

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 007 565**

51 Int. Cl.:

H01M 50/489 (2011.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01G 11/52 (2013.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 50/417 (2011.01)

H01M 50/426 (2011.01)

H01M 50/446 (2011.01)

H01M 50/451 (2011.01)

H01M 50/457 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2018** **PCT/KR2018/013571**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2019** **WO19093798**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2018** **E 18875904 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025** **EP 3553849**

54 Título: **Separador y dispositivo electroquímico que incluye el mismo**

30 Prioridad:

08.11.2017 KR 20170148085

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.03.2025

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

JANG, DAE-SUNG;
KIM, YEON-SOO;
SUNG, DONG-WOOK;
LEE, HYUN-SUP y
JEONG, SO-MI

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 3 007 565 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Separador y dispositivo electroquímico que incluye el mismo

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a un separador y a un dispositivo electroquímico que incluye el mismo. Más particularmente, la presente divulgación se refiere a un separador que tiene excelente seguridad reduciendo un fenómeno de ignición tras la perforación de una batería, y a un dispositivo electroquímico que incluye el mismo.

10 **Antecedentes de la técnica**

Recientemente, la tecnología de almacenamiento de energía ha recibido cada vez más atención. Los esfuerzos en la investigación y el desarrollo de dispositivos electroquímicos se han realizado cada vez más, ya que la aplicación de la tecnología de almacenamiento de energía se ha extendido a la energía para teléfonos celulares, videocámaras y ordenadores portátiles e incluso a la energía para vehículos eléctricos. En este contexto, los dispositivos electroquímicos han sido los más destacados. Entre tales dispositivos electroquímicos, el desarrollo de baterías secundarias recargables ha sido el centro de atención. Más recientemente, se han realizado estudios activos sobre el diseño de un electrodo y una batería nuevos con el fin de mejorar la densidad de capacidad y la energía específica en el desarrollo de tales baterías.

Entre las baterías secundarias disponibles comercialmente, las baterías secundarias de litio desarrolladas a principios de la década de 1990 han sido el foco de atención, ya que tienen una tensión de funcionamiento mayor y una densidad de energía significativamente mayor en comparación con las baterías convencionales, tales como baterías de Ni-MH, Ni-Cd y ácido sulfúrico-plomo, que usan un electrolito acuoso. Sin embargo, una batería de iones de litio de este tipo tiene un problema de seguridad, tal como ignición o explosión, provocado por el uso de un electrolito orgánico, y requiere un procedimiento de fabricación complicado.

Recientemente, una batería de polímero de iones de litio ha mejorado tales desventajas de una batería de iones de litio y, por tanto, se ha considerado como una de las baterías de nueva generación. Sin embargo, una batería de polímero de iones de litio de este tipo todavía muestra una capacidad relativamente menor en comparación con una batería de iones de litio, y particularmente muestra una capacidad de descarga insuficiente a baja temperatura. Por tanto, existe la necesidad inminente de mejorar esto.

Aunque tales dispositivos electroquímicos se han producido por parte de muchas empresas de producción, las características de seguridad de los mismos muestran diferentes signos. La evaluación y la garantía de la seguridad de tales dispositivos electroquímicos son muy importantes. La consideración más importante es que los dispositivos electroquímicos no deben dañar a los usuarios en su mal funcionamiento. Para este propósito, las normas de seguridad controlan estrictamente la ignición y la emisión de humo en los dispositivos electroquímicos. Con respecto a las características de seguridad de los dispositivos electroquímicos, existe una gran preocupación sobre la explosión cuando un dispositivo electroquímico se sobrecalienta para provocar una fuga térmica o la perforación de un separador. Particularmente, un sustrato poroso a base de poliolefina usado convencionalmente como separador para un dispositivo electroquímico muestra un severo comportamiento de termocontracción a una temperatura de 100 °C o superior debido a su propiedad material y una característica durante su procedimiento de fabricación, incluyendo la orientación, provocando de ese modo un cortocircuito entre un cátodo y un ánodo.

Además, en el caso de un sustrato polimérico poroso a base de poliolefina convencional, experimenta una disminución en la viscosidad a alta temperatura y, por tanto, la viscoelasticidad del sustrato poroso está presente en una región similar a un líquido. En el caso de un separador que usa un sustrato poroso de este tipo, se daña durante una prueba de clavos, lo que puede dar como resultado la ignición de una batería de iones de litio y una degradación significativa de la seguridad de la misma.

Por tanto, todavía existe la necesidad de desarrollar un sustrato polimérico poroso para un separador que tenga una seguridad mejorada.

El documento EP 2 528 141 A2 divulga un separador de material compuesto orgánico/inorgánico que comprende un sustrato a base de poliolefina y una capa activa que comprende partículas inorgánicas y un polímero aglutinante.

El documento US 2010/0040953 A1 divulga un separador que comprende una película porosa formada a partir de una resina a base de poliolefina que contiene un copolímero de etileno/ α -olefina.

El documento US 4.576.993 B divulga una composición que comprende un polímero de etileno de baja densidad reticulado caracterizado por una densidad, una linealidad y una longitud de ramificación particulares antes de la reticulación, y divulga una membrana semipermeable formada a partir de la composición.

Divulgación**Problema técnico**

- 5 Por tanto, la presente divulgación se refiere a proporcionar un separador que tenga excelente seguridad reduciendo un fenómeno de ignición tras la perforación de una batería.

La presente divulgación también se refiere a proporcionar un dispositivo electroquímico que incluya el separador.

10 Solución técnica

La presente invención se define en las reivindicaciones.

Efectos ventajosos

- 15 Según una realización de la presente divulgación, es posible proporcionar un separador para una batería secundaria que tiene propiedades reológicas mejoradas, reduce significativamente un fenómeno de ignición que se produce tras la perforación de una batería, y proporciona una seguridad mejorada.

20 Descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluación de una variación en el ángulo de fase a 0,1 Hz en función de un aumento en la temperatura para cada uno de los separadores según los ejemplos 1-3 y los ejemplos comparativos 1-7.

- 25 La figura 2 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluación de una variación en el ángulo de fase a un módulo de almacenamiento G' de 10^5 Pa para cada uno de los separadores según los ejemplos 1-3 y los ejemplos comparativos 1-7.

- 30 La figura 3 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluación de una variación en la viscosidad para cada uno de los polímeros de separador según los ejemplos 1-3 y los ejemplos comparativos 1-7.

La figura 4 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluación de una variación en el módulo de almacenamiento G' para cada uno de los polímeros de separador según los ejemplos 1-3 y los ejemplos comparativos 1-7.

35 Mejor modo

A continuación en el presente documento, se describirán con detalle realizaciones preferidas de la presente divulgación. Debe entenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deben considerarse como limitados a significados generales y de diccionario, sino interpretarse basándose en los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente divulgación basándose en el principio que al inventor se le permite definir los términos de manera apropiada para la mejor explicación.

- 45 Tal como se mencionó anteriormente, en el caso de un sustrato polimérico a base de poliolefina convencional, experimenta una disminución en la viscosidad a alta temperatura y, por tanto, la viscoelasticidad del sustrato poroso está en una región similar a un líquido. Por tanto, cuando un sustrato polimérico poroso de este tipo se aplica a un separador, el separador se daña durante una prueba de clavos (prueba de perforación con clavos) y puede degradarse significativamente la seguridad de una batería secundaria relacionada con explosión.

- 50 Según la presente divulgación, las propiedades reológicas de un sustrato polimérico poroso se mejoran de modo que el sustrato polimérico poroso puede tener propiedades similares a un sólido en una región viscoelástica a través de un fenómeno de ramificación incluso aunque tienda a experimentar una disminución en la viscosidad a alta temperatura de manera similar al sustrato polimérico convencional, o tener propiedades similares a un sólido a medida que aumenta la temperatura a través de reticulación en una región viscoelástica aunque mantenga constante la viscosidad a alta temperatura. Como resultado, es posible mejorar significativamente la seguridad de un dispositivo electroquímico usando un sustrato polimérico poroso de este tipo como separador.

