

(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
27. Januar 2011 (27.01.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/009620 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/136* (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/004503

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juli 2010 (22.07.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 034 674.0 24. Juli 2009 (24.07.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **Li-Tec Battery GmbH** [DE/DE]; Am Wiesen-
grund 7, 01917 Kamenz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KAISER, Joerg** [DE/
DE]; Alzeyer Strasse 7, 01917 Kamenz (DE). **GUTSCH,**
Andreas [DE/DE]; Kaethe-Kollwitz-Strasse 4, 59348
Luedinghausen (DE). **HOHENTHANNER, Claus-Ru-**
pert [DE/DE]; Liesingstrasse 5, 63457 Hanau (DE).
SCHAEFER, Tim [DE/DE]; Am Sportplatz 15, 99762
Niedersachswerfen (DE).

(74) Anwalt: **WALLINGER, Michael**; Wallinger Ricker
Schlotter Foerstl, Zweibrückenstraße 5-7, 80331 Mün-
chen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
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,
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 Änderun-
gen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: LITHIUM-ION-BATTERY

(54) Bezeichnung : LITHIUM-IONEN-BATTERIE

(57) Abstract: Lithium-ion-battery comprising: (i) a positive electrode comprising a lithium iron phosphate with olivine structure; (ii) a negative electrode; (iii) a separator, separating the positive and the negative electrode from each other and which is permeable for lithium ions; wherein the separator comprises a fleece of unwoven, non-electrically conductive polymer fibers that is coated on one side or both sides with an ion-conducting inorganic material; (iv) a non-aqueous electrolyte. The battery comprises a high quick charging capacity with high safety.

(57) Zusammenfassung: Lithium-Ionen-Batterie umfassend: (i) eine positive Elektrode umfassend ein Lithiumeisenphosphat mit Olivinstruktur; (ii) eine negative Elektrode; (iii) einen Separator, der die positive und die negative Elektrode voneinander trennt und für Lithium-Ionen durchlässig ist; wobei der Separator ein Vlies aus ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Polymerfasern umfasst, das ein- oder beidseitig mit einem ionenleitenden anorganischen Material beschichtet ist; (iv) einen nicht- wässrigen Elektrolyt. Die Batterie weist eine hohe Schnellladefähigkeit bei hoher Sicherheit auf.



WO 2011/009620 A1

5

Lithium-Ionen-Batterie

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Sekundärbatterie, insbesondere eine Lithium-Ionen-Batterie, die eine hohe Schnellladefähigkeit bei hoher Sicherheit aufweist.

Es ist bereits bekannt, in positiven Elektroden von Sekundärbatterien, d.h. von wiederaufladbaren Batterien (Akkumulatoren), insbesondere von Lithium-Ionen-Sekundärbatterien, Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) mit Olivinstruktur zu verwenden. Mit solchen Elektroden kann die Schnellladefähigkeit erhöht werden.

US 2006/0134524 A1 schlägt eine Sekundärbatterie mit einer positiven Elektrode enthaltend Lithiumeisenphosphat mit Olivinstruktur vor. Als Separator, der die positive Elektrode von der negativen Elektrode trennt, wird ein poröser Film eines synthetischen Harzes, beispielsweise eines Polyolefins und/oder ein keramischer poröser Film verwendet.

US 2007/0254209 A1 schlägt eine Sekundärbatterie mit einer positiven Elektrode enthaltend Lithiumeisenphosphat mit Olivinstruktur vor, wobei als Separator ein Polyethylenfilm verwendet wird, auf dem sich eine poröse Schicht enthaltend anorganische Teilchen befindet.

US 2007/0284159 A1 offenbart eine Sekundärbatterie mit einer positiven Elektrode, die Lithiumeisenphosphat mit Olivinstruktur enthalten kann, wobei

- 2 -

als Separator eine nicht verwebte Faser eines synthetischen Harzes verwendet werden kann.

5 DE 11 2007 001 410 T5 offenbart eine Lithiumsekundärbatterie, die in der positiven Elektrode Lithiumeisenphosphat enthalten kann, und die als Separator ein poröses Material, ein Vliesgewebe oder dergleichen aufweist.

DE 10 2007 024 394 offenbart einen Energiespeicher, der in der positiven Elektrode Lithiumeisenphosphat enthalten kann, wobei der Separator ausgewählt wird aus Polyolefinen, mit Keramik beschichteten
10 Kohlenwasserstoffen, Fiberglas, Materialien auf Basis von Cellulose.

