

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 715**

51 Int. Cl.:

H01M 50/403 (2011.01)

H01M 50/426 (2011.01)

H01M 50/446 (2011.01)

H01M 50/451 (2011.01)

H01M 50/491 (2011.01)

H01M 50/497 (2011.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 50/417 (2011.01)

H01M 50/489 (2011.01)

H01M 10/056 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2005 E 20180768 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2024 EP 3739668**

54 Título: **Nueva película porosa compuesta orgánica/inorgánica y dispositivo electroquímico preparado de la misma**

30 Prioridad:

07.07.2004 KR 20040052638

02.09.2004 KR 20040070097

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

04.04.2025

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (50.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR y
TORAY INDUSTRIES, INC. (100.00%)**

72 Inventor/es:

**YONG, HYUN-HANG;
LEE, SANG-YOUNG;
KIM, SEOK-KOO;
AHN, SOON-HO y
SUK, JUNG-DON**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 3 010 715 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

Nueva película porosa compuesta orgánica/inorgánica y dispositivo electroquímico preparado de la misma

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un nuevo separador poroso compuesto orgánico/inorgánico que puede mostrar excelente seguridad térmica y conductividad de iones de litio y un alto grado de hinchamiento con electrolito en comparación con los separadores convencionales basados en poliolefina, y un dispositivo electroquímico que comprende el mismo, que asegura la seguridad y tiene calidad mejorada.

Antecedentes

15 Recientemente, hay un interés creciente en la tecnología de almacenamiento de energía. Las baterías se han usado ampliamente como fuentes de energía en teléfonos portátiles, videocámaras, computadoras portátiles, PC y automóviles eléctricos, dando por resultado una intensa investigación y desarrollo de las mismas. En este sentido, los dispositivos electroquímicos son temas de gran interés. En particular, el desarrollo de baterías secundarias recargables es el foco de atención.

20 Las baterías secundarias son baterías químicas capaces de ciclos repetidos de carga y descarga por medio de interconversión reversible entre energía química y energía eléctrica, y se pueden clasificar en baterías secundarias de Ni-MH y baterías secundarias de litio. Las baterías secundarias de litio incluyen baterías secundarias de metal de litio, baterías secundarias de iones de litio, baterías secundarias de polímero de litio, baterías secundarias de polímero de iones de litio, etc.

25 Debido a que las baterías secundarias de litio tienen un voltaje de accionamiento y una densidad de energía más altos que aquellos de las baterías convencionales que usan electrolitos acuosos (tal como baterías de Ni-MH), se producen comercialmente por muchas empresas de producción. Sin embargo, la mayoría de las baterías secundarias de litio tienen diferentes características de seguridad dependiendo de varios factores. La evaluación y seguridad en la seguridad de las baterías son asuntos muy importantes a considerar. Por lo tanto, la seguridad de las baterías está estrictamente restringida en términos de ignición y combustión en las baterías por las normas de seguridad.

35 Las baterías de iones de litio y baterías de polímero de iones de litio actualmente disponibles usan separadores basados en poliolefina a fin de evitar cortocircuitos entre un cátodo y un ánodo. Sin embargo, debido a que estos separadores basados en poliolefina tienen un punto de fusión de 200 °C o menos, tienen la desventaja de que se pueden contraer o fundir para provocar un cambio en el volumen cuando la temperatura de una batería se incrementa por factores internos y/o externos. Por lo tanto, existe una gran posibilidad de cortocircuito entre un cátodo y un ánodo provocado por la contracción o fusión de los separadores, dando por resultado accidentes tal como explosión de una batería provocada por la emisión de energía eléctrica. Como resultado, es necesario proporcionar un separador que no provoque contracción térmica a alta temperatura.

45 Para resolver los problemas anteriores relacionados con los separadores basados en poliolefina, se realizan muchos intentos para desarrollar un electrolito usando un material inorgánico que sirva como sustituto de un separador convencional. Estos electrolitos se pueden clasificar ampliamente en dos tipos. El primer tipo es un electrolito compuesto sólido obtenido al usar partículas inorgánicas que tienen conductividad de iones de litio solas o al usar partículas inorgánicas que tienen conductividad de iones de litio mezcladas con una matriz polimérica. Ver, patente Japonesa abierta a inspección pública No. 2003-022707, ["Solid State Ionics"- vol.158, n.3, p.275, (2003)], ["Journal of Power Sources"- vol.112, n.1, p.209, (2002)], ["Electrochimica Acta"- vol.48, n.14, p.2003, (2003)], etc. Sin embargo, se sabe que estos electrolitos compuestos no son aconsejables, debido a que tienen una baja conductividad iónica en comparación con los electrolitos líquidos y la resistencia interfacial entre los materiales inorgánicos y el polímero es alta en tanto que se mezclan.

55 El segundo tipo es un electrolito obtenido al mezclar partículas inorgánicas que tienen conductividad de iones de litio o no con un electrolito de polímero de gel formado por un polímero y un electrolito líquido. En este caso, los materiales inorgánicos se introducen en una cantidad relativamente pequeña en comparación con el polímero y el electrolito líquido, y por lo tanto simplemente tienen una función complementaria para ayudar en la conducción de iones de litio elaborada por el electrolito líquido.

60 Como se describió anteriormente, los electrolitos de acuerdo con la técnica anterior que usan partículas inorgánicas tienen problemas comunes de la siguiente manera. En primer lugar, cuando no se usa electrolito líquido, la resistencia interfacial entre las partículas inorgánicas y entre las partículas inorgánicas y el polímero incrementa excesivamente, dando por resultado la degradación de calidad. Después, los electrolitos descritos anteriormente no se pueden manejar fácilmente debido a su fragilidad cuando se introduce una cantidad excesiva de materiales inorgánicos. Por lo tanto, es difícil ensamblar baterías usando estos electrolitos. En particular, la mayoría de los intentos realizados hasta la fecha son para desarrollar un electrolito compuesto que contiene material inorgánico

en la forma de una película independiente. Sin embargo, es prácticamente difícil aplicar este electrolito en baterías debido a las malas propiedades mecánicas, tal como alta fragilidad de la película. Incluso si el contenido de partículas inorgánicas se reduce para mejorar las propiedades mecánicas, la mezcla de partículas inorgánicas con un electrolito líquido provoca una caída significativa en las propiedades mecánicas debido al electrolito líquido, dando por resultado un fallo en el paso de ensamblaje posterior de las baterías. Cuando se inyecta un electrolito líquido después del ensamblaje de una batería, la dispersión del electrolito en una batería necesita demasiado tiempo y la humectabilidad real con el electrolito es deficiente debido al alto contenido del polímero en la película compuesta orgánica/inorgánica. Adicionalmente, la adición de partículas inorgánicas para mejorar la seguridad provoca un problema de una caída significativa en la conductividad de iones de litio. Además, debido a que el electrolito no tiene poros en su interior o, si los hay, tiene poros con un tamaño de varios angstroms (Å) y baja porosidad, el electrolito no puede servir suficientemente como separador.

Además, la patente de Estados Unidos No. 6,432,586 divulga una película compuesta que comprende un separador basado en poliolefina recubierto con sílice, etc., para mejorar las propiedades mecánicas tal como fragilidad del electrolito compuesto orgánico/inorgánico. Sin embargo, debido a que estas películas todavía usan un separador basado en poliolefina, tienen la desventaja de que no es posible obtener una mejora significativa en la seguridad, incluida la prevención de la contracción térmica a alta temperatura.

JP 2003-059480 A divulga un separador poroso para una batería de litio que comprende una lámina de sustrato poroso y una capa de polímero orgánico que tiene estructura microporosa y que comprende un polímero orgánico y un agente de relleno inorgánico.

US 2002/102455 A1 divulga un separador para una batería de polímero de iones de litio que tiene un espesor de 30 a 80 micrómetros que comprende tres capas 40a, 40b y 40c. La capa 40b proporciona soporte estructural a las capas 40a y 40c. Las capas 40a, 40b y 40c se forman por un polímero, un plastificante y un agente de relleno.

US 5,882,721 proporciona un proceso para fabricar una capa separadora compuesta que tiene huecos rellenables con electrolito para una celda electroquímica que incluye un electrodo, que comprende los pasos de disponer una solución de precursor de separador en el electrodo, donde la solución comprende un material particulado sólido y un aglutinante polimérico, y transformar la solución de precursor de separador de tal forma que se formen huecos entre las partículas del material particulado sólido.

Breve descripción de los dibujos

Lo anterior y otros objetos, características y ventajas de la presente invención llegarán a ser más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada cuando se toma en conjunto con los dibujos anexos en los cuales:

La figura 1 es una vista esquemática que muestra un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención;

La figura 2 es una fotografía tomada por un microscopio electrónico de barrido (SEM) que muestra el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO₃) de acuerdo con el ejemplo 1;

La figura 3 es una fotografía tomada por SEM que muestra un separador basado en poliolefina (PP/PE/PP) usado en el ejemplo comparativo 1;

La figura 4 es una fotografía tomada por SEM que muestra una película convencional (Al₂O₃-SiO₂/PET no tejido) que no usa polímero aglutinante de acuerdo con la técnica anterior;

La figura 5 es una fotografía que muestra el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO₃) de acuerdo con el ejemplo 1 en comparación con un separador de PP/PE/PP actualmente usado y el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-HFP/BaTiO₃) de acuerdo con el ejemplo comparativo 3, que tiene una capa de material inorgánico formada en un separador de PP/PE/PP, después de que cada una de las muestras se mantiene a 150 °C durante 1 hora;

La figura 6 es una imagen y gráfica que muestra los resultados de una prueba de sobrecarga para la batería secundaria de litio que incluye un separador de PP/PE/PP actualmente usado de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 y la batería secundaria de litio que incluye el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO₃) de acuerdo con el ejemplo 1;

La figura 7 es una gráfica que muestra las características de descarga de alta velocidad (velocidad C) de la batería secundaria de litio que incluye un separador de PP/PE/PP actualmente usado de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 y la batería secundaria de litio que incluye el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO₃) de acuerdo con el ejemplo 1; y

La figura 8 es una gráfica que muestra las características de ciclo de la batería secundaria de litio que incluye un

separador de PP/PE/PP actualmente usado de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 y la batería secundaria de litio que incluye el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO₃) de acuerdo con el ejemplo 1.

