(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2018 221 215 A1** 2019.10.31

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2018 221 215.5**
(22) Anmeldetag: **07.12.2018**
(43) Offenlegungstag: **31.10.2019**

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

(30) Unionspriorität:
10-2018-0049800 30.04.2018 KR

(71) Anmelder:
Hyundai Motor Company, Seoul, KR; Kia Motors Corporation, Seoul, KR; The Industry & Academic Cooperation in Chungnam National University (IAC), Daejeon, KR

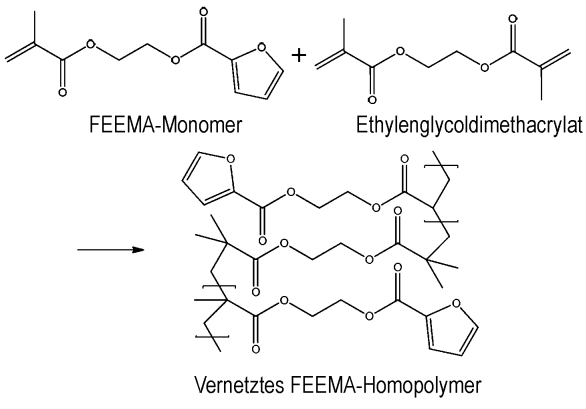
(74) Vertreter:
isarpatent - Patent- und Rechtsanwälte Behnisch Barth Charles Hassa Peckmann & Partner mbB, 80801 München, DE

(72) Erfinder:
Koh, KiSeok, Suwon-si, Gyeonggi-do, KR; Yeo, Yeolmae, Anseong-si, Gyeonggi-do, KR; Oh, Seung-Min, Yeonsu-gu, Incheon, KR; Lee, Yoon Sung, Suwon-si, Gyeonggi-do, KR; Lee, Kyung Jin, Yuseong-gu, Daejeon, KR; Kim, Hyojin, Yuseong-gu, Daejeon, KR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Lithium-Sekundärbatterie und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Es wird eine Lithium-Sekundärbatterie mit einem Separator offenbart, die eine verbesserte thermische Stabilität aufweist, indem sie eine Mikropartikel-Beschichtungsschicht aufweist, die mittels Polymeren auf Furanbasis hergestellt ist, zum Beispiel Polymeren mit einer Polymereinheit, die Furanyl oder Furoyl beinhaltet. Die Lithium-Sekundärbatterie umfasst eine Kathode, eine Anode, einen Elektrolyten und einen Separator, der zwischen der Kathode und der Anode angeordnet ist und eine Beschichtungsschicht mit einem Mikropartikel umfasst. Das Mikropartikel weist das zweite Polymer auf, das ein vernetztes erstes Polymer umfassen kann.



Beschreibung

TECHNISCHER BEREICH

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Lithium-Sekundärbatterie und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

HINTERGRUND

[0002] Im Allgemeinen weist eine Lithium-Sekundärbatterie mit einem elektroaktiven Material im Vergleich zu einer Blei-Säure-Batterie oder einer Nickel-Cadmium-Batterie eine hohe Betriebsspannung und eine hohe Energiedichte auf. Dementsprechend ist die Lithium-Sekundärbatterie als Energiespeicher für ein Elektrofahrzeug (EV) und ein Hybrid-Elektrofahrzeug (HEV) weit verbreitet.

[0003] Ein Separator der Lithium-Sekundärbatterie umfasst ein Polymermaterial mit feinen Poren, das dazu dient, einen elektrischen Kurzschluss zwischen einer Anode und einer Kathode zu verhindern, und auch dazu dient, die Poren des Separators bei Auftreten von innerer Überhitzung zu schließen und den Batteriebetrieb zu beenden, was als Shutdown-Funktion bzw. Abschaltfunktion bezeichnet wird.

ZUSAMMENFASSUNG

[0004] In bevorzugten Aspekten stellt die vorliegende Erfindung eine Lithium-Sekundärbatterie mit verbesserter thermischer Stabilität bereit. Die Lithium-Sekundärbatterie kann bevorzugt einen Separator mit einer Mikropartikel-Beschichtungsschicht aus einem Polymer auf Furanbasis umfassen.

[0005] Weitere Aspekte der Offenbarung werden teilweise in der folgenden Beschreibung aufgeführt und ergeben sich teilweise aus der Beschreibung oder können durch die Anwendung der Offenbarung erkannt werden.

[0006] In einem Aspekt der vorliegenden Erfindung kann eine Lithium-Sekundärbatterie umfassen: eine Kathode; eine Anode; einen Elektrolyten; und einen Separator, der zwischen der Kathode und der Anode angeordnet ist und eine Beschichtungsschicht umfasst, die eine Polymerbeimischung umfasst, die ein Mikropartikel (z. B. in oder in Form von diesem vorliegend) umfasst. Das Polymergemisch kann ein zweites Polymer beinhalten, das eine Vernetzungsstruktur eines ersten Polymers beinhalten kann, das umgesetzte (d. h. polymerisierte) Monomere, die eine oder mehrere Furoylgruppen enthalten, umfasst.

[0007] Bevorzugt kann das erste Polymer umgesetzte (d. h. polymerisiertes) Furoyletherethylmethacrylat-(FEEMA-)Monomere, die durch ein erstes Vernetzungsmittel vernetzt sind, beinhalten. Das erste Vernetzungsmittel kann geeigneterweise Ethylenglycoldimethacrylat sein.

[0008] Die Polymere, d. h. das erste Polymer und das zweite Polymer, wie hierin verwendet, können sich wiederholende oder zufällige Anordnungen von Polymereinheiten oder Monomeren umfassen, die jeweils unabhängig zumindest eine oder mehrere von einer Furanylgruppe, einer Furoylgruppe, Ether, Alkylen (z. B. Methylen oder Ethylen) und/oder Methacrylaten umfassen können. In bestimmten bevorzugten Ausführungsformen können die ersten und zweiten Polymere (manchmal hierin ohne Einschränkung als „erstes FEEMA-Polymer“ und „zweites FEEMA-Polymer“ bezeichnet) Polymereinheiten oder Monomere beinhalten, die Furoyletherethylmethacrylat (FEEMA) in einer Menge von ungefähr 10 Mol-% oder mehr, ungefähr 20 Mol-% oder mehr, ungefähr 30 Mol-% oder mehr, ungefähr 40 Mol-% oder mehr, ungefähr 50 Mol-% oder mehr, ungefähr 60 Mol-% oder mehr, ungefähr 70 Mol-% oder mehr, ungefähr 80 Mol-% oder mehr, ungefähr 90 Mol-% oder mehr, ungefähr 95 Mol-% oder mehr oder ungefähr 99 Mol-% oder mehr der Gesamtzahl der Monomere umfassen. Beispielsweise können die Monomere des ersten Polymers und des zweiten Polymers ferner geeigneterweise zumindest eine Methacrylatgruppe enthalten. Die Monomere des ersten Polymers und des zweiten Polymers können ferner geeigneterweise zumindest eine Alkylengruppe enthalten. Die Monomere des ersten Polymers und des zweiten Polymers können ferner geeigneterweise zumindest eine Ethergruppe enthalten.