Sekundärbatterien, insbesondere Lithium-Ionen-Sekundärbatterien, werden wegen ihrer hohen Energiedichte und hohen Kapazität als Antriebskraft für mobile Informationsvorrichtungen eingesetzt. Darüber hinaus kommen derartige
15 Batterien auch für Werkzeuge, elektrisch betriebene Automobile und für Automobile mit Hybridantrieb zum Einsatz. Folglich werden an derartige Batterien nicht nur hohe Anforderungen an die Schnellladefähigkeit, an Kapazität und Energiedichte gestellt, sondern insbesondere an die Sicherheit und Verlässlichkeit.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Sekundärbatterie, insbesondere eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, bereitzustellen, die eine Schnellladung ermöglicht und die gleichzeitig eine hohe Sicherheit aufweist.

25 Diese Aufgabe wird mit einer Lithium-Ionen-Batterie gelöst, welche umfasst:

- (i) eine positive Elektrode umfassend ein Lithiumeisenphosphat mit Olivinstruktur;
- (ii) eine negative Elektrode;
- (iii) einen Separator, der die positive und die negative Elektrode voneinander
30 trennt und für Lithium-Ionen durchlässig ist, wobei der Separator ein Vlies

aus ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Polymerfasern umfasst, das ein- oder beidseitig mit einem ionenleitenden anorganischen Material beschichtet ist;

(iv) einen nicht-wässrigen Elektrolyt.

5

Im Folgenden werden die Begriffe "*Lithium-Ionen-Batterie*" und "*Lithium-Ionen-Sekundärbatterie*" synonym verwendet. Die Begriffe schließen auch die Begriffe "*Lithium-Batterie*", "*Lithium-Ionen-Akkumulator*" und "*Lithium-Ionen-Zelle*" ein. Ein Lithium-Ionen-Akkumulator besteht im Allgemeinen aus einer Serien- bzw.
10 Reihenschaltung einzelner Lithium-Ionen-Zellen. Dies bedeutet, dass der Begriff "*Lithium-Ionen-Batterie*" als Sammelbegriff für die im Stand der Technik gebräuchlichen vorgenannten Begriffe verwendet wird.

Der Begriff "*positive Elektrode*" bedeutet die Elektrode, die bei Anschluss der
15 Batterie an einen Verbraucher, beispielsweise an einen Elektromotor, in der Lage ist, Elektronen aufzunehmen, stellt also die Kathode dar. Der Begriff "*negative Elektrode*" bedeutet die Elektrode, die bei Betrieb in der Lage ist, Elektronen abzugeben, stellt also die Anode dar.

20 Für die erfindungsgemäße Lithium-Ionen-Batterie kann ein Lithiumeisenphosphat mit Olivinstruktur der Summenformel LiFePO_4 eingesetzt werden. Es ist aber auch möglich, ein Lithiumeisenphosphat, das ein Element M enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Cr, Co, Cu, Ni, V, Mo, Ti, Zn, Al, Ga, B und Nb zu verwenden. Ferner ist es auch möglich, dass das
25 Lithiumeisenphosphat zur Erhöhung der Leitfähigkeit Kohlenstoff enthält.

In einer weiteren Ausführungsform weist das für die Herstellung der positiven Elektrode verwendete Lithiumeisenphosphat mit Olivinstruktur die Summenformel $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ auf, wobei M mindestens ein Element darstellt
30 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Cr, Co, Cu, Ni, V, Mo, Ti, Zn, Al, Ga, B und Nb, mit $0,05 \leq x \leq 1,2$ und $0 \leq y \leq 0,8$.

- 4 -

In einer Ausführungsform ist $x = 1$ und $y = 0$.

- Die positive Elektrode enthält das Lithiumeisenphosphat vorzugsweise in Form von Nanopartikeln. Die Nanopartikel können eine beliebige Form annehmen, das heißt, sie können grob-sphärisch oder langgestreckt sein.

- In einer Ausführungsform weist das Lithiumeisenphosphat eine Partikelgröße gemessen als D_{95} -Wert von kleiner als $15\text{ }\mu\text{m}$ auf. Vorzugsweise ist die Partikelgröße kleiner als $10\text{ }\mu\text{m}$.

In einer weiteren Ausführungsform weist das Lithiumeisenphosphat eine Partikelgröße gemessen als D_{95} -Wert zwischen $0,005\text{ }\mu\text{m}$ bis $10\text{ }\mu\text{m}$ auf.

- In einer weiteren Ausführungsform weist das Lithiumeisenphosphat eine Partikelgröße gemessen als D_{95} -Wert von kleiner $10\text{ }\mu\text{m}$ auf, wobei der D_{50} -Wert $4\text{ }\mu\text{m} \pm 2\text{ }\mu\text{m}$ beträgt und der D_{10} -Wert kleiner als $1,5\text{ }\mu\text{m}$ ist.

- Die angegebenen Werte wurden durch Messung unter Verwendung der statischen Laserlichtstreuung (Laserbeugung, Laser-Diffraktometrie) bestimmt, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt ist.

