

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 423**

51 Int. Cl.:

H01M 50/489	(2011.01)	H01M 50/409	(2011.01)
H01M 10/052	(2010.01)	H01M 50/443	(2011.01)
H01G 11/52	(2013.01)		
H01M 50/403	(2011.01)		
H01M 50/417	(2011.01)		
H01M 50/446	(2011.01)		
H01M 50/451	(2011.01)		
H01M 50/457	(2011.01)		
H01M 50/491	(2011.01)		
H01G 9/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2019** **PCT/KR2019/007555**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.12.2019** **WO19245346**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2019** **E 19822265 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024** **EP 3787067**

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

30 Prioridad:

22.06.2018 KR 20180072384

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.11.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

PARK, SU-JIN;
KIM, CHAN-JONG y
LEE, SANG-JOON

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 986 423 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 para dispositivo electroquímico y dispositivo electroquímico que incluye el mismo

5 **Campo técnico**

La presente solicitud reivindica la prioridad a la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0072384 presentada el 22 de junio de 2018 en la República de Corea. La presente divulgación se refiere a un separador para un dispositivo electroquímico, en el que el dispositivo electroquímico puede ser una batería primaria o una batería secundaria, y la

Antecedentes de la técnica

Las membranas microporosas de poliolefina se han usado ampliamente como separadores para baterías, tales como baterías de litio, diafragmas para condensadores electrolíticos, ropa impermeable permeable a la humedad, diversas membranas de filtración, o similares. Cuando se usan membranas microporosas de poliolefina como separadores para baterías, el rendimiento de las mismas está estrechamente relacionado con las características, la productividad y la seguridad de las baterías. Por tanto, se requiere que los separadores, particularmente los de baterías de iones de litio, tengan no sólo excelentes propiedades mecánicas y permeabilidad, sino también una función (función de desconexión) de interrumpir la reacción de la batería cerrando los microporos bajo emisión de calor en estados anómalos o una función (resistencia a la contracción térmica) de impedir una condición peligrosa de reacción directa entre un material de electrodo positivo y un material de electrodo negativo manteniendo la forma incluso a alta temperatura, con el fin de impedir accidentes, tales como emisión de calor, ignición y ruptura, de las baterías provocados por un cortocircuito de un circuito externo, sobrecarga, o similares.

En general, las membranas microporosas que incluyen polietileno solo tienen una temperatura de fusión baja y las membranas microporosas que incluyen polipropileno solo tienen una temperatura de desconexión alta. Por tanto, se han sugerido separadores para baterías que incluyen membranas microporosas basadas en polietileno y polipropileno.

Por ejemplo, la patente japonesa n.º 3235669 divulga un separador para una batería que tiene una resistencia a la contracción térmica y una propiedad de desconexión excelentes, y el separador tiene al menos una primera capa que incluye un polímero seleccionado de polietileno de baja densidad, copolímero de etileno-buteno y copolímero de etileno-hexeno, y al menos una segunda capa que incluye un polímero seleccionado de polietileno de alta densidad, polietileno de peso molecular ultra alto y polipropileno.

La patente japonesa n.º 3422496 divulga un separador para una batería que tiene una excelente propiedad de desconexión, y el separador tiene al menos una primera capa que incluye un polímero seleccionado de copolímero de etileno-buteno, copolímero de etileno-hexeno, copolímero de etileno-metacrilato y polietileno, y al menos una segunda capa que incluye un polímero seleccionado de polietileno y polipropileno.

La patente japonesa n.º 2883726 divulga un separador para una batería que tiene una propiedad de desconexión y una propiedad de fusión excelentes, obteniéndose el separador coextruyendo polipropileno que tiene un punto de fusión de 150 °C o más y polietileno que tiene un punto de fusión de 100-140 °C, llevando a cabo orientación uniaxial de la película laminada resultante a una temperatura de -20 °C a [punto de fusión de polietileno (Tm0)-30] °C y llevando a cabo adicionalmente orientación en la misma dirección a una temperatura de (Tm0-30) °C a (Tm 0-2) °C para realizar la porosificación.

La patente japonesa abierta a consulta por el público n.º Hei 11-329290 divulga un separador de batería que tiene una propiedad de desconexión y una resistencia mecánica excelentes, y el separador incluye una membrana microporosa que incluye dos capas microporosas que confieren resistencia mecánica realizadas de un material de polipropileno y una capa de interrupción interpuesta entre las dos capas microporosas que confieren resistencia mecánica y realizada de un material de polietileno que contiene cargas, en el que la capa de interrupción realizada de un material de polietileno que contiene cargas se obtiene mediante un procedimiento de orientación de partículas.

La patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2002-321323 divulga una membrana microporosa de poliolefina, que tiene una estructura tricapa de membrana A / membrana B / membrana A o membrana B / membrana A / membrana B, y se obtiene apilando e integrando la membrana microporosa A que incluye esencialmente polietileno y polipropileno con la membrana microporosa B de polietileno.

Sin embargo, la membrana microporosa que incluye polipropileno presenta dificultades a la hora de formar una película delgada y muestra una fuerza de penetración o permeabilidad deficiente. Además, recientemente, en cuanto a las propiedades de un separador, se han considerado importantes no sólo la permeabilidad o resistencia mecánica, sino también propiedades tales como las características de ciclo, relacionadas con la vida útil de la batería, o propiedades tales como la inyectabilidad de electrolito, relacionadas con la productividad de la batería.

Mientras tanto, existe la creciente demanda de formación de película delgada con el fin de aumentar la densidad de energía de las baterías. Por tanto, se ha sugerido un separador de polietileno obtenido usando un procedimiento en húmedo que incluye formar poros usando un plastificante. Sin embargo, debido a la formación de película delgada de un separador, no es posible incorporar una cantidad suficiente de material aislante para provocar problemas tales como la degradación de la propiedad de aislamiento o la resistencia mecánica. En estas circunstancias, existe la necesidad de un separador que tenga un grosor pequeño al tiempo que proporcione una excelente propiedad de aislamiento.

