erfindung das in der aktiven Schicht verwendete Binderpolymer ausreichend als ein Bindemittel dienen, um so die anorganischen Teilchen untereinander, zwischen den anorganischen Teilchen und der Oberfläche des wärmeresistenten porösen Substrats und zwischen den anorganischen Teilchen und einem Teil der Poren in dem Substrat zu verbinden und stabil zu fixieren, wodurch ein Abbau der mechanischen Eigenschaften eines schließlich gebildeten organischen/anorganischen porösen Verbundseparators verhindert wird.

(5) Der organische/anorganische poröse Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine ausgezeichnete Haftung bereitstellen durch Kontrollieren des Mischungsverhältnisses der Komponenten, die die aktive Schicht bilden, das heißt des Mischungsverhältnisses der anorganischen Teilchen mit dem Binderpolymer. Daher ist es möglich, den Zusammenbau einer Batterie zu vereinfachen.

**[0030]** In dem organischen/anorganischen porösen Verbundfilm gemäß der vorliegenden Erfindung ist eine Komponente, die in der aktiven Schicht, die auf der Oberfläche des Separatorsubstrats auf Polyolefinbasis oder auf einem Teil der Poren in dem Substrat gebildet wird, anorganische Teilchen, die gegenwärtig in der Technik verwendet werden. Die anorganischen Teilchen erlauben, dass ein Zwischenraum zwischen diesen gebildet wird, wodurch diese dazu dienen, Mikroporen zu bilden und die physikalische Form als einen Abstandshalter zu bewahren. Zusätzlich kann, da die anorganischen Teilchen dadurch gekennzeichnet sind, dass deren physikalischen Eigenschaften nicht geändert werden, sogar bei einer hohen Temperatur von 200°C oder höher, der organische/anorganische poröse Verbundseparator unter Verwendung der anorganischen Teilchen ausgezeichnete Wärmewiderstandseigenschaften aufweisen.

**[0031]** Es gibt keine besondere Begrenzung bezüglich der anorganischen Teilchen, solange sie elektrochemisch stabil sind. Mit anderen Worten gibt es keine besondere Begrenzung in Bezug auf die anorganischen Teilchen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, solange sie nicht einer Oxidation und/oder Reduktion im Bereich der Eingangsspannungen (beispielsweise 0~5 V basierend auf Li/Li<sup>+</sup>) einer Batterie unterworfen werden, zu denen sie beaufschlagt werden. Insbesondere ist es bevorzugt, anorganische Teilchen mit einer so hohen Ionenleitfähigkeit wie möglich zu verwenden, da solche anorganische Teilchen Ionenleitfähigkeit und Qualität in einem elektrochemischen Bauelement verbessern können. Wenn zusätzlich anorganische Teilchen mit einer hohen Dichte verwendet werden, weisen sie eine Schwierigkeit in Bezug auf Dispersion während eines Beschichtungsschritts auf und können das Gewicht einer herzustellenden Batterie erhöhen. Daher ist es bevorzugt, anorganische Teilchen mit einer so geringen Dichte wie möglich zu verwenden. Wenn ferner anorganische Teilchen mit einer hohen Dielektrizitätskonstante verwendet werden, können sie dazu beitragen, den Dissoziierungsgrad eines Elektrolytsalzes in einem flüssigen Elektrolyten zu erhöhen, wie Lithiumsalz, wodurch die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyts verbessert wird.

**[0032]** Aus diesen Gründen ist es bevorzugt, anorganische Teilchen mit einer hohen Dielektrizitätskonstante von 5 oder mehr zu verwenden, bevorzugt 10 oder mehr, anorganische Teilchen mit Lithiumleitfähigkeit, anorganische mit Piezoelektrizität oder Mischungen derselben.

**[0033]** Im Allgemeinen bedeutet ein Material mit Piezoelektrizität ein solches, welches unter normalem Druck ein Isolator ist, jedoch einen Stromfluss aufgrund der Änderung seiner inneren Struktur erlaubt, wenn ein bestimmter Druckbereich darauf beaufschlagt wird. Die anorganischen Teilchen mit Piezoelektrizität zeigen eine hohe Dielektrizitätskonstante von 100 oder höher. Sie werden positiv auf einer Oberfläche geladen, während sie negativ auf der anderen Oberfläche geladen werden, wenn sie unter der Beaufschlagung eines bestimmten Druckbereichs gezogen oder komprimiert werden. Somit verursachen die anorganischen Teilchen mit Piezoelektrizität eine elektrische Potentialdifferenz zwischen beiden Oberflächen desselben.

**[0034]** Wenn die anorganischen Teilchen mit den obigen Charakteristika in der porösen aktiven Schicht verwendet werden, werden eine Kathode und eine Anode davon abgehalten, in direktem Kontakt miteinander zu sein, durch die auf dem Separator beschichteten anorganischen Teilchen, wenn ein interner Kurzschluss zwischen beiden Elektroden aufgrund äußerer Einwirkungen, wie einer lokalen Eindrückung, einer Einnagelung

oder dergleichen auftritt. Zusätzlich, wie in **Fig. 1** gezeigt, kann eine solche Piezoelektrizität der anorganischen Teilchen die Erzeugung einer Potentialdifferenz in den Teilchen erlauben, wodurch Elektronenbewegungen ermöglicht werden, das heißt ein geringer Fluss elektrischen Stroms zwischen beiden Elektroden. Daher ist es möglich, eine langsame Abnahme der Spannung einer Batterie zu erreichen und die Sicherheit einer Batterie zu verbessern (siehe **Fig. 7**). Bisher konnten mit den herkömmlichen anorganischen Teilchen beschichtete Separatoren die Explosion einer Batterie aufgrund der anorganischen Teilchen verhindern, wenn ein interner Kurzschluss zwischen den beiden Elektroden durch äußere Einwirkungen auftrat. Jedoch ist im Falle einer Batterie unter Verwendung solcher herkömmlicher Separatoren die Batterie praktisch in einem Zustand latenter Gefahr vorhanden, da sie intern beschädigt ist, jedoch das Potenzial zwischen beiden Elektroden aufgrund des Mangels der Elektroleitfähigkeit der anorganischen Teilchen bewahrt. Somit kann die Batterie eine Möglichkeit zur Entzündung oder Explosion über die Zeit aufweisen, oder wenn eine zweite Einwirkung darauf beaufschlagt wird. In dem organischen/anorganischen porösen Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung können die oben erwähnten Probleme zufriedenstellend gelöst werden. Besondere, nicht begrenzende Beispiele der anorganischen Teilchen mit Piezoelektrizität schließen  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT),  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT),  $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT), Hafniumoxid ( $\text{HfO}_2$ ) oder Mischungen derselben ein.

**[0035]** Wenn hierin verwendet, bezieht sich „anorganische Teilchen mit Lithiumionenleitfähigkeit“ auf anorganische Teilchen enthaltend Lithiumelemente und mit einer Fähigkeit zur Leitung von Lithiumionen ohne Speicherung von Lithium. Anorganische Teilchen mit Lithiumionenleitfähigkeit können Lithiumionen leiten und bewegen aufgrund von Defekten, die in deren Struktur vorhanden sind, und können somit Lithiumionenleitfähigkeit einer Batterie verbessern und dazu beitragen, die Qualität einer Batterie zu verbessern. Nicht begrenzende Beispiele solcher anorganischen Teilchen mit Lithiumionenleitfähigkeit schließen ein: Lithiumphosphat ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), Lithiumtitanphosphat ( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), Lithiumaluminiumtitanphosphat ( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 3$ ),  $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ -artiges Glas ( $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 13$ ), wie  $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$ , Lithiumlanthantitanat ( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), Lithiumgermaniumthiophosphat ( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < w < 5$ ), wie  $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$ , Lithiumnitride ( $\text{Li}_x\text{N}_y$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 2$ ), wie  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{SiS}_2$ -artiges Glas ( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 4$ ), wie  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ -artiges Glas ( $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 3$ ,  $0 < z < 2$ ), wie  $\text{LiI}$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{S}_5$  oder Mischungen derselben.

**[0036]** Zusätzlich schließen bestimmte nicht begrenzende Beispiele der anorganischen Teilchen mit einer Dielektrizitätskonstante von 5 oder mehr  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiC}$  oder Mischungen derselben ein. Eine Kombination der anorganischen Teilchen mit einer hohen Dielektrizitätskonstante, der anorganischen Teilchen mit Piezoelektrizität und der anorganischen Teilchen mit Lithiumionenleitfähigkeit kann einen synergetischen Effekt bereitstellen.

**[0037]** Es ist möglich, die Porenstruktur der aktiven Schicht zusätzlich zu den in dem Separatorsubstrat vorliegenden Poren durch Steuern der großen anorganischen Teilchen, des Gehalts der anorganischen Teilchen und des Mischungsverhältnisses der anorganischen Teilchen und des Binderpolymers zu bilden. Es ist ebenfalls möglich, die Porengröße sowie die Porosität zu kontrollieren.

**[0038]** Obwohl es keine besondere Begrenzung bezüglich der Größe der anorganischen Teilchen gibt, weisen anorganische Teilchen bevorzugt eine Größe von  $0,001\text{--}10\ \mu\text{m}$  für die Zwecke des Bildens eines Films mit einer einheitlichen Dicke und des Bereitstellens einer geeigneten Porosität auf. Wenn die Größe kleiner als  $0,001\ \mu\text{m}$  ist, weisen die anorganischen Teilchen eine schlechte Dispersibilität auf, so dass physikalische Eigenschaften des organischen/anorganischen porösen Verbundseparators nicht einfach kontrolliert werden können. Wenn die Größe größer als  $10\ \mu\text{m}$  ist, weist der resultierende organische/anorganische poröse Verbundseparator eine erhöhte Dicke unter dem gleichen Feststoffgehalt auf, was in einer Degradation der mechanischen Eigenschaften resultiert.