- Die negative Elektrode kann aus einer Vielzahl von Materialien hergestellt werden, die für die Verwendung einer Batterie mit Lithium-Ionen-Elektrolyten geeignet sind. Beispielsweise kann die negative Elektrode Lithium-Metall oder Lithium in Form einer Legierung enthalten, entweder in Form einer Folie, eines Gitters oder in Form von Partikeln, die durch ein geeignetes Bindemittel zusammengehalten werden. Die Verwendung von Lithium-Metall-Oxiden wie Lithium-Titan-Oxid ist gleichfalls möglich. Grundsätzlich können alle Materialien verwendet werden, die in der Lage sind, mit Lithium Interkalationsverbindungen zu bilden. Geeignete Materialien für die negative Elektrode umfassen dann

- 5 -

beispielsweise Graphit, synthetischen Graphit, Ruß, Mesokohlenstoff, dotierten Kohlenstoff, Fullerene, Niobpentoxid, Zinnlegierungen, Titandioxid, Zinndioxid, und Mischungen dieser Substanzen.

- 5 In der positiven Elektrode werden das verwendete Lithiumeisenphosphat sowie die für die negative Elektrode verwendeten Materialien i. A. durch ein Bindemittel, das diese Materialien auf der Elektrode hält, zusammengehalten. Beispielsweise können polymere Bindemittel verwendet werden. Als Bindemittel können beispielsweise Polyvinylidenfluorid, Polyethylenoxid, Polyethylen, 10 Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polyacrylat, Ethylen-(Propylen-Dien-Monomer)-Copolymer (EPDM) und Mischungen und Copolymere davon verwendet werden.

- Der für die Batterie verwendete Separator muss, um den Ionentransport für 15 Lithium-Ionen zwischen der positiven und der negativen Elektrode zu gewährleisten, für Lithium-Ionen durchlässig sein. Andererseits muss der Separator für Elektronen isolierend sein.

- Der Separator umfasst ein Vlies aus ungewebten Polymerfasern, auch als „*non-woven fabrics*“ bekannt, die elektrisch nicht leitend sind. Der Begriff "Vlies" wird 20 synonym mit Begriffen wie "Gewirke" oder "Filz" verwendet. Statt des Begriffs „*ungewebt*“ wird auch der Begriff „*nicht verwebt*“ verwendet.

- Vorzugsweise ist das Vlies flexibel und weist eine Dicke von weniger als 30 µm 25 auf. Verfahren zur Herstellung derartiger Vliese sind aus dem Stand der Technik bekannt.

- Vorzugsweise werden die Polymerfasern ausgewählt aus der Gruppe von Polymeren bestehend aus Polyacrylnitril, Polyolefin, Polyester, Polyimid, 30 Polyetherimid, Polysulfon, Polyamid, Polyether.

- 6 -

Geeignete Polyolefine sind beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid.

Bevorzugte Polyester sind beispielsweise Polyethylenterephthalate.

5

Das im Separator enthaltene Vlies ist ein- oder beidseitig mit einem ionenleitenden anorganischen Material beschichtet. Der Begriff "*Beschichtung*" beinhaltet auch, dass sich das ionenleitende anorganische Material nicht nur auf einer Seite oder beiden Seiten des Vlieses befinden kann, sondern auch
10 innerhalb des Vlieses.

Das ionenleitende anorganische Material ist in einem Temperaturbereich von – 40 °C bis 200 °C ionenleitend, d.h. ionenleitend für die Lithium-Ionen.

15 Das für die Beschichtung verwendete Material ist wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Sulfate, Titanate, Silikate, Aluminosilikate wenigstens eines der Elemente Zirkon, Aluminium oder Lithium.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst oder besteht das ionenleitende
20 Material aus Zirkonoxid.

Des Weiteren kann ein Separator verwendet werden, welcher aus einem zumindest teilweise stoffdurchlässigen Träger besteht, welcher nicht oder nur schlecht elektronenleitend ist. Dieser Träger ist auf mindestens einer Seite mit
25 einem anorganischen Material beschichtet. Als wenigstens teilweise stoffdurchlässiger Träger wird ein organisches Material verwendet, welches als nichtverwebtes Vlies ausgestaltet ist. Das organische Material ist in Form von Polymerfasern ausgestaltet, vorzugsweise Polymerfasern des Polyethylenterephthalats (PET). Das Vlies ist mit einem anorganischen
30 ionenleitenden Material beschichtet, welches vorzugsweise in einem Temperaturbereich von – 40°C bis 200°C ionenleitend ist. Das anorganische

- 7 -

ionenleitende Material umfasst bevorzugt wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Sulfate, Titanate, Silikate, Aluminosilikate mit wenigstens einem der Elemente Zirkon, Aluminium, Lithium, besonders bevorzugt Zirkonoxid. Bevorzugt weist das anorganische ionenleitende Material
5 Partikel mit einem größten Durchmesser unter 100 nm auf.

Ein solcher Separator wird beispielsweise unter dem Handelsnamen "Separion®" von der Firma Evonik AG in Deutschland vertrieben.