Los documentos adicionales que describen separadores incluyen los documentos WO 2018/043331 A1, WO 2015/194504 A1 y KR 2018 0039001 A1.

El documento WO 2018/043331 A1 desea suprimir la variación de grosor de membrana y la variación de resistencia al aire después de una compresión a 60 °C u 80 °C. Se realiza estiramiento al menos dos veces en al menos diferentes direcciones axiales antes de la extracción del disolvente y, al mismo tiempo, se satisface al menos uno de los siguientes puntos (i) y (ii). (i) La etapa (c) es una primera etapa de estiramiento de estirar el producto con forma de lámina al menos una vez en una dirección de transporte de lámina (dirección MD) y al menos una vez en una dirección de anchura de lámina (dirección TD) individualmente, y el aumento de estiramiento MD y el aumento de estiramiento TD en la etapa (c) satisfacen (aumento de estiramiento TD $\geq$ aumento de estiramiento MD - 2). (ii) La temperatura de estiramiento (T1) de un primer estiramiento axial realizado en primer lugar en la etapa (c) y la temperatura de estiramiento máxima (T2) de un segundo estiramiento realizado después del primer estiramiento axial satisfacen (T1-T2 $\geq$ 0). Los ejemplos del documento producen membranas a partir de una composición que contiene una mezcla 30:70 (razón en peso) de dos polietilenos que tienen pesos moleculares promedio en peso de $2,7 \times 10^6$ y $2,6 \times 10^5$, respectivamente.

El documento WO 2015/194504 A1 describe una película microporosa de poliolefina en la que la tasa de cambio en la resistencia a la permeación de aire después de 5 minutos de compresión térmica a una temperatura de 90 °C y una presión de 5,0 MPa es del 50 % o menos, y la tasa de cambio en el grosor de película después de 5 minutos de compresión térmica a una temperatura de 90 °C y una presión de 5,0 MPa es del 10 % o menos en relación con el grosor de película de la película microporosa de poliolefina antes de la compresión térmica.

El documento KR 2018 0039001 A1 se refiere a una película de separador que comprende una partícula compuesta (A), y la partícula compuesta (A) comprende una parte de núcleo que incluye una partícula de óxido metálico compuesto de litio y una capa de cubierta que cubre al menos una porción de la superficie de la parte de núcleo con un material de carbono.

Divulgación

Problema técnico

La presente divulgación se refiere a proporcionar un separador para un dispositivo electroquímico que tenga una alta tensión de rotura y muestre una posibilidad disminuida de generación de cortocircuito. Se entenderá fácilmente que los objetos y las ventajas de la presente divulgación pueden lograrse por los medios mostrados en las reivindicaciones adjuntas y combinaciones de los mismos.

Solución técnica

Se proporciona un separador para un dispositivo electroquímico tal como se expone en las reivindicaciones.

Efectos ventajosos

El separador según la presente divulgación incluye un sustrato poroso realizado de una película polimérica porosa que tiene una compresibilidad y una deformación permanente excelentes, en el que el sustrato poroso tiene una resistencia física y una durabilidad excelentes, y garantiza una alta tensión de rotura mientras se use una capa resistente al calor que tiene un grosor pequeño. Por tanto, el separador según la presente divulgación muestra una baja posibilidad de generación de cortocircuito.

Además, el separador según la presente divulgación puede incluir además una capa resistente al calor que incluye partículas inorgánicas sobre la superficie del sustrato poroso. En el presente documento, es posible mejorar adicionalmente las características de compresibilidad, compresibilidad máxima y deformación permanente dependiendo de los tipos de partículas inorgánicas.

Descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos ilustran una realización preferida de la presente divulgación y, junto con la divulgación anterior, sirven para proporcionar una comprensión adicional de las características técnicas de la presente divulgación y, por tanto, la presente divulgación no debe interpretarse como limitada al dibujo. Mientras tanto, las formas, los tamaños,

las escalas o las proporciones de algunos elementos constitucionales en los dibujos pueden exagerarse con el propósito de una descripción más clara.

La figura 1 muestra los resultados del análisis termomecánico (TMA) de los ejemplos y los ejemplos comparativos.

Mejor modo

A lo largo de la memoria descriptiva, la expresión "una parte incluye un elemento" no excluye la presencia de cualquier elemento adicional, sino que significa que la parte puede incluir además los demás elementos.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "A y/o B" significa "A, B o ambos de ellos".

Se proporciona un separador para un dispositivo electroquímico. En el presente documento, el dispositivo electroquímico es un sistema en el que la energía química se convierte en energía eléctrica a través de reacciones electroquímicas, tiene un concepto que incluye una batería primaria y una batería secundaria, en el que la batería secundaria es capaz de cargarse y descargarse, y tiene un concepto que cubre una batería de iones de litio, una batería de níquel-cadmio, una batería de níquel-hidruro de metal, o similares.

Separador

El separador según la presente divulgación funciona como barrera porosa conductora de iones que permite que los iones pasen a su través mientras que interrumpe el contacto eléctrico entre un electrodo negativo y un electrodo positivo. El separador tiene una pluralidad de poros formados en el mismo, y los poros están interconectados preferiblemente de modo que los gases o líquidos puedan pasar desde una superficie del sustrato hasta la otra superficie del sustrato. El separador según la presente divulgación incluye un sustrato poroso que incluye una pluralidad de poros. Además, el separador puede incluir una capa resistente al calor formada sobre al menos una superficie del sustrato poroso, si es necesario. Según la presente divulgación, el sustrato poroso incluye un material polimérico y la capa resistente al calor incluye partículas inorgánicas y una resina aglutinante.

Según la presente divulgación, el sustrato poroso tiene un grosor pequeño y una alta porosidad, mientras que satisface un intervalo deseado de compresibilidad, compresibilidad máxima y deformación permanente. El separador que incluye el sustrato poroso muestra una excelente resistencia a la tensión y tiene un efecto de reducir la generación de un cortocircuito. Además, cuando el separador está dotado de una capa resistente al calor, se proporciona un efecto de mejorar la resistencia física, la propiedad de contracción, la resistencia al calor, o similares. Según una realización de la presente divulgación, la capa resistente al calor puede tener una estructura porosa formada por los volúmenes intersticiales en las partículas inorgánicas. Una estructura porosa de este tipo proporciona un efecto de mejorar la capacidad de retención de electrolito. Mientras tanto, según una realización de la presente divulgación, la capa resistente al calor usa partículas inorgánicas que tienen una propiedad de absorción de calor de modo que pueden aumentarse la compresibilidad, la compresibilidad máxima y la deformación permanente, dando como resultado una mejora de la resistencia frente a un cortocircuito.