[0009] Als repräsentatives Beispiel können in dieser Erfindung polymere Mikropartikel unter Verwendung der gewünschten Menge an FEEMA-Polymeren mit der doppelten molaren Menge an Bismaleimid für ihren berechneten Furananteil in Poly(FEEMA) hergestellt werden.

[0010] Das erste Polymer kann eine erste Vernetzungsstruktur enthalten, die Ethylenglycoldimethacrylat enthält.

[0011] Der Begriff „Vernetzungsstruktur“, wie er hierin verwendet wird, bezeichnet eine Struktur, die eine Brücke zwischen zumindest zwei oder mehr Monomeren bildet. Die Vernetzungsstruktur kann geeigneterweise durch in den Monomeren enthaltene reaktive Gruppen gebildet sein oder kann alternativ geeigneterweise durch separate vernetzende Additivverbindungen gebildet sein. Beispiele für das Vernetzungsadditiv zur Bildung des Polymers können Ethylenglycol (z. B. Ethylenglycoldimethacrylat), Bisamaleimid (z. B. 1,1'-(Methylendi-1,4-phenylen)bismaleimid) oder dergleichen umfassen.

[0012] Das erste Polymer kann geeigneterweise das erste Vernetzungsmittel in einer Menge von ungefähr

1 Mol-% oder mehr und ungefähr 5 Mol-% oder weniger, bezogen auf die Gesamtmolzahl der FEEMA-Monomere und des ersten Vernetzungsmittels, enthalten.

[0013] Das zweite Polymer kann geeigneterweise ein zweites Vernetzungsmittel enthalten. Beispielsweise kann das zweite Vernetzungsmittel Bismaleimid sein.

[0014] Bevorzugt kann das zweite Vernetzungsmittel das erste Polymer vernetzen, um das zweite Polymer zu bilden.

[0015] In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung kann ein Verfahren zur Herstellung einer Lithium-Sekundärbatterie umfassen: Herstellen einer Polymerbeimischung, die ein zweites Polymer umfasst, das eine Vernetzungsstruktur eines ersten Polymers umfasst, das Monomere umfasst, die eine oder mehrere Furoylgruppen enthalten; Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung, die die Polymerbeimischung umfasst; und Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung auf einen Separator, um dadurch den Separator herzustellen, der die Polymerbeimischungszusammensetzung umfasst.

[0016] Die Polymerbeimischung kann geeigneterweise polymere Mikropartikel umfassen oder in der Form von polymeren Mikropartikeln vorliegen.

[0017] Das erste Polymer kann Furoyletherethylmethacrylat-(FEEMA-)Monomere umfassen, die durch ein erstes Vernetzungsmittel vernetzt sind. Beispielsweise kann das erste Vernetzungsmittel Ethylenglycoldimethacrylat sein.

[0018] Das erste Polymer kann das erste Vernetzungsmittel in einer Menge von ungefähr 1 Mol-% oder mehr und ungefähr 5 Mol-% oder weniger, bezogen auf die Gesamtmolzahl der FEEMA-Monomere und des ersten Vernetzungsmittels, enthalten.

[0019] Die Herstellung der Polymerbeimischung (z. B. Mikropartikel) kann das Umsetzen des ersten Polymers mit einem zweiten Vernetzungsmittel in einem Molverhältnis von ungefähr 1:1 umfassen. Beispielsweise kann das zweite Vernetzungsmittel Bismaleimid sein.

[0020] Die Herstellung einer bevorzugten Beschichtungslösung kann das Vermischen der Mikropartikel und einer Dispersionslösung mit einem Bindemittel und einem Tensid umfassen.

[0021] Die Herstellung des Separators kann ferner umfassen: Trocknen des mit der Beschichtungslösung beschichteten Separators.

[0022] Wir hierin ausgeführt, bezieht sich der Begriff Mikropartikel auf eine polymere Beimischung, die geeigneterweise einen Durchmesser (oder eine längste Abmessung) von beispielsweise 0,01 bis 500 Mikrometer, typischerweise 0,01 bis 250 Mikrometer oder 0,01 bis 250 Mikrometer oder 0,01 bis 2, 5, 10, 20, 30 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120 oder 150 Mikrometer aufweisen kann.

[0023] Ferner wird ein Fahrzeug bereitgestellt, das die Lithium-Sekundärbatterie, wie hierin beschrieben, enthalten kann.

[0024] Weitere Aspekte der Erfindung werden im Folgenden offenbart.

Figurenliste

[0025] Diese und/oder andere Aspekte der Offenbarung werden aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsformen in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen ersichtlich und leichter zu verstehen sein, in denen:

Fig. 1 eine beispielhafte Vernetzungsstruktur eines beispielhaften ersten FEEMA-Polymers zeigt;

Fig. 2 eine beispielhafte Struktur eines beispielhaften ersten FEEMA-Polymers und eines beispielhaften zweiten Vernetzungsmittels zur Herstellung von Mikropartikeln gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 3 eine Abschalttemperatur eines beispielhaften Separators mit beispielhaften Mikropartikeln gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt; und

Fig. 4 das Ergebnis eines Lade-/Entladetests eines beispielhaften Separators gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0026] Gleiche Zahlen beziehen sich in der gesamten Beschreibung auf gleiche Elemente. Die Beschreibung beschreibt nicht sämtliche Komponenten der Ausführungsformen, und die allgemeinen Informationen in dem Fachgebiet, zu dem die vorliegende Erfindung gehört, oder die sich überschneidenden Informationen zwischen den Ausführungsformen werden nicht beschrieben.

[0027] Gleiche Bezugszeichen bezeichnen gleiche Elemente in der gesamten Figurenbeschreibung. In den Zeichnungen sind die Strukturgrößen der Übersichtlichkeit halber übertrieben dargestellt. Es versteht sich, dass, obwohl die Begriffe „erster“, „zweiter“ usw. hierin zur Beschreibung verschiedener Elemen-

te verwendet werden können, diese Elemente durch diese Begriffe nicht eingeschränkt werden sollen und lediglich der Unterscheidung eines Elements von einem anderen dienen sollen. Beispielweise kann innerhalb des durch die vorliegende Erfindung definierten Umfangs ein erstes Element als zweites Element bezeichnet werden, und in gleicher Weise kann ein zweites Element als erstes Element bezeichnet werden. Die Singularformen sollen auch die Pluralformen umfassen, sofern der Zusammenhang nicht deutlich etwas anderes angibt.