**[0039]** Ferner können solche übermäßig großen Poren eine Möglichkeit erhöhen, dass ein interner Kurzschluss während wiederholter Aufladungs/Entladungszyklen erzeugt wird.

**[0040]** Die anorganischen Teilchen in der Mischung der anorganischen Teilchen mit dem Binderpolymer, die den organischen/anorganischen porösen Verbundseparator bildet, sind in einer Menge von  $50\text{--}99\ \text{Gew.}\%$ , bevorzugter in einer Menge von  $60\text{--}95\ \text{Gew.}\%$ , basierend auf  $100\ \text{Gew.}\%$  des Gesamtgewichts der Mischung, vorhanden. Wenn der Gehalt der anorganischen Teilchen kleiner als  $50\ \text{Gew.}\%$  ist, ist das Binderpolymer in einer solchen großen Menge vorhanden, um die Zwischenräume, die zwischen den anorganischen Teilchen gebildet werden, zu verringern und somit die Porengröße und Porosität zu verringern, was in einem Abbau der Qualität einer Batterie resultiert. Wenn der Gehalt der anorganischen Teilchen größer als  $99\ \text{Gew.}\%$  ist, ist der Polymergehalt zu gering, um eine ausreichende Haftung zwischen den anorganischen Teilchen bereit-

zustellen, was in einem Abbau der mechanischen Eigenschaften eines schließlich gebildeten organischen/anorganischen porösen Verbundseparators resultiert.

**[0041]** Im organischen/anorganischen porösen Verbundseparators gemäß der vorliegenden Erfindung ist eine weitere Komponente, die in der aktiven Schicht vorliegt, die auf der Oberfläche des Separatorsubstrats auf Polyolefinbasis oder auf einem Teil der Poren in dem Substrat gebildet wird, ein Binderpolymer, das gegenwärtig in der Technik verwendet wird. Das Binderpolymer weist bevorzugt eine so geringe Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) wie möglich auf, bevorzugter eine  $T_g$  zwischen  $-200^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$ . Binderpolymer mit einer wie oben beschriebenen niedrigen  $T_g$  sind bevorzugt, da sie mechanische Eigenschaften wie Flexibilität und Elastizität eines schließlich gebildeten Separators verbessern können. Das Polymer dient als ein Bindemittel, das die anorganischen Teilchen untereinander, zwischen den anorganischen Teilchen und der Oberfläche des Separatorsubstrats und einem Teil der Poren, die in dem Separator vorhanden sind, verbindet und stabil fixiert und somit einen Abbau der mechanischen Eigenschaften eines schließlich gebildeten organischen/anorganischen porösen Verbundseparators verhindert.

**[0042]** Wenn das Binderpolymer Ionenleitfähigkeit aufweist, kann es ferner die Qualität eines elektrochemischen Bauelements verbessern. Jedoch ist es nicht essentiell, ein Binderpolymer mit Ionenleitfähigkeit zu verwenden. Daher weist das Binderpolymer bevorzugt eine so hohe Dielektrizitätskonstante wie möglich auf. Da der Dissoziationsgrad eines Salzes in einem Elektrolyten von der Dielektrizitätskonstante eines in dem Elektrolyten verwendeten Lösungsmittels abhängt, kann das Polymer mit einer höheren Dielektrizitätskonstante den Dissoziationsgrad eines Salzes in dem in der vorliegenden Erfindung verwendeten Elektrolyten erhöhen. Die Dielektrizitätskonstante des Binderpolymers kann von 1,0 bis 100 (gemessen bei einer Frequenz von 1 kHz) liegen und ist bevorzugt 10 oder höher.

**[0043]** Zusätzlich zu den oben beschriebenen Funktionen kann das in der vorliegenden Erfindung verwendete Binderpolymer ferner dadurch gekennzeichnet werden, dass es geliert wird, wenn es mit einem flüssigen Elektrolyten aufgequollen wird und somit einen hohen Quellungsgrad zeigt. Tatsächlich, wenn das Binderpolymer ein Polymer mit einem hohen Quellungsgrad mit einem Elektrolyten ist, infiltriert der Elektrolyt, der nach dem Zusammenbau einer Batterie injiziert wird, in das Polymer, und das Polymer, das den in dieses infiltrierte Elektrolyt enthält, weist ebenfalls Elektrolytionenleitfähigkeit auf. Somit ist es möglich, die Qualität eines elektrochemischen Bauelements verglichen mit herkömmlichen organischen/anorganischen Verbundelektrolyten zu verbessern. Zusätzlich weist der organische/anorganische poröse Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung verbesserte Benetzbarkeit mit einem Elektrolyten für eine Batterie verglichen mit herkömmlichen hydrophoben Separatoren auf Polyolefinbasis auf und erlaubt die Verwendung eines polaren Elektrolyten für eine Batterie, der in herkömmlichen Batterien nicht eingesetzt werden kann. Wenn ferner das Binderpolymer ein Polymer ist, das geliert werden kann, wenn es mit einem Elektrolyten aufgequollen wird, kann das Polymer mit einem Elektrolyten, der anschließend in eine Batterie injiziert wird, reagieren und kann somit geliert werden, um ein gelartiges organisches/anorganisches Verbundelektrolyt zu bilden. Der wie oben beschrieben gebildete Elektrolyt wird leicht erhalten und zeigt hohe Ionenleitfähigkeit und einen hohen Quellungsgrad mit einem Elektrolyten verglichen mit herkömmlichen gelartigen Elektrolyten, wodurch zur Verbesserung der Qualität einer Batterie beigetragen wird. Es ist daher bevorzugt, ein Polymer mit einem Löslichkeitsparameter zwischen 15 und  $45 \text{ MPa}^{1/2}$ , bevorzugter zwischen 15 und  $25 \text{ MPa}^{1/2}$  und zwischen 30 und  $45 \text{ MPa}^{1/2}$  zu verwenden. Wenn das Binderpolymer einen Löslichkeitsparameter von weniger als  $15 \text{ MPa}^{1/2}$  oder größer als  $45 \text{ MPa}^{1/2}$  aufweist, weist es eine Schwierigkeit beim Quellen mit einem herkömmlichen flüssigen Elektrolyten für eine Batterie auf.

**[0044]** Nicht begrenzende Beispiele des Binderpolymers, das in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, schließen Polyvinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen, Polyvinylidenfluorid-co-trichlorethylen, Polymethylmethacrylat, Polyacrylnitril, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyethylen-co-vinylacetat, Polyethylenoxid, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatpropionat, Cyanoethylpullulan, Cyanoethylpolyvinylalkohol, Cyanoethylcellulose, Cyanoethylsucrose, Pullulan, Carboxymethylcellulose, Acrylnitril-stryrol-butadien-Copolymer, Polyimid oder Mischungen derselben ein. Andere Materialien können allein oder in Kombination verwendet werden, solange sie die obigen Eigenschaften erfüllen.

**[0045]** Obwohl es keine besondere Begrenzung bezüglich des Mischungsverhältnisses der anorganischen Teilchen mit dem Binderpolymer gibt, die die aktive Schicht bilden, kann das Mischungsverhältnis im Bereich von 10:90~99:1 (Gew.-%-Basis) gesteuert werden, und ein bevorzugtes Mischungsverhältnis ist 80:20~99:1 (Gew.-%-Basis). Wenn das Mischungsverhältnis kleiner als 10:90 (Gew.-%-Basis) ist, ist der Polymergehalt übermäßig hoch, so dass die Porengröße und Porosität aufgrund einer Abnahme der Zwischenräume, die zwischen den anorganischen Teilchen gebildet werden, reduziert werden, was in einem Abbau der Qualität einer Batterie resultiert. Wenn das Mischungsverhältnis größer als 99:1 (Gew.-%-Basis) ist, ist der Polymer-

gehalt zu gering, um eine ausreichende Haftung zwischen den anorganischen Teilchen bereitzustellen, was in einem Abbau mechanischer Eigenschaften eines schließlich gebildeten organischen/anorganischen porösen Verbundseparators resultiert.

**[0046]** Der organische/anorganische poröse Verbundseparator kann ferner andere Additive als die anorganischen Teilchen und das Binderpolymer als noch weitere Komponenten der aktiven Schicht umfassen.

**[0047]** In dem organischen/anorganischen porösen Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung ist das Substrat, das mit der Mischung aus anorganischen Teilchen und Binderpolymer beschichtet wird, die die aktive Schicht bildet, ein Separator auf Polyolefinbasis, der gegenwärtig auf dem Fachgebiet verwendet wird. Nichtbegrenzende Beispiele des Separators auf Polyolefinbasis, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen Polyethylen hoher Dichte, lineares Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht, Polypropylen oder Derivate derselben ein.

**[0048]** Obwohl es keine besondere Begrenzung bezüglich der Dicke des Separatorsubstrats auf Polyolefinbasis gibt, weist das Substrat bevorzugt eine Dicke zwischen 1 µm und 100 µm, bevorzugter zwischen 5 µm und 50 µm auf. Wenn das Substrat eine Dicke von weniger als 1 µm aufweist, ist es schwierig, mechanische Eigenschaften zu bewahren. Wenn das Substrat eine Dicke von mehr als 100 µm aufweist, kann es als eine Widerstandsschicht fungieren.