5 Descripción de la invención

Se ha encontrado que un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico, formado al usar (1) un sustrato poroso resistente al calor, (2) partículas inorgánicas y (3) un polímero aglutinante, mejora la mala seguridad térmica de un separador convencional basado en poliolefina. Además, se ha encontrado que debido a que el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico tiene estructuras de poro presentes tanto en el sustrato poroso como en una capa activa formada por las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante recubierto sobre el sustrato poroso, proporciona un volumen de espacio incrementado, en el que se infiltra un electrolito líquido, dando por resultado mejoras en la conductividad de iones de litio y el grado de hinchamiento con electrolito. Por lo tanto, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico puede mejorar la calidad y seguridad de un dispositivo electroquímico que usa el mismo como separador.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico capaz de mejorar la calidad y seguridad de un dispositivo electroquímico y un dispositivo electroquímico que comprende el mismo.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico, que comprende (a) un sustrato poroso que tiene poros; y (b) una capa activa porosa compuesta orgánica/inorgánica recubierta directamente sobre una superficie del sustrato, la capa activa que comprende una mezcla de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante, donde las partículas inorgánicas están presentes en la mezcla de partículas inorgánicas con el polímero aglutinante en una cantidad de 50-99 % en peso con base en 100 % en peso de la mezcla,

donde las partículas inorgánicas en la capa activa se interconectan por sí mismas y se fijan por el polímero aglutinante y permiten que se formen volúmenes intersticiales entre ellas, y los volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas forman una estructura de poro que permite que los iones de litio se muevan a través de ellas,

donde, conforme incrementa el tamaño de las partículas inorgánicas, incrementa la distancia intersticial entre las partículas inorgánicas, incrementando de este modo el tamaño de poro, donde, conforme incrementa la relación en peso (I/P) de las partículas inorgánicas (I) al polímero aglutinante (P), incrementa la porosidad del separador poroso compuesto orgánico/inorgánico,

donde las partículas inorgánicas son al menos una seleccionada del grupo que consiste en: (a) partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más; y (b) partículas inorgánicas que tienen conductividad de iones de litio, donde las partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más son BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT), Pb(Mg₃Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT), hafnia (HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃ o TiO₂, y

donde las partículas inorgánicas que tienen conductividad de iones de litio son al menos una seleccionada del grupo que consiste en: fosfato de litio (Li₃PO₄), fosfato de litio y titanio (Li_xTi_y(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<3), fosfato de litio, aluminio y titanio (Li_xAl_yTi_z(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<1, 0<z<3), vidrio tipo (LiAlTiP)_xO_y (0<x<4, 0<y<13), titanato de litio y lantano (Li_xLa_yTiO₃, 0<x<2, 0<y<3), tiosulfato de germanio y litio (Li_xGe_yP_zS_w, 0<x<4, 0<y<1, 0<z<1, 0<w<5), nitruros de litio (Li_xN_y, 0<x<4, 0<y<2), vidrio tipo SiS₂ (Li_xSi_yS_z, 0<x<3, 0<y<2, 0<z<4) y vidrio tipo P₂S₅ (Li_xP_yS_z, 0<x<3, 0<y<3, 0<z<7).

También se proporciona un dispositivo electroquímico (preferentemente, una batería secundaria de litio) que comprende el mismo.

Realizaciones adicionales se divulgan en las reivindicaciones dependientes.

En lo sucesivo, la presente invención se explicará con más detalle.

La presente invención se caracteriza porque proporciona un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico, que sirve suficientemente como separador para evitar el contacto eléctrico entre un cátodo y un ánodo de una batería y para pasar iones a través del mismo, mejora la mala seguridad térmica relacionada con un separador convencional basado en poliolefina, y muestra excelente conductividad de iones de litio y un alto grado de hinchamiento con electrolito.

El separador poroso compuesto orgánico/inorgánico se obtiene al recubrir una mezcla de partículas inorgánicas con un polímero aglutinante sobre la superficie de un sustrato poroso (preferentemente, un sustrato resistente al calor que tiene un punto de fusión de 200 °C o superior). Los poros presentes en el propio sustrato y una estructura de poro uniforme formada en la capa activa por los volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas permiten que la película porosa compuesta orgánica/inorgánica se use como separador. Adicionalmente, si se usa un polímero capaz de gelificarse cuando se hincha con un electrolito líquido como componente de polímero

aglutinante, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico también puede servir como electrolito.

Las características particulares del separador poroso compuesto orgánico/inorgánico son como sigue.

- 5 (1) Los electrolitos sólidos convencionales formados al usar partículas inorgánicas y un polímero aglutinante no tienen estructura de poros o, si la hubiera, tienen una estructura de poros irregular que tiene un tamaño de poro de varios angstroms. Por lo tanto, no pueden servir suficientemente como separador, a través del cual pueden pasar los iones de litio, dando por resultado la degradación de la calidad de una batería. Por el contrario, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención tiene estructuras de poro uniformes tanto en el sustrato poroso como en la capa activa como se muestra en las figuras 1 y 2, y las estructuras de poro permiten que los iones de litio se muevan suavemente a través de las mismas. Por lo tanto, es posible introducir una gran cantidad de electrolito a través de las estructuras de poro de tal forma que se pueda obtener un alto grado de hinchamiento con electrolito, dando por resultado una mejora de la calidad de batería.
- 10
- 15 (2) Los separadores convencionales o electrolitos poliméricos se forman en la forma de películas independientes y entonces se ensamblan conjuntamente con electrodos. Por el contrario, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención se forma recubriéndolo directamente sobre la superficie de un sustrato poroso que tiene poros de tal forma que los poros en el sustrato poroso y la capa activa se pueden anclar entre sí, proporcionando de este modo una unión física firme entre la capa activa y el sustrato poroso. Por lo tanto, se pueden mejorar los problemas relacionados con las propiedades mecánicas, tal como fragilidad. Además, la adhesión interfacial incrementada entre el sustrato poroso y la capa de recubrimiento activo puede disminuir la resistencia interfacial. De hecho, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención incluye la capa activa compuesta orgánica/ inorgánica unida orgánicamente al sustrato poroso. Además, la capa activa no afecta la estructura de poros presente en el sustrato poroso, de tal forma que se puede mantener la estructura. Además, la propia capa activa tiene una estructura de poro uniforme formada por las partículas inorgánicas (ver figuras 1 y 2). Debido a que las estructuras de poro mencionadas anteriormente se llenan con un electrolito líquido inyectado posteriormente, la resistencia interfacial generada entre las partículas inorgánicas o entre las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante se puede disminuir significativamente.
- 20
- 25
- 30 (3) El separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención muestra una seguridad térmica mejorada en virtud del sustrato resistente al calor y partículas inorgánicas. En otras palabras, aunque los separadores convencionales basados en poliolefina provocan contracción térmica a alta temperatura debido a que tienen un punto de fusión de 120-140 °C, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico no provoca contracción térmica debido a la resistencia térmica del sustrato poroso que tiene un punto de fusión de 200 °C o más y las partículas inorgánicas. Por lo tanto, un dispositivo electroquímico que usa el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico anterior como separador no provoca degradación en la seguridad que resulta de un cortocircuito interno entre un cátodo y un ánodo incluso bajo condiciones extremas tal como alta temperatura, sobrecarga, etc. Como resultado, los dispositivos electroquímicos tienen excelentes características de seguridad en comparación con las baterías convencionales.
- 35
- 40
- 45 (4) Las bandas no tejidas elaboradas PET que tienen una capa mixta de alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2) se conocen por un experto en la técnica. Sin embargo, estas películas compuestas no usan polímero aglutinante para soportar e interconectar partículas inorgánicas. Adicionalmente, no existe una comprensión correcta con respecto al diámetro de partícula y homogeneidad de las partículas inorgánicas y una estructura de poros formada por las partículas inorgánicas. Por lo tanto, estas películas compuestas de acuerdo con la técnica anterior tienen el problema de que provocan degradación en la calidad de una batería (ver figura 4). Más en particular, cuando las partículas inorgánicas tienen un diámetro relativamente grande, el espesor de una capa de recubrimiento orgánico/inorgánico obtenida bajo el mismo contenido de sólidos incrementa, dando por resultado la degradación de las propiedades mecánicas. Además, en este caso, existe una gran posibilidad de cortocircuito interno durante los ciclos de carga/descarga de una batería debido a un tamaño de poro excesivamente grande. Además, debido a la falta de un aglutinante que sirva para fijar las partículas inorgánicas sobre el sustrato, una película finalmente formada se deteriora en términos de propiedades mecánicas y tiene una aplicación difícil a un proceso práctico de ensamblaje de baterías. Por ejemplo, las películas compuestas de acuerdo con la técnica anterior pueden no ser susceptibles a un proceso de laminación. Por el contrario, se ha reconocido que el control de la porosidad y el tamaño de poro del separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención es uno de los factores que afectan la calidad de una batería. Por lo tanto, se ha variado y optimizado el diámetro de partícula de las partículas inorgánicas o la relación de mezcla de las partículas inorgánicas con el polímero aglutinante. Además, de acuerdo con la presente invención, el polímero aglutinante usado en la capa activa puede servir, como aglutinante, para interconectar y fijar de forma estable las partículas inorgánicas entre sí, entre las partículas inorgánicas y la superficie del sustrato poroso resistente a calor, y entre las partículas inorgánicas y una parte de los poros en el sustrato, evitando de este modo la degradación de las propiedades mecánicas de un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico finalmente formado.
- 50
- 55
- 60
- 65 (5) Cuando las partículas inorgánicas usadas en la capa activa del separador poroso compuesto orgánico/inorgánico tienen una alta constante dieléctrica y/o conductividad de iones de litio, las partículas inorgánicas pueden mejorar la conductividad de iones de litio, así como la resistencia al calor, contribuyendo de

este modo a la mejora de la calidad de la batería.