[0028] Ferner versteht es sich, dass die Begriffe „umfasst“, „aufweist“ und dergleichen, wenn sie in dieser Beschreibung verwendet werden, das Vorhandensein der genannten Merkmale, Zahlen, Schritte, Vorgänge, Elemente, Komponenten oder Kombinationen davon angibt, aber nicht das Vorhandensein oder Hinzufügen eines oder mehrerer anderer Merkmale, Zahlen, Schritten, Vorgänge, Elemente, Komponenten oder Kombinationen davon ausschließt. Zudem versteht es sich, dass, wenn ein Element, wie etwa eine Schicht, ein Film, ein Bereich oder ein Substrat, als „auf“ einem anderen Element liegend bezeichnet wird, es direkt auf dem anderen Element liegen kann oder auch ein dazwischenliegendes Element vorhanden sein kann. Es versteht sich ferner, dass, wenn ein Element, wie etwa eine Schicht, ein Film, ein Bereich oder ein Substrat, als „unter“ einem anderen Element liegend bezeichnet wird, es direkt unter dem anderen Element liegen kann oder auch ein Zwischenelement vorhanden sein kann.

[0029] Soweit der Zusammenhang nicht eindeutig etwas anderes angibt, sind sämtliche Nummern, Zahlen und/oder Ausdrücke, die Inhaltsstoffe, Reaktionsbedingungen, Polymerzusammensetzungen und Mengen an Mischungen, die in der Beschreibung verwendet werden, repräsentieren, Näherungswerte, die verschiedene Messunsicherheiten widerspiegeln, die unter anderem bei der Ermittlung dieser Zahlen inhärent auftreten. Aus diesem Grund ist zu verstehen, dass der Begriff „ungefähr“ in allen Fällen sämtliche Nummern, Zahlen und/oder Ausdrücke modifiziert. Wenn in der Beschreibung numerische Bereiche offenbart sind, sind diese numerischen Bereiche ferner kontinuierlich und umfassen sämtliche Zahlen vom Minimum bis zum Maximum einschließlich des Maximums innerhalb der Bereiche, soweit nicht anders definiert. Wenn der Bereich als ganze Zahl bezeichnet wird, umfasst er ferner sämtliche ganze Zahlen vom Minimum bis zum Maximum einschließlich des Maximums innerhalb des Bereiches, soweit nicht anders definiert.

[0030] Es versteht sich, dass in der Beschreibung, wenn auf den Bereich bezüglich eines Parameters Bezug genommen wird, der Parameter sämtliche Angaben einschließlich der innerhalb des Bereichs offenbarten Endpunkte umfasst. Beispielsweise umfasst der Bereich „5 bis 10“ die Zahlen 5, 6, 7, 8, 8, 9 und 10 sowie beliebige Teilbereiche, wie etwa die Bereiche 6 bis 10, 7 bis 10, 6 bis 9 und 7 bis 9, sowie beliebige Zahlen, wie etwa 5,5, 6,5, 7,5, 7,5, 5,5 bis 8,5 und 6,5 bis 9, zwischen entsprechenden ganzen Zahlen, die in den Bereich fallen. Zudem umfasst der Bereich „10% bis 30%“ beispielsweise sämtliche ganze Zahlen, die Zahlen, wie etwa 10%, 11%, 12% und 13% sowie 30%, und beliebige Teilbereiche von 10% bis 15%, 12% bis 18% oder 20% bis 30% beinhalten, sowie beliebige Zahlen, wie etwa 10,5%, 15,5% und 25,5% zwischen entsprechenden ganzen Zahlen, die in den Bereich fallen.

[0031] Wenn nicht spezifisch aufgeführt oder aus dem Kontext offensichtlich, ist ferner der Begriff „ungefähr“, wie er hierin verwendet wird, als innerhalb eines Bereiches normaler Toleranz im Stand der Technik zu verstehen, zum Beispiel innerhalb von 2 Standardabweichungen des Mittelwerts. „Ungefähr“ kann als innerhalb von 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1%, 0,5%, 0,1%, 0,05% oder 0,01% des angegebenen Wertes verstanden werden. Wenn nicht anderweitig aus dem Kontext ersichtlich, sind sämtliche numerische Werte, die hierin bereitgestellt werden, durch den Begriff „ungefähr“ modifiziert.

[0032] Es versteht sich, dass der Begriff „Fahrzeug“ oder „fahrzeugtechnisch“ oder andere ähnliche Begriffe, wie hierin verwendet, allgemein Kraftfahrzeuge, wie etwa Personenkraftwagen einschließlich Sport-Nutzfahrzeuge (SUV), Busse, Lastkraftwagen, verschiedene Nutzfahrzeuge, Wasserfahrzeuge einschließlich verschiedener Boote und Schiffe, Flugzeuge und dergleichen umfasst sowie Hybridfahrzeuge, Elektrofahrzeuge, Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeuge, Fahrzeuge mit Wasserstoffantrieb und andere Kraftfahrzeuge für alternative Kraftstoffe (z. B. Kraftstoffe, die aus anderen Ressourcen als Erdöl gewonnen werden) umfasst. Wie hierin erwähnt, ist ein Hybridfahrzeug ein Fahrzeug, das zwei oder mehr Energiequellen aufweist, zum Beispiel sowohl benzinbetriebene als auch elektrisch angetriebene Fahrzeuge.

[0033] Nachfolgend werden bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen und Tabellen detailliert beschrieben. Beispielsweise wird eine Lithium-Sekundärbatterie beschrieben, und anschließend wird ein Separator gemäß verschiedenen Ausführungsformen beschrieben.

[0034] Im Allgemeinen umfasst eine Lithium-Sekundärbatterie eine Kathode, eine Anode, einen Separator und einen Elektrolyten. Die Kathode, die Anode und der Separator, die eine Elektrodenstruktur bilden, können mit Komponenten ausgeführt werden, die typischerweise zur Herstellung einer Lithium-Sekundärbatterie verwendet werden.