Según una realización de la presente divulgación, cuando el separador incluye una capa resistente al calor, la capa resistente al calor puede estar presente en una cantidad del 3-40 % en volumen basándose en el 100 % en volumen del volumen total del separador. Además de esto o independientemente de esto, la capa resistente al calor puede tener un grosor correspondiente al 5-50 % basándose en el 100 % del grosor total del separador.

Sustrato poroso

Según la presente divulgación, el sustrato poroso incluye un polietileno que tiene un peso molecular promedio en peso de 300.000 a 500.000 y polipropileno en una cantidad del 5 % en peso o menos basándose en el 100 % en peso del sustrato poroso, teniendo los polímeros una propiedad de aislamiento eléctrico en vista de conferir una función de desconexión. En el presente documento, el término "función de desconexión" significa una función de impedir la fuga térmica de una batería permitiendo que una resina polimérica se funda de modo que pueden cerrarse los poros del sustrato poroso y puede interrumpirse la conducción de iones, cuando se aumenta la temperatura de la batería.

Según la presente divulgación, el sustrato poroso puede tener un grosor de 5-20 μm en cuanto a la formación de película delgada de un dispositivo electroquímico y un aumento de la densidad de energía. Cuando el sustrato poroso tiene un grosor más pequeño que el intervalo definido anteriormente, no puede realizar suficientemente una función como barrera conductora. Por el contrario, cuando el sustrato poroso tiene un grosor excesivamente más grande que el intervalo definido anteriormente (es decir, el sustrato poroso es excesivamente grueso), el separador puede mostrar una resistencia excesivamente aumentada.

El sustrato poroso incluye "polietileno de alto peso molecular (HMWPE)" que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 300.000-500.000.

Según una realización de la presente divulgación, el sustrato poroso realizado de un material polimérico que satisface el intervalo de grosor definido anteriormente puede obtenerse usando polietileno a través de un procedimiento en húmedo.

- 5 El sustrato poroso incluye polietileno, e incluye además polipropileno. En el presente documento, el contenido de polipropileno es menor del 5 % en peso basándose en el 100 % en peso del sustrato.

A medida que aumenta el contenido de polipropileno, el polímero tiene un grado de cristalización más bajo y, por tanto, no provoca la degradación de la compresibilidad ni de la deformación permanente ni siquiera cuando la porosidad es alta y la fuerza de penetración es baja, y puede mantener una baja razón de defectos Hi-Pot que sugiere resistencia a la tensión. Sin embargo, cuando el contenido de polipropileno no está dentro del intervalo definido anteriormente, no pueden formarse bien los poros en el sustrato poroso durante la fabricación del mismo a través de un procedimiento en húmedo debido a la inestabilidad química, dificultando así el desarrollo de una propiedad porosa. Por tanto, el contenido de polipropileno se controla adecuadamente dentro del intervalo definido anteriormente.

Además, cuando el contenido de polipropileno es alto, es favorable un procedimiento en húmedo en comparación con un procedimiento en seco con el fin de obtener un sustrato poroso que tenga poros bien desarrollados. Sin embargo, cuando se usa un procedimiento en seco, resulta difícil controlar que el sustrato poroso tenga un grosor pequeño, en comparación con un procedimiento en húmedo.

Mientras tanto, según una realización de la presente divulgación, el sustrato poroso puede incluir además al menos una resina polimérica, tal como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno) o polietilen-naftaleno, si es necesario.

Mientras tanto, según una realización de la presente divulgación, el sustrato poroso puede ser una película polimérica porosa obtenida mediante el siguiente método, y puede ser una película monocapa o una película multicapa formada mediante laminación de dos láminas de películas.

Según una realización de la presente divulgación, el sustrato poroso puede tener una fuerza de penetración de 450 gf o más en vista de la mejora del rendimiento de producción. Según una realización de la presente divulgación, la fuerza de penetración se refiere a la carga de penetración máxima (gf) tal como se determina llevando a cabo un ensayo de penetración usando el sistema Instron UTM en las condiciones de un radio de curvatura de la punta de aguja de 0,5 mm y una tasa de penetración de 50 mm/s.

El sustrato poroso del separador tiene a) una compresibilidad del 15 % o menos, cuando se presuriza bajo una fuerza de 1 N a 40 °C. Además, el sustrato poroso tiene b) una compresibilidad máxima del 18 % o menos, cuando se presuriza bajo una fuerza de 1 N a 40 °C, y c) una deformación permanente del 13 % o menos, cuando se presuriza bajo una fuerza de 1 N a 40 °C.

Según una realización de la presente divulgación, la compresibilidad, la compresibilidad máxima y la deformación permanente pueden determinarse usando un aparato para análisis termomecánico (TMA), tal como Q400, en un modo de compresión. Se prepara una muestra de sustrato poroso que tiene un tamaño predeterminado, se coloca una punta hemiesférica sobre la muestra, y luego pueden determinarse la compresibilidad, la compresibilidad máxima y la deformación permanente, mientras se aumenta la presión desde 0,04 N hasta 1 N a una tasa de 0,25 N/min a una temperatura de 40 °C y se disminuye desde 1 N hasta 0,04 N a la misma tasa. Dicho de otro modo, el cambio de volumen (fórmula 1) cuando la presión alcanza 1 N se toma como compresibilidad y se determina el cambio de volumen más alto (fórmula 2) dentro del intervalo de presión total y se toma como compresibilidad máxima, y se determina el cambio de volumen final (fórmula 3) de la muestra recuperada después de la compresión y se toma como deformación permanente. Por ejemplo, la muestra puede tener un tamaño de 10 mm x 10 mm. Cada uno de los cambios de volumen se define por una cualquiera de la fórmula 1 a la fórmula 3. En cada fórmula, la diferencia entre el volumen de una muestra deformada y el volumen inicial de la muestra se calcula como valor absoluto.