10 Verfahren zur Herstellung derartiger Separatoren sind aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise aus der EP 1 017 476 B1, WO 2004/021477 und WO 2004/021499.

Elektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien beinhalten eine Vielzahl von Lithium-Salzen. Bevorzugte Lithium-Salze weisen inerte Anionen auf und sind nicht-toxisch. Geeignete Lithium-Salze sind beispielsweise
15 Lithiumhexafluorophosphat, Lithiumhexa-fluoroarsenat, Lithium-bis(tri-fluoromethylsulfonylimid), Lithiumtrifluoromethansulfonat, Lithium-tris(tri-fluoromethylsulfonyl)-methid, Lithiumtetrafluoroborat, Lithiumperchlorat,
20 Lithiumtetrachloraluminat, Lithiumchlorid, und Mischungen davon.

Vorzugsweise liegt der Elektrolyt als Elektrolytlösung vor. Geeignete Lösungsmittel sind vorzugsweise inert. Geeignete Lösungsmittel umfassen beispielsweise Propylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, 2-
25 Methyltetrahydrofuran, Dioxolan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, Ethylencarbonat, γ -Butyrolacton, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Formamid, Dimethylformamid, Nitromethan, und Mischungen davon.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Lithium-Ionen-Batterie kann nach
30 Methoden erfolgen, wie sie im Stand der Technik bekannt sind und

beispielsweise beschrieben werden im *"Handbook of Batteries"*, David Linden, Thomas B. Reddy, 3. Auflage 2002, McGraw-Hill Verlag.

Beispielsweise kann zur Herstellung der positiven Elektrode das
5 Lithiumeisenphosphat als Pulver auf der Elektrode niedergeschlagen und zu
einem dünnen Film verdichtet werden, gegebenenfalls unter Verwendung eines
Bindemittels. Die andere Elektrode kann auf die erste Elektrode laminiert
werden, wobei der Separator in Form einer Folie vorher auf die negative oder
die positive Elektrode laminiert wird. Es ist auch möglich, die positive Elektrode,
10 den Separator und die negative Elektrode gleichzeitig unter gegenseitiger
Laminierung zu verarbeiten.

Im Folgenden werden besonders bevorzugte Ausführungsformen des in der
erfindungsgemäßen Batterie verwendeten Separators sowie Vorteile der
15 Batterie insbesondere unter Sicherheitsaspekten zusammengefasst.

Prinzipiell können zu große Poren und Löcher in Separatoren, die in
Sekundärbatterien verwendet werden, zu einem inneren Kurzschluss führen. Die
Batterie kann sich dann in einer gefährlichen Reaktion sehr schnell selbst
20 entladen. Hierbei können so große elektrische Ströme auftreten, dass eine
geschlossene Batteriezelle im ungünstigsten Fall sogar explodieren kann. Aus
diesem Grund kann der Separator entscheidend zur Sicherheit bzw. zur
fehlenden Sicherheit einer Lithiumhochleistungs- oder Lithiumhochenergie-
Batterie beitragen.

25

Polymerseparatoren unterbinden i.A. ab einer bestimmten Temperatur (der
sogenannten „Shut-Down-Temperatur“, die bei ca. 120 °C liegt) jeglichen
Stromtransport durch den Elektrolyten. Dies geschieht dadurch, dass bei dieser
Temperatur das Porengefüge des Separators zusammenbricht und alle Poren
30 verschlossen werden. Dadurch, dass keine Ionen mehr transportiert werden
können, kommt die gefährliche Reaktion, die zur Explosion führen kann, zum

- 9 -

Erliegen. Wird die Zelle aufgrund äußerer Umstände aber weiter erwärmt, so wird bei ca. 150 bis 180 °C die sogenannte „Break-Down-Temperatur“ überschritten. Ab dieser Temperatur kommt es zum Schmelzen des Separators, wobei dieser sich zusammenzieht. An vielen Stellen in der Batteriezelle kommt
5 es nun zu einem direkten Kontakt zwischen den beiden Elektroden und somit zu einem großflächigem inneren Kurzschluss. Dieser führt zur unkontrollierten Reaktion, die mit einer Explosion der Zelle enden kann, bzw. der entstehende Druck muss durch ein Überdruckventil (eine Berstscheibe) häufig unter Feuererscheinungen abgebaut werden.

10

Bei dem in der erfindungsgemäßen Batterie verwendeten Separator umfassend ein Vlies aus ungewebten Polymerfasern und die anorganische Beschichtung kann es nur zum Shut-Down (Abschaltung) kommen, wenn durch die hohe Temperatur das Polymergefüge des Trägermaterials schmilzt und in die Poren
15 des anorganischen Materials eindringt und diese dadurch verschließt. Zum Break-Down (Zusammenbruch) kommt es bei dem Separator dagegen nicht, da die anorganischen Partikel dafür sorgen, dass ein völliges Schmelzen des Separators nicht eintreten kann. Somit ist sichergestellt, dass es keine Betriebszustände gibt, in denen ein großflächiger Kurzschluss entstehen kann.