[0035] Eine Elektrode kann ein aktives Elektrodenmaterial und ein Bindemittel umfassen. Beispielsweise kann die Elektrode gemäß beispielhaften Ausführungsformen durch Aufbringen einer vorbestimmten Dicke einer Elektrodenaufschlämmung, die ein Gemisch aus einem aktiven Elektrodenmaterial, einem Bindemittel und Lösungsmittel und einem leitfähigen Material aufweist, auf einen Elektrodenstromkollektor und anschließendes Trocknen der Elektrodenaufschlämmung und Walzen der Elektrode gebildet werden.

[0036] Ein aktives Anodenmaterial, das zur Herstellung der Anode verwendet wird, kann unter Verwendung eines beliebigen aktiven Anodenmaterials bereitgestellt werden, das Lithiumionen einsetzen und extrahieren kann. Das aktive Anodenmaterial kann zumindest eines ausgewählt aus der Gruppe, die aus einem Material, das in der Lage ist, Lithiumionen reversibel zu absorbieren und zu extrahieren, einem Metallmaterial, das eine Legierung mit Lithium bildet, Mischungen davon oder eine Kombination davon besteht, enthalten.

[0037] Das Material, das Lithiumionen reversibel absorbieren und extrahieren kann, kann zumindest ein Material sein, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus synthetischem Graphit, natürlichem Graphit, graphitierter Kohlenstofffaser, graphitierten Mesokohlenstoff-Mikroperlen (MCMB), Fulleren und amorphem Kohlenstoff besteht.

[0038] Der amorphe Kohlenstoff kann harter Kohlenstoff, Koks, MCMB und Mesophase-Pechbasierte Kohlenstofffaser (MPCF), die bei einer Temperatur von 1500°C oder niedriger gesintert wird, oder dergleichen sein. Ferner kann das Metallmaterial, das eine Legierung mit Lithium bilden kann, zumindest ein Metall sein, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Al, Si, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Ni, Ti, Mn und Ge besteht. Die Metallmaterialien können allein, in Kombination oder in einer Legierung verwendet werden. Auch kann das Metall als mit einem Kohlenstoff-basierten Material vermischte Verbindung verwendet werden.

[0039] Gemäß einer beispielhaften Ausführungsform kann das aktive Anodenmaterial ein aktives Anodenmaterial auf Graphitbasis und einen Verbund aus einem aktiven Anodenmaterial auf Graphitbasis und einem aktiven Anodenmaterial auf Silicium-(Si-) Basis enthalten.

[0040] Das aktive Anodenmaterial auf Si-Basis umfasst Siliciumoxid, Siliciumpartikel, Siliciumlegierungspartikel und dergleichen. Repräsentative Beispiele für die Legierung umfassen eine feste Lösung aus Aluminium (Al), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Titan (Ti) und dergleichen mit einem Siliciumelement, einer intermetallischen Verbindung, einer eutektischen Legierung und dergleichen, die Legierungen gemäß der vorliegenden Erfindung sind jedoch nicht darauf beschränkt.

[0041] Das Bindemittel gemäß einer beispielhaften Ausführungsform kann unter Verwendung eines Bindemittels auf Wasserbasis, wie etwa Carboxymethylcellulose (CMC)/Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), das in einer Anode auf Graphitbasis verwendet wird, bereitgestellt werden. Wenn die Anode einen Graphit-und Silicium-Verbund umfasst, kann das Bindemittel ein Bindemittel umfassen, in dem ein Bindemittel auf Wasserbasis, wie etwa CMC/SBR, das in einer Anode auf Graphitbasis zur Verbesserung der Haftung verwendet wird, mit einem polymeren Bindemittel, wie etwa Heparin, Dopamin-polymerisiertem Heparin und Lithiumpolyacrylaten (LiPAA zur Erhöhung der Haftfestigkeit einer Silizium-basierten Anode und zur Unterdrückung der Volumenausdehnung der Silizium-basierten Anode), vermischt wird.

[0042] Ein aktives Kathodenmaterial in der Kathode gemäß einer beispielhaften Ausführungsform kann eine Verbindung enthalten, die eine reversible Interkalation und Deinterkalation von Lithium ermöglicht. Beispielsweise kann das aktive Kathodenmaterial zumindest eine Art eines Verbundoxids aus Lithium und einem Metall ausgewählt aus der Gruppe, die aus Kobalt, Mangan, Nickel und einer Kombination davon besteht, sein.

[0043] Die Elektrode gemäß der Ausführungsform kann ferner zusätzlich zu dem aktiven Elektrodenmaterial und dem oben beschriebenen Bindemittel andere Additive, wie etwa ein Dispersionsmedium, ein leitfähiges Material, einen Viskositätsmodifizierer und ein Füllmaterial umfassen.

[0044] Der Separator kann einen Kurzschluss zwischen der Kathode und der Anode verhindern und einen Durchtritt von Lithiumionen bereitstellen. Der Separator kann ein Polymerfilm auf Polyolefinbasis sein, der Polypropylen, Polyethylen, Polyethylen/Polypropylen, Polyethylen/Polypropylen/Polyethylen und Polypropylen/Polyethylen/Polypropylen oder ein Mehrschichtfilm daraus, eine mikroporöser Film, ein Gewebe und ein Vliesstoff sein, die im Stand der Technik gut bekannt sind. Ebenso kann ein mikroporöser Polyolefinfilm, der mit einem Harz mit hoher Stabilität beschichtet ist, für den Separator verwendet werden. Wenn der Elektrolyt mit einem Festelektrolyten, wie etwa einem Polymer, bereitgestellt wird, kann der Festelektrolyt als Separator fungieren.

[0045] Der Separator schließt bei Auftreten einer inneren Überhitzung die Poren des Separators und beendet den Batteriebetrieb. Der Separator gemäß der beispielhaften Ausführungsform kann bei einer Temperatur von 80°C oder weniger in einem Elektrolyten nicht gequollen werden, und die Vernetzungsstruktur

des Separators kann durch die Retro-Diels-Alder-Reaktion bei einer Temperatur von ungefähr 115° zur Durchführung einer Abschaltfunktion aufgelöst werden. Einzelheiten hierzu werden später beschrieben.

[0046] Der Elektrolyt kann Lithiumsalz und ein nichtwässriges organisches Lösungsmittel umfassen und kann ferner ein Additiv zur Verbesserung der Lade-/Entladeeigenschaften und zum Verhindern einer Überladung umfassen. Das Lithiumsalz kann beispielsweise eine Mischung aus einem oder mehreren Materialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiB(C_6H_5)_4$, $Li(SO_2F)_2N$ (LiFSI) und $(CF_3SO_2)_2NLi$ sein.