[Fórmula 1]

Compresibilidad (%) = $\left(\frac{\text{volumen de la muestra bajo una presión de 1 N} - \text{volumen inicial de la muestra}}{\text{volumen inicial de la muestra}} \right) \times 100$

[Fórmula 2]

Compresibilidad máxima (%) = $\left(\frac{\text{volumen de la muestra sometida a deformación máxima} - \text{volumen inicial de la muestra}}{\text{volumen inicial de la muestra}} \right) \times 100$

[Fórmula 3]

Deformación permanente (%) = $\left(\frac{\text{volumen de la muestra recuperada después de la compresión} - \text{volumen inicial de la muestra}}{\text{volumen inicial de la muestra}} \right) \times 100$

5 Según la presente divulgación, el separador que satisface las condiciones anteriores proporciona una batería con resistencia a la tensión mejorada, proporcionando así una tensión de rotura aumentada y una razón reducida de generación de cortocircuito (razón de defectos Hi-Pot) incluso en condiciones de alta tensión.

10 Mientras tanto, según la presente divulgación, "tensión de rotura" significa la tensión más alta que puede soportar un aislante, y "rotura" significa que se rompe un aislante y pierde la propiedad de aislamiento por encima de un determinado valor de tensión cuando se aplica tensión al mismo.

15 Según una realización de la presente divulgación, la resistencia a la tensión puede determinarse mediante un método para medir la tensión de rotura de un separador. Particularmente, puede determinarse una tensión, a la que se produce la rotura, cuando un separador como aislante está dispuesto entre dos conductores y se aplica tensión al mismo.

20 Por ejemplo, la tensión de rotura puede determinarse usando el dispositivo de ensayo AC/DC/IR Hi-Pot. Se dispone un sustrato poroso entre una plantilla inferior de aluminio y una varilla de electrodo cilíndrica y se establecen una corriente CC de 0,5 mA y un aumento de tensión de 100 V/s (tensión de 3 kV, tiempo de aumento en rampa de 30 s). Cuando se inicia el ensayo, se aumenta la tensión y se detiene la determinación cuando se produce un cortocircuito, y luego se define la tensión en ese momento como "tensión de rotura".

25 Según una realización de la presente divulgación, la evaluación de una razón de generación de cortocircuito (razón de defectos Hi-Pot) se basa en una tensión de rotura de 75 V, y se refiere a una razón (%) del número de muestras en las que se produce un cortocircuito en condiciones de 75 V o menos basándose en el número total de muestras sometidas a ensayo. En el separador según la presente divulgación, se prefiere que la razón (%) del número de muestras en las que se produce un cortocircuito a 75 V o menos sea menor del 1 % basándose en el número total de muestras.

30 Mientras tanto, la compresibilidad y la deformación permanente pueden verse afectadas por la fuerza de penetración y la porosidad del sustrato poroso. Por ejemplo, cuando el sustrato poroso tiene una fuerza de penetración más alta y porosidad más baja, satisface las condiciones de compresibilidad y deformación permanente definidas anteriormente.

35 El sustrato poroso puede tener una porosidad controlada adecuadamente dentro de un intervalo del 30-45 %. Según la presente divulgación, la porosidad es del 45 % o menos, y puede ser preferiblemente del 40 % o menos. La porosidad se controla al 45 % o menos con el fin de lograr un intervalo de compresibilidad deseado, tal como la condición de una compresibilidad del 18 % o menos. El término "porosidad" significa una razón del volumen ocupados por los poros basándose en el volumen total de una estructura dada, se expresa en unidades de % y puede usarse indistintamente con el término de razón de poros o grado poroso. Según una realización de la presente divulgación, la densidad neta de una capa de material activo de electrodo se calcula a partir de la densidad (densidad aparente) de un electrodo terminado (capa de material activo de electrodo) y la razón composicional de los componentes contenidos en el electrodo (capa de material activo de electrodo) y la densidad de cada componente. Entonces, puede calcularse la porosidad de una capa de material activo de electrodo a partir de la diferencia entre la densidad aparente y la densidad neta.

50 Según una realización de la presente divulgación, el sustrato poroso puede formarse para tener una estructura monocapa o una estructura laminada de dos o más capas, siempre que tenga las características descritas anteriormente. Cuando se laminan dos o más capas, cada capa tiene preferiblemente las características descritas anteriormente en cuanto a los materiales. Además, la estructura laminada debe satisfacer un grosor final de 5-20 μm .

Método para fabricar un sustrato poroso

55 Según una realización de la presente divulgación, el sustrato poroso puede obtenerse mediante un método para formar una película polimérica, preferiblemente un procedimiento en húmedo. Por ejemplo, el procedimiento en húmedo incluye las etapas de: (S1) preparar una mezcla; (S2) formar una lámina extruida; (S3) formar una película; (S4) retirar un agente de formación de poros; y (S5) llevar a cabo orientación-relajación de la película.

60 En la etapa (S1), se mezclan las resinas poliméricas seleccionadas que incluyen polietileno que tiene un peso molecular promedio en peso de 300.000 - 500.000 y polipropileno con un agente de formación de poros. La resina polimérica es la misma que la resina polimérica de un sustrato poroso tal como se describió anteriormente. Las resinas poliméricas incluyen el polietileno y polipropileno, y pueden incluir además polibutileno y/o polipenteno.