20

Durch die Art des eingesetzten Vlieses, welches eine besonders gut geeignete Kombination aus Dicke und Porosität aufweist, können Separatoren hergestellt werden, die den Anforderungen an Separatoren in Hochleistungsbatterien, insbesondere Lithium- Hochleistungsbatterien gerecht werden können. Durch
25 die gleichzeitige Verwendung von in ihrer Partikelgrösse genau abgestimmten Oxid-Partikeln zur Herstellung der porösen (keramischen) Beschichtung wird eine besonders hohe Porosität des fertigen Separators erreicht, wobei die Poren immer noch genügend klein sind um ein unerwünschtes Durchwachsen von „Lithium-Whiskern“ durch den Separator zu verhindern.

30

- 10 -

Auf Grund der hohen Porosität in Verbindung mit der geringen Dicke des Separators ist es außerdem möglich, den Separator vollständig oder zumindest nahezu vollständig mit dem Elektrolyten zu tränken, so dass keine Toträume in einzelnen Bereichen des Separators und damit in bestimmten Wicklungen oder

5 Schichtungen der Batteriezellen entstehen können, in denen kein Elektrolyt vorliegt. Dies wird insbesondere dadurch erreicht, dass durch die Einhaltung der Partikelgröße der Oxid-Partikel die erhaltenen Separatoren frei bzw. nahezu frei von geschlossenen Poren sind, in welche der Elektrolyt nicht eindringen kann.

10 Die für die Erfindung eingesetzten Separatoren haben außerdem den Vorteil, dass sich an den anorganischen Oberflächen des Separatormaterials die Anionen des Leitsalzes teilweise anlagern, was zu einer Verbesserung der Dissoziation und somit zu einer besseren Ionenleitfähigkeit im Hochstrombereich führt. Ein weiterer, nicht unerheblicher Vorteil des Separators

15 liegt in der sehr guten Benetzbarkeit. Aufgrund der hydrophilen keramischen Beschichtung erfolgt die Benetzung mit Elektrolyten sehr rasch, was ebenfalls zu einer verbesserten Leitfähigkeit führt.

Der für die erfindungsgemäße Batterie verwendete Separator, umfassend ein

20 flexibles Vlies mit einer auf und in diesem Vlies befindlichen porösen anorganischen Beschichtung, wobei das Material des Vlieses ausgewählt ist aus ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Polymerfasern, zeichnet sich auch dadurch aus, dass das Vlies eine Dicke von weniger als 30 μm , eine Porosität von mehr als 50 %, vorzugsweise von 50 bis 97 % und eine

25 Porenradienverteilung aufweist, bei der mindestens 50 % der Poren einen Porenradius von 75 bis 150 μm aufweisen.

Besonders bevorzugt umfasst der Separator ein Vlies, welches eine Dicke von 5 bis 30 μm , vorzugsweise eine Dicke von 10 bis 20 μm aufweist. Besonders

30 wichtig ist auch eine möglichst homogene Porenradienverteilung im Vlies wie oben angegeben. Eine noch homogenere Porenradienverteilung im Vlies führt in

- 11 -

Verbindung mit optimal abgestimmten Oxid-Partikeln bestimmter Größe zu einer optimierten Porosität des Separators.

Die Dicke des Substrates hat einen grossen Einfluss auf die Eigenschaften des Separators, da zum einen die Flexibilität aber auch der Flächenwiderstand des mit Elektrolyt getränkten Separators von der Dicke des Substrates abhängig ist. Durch die geringe Dicke wird ein besonders geringer elektrischer Widerstand des Separators in der Anwendung mit einem Elektrolyten erzielt. Der Separator selbst weist einen sehr hohen elektrischen Widerstand auf, da er selbst isolierende Eigenschaften aufweisen muss. Zudem erlauben dünnere Separatoren eine erhöhte Packungsdichte in einem Batteriestapel, so dass man im gleichen Volumen eine grössere Energiemenge speichern kann.

Vorzugsweise weist das Vlies eine Porosität von 60 bis 90 %, besonders bevorzugt von 70 bis 90 % auf. Die Porosität ist dabei definiert als das Volumen des Vlieses (100 %) minus dem Volumen der Fasern des Vlieses, also dem Anteil am Volumen des Vlieses, der nicht von Material ausgefüllt wird. Das Volumen des Vlieses kann dabei aus den Abmessungen des Vlieses berechnet werden. Das Volumen der Fasern ergibt sich aus dem gemessenen Gewicht des betrachteten Vlieses und der Dichte der Polymerfasern. Die große Porosität des Substrates ermöglicht auch eine höhere Porosität des Separators, weshalb eine höhere Aufnahme an Elektrolyten mit dem Separator erzielt werden kann.