**[0049]** Obwohl es keine besondere Begrenzung bezüglich der Porengröße und Porosität des Separatorsubstrats auf Polyolefinbasis gibt, weist das Substrat bevorzugt eine Porosität zwischen 10% und 95% auf. Die Porengröße (Durchmesser) reicht bevorzugt von 0,1 µm bis 50 µm. Wenn die Porengröße und Porosität kleiner als 0,1 µm bzw. 10% sind, kann das Substrat als eine Widerstandsschicht fungieren. Wenn die Porengröße und Porosität größer als 50 µm bzw. 95% sind, ist es schwierig, mechanische Eigenschaften zu bewahren. Zusätzlich kann das Separatorsubstrat auf Polyolefinbasis in der Form Fasern oder einer Membran bereitgestellt werden.

**[0050]** Wie oben beschrieben weist der organische/anorganische poröse Verbundseparator, der durch Beschichtung der Mischung anorganischer Teilchen mit Binderpolymer auf dem Separatorsubstrat auf Polyolefinbasis gebildet wird, Poren auf, die in dem Separatorsubstrat selbst enthalten sind, und bildet Porenstrukturen in dem Substrat sowie in der aktiven Schicht aufgrund der Zwischenräume zwischen den anorganischen Teilchen, die auf dem Substrat gebildet werden. Die Porengröße und Porosität des organischen/anorganischen porösen Verbundseparators hängen hauptsächlich von der Größe der anorganischen Teilchen ab. Wenn beispielsweise anorganische Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 1 µm oder weniger verwendet werden, weisen dadurch gebildete Poren ebenfalls eine Größe von 1 µm oder weniger auf. Die Porenstruktur wird mit einem anschließend injizierten Elektrolyten gefüllt, und der Elektrolyt dient dazu, Ionen zu führen. Daher sind die Größe und Porosität der Poren wichtige Faktoren beim Steuern der Ionenleitfähigkeit des organischen/anorganischen porösen Verbundseparators.

**[0051]** Es gibt keine besondere Begrenzung der Dicke der aktiven Schicht mit einer Porenstruktur, die durch Beschichten der obigen Mischung auf dem Polyolefinseparatorsubstrat gebildet wird. Die aktive Schicht weist bevorzugt eine Dicke zwischen 0,01 und 100 µm auf. Zusätzlich reichen die Porengröße und die Porosität der aktiven Schicht bevorzugt von 0,001 bis 10 µm bzw. von 5 bis 95%. Jedoch ist der Umfang der vorliegenden Erfindung nicht auf die obigen Bereiche begrenzt.

**[0052]** Bevorzugt sind die Porengröße und Porosität eines schließlich gebildeten organischen/anorganischen porösen Verbundseparators gemäß der vorliegenden Erfindung 0,001 bis 10 µm bzw. von 5 bis 95%. Zusätzlich gibt es keine besondere Begrenzung bezüglich der Dicke des schließlich gebildeten organischen/anorganischen porösen Verbundseparators gemäß der vorliegenden Erfindung, und die Dicke kann unter Berücksichtigung der Qualität einer Batterie gesteuert werden. Der organische/anorganische poröse Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung weist eine Dicke von bevorzugt 1~100 µm, bevorzugter 1~30 µm auf.

**[0053]** Der organische/anorganische poröse Verbundseparator kann hergestellt werden durch ein herkömmliches Verfahren, das Fachleuten auf dem Gebiet bekannt ist. Eine Ausführungsform eines Verfahrens zum Herstellen des organischen/anorganischen porösen Verbundseparators gemäß der Erfindung schließt die Schritte ein: (a) Auflösen eines Binderpolymers in einem Lösungsmittel, um eine Polymerlösung zu bilden; (b) Zuführen anorganischer Teilchen zu der in Schritt (a) erhaltenen Polymerlösung und Vermischen derselben; (c) Beschichten der aus Schritt (b) erhaltenen Mischung auf wenigstens einem Bereich ausgewählt aus der Gruppe

bestehend aus der Oberfläche eines Separatorssubstrats auf Polyolefinbasis und eines Teils der in dem Substrat vorhandenen Poren, gefolgt von Trocknen.

**[0054]** Im Folgenden wird das Verfahren zum Herstellen des organischen/anorganischen porösen Verbundseparators im Detail erklärt.

(1) Zunächst wird ein Binderpolymer in einem geeigneten organischen Lösungsmittel aufgelöst, um eine Polymerlösung bereitzustellen.

**[0055]** Es ist bevorzugt, dass das Lösungsmittel einen Löslichkeitsparameter aufweist, der ähnlich ist zu demjenigen des zu verwendenden Polymers, und einen geringen Siedepunkt, da ein solches Lösungsmittel ein einheitliches Mischen und ein anschließendes Entfernen des Lösungsmittels erleichtert. Nichtbegrenzende Beispiele des Lösungsmittels, das verwendet werden kann, schließen Aceton, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid, Chloroform, Dimethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Cyclohexan, Wasser oder Mischungen derselben ein.

(2) Als nächstes werden anorganische Teilchen zugegeben und in der Polymerlösung, die aus dem vorangehenden Schritt erhalten wurden, dispergiert, um eine Mischung aus anorganischen Teilchen mit Binderpolymer bereitzustellen.

**[0056]** Es ist bevorzugt, einen Schritt eines Pulverisierens anorganischer Teilchen nach Zufügen der anorganischen Teilchen zu der Binderpolymerlösung durchzuführen. Die zur Pulverisierung benötigte Zeit ist geeigneterweise 1~20 Stunden. Die Teilchengröße der pulverisierten Teilchen reicht bevorzugt von 0,001 bis 10 µm. Herkömmliche Pulverisierungsverfahren, bevorzugt ein Verfahren unter Verwendung einer Kugelmühle, können verwendet werden.

**[0057]** Obwohl es keine besondere Begrenzung für die Zusammensetzung der Mischung enthaltend anorganische Teilchen und Binderpolymer gibt, kann eine solche Zusammensetzung dazu beitragen, die Dicke, Porengröße und Porosität des schließlich zu bildenden organischen/anorganischen porösen Verbundseparators zu steuern.

**[0058]** Mit anderen Worten, wenn das Gewichtsverhältnis (I/P) der anorganischen Teilchen (I) zum Polymer (P) zunimmt, nimmt die Porosität des organischen/anorganischen porösen Verbundseparators gemäß der vorliegenden Erfindung zu. Daher nimmt die Dicke des organischen/anorganischen porösen Verbundseparators unter dem gleichen Feststoffgehalt (Gewicht der anorganischen Teilchen + Gewicht des Binderpolymers) zu.

**[0059]** Zusätzlich nimmt die Porengröße proportional zur Porenbildung unter den anorganischen Teilchen zu. Wenn die Größe (Teilchendurchmesser) der anorganischen Teilchen zunimmt, nimmt der Zwischenabstand zwischen den anorganischen Teilchen zu, wodurch die Porengröße erhöht wird.

(3) Die Mischung der anorganischen Teilchen mit Binderpolymer wird auf dem Separatorssubstrat auf Polyolefinbasis beschichtet, gefolgt von Trocknen, um den organischen/anorganischen porösen Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung bereitzustellen.

**[0060]** Um das Separatorssubstrat auf Polyolefinbasis mit der Mischung aus anorganischen Teilchen und Binderpolymer zu beschichten, können jegliche, Fachleuten auf diesem Gebiet bekannte Verfahren verwendet werden. Es ist möglich, verschiedene Verfahren zu verwenden, einschließlich Eintauchbeschichten, Blasbeschichten, Walzenbeschichten, Kommabeschichten oder Kombinationen derselben. Zusätzlich, wenn die Mischung enthaltend anorganische Teilchen und Polymer auf dem Separatorssubstrat auf Polyolefinbasis beschichtet wird, kann entweder eine oder beide Oberflächen des Separatorssubstrats beschichtet werden.

**[0061]** Der organische/anorganische poröse Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung, der wie oben beschrieben erhalten wird, kann als ein Separator in einem elektrochemischen Bauelement, bevorzugt in einer Lithiumsekundärbatterie, verwendet werden. Wenn das Binderpolymer, das in der aktiven Schicht verwendet wird, ein Polymer ist, das in der Lage, geliert zu werden, wenn es mit einem flüssigen Elektrolyten aufgequollen wird, kann das Polymer mit dem nach dem Zusammenbau einer Batterie injizierten Elektrolyten durch Verwendung des Separators reagieren und somit geliert werden, um einen gelartigen organischen/anorganischen Verbundelektrolyten zu bilden.

**[0062]** Der gelartige organische/anorganische Verbundelektrolyt gemäß der vorliegenden Erfindung wird leicht in Vergleich zu gelartigen Polymerelektrolyten gemäß dem Stand der Technik hergestellt und weist einen großen Raum auf, der mit einem flüssigen Elektrolyten zu füllen ist, aufgrund seiner mikroporösen Struktur, wodurch er ausgezeichnete Ionenleitfähigkeit und einen hohen Quellungsgrad mit Elektrolyten zeigt, was in einer Verbesserung der Qualität einer Batterie resultiert.