[0047] Das nichtwässrige organische Lösungsmittel kann Carbonat, Ester, Ether oder Keton sein, die allein oder in Kombination verwendet werden können. Das Carbonat kann Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Dipropylcarbonat (DPC), Methylpropylcarbonat (MPC), Ethylpropylcarbonat (EPC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Butylencarbonat (BC), Fluorethylencarbonat (FEC), Vinylencarbonat (VC) etc. sein, der Ester kann γ-Butyrolacton (GBL), n-Methylacetat, n-Ethylacetat, n-Propylacetat sein und der Ether kann Dibutylether sein, sind jedoch nicht auf diese beschränkt.

[0048] Ebenso kann das nichtwässrige organische Lösungsmittel ferner ein organisches Lösungsmittel aus aromatischem Kohlenwasserstoff beinhalten. Beispiele für das organische Lösungsmittel aus aromatischem Kohlenwasserstoff können Benzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Chlorbenzol, Cyclohexylbenzol, Isopropylbenzol, n-Butylbenzol, Octylbenzol, Toluol, Xylol, Mesitylen und dergleichen sein, die allein oder in Kombination verwendet werden können.

[0049] Im Folgenden wird der Separator der Lithium-Sekundärbatterie gemäß der Erfindung im Detail beschrieben. In der nachfolgenden Beschreibung wird die Einheit durch Gewichtsprozent (Gew.-%) repräsentiert, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

[0050] Die Anode gemäß der Ausführungsform umfasst eine Beschichtungsschicht mit Mikropartikeln auf ihrer Oberfläche. Die Mikropartikel können eine Vernetzungsstruktur von Polymer aufweisen, das eine funktionelle Furangruppe enthält, beispielsweise eine Vernetzungsstruktur von Furoyletherethylmethacrylat (im Folgenden als FEEMA bezeichnet).

[0051] **Fig. 1** zeigt eine beispielhafte Vernetzungsstruktur eines beispielhaften ersten FEEMA-Polymers. Wie in **Fig. 1** gezeigt, kann ein FEEMA-Polymer mit Ethylenglycoldimethacrylat, das ein erstes Vernetzungsmittel ist, reagieren, um ein erstes FEEMA-Polymer mit einer ersten Vernetzungsstruktur zu bilden.

[0052] Das FEEMA-Polymer kann durch radikalische Polymerisation mit Ethylenglycoldimethacrylat, das als erstes Vernetzungsmittel dient, polymerisiert werden, und der Vernetzungsgrad kann gemäß den Molprozent (Mol-%) des ersten Vernetzungsmittels bezogen auf die Gesamtmolzahl der FEEMA-Monomere und des ersten Vernetzungsmittels für die Polymerisation gesteuert werden. Der Vernetzungsgrad kann durch die Molprozent (Mol-%) von Ethylenglycoldimethylacylat, das als Vernetzungsmittel wirkt, gesteuert werden.

[0053] Wenn ein FEEMA-Polymer, das kein Vernetzungsmittel enthält, als filmförmige Probe hergestellt wird und mit einer Elektrolytlösung 5 Stunden lang bei einer Temperatur von ungefähr 80°C imprägniert wird, kann die Form der Probe durch Quellen aufgelöst werden. Wenn das erste Vernetzungsmittel jedoch in einer Menge von ungefähr 1 Mol-% oder mehr und 10 Mol-% oder weniger, bezogen auf die Gesamtmolzahl der FEEMA-Monomere und des ersten Vernetzungsmittels, enthalten ist, kann das FEEMA-Polymer in Form eines Films seine Form auch dann beibehalten, wenn es 5 Stunden lang bei einer Temperatur von ungefähr 80°C in der Elektrolytlösung verbleibt. Mit anderen Worten, durch die Ausbildung der ersten Vernetzungsstruktur durch die Zugabe des ersten Vernetzungsmittels kann das Quellen durch die Elektrolytlösung unterdrückt werden. Die oben genannte Unterdrückung der Quellung durch die erste Vernetzungsstruktur kann zu einer Verbesserung der Formbeständigkeit der Mikropartikel mit einem zweiten FEEMA-Polymer führen, das später beschrieben wird. Dabei kann sich, wenn das erste Vernetzungsmittel in einer Menge von 10 Mol-% enthalten ist, das erste FEEMA-Polymer aufgrund des hohen Vernetzungsgrades des ersten FEEMA-Polymers nicht in Chloroform lösen, und somit kann die Herstellung der Mikropartikel schwierig sein. Dementsprechend kann das erste Vernetzungsmittel bevorzugt in einer Menge von ungefähr 1 Mol-% oder mehr und ungefähr 5 Mol-% oder weniger enthalten sein.

[0054] **Fig. 2** zeigt eine beispielhafte Struktur eines beispielhaften ersten FEEMA-Polymers und eines beispielhaften zweiten Vernetzungsmittels zur Herstellung von beispielhaften Mikropartikeln gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung.

[0055] Wie in **Fig. 2** gezeigt, kann das zweite FEEMA-Polymer eine zweite Vernetzungsstruktur durch Reaktion des ersten FEEMA-Polymers (a) und eines Vernetzungsmittels (b) auf Bismaleimidbasis, das das zweite Vernetzungsmittel ist, aufweisen. Ei-

ne Furangruppe des ersten FEEMA-Polymers und eine Maleimidgruppe des zweiten Vernetzungsmittels durchlaufen eine Diels-Alder-Reaktion, um das erste FEEMA-Polymer zu vernetzen. 1,1'-(Methylendi-1, 4-phenylen)bismaleimid kann als Vernetzungsmittel auf Bismaleimidbasis, das das zweite Vernetzungsmittel ist, verwendet werden.

[0056] Die Polymerbeimischung, die in Form von Mikropartikeln gemäß einem Ausführungsbeispiel vorliegen kann, kann ein zweites FEEMA-Polymer mit einer zweiten Vernetzungsstruktur umfassen, die aus einer Vernetzung zwischen dem ersten FEEMA-Polymer und dem zweiten Vernetzungsmittel entsteht. Die Vernetzungsstruktur des zweiten FEEMA-Polymers kann durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion bei einer Temperatur von etwa 115° aufgelöst werden.

[0057] Die Polymerbeimischung, die in Form von Mikropartikeln vorliegen kann, die das oben beschriebene zweite FEEMA-Polymer enthalten, kann auf die Oberfläche des Separators zur Bildung einer Beschichtungsschicht aufgebracht werden. Die Beschichtungsschicht aus Polymerbeimischung (geeigneterweise Mikropartikeln) weist die Vernetzungsstruktur auf, die durch die oben genannte Retro-Diels-Alder-Reaktion bei einer Temperatur von ungefähr 115°C aufgelöst wird, und kann in der Folge die Poren des Separators schließen, wodurch eine Abschaltfunktion ausgeführt wird.