Damit ein Separator mit isolierenden Eigenschaften erhalten werden kann, weist dieser als Polymerfasern für das Vlies vorzugsweise nicht elektrisch leitfähige Fasern von Polymeren auf wie oben definiert, die vorzugsweise ausgewählt sind aus Polyacrylnitril (PAN), Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyolefin (PO), wie z. B. Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), oder Mischungen solcher Polyolefine.

- 12 -

Die Polymerfasern der Vliese weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 0,1 bis 10 μm , besonders bevorzugt von 1 bis 4 μm auf.

5 Besonders bevorzugte flexible Vliese weisen ein Flächengewicht von kleiner 20 g/m^2 , vorzugsweise von 5 bis 10 g/m^2 auf.

Der Separator weist auf und im Vlies eine poröse, elektrisch isolierende, keramische Beschichtung auf. Vorzugsweise weist die auf und in dem Vlies befindliche poröse anorganische Beschichtung Oxid-Partikel der Elemente Li, Al, Si und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgrösse von 0,5 bis 7 μm , bevorzugt von 1 bis 5 μm und ganz besonders bevorzugt von 1,5 bis 3 μm auf. Besonders bevorzugt weist der Separator eine auf und in dem Vlies befindliche poröse anorganische Beschichtung auf, die Aluminiumoxid- Partikel mit einer mittleren Partikelgrösse von 0,5 bis 7 μm , bevorzugt von 1 bis 5 μm und ganz besonders bevorzugt von 1,5 bis 3 μm aufweist, die mit einem Oxid der Elemente Zr oder Si verklebt sind. Um eine möglichst hohe Porosität zu erzielen, liegen bevorzugt mehr als 50 Gew. -% und besonders bevorzugt mehr als 80 Gew. -% aller Partikel in den oben genannten Grenzen der mittleren Partikelgrösse. Wie bereits oben beschrieben beträgt die maximale Partikelgrösse vorzugsweise 1/3 bis 1/5 und besonders bevorzugt kleiner oder gleich 1/10 der Dicke des eingesetzten Vlieses.

Vorzugsweise weist der Separator eine Porosität von 30 bis 80 %, bevorzugt von 40 bis 75 % und besonders bevorzugt von 45 bis 70 % auf. Die Porosität bezieht sich dabei auf die erreichbaren, also offenen Poren. Die Porosität kann dabei mittels der bekannten Methode der Quecksilber-Porosimetrie bestimmt werden oder kann aus dem Volumen und der Dichte der verwendeten Einsatzstoffe errechnet werden, wenn davon ausgegangen wird, dass nur offene Poren vorliegen.

30

- 13 -

- Die für die erfindungsgemäße Batterie verwendeten Separatoren zeichnen sich auch dadurch aus, dass sie eine Reißfestigkeit von mindestens 1 N/cm, vorzugsweise von mindestens 3 N/cm und ganz besonders bevorzugt von 3 bis 10 N/cm aufweisen können. Die Separatoren lassen sich vorzugsweise ohne
- 5 Beschädigung bis auf jeden Radius bis herab zu 100 mm, vorzugsweise bis herab zu 50 mm und ganz besonders bevorzugt bis herab zu 1 mm biegen. Die hohe Reißfestigkeit und die gute Biegebarkeit des Separators haben den Vorteil, dass beim Laden und Entladen einer Batterie auftretende Veränderungen der Geometrien der Elektroden durch den Separator mitgemacht werden können,
- 10 ohne dass dieser beschädigt wird. Die Biegebarkeit hat zudem den Vorteil, dass mit diesem Separator kommerziell standardisierte Wickelzellen produziert werden können. Bei diesen Zellen werden die Elektroden/Separator-Lagen in standardisierter Grösse miteinander spiralförmig aufgewickelt und kontaktiert.
- 15 Die Kombination der positiven Elektrode enthaltend ein Lithiumeisenphosphat mit dem Separator umfassend ein Vlies aus ungewebten Polymerfasern, das ein- oder beidseitig mit einem ionenleitenden anorganischen Material beschichtet ist, in der erfindungsgemäßen Lithium-Ionen-Batterie resultiert in einer Lithium-Ionen-Batterie, die neben der hohen Schnellladefähigkeit eine
- 20 außerordentlich hohe Sicherheit bei hoher Kapazität aufweist. Diese Kombination ist für die Verwendung als Antriebskraft für mobile Informationsvorrichtungen, für Werkzeuge, elektrisch betriebene Automobile und für Automobile mit Hybridantrieb außerordentlich günstig.