**[0063]** Wenn hierin der organische/anorganische poröse Verbundseparator als ein Separator in einen elektrochemischen Bauelement, bevorzugt in einer Lithiumsekundärbatterie, verwendet wird, kann eine Lithiumleitung erreicht werden durch das Separatorsubstrat und die poröse aktive Schicht. Zusätzlich zu einer solchen verbesserten Lithiumionenleitfähigkeit kann das elektrochemische Bauelement verbesserte Sicherheit, wie oben beschrieben, zeigen, wenn ein interner Kurzschluss aufgrund äußerer Einwirkungen auftritt.

**[0064]** Ferner stellt die vorliegende Erfindung ein elektrochemisches Bauelement bereit, welches umfasst: eine Kathode; eine Anode; den organischen/anorganischen porösen Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung, der zwischen der Kathode und der Anode eingefügt ist; und einen Elektrolyten.

**[0065]** Solche elektrochemischen Bauelemente schließen jegliche Bauelemente ein, in denen elektrochemische Reaktionen stattfinden, und besondere Beispiele derselben schließen alle Arten von Primärbatterien, Sekundärbatterien, Brennstoffzellen, Solarzellen oder Kapazitäten ein. Bevorzugt ist das elektrochemische Bauelement eine Lithiumsekundärbatterie einschließlich einer Lithiummetallsekundärbatterie, Lithiumionensekundärbatterie, Lithiumpolymersekundärbatterie oder Lithiumionenpolymersekundärbatterie.

**[0066]** Das elektrochemische Bauelement kann hergestellt werden durch ein herkömmliches Verfahren, wie es Fachleuten auf dem Gebiet bekannt ist. In einer Ausführungsform des Verfahrens zum Herstellen des elektrochemischen Bauelements wird das elektrochemische Bauelement bereitgestellt durch Bilden eines Elektrodenaufbaus aus dem organischen/anorganischen porösen Verbundseparator, der zwischen einer Kathode und einer Anode eingefügt ist, und dann durch Injizieren eines Elektrolyten in die Anordnung.

**[0067]** Die Elektrode, die zusammen mit dem organischen/anorganischen porösen Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann, kann gebildet werden durch Auftragen eines aktiven Elektrodenmaterials auf einen Stromsammelr gemäß einem Verfahren, das Fachleuten auf dem Gebiet bekannt ist. Insbesondere können aktive Kathodenmaterialien jede herkömmlichen aktiven Kathodenmaterialien sein, die gegenwärtig in einer Kathode eines herkömmlichen elektrochemischen Bauelements verwendet werden. Besondere nichtbegrenzende Beispiele des aktiven Kathodenmaterials schließen Lithiuminterkalationsmaterialien, wie Lithiummanganoxide, Lithiumcobaltoxide, Lithiumnickeloxide oder Verbundoxide derselben, ein. Zusätzlich können aktive Anodenmaterialien jegliche herkömmlichen aktiven Anodenmaterialien sein, die gegenwärtig in einer Anode eines herkömmlichen elektrochemischen Bauelements verwendet werden. Besondere nichtbegrenzende Beispiele des aktiven Anodenmaterials schließen Lithiuminterkalationsmaterialien, wie Lithiummetall, Lithiumlegierungen, Kohlenstoff, Erdölkoks, Aktivkohle, Graphit oder andere Kohlenstoffmaterialien, ein. Jede der Elektroden aus aktiven Materialien ist an die entsprechenden Stromsammelr angebunden, um die entsprechende Elektrode bereitzustellen. Nichtbegrenzende Beispiele eines Kathodenstromsammelrs schließen Filme ein, gebildet aus Aluminium, Nickel oder einer Kombination derselben. Nichtbegrenzende Beispiele eines Anodenstromsammelrs schließen Filme gebildet aus Kupfer, Gold, Nickel, Kupferlegierungen oder einer Kombination derselben ein.

**[0068]** Der Elektrolyt, der in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, schließt ein. Salz ein, das dargestellt wird durch die Formel  $A^+B^-$ , wobei  $A^+$  ein Alkalimetallkation darstellt, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  und Kombinationen derselben, und  $B^-$  stellt ein Anion dar, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $N(CF_3SO_2)_2^-$ ,  $C(CF_2SO_2)_3^-$  und Kombinationen derselben, wobei das Salz in einem organischen Lösungsmittel aufgelöst ist oder dissoziiert ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Propylencarbonat (PC), Ethylencarbonat (EC), Diethylcarbonat (DEC), Dimethylcarbonat (DMC), Dipropylcarbonat (DPC), Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Dimethoxyethan, Diethoxyethan, Tetrahydrofuran, N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Ethylmethylcarbonat (EMC), Gamma-Butyrolakton (GBL) und Mischungen derselben.

**[0069]** Bevorzugter kann das Elektrolyt in einem adäquaten Schritt während des Herstellungsverfahrens eines elektrochemischen Bauelements, gemäß dem Herstellungsverfahren und gewünschten Eigenschaften eines Endprodukts, injiziert werden. Mit anderen Worten kann Elektrolyt injiziert werden, bevor ein elektrochemisches Bauelement zustimmengesetzt wird, oder in einem Endschrift während des Zusammenbaus eines elektrochemischen Bauelements.

**[0070]** Verfahren, die zum Auftragen des organischen/anorganischen porösen Verbundseparators für eine Batterie verwendet werden können, schließen nicht nur ein herkömmliches Aufwickelverfahren ein, sondern ebenfalls ein Laminierungs(stapel)-Verfahren und Faltverfahren eines Separators und einer Elektrode.

**[0071]** Wenn der organische/anorganische poröse Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung auf einem Laminierungsverfahren eingesetzt wird, gibt es einen Vorteil, dass eine Batterie leicht aufgrund ausgezeichneter Haftung des in dem organischen/anorganischen porösen Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung vorliegenden Polymers zusammengesetzt werden kann. In diesem Falle kann die Haftung gesteuert werden in Abhängigkeit von dem Gehalt der anorganischen Teilchen und dem Gehalt und den Eigenschaften des Polymers. Insbesondere, wenn die Polarität des Polymers zunimmt und wenn die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) oder der Schmelzpunkt ( $T_m$ ) des Polymers abnimmt, ist es möglich, eine höhere Haftung zwischen dem organischen/anorganischen porösen Verbundseparator und der Elektrode zu erreichen.

#### Beste Ausführungsform der Erfindung

**[0072]** Bezug wird nun genommen im Detail auf die bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung. Es ist zu verstehen, dass die folgenden Beispiele lediglich veranschaulichend sind und die vorliegende Erfindung nicht darauf beschränkt ist.

Bezugsbeispiel. Evaluierung zur Ionenleitfähigkeit eines organischen/anorganischen Verbundsystems

**[0073]** Der folgende Test wurde durchgeführt, um Variationen der Ionenleitfähigkeit des organischen/anorganischen Verbundsystems gemäß der vorliegenden Erfindung zu bestimmen, abhängig vom Mischungsverhältnis anorganischer Teilchen und Binderpolymer.

**[0074]**  $BaTiO_3$  und PVdF-CTFE wurden als die anorganischen Teilchen beziehungsweise als Binderpolymer verwendet. Das Mischungsverhältnis (Gewichtsprozent der anorganischen Teilchen: Gewichtsprozent des Binderpolymers) wurde von 0:100 bis 70:30 variiert, um organische/anorganische poröse Verbundseparator bereitzustellen. Dann wurde jeder Separator mit einem Elektrolyten enthaltend 1 M Lithiumhexafluorophosphat ( $LiPF_6$ ) aufgelöst in Ethylencarbonat/Propylencarbonat/Diethylcarbonat (EC/PC/DEC = 30:20:50 Gewichtsprozent) aufgequollen. Dann wurde der mit dem Elektrolyten aufgequollene Separator bezüglich der Ionenleitfähigkeit durch Verwendung des Metrohm 712-Instruments gemessen. Die Messung wurde bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt.

**[0075]** Wie in **Fig. 4** gezeigt ist, wenn der Gehalt an anorganischen Teilchen zunimmt, wird die Ionenleitfähigkeit verbessert. Insbesondere wenn die anorganischen Teilchen in einer Menge von mehr 50 Gew.-% verwendet werden, wird die Ionenleitfähigkeit signifikant verbessert.

**[0076]** Daher wird angenommen, dass der organische/anorganische poröse Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung ausgezeichnete Ionenleitfähigkeit verglichen mit einem herkömmlichen Separator zeigt, der anorganische Teilchen und ein Polymer umfasst, wobei der Polymergehalt größer als der Gehalt der anorganischen Teilchen ist.