(6) Cuando el polímero aglutinante usado en el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico es uno que muestra un alto grado de hinchamiento con electrolito, el electrolito inyectado después del ensamblaje de una batería puede infiltrarse en el polímero y el polímero resultante que contiene el electrolito infiltrado en el mismo tiene la capacidad de conducir iones electrolitos. Por lo tanto, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención puede mejorar la calidad de un dispositivo electroquímico en comparación con los electrolitos compuestos orgánicos/inorgánicos convencionales. Adicionalmente, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico proporciona ventajas en que se mejora la humectabilidad con un electrolito para la batería en comparación con los separadores basados en poliolefina hidrófoba convencionales, y se puede permitir el uso de un electrolito polar para la batería.

(7) Finalmente, si el polímero aglutinante es uno capaz de gelificarse cuando se hincha con electrolito, el polímero reacciona con el electrolito inyectado posteriormente y se gelifica, formando de este modo un electrolito compuesto orgánico/ inorgánico de tipo gel. Estos electrolitos se producen con facilidad en comparación con los electrolitos convencionales tipo gel y muestran una excelente conductividad iónica y un alto grado de hinchamiento con electrolito, lo que contribuye a mejorar la calidad de una batería.

En el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, no hay limitación particular en el sustrato recubierto con la mezcla de partículas inorgánicas y polímero aglutinante, siempre y cuando sea un sustrato poroso que tenga poros. Sin embargo, es preferible usar un sustrato poroso resistente al calor que tenga un punto de fusión de 200 °C o más. Estos sustratos porosos resistentes al calor pueden mejorar la seguridad térmica de la película porosa compuesta orgánica/inorgánica bajo impactos térmicos externos y/o internos.

Los ejemplos no limitantes del sustrato poroso que se puede usar incluyen tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliéster, poliacetil, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéteréter cetona, poliéter sulfona, óxido de polifenileno, polifenileno sulfuro, polietileno naftaleno o mezclas de los mismos. Sin embargo, se pueden usar otros plásticos de ingeniería resistentes al calor sin limitación particular.

Aunque no existe una limitación particular en el espesor del sustrato poroso, el sustrato poroso tiene preferentemente un espesor de entre 1 µm y 100 µm, más preferentemente de entre 5 µm y 50 µm. Cuando el sustrato poroso tiene un espesor de menos de 1 µm, es difícil mantener las propiedades mecánicas. Cuando el sustrato poroso tiene un espesor superior a 100 µm, puede funcionar como capa de resistencia.

Aunque no hay ninguna limitación particular en el tamaño de poro y la porosidad del sustrato poroso, el sustrato poroso preferentemente tiene una porosidad de entre 5 % y 95 %. El tamaño de poro (diámetro) varía preferentemente de 0,01 µm a 50 µm, más preferentemente de 0,1 µm a 20 µm. Cuando el tamaño de poro y porosidad son menores que 0,01 µm y 5 %, respectivamente, el sustrato poroso puede funcionar como capa de resistencia. Cuando el tamaño de poro y la porosidad son mayores de 50 µm y 95 %, respectivamente, es difícil mantener las propiedades mecánicas.

El sustrato poroso puede tomar la forma de una membrana o fibra. Cuando el sustrato poroso es fibroso, puede ser una banda no tejida que forma una banda porosa (preferentemente, una banda de tipo unión por hilatura que comprende fibras largas o una banda de tipo soplado en fusión).

Un proceso de unión por hilatura se realiza continuamente a través de una serie de pasos y proporciona fibras largas formadas por calentamiento y fusión, que se estira, a su vez, por aire caliente para formar una banda. Un proceso de soplado en fusión realiza el hilado de un polímero capaz de formar fibras a través de una hilera que tiene varios cientos de pequeños orificios y por lo tanto, proporciona fibras tridimensionales que tienen una estructura de tela de araña que resulta de la interconexión de microfibras que tienen un diámetro de 10 µm o menos.

En el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, un componente presente en la capa activa formada en la superficie del sustrato poroso o en una parte de los poros en el sustrato poroso son partículas inorgánicas usadas actualmente en la técnica. Las partículas inorgánicas permiten que se forme un volumen intersticial entre ellas, sirviendo de este modo para formar microporos y mantener la forma física como separador. Adicionalmente, debido a que las partículas inorgánicas se caracterizan porque sus propiedades físicas no cambian incluso a una temperatura alta de 200°C o más, la película porosa compuesta orgánica/inorgánica que usa las partículas inorgánicas puede tener una excelente resistencia al calor.

No hay ninguna limitación particular en la selección de partículas inorgánicas, siempre y cuando sean electroquímicamente estables. En otras palabras, no hay limitación particular en las partículas inorgánicas que se pueden usar en la presente invención, siempre y cuando no se sometan a oxidación y/o reducción en el intervalo de voltajes de accionamiento (por ejemplo, 0-5 V con base en Li/Li⁺) de una batería, a la que se aplican. En particular, es preferible usar partículas inorgánicas que tengan una conductividad iónica lo más alta posible, debido a que estas partículas inorgánicas pueden mejorar la conductividad y calidad iónica en un dispositivo

electroquímico. Adicionalmente, cuando se usan partículas inorgánicas que tienen una alta densidad, tienen una dificultad en la dispersión durante un paso de recubrimiento y pueden incrementar el peso de una batería que se va a fabricar. Por lo tanto, es preferible usar partículas inorgánicas que tengan una densidad lo más baja posible. Además, cuando se usan partículas inorgánicas que tienen una alta constante dieléctrica, pueden contribuir a incrementar el grado de disociación de una sal de electrolito en un electrolito líquido, tal como una sal de litio, mejorando de este modo la conductividad iónica del electrolito.

Por estas razones, se usan partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica alta de 5 o más, preferentemente de 10 o más, partículas inorgánicas que tienen conductividad de litio o mezclas de las mismas.

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 , TiO_2 o se usan mezclas de los mismos.

Como se usa en la presente, las "partículas inorgánicas que tienen conductividad de iones de litio" se refieren a partículas inorgánicas que contienen elementos de litio y que tienen la capacidad de conducir iones de litio sin almacenar litio. Las partículas inorgánicas que tienen conductividad de iones de litio pueden conducir y mover iones de litio debido a defectos presentes en su estructura y, por lo tanto, pueden mejorar la conductividad de iones de litio y contribuir a mejorar la calidad de batería. Las partículas inorgánicas que tienen conductividad de iones de litio incluyen: fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio y titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), fosfato de litio, aluminio y titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), vidrio tipo ($\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$) tal como $14\text{Li}_2\text{O-9Al}_2\text{O}_3\text{-38TiO}_2\text{-39P}_2\text{O}_5$, titanato de litio y lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), tiosulfato de germanio y litio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), tal como $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$, nitruros de litio (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$) tal como Li_3N , vidrio tipo SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) tal como $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, vidrio tipo P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) tal como $\text{LiI-Li}_2\text{SP}_2\text{S}_5$, o mezclas de los mismos.

De acuerdo con la presente invención, se utilizan partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica relativamente alta en lugar de partículas inorgánicas que no tienen reactividad o que tienen una constante dieléctrica relativamente baja. Además, la presente invención también proporciona un uso novedoso de partículas inorgánicas como separadores.

Las partículas inorgánicas descritas anteriormente, que nunca se han usado como separadores, por ejemplo, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (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), etc., tienen una constante dieléctrica alta de 100 o más. Las partículas inorgánicas también tienen piezoelectricidad de tal forma que se puede generar un potencial eléctrico entre ambas superficies por la formación de carga, cuando se estiran o comprimen bajo la aplicación de una cierta presión. Por lo tanto, las partículas inorgánicas pueden evitar el cortocircuito interno entre ambos electrodos, contribuyendo de este modo a mejorar la seguridad de una batería. Además, cuando estas partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica alta se combinan con partículas inorgánicas que tienen conductividad de iones de litio, se pueden obtener efectos sinérgicos.

El separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención puede formar poros que tienen un tamaño de varios micrómetros al controlar el tamaño de las partículas inorgánicas, el contenido de partículas inorgánicas y la relación de mezcla de partículas inorgánicas y polímero aglutinante. También es posible controlar el tamaño de poro y porosidad.