- 55 Se conoce un sistema capaz de determinar las propiedades reológicas, tales como el valor de viscoelasticidad dinámica, de un polímero que forma un sustrato polimérico poroso. Un sistema de este tipo para determinar la viscoelasticidad dinámica permite la evaluación de las propiedades viscoelásticas de muestras sólidas, tales como láminas y películas poliméricas.

- 60 Por ejemplo, un sistema para determinar la viscoelasticidad dinámica aplica deformación a la tracción, compresión, flexión o vibración tal como cizalladura y detecta la respuesta a la tensión y el desplazamiento provocados para calcular de ese modo un valor de viscoelasticidad dinámica. Los ejemplos particulares de instrumentos capaces de determinar tal viscoelasticidad dinámica incluyen diversos instrumentos, tal como un reómetro convencional (TA Co.

RES-GE), o similar.

Esencialmente, los valores de viscoelasticidad dinámica que pueden derivarse de los resultados determinados usando pares de torsión de vibración sinusoidal incluyen G' denominado coeficiente de elasticidad, módulo de elasticidad, coeficiente de almacenamiento, módulo de almacenamiento o módulo de almacenamiento; G'' denominado coeficiente de viscosidad, módulo de viscosidad, módulo de pérdida, módulo de pérdida o coeficiente de pérdida; tangente de ángulo de fase (δ) y ángulo de fase (δ), que es una razón G''/G' ; y módulo complejo que puede derivarse usando los valores anteriores.

Mientras que el módulo de almacenamiento G' puede calcularse a partir de la respuesta a la tensión determinada en el desplazamiento máximo, el módulo de pérdida G'' puede calcularse a partir de la respuesta a la tensión determinada a partir del desplazamiento 0, o puede calcularse restando el módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' usando la transformación de Fourier y recopilando las respuestas a la tensión de múltiples muestras durante el mantenimiento de cada ciclo.

La deformación periódica puede ser una deformación provocada por una oscilación lineal. En una variante, la deformación periódica puede ser una deformación a base de oscilación lineal aplicada a una muestra de polímero rotatoria, pero no se limita a la misma.

La razón de frecuencia y deformación de la deformación periódica puede variarse en función del tipo de una muestra de polímero que va a usarse, el tipo de deformación periódica aplicada a una muestra de polímero o la temperatura de una muestra de polímero.

La frecuencia de la deformación periódica puede ser de 0,01-100 Hz, 0,05-90 Hz, o 0,1-50 Hz.

Además, la razón de deformación de la deformación periódica puede ser del 0,1-1,5 % o el 0,15-1,0 %, pero no se limita a la misma.

Más particularmente, la unidad de medición para determinar el valor de viscoelasticidad dinámica puede aumentar la frecuencia desde 0,01 Hz hasta 100 Hz en las condiciones de una razón de deformación del 0,5 % de la deformación periódica.

El término "ángulo de fase" significa un ángulo de tangente de pérdida ($\tan \delta$) calculado como razón de módulo de almacenamiento con respecto a módulo de pérdida y puede calcularse según la siguiente fórmula:

$$\delta = \tan^{-1} (G''/G')$$

en la que δ es un ángulo de fase, G' es un módulo de almacenamiento, y G'' es un módulo de pérdida. Particularmente, puede pensarse que G' es un índice que indica la elasticidad de un sustrato polimérico poroso, y G'' es un índice que indica la viscosidad de un sustrato polimérico poroso.

El separador de la presente invención incluye un sustrato polimérico poroso que incluye un polímero que muestra una variación en el ángulo de fase representada por la siguiente fórmula 1 a 0,1 Hz en función de un aumento en la temperatura:

[Fórmula 1]

$$\text{Variación en el ángulo de fase a 0,1 Hz} = [(\text{ángulo de fase}_{190} - \text{ángulo de fase}_{280})/(\text{ángulo de fase}_{190})] \times 100 \geq 0 \%,$$

en la que el ángulo de fase₁₉₀ significa el ángulo de fase del sustrato polimérico poroso a 0,1 Hz y 190 °C, y

el ángulo de fase₂₈₀ significa el ángulo de fase del sustrato polimérico poroso a 0,1 Hz y 280 °C.

La expresión "una variación en el ángulo de fase del 0 % o más a 0,1 Hz" significa que el sustrato polimérico poroso experimenta un aumento en la elasticidad a medida que aumenta la temperatura. Esto sugiere que aumenta el contenido de una estructura reticulada o el contenido de ramificación en el polímero. La variación en el ángulo de fase a 0,1 Hz puede ser del 0-100 %, del 0-30 %, del 0-20 %, del 2-8 %, o del 2,5-7,5 %.

El polímero puede mostrar una variación en el ángulo de fase representada por la siguiente fórmula 2 a un módulo de almacenamiento G' del polímero de 10^5 Pa:

[Fórmula 2]

$$\text{Variación en el ángulo de fase a un módulo de almacenamiento de } 10^5 \text{ Pa} = [(\text{ángulo de fase}_{190} - \text{ángulo de fase}_{280})/(\text{ángulo de fase}_{190})] \times 100 \geq 0 \%,$$

en la que el ángulo de fase₁₉₀ significa el ángulo de fase del sustrato polimérico poroso a 190 °C, y

el ángulo de fase₂₈₀ significa el ángulo de fase del sustrato polimérico poroso a 280 °C.

La expresión “una variación en el ángulo de fase del 0 % o más a un módulo de almacenamiento G' del polímero de 10⁵ Pa” significa que el sustrato polimérico poroso experimenta un aumento en la elasticidad a medida que aumenta la temperatura. Esto sugiere que aumenta el contenido de una estructura reticulada o el contenido de ramificación en el polímero. El polímero puede mostrar una variación en el ángulo de fase a un módulo de almacenamiento G' del polímero de 10⁵ Pa del 0-100 %, del 0-30 %, del 0-20 %, del 2-10 %, o del 2,5-10 %.

Además, el polímero puede mostrar una variación en la viscosidad representada por la siguiente fórmula 3:

[Fórmula 3]

Variación en la viscosidad = $[(\eta_{190} - \eta_{280})/(\eta_{190})] \times 100 \leq 35 \%$,

en la que η_{190} es la viscosidad del sustrato polimérico poroso a 190 °C, y

η_{280} es la viscosidad del sustrato polimérico poroso a 280 °C.

La expresión “una variación en la viscosidad del 35 % o menos” significa que el polímero tiene alta estabilidad de viscosidad frente a variaciones en la temperatura, y significa particularmente que el polímero experimenta reticulación más que escisión de cadena de polímero a medida que aumenta la temperatura desde 190 °C hasta 280 °C. El polímero puede mostrar una variación en la viscosidad del -50 al 35 %, del -20 al 35 %, del 10 al 35 %, o del 11 al 33 %.

El polímero puede mostrar una variación en el módulo de almacenamiento G' representada por la siguiente fórmula 4:

[Fórmula 4]

Variación en el módulo de almacenamiento = $[(G'_{190} - G'_{280})/(G'_{190})] \times 100 \leq 35 \%$,

en la que G'_{190} es el módulo de almacenamiento del sustrato polimérico poroso a 190 °C, y

G'_{280} es el módulo de almacenamiento del sustrato polimérico poroso a 280 °C.

La expresión “una variación en el módulo de almacenamiento G' del 35 % o menos” significa que el polímero tiene alta estabilidad de módulo de almacenamiento frente a variaciones en la temperatura, y significa particularmente que el polímero experimenta reticulación más que escisión de cadena de polímero a medida que aumenta la temperatura desde 190 °C hasta 280 °C. El polímero puede mostrar una variación en el módulo de almacenamiento G' del -50 al 35 %, del -20 al 35 %, del 5 al 35 %, del 5 al 33 %, o del 6 al 32,5 %.