[Beispiel 1–7]

#### Beispiel 1

##### 1-1. Herstellung eines organischen/anorganischen porösen Verbundseparators (PVdF-CTFE/ $BaTiO$ )

**[0077]** Polyvinylidenfluorid-Chlortrifluorethylen-Copolymer (PVdF-CTFE) wurde zu Aceton in einer Menge von etwa 5 Gew.-% zugegeben und darin bei 50°C für etwa 12 Stunden oder mehr gelöst, um eine Polymerlösung zu bilden. Zu der oben beschriebenen und erhaltenen Polymerlösung wurde  $BaTiO_3$ -Pulver in einer Menge entsprechend dem Verhältnis von  $BaTiO_3$ /PVdF-CTFE = 90/10 (Gewichtsverhältnis) zugegeben. Als nächstes wurde das  $BaTiO_3$ -Pulver zerkleinert und für 12 Stunden oder mehr unter Verwendung eines Kugelmühlensverfahrens pulverisiert, um eine Slurry zu bilden. Das  $BaTiO_3$ -Pulver in der wie oben beschriebenen erhaltenen Slurry weist eine Größe auf, die gemäß der Größe (Teilchengröße) der in der Kugelmühle verwendeten Kugel und der Applikationszeit der Kugelmühle gesteuert werden kann. In diesem Beispiel wurde das  $BaTiO_3$ -Pulver zu einer Größe von etwa 400 nm zerkleinert, um die Slurry zu bilden. Dann wurde die wie oben beschrieben erhaltene Slurry auf einem Polyethylenseparator (Porosität: 45%) mit einer Dicke von etwa 18  $\mu m$  unter Verwendung eines Eintauchbeschichtungsverfahrens zu einer Beschichtungsschichtdicke von etwa 3  $\mu m$  beschichtet. Nach Messen mit einem Porosimeter wies die auf dem Polyethylenseparator beschichtete aktive Schicht eine Porengröße von 0,5  $\mu m$  und eine Porosität von 58% auf. **Fig. 1** zeigt die Struktur der aktiven Schicht.

## 1-2. Herstellung einer Lithiumsekundärbatterie

## (Herstellung einer Kathode)

**[0078]** Zu N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als ein Lösungsmittel wurden 94 Gewichtsprozent  $\text{LiCoO}_2$  als ein aktives Kathodenmaterial, 3 Gewichtsprozent Ruß als ein Leitfähigkeitsmittel und 3 Gewichtsprozent PVDF als ein Bindemittel zugegeben, um eine Slurry für eine Kathode zu bilden. Die Slurry wurde auf eine Aluminiumfolie mit einer Dicke von etwa 20  $\mu\text{m}$  als ein Kathodensammler beschichtet und dann getrocknet, um eine Kathode zu bilden. Dann wurde die Kathode einer Walzenpresse unterworfen.

## (Herstellung einer Anode)

**[0079]** Zu N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als ein Lösungsmittel wurden 96 Gewichtsprozent Kohlenstoffpulver als ein aktives Anodenmaterial, 3 Gewichtsprozent PVDF als ein Bindemittel und 1 Gewichtsprozent Ruß als ein Leitfähigkeitsmittel zugegeben, um eine gemischte Slurry für eine Anode zu bilden. Die Slurry wurde auf eine Kupferfolie mit einer Dicke von etwa 10  $\mu\text{m}$  als ein Anodensammler beschichtet und dann getrocknet, um eine Anode zu bilden. Dann wurde die Anode einer Walzenpresse unterzogen.

## (Herstellung einer Batterie)

**[0080]** Die Kathode und die Anode, erhalten wie oben beschrieben, wurden mit dem organischen/anorganischen porösen Verbundseparator, der wie in Beispiel 1-1 beschrieben erhalten wurde, mittels eines Stapel- und Faltungsverfahrens zusammengesetzt, um einen Elektrodenaufbau zu bilden. Dann wurde ein Elektrolyt (Ethylencarbonat (EC)/Ethylmethylcarbonat (EMC) = 1:2 (Volumenverhältnis) enthaltend 1 M Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) injiziert zu der Anordnung, um eine Lithiumsekundärbatterie bereitzustellen.

## Beispiel 2

**[0081]** Beispiel 1 wurde wiederholt, um einen organischen/anorganischen porösen Verbundseparator (PVdF-HFP/ $\text{BaTiO}_3$ ) und eine Lithiumsekundärbatterie umfassend denselben bereitzustellen, außer dass PVdF-HFP anstelle von PVdF-CTFE verwendet wurde. Nach Messen mit einem Porosimeter wies der fertige organische/anorganische poröse Verbundseparator eine Dicke von 3  $\mu\text{m}$  auf und zeigte eine Porengröße von 0,4  $\mu\text{m}$  und eine Porosität von 56%.

## Beispiel 3

**[0082]** Beispiel 1 wurde wiederholt, um einen organischen/anorganischen porösen Verbundseparator (PVdF-CTFE/PMNPT) und eine Lithiumsekundärbatterie umfassend denselben bereitzustellen, außer dass PMNPT-Pulver anstelle von  $\text{BaTiO}_3$ -Pulver verwendet wurde. Nach Messen mit einem Porosimeter wies der fertige organische/anorganische poröse Verbundseparator eine Dicke von 3  $\mu\text{m}$  auf und zeigte eine Porengröße von 0,5  $\mu\text{m}$  und eine Porosität von 57%.

## Beispiel 4

**[0083]** Beispiel 1 wurde wiederholt, um einen organischen/anorganischen porösen Verbundseparator (PVdF-CTFE/ $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und eine Lithiumsekundärbatterie umfassend denselben herzustellen, außer dass gemischtes Pulver von  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Gewichtsverhältnis 90:10) anstelle von  $\text{BaTiO}_3$ -Pulver verwendet wurde. Nach Messen mit einem Porosimeter wies der fertige organische/anorganische poröse Verbundseparator eine Dicke von 3  $\mu\text{m}$  auf und zeigte eine Porengröße von 0,4  $\mu\text{m}$  und eine Porosität von 56%.

## Beispiel 5

**[0084]** Beispiel 1 wurde wiederholt, um einen organischen/anorganischen porösen Verbundseparator (PVdF-CTFE/ $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ) herzustellen und eine Lithiumsekundärbatterie unter Verwendung desselben herzustellen, außer dass  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -Pulver anstelle von  $\text{BaTiO}_3$ -Pulver verwendet wurde und dass  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -Pulver auf einen Teilchendurchmesser von etwa 500 nm zerkleinert wurde, um eine Slurry zu bilden. Nach Messen mit einem Porosimeter wies die auf den Polyethylenseparator beschichtete aktive Schicht eine Porengröße von 0,5  $\mu\text{m}$  und eine Porosität von 58% auf.

## Beispiel 6

**[0085]** Beispiel 1 wurde wiederholt, um einen organischen/anorganischen porösen Verbundseparator (PVdF-NFP/LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) und eine Lithiumsekundärbatterie umfassend denselben bereitzustellen, außer dass weder BaTiO<sub>3</sub>-Pulver noch PVdF-CTFE verwendet wurde, und LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Pulver und PVdF-HFP wurden verwendet, und das LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Pulver wurde in einen Teilchendurchmesser von etwa 500 µm zerkleinert, um eine Slurry zu bilden. Nach Messen mit einem Porosimeter wies der fertige organische/anorganische poröse Verbundseparator eine Dicke von 3 µm auf und zeigte eine Porengröße von 0,4 µm und eine Porosität von 56%.

## Beispiel 7

**[0086]** Beispiel 1 wurde wiederholt, um einen organischen anorganischen porösen Verbundseparator (PVdF-CTFE/LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>) und eine Lithiumsekundärbatterie umfassend denselben bereitzustellen, außer dass gemischtes Pulver aus LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> (Gewichtsverhältnis 50:50) anstelle von BaTiO<sub>3</sub>-Pulver verwendet wurde. Nach Messen mit einem Porosimeter wies der fertige organische/anorganische poröse Verbundseparator eine Dicke von 3 µm auf und zeigte eine Porengröße von 0,4 µm und eine Porosität von 57%.

## [Vergleichsbeispiele 1–2]

## Vergleichsbeispiel 1

**[0087]** Beispiel 1 wurde wiederholt, um eine Lithiumsekundärbatterie bereitzustellen, außer dass ein Polyethylen(PE)-Separator verwendet wurde.

## Vergleichsbeispiel 2

**[0088]** Beispiel 1 wurde wiederholt, um einen Verbundfilm und eine Lithiumsekundärbatterie umfassend denselben bereitzustellen, außer dass PVdF-CTFE und die anorganischen Teilchen (BaTiO<sub>3</sub>) in einem Gewichtsverhältnis von 70/30 verwendet wurden.

Experimentelles Beispiel 1 – Oberflächenanalyse des  
organischen/anorganischen porösen Verbundseparators

**[0089]** Der folgende Test wurde durchgeführt, um die Oberfläche des organischen anorganischen porösen Verbundseparators gemäß der vorliegenden Erfindung zu analysieren.

**[0090]** Die in diesem Test verwendete Probe war der organische/anorganische Verbundseparator (PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub>) gemäß Beispiel 1, der erhalten wurde durch Beschichten der Mischung der anorganischen Teilchen und des Polymers auf einen Polyethylenseparator.

**[0091]** Bei Analyse unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops (SEM) zeigte der organische/anorganische poröse Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung einheitliche Porenstrukturen, die in dem Polyethylenseparatorsubstrat selbst gebildet wurden (siehe **Fig. 2b**) sowie in der aktiven Schicht, in die die anorganischen Teilchen integriert sind (siehe **Fig. 2a**).

Experimentelles Beispiel 2 – Evaluierung zur Wärmeschrumpfung  
des organischen/anorganischen porösen Verbundseparators

**[0092]** Das folgende Experiment wurde durchgeführt, um den organischen/anorganischen porösen Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung mit einem herkömmlichen Separator zu vergleichen.

**[0093]** Die organischen/anorganischen porösen Verbundseparatoren gemäß den Beispielen 1 bis 7 wurden als Proben verwendet. Als eine Kontrolle wurde ein PE-Separator verwendet.