Aunque no hay ninguna limitación particular en el tamaño de las partículas inorgánicas, las partículas inorgánicas tienen preferentemente un tamaño de 0,001-10 μm para el propósito de formar una película que tiene un espesor uniforme y proporcionar una porosidad adecuada. Cuando el tamaño es menor que 0,001 μm , las partículas inorgánicas tienen poca dispersabilidad, de tal forma que las propiedades físicas de la película porosa compuesta orgánica/inorgánica no se pueden controlar con facilidad. Cuando el tamaño es mayor de 10 μm , el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico resultante tiene un espesor incrementado bajo el mismo contenido de sólidos, dando por resultado la degradación de las propiedades mecánicas. Además, estos poros excesivamente grandes pueden incrementar la posibilidad de que se genere un cortocircuito interno durante ciclos repetidos de carga/descarga.

Las partículas inorgánicas están presentes en la mezcla de las partículas inorgánicas con el polímero aglutinante que forma el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico en una cantidad de 50-99 % en peso, más en particular en una cantidad de 60-95 % en peso con base en 100 % en peso del peso total de la mezcla. Cuando el contenido de las partículas inorgánicas es inferior a 50 % en peso, el polímero aglutinante está presente en una cantidad tan grande que disminuye el volumen intersticial formado entre las partículas inorgánicas y por lo tanto, disminuye el tamaño de poro y porosidad, dando por resultado la degradación de la calidad de una batería. Cuando el contenido de las partículas inorgánicas es mayor que 99 % en peso, el contenido de polímero es demasiado bajo para proporcionar suficiente adhesión entre las partículas inorgánicas, dando por resultado la degradación de las propiedades mecánicas de un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico finalmente formado.

En el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, otro componente presente en la capa activa formada en la superficie del sustrato poroso o en una parte de los poros en el sustrato poroso es un polímero aglutinante usado actualmente en la técnica. El polímero aglutinante tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea (T_g) lo más baja posible, más preferentemente T_g de entre -200 °C y 200 °C. Los polímeros aglutinantes que tienen una T_g baja como se describió anteriormente son preferibles, debido a que pueden mejorar las propiedades mecánicas tal como la flexibilidad y elasticidad de un separador finalmente formado. El polímero sirve como aglutinante que interconecta y fija de forma estable las partículas inorgánicas entre sí y por lo tanto, evita la degradación de las propiedades mecánicas de un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico finalmente formado.

Cuando el polímero aglutinante tiene conductividad iónica, puede mejorar aún más la calidad de un dispositivo electroquímico. Sin embargo, no es esencial usar un polímero aglutinante que tenga conductividad iónica. Por lo tanto, el polímero aglutinante tiene preferentemente una constante dieléctrica lo más alta posible. Debido a que el grado de disociación de una sal en un electrolito depende de la constante dieléctrica de un solvente usado en el electrolito, el polímero que tiene una constante dieléctrica más alta puede incrementar el grado de disociación de una sal en el electrolito usado en la presente invención. La constante dieléctrica del polímero aglutinante puede variar de 1,0 a 100 (como se mide a una frecuencia de 1 kHz), y es preferentemente 10 o más.

Además de las funciones descritas anteriormente, el polímero aglutinante usado en la presente invención se puede caracterizar además porque se gelifica cuando se hincha con un electrolito líquido y por lo tanto, muestra un alto grado de hinchamiento. Por lo tanto, es preferible usar un polímero que tiene un parámetro de solubilidad de entre 15 y 45 MPa^{1/2}, más preferentemente de entre 15 y 25 MPa^{1/2}, y entre 30 y 45 MPa^{1/2}. Por lo tanto, los polímeros hidrófilos que tienen muchos grupos polares son más preferibles que los polímeros hidrófobos tal como poliolefinas. Cuando el polímero aglutinante tiene un parámetro de solubilidad de menos de 15 MPa^{1/2} o más de 45 MPa^{1/2}, tiene dificultad para hincharse con un electrolito líquido convencional para batería.

Los ejemplos no limitantes del polímero aglutinante que se puede usar en la presente invención incluyen fluoruro de polivinilideno-co-hexafluoropropileno, fluoruro de polivinilideno-co-tricloroetileno, polimetilmetacrilato, poliacrilonitrilo, polivinilpirrolidona, acetato de polivinilo, polietileno-co-acetato de vinilo, óxido de polietileno, acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, propionato de acetato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetil alcohol polivinílico, cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano, carboximetilcelulosa, copolímero de acrilonitrilo-estireno-butadieno, poliimida o mezclas de los mismos. Se pueden usar otros materiales solos o en combinación, siempre que satisfagan las características anteriores.

El separador poroso compuesto orgánico/inorgánico puede comprender además aditivos diferentes de las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante como otro componente más de la capa activa.

Como se describió anteriormente, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico formado al recubrir la mezcla de partículas inorgánicas con polímero aglutinante sobre el sustrato poroso tiene poros contenidos en el propio sustrato poroso y forma estructuras de poros en el sustrato, así como en la capa activa debido al volumen intersticial entre las partículas inorgánicas, formadas sobre el sustrato. El tamaño de poro y porosidad de la película porosa compuesta orgánica/inorgánica dependen principalmente del tamaño de las partículas inorgánicas. Por ejemplo, cuando se usan partículas inorgánicas que tienen un diámetro de partícula de 1 μm o menos, los poros formados de este modo también tienen un tamaño de 1 μm o menos. La estructura de poros se llena con un electrolito inyectado posteriormente y el electrolito sirve para conducir iones. Por lo tanto, el tamaño y porosidad de los poros son factores importantes para controlar la conductividad iónica de la película porosa compuesta orgánica/inorgánica. Preferentemente, el tamaño de poros y porosidad de la película porosa compuesta orgánica/inorgánica de acuerdo con la presente invención varían de 0,01 a 10 μm y de 5 a 95 %, respectivamente.

No hay ninguna limitación particular en el espesor del separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención. El grosor se puede controlar dependiendo de la calidad de una batería. De acuerdo con la presente invención, el separador tiene preferentemente un espesor de entre 1 y 100 μm, más preferentemente de entre 2 y 30 μm. El control del espesor del separador puede contribuir a mejorar la calidad de una batería.

No hay ninguna limitación particular en la relación de mezcla de partículas inorgánicas a polímero aglutinante en el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención. La relación de mezcla se puede controlar de acuerdo con el espesor y estructura de una película que se va a formar finalmente.

El separador poroso compuesto orgánico/inorgánico se puede aplicar a una batería junto con un separador microporoso (por ejemplo, un separador basado en poliolefina), dependiendo de las características de una batería finalmente formada.

El separador poroso compuesto orgánico/inorgánico se puede fabricar por un proceso convencional conocido por un experto en la técnica. Un método para fabricar el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, incluye los pasos de: (a) disolver un polímero aglutinante en un solvente

para formar una solución de polímero; (b) agregar partículas inorgánicas a la solución de polímero obtenida del paso (a) y mezclarlas; y (c) recubrir la mezcla de partículas inorgánicas con polímero aglutinante obtenida del paso (b) en la superficie de un sustrato que tiene poros o en una parte de los poros en el sustrato, seguido de secado.

5 En lo sucesivo, se explicará con detalle el método para fabricar el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención.

10 (1) En primer lugar, se disuelve un polímero aglutinante en un solvente orgánico adecuado para proporcionar una solución de polímero. Es preferible que el solvente tenga un parámetro de solubilidad similar al del polímero que se va a usar y un punto de ebullición bajo. Estos solventes se pueden mezclar uniformemente con el polímero y se pueden remover fácilmente después de recubrir el polímero. Los ejemplos no limitantes del solvente que se puede usar incluyen acetona, tetrahidrofurano, cloruro de metileno, cloroformo, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona, ciclohexano, agua o mezclas de los mismos.

15 (2) Después, se agregan partículas inorgánicas y se dispersan en la solución de polímero obtenida del paso anterior para proporcionar una mezcla de partículas inorgánicas con polímero aglutinante.

20 Es preferible realizar un paso de pulverización de partículas inorgánicas después de agregar las partículas inorgánicas a la solución de polímero aglutinante. El tiempo necesario para la pulverización es adecuadamente 1-20 horas. El tamaño de partícula de las partículas pulverizadas varía preferentemente de 0,001 y 10 μm . Se pueden usar métodos de pulverización convencionales, preferentemente un método que usa un molino de bolas.

25 Aunque no hay ninguna limitación particular en la composición de la mezcla que contiene partículas inorgánicas y polímero aglutinante, esta composición puede contribuir a controlar el espesor, tamaño de poro y porosidad del separador poroso compuesto orgánico/ inorgánico que se formará finalmente.

30 En otras palabras, conforme incrementa la relación en peso (I/P) de las partículas inorgánicas (I) al polímero (P), incrementa la porosidad del separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención. Por lo tanto, el espesor del separador poroso compuesto orgánico/inorgánico incrementa bajo el mismo contenido de sólidos (peso de las partículas inorgánicas + peso del polímero aglutinante). Adicionalmente, el tamaño de poro incrementa en proporción a la formación de poros entre las partículas inorgánicas. Cuando el tamaño (diámetro de partícula) de las partículas inorgánicas incrementa, la distancia intersticial entre las partículas inorgánicas incrementa, incrementando de este modo el tamaño de poro.

35 (3) La mezcla de partículas inorgánicas con polímero aglutinante se reviste sobre el sustrato poroso resistente al calor, seguido de secado para proporcionar el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico.

40 A fin de recubrir el sustrato poroso con la mezcla de partículas inorgánicas y polímero aglutinante, se puede usar cualquier método conocido por un experto en la técnica. Es posible usar diferentes procesos que incluyen recubrimiento por inmersión, recubrimiento con troquel, recubrimiento con rodillo, recubrimiento con coma o combinaciones de los mismos. Adicionalmente, cuando la mezcla que contiene partículas inorgánicas y polímero se recubre sobre el sustrato poroso, cualquiera o ambas superficies del sustrato poroso se pueden recubrir.