No hay limitación particular en el polímero, siempre que muestre las propiedades de fusión mencionadas anteriormente. Los ejemplos no limitativos del polímero incluyen poliolefinas, poliolefinas modificadas, o similares, y pueden usarse solas o en combinación. Además, cuando se usan dos o más tipos de polímeros, pueden mezclarse para formar un sustrato polimérico poroso, o pueden formar capas compuestas que tienen dos o más capas en las que polímeros diferentes forman capas diferentes y al menos una capa de los mismos puede incluir dos o más tipos de polímeros.

En el presente documento, las poliolefinas pueden incluir polietilenos, tales como polietileno de alta densidad, polietileno de alta densidad lineal, polietileno de baja densidad y polietileno de peso molecular ultraalto, y polímeros poliolefínicos, tales como polipropileno, polibutileno, polipenteno, o similares. Tales poliolefinas pueden usarse solas o en combinación.

Las poliolefinas modificadas pueden ser copolímeros de olefinas (tales como etileno, propileno, o similares) con alfa-olefinas C2-C20. La alfa-olefina puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno, o puede tener una estructura que contenga al menos uno de un grupo vinilo, un grupo cetona, un grupo éster y un grupo ácido en la cadena de polímero. En el copolímero de etileno/alfa-olefina, el contenido de alfa-olefina puede ser de aproximadamente el 0,5-10 % en peso, preferiblemente de aproximadamente el 1-5 % en peso, pero no se limita al mismo.

Según una realización de la presente divulgación, el polietileno puede ser un polietileno de peso molecular alto; polietileno distinto de un polietileno de peso molecular alto; o un polietileno de peso molecular ultraalto que tenga un

peso molecular promedio en peso de 600.000 o más (por ejemplo, 600.000-3.000.000). En el presente documento, el polietileno de peso molecular ultraalto puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero del mismo que contenga una pequeña cantidad de alfa-olefina. La alfa-olefina puede tener cualquier ramificación seleccionada de un grupo vinilo, un grupo cetona, un grupo éster y un grupo ácido en la cadena de polímero, o puede tener dos o más de tales ramificaciones.

El polietileno distinto de polietileno de peso molecular alto puede ser al menos uno seleccionado de polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno de baja densidad ramificado y polietileno de baja densidad lineal.

Según otra realización de la presente divulgación, el polipropileno puede ser un homopolímero de propileno o un copolímero del mismo que contenga una alfa-olefina. La alfa-olefina es la misma que la descrita anteriormente.

Según todavía otra realización de la presente divulgación, el polímero puede ser una mezcla de polietileno con polipropileno, en la que el polipropileno puede estar presente en una cantidad del 5 % en peso o menos basándose en el polímero total. En el presente documento, el polietileno y el polipropileno son los mismos que los descritos anteriormente.

Además, el sustrato polimérico poroso puede estar formado por poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéter éter cetona, poliéter sulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), o poli(etileno-naftaleno), solos o en combinación, además de las poliolefinas mencionadas anteriormente.

Se requiere que el polímero que forma el sustrato polimérico poroso tenga un peso molecular promedio Z , un índice de fusión (MI) y un contenido de ramificación predeterminados de modo que el sustrato polimérico poroso pueda tener las propiedades reológicas mejoradas descritas anteriormente. En el presente documento, "índice de fusión (MI)" tiene el mismo significado que "índice de flujo de fusión".

El polímero tiene un peso molecular promedio Z (M_z) de 700.000-2.000.000, preferiblemente de 800.000-1.300.000, y más preferiblemente de 800.000-1.200.000.

El polímero tiene un índice de fusión (MI) de 0,05-4 g/10 min, preferiblemente de 0,10-3,5 g/10 min, más preferiblemente de 0,15-3,0 g/10 min, y lo más preferiblemente de 0,39-2,0 g/10 min. El índice de fusión significa un flujo medido cuando se extruye un polímero desde un pistón en forma de un producto de polímero termoplástico fundido bajo una carga y temperatura específicas, y es un índice que indica cómo el producto fundido fluye con facilidad.

El polímero tiene un contenido de ramificación del 5-25 %, preferiblemente del 6-20 %, más preferiblemente del 8-20 %, y lo más preferiblemente del 10-20 %.

En el presente documento, el contenido de ramificación del polímero es una razón de las ramificaciones presentes en la cadena de polímero y puede calcularse a partir de los resultados de espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) para el polímero.

Las ramificaciones de un polímero generan radicales a través de oxidación y sirven para proporcionar sitios para la reticulación en virtud de los radicales. Por tanto, a medida que aumenta el número del contenido de ramificación, aumenta el grado de reactividad de reticulación del polímero. Puesto que el polímero según una realización de la presente divulgación satisface el contenido de ramificación definido anteriormente, tiene propiedades similares a un sólido a través de un fenómeno de ramificación en la región viscoelástica incluso aunque tienda a experimentar una disminución en la viscosidad a alta temperatura, al igual que el sustrato polimérico convencional. Por lo demás, puede mostrar propiedades similares a un sólido a medida que aumenta la temperatura a través de reticulación en la región viscoelástica incluso aunque tenga una viscosidad constante a alta temperatura.

Cuando el polímero que forma el sustrato polimérico poroso tiene un índice de fusión mayor que el intervalo definido anteriormente incluso si satisface el intervalo definido anteriormente de contenido de ramificación, el polímero rodea inicialmente el clavo perforado durante una prueba de clavos, pero fluye hacia abajo posteriormente y, por tanto, no puede proporcionar un efecto de impedir un cortocircuito y mejorar la estabilidad suficientemente. Cuando el índice de fusión es menor que el intervalo definido anteriormente, la fluidez es significativamente baja durante la fusión. Como resultado, es difícil que el polímero rodee el clavo perforado durante una prueba de clavos. Por tanto, es importante que el polímero del sustrato polimérico poroso según una realización de la presente divulgación se controle para satisfacer todos los intervalos definidos anteriormente de peso molecular promedio Z , índice de fusión y contenido de ramificación.

Según una realización de la presente divulgación, el polímero que forma el sustrato polimérico poroso puede tener un peso molecular promedio Z de 800.000-1.300.000 u 800.000-1.200.000; un índice de fusión (MI) de 0,10-3,5 g/10 min, 0,15-3,0 g/10 min, o 0,39-2,0 g/10 min; y un contenido de ramificación del 6-20 %, del 8-20 %, o del 10-

20 %.

No hay limitación particular en el grosor del sustrato polimérico poroso, el sustrato polimérico poroso tiene un grosor de 1-100 μm , particularmente de 5-50 μm . Aunque no hay limitación particular en el tamaño de los poros presentes en el sustrato poroso ni en la porosidad, el tamaño de poro y la porosidad pueden ser de 0,01-50 μm y del 10-95 %, respectivamente.

Según una realización de la presente divulgación, el separador puede incluir además una capa de recubrimiento porosa formada sobre al menos una superficie del sustrato polimérico poroso y que contiene una pluralidad de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante posicionado sobre la totalidad o una parte de la superficie de las partículas inorgánicas para conectar las partículas inorgánicas entre sí y fijarlas.

El polímero aglutinante usado para formar la capa de recubrimiento porosa puede ser uno usado actualmente para formar una capa de recubrimiento porosa en la técnica. Particularmente, puede usarse un polímero que tenga una temperatura de transición vítrea (T_g) de -200 a 200 °C. Esto es porque un polímero de este tipo puede mejorar las propiedades mecánicas, tales como flexibilidad y elasticidad, de la capa de recubrimiento porosa finalmente formada. Un polímero aglutinante de este tipo funciona como aglutinante que conecta y fija de manera estable las partículas inorgánicas entre sí y, por tanto, contribuye a la prevención de la degradación de las propiedades mecánicas de un separador que tiene una capa de recubrimiento porosa.