**[0094]** Jede der Testproben wurde bezüglich ihrer Wärmeschrumpfung nach Lagerung bei einer hohen Temperatur von 150°C für eine Stunde überprüft. Die Testproben lieferten unterschiedliche Ergebnisse nach einer Stunde bei 150°C. Der PE-Separator als eine Kontrolle war aufgrund hoher Temperatur geschrumpft, um lediglich die äußere Form derselben zurückzulassen (siehe **Fig. 5a**). Im Gegensatz dazu zeigten die organischen/anorganischen porösen Verbundseparatoren gemäß der vorliegenden Erfindung gute Ergebnisse mit keiner Wärmeschrumpfung (siehe **Fig. 5b**).

## Experimentelles Beispiel 3 – Evaluierung zur Sicherheit des organischen/anorganischen porösen Verbundseparators

**[0095]** Der folgende Test wurde durchgeführt, um die Sicherheit des organischen/anorganischen porösen Verbundseparators gemäß der vorliegenden Erfindung zu evaluieren, verglichen mit einem herkömmlichen Separator.

**[0096]** Die organischen anorganischen porösen Verbundseparatoren gemäß den Beispielen 1 bis 7 wurden als Proben verwendet. Als eine Kontrolle wurde ein FE-Separator verwendet.

**[0097]** Im Allgemeinen, wenn ein interner Kurzschluss in einer Batterie aufgrund äußerer oder innerer Faktoren auftritt, wird der Separator, der in der Batterie verwendet wird, zerbrochen, um einen direkten Kontakt zwischen einer Kathode und einer Anode zu verursachen, eine schnelle Wärmeemission und eine Ausdehnung des Bereichs des Kurzschlusses, was in einer Verschlechterung der Batteriesicherheit resultiert. In diesem Beispiel wurde ein Pseudotest für einen inneren Kurzschluss durchgeführt, um die Sicherheit einer Batterie bei einem inneren Kurzschluss zu evaluieren.

**[0098]** Ein vorgegebener Bereich des Separators wurde durch Verwendung eines nadelartigen Nagels, erwärmt auf etwa 450°C, zerbrochen, um einen künstlichen internen Kurzschluss zu verursachen. Der PE-Separator gemäß Vergleichsbeispiel 1 zeigte eine beträchtliche Ausdehnung des Bereichs des Separators, der durch den Nagel zerbrochen wird (siehe **Fig. 6a**). Dies zeigt an, dass es eine große Möglichkeit eines internen Kurzschlusses in einer Batterie gibt. Im Gegensatz dazu war in dem organischen/anorganischen porösen Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung der zerbrochene Bereich des Separators beträchtlich dagegen inhibiert, sich auszudehnen (siehe **Fig. 6b**). Dies demonstriert, dass die organische/anorganische poröse aktive Verbundschicht einen kompletten Kurzschluss zwischen einer Kathode und einer Anode verhindert, selbst wenn der Separator in einer Batterie zerbrochen ist. Wenn ferner ein Kurzschluss auftritt, inhibiert der organische/anorganische poröse Verbundseparator eine Ausdehnung des Bereichs des Kurzschlusses und trägt somit dazu bei, die Sicherheit einer Batterie zu verbessern.

## Experimentelles Beispiel 4 – Evaluierung zur Sicherheit gegenüber innerem Kurzschluss einer Lithiumsekundärbatterie

**[0099]** Der folgende Test wurde durchgeführt, um die Sicherheit der Lithiumsekundärbatterie umfassend den organischen/anorganischen porösen Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung gegenüber einem inneren Kurzschluss zu evaluieren.

**[0100]** Ein lokaler Eindrückungstest wurde durchgeführt durch Verwendung der Lithiumsekundärbatterie nach Beispiel 1 als eine Probe und der Batterie gemäß Vergleichsbeispiel 1 umfassend den herkömmlichen PE-Separator als eine Kontrolle.

**[0101]** In dem sogenannten lokalen Eindrückungstest wurde eine Münze mit einem Durchmesser von 1 cm auf einer Batterie positioniert und mit einer konstanten Geschwindigkeit zusammengedrückt, um einen künstlichen internen Kurzschluss durch den direkten Kontakt zwischen einer Kathode und einer Anode zu verursachen. Dann wurde die Batterie dahingehend beobachtet, ob sie explodiert oder nicht.

**[0102]** Nach dem Test in der Batterie gemäß Vergleichsbeispiel 1 unter Verwendung des herkömmlichen Separators auf Polyolefinbasis explodierte der Separator sofort durch den internen Kurzschluss der Batterie (siehe **Fig. 8a**) und zeigte einen schnellen Abfall der Spannung auf null (0) (siehe **Fig. 7**).

**[0103]** Im Gegensatz dazu zeigte die Batterie gemäß Beispiel 1 unter Verwendung des organischen/anorganischen porösen Verbundseparators keine Explosion (siehe **Fig. 8b**) und zeigte einen langsamen Abfall der Spannung (siehe **Fig. 7**). Dies zeigt an, dass die anorganischen Teilchen, die in dem organischen/anorganischen porösen Verbundseparator verwendet werden, einen vollständigen internen Kurzschluss sogar dann verhindern, wenn der Separator durch äußere Einwirkungen zerbrochen wird, und Piezoelektrizität des anorganischen Teilchen erlaubt einen geringen Fluss elektrischen Stroms zwischen einer Kathode und einer Anode, und dies trägt dazu bei, die Sicherheit einer Batterie aufgrund eines langsamen Abfalls in der Spannung einer Batterie zu verbessern.

**[0104]** Aus den obigen Ergebnissen kann daher erkannt werden, dass die Lithiumsekundärbatterie umfassend den organischen/anorganischen porösen Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung eine ausgezeichnete Sicherheit aufweist.

#### Experimentelles Beispiel 5 – Evaluierung zur Überladungssicherheit einer Lithiumsekundärbatterie

**[0105]** Der folgende Test wurde durchgeführt, um die Überladungssicherheit der Lithiumsekundärbatterie umfassend den organischen/anorganischen porösen Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung zu evaluieren.

**[0106]** Der folgende Überladungstest wurde durchgeführt durch Verwendung der Lithiumsekundärbatterie gemäß Beispiel 1 als eine Probe und der Batterie gemäß Vergleichsbeispiel 1 unter Verwendung des herkömmlichen PE-Separators als eine Kontrolle.

**[0107]** In dem Überladungstest wurde eine Batterie dahingehend evaluiert, ob sie explodiert oder nicht unter einer vorgegebenen Überspannung und Überbestromung.

**[0108]** Nach dem Test zeigte die Batterie gemäß Vergleichsbeispiel 1 eine sehr kleine Sicherheitszone bei Überladung (siehe **Fig. 9a**), während die Batterie gemäß Beispiel 1 eine beträchtlich ausgedehnte Sicherheitszone bei Überladung zeigte (siehe **Fig. 9b**). Die zeigt an, dass der organische/anorganische poröse Verbundseparator gemäß der vorliegende Erfindung ausgezeichnete thermische Eigenschaften aufweist.

#### Experimentelles Beispiel 6 – Evaluierung zur Qualität einer Lithiumsekundärbatterie

**[0109]** Der folgende Test wurde durchgeführt, um C-Ratencharakteristika der Lithiumsekundärbatterie umfassend den organischen/anorganischen porösen. Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung zu evaluieren.

**[0110]** Die Lithiumsekundärbatterien gemäß Beispielen 1–7 wurden als Proben verwendet. Als Kontrollen wurden die Batterie unter Verwendung des herkömmlichen PE-Separators gemäß Vergleichsbeispiel 1 und die Batterie unter Verwendung des Verbundfilms umfassend PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub> (Gewichtsverhältnis = 30:70 auf der Gewichtsbasis) als ein Separator gemäß Vergleichsbeispiel 2 verwendet.

**[0111]** Jede Batterie mit einer Kapazität von 700 mAh wurde einem Zyklus mit einer Entladungsrate von 0,5 C, 1 C und 2 C unterzogen. Die folgende Tabelle 3 zeigt die Entladungskapazität jeder Batterie, wobei die Kapazität auf der Basis der C-Ratencharakteristika ausgedrückt ist.

**[0112]** Nach dem Test zeigten die Lithiumsekundärbatterien umfassend die organischen/anorganischen porösen Verbundseparatoren gemäß den Beispielen 1 bis 7 C-Ratencharakteristika die mit solchen vergleichbar sind der Batterie unter Verwendung eines herkömmlichen Separators auf Polyolefinbasis unter einer Entladungsrate von bis zu 2 C. Die Batterie umfassend den Verbundseparator mit einem höheren Gehalt des Polymers gemäß Vergleichsbeispiel 2 zeigt jedoch einen signifikanten Abfall der Kapazität, wenn die Entladungsrate zunimmt. Dies zeigt an, dass die Batterie gemäß Vergleichsbeispiel 2 eine schlechte Qualität aufweist (siehe Tabelle 1).