[0058] **Fig. 3** zeigt die Abschalttemperatur der Separatoren gemäß einer beispielhaften Ausführungsform.

[0059] Ein in **Fig. 3** dargestellter Referenzseparator ist ein keramischer beschichteter Separator, und der Separator gemäß einer beispielhaften Ausführungsform ist ein Separator mit einer beispielhaften Beschichtungsschicht aus Mikropartikeln, die ein beispielhaftes erstes Vernetzungsmittel in einer Menge von 1 Mol-% enthält. Eine Beutelzelle wurde unter Verwendung sowohl des oben beschriebenen Referenzseparators als auch des Separators gemäß einer beispielhaften Ausführungsform hergestellt, und die Temperatur wurde mit einem Thermoelement zur Temperaturmessung gemessen, das in der Mitte der Beutelzelle angebracht ist.

[0060] Die Beutelzelle wurde in einen Konvektionsofen verbracht, wobei ein Anschluss der Beutelzelle mit einem 1 kHz-Impedanzmesser verbunden war, und der Widerstand der Beutelzelle wurde durch Einstellen der Temperaturanstiegsrate des Ofens auf 2°/min und Erhöhen der Ofentemperatur gemessen. Wie in **Fig. 3** gezeigt, wurde aus den Temperaturen der an den Beutelzellen angebrachten Thermoelemente und den Impedanzmesswerten eine graphische Darstellung des Impedanzwiderstands in Abhängigkeit von der Temperatur erhalten. Wie in **Fig. 3** gezeigt, wurde ein Temperaturbereich, in dem der Widerstandswert aufgrund der Abschalteigenschaft des Separators schnell ansteigt, bestätigt, und die Abschalttemperatur der Beutelzelle, auf die der Separator gemäß einer beispielhaften Ausführungsform aufgebracht wurde, betrug 115°. In der Zwischenzeit betrug die Abschalttemperatur der Beutelzelle, auf die der Referenzseparator aufgebracht wurde, 130°C. Mit anderen Worten, die Abschalttemperatur des Separators gemäß der offenbarten Ausführungsform wird von 130°C auf 115°C reduziert, so dass die Abschaltfunktion frühzeitig bei hoher Temperatur aktiviert werden kann, wodurch die Stabilität der Batteriezelle gewährleistet ist.

[0061] **Fig. 4** zeigt das Ergebnis des Lade-/Entladetests des Separators gemäß einer beispielhaften Ausführungsform. Eine Halbzelle vom Typ einer Knopfzelle wurde hergestellt, indem sowohl der oben beschriebene Referenzseparator als auch der mit den Mikropartikeln beschichtete Separator gemäß der Ausführungsform aufgebracht wurde. Daten der Entladekapazität entsprechend der Anzahl von Zyklen wurden durch Ladung/Entladung mittels der Lade-/Entladevorrichtung der Knopfzelle gewonnen, eine Rückhalterate der Entladekapazität (basierend auf der ersten Entladekapazität) gemäß dem Lade-/Entladezyklus wurde aus den Daten der Entladekapazität gewonnen und die Eigenschaften bezüglich der Lade-/Entladelebensdauer des Referenzseparators und des Separators gemäß einer beispielhaften Ausführungsform wurden verglichen. Wie in **Fig. 4** gezeigt, wies auch bei Verwendung des Separators gemäß einer beispielhaften Ausführungsform die Lade-/Entladelebensdauer keinen großen Unterschied gegenüber dem Fall der Verwendung des Referenzseparators auf. Mit anderen Worten, die Zellenleistung kann durch die Mikropartikelbeschichtung nicht verschlechtert werden.

[0062] Im Folgenden werden ein Verfahren zur Herstellung von Mikropartikeln und ein Verfahren zur Herstellung eines mit den Mikropartikeln gemäß den Ausführungsformen beschichteten Separators beschrieben.

Beispiel 1

[0063] Gemäß einer beispielhaften Ausführungsform wurde eine erste gemischte Lösung mit einer 15%gen Mischung aus Gummiarabikum in einer Menge von 4,5 g und H_2O in einer Menge von 30 g hergestellt, und eine zweite Lösung, die mit einem ersten FEEMA-Polymer in einer Menge von 0,17 g, Chloroform in einer Menge von 0,75 ml, 1,1'-(Methylendi-1,4-phenylen)bismaleimid in einer Menge von 0,136 g und Chloroform in einer Menge von 1,0 ml vermischt wurde, wurde hergestellt. Das erste FEEMA-Polymer und Bismaleimid wurden in einem molaren Verhältnis von 1:1 vermischt. Die erste Lösung in

einer Menge von 12 ml wurde in einen 50 ml-Kolben gegeben, und anschließend wurde die zweite Lösung in den Kolben gegeben, in den die zweite Lösung gegeben wurde. Ferner wurde Isophorondiisocyanat (IPDI) in einer Menge von 0,5 ml in den Kolben zugegeben. Der Kolben wurde verschlossen, und eine Reaktion wurde bei einer Temperatur von 60°C durchgeführt und 24 Stunden lang bei 800 UpM auf einer Heizplatte eingespannt. Nach Abschluss der Reaktion wurde eine Waschung mit Ethanol und H_2O durchgeführt, so dass Mikropartikel hergestellt wurden.

Beispiel 2

[0064] Gemäß einer beispielhaften Ausführungsform wurde unter Verwendung der hergestellten Mikropartikel ein Separator hergestellt. Reinstwasser und ein SBR-Bindemittel wurden vermischt, um eine 3 Gew.-%ige Dispersionslösung herzustellen. Pluronic F-127, ein Tensid, wurde in einer Menge von 50 Gew.-% des SBR-Bindemittels zu der Dispersionslösung zugegeben. Die Mikropartikel wurden der Dispersionslösung zugegeben, um 10% eines Feststoffgehalts der Mikropartikel zu erzielen, wodurch eine Beschichtungslösung hergestellt wurde. Die Beschichtungslösung wurde mit einer Spritzpistole auf einen PE-Separator aufgebracht. Der mit der Beschichtungszusammensetzung beschichtete Separator wurde in einem Ofen 12 Stunden lang bei einer Temperatur von 60°C getrocknet, und somit wurde ein beschichteter Separator erhalten.

[0065] Die auf dem Separator gemäß verschiedenen beispielhaften Ausführungsformen aufgebrachten Mikropartikel können eine Retro-Diels-Alder-Reaktion bei einer hohen Temperatur von 100°C oder höher durchlaufen, um die Poren des Separators zu schließen und so ein Entflammen und Explodieren der Batterie zu verhindern.