Además, no se requiere esencialmente que el polímero aglutinante tenga conductividad iónica. Sin embargo, cuando se usa un polímero que tiene conductividad iónica, es posible mejorar adicionalmente el rendimiento de un dispositivo electroquímico. Por tanto, puede usarse un polímero aglutinante que tenga una constante dieléctrica tan alta como sea posible. De hecho, puesto que el grado de disociación de una sal en un electrolito depende de la constante dieléctrica del disolvente para el electrolito, un polímero aglutinante que tenga una mayor constante dieléctrica puede mejorar el grado de disociación de sales en un electrolito. El polímero aglutinante puede tener una constante dieléctrica que oscile desde 1,0 hasta 100 (medida a una frecuencia de 1 kHz), particularmente de 10 o más.

Además de la función mencionada anteriormente, el polímero aglutinante puede caracterizarse porque se gelifica tras la impregnación con un electrolito líquido y, por tanto, muestra un alto grado de hinchamiento. Por tanto, el polímero aglutinante tiene un parámetro de solubilidad (es decir, un parámetro de solubilidad de Hildebrand) de 15-45 $\text{MPa}^{1/2}$ o 15-25 $\text{MPa}^{1/2}$ y 30-45 $\text{MPa}^{1/2}$. Por tanto, los polímeros hidrófilos que tienen muchos grupos polares pueden usarse más frecuentemente en comparación con los polímeros hidrófobos, tales como poliolefinas. Cuando el parámetro de solubilidad es de menos de 15 $\text{MPa}^{1/2}$ y más de 45 $\text{MPa}^{1/2}$, es difícil que el polímero aglutinante se hinche con un electrolito líquido convencional para una batería.

Los ejemplos no limitativos del polímero aglutinante incluyen, pero no se limitan a: poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de butilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), poliarilato, acetato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetilpoli(alcohol vinílico), cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano y carboximetilcelulosa.

La razón en peso de las partículas inorgánicas con respecto al polímero aglutinante puede ser de 50:50-99:1, particularmente de 70:30-95:5. Cuando la razón en peso de las partículas inorgánicas con respecto al polímero aglutinante satisface el intervalo definido anteriormente, se aumenta el contenido del polímero aglutinante para impedir una disminución en el tamaño de poro y la porosidad de la capa de recubrimiento resultante y para resolver el problema de degradación de resistencia al desprendimiento de la capa de recubrimiento resultante provocada por una disminución del contenido de polímero aglutinante.

El separador según una realización de la presente divulgación puede incluir además otros aditivos como componentes de la capa de recubrimiento porosa, además de las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante.

Según la presente divulgación, las partículas inorgánicas pueden ser partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más, partículas inorgánicas que tienen capacidad de transporte de iones de litio, o una combinación de las mismas.

Los ejemplos no limitativos de las partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más incluyen 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), hafnia (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 y SiC , o una mezcla de dos o más de los mismos.

Tal como se usa en el presente documento, "partículas inorgánicas que tienen capacidad de transporte de iones de litio" se refiere a partículas inorgánicas que contienen un elemento de litio y que transportan litio, no almacenan litio. Los ejemplos no limitativos de las partículas inorgánicas que tienen capacidad de transporte de iones de litio incluyen fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio-titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), fosfato de litio-aluminio-

titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), vidrio a base de $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ ($1 < x < 4$, $0 < y < 13$), tal como $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$, titanato de litio-lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), tiofosfato de litio-germanio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), nitrato de litio (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), vidrio a base de SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) y vidrio a base de P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$), o una combinación de los mismos.

Según otra realización de la presente divulgación, las partículas inorgánicas pueden tener un diámetro de partícula promedio de 0,05-3 μm , particularmente de 0,1-2,7 μm , y más particularmente de 0,5-2,5 μm .

Aunque no hay limitación particular en el grosor de la capa de recubrimiento porosa, la capa de recubrimiento porosa puede tener un grosor de 1-10 μm , particularmente de 1,5-6 μm . Además, la capa de recubrimiento porosa tiene preferiblemente una porosidad del 35-65 %, pero no se limita a la misma.

Según una realización de la presente divulgación, la capa de recubrimiento porosa puede ser una capa de recubrimiento a base de aceite que usa una suspensión orgánica basada en un disolvente orgánico o una capa de recubrimiento acuosa derivada de una suspensión acuosa que usa agua como disolvente. En el caso de la capa de recubrimiento acuosa, es aconsejable porque facilita un recubrimiento de película delgado y reduce la resistencia de un separador.

El separador que incluye una capa de recubrimiento porosa según una realización de la presente divulgación puede obtenerse mediante el método descrito a continuación en el presente documento.

En primer lugar, puede prepararse una suspensión para formar una capa de recubrimiento porosa disolviendo un polímero aglutinante en un disolvente, añadiendo partículas inorgánicas al mismo, y dispersándolas. Pueden añadirse las partículas inorgánicas después de pulverizarlas hasta un diámetro de partícula promedio predeterminado. Por lo demás, las partículas inorgánicas pueden añadirse a una disolución de polímero aglutinante, y luego pulverizarlas y dispersarlas mientras se controla que tengan un diámetro de partícula promedio predeterminado usando un procedimiento de molienda con bolas, o similar.

Aunque no hay limitación particular en el procedimiento para recubrir la composición para formar una capa de recubrimiento porosa sobre el sustrato poroso, se prefiere usar un procedimiento de recubrimiento por ranura o recubrimiento por inmersión. Un procedimiento de recubrimiento por ranura incluye recubrir una composición suministrada a través de una boquilla de ranura sobre toda la superficie de un sustrato y es capaz de controlar el grosor de una capa de recubrimiento en función del flujo suministrado desde una bomba dosificadora. Además, el recubrimiento por inmersión incluye sumergir un sustrato en un tanque que contiene una composición para llevar a cabo el recubrimiento y es capaz de controlar el grosor de una capa de recubrimiento en función de la concentración de la composición y la velocidad de retirada del sustrato desde el tanque de composición. Además, para controlar el grosor de recubrimiento de manera más precisa, es posible llevar a cabo una dosificación posterior a través de una barra de Mayer o similar, después de la inmersión.

Luego, se seca el sustrato poroso recubierto con la composición para formar una capa de recubrimiento porosa usando una secadora, tal como un horno, formando de ese modo capas de recubrimiento porosas sobre al menos una superficie del sustrato poroso.

En las capas de recubrimiento porosas, las partículas inorgánicas se unen entre sí mediante el polímero aglutinante mientras se empaquetan y entran en contacto entre sí. Por tanto, se forman volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas y los volúmenes intersticiales se convierten en espacios vacíos para formar poros.

Dicho de otro modo, el polímero aglutinante une las partículas inorgánicas entre sí de modo que pueden retener sus estados de unión. Por ejemplo, el polímero aglutinante conecta y fija las partículas inorgánicas entre sí. Además, los poros de la capa de recubrimiento porosa son los formados por los volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas que se convierten en espacios vacíos. El espacio puede estar definido por las partículas inorgánicas que están orientadas unas hacia otras sustancialmente en una estructura estrechamente empaquetada o densamente empaquetada de las partículas inorgánicas.

El dispositivo electroquímico según otra realización de la presente divulgación incluye un cátodo, un ánodo y un separador interpuesto entre el cátodo y el ánodo, en el que el separador es el separador descrito anteriormente según una realización de la presente divulgación.

El dispositivo electroquímico incluye cualquier dispositivo que lleve a cabo una reacción electroquímica, y los ejemplos particulares del mismo incluyen todos los tipos de baterías primarias, baterías secundarias, células de combustible, células solares o condensadores, tales como dispositivos supercondensadores. Particularmente, entre las baterías secundarias, se prefieren las baterías secundarias de litio, incluyendo baterías secundarias de metal de litio, baterías secundarias de iones de litio, baterías secundarias de polímero de litio o baterías de polímero de iones de litio.