45 El separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, obtenido como se describió anteriormente, se puede usar como separador en un dispositivo electroquímico, preferentemente en una batería secundaria de litio. Si el polímero aglutinante usado en el separador es un polímero capaz de gelificarse cuando se hincha con un electrolito líquido, el polímero puede reaccionar con el electrolito inyectado después de ensamblar una batería al usar el separador y por lo tanto, gelificarse para formar un electrolito compuesto orgánico/inorgánico tipo gel.

50 El electrolito compuesto orgánico/inorgánico tipo gel se prepara con facilidad en comparación con los electrolitos poliméricos tipo gel de acuerdo con la técnica anterior, y tiene un gran espacio para llenarse con un electrolito líquido debido a su estructura microporosa, mostrando de este modo una excelente conductividad iónica y un alto grado de hinchamiento con electrolito, dando por resultado una mejora en la calidad de una batería.

55 Además, la presente invención proporciona un dispositivo electroquímico que comprende: (a) un cátodo; (b) un ánodo; (c) el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, interpuesto entre el cátodo y ánodo; y (d) un electrolito.

60 Estos dispositivos electroquímicos incluyen cualquier dispositivo en el que se presentan reacciones electroquímicas y los ejemplos particulares de los mismos incluyen todo tipo de baterías primarias, baterías secundarias, células de combustible, células solares o condensadores. En particular, el dispositivo electroquímico es una batería secundaria de litio que incluye una batería secundaria de metal de litio, una batería secundaria de iones de litio, una batería secundaria de polímero de litio o una batería secundaria de polímero de iones de litio.

65 De acuerdo con la presente invención, el separador poroso compuesto orgánico/ inorgánico contenido en el

dispositivo electroquímico sirve como separador. Si el polímero usado en el separador es un polímero capaz de gelificarse cuando se hincha con electrolito, el separador también puede servir como electrolito. Además del separador poroso compuesto orgánico/ inorgánico anterior, se puede usar conjuntamente un separador microporoso, por ejemplo, un separador basado en poliolefina.

El dispositivo electroquímico se puede fabricar por un método convencional conocido por un experto en la técnica. En una realización del método para fabricar el dispositivo electroquímico, el dispositivo electroquímico se ensambla usando el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico interpuesto entre un cátodo y un ánodo, y entonces se inyecta un electrolito.

El electrodo que se puede aplicar junto con el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención se puede formar al aplicar un material activo de electrodo en un colector de corriente de acuerdo con un método conocido por un experto en la técnica. En particular, los materiales activos de cátodo pueden incluir cualquier material activo de cátodo convencional actualmente usado en un cátodo de un dispositivo electroquímico convencional. Los ejemplos no limitantes particulares del material activo de cátodo incluyen materiales de intercalación de litio tal como óxidos de litio y manganeso, óxidos de litio y cobalto, óxidos de litio y níquel, óxidos de litio y hierro u óxidos compuestos de los mismos. Adicionalmente, los materiales activos de ánodo pueden incluir cualquier material activo de ánodo convencional actualmente usado en un ánodo de un dispositivo electroquímico convencional. Los ejemplos particulares no limitantes del material activo de ánodo incluyen materiales de intercalación de litio tal como litio metálico, aleaciones de litio, carbono, coque de petróleo, carbón activado, grafito u otros materiales carbonosos. Los ejemplos no limitantes de un colector de corriente de cátodo incluyen lámina formada de aluminio, níquel o una combinación de los mismos. Los ejemplos no limitantes de un colector de corriente de ánodo incluyen una lámina formada de cobre, oro, níquel, aleaciones de cobre o una combinación de los mismos.

El electrolito que se puede usar en la presente invención incluye una sal representada por la fórmula de A^+B^- , donde A^+ representa un catión de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en Li^+ , Na^+ , K^+ y combinaciones de los mismos, y B^- representa un anión seleccionado del grupo que consiste en PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$ y combinaciones de los mismos, la sal que se disuelve o disocia en un solvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en 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 etilmetilo (EMC), gamma-butirolactona (GBL) y mezclas de los mismos. Sin embargo, el electrolito que se puede usar en la presente invención no se limita a los ejemplos anteriores.

Más en particular, el electrolito se puede inyectar en un paso adecuado durante el proceso de fabricación de un dispositivo electroquímico, de acuerdo con el proceso de fabricación y las propiedades deseadas de un producto final. En otras palabras, el electrolito se puede inyectar, antes de ensamblar un dispositivo electroquímico o en un paso final durante el ensamblaje de un dispositivo electroquímico.

Los procesos que se pueden usar para aplicar el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico a una batería incluyen no solo un proceso de bobinado convencional sino también un proceso de laminación (apilamiento) y plegado de un separador y electrodo.

Cuando el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención se aplica a un proceso de laminación, es posible mejorar significativamente la seguridad térmica de una batería, debido a que una batería formada por un proceso de laminación y plegado en general muestra una contracción térmica más severa de un separador en comparación con una batería formada por un proceso de bobinado. Adicionalmente, cuando se usa un proceso de laminación, existe la ventaja de que una batería se puede ensamblar con facilidad en virtud de la excelente adhesión del polímero presente en el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención. En este caso, la adhesión se puede controlar dependiendo del contenido de partículas inorgánicas y el contenido y las propiedades del polímero. Más en particular, conforme incrementa la polaridad de polímero y conforme disminuye la temperatura de transición vítrea (T_g) o el punto de fusión (T_m) del polímero, se puede obtener mayor adhesión entre el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico y el electrodo.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

Ahora se hará referencia con detalle a las realizaciones preferidas de la presente invención. Se va a entender que los siguientes ejemplos son solo ilustrativos y la presente invención no se limita a los mismos.

Ejemplos 1-6

Preparación de película porosa compuesta orgánica/inorgánica y fabricación de batería secundaria de litio usando la misma

Ejemplo 11-1. Preparación del separador poroso compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO₃)

5 Se adicionó polímero de PVdF-CTFE (copolímero de polivinilideno fluoruroclorotrifluoroetileno) a acetona en la cantidad de aproximadamente 5 % en peso y se disolvió allí a 50 °C durante aproximadamente 12 horas o más para formar una solución de polímero. A la solución de polímero obtenida como se describió anteriormente, se adicionó polvo de BaTiO₃ con la concentración de 20 % en peso sobre la base de contenido sólido. Entonces, el polvo de BaTiO₃ se pulverizó en un tamaño de aproximadamente 300 nm y se dispersó durante aproximadamente 12 horas o más al usar un método de molino de bolas para formar suspensión. Entonces, la suspensión obtenida como se describió anteriormente se recubrió sobre un sustrato de tereftalato de polietileno poroso (porosidad: 80 %) que tiene un espesor de aproximadamente 20 μm al usar un proceso de recubrimiento por inmersión a un espesor de capa de recubrimiento de aproximadamente 2 μm. Después de medir con un porosímetro, la capa activa impregnada y recubierta sobre el sustrato poroso de tereftalato de polietileno tuvo un tamaño de poro de 0,3 μm y una porosidad de 55 %.

1-2. Fabricación de batería secundaria de litio

(Fabricación de cátodo)

20 A N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente, se adicionó 92 % en peso de óxido compuesto de litio cobalto (LiCoO₂) como material activo del cátodo, 4 % en peso de negro de carbón como agente conductor y 4 % en peso de PVDF (fluoruro de polivinilideno) como aglutinante para formar una suspensión espesa para un cátodo. La suspensión espesa se recubrió sobre una lámina de Al que tenía un espesor de 20 μm como colector de cátodo y se secó para formar un cátodo. Entonces, el cátodo se sometió a prensa de rodillos. (Fabricación de ánodo)

30 A la N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente, se adicionó 96 % en peso de polvo de carbono como material activo del ánodo, 3 % en peso de PVDF (fluoruro de polivinilideno) como aglutinante y 1 % en peso de negro de carbono como agente conductor para formar una suspensión mixta para un ánodo. La suspensión espesa se recubrió sobre una lámina de Cu que tiene un espesor de 10 μm como colector de ánodo y se secó para formar un ánodo. Entonces, el ánodo se sometió a prensa de rodillos.

(Fabricación de batería)

35 El cátodo y el ánodo obtenidos como se describió anteriormente se apilaron con el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico obtenido como se describió en el ejemplo 1-1 para formar un ensamblaje. Entonces, se inyectó un electrolito (carbonato de etileno (EC)/carbonato de etilmetilo (EMC)= 1:2 (relación de volumen) que contenía 1 M de hexafluorofosfato de litio (LiPF₆)) para proporcionar una batería secundaria de litio.

Ejemplo 2

45 Se repitió el ejemplo 1 para proporcionar una batería secundaria de litio, excepto que se usó polvo de PMNPT (niobato de plomo-magnesio-titanato de plomo) en lugar de polvo de BaTiO₃ para obtener un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/PMNPT). Después de medir con un porosímetro, la capa activa impregnada y recubierta sobre el sustrato poroso de tereftalato de polietileno tuvo un tamaño de poro de 0,4 μm y una porosidad de 60 %.