[0066] Obwohl bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung veranschaulicht und beschrieben wurden, werden Fachleute verstehen, dass Veränderungen an diesen Ausführungsformen vorgenommen werden können, ohne von den Grundgedanken und dem Geist der Offenbarung abzuweichen, deren Umfang in den angehängten Ansprüchen und ihren Äquivalenten definiert ist.

Patentansprüche

1. Lithium-Sekundärbatterie, umfassend:
eine Kathode;
eine Anode;
einen Elektrolyten; und
einen Separator, der zwischen der Kathode und der Anode angeordnet ist und eine Beschichtungsschicht umfasst, die eine Polymerbeimischung umfasst,
wobei die Polymerbeimischung ein zweites Polymer umfasst, das die Vernetzungsstruktur eines ersten Polymers umfasst, das umgesetzte Monomere umfasst, die eine oder mehrere Furoylgruppen enthalten.

2. Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 1, wobei die Polymerbeimischung ein Mikropartikel umfasst.

3. Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 1, wobei das erste Polymer umgesetzte Furoyletherethylmethacrylat-(FEEMA-)Monomere, die durch ein erstes Vernetzungsmittel vernetzt sind, umfasst.

4. Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 2, wobei das erste Vernetzungsmittel Ethylenglycoldimethacrylat ist.

5. Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 3, wobei das erste Polymer das erste Vernetzungsmittel in einer Menge von ungefähr 1 Mol-% oder mehr und ungefähr 5 Mol-% oder weniger, bezogen auf die Gesamtmolzahl der FEEMA-Monomere und des ersten Vernetzungsmittels, umfasst.

6. Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 1, wobei das zweite Polymer ein zweites Vernetzungsmittel umfasst.

7. Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 1, wobei das zweite Vernetzungsmittel Bismaleimid ist.

8. Verfahren zur Herstellung einer Lithium-Sekundärbatterie, umfassend:
Herstellen einer Polymerbeimischung, die ein zweites Polymer umfasst, das eine Vernetzungsstruktur eines ersten Polymers umfasst, das Monomere umfasst, die eine oder mehrere Furoylgruppen enthalten;
Bereitstellen einer Beschichtungslösung, die die Polymerbeimischung umfasst; und Aufbringen der Beschichtungslösung auf einen Separator.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Polymerbeimischung ein Mikropartikel umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das erste Polymer Furoyletherethylmethacrylat-(FEEMA-)Monomere umfasst, die durch ein erstes Vernetzungsmittel vernetzt sind.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das erste Vernetzungsmittel Ethylenglycoldimethacrylat ist.

12. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das erste Polymer das erste Vernetzungsmittel in einer Menge von ungefähr 1 Mol-% oder mehr und ungefähr 5 Mol-% oder weniger, bezogen auf die Gesamtmolzahl der FEEMA-Monomere und des ersten Vernetzungsmittels, umfasst.

13. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Herstellung der Polymerbeimischung umfasst:
Umsetzen des ersten Polymers mit einem zweiten Vernetzungsmittel in einem molaren Verhältnis von 1: 1.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das zweite Vernetzungsmittel Bismaleimid ist.

15. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Beschichtungslösung ferner eine Dispersionslösung umfasst, die ein Bindemittel und ein Tensid umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 8, ferner umfassend, Trocknen des mit der Beschichtungslösung beschichteten Separators.

17. Fahrzeug mit einer Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 1.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

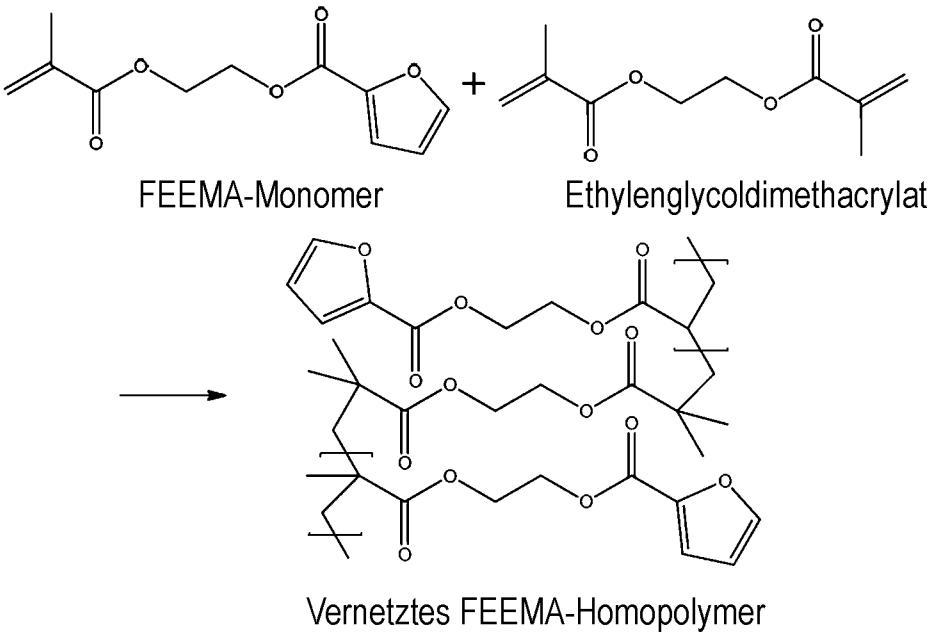
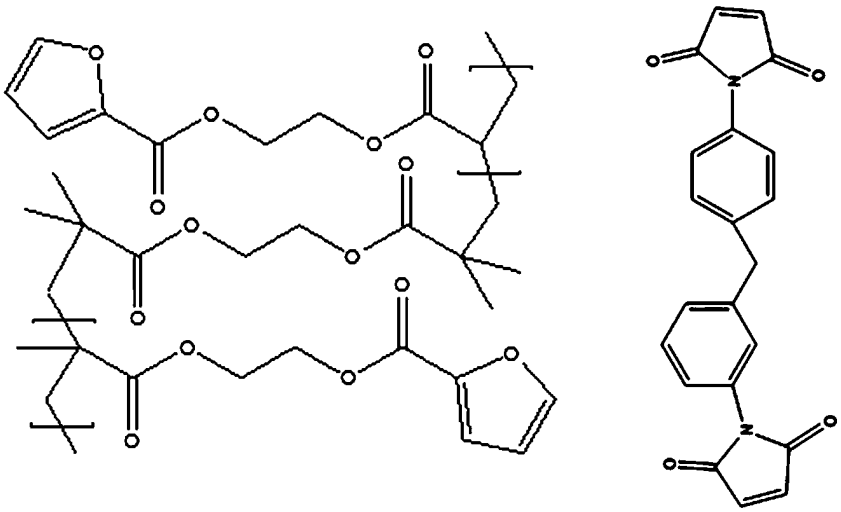