Los dos electrodos, cátodo y ánodo, usados en combinación con el separador según la presente divulgación no están particularmente limitados, y pueden obtenerse permitiendo que se unan materiales activos de electrodo a un colector de corriente de electrodo a través de un método generalmente conocido en la técnica. Entre los materiales activos de electrodo, los ejemplos no limitativos de un material activo de cátodo incluyen materiales activos de cátodo convencionales que pueden usarse para los cátodos para dispositivos electroquímicos convencionales. Particularmente, se usan preferiblemente óxidos de litio-manganeso, óxidos de litio-cobalto, óxidos de litio-níquel, óxidos de litio-hierro u óxidos compuestos de litio que contienen una combinación de los mismos. Los ejemplos no limitativos de un material activo de ánodo incluyen materiales activos de ánodo convencionales que pueden usarse para los ánodos para dispositivos electroquímicos convencionales. Particularmente, se usan preferiblemente materiales de intercalación de litio, tales como metal de litio o aleaciones de litio, carbono, coque de petróleo, carbón activado, grafito u otros materiales carbonosos. Los ejemplos no limitativos de un colector de corriente de cátodo incluyen una lámina fabricada de aluminio, níquel, o una combinación de los mismos. Los ejemplos no limitativos de un colector de corriente de ánodo incluyen una lámina fabricada de cobre, oro, níquel, aleaciones de níquel, o una combinación de los mismos.

El electrolito que puede usarse en el dispositivo electroquímico según la presente divulgación es una sal que tiene una estructura de A^+B^- , en la que A^+ incluye un catión de metal alcalino tal como Li^+ , Na^+ , K^+ , o una combinación de los mismos, y B^- incluye un anión tal como PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$, o una combinación de los mismos, disolviéndose o disociándose la sal en un disolvente orgánico incluyendo carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dipropilo (DPC), dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano, N-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de etilo y metilo (EMC), gamma-butirolactona (γ -butirolactona), o una combinación de los mismos. Sin embargo, la presente divulgación no se limita a los mismos.

La inyección del electrolito puede llevarse a cabo en una etapa adecuada durante el procedimiento para fabricar una batería en función del procedimiento de fabricación de un producto final y las propiedades requeridas para un producto final. Dicho de otro modo, la inyección del electrolito puede llevarse a cabo antes del ensamblaje de una batería o en la etapa final del ensamblaje de una batería.

Modo para la divulgación

Los ejemplos se describirán más completamente a continuación en el presente documento de modo que la presente divulgación pueda entenderse con facilidad. Sin embargo, los siguientes ejemplos pueden realizarse de muchas formas diferentes y no deben interpretarse como limitados a las realizaciones a modo de ejemplo expuestas en el presente documento. Más bien, estas realizaciones a modo de ejemplo se proporcionan de modo que la presente divulgación sea exhaustiva y completa, y transmita completamente el alcance de la presente divulgación a los expertos en la técnica.

Método para determinar el peso molecular promedio Z

Se trató previamente una muestra de polímero disolviéndola en 1,2,4-triclorobenceno que contenía el 0,0125 % de BHT usando un dispositivo PL-SP260 a 160 °C durante 10 horas, y luego se determinó M_z (peso molecular promedio Z) de la misma usando un dispositivo PL-GPC220 a una temperatura de 160 °C.

En el presente documento, las constantes de Mark-Houwink usadas para llevar a cabo la calibración son las siguientes.

$$KPS = 19 \times 10^{-3} \text{ ml/g}, \alpha_{PS} = 0,655$$

$$KPE = 40,6 \times 10^{-3} \text{ ml/g}, \alpha_{PE} = 0,725$$

$$KPP = 19 \times 10^{-3} \text{ ml/g}, \alpha_{PP} = 0,725$$

Método para determinar el índice de fusión

El índice de fusión (MI) de un polímero corresponde particularmente a un índice de fusión a alta carga, y se determinó según la norma ASTM D1238 a 190 °C bajo una carga de 21,6 kg.

Método para determinar el contenido de ramificación

Se usaron muestras patrón (muestras que tenían un contenido de ramificación del 5 %, del 10 %, del 20 % o del 30 %) para llevar a cabo la calibración basándose en la intensidad de cada uno de los siguientes picos, y luego se determinó el contenido de ramificación de un polímero basándose en esto.

Absorbancia de una ramificación de metilo a 935 cm^{-1}

Absorbancia de una ramificación de etilo a 770 cm^{-1}

Absorbancia de una ramificación de butilo a 893 cm^{-1}

5 Absorbancia de una ramificación de isobutilo a 920 cm^{-1}

Absorbancia de una ramificación de hexilo a 888 cm^{-1}

Ejemplo 1

10 <Fabricación de cátodo y ánodo>

En primer lugar, se mezclaron 96,7 partes en peso de $\text{Li}[\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$ que funciona como material activo de cátodo, 1,3 partes en peso de grafito que funciona como material conductor y 2,0 partes en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) que funciona como aglutinante para preparar una mezcla de cátodo. Se dispersó la mezcla de cátodo resultante en 1-metil-2-pirrolidona que funciona como disolvente para preparar una suspensión de mezcla de cátodo. Luego, con la suspensión se recubrieron ambas superficies de una lámina de aluminio con un grosor de $20\text{ }\mu\text{m}$, seguido de secado y prensado, para obtener un cátodo.

20 A continuación, se mezclaron 97,6 partes en peso de grafito artificial y grafito natural (razón en peso de 90:10) que funcionan como materiales activos, 1,2 partes en peso de caucho de estireno-butadieno (SBR) que funciona como aglutinante y 1,2 partes en peso de carboximetilcelulosa (CMC) para preparar una mezcla de ánodo. Se dispersó la mezcla de ánodo en agua sometida a intercambio iónico que funciona como disolvente para preparar una suspensión de mezcla de ánodo. Luego, con la suspensión se recubrieron ambas superficies de una lámina de cobre con un grosor de $20\text{ }\mu\text{m}$, seguido de secado y prensado, para obtener un ánodo.

<Fabricación de separador>

30 En primer lugar, se añadieron 16 partes en peso de poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno (PVdF-HFP) como polímero aglutinante a 184 partes en peso de acetona a un contenido de sólidos del 8 % en peso y se disolvieron en la misma a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 12 horas o más para preparar una disolución de polímero aglutinante. Luego, se añadió alúmina (Al_2O_3) como partículas inorgánicas que tenían un diámetro de partícula promedio de 500 nm a la disolución de aglutinante preparada de modo que la razón de polímero aglutinante con respecto a partículas inorgánicas pudiera ser de 10:90, y luego se dispersaron las partículas inorgánicas para obtener una suspensión para una capa de recubrimiento porosa.

40 Usando un método de recubrimiento por inmersión, con la suspensión obtenida se recubrieron ambas superficies de un sustrato de película (grosor: $9\text{ }\mu\text{m}$) fabricado de polietileno (peso molecular promedio Z: 1.200.000, índice de fusión: $0,4\text{ g/10 min}$, contenido de ramificación: 8 %), y se controló el grosor de recubrimiento a aproximadamente $10\text{ }\mu\text{m}$ para obtener un separador que tenía capas de recubrimiento porosas sobre ambas superficies del mismo.

<Fabricación de batería secundaria de litio>

45 En un disolvente orgánico mixto que contenía carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y carbonato de dietilo (DEC) a una razón en volumen de 3:3:4, se disolvió LiPF_6 hasta una concentración de 1,0 M para preparar un electrolito no acuoso.

50 Se apilaron el cátodo, el ánodo y el separador mencionados anteriormente de modo que el separador pudiera interponerse entre el cátodo y el ánodo, se recibió el apilamiento resultante en una bolsa, y luego se inyectó el electrolito en la misma para obtener una batería secundaria de litio.

Ejemplo 2

55 Se obtuvieron un separador y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un sustrato de película fabricado de polietileno (peso molecular promedio Z: 800.000, índice de fusión: $2,0\text{ g/10 min}$, contenido de ramificación: 20 %).