65 El agente de formación de poros es un material disperso en el polímero, que confiere heterogeneidad al sustrato

preparado a través de extrusión, orientación, o similares, y retirado posteriormente a partir del sustrato. Por tanto, la porción del sustrato, donde se posiciona el agente de formación de poros, se deja en forma de poros. El agente de formación de poros es un material presente preferiblemente en un estado líquido durante la extrusión, pero puede ser un material que mantiene un estado sólido. El agente de formación de poros puede incluir un disolvente de hidrocarburo alifático, tal como parafina líquida, aceite de parafina, aceite mineral o cera de parafina; aceite vegetal, tal como aceite de soja, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de palma, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de pepitas de uva o aceite de semilla de algodón; o un plastificante, tal como ftalato de dialquilo. Particularmente, el plastificante puede incluir ftalato de di-2-etilhexilo (DOP), ftalato de di-butilo (DBP), ftalato de di-isononilo (DINP), ftalato de di-isodecilo (DIDP), ftalato de butilbencilo (BBP), o similares. Entre ellos, se prefiere la parafina líquida (LP, también denominada parafina en estado líquido).

Además, el contenido del agente de formación de poros puede controlarse adecuadamente con el fin de lograr un nivel de porosidad deseado, cuando se fabrica el separador. Se prefiere un contenido de agente de formación de poros más alto teniendo en cuenta la mejora de la permeabilidad al aire, pero una cantidad excesiva de agente de formación de poros puede afectar adversamente a la resistencia mecánica del sustrato terminado. Por tanto, el contenido del agente de formación de poros puede ser del 1-80 % en peso basándose en el 100 % en peso de la cantidad total de la resina polimérica con el agente de formación de poros. Si es necesario, el contenido del agente de formación de poros puede controlarse al 70 % en peso o menos, al 60 % en peso o menos o al 50 % en peso o menos, y al 1 % en peso o más, al 20 % en peso o más o al 40 % en peso o más, dentro del intervalo definido anteriormente. Mientras tanto, según una realización de la presente divulgación, el agente de formación de poros puede usarse en una cantidad del 1-60 % en peso basándose en el peso total de la resina polimérica con el agente de formación de poros con el fin de lograr un nivel de porosidad adecuado, es decir, una porosidad del 45 % o menos, del sustrato poroso.

A continuación, se extruye la mezcla preparada a partir de la etapa anterior a través de una extrusora. La extrusora no está particularmente limitada y puede ser una extrusora usada convencionalmente en la técnica. Los ejemplos no limitativos de la extrusora incluyen una extrusora equipada con una hilera en forma de T o una hilera tubular. El procedimiento de extrusión puede llevarse a cabo a una temperatura de extrusión usada actualmente, pero se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura 10-100 °C superior al punto de fusión de la resina polimérica. Cuando la temperatura de extrusión es excesivamente superior al intervalo definido anteriormente, resulta difícil formar una película debido a la degradación térmica de la resina polimérica y se degradan indeseablemente las propiedades mecánicas del sustrato terminado. Pueden obtenerse láminas extruidas a través del procedimiento de extrusión.

A continuación, se introducen las láminas extruidas en un procedimiento de orientación. El procedimiento de orientación se lleva a cabo usando una máquina de orientación usada actualmente. La máquina de orientación que puede usarse incluye una máquina de orientación biaxial secuencial, pero no se limita a la misma. Es posible aumentar la resistencia mecánica del sustrato poroso a través de la orientación de las láminas extruidas. El procedimiento de orientación se lleva a cabo en la dirección de la máquina (MD, dirección longitudinal) y/o la dirección transversal (TD, dirección vertical). A través de la orientación en cualquier dirección o ambas direcciones, es posible aumentar la resistencia a la tracción en la dirección correspondiente. Si es necesario, el separador según la presente divulgación puede someterse a orientación en cualquiera de la dirección de la máquina (MD) y la dirección transversal (TD) (por ejemplo, orientación uniaxial), o tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la dirección transversal (TD) (por ejemplo, orientación biaxial), secuencialmente o al mismo tiempo.

Luego, se retira el agente de formación de poros a partir del producto resultante de la etapa (S3). El agente de formación de poros se retira a través de extracción usando un disolvente y secado. Después de retirar el agente de formación de poros, los espacios ocupados por el agente de formación de poros se convierten en poros. El disolvente que puede usarse para la extracción del agente de formación de poros es cualquier disolvente capaz de extraer el agente de formación de poros, pero incluye preferiblemente un disolvente, tal como metil etil cetona, cloruro de metileno o hexano, que tiene alta eficiencia de extracción y alta velocidad de secado. Preferiblemente, el disolvente puede ser cloruro de metileno, tal como dicloruro de metileno (MC). La extracción puede llevarse a cabo usando cualquier procedimiento de extracción con disolvente convencional, tal como un procedimiento de inmersión, un procedimiento de pulverización de disolvente o un procedimiento de ultrasonificación, y tales procedimientos de extracción pueden usarse solos o en combinación.

Después de extraer el agente de formación de poros, se lleva a cabo una etapa de fijación térmica. Es posible obtener un separador terminado que tiene propiedades físicas, porosidad y permeabilidad al aire deseadas a través de la etapa de fijación térmica. La etapa de fijación térmica puede llevarse a cabo usando un sistema de calentamiento, tal como un horno, capaz de aplicar una temperatura adecuada para la fijación térmica. Particularmente, la película secada a partir de la etapa anterior se somete a fijación térmica con el fin de reducir la contracción de la película terminada retirando el estrés restante en la película. La fijación térmica incluye fijar una película y aplicar calor a la misma de modo que pueda fijarse de manera forzada la película que va a contraerse y pueda retirarse el estrés residual. Se prefiere una temperatura de fijación térmica más alta en cuanto a reducir la contracción. Sin embargo, cuando la temperatura de fijación térmica es excesivamente alta, la película se funde parcialmente de modo que pueden bloquearse los poros y puede degradarse la permeabilidad. Preferiblemente, la temperatura de fijación térmica se selecciona de un intervalo de temperatura tal que aproximadamente el 10-30 %

en peso de las porciones cristalinas de la película pueden fundirse a la temperatura. Cuando la temperatura de fijación térmica es inferior a la temperatura a la que se funden aproximadamente el 10 % en peso de las porciones cristalinas de la película, no es posible llevar a cabo suficientemente la reorientación de las moléculas de polietileno en la película ni proporcionar un efecto de retirar el estrés residual a partir de la película. Cuando la temperatura de fijación térmica es superior a la temperatura a la que se funden aproximadamente el 30 % en peso de las porciones cristalinas de la película, se bloquean los poros debido a una fusión parcial, dando como resultado la degradación de la permeabilidad.