FIG. 2



(a) (b)

FIG. 3

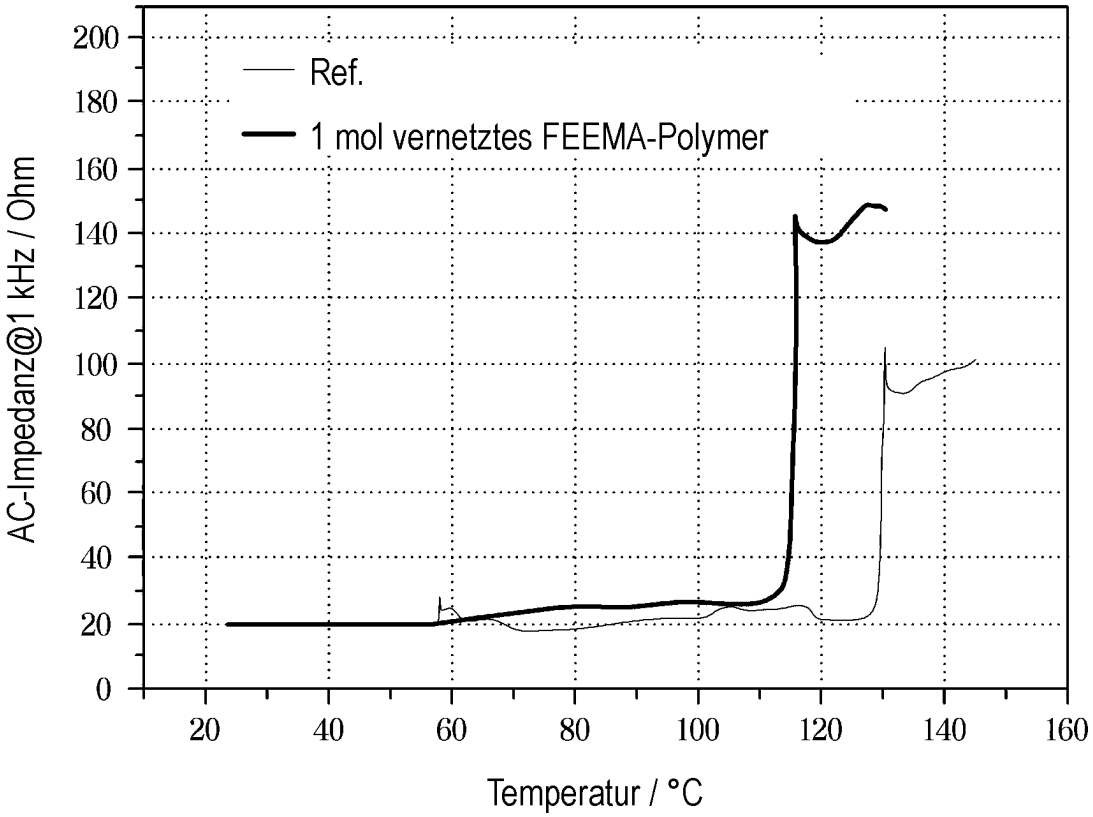
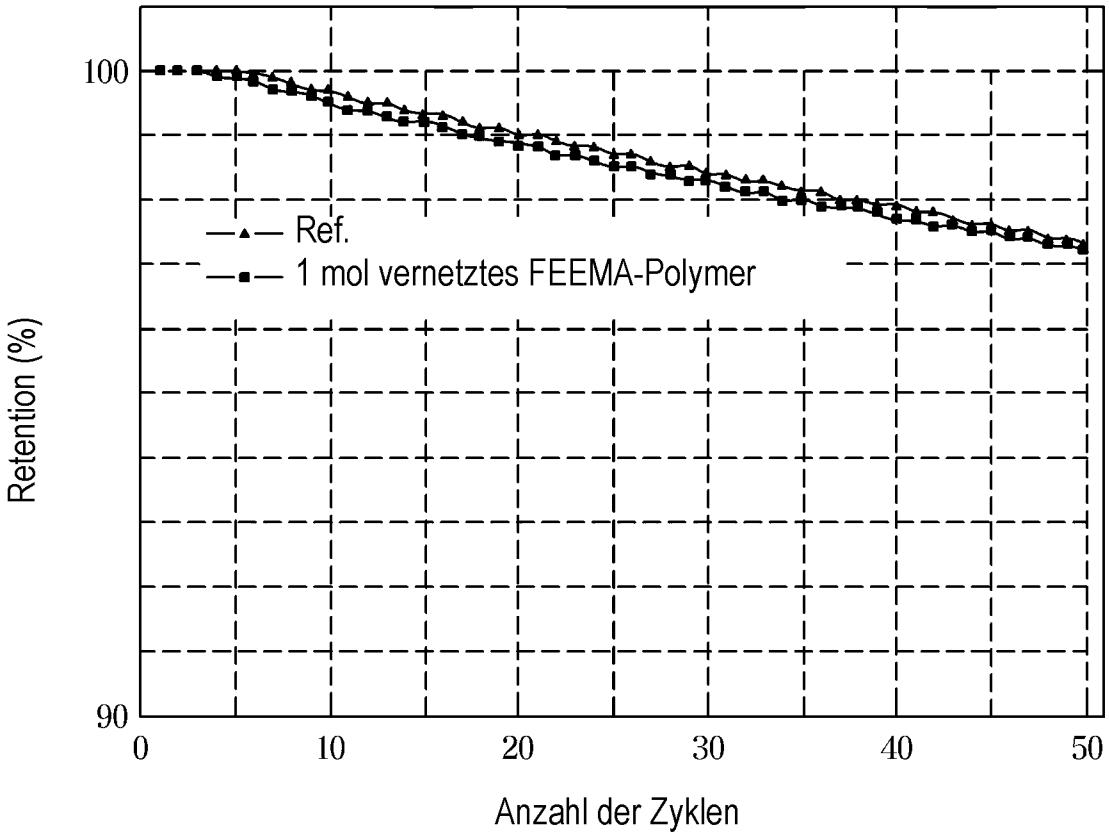

Ref.
1 mol vernetztes FEEMA-Polymer
AC-Impedanz@1 kHz / Ohm
Temperatur / °C
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
20
40
60
80
100
120
140
160

FIG. 4


100
90
Retention (%)
Ref.
1 mol vernetztes FEEMA-Polymer
0
10
20
30
40
50
Anzahl der Zyklen