[Tabelle 1]

| Batterie | Entladungsrate |     |     |
|----------|----------------|-----|-----|
|          | 0,5 C          | 1 C | 2 C |
| Bsp. 1   | 756            | 744 | 692 |
| Bsp. 2   | 755            | 746 | 693 |
| Bsp. 3   | 753            | 742 | 690 |
| Bsp. 4   | 754            | 745 | 691 |
| Bsp. 5   | 753            | 742 | 694 |
| Bsp. 6   | 754            | 744 | 690 |

|               |     |     |     |
|---------------|-----|-----|-----|
| Bsp. 7        | 756 | 745 | 692 |
| Vergl. Bsp. 1 | 755 | 746 | 693 |
| Vergl. Bsp. 2 | 736 | 688 | 538 |

#### Industrielle Anwendbarkeit

**[0113]** Es kann aus dem Vorgehenden erkannt werden, dass der organische/anorganische poröse Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung eine aktive Schicht umfassend anorganische Teilchen und ein Binderpolymer aufweist, die auf einem Separatorsubstrat auf Polyolefinbasis mit Poren beschichtet ist. In der aktiven Schicht sind die anorganischen Teilchen untereinander verbunden und durch das Binderpolymer fixiert, und Zwischenräume zwischen den anorganischen Teilchen bilden eine wärmeresistente mikroporöse Struktur. Daher trägt der organische/anorganische poröse Verbundseparator gemäß der vorliegenden Erfindung dazu bei, die thermische Sicherheit, elektrochemische Sicherheit und Qualität einer Batterie zu verbessern.

**[0114]** Während diese Erfindung in Verbindung mit demjenigen, was gegenwärtig als die praktikabelste und bevorzugteste Ausführungsform betrachtet wird, beschrieben worden ist, ist es zu verstehen, dass die Erfindung nicht auf die offenbarte Ausführungsform und die Zeichnungen eingeschränkt ist. Im Gegensatz ist es vielmehr beabsichtigt, verschiedene Modifikationen und Variationen innerhalb des Geistes und Umfangs der beigefügten Ansprüche abzudecken.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 6432586 [0007]

## Schutzansprüche

1. Organischer/anorganischer poröser Verbundseparator, welcher umfasst:
  - a) ein Substrat, das ein poröser Separator auf Polyolefinbasis; und
  - b) eine Mischung aus anorganischen Teilchen und einem Binderpolymer in einem Gewichtsverhältnis von 50:50 bis 99:1, beschichtet direkt auf einer Oberfläche des Substrats und einem Teil der Poren, die in dem Substrat vorhanden sind, die eine organische/anorganische poröse aktive Verbundschicht bildet; wobei die anorganischen Teilchen in der aktiven Schicht untereinander verbunden sind und durch das Binderpolymer fixiert sind und es erlauben, dass Zwischenräume zwischen diesen gebildet werden, und wobei die Zwischenräume zwischen den anorganischen Teilchen eine Porenstruktur bilden, die es Lithiumionen erlaubt, sich hindurchzubewegen.
2. Separator nach Anspruch 1, wobei die anorganischen Teilchen wenigstens eines sind von (a) anorganischen Teilchen mit einer Dielektrizitätskonstante von 5 oder mehr; (b) piezoelektrischen anorganischen Teilchen; und (c) anorganischen Teilchen mit Lithiumionenleitfähigkeit.
3. Separator nach Anspruch 2, wobei die anorganischen Teilchen (a) mit einer Dielektrizitätskonstante von 5 oder mehr  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{SiC}$  sind; die anorganischen Teilchen (b) mit Piezoelektrizität  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT),  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT),  $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) oder Hafniumoxid ( $\text{HfO}_2$ ) sind; und die anorganischen Teilchen (c) mit Lithiumionenleitfähigkeit wenigstens eines sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithiumphosphat ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), Lithiumtitanphosphat ( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 1$ ), Lithiumaluminiumtitanphosphat ( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 3$ ), ( $\text{LiAlTiP}_x\text{O}_y$ -artigem Glas ( $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 13$ ), Lithiumlanthantitanat ( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), Lithiumgermaniumthiophosphat ( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < w < 5$ ), Lithiumnitrid ( $\text{Li}_x\text{N}_y$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 2$ ),  $\text{SiS}_2$ -artigem Glas ( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 4$ ,) und  $\text{P}_2\text{S}_5$ -artigem Glas ( $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 3$ ,  $0 < z < 7$ ).
4. Separator nach einem vorangehenden Anspruch, wobei die Größe der anorganischen Teilchen zwischen  $0,001 \mu\text{m}$  und  $10 \mu\text{m}$  ist.
5. Separator nach einem vorangehenden Anspruch, wobei das Binderpolymer einen Löslichkeitsparameter zwischen  $15$  und  $45 \text{MPa}^{1/2}$  aufweist.
6. Separator nach einem vorangehenden Anspruch, wobei das Binderpolymer eine Dielektrizitätskonstante zwischen  $1,0$  und  $100$ , gemessen bei einer Frequenz von  $1 \text{kHz}$ , aufweist.
7. Separator nach einem vorangehenden Anspruch, wobei das Binderpolymer eine Glasübergangstemperatur zwischen  $-200^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  aufweist.
8. Separator nach einem vorangehenden. Anspruch, wobei das Binderpolymer wenigstens eines ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen, Polyvinylidenfluorid-co-trichlorethylen, Polymethylmethacrylat, Polyacrylnitril, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyethylen-co-vinylacetat, Polyimid, Polyethylenoxid, Zelluloseacetat, Zelluloseacetatbutyrat, Zelluloseacetatpropionat, Cyanoethylpullulan, Cyanoethylpolyvinylalkohol, Cyanoethylzellulose, Cyanoethylsucrose, Pullulan, Carboxymethylzellulose und Polyvinylalkohol.
9. Separator nach einem vorangehenden Anspruch, wobei das Substrat auf Polyolefinbasis wenigstens eine Komponente umfasst, die ausgewählt ist aus Polyethylen hoher Dichte, Polyethylen niedriger Dichte, linearem Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht und Polypropylen.
10. Separator nach einem vorangehenden Anspruch, der eine Dicke zwischen  $1$  und  $100 \mu\text{m}$  aufweist.
11. Separator nach einem vorangehenden Anspruch, der eine Porengröße zwischen  $0,001$  und  $10 \mu\text{m}$  und eine Porosität zwischen  $5\%$  und  $95\%$  aufweist.
12. Separator nach einem vorangehenden Anspruch, wobei die Mischung der anorganischen Teilchen und des Binderpolymers in einem Gewichtsverhältnis von  $60:40$  bis  $99:1$  vorliegt.

13. Elektrochemisches Bauelement umfassend eine Kathode, eine Anode, einen Separator und einen Elektrolyten, wobei der Separator ein organischer/anorganischer poröser Verbundseparator ist, wie er in einem vorangehenden Anspruch definiert ist.

14. Elektrochemisches Bauelement nach Anspruch 13, welches eine Lithiumsekundärbatterie ist.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