Ejemplo 3

50 Se repitió el ejemplo 1 para proporcionar una batería secundaria de litio, excepto que se usó polvo mixto de BaTiO₃ y Al₂O₃ (relación en peso = 30:70) en lugar de polvo de BaTiO₃ para obtener un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO₃-Al₂O₃). Después de medir con un porosímetro, la capa activa impregnada y recubierta sobre el sustrato poroso de tereftalato de polietileno tuvo un tamaño de poro de 0,2 μm y una porosidad de 50 %.

Ejemplo 4

60 Se repitió el ejemplo 1 para proporcionar una batería secundaria de litio, excepto que no se usó PVdF-CTFE, pero se adicionó aproximadamente 2 % en peso de polímero de carboximetilcelulosa (CMC) al agua y se disolvió en la misma a 60°C durante aproximadamente 12 horas o más para formar una solución de polímero, y la solución de polímero se usó para obtener un separador poroso compuesto orgánico/ inorgánico (CMC/BaTiO₃). Después de medir con un porosímetro, la capa activa impregnada y recubierta sobre el sustrato poroso de tereftalato de polietileno tuvo un tamaño de poro de 0,4 μm y una porosidad de 58 %.

Ejemplo 5

Se repitió el ejemplo 1 para proporcionar una batería secundaria de litio, excepto que no se usó polvo de PVdF-CTFE ni de BaTiO₃, y se usaron polvo de PVdF-HFP y fosfato de litio y titanio (LiTi₂(PO₄)₃) para obtener un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-HFP/LiTi₂(PO₄)₃) que comprende un sustrato poroso de tereftalato de polietileno (porosidad: 80 %) que tiene un espesor de aproximadamente 20 μm recubierto con una capa activa que tiene un espesor de aproximadamente 2 μm. Después de medir con un porosímetro, la capa activa impregnada y recubierta sobre el sustrato poroso de tereftalato de polietileno tuvo un tamaño de poro de 0,4 μm y una porosidad de 58 %.

Ejemplo 6

Se repitió el ejemplo 1 para proporcionar una batería secundaria de litio, excepto que no se usó polvo de PVdF-CTFE ni de BaTiO₃, y se usaron PVdF-HFP y polvo mixto de BaTiO₃ y LiTi₂(PO₄)₃ (relación en peso = 50:50) para obtener un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-HFP/LiTi₂(PO₄)₃-BaTiO₃). Después de medir con un porosímetro, la capa activa impregnada y recubierta sobre el sustrato poroso de tereftalato de polietileno tuvo un tamaño de poro de 0,3 μm y una porosidad de 53 %.

Ejemplos comparativos 1-3

Ejemplo comparativo 1

Se repitió el ejemplo 1 para proporcionar una batería secundaria de litio, excepto que se usó un separador convencional de polipropileno/ polietileno/polipropileno (PP/PE/PP) (ver figura 3). El separador tuvo un tamaño de poro de 0,01 μm o menos y una porosidad de aproximadamente 5 %.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió el ejemplo 1 para proporcionar una batería secundaria de litio, excepto que se usaron LiTi₂(PO₄)₃ y PVdFHFP con una relación en peso de 10:90 para obtener un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico. Después de medir con un porosímetro, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico tuvo un tamaño de poro de 0,01 μm o menos y una porosidad de aproximadamente 5 %.

Ejemplo comparativo 3

Se repitió el ejemplo 1 para proporcionar una batería secundaria de litio, excepto que se usó un separador de PP/PE/PP como sustrato poroso, y se usaron BaTiO₃ y PVdF-HFP con una relación en peso de 10:90 para obtener un separador poroso compuesto orgánico/ inorgánico. Después de medir con un porosímetro, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico tuvo un tamaño de poro de 0,01 μm o menos y una porosidad de aproximadamente 5 %.

Ejemplo experimental 1. Análisis superficial del separador poroso compuesto orgánico/ inorgánico

Se realizó la siguiente prueba para analizar la superficie de un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención.

La muestra usada en esta prueba fue PVdF-CTFE/ BaTiO₃ obtenida de acuerdo con el ejemplo 1. Como control, se usó un separador de PP/PE/PP.

Cuando se analizó al usar un microscopio electrónico de barrido (SEM), el separador de PP/PE/PP de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 mostró una estructura microporosa convencional (ver figura 3). Por el contrario, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención mostró una estructura de poros formada en el propio sustrato poroso y una estructura de poros formada por la superficie del sustrato poroso, así como una parte de los poros en el sustrato poroso, que están recubiertos con partículas inorgánicas (ver, figura 2).

Ejemplo experimental 2. Evaluación de la contracción térmica del separador poroso compuesto orgánico/inorgánico

El siguiente experimento se realizó para comparar el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico con un separador convencional.

El separador poroso compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO₃) obtenido al usar un sustrato poroso resistente al calor de acuerdo con el ejemplo 1 se usó como muestra. El separador convencional de PP/PE/PP y el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-HFP/BaTiO₃) obtenido al usar un separador convencional basado en poliolefina de acuerdo con el ejemplo comparativo 3 se usaron como controles.

Cada una de las muestras de prueba se verificó para determinar su contracción térmica después de almacenarse

- a una temperatura alta de 150 °C durante 1 hora. Las muestras de prueba proporcionaron diferentes resultados después del lapso de 1 hora a 150 °C. El separador de PP/PE/PP como control se encendió debido a la alta temperatura para dejar solo la forma exterior del mismo. De manera similar, el separador de acuerdo con el ejemplo comparativo 3 que tiene una capa de partículas inorgánicas formadas en el separador de PP/PE/PP se encendió significativamente. Esto indica que incluso si se usan partículas inorgánicas resistentes al calor, un separador convencional basado en poliolefina que tiene una estabilidad térmica deficiente no puede proporcionar una seguridad térmica mejorada por sí mismo. Por el contrario, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención mostró buenos resultados sin contracción térmica (ver, figura 5)
- 10 Como se puede ver a partir de lo anterior, el separador poroso de material compuesto orgánico/ inorgánico de acuerdo con la presente invención tiene una excelente seguridad térmica.

Ejemplo experimental 3. Evaluación de la seguridad de la batería secundaria de litio

- 15 Se realizó la siguiente prueba para evaluar la seguridad de cada batería secundaria de litio que comprende el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención.

Las baterías secundarias de litio de acuerdo con los ejemplos 1-6 se usaron como muestras. Como controles, se usó la batería que usa un separador de PP/PE/PP actualmente usado de acuerdo con el ejemplo comparativo 1, la batería que usa la película de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{PVdF-HFP}$ (relación en peso = 10:90 con base en % en peso) como separador de acuerdo con el ejemplo comparativo 2, y la batería que usa la película que comprende la capa de recubrimiento de $\text{BaTiO}_3/\text{PVdF-HFP}$ (relación en peso = 10:90 con base en % en peso) formada en un separador de PP/PE/PP actualmente usado de acuerdo con el ejemplo comparativo 3.

25 3-1. Prueba de caja caliente

Cada batería se almacenó a altas temperaturas de 150 °C y 160 °C durante 1 hora y entonces se verificó. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1.

- 30 Después de almacenar a altas temperaturas, cada una de las baterías usando un separador de PP/PE/PP actualmente usado de acuerdo con los ejemplos comparativos 1 y 3 provocó explosión cuando se almacenó a 160 °C durante 1 hora. Esto indica que los separadores basados en poliolefina provocan una contracción térmica extrema, fusión y rotura cuando se almacenan a alta temperatura, dando rpo resultado un cortocircuito interno entre ambos electrodos (es decir, un cátodo y un ánodo) de una batería. Por el contrario, las baterías secundarias de litio que comprenden el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención mostraron un estado seguro tal como para evitar incendio y quema incluso a una alta temperatura de 160° C (ver, tabla 1).

- 40 Por lo tanto, se puede ver que la batería secundaria de litio que comprende una película porosa compuesta orgánica/inorgánica de acuerdo con la presente invención tiene una excelente seguridad térmica.

Tabla 1

	Condiciones de prueba de caja caliente	
	150 °C/ 1 h	160 °C/ 1 h
Ej. 1	○	○
Ej. 2	○	○
Ej. 3	○	○
Ej. 4	○	○
Ej. 5	○	○
Ej. 6	○	○
Ej. Com.1	○	X
Ej. Com.2	○	○
Ej. Com.3	○	X

45 3-2. Prueba de sobrecarga

Cada batería se cargó bajo las condiciones de 6V/1A y 10V/1A y entonces se verificó. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

- 50 Después de verificar las baterías que comprenden un separador de PP/PE/PP actualmente usado de acuerdo con los ejemplos comparativos 1 y 3, explotaron (ver figura 6). Esto indica que el separador basado en poliolefina se contrae por la sobrecarga de la batería para provocar un cortocircuito entre los electrodos, dando por resultado la degradación de la seguridad de la batería. Por el contrario, cada batería secundaria de litio que comprende un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención mostró excelente seguridad bajo condiciones de sobrecarga (ver, tabla 2 y figura 6).

Tabla 2

	Condiciones de prueba de sobrecarga	
	6V/ 1A	10V/ 1A
Ej. 1	○	○
Ej. 2	○	○
Ej. 3	○	○
Ej. 4	○	○
Ej. 5	○	○
Ej. 6	○	○
Ej. Com.1	X	X
Ej. Com.2	○	○
Ej. Com.3	X	X

5 Ejemplo experimental 4. Evaluación de la calidad de la batería secundaria de litio

Se realizaron las siguientes pruebas a fin de evaluar las características de descarga de alta velocidad y las características del ciclo de cada batería secundaria de litio que comprende un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención.