Ejemplo 3

60 Se obtuvieron un separador y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un sustrato de película fabricado de polietileno (peso molecular promedio Z: 1.050.000, índice de fusión: $0,39\text{ g/10 min}$, contenido de ramificación: 10 %).

Ejemplo comparativo 1

65 Se obtuvieron un separador y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se

usó un sustrato de película fabricado de polietileno (peso molecular promedio Z: 1.090.000, índice de fusión: 0,41 g/10 min, contenido de ramificación: 2 %).

Ejemplo comparativo 2

5 Se obtuvieron un separador y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un sustrato de película fabricado de polietileno (peso molecular promedio Z: 995.000, índice de fusión: 1,05 g/10 min, contenido de ramificación: 1 %).

Ejemplo comparativo 3

10 Se obtuvieron un separador y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un sustrato de película fabricado de polietileno (peso molecular promedio Z: 640.000, índice de fusión: 4,25 g/10 min, contenido de ramificación: 30 %).

Ejemplo comparativo 4

15 Se obtuvieron un separador y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un sustrato de película fabricado de polietileno (peso molecular promedio Z: 1.030.000, índice de fusión: 0,65 g/10 min, contenido de ramificación: 1,5 %).

Ejemplo comparativo 5

20 Se obtuvieron un separador y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un sustrato de película fabricado de polietileno (peso molecular promedio Z: 1.005.000, índice de fusión: 0,39 g/10 min, contenido de ramificación: 3 %).

Ejemplo comparativo 6

25 Se obtuvieron un separador y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un sustrato de película fabricado de polietileno (peso molecular promedio Z: 1.400.000, índice de fusión: 0,18 g/10 min, contenido de ramificación: 3 %).

Ejemplo comparativo 7

30 Se obtuvieron un separador y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un sustrato de película fabricado de polietileno (peso molecular promedio Z: 1.500.000, índice de fusión: 0,18 g/10 min, contenido de ramificación: 1 %).

Ejemplo comparativo 8

35 Se obtuvieron un separador y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un sustrato de película fabricado de polietileno (peso molecular promedio Z: 600.000, índice de fusión: 2,3 g/10 min, contenido de ramificación: 5 %).

Ejemplo comparativo 9

40 Se obtuvieron un separador y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un sustrato de película fabricado de polietileno (peso molecular promedio Z: 500.000, índice de fusión: 2,0 g/10 min, contenido de ramificación: 8 %).

Ejemplo comparativo 10

45 Se obtuvieron un separador y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un sustrato de película fabricado de polietileno (peso molecular promedio Z: 1.100.000, índice de fusión: 5,0 g/10 min, contenido de ramificación: 5 %).

Ejemplo comparativo 11

50 Se obtuvieron un separador y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un sustrato de película fabricado de polietileno (peso molecular promedio Z: 1.300.000, índice de fusión: 6,2 g/10 min, contenido de ramificación: 4 %).

Resultados de evaluación

55 (1) Evaluación de una variación en el ángulo de fase a 0,1 Hz en función de un aumento en la temperatura,

(2) evaluación de una variación en el ángulo de fase a un módulo de almacenamiento G' de 10^5 Pa,

(3) evaluación de una variación en la viscosidad de un polímero, y

(4) evaluación de una variación en el módulo de almacenamiento G' de un polímero

Se llevó a cabo cada evaluación de (1) a (4) usando un reómetro (TA Co., ARES-G2) como máquina de ensayos. Se cargó cada uno de los separadores según los ejemplos 1-3 y los ejemplos comparativos 1-11 entre placas circulares de 25 mm hasta una altura de aproximadamente 1 mm y se sometieron a ensayo bajo una atmósfera de nitrógeno con una deformación de 0,3 % (región lineal) a una frecuencia de 0,1-500 rad/s.

Los resultados de ensayo para cada uno de los separadores según los ejemplos 1-3 y los ejemplos comparativos 1-11 se muestran en la siguiente tabla 1. Además, los resultados de ensayo para cada uno de los separadores según los ejemplos 1-3 y los ejemplos comparativos 1-7 se muestran en las figuras 1-4.

[Tabla 1]

	Variación (%) en el ángulo de fase a 0,1 Hz en función de un aumento en la temperatura	Variación (%) en el ángulo de fase a un módulo de almacenamiento G' de 10^5 Pa	Variación (%) en la viscosidad de un polímero	Variación (%) en el módulo de almacenamiento G' de un polímero
Ej. 1	7,5	10,0	11,0	6,0
Ej. 2	2,5	2,5	33,0	32,5
Ej. 3	6,3	8,5	32,5	27,5
Ej. comp. 1	-3,0	-2,0	41,0	42,5
Ej. comp. 2	-3,0	-1,5	43,5	46,0
Ej. comp. 3	-6,3	-1,0	57,0	65,0
Ej. comp. 4	-4,0	-3,0	47,0	50,0
Ej. comp. 5	-3,7	-1,7	43,5	47,5
Ej. comp. 6	-6,5	-1,25	45,0	50,0
Ej. comp. 7	-7,0	-3,5	42,5	47,5
Ej. comp. 8	-2,5	-2,0	40,0	36,0
Ej. comp. 9	-2,0	-2,3	40,0	40,0
Ej. comp. 10	-2,0	-2,2	50,0	55,0
Ej. comp. 11	-5,0	-2,6	45,0	50,0

(5) Evaluación de estabilidad frente a clavos de la batería secundaria

Se cargó completamente cada una de las baterías secundarias según los ejemplos 1-3 y los ejemplos comparativos 1-11 a 25 °C bajo una tensión de 4,25 V, y se usó un clavo que tenía un diámetro de 3 mm para perforar el centro de cada batería. Luego se observó en cada batería si se producía ignición o no. La velocidad de perforación de clavo fue de 80 mm/s. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

[Tabla 2]

	Resultados de ensayo de estabilidad frente a clavos
Ej. 1	Sin cambios
Ej. 2	Sin cambios
Ej. 3	Sin cambios
Ej. comp. 1	Ignición
Ej. comp. 2	Ignición

Ej. comp. 3	Ignición
Ej. comp. 4	Ignición
Ej. comp. 5	Ignición
Ej. comp. 6	Ignición
Ej. comp. 7	Ignición
Ej. comp. 8	Ignición
Ej. comp. 9	Ignición
Ej. comp. 10	Ignición
Ej. comp. 11	Ignición

Haciendo referencia a las tablas 1 y 2, los ejemplos 1-3 en los que cada una de las variaciones de (1)-(4) en la tabla 1 satisfacen el intervalo definido anteriormente muestran alta estabilidad en el ensayo de estabilidad frente a clavos. Por el contrario, los ejemplos comparativos 1-11 que no satisfacen el intervalo definido anteriormente de las variaciones muestran un problema de ignición en el ensayo de estabilidad frente a clavos. Además, puede observarse que cada uno de los polímeros que forman los sustratos poliméricos porosos de los separadores según los ejemplos 1-3 en los que cada una de las variaciones de (1)-(4) en la tabla 1 satisfacen el intervalo definido anteriormente tienen un peso molecular promedio Z de 700.000-2.000.000; un índice de fusión (MI) de 0,05-4 g/10 min; y un contenido de ramificación del 5-25 %.