Según una realización de la presente divulgación, el sustrato poroso puede tener una estructura monocapa. En una variante, el sustrato poroso puede ser una película laminada formada mediante laminación de al menos dos láminas de películas. En el presente documento, al menos una película contenida en la película laminada puede formarse mediante el método descrito anteriormente.

Método para seleccionar un sustrato poroso

También se divulga un método para seleccionar un sustrato poroso que tiene alta resistencia a la tensión. Existe una necesidad creciente de formación de película delgada de un separador para una batería secundaria con el fin de aumentar la densidad de energía de la batería. Sin embargo, debido a la formación de película delgada del separador, no puede incorporarse al mismo una cantidad suficiente de un material de aislamiento, provocando así el problema de degradación de la propiedad de aislamiento o la resistencia mecánica. Por ejemplo, el separador puede deformarse por el calor y la presión aplicados durante la fabricación de un conjunto de electrodo a través de apilamiento de electrodos y separadores, provocando así el problema de una disminución de la tensión de rotura.

En estas circunstancias, los inventores de la presente divulgación han realizado muchos estudios para garantizar la resistencia a la tensión de un separador de tipo película delgada y han divulgado un método para seleccionar un separador, que comprende una película polimérica porosa como sustrato poroso para un separador, satisface un grosor de 5-20 μm y satisface las siguientes condiciones a) a c):

a) una compresibilidad del 15 % o menos,

b) una compresibilidad máxima del 18 % o menos, y

c) una deformación permanente del 13 % o menos.

En el presente documento, la compresibilidad, la compresibilidad máxima y la deformación permanente se determinan tal como se describió anteriormente. Además, el sustrato poroso se obtiene mediante el método descrito anteriormente para fabricar un sustrato poroso, incluye polietileno e incluye además polipropileno. En el presente documento, el sustrato poroso satisface las siguientes condiciones: el contenido de polietileno es del 80 % en peso o más o del 90 % en peso o más, basándose en el 100 % en peso del sustrato poroso, y el contenido de polipropileno es del 5 % en peso o menos, por ejemplo, menor del 5 % en peso. Además, el sustrato poroso satisface la condición de una porosidad del 30-45 %. El sustrato poroso seleccionado que satisface las condiciones mencionadas anteriormente tiene una excelente resistencia a la tensión, y puede lograr una alta tensión de rotura y puede reducir significativamente la generación de cortocircuito (razón de defectos Hi-Pot), cuando se aplica a la fabricación de un separador. Véase la descripción anterior con referencia a la resistencia a la tensión, la tensión de rotura y la generación de cortocircuito.

Capa resistente al calor

Según una realización de la presente divulgación, el separador puede incluir una capa resistente al calor formada sobre al menos una superficie del sustrato poroso. La capa resistente al calor incluye una resina aglutinante adhesiva y partículas inorgánicas, tiene una pluralidad de microporos en la misma, en la que los microporos están interconectados, y muestra características estructurales como capa porosa de modo que los gases o líquidos pueden permear desde una superficie hasta la otra superficie. Según una realización de la presente divulgación, la capa resistente al calor puede incluir la resina aglutinante y las partículas inorgánicas en una razón en peso de 1:99-30:70. La razón puede controlarse adecuadamente dentro del intervalo definido anteriormente. Por ejemplo, la resina aglutinante puede usarse en una cantidad del 1 % en peso o más, del 5 % en peso o más o del 10 % en peso o más, y las partículas inorgánicas pueden usarse en una cantidad del 80 % en peso o más, del 85 % en peso o más, del 90 % en peso o más o del 95 % en peso o más, basándose en el 100 % en peso de la cantidad total de la resina aglutinante con las partículas inorgánicas. Según la presente divulgación, la capa resistente al calor tiene preferiblemente una estructura porosa en vista de la permeabilidad a los iones.

La capa resistente al calor puede formarse uniando las partículas inorgánicas por medio de la resina aglutinante, en la que se forman poros por el volumen intersticial entre las partículas inorgánicas. El volumen intersticial es un espacio definido por las partículas inorgánicas que se orientan entre sí sustancialmente en una estructura estrechamente empaquetada o densamente empaquetada de las partículas inorgánicas.

Según una realización de la presente divulgación, la capa resistente al calor puede tener una porosidad del 30-70 % en volumen. Dentro del intervalo definido anteriormente, la porosidad puede ser del 35 % en volumen o más o del 40 % en volumen o más. Además de esto o independientemente de esto, la porosidad puede ser del 65 % en volumen o menos o del 60 % en volumen o menos. Por ejemplo, la porosidad puede ser del 40-60 % en volumen.

5 Cuando la porosidad es del 70 % en volumen o menos, es posible garantizar una propiedad dinámica con la que puede tolerarse un procedimiento de prensado para la adhesión con un electrodo e impedir un aumento excesivo de la abertura de superficie, facilitándose así la adhesión. Mientras tanto, cuando la porosidad es del 30 % en volumen o más, es posible proporcionar una permeabilidad a los iones preferida.

10 Mientras tanto, según la presente divulgación, la porosidad puede determinarse usando el dispositivo BELSORP (sistema BET) disponible de BEL JAPAN Co., o porosimetría de intrusión de mercurio. Según una realización de la presente divulgación, la densidad neta de una capa de material activo de electrodo se calcula a partir de la densidad (densidad aparente) de un electrodo terminado (capa de material activo de electrodo) y la razón composicional de los componentes contenidos en el electrodo (capa de material activo de electrodo) y la densidad de cada
15 componente. Entonces, puede calcularse la porosidad de una capa de material activo de electrodo a partir de la diferencia entre la densidad aparente y la densidad neta.