10

4-1. Evaluación de las características de velocidad C

Las baterías secundarias de litio de acuerdo con los ejemplos 1-6 se usaron como muestras. Como controles, se usó la batería que usa un separador de PP/PE/PP actualmente usado de acuerdo con el ejemplo comparativo 1, la batería que usa la película de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{PVdF-HFP}$ (relación en peso = 10:90 con base en % en peso) como separador de acuerdo con el ejemplo comparativo 2, y la batería que usa la película que comprende la capa de recubrimiento de $\text{BaTiO}_3/\text{PVdF-HFP}$ (relación en peso = 10:90 con base en % en peso) formada en un separador de PP/PE/PP actualmente usado de acuerdo con el ejemplo comparativo 3.

15

20

Cada batería con una capacidad de 760 mAh se sometió a ciclos a una velocidad de descarga de 0,5C, 1C y 2C. La siguiente tabla 3 muestra la capacidad de descarga de cada batería, la capacidad que se expresa con base en las características de velocidad C.

25

Después de realizar la prueba, las baterías de acuerdo con los ejemplos comparativos 2 y 3, cada una usando, como separador, un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico que incluye una mezcla que contiene partículas inorgánicas con una alta constante dieléctrica o partículas inorgánicas con conductividad de iones de litio y un polímero aglutinante en una relación de 10:90 (con base en % en peso), mostró una caída significativa en la capacidad dependiendo de las velocidades de descarga, en comparación con las baterías que usan, como separadores, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico obtenido de los ejemplos anteriores de acuerdo con la presente invención y un separador convencional basado en poliolefina (ver, tabla 3). Esto indica que la cantidad relativamente baja de partículas inorgánicas en comparación con el polímero puede disminuir el tamaño de poro y la porosidad en la estructura de poro formada por el volumen intersticial entre las partículas inorgánicas, dando por resultado la degradación de la calidad de una batería.

30

35

Por el contrario, las baterías secundarias de litio que comprenden el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención mostraron características de velocidad C comparables a las de la batería que usa un separador convencional basado en poliolefina bajo una velocidad de descarga de hasta 2C (ver, tabla 3 y figura 7).

40

Tabla 3

	Velocidad de descarga (mAh)		
	0,5C	1C	2C
Ej. 1	756	745	692
Ej. 2	757	747	694
Ej. 3	758	746	693
Ej. 4	755	742	691
Ej. 5	756	745	792
Ej. 6	757	747	791
Ej. Com.1	752	741	690
Ej. Com.2	630	582	470
Ej. Com.3	612	551	434

4-2. Evaluación de las características de ciclo

5 Se usaron la batería secundaria de litio que usa el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO₃) de acuerdo con el ejemplo 1 y la batería secundaria de litio que usa un separador de PP/PE/PP actualmente usado de acuerdo con el ejemplo comparativo 1. Cada batería se cargó a una temperatura de 23 °C con una corriente eléctrica de 0,5C bajo un voltaje de 4,2-3V. Entonces, se midió la capacidad inicial de cada batería y cada batería se sometió a 300 ciclos de carga/descarga.

10 Después de realizar la prueba, la batería secundaria de litio que usa un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención como separador mostró una eficiencia de 80 % o más incluso después de 300 ciclos. En otras palabras, la batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención mostró características de ciclo comparables a aquellas de la batería que usa un separador convencional basado en poliolefina (ver, figura 8). Por lo tanto, se puede ver que el dispositivo electroquímico que comprende el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención muestra una larga vida útil.

15 Aplicabilidad industrial

20 Como se puede ver a partir de lo anterior, el separador poroso compuesto orgánico/ inorgánico de acuerdo con la presente invención puede resolver el problema de la mala seguridad térmica que se presenta en un separador convencional basado en poliolefina al usar un sustrato poroso resistente al calor. Además, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención tiene estructuras de poro formadas en el propio sustrato poroso, así como en la capa activa formada sobre el sustrato al usar partículas inorgánicas y un polímero aglutinante, incrementando de este modo el espacio que se va a llenar con un electrolito, dando por resultado una mejora en un grado de hinchamiento con electrolito y conductividad de iones de litio. Por lo tanto, el separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención contribuye a mejorar la
25 seguridad térmica y la calidad de una batería secundaria de litio que usa la misma como separador.

REIVINDICACIONES

1. Un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico para un dispositivo electroquímico, que comprende:

- 5 (a) un sustrato poroso que tiene poros; y
 (b) una capa activa porosa compuesta orgánica/inorgánica recubierta directamente sobre una superficie del sustrato, la capa activa que comprende una mezcla de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante, donde las partículas inorgánicas están presentes en la mezcla de partículas inorgánicas con el polímero aglutinante en una cantidad de 50-99 % en peso con base en 100 % en peso de la mezcla,
 10 donde las partículas inorgánicas en la capa activa se interconectan entre sí mismas y se fijan por el polímero aglutinante y permiten que se formen volúmenes intersticiales entre ellas, y los volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas forman una estructura de poro que permite que los iones de litio se muevan a través de ellas,
 15 donde, conforme incrementa el tamaño de las partículas inorgánicas, incrementa la distancia intersticial entre las partículas inorgánicas, incrementando de este modo el tamaño de poro,
 donde, conforme incrementa la relación en peso (I/P) de las partículas inorgánicas (I) al polímero aglutinante (P), incrementa la porosidad del separador poroso compuesto orgánico/inorgánico,
 donde las partículas inorgánicas son al menos una seleccionada del grupo que consiste en: (a) partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más; y (b) partículas inorgánicas que tienen conductividad de iones de litio,
 20 donde las partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más son BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT), Pb(Mg₃Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT), hafnia (HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃ or TiO₂, y
 donde las partículas inorgánicas que tienen conductividad de iones de litio son al menos una seleccionada del grupo que consiste en: fosfato de litio (Li₃PO₄), fosfato de litio y titanio (Li_xTi_y(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<3), fosfato de litio, aluminio y titanio (Li_xAl_yTi_z(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<1, 0<z<3), vidrio tipo (LiAlTiP)_xO_y (0<x<4, 0<y<13), titanato de litio y lantano (Li_xLa_yTiO₃, 0<x<2, 0<y<3), tiofosfato de germanio y litio (Li_xGe_yP_zS_w, 0<x<4, 0<y<1, 0<z<1, 0<w<5), nitruros de litio (Li_xN_y, 0<x<4, 0<y<2), vidrio tipo SiS₂ (Li_xSi_yS_z, 0<x<3, 0<y<2, 0<z<4) y vidrio tipo P₂S₅ (Li_xP_yS_z, 0<x<3, 0<y<3, 0<z<7).

2. El separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la reivindicación 1, donde el polímero aglutinante es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en fluoruro de polivinilideno-co-hexafluoropropileno, fluoruro de polivinilideno-co-tricloroetileno, polimetilmetacrilato, poliacrilonitrilo, polivinilpirrolidona, acetato de polivinilo, polietileno-acetato de covinilo, óxido de polietileno, acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, propionato de acetato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetil alcohol polivinílico, cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano, carboximetilcelulosa, copolímero de acrilonitrilo-estireno-butadieno y poliimida.

3. El separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la reivindicación 1, donde el sustrato poroso que tiene poros muestra un punto de fusión de 200 °C o más.

4. El separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la reivindicación 3, donde el sustrato poroso que tiene un punto de fusión de 200 °C o más es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliéster, poliactal, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéteréter cetona, poliéter sulfona, óxido de polifenileno, polifenileno sulfuro y polietileno naftaleno.

5. El separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una porosidad de entre 5 % y 95 %, donde la porosidad se mide por un porosímetro.

6. El separador poroso compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un espesor de entre 1 y 100 μm.

7. Un dispositivo electroquímico que comprende:

- 55 (a) un cátodo;
 (b) un ánodo;
 (c) un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que se interpone entre el cátodo y ánodo; y
 (d) un electrolito.

8. El dispositivo electroquímico de acuerdo con la reivindicación 7, que es una batería secundaria de litio.

9. El dispositivo electroquímico de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende además un separador microporoso.

10. El dispositivo electroquímico de acuerdo con la reivindicación 9, donde el separador microporoso es un

separador basado en poliolefina.