5

10

REIVINDICACIONES

1. Separador que comprende un sustrato polimérico poroso que comprende un polímero que muestra una variación en el ángulo de fase con un aumento en la temperatura a 0,1 Hz representada por la siguiente fórmula 1:

[Fórmula 1]

Variación en el ángulo de fase a 0,1 Hz = $[(\text{ángulo de fase}_{190} - \text{ángulo de fase}_{280})/(\text{ángulo de fase}_{190})] \times 100 \geq 0 \%$

en la que el ángulo de fase₁₉₀ significa el ángulo de fase del sustrato polimérico poroso a 0,1 Hz y 190 °C,

el ángulo de fase₂₈₀ significa el ángulo de fase del sustrato polimérico poroso a 0,1 Hz y 280 °C, y

el ángulo de fase₁₉₀ y el ángulo de fase₂₈₀ se miden usando un reómetro de la manera expuesta en la descripción;

en el que el polímero tiene un peso molecular promedio Z de 700.000-2.000.000, tal como se mide según la sección "Método para determinar el peso molecular promedio Z" en la descripción;

en el que el polímero tiene un índice de fusión de 0,05-4 g/10 min, tal como se mide según la sección "Método para determinar el índice de fusión" en la descripción; y

en el que el polímero tiene un contenido de ramificación del 5-25 %, tal como se mide según la sección "Método para determinar el contenido de ramificación" en la descripción.

2. Separador según la reivindicación 1, en el que el polímero muestra una variación en el ángulo de fase a un módulo de almacenamiento G' de 10⁵ Pa representada por la siguiente fórmula 2:

[Fórmula 2]

Variación en el ángulo de fase a un módulo de almacenamiento de 10⁵ Pa = $[(\text{ángulo de fase}_{190} - \text{ángulo de fase}_{280})/(\text{ángulo de fase}_{190})] \times 100 \geq 0 \%$

en la que el ángulo de fase₁₉₀ significa el ángulo de fase del sustrato polimérico poroso a 190 °C,

el ángulo de fase₂₈₀ significa el ángulo de fase del sustrato polimérico poroso a 280 °C, y

el ángulo de fase₁₉₀ y el ángulo de fase₂₈₀ se miden usando un reómetro de la manera expuesta en la descripción.

3. Separador según la reivindicación 1, en el que el polímero muestra una variación en la viscosidad representada por la siguiente fórmula 3:

[Fórmula 3]

Variación en la viscosidad = $[(\eta_{190} - \eta_{280})/(\eta_{190})] \times 100 \leq 35 \%$

en la que η_{190} es la viscosidad del sustrato polimérico poroso a 190 °C,

η_{280} es la viscosidad del sustrato polimérico poroso a 280 °C, y

η_{190} y η_{280} se miden usando un reómetro de la manera expuesta en la descripción.

4. Separador según la reivindicación 1, en el que el polímero muestra una variación en el módulo de almacenamiento G' representada por la siguiente fórmula 4:

[Fórmula 4]

Variación en el módulo de almacenamiento = $[(G'_{190} - G'_{280})/(G'_{190})] \times 100 \leq 35 \%$,

en la que G'₁₉₀ es el módulo de almacenamiento del sustrato polimérico poroso a 190 °C,

G'₂₈₀ es el módulo de almacenamiento del sustrato polimérico poroso a 280 °C, y

G'_{190} y G'_{280} se miden usando un reómetro de la manera expuesta en la descripción.

5. Separador según la reivindicación 1, en el que el polímero comprende al menos uno de una poliolefina y una poliolefina modificada, en el que la poliolefina modificada es un copolímero de una olefina y una alfa-olefina C2-C20.
6. Separador según la reivindicación 1, que comprende además una capa de recubrimiento porosa formada sobre al menos una superficie del sustrato polimérico poroso, y que contiene una pluralidad de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante posicionado sobre la totalidad o una parte de la superficie de las partículas inorgánicas para conectar las partículas inorgánicas entre sí y fijarlas.
7. Separador según la reivindicación 6, en el que el polímero aglutinante es poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de butilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), poliarilato, acetato de celulosa, acetato-butarato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetilpoli(alcohol vinílico), cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano, carboximetilcelulosa, o una combinación de cualesquiera dos o más de estos.
8. Separador según la reivindicación 6, en el que las partículas inorgánicas comprenden partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más, partículas inorgánicas que tienen capacidad de transporte de iones de litio, o una combinación de las mismas;
en el que las partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más son 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), hafnia (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , SiC , o una mezcla de cualesquiera dos o más de estos; y
en el que las partículas inorgánicas que tienen capacidad de transporte de iones de litio son fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio-titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), fosfato de litio-aluminio-titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), vidrio a base de $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ ($1 < x < 4$, $0 < y < 13$), titanato de litio-lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), tiosulfato de litio-germanio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), nitrato de litio (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), vidrio a base de SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) y vidrio a base de P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$), o una combinación de cualesquiera dos o más de estos.
9. Dispositivo electroquímico que comprende un cátodo, un ánodo y un separador interpuesto entre el cátodo y el ánodo, en el que el separador es tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Dispositivo electroquímico según la reivindicación 9, que es una batería secundaria de litio.