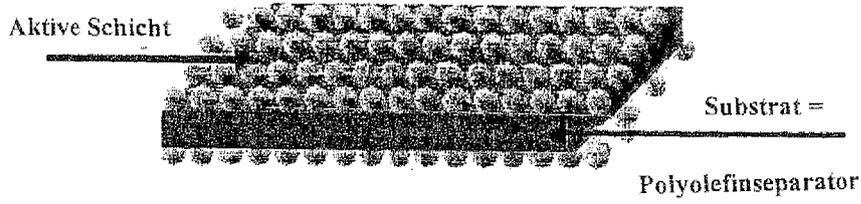


FIG. 2

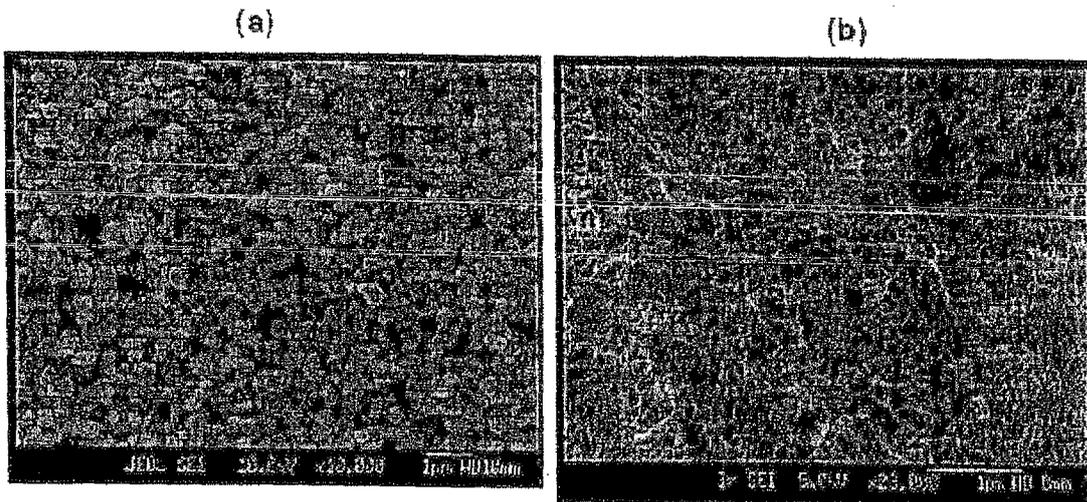


FIG. 3

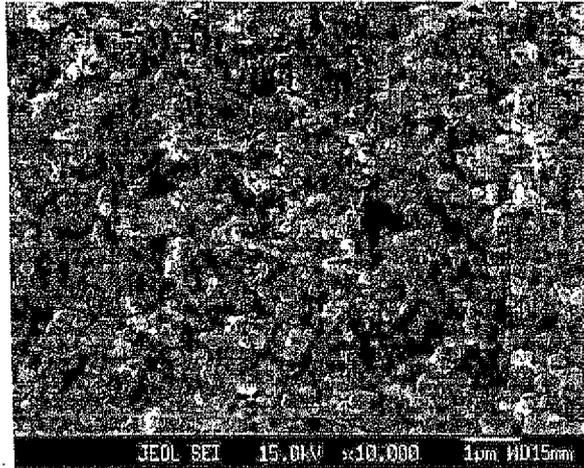


FIG. 4

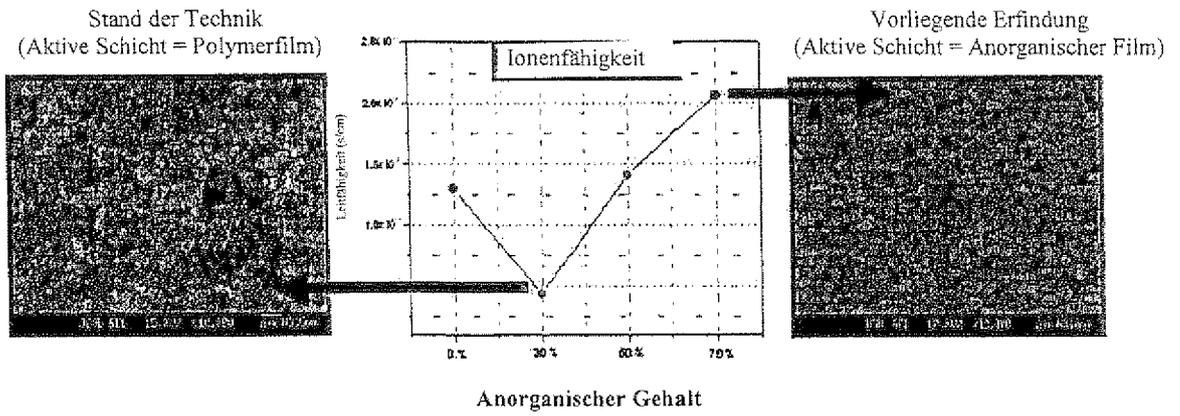


FIG. 5

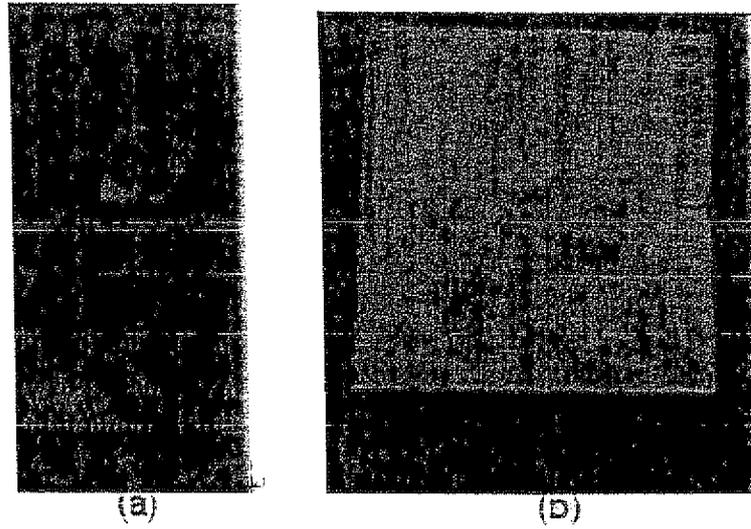


FIG. 6

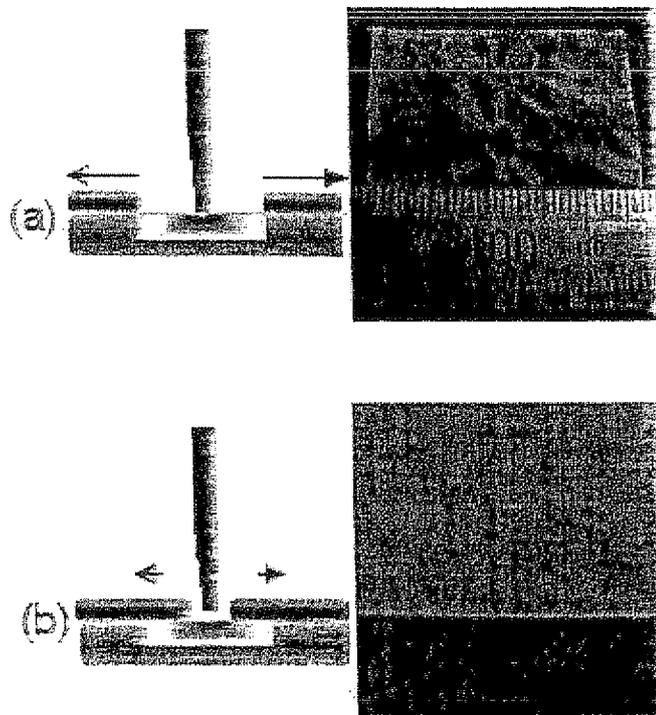


FIG. 7

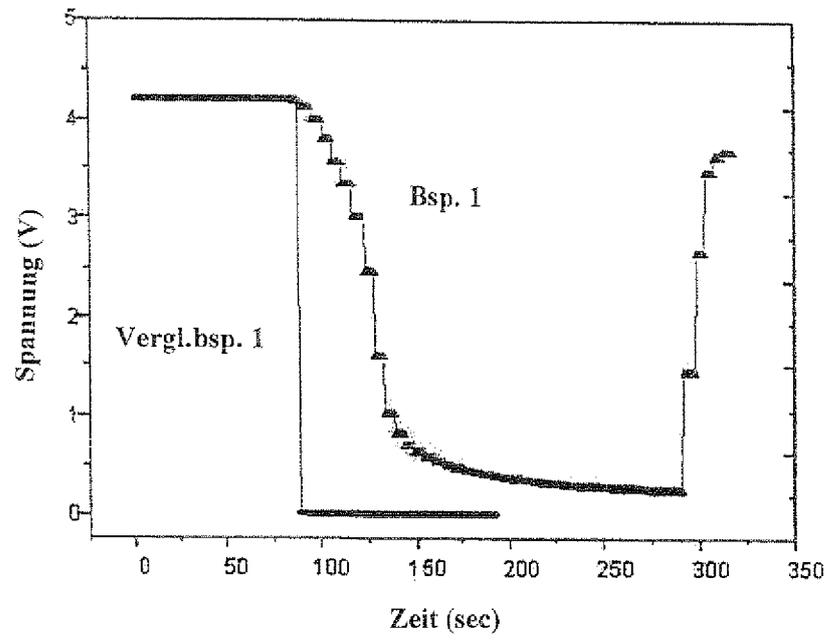


FIG. 8

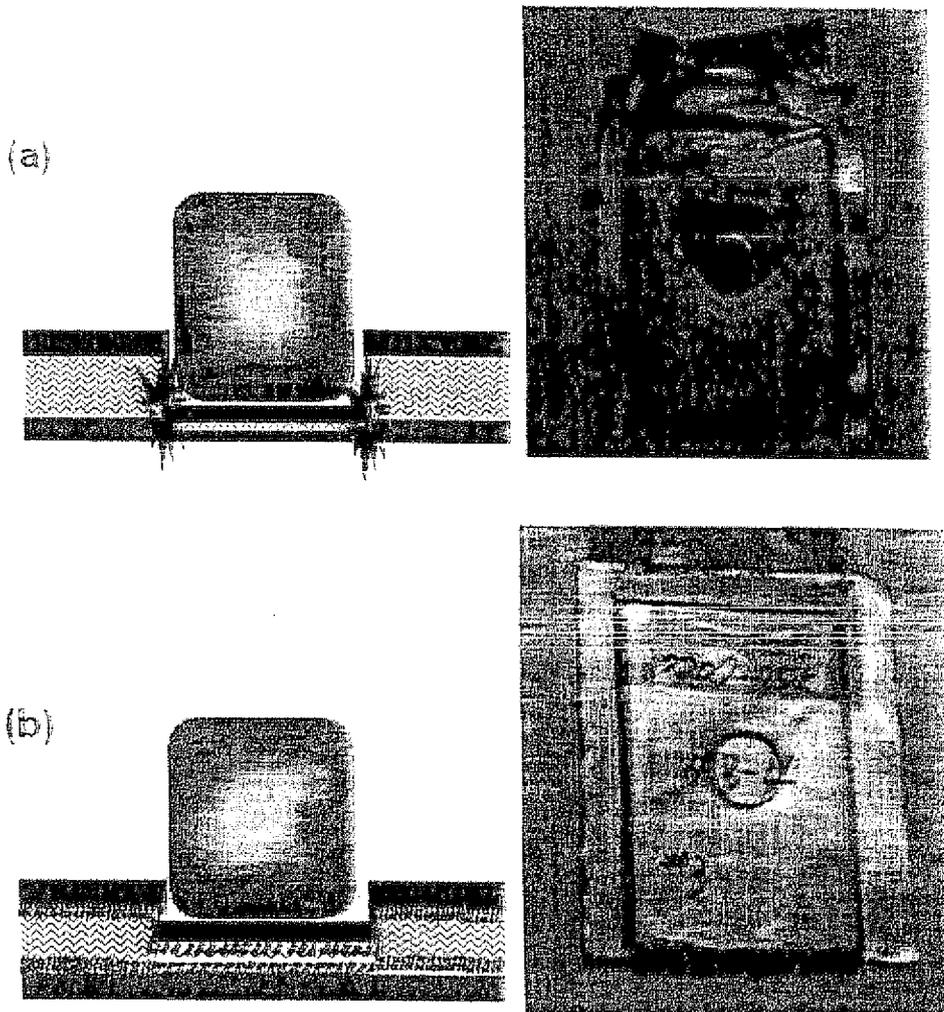


FIG. 9