DIBUJOS

Figura 1

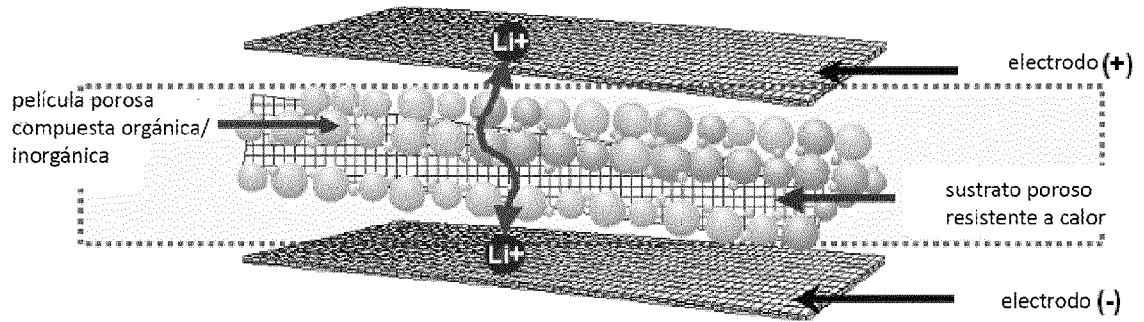


Figura 2

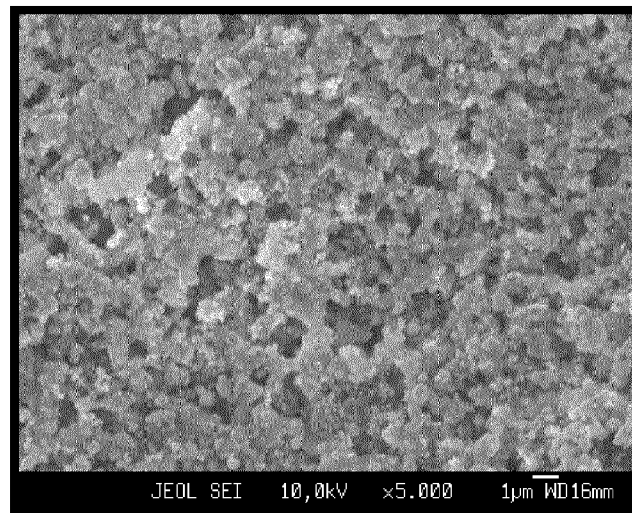


Figura 3

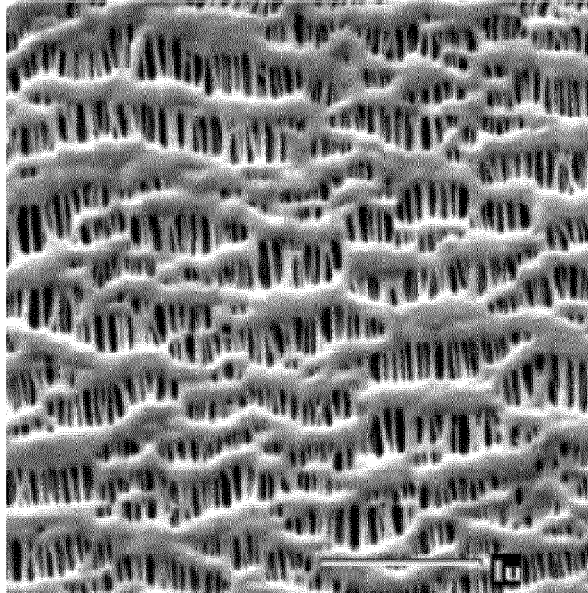


Figura 4

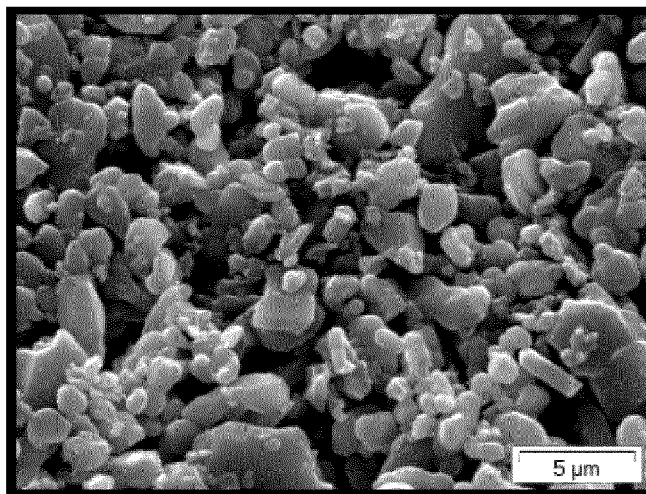


Figura 5

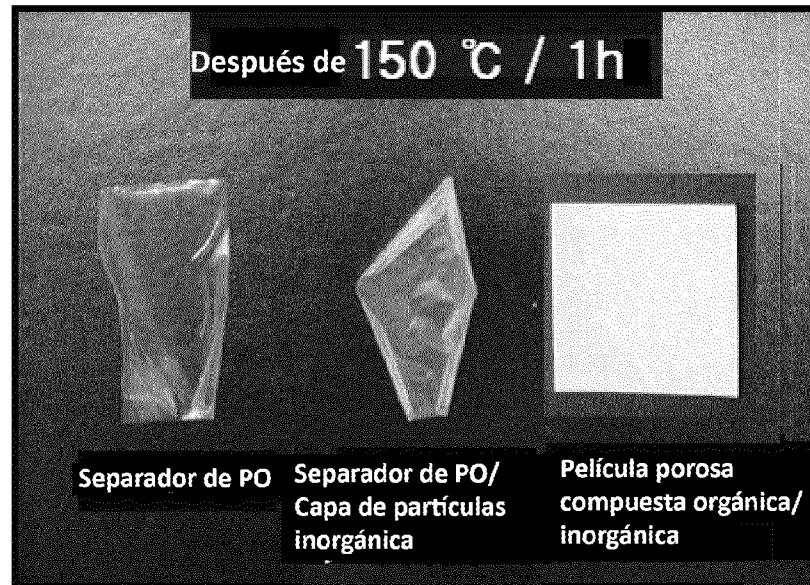


Figura 6

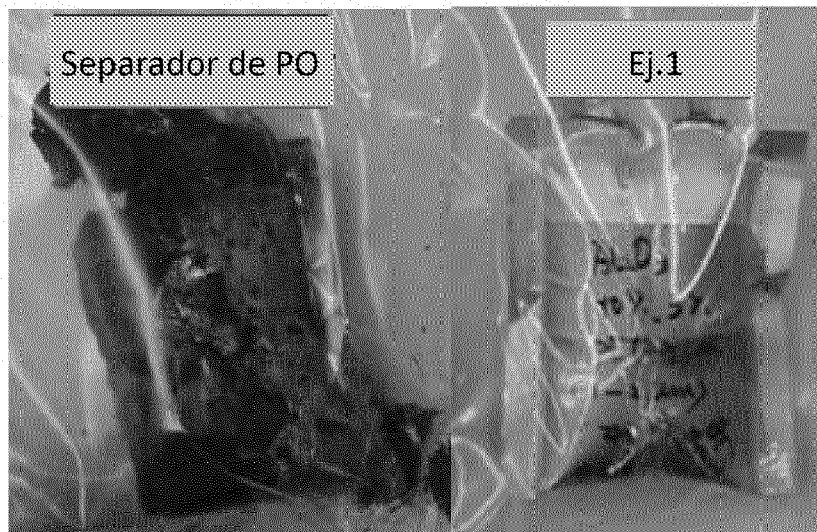
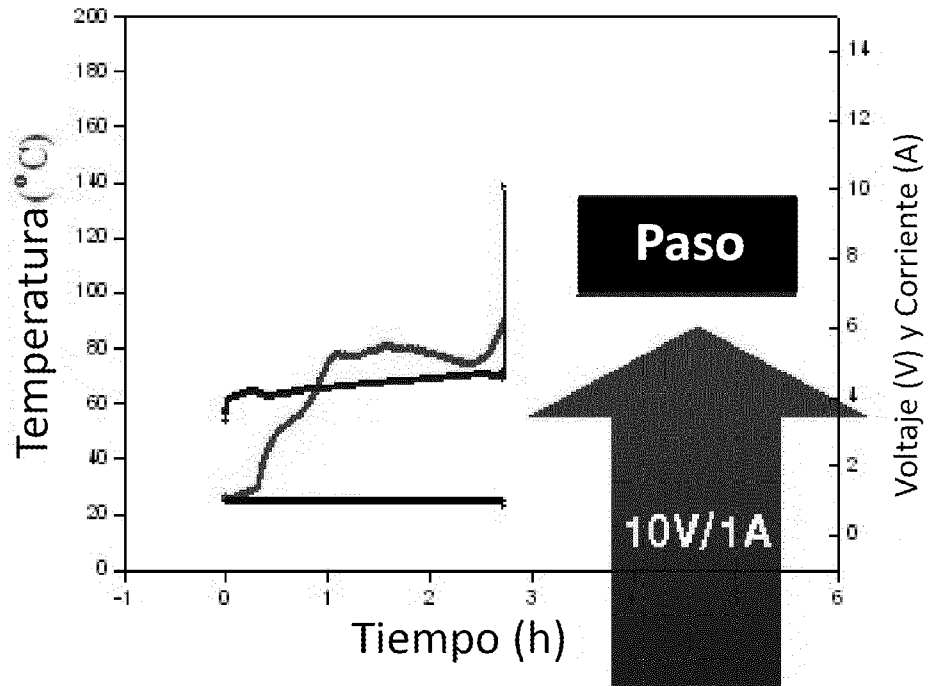


Figura 7

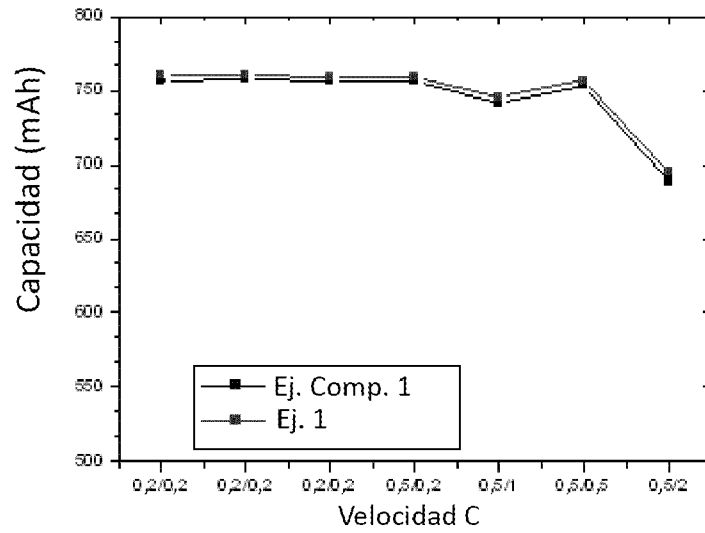


Figura 8