Patentansprüche

1. Lithium-Ionen-Batterie umfassend:
 - 5 (i) eine positive Elektrode umfassend ein Lithiumeisenphosphat mit Olivinstruktur;
 - (ii) eine negative Elektrode;
 - (iii) einen Separator, der die positive und die negative Elektrode voneinander trennt und für Lithium-Ionen durchlässig ist; wobei der
10 Separator ein Vlies aus ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Polymerfasern umfasst, das ein- oder beidseitig mit einem ionenleitenden anorganischen Material beschichtet ist;
 - (iv) einen nicht-wässrigen Elektrolyt.
- 15 2. Batterie nach Anspruch 1, wobei das Lithiumeisenphosphat die Summenformel $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ aufweist, wobei M mindestens ein Element darstellt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Cr, Co, Cu, Ni, V, Mo, Ti, Zn, Al, Ga, B und Nb, mit $0,05 \leq x \leq 1,2$ und $0 \leq y \leq 0,8$.
- 20 3. Batterie nach Anspruch 2, wobei $x = 1$ und $y = 0$ ist.
4. Batterie nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Lithiumeisenphosphat eine Partikelgröße gemessen als D_{95} –Wert von kleiner als $15\ \mu\text{m}$ aufweist.
- 25 5. Batterie nach Anspruch 4, wobei die Partikelgröße kleiner als $10\ \mu\text{m}$ ist.
6. Batterie nach Anspruch 4 oder 5, wobei die Partikelgröße $0,005\ \mu\text{m}$ bis $10\ \mu\text{m}$ beträgt.

- 15 -

7. Batterie nach einem der vorstehende Ansprüche, wobei das Lithiumeisenphosphat eine Partikelgröße gemessen als D_{95} -Wert von kleiner $10\text{ }\mu\text{m}$ aufweist, wobei der D_{50} -Wert $4\text{ }\mu\text{m} \pm 2\text{ }\mu\text{m}$ beträgt und der D_{10} -Wert kleiner als $1,5\text{ }\mu\text{m}$ ist.
- 5
8. Batterie nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Polymerfasern ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylnitril, Polyolefin, Polyester, Polyimid, Polyetherimid, Polysulfon, Polyamid, Polyether.
- 10
9. Batterie nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das ionenleitende anorganische Material in einem Temperaturbereich von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ionenleitend ist, und wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Sulfate, Titanate, Silikate, Aluminosilikate wenigstens eines der Elemente Zr, Al, Li ist.
- 15
10. Batterie nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Polymerfasern ein Polyethylenterephthalat umfassen oder aus einem Polyethylenterephthalat bestehen.
- 20
11. Batterie nach einem der vorstehende Ansprüche, wobei das ionenleitende anorganische Material Zirkonoxid umfasst oder Zirkonoxid ist.
12. Batterie nach Anspruch 1, wobei der Separator aus einem stoffdurchlässigen Träger besteht, vorzugsweise teilweise stoffdurchlässig, wobei der Träger nicht oder nur schlecht elektronenleitend ist,
- 25
- wobei der Träger auf mindestens einer Seite mit einem anorganischen Material beschichtet ist,
- wobei als zumindest teilweise stoffdurchlässiger Träger Polymerfasern verwendet werden, welche als nicht verwebtes Vlies ausgestaltet sind,
- 30

- 16 -

wobei die Polymerfasern vorzugsweise ein Polyethylterephthalat aufweisen,

5 wobei das Vlies mit einem anorganischen ionenleitenden Material beschichtet ist, welches vorzugsweise in einem Temperaturbereich von – 40 °C bis 200 °C ionenleitend ist,

wobei das anorganische, ionenleitende Material bevorzugt wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Sulfate, Titanate, Silikate, Aluminosilikate wenigstens eines der Elemente Zr, Al, Li ist, insbesondere Zirkonoxid,

10 und wobei das anorganische, ionenleitende Material bevorzugt Partikel mit einem größten Durchmesser unter 100 nm aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/004503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M2/16 H01M4/58 H01M10/42 H01M10/052 H01M4/136
ADD.

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

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ANDREA FEDORKOVÁ, ET AL.: "Improved lithium exchange at LiFePO ₄ cathode particles by coating with composite polypyrrole-polyethylene glycol layers" JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY, vol. 13, no. 12, 6 December 2008 (2008-12-06), pages 1867-1872, XP002607848 DOI: 10.1007/s10008-008-0756-3	1-3,8-12
Y	page 1868, left-hand column - page 1869, left-hand column	4-7
X	DE 10 2005 042916 A1 (DEGUSSA [DE]) 22 March 2007 (2007-03-22)	1-3,8-12
Y	paragraph [0036] paragraph [0039] - paragraph [0040] paragraph [0059]	4-7
	----- -/--	



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 document 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