La capa resistente al calor puede tener un grosor de 1-6 μm en un lado del sustrato poroso. Dentro del intervalo definido anteriormente, la capa resistente al calor puede tener un grosor de 2 μm o más o de 3 μm o más, si es necesario. Dentro del intervalo definido anteriormente, es posible obtener una excelente adhesión con un electrodo, proporcionando así una resistencia mecánica de celda mejorada de una batería. Mientras tanto, cuando el grosor es de 6 μm o menos, es posible proporcionar una batería con características de ciclo y características de resistencia preferidas. En este contexto, el grosor es preferiblemente de 4 μm o menos y más preferiblemente de 3 μm o menos.

25 Según una realización de la presente divulgación, el separador dotado de la capa resistente al calor puede satisfacer al menos una de las siguientes condiciones a'), b') y c'):

a') una compresibilidad del 15 % o menos, del 12 % o menos o del 10 % o menos,

30 b') una compresibilidad máxima del 17 % o menos, del 15 % o menos o del 12 % o menos, y

c') una deformación permanente del 15 % o menos, del 12 % o menos o del 9 % o menos.

Según la presente divulgación, la compresibilidad, la compresibilidad máxima y la deformación permanente del separador pueden determinarse según el método descrito anteriormente para la determinación de la compresibilidad, la compresibilidad máxima y la deformación permanente del sustrato poroso.

Según la presente divulgación, los ejemplos no limitativos de la resina aglutinante que puede usarse para la capa resistente al calor incluyen cualquier resina polimérica seleccionada del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metilo),
40 poli(acrilato de butilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), poli(ariato), cianoetilpululano, cianoetilpoli(alcohol vinílico), cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano y carboximetilcelulosa, o una mezcla de dos o más de ellos. Sin embargo, el alcance de la presente divulgación no se limita a los mismos.

Según una realización de la presente divulgación, las partículas inorgánicas que pueden usarse para la capa resistente al calor no están particularmente limitadas, siempre que sean electroquímicamente estables. Dicho de otro modo, las partículas inorgánicas no están particularmente limitadas, siempre que no provoquen oxidación y/o reducción en el intervalo de tensión de funcionamiento (por ejemplo, 0-5 V basándose en Li/Li^+) de un dispositivo electroquímico aplicable. Particularmente, cuando se usan partículas inorgánicas que tienen una alta constante dieléctrica, contribuyen a un aumento del grado de disociación de la sal de electrolito, particularmente sal de litio, en un electrolito líquido y, por tanto, pueden mejorar la conductividad iónica del electrolito.

Por estos motivos, las partículas inorgánicas pueden incluir partículas inorgánicas de alta constante dieléctrica que tienen una constante dieléctrica de 5 o más, preferiblemente de 10 o más. Los ejemplos no limitativos de las partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más pueden incluir BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, en el que $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), hafnia (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 , o mezclas de los mismos.

Además, las partículas inorgánicas que pueden usarse para la capa resistente al calor pueden ser partículas inorgánicas capaces de transportar iones de litio, es decir, partículas inorgánicas que contienen elementos de litio, que no almacenan litio en las mismas sino que transportan iones de litio. Los ejemplos no limitativos de las partículas inorgánicas capaces de transportar 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 $14\text{Li}_2\text{O}$ - $9\text{Al}_2\text{O}_3$ - 38TiO_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 ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), tal

como $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$, nitruro de litio (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), tal como Li_3N , vidrio a base de 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 a base de P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$), tal como $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, o mezclas de los mismos.

5 Mientras tanto, según una realización de la presente divulgación, la capa resistente al calor puede incluir un material absorbente de calor como partículas inorgánicas. El material absorbente de calor se ve menos afectado por la temperatura aplicada durante la formación de la capa resistente al calor o la laminación (por ejemplo, prensado en caliente) del separador con un electrodo y, por tanto, puede impedir la degradación de la compresibilidad del separador.

10 Los ejemplos particulares del material absorbente de calor incluyen óxidos y/o hidróxidos que contienen al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en aluminio, magnesio, silicio, zirconio, calcio, estroncio, bario, antimonio, estaño, zinc y elementos de tierras raras, pero no se limitan a los mismos. Más particularmente, los óxidos metálicos incluyen alúmina, peróxido de aluminio, óxidos de estaño-zinc (Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3), trióxido de antimonio (Sb_2O_3), tetróxido de antimonio (Sb_2O_4), pentóxido de antimonio (Sb_2O_5), o similares. Los hidróxidos metálicos incluyen hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), hidróxido de zinc-estaño ($\text{ZnSn}(\text{OH})_6$), o similares.

20 Además, el hidróxido de aluminio, un tipo de hidróxido metálico, se descompone en Al_2O_3 y agua (H_2O) al absorber calor a una temperatura de 200°C o superior. En el presente documento, el hidróxido de aluminio absorbe una energía calorífica de aproximadamente 1.000 J/g . Además, el hidróxido de magnesio absorbe una energía calorífica de aproximadamente 1.300 J/g . Por tanto, el hidróxido metálico puede ayudar a un efecto de impedir la contracción de un separador a través de una reacción endotérmica, tan pronto como se genera el calor correspondiente a la energía calorífica mencionada anteriormente en un dispositivo electroquímico.

25 Además, no hay limitación particular en el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de las partículas inorgánicas. Sin embargo, las partículas inorgánicas tienen preferiblemente un diámetro de partícula promedio de $0,3\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$ con el propósito de la formación de una capa de recubrimiento que tiene un grosor uniforme y una porosidad adecuada. Cuando el diámetro de partícula promedio es más pequeño de $0,3\text{ }\mu\text{m}$, las partículas inorgánicas pueden tener una baja dispersibilidad en una suspensión preparada para preparar la capa resistente al calor. Cuando el diámetro de partícula promedio es más grande de $1\text{ }\mu\text{m}$, la capa de recubrimiento que va a formarse puede tener un grosor aumentado.

35 Según una realización de la presente divulgación, la capa resistente al calor puede formarse mediante el método tal como se describe a continuación en el presente documento. En primer lugar, se disuelve una resina aglutinante en un disolvente orgánico adecuado para preparar una disolución polimérica. El disolvente tiene preferiblemente un parámetro de solubilidad similar al parámetro de solubilidad del polímero aglutinante que va a usarse y tiene un bajo punto de ebullición. Esto se debe a que un disolvente de este tipo facilita el mezclado homogéneo y la posterior eliminación del disolvente. Los ejemplos no limitativos del disolvente que puede usarse incluyen acetona, tetrahidrofurano, cloruro de metileno, cloroformo, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona, ciclohexano, agua, o una mezcla de los mismos.