FIG. 1

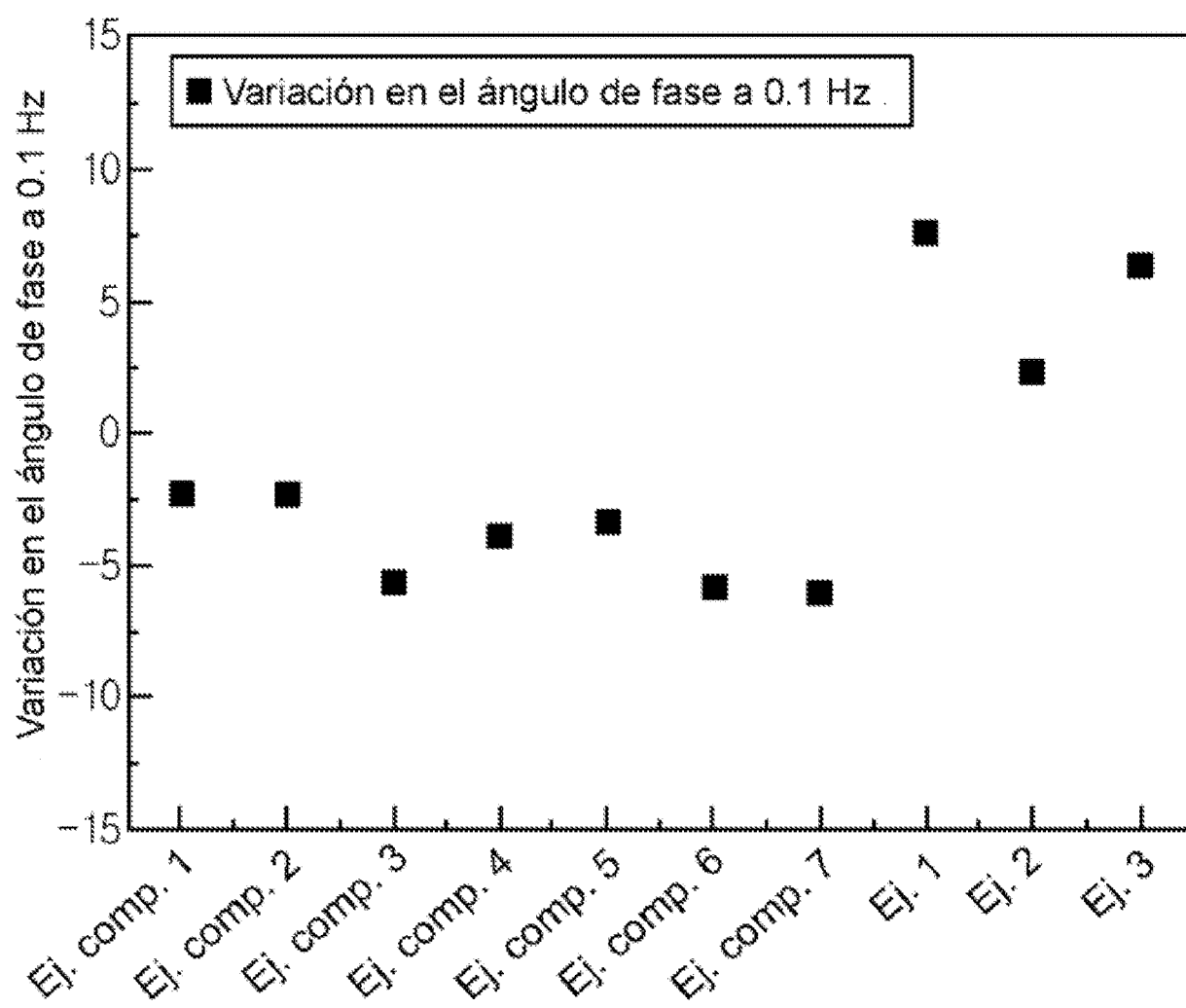


FIG. 2

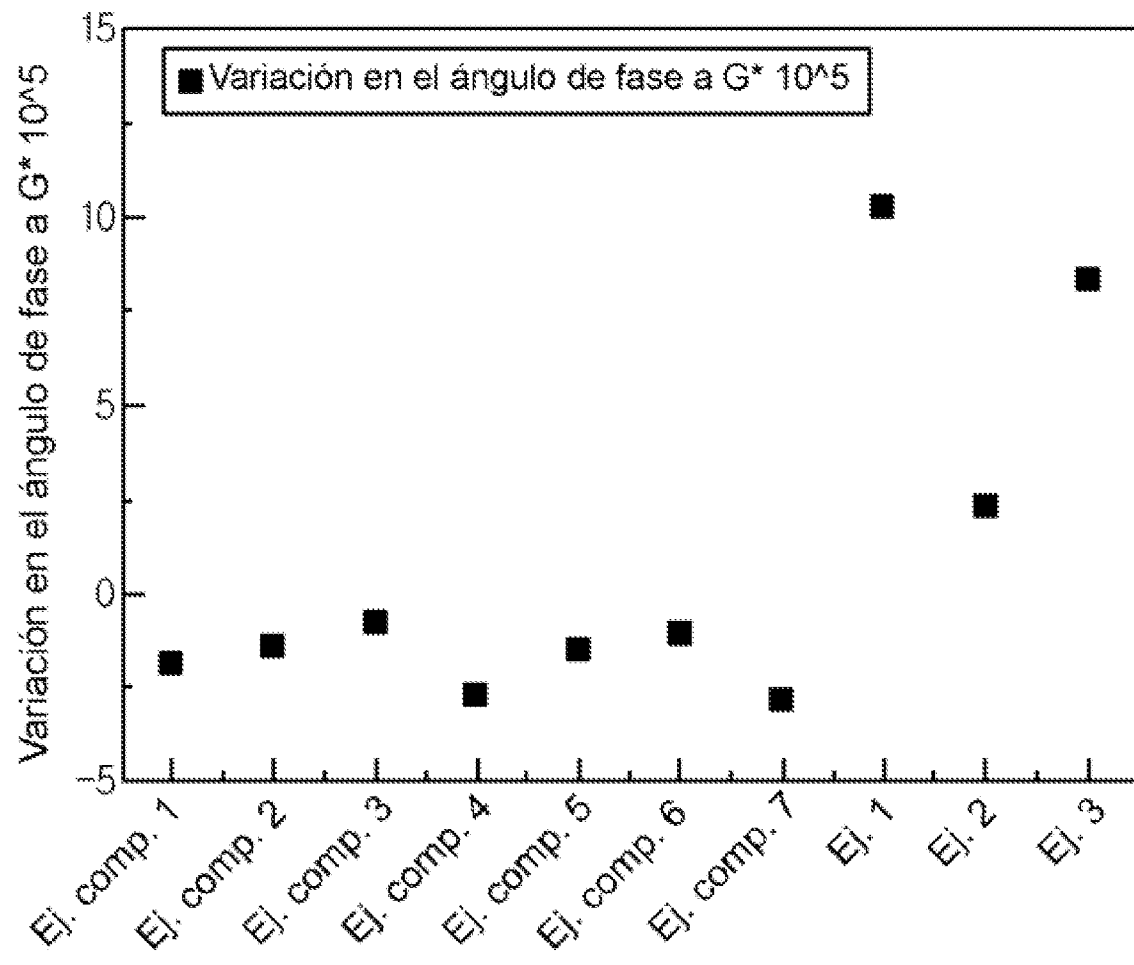


FIG. 3

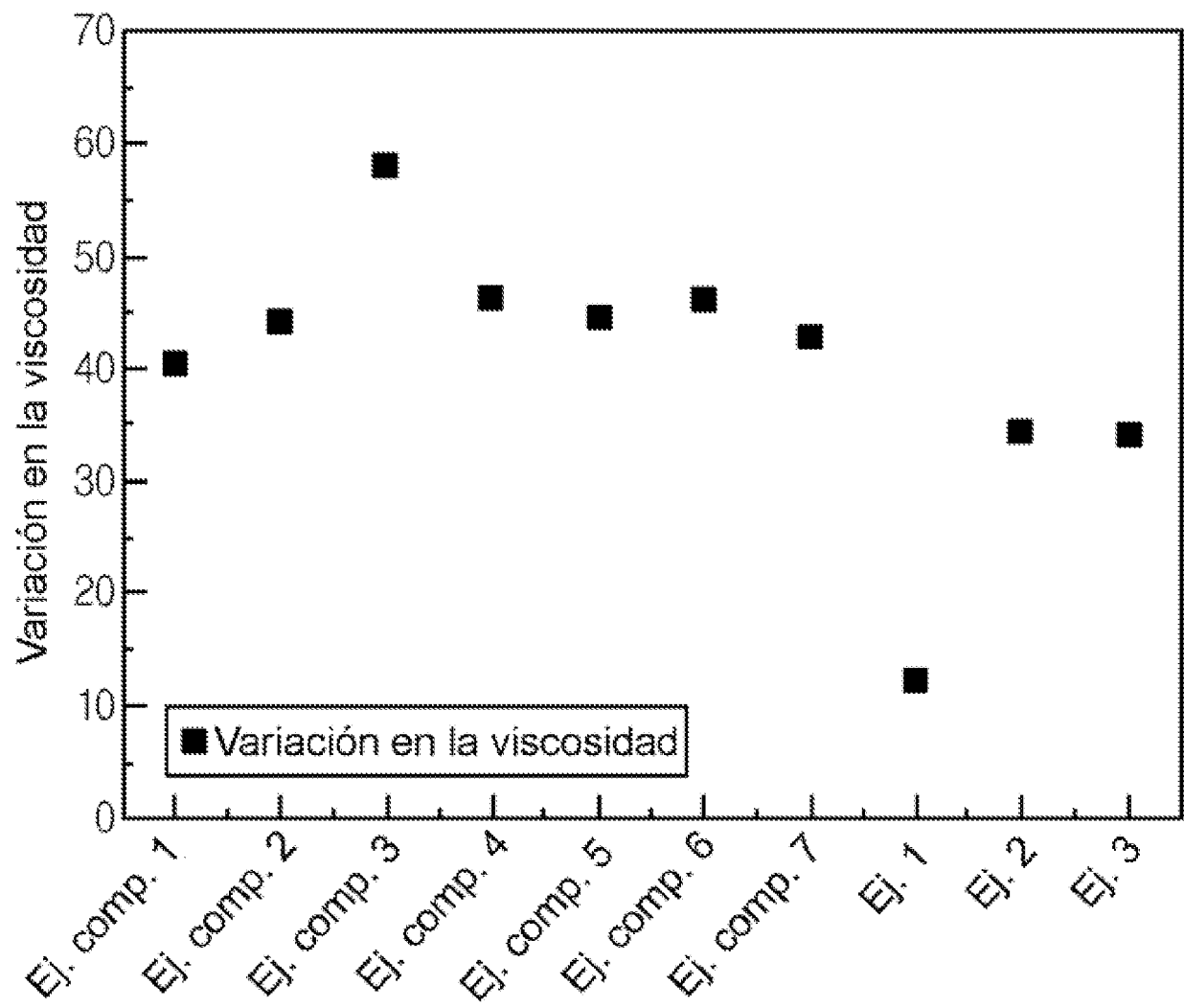


FIG. 4