2 November 2010

Date of mailing of the international search report

12/11/2010

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/EP2010/004503

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/026467 A1 (A123 SYSTEMS INC [US]; LESS GREGORY B [US]; KNAPP ANGELA [US]; BABINEC) 26 February 2009 (2009-02-26)	1-3,8-12
Y	paragraph [0070] paragraph [0122] - paragraph [0123] paragraph [0124] paragraph [0137] - paragraph [0138]; figure 7 paragraph [0125] -----	4-7
Y	WO 2008/145034 A1 (BYD CO LTD [CN]; CHEN XIAOYONG [CN]; XU CHAQING [CN]; JIA WENWEN [CN]) 4 December 2008 (2008-12-04) page 8, line 16 - page 11, line 9; tables 2,4 -----	4-7
X,P	EP 2 169 756 A1 (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD [JP]) 31 March 2010 (2010-03-31) paragraph [0010] - paragraph [0013] paragraph [0028] - paragraph [0029] paragraph [0041] - paragraph [0044] paragraph [0047] paragraph [0074] paragraph [0077] paragraph [0087] - paragraph [0089] paragraph [0096] - paragraph [0098] paragraph [0105] - paragraph [0107] -----	1-3,8-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/004503

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005042916 A1	22-03-2007	CN 1929182 A EP 1922780 A1 WO 2007028790 A1 JP 2009508298 T KR 20080043331 A US 2008274394 A1	14-03-2007 21-05-2008 15-03-2007 26-02-2009 16-05-2008 06-11-2008
WO 2009026467 A1	26-02-2009	CN 101828283 A EP 2201628 A1 KR 20100058579 A US 2009155678 A1	08-09-2010 30-06-2010 03-06-2010 18-06-2009
WO 2008145034 A1	04-12-2008	EP 2125615 A1 JP 2010528410 T KR 20090125278 A US 2010102270 A1	02-12-2009 19-08-2010 04-12-2009 29-04-2010
EP 2169756 A1	31-03-2010	CN 101689676 A WO 2009011249 A1 KR 20100007974 A US 2010159334 A1	31-03-2010 22-01-2009 22-01-2010 24-06-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/004503

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01M2/16 H01M4/58 H01M10/42 H01M10/052 H01M4/136 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01M		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ANDREA FEDORKOVÁ, ET AL.: "Improved lithium exchange at LiFePO ₄ cathode particles by coating with composite polypyrrole-polyethylene glycol layers" JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY, Bd. 13, Nr. 12, 6. Dezember 2008 (2008-12-06), Seiten 1867-1872, XP002607848 DOI: 10.1007/s10008-008-0756-3	1-3,8-12
Y	Seite 1868, linke Spalte - Seite 1869, linke Spalte	4-7
X	DE 10 2005 042916 A1 (DEGUSSA [DE]) 22. März 2007 (2007-03-22)	1-3,8-12
Y	Absatz [0036] Absatz [0039] - Absatz [0040] Absatz [0059]	4-7
-/--		
☒ 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" älteres Dokument, 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 erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. November 2010		12/11/2010
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.
X	WO 2009/026467 A1 (A123 SYSTEMS INC [US]; LESS GREGORY B [US]; KNAPP ANGELA [US]; BABINEC) 26. Februar 2009 (2009-02-26)	1-3,8-12
Y	Absatz [0070] Absatz [0122] - Absatz [0123] Absatz [0124] Absatz [0137] - Absatz [0138]; Abbildung 7 Absatz [0125]	4-7
Y	WO 2008/145034 A1 (BYD CO LTD [CN]; CHEN XIAOYONG [CN]; XU CHAQING [CN]; JIA WENWEN [CN]) 4. Dezember 2008 (2008-12-04) Seite 8, Zeile 16 - Seite 11, Zeile 9; Tabellen 2,4	4-7
X,P	EP 2 169 756 A1 (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD [JP]) 31. März 2010 (2010-03-31) Absatz [0010] - Absatz [0013] Absatz [0028] - Absatz [0029] Absatz [0041] - Absatz [0044] Absatz [0047] Absatz [0074] Absatz [0077] Absatz [0087] - Absatz [0089] Absatz [0096] - Absatz [0098] Absatz [0105] - Absatz [0107]	1-3,8-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/004503

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005042916 A1	22-03-2007	CN 1929182 A	14-03-2007
		EP 1922780 A1	21-05-2008
		WO 2007028790 A1	15-03-2007
		JP 2009508298 T	26-02-2009
		KR 20080043331 A	16-05-2008
		US 2008274394 A1	06-11-2008
WO 2009026467 A1	26-02-2009	CN 101828283 A	08-09-2010
		EP 2201628 A1	30-06-2010
		KR 20100058579 A	03-06-2010
		US 2009155678 A1	18-06-2009
WO 2008145034 A1	04-12-2008	EP 2125615 A1	02-12-2009
		JP 2010528410 T	19-08-2010
		KR 20090125278 A	04-12-2009
		US 2010102270 A1	29-04-2010
EP 2169756 A1	31-03-2010	CN 101689676 A	31-03-2010
		WO 2009011249 A1	22-01-2009
		KR 20100007974 A	22-01-2010
		US 2010159334 A1	24-06-2010