45 A continuación, se añaden y dispersan las partículas inorgánicas en la disolución polimérica resultante. Según la presente divulgación, la razón de las partículas inorgánicas con respecto a la resina aglutinante es la misma tal como se describió anteriormente y puede controlarse adecuadamente teniendo en cuenta el grosor, el tamaño de poro y la porosidad de la capa resistente al calor terminada.

50 Luego, se aplica la suspensión de partículas inorgánicas a al menos una superficie del separador, seguido de secado. No hay limitación particular en el método para recubrir el sustrato poroso con la suspensión y puede usarse cualquier método de recubrimiento convencional conocido en la técnica. Por ejemplo, pueden usarse diversos métodos, tales como recubrimiento por inmersión, recubrimiento con boquilla, recubrimiento con rodillo, recubrimiento de coma, o una combinación de los mismos.

55 Durante el secado, las condiciones de temperatura y tiempo pueden establecerse adecuadamente de modo que pueda minimizarse la generación de defectos superficiales sobre la superficie de la capa porosa compuesta. Puede usarse un sistema auxiliar de secado, tal como un horno de secado o aire caliente, dentro de un intervalo adecuado.

60 Además, el separador según la presente divulgación puede obtenerse preparando una capa resistente al calor y un sustrato poroso por separado, apilando las láminas y formando un material compuesto mediante adhesión o prensado en caliente. Los métodos para preparar la capa resistente al calor como lámina independiente incluyen un método que incluye aplicar la suspensión sobre una lámina desprendible, formar la capa resistente al calor de la misma manera tal como se describió anteriormente y retirar únicamente la capa resistente al calor.

65 También se divulga una batería secundaria que incluye el separador. La batería incluye un electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, en la que el separador es el separador de baja resistencia que tiene las características mencionadas anteriormente.

Según la presente divulgación, el electrodo positivo incluye un colector de corriente de electrodo positivo, y una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre al menos una superficie del colector de corriente y que contiene un material activo de electrodo positivo, un material conductor y una resina aglutinante. El material activo de electrodo positivo puede incluir uno cualquiera seleccionado de: compuestos en capas, tales como óxido compuesto de litio-manganeso (LiMn_2O_4 , LiMnO_2 , etc.), óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) y óxido de litio-níquel (LiNiO_2), o esos compuestos sustituidos con uno o más metales de transición; óxidos de litio-manganeso tales como los representados por la fórmula química de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (en la que x es 0-0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 y LiMnO_2 ; óxido de litio-cobre (Li_2CuO_2); óxidos de vanadio tales como LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 o $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; óxidos de litio-níquel de tipo sitio de Ni representados por la fórmula química de $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que M es Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga, y x es 0,01-0,3); óxidos compuestos de litio-manganeso representados por la fórmula química de $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que $M = \text{Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta}$, y $x = 0,01-0,1$) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en la que $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu o Zn}$); LiMn_2O_4 en el que el Li está parcialmente sustituido por un ion de metal alcalinotérreo; compuestos de disulfuro; y $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; o una mezcla de dos o más de ellos.

Según la presente divulgación, el electrodo negativo incluye un colector de corriente de electrodo negativo, y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre al menos una superficie del colector de corriente y que contiene un material activo de electrodo negativo, un material conductor y una resina aglutinante. El electrodo negativo puede incluir, como material activo de electrodo negativo, uno cualquier seleccionado de: óxido metálico de litio; carbono tal como carbono no grafitizable o carbono a base de grafito; óxidos compuestos metálicos, tales como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_2$ ($\text{Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si}$, elementos del grupo 1, 2 ó 3 de la tabla periódica, halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); metal de litio; aleación de litio; aleación a base de silicio; aleación a base de estaño; óxidos metálicos, tales como AuO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 y Bi_2O_5 ; polímeros conductores, tales como poliacetileno; materiales de tipo Li-Co-Ni; y óxido de titanio; o una mezcla de dos o más de ellos.

Según una realización de la presente divulgación, el material conductor puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de carbono, fibras de carbono o fibras metálicas, polvo metálico, fibras cortas monocristalinas conductoras, óxidos metálicos conductores, carbono activado y derivados de polifenileno, o una mezcla de dos o más de tales materiales conductores. Más particularmente, el material conductor puede ser uno cualquier seleccionado de grafito natural, grafito artificial, Super-P, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, negro de Denka, polvo de aluminio, polvo de níquel, óxido de zinc, titanato de potasio y dióxido de titanio, o una mezcla de dos o más tales materiales conductores.

El colector de corriente no está particularmente limitado, siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería correspondiente y tenga una alta conductividad. Los ejemplos particulares del colector de corriente pueden incluir acero inoxidable, cobre, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, aluminio o acero inoxidable tratado en su superficie con carbono, níquel, titanio o plata, o similares.

La resina aglutinante puede ser un polímero usado actualmente para un electrodo en la técnica. Los ejemplos no limitativos de la resina 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 etilhexilo), 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.

El conjunto de electrodo preparado tal como se describió anteriormente puede introducirse en una carcasa adecuada y puede inyectarse un electrolito en la misma para obtener una batería.

Según la presente divulgación, el electrolito 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^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ o una combinación de los mismos, disolviéndose o disociándose la sal en un disolvente orgánico seleccionado de 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 (γ -butirolactona), compuestos de éster, y mezclas de los mismos. Sin embargo, la presente divulgación no se limita a los mismos.

Además, la presente divulgación proporciona un módulo de batería que incluye una batería que incluye el conjunto de electrodo como celda unitaria, un bloque de baterías que incluye el módulo de batería, y un dispositivo que incluye el bloque de baterías como fuente de alimentación eléctrica. Los ejemplos particulares del dispositivo incluyen, pero no se limitan a: herramientas eléctricas accionadas por la potencia de un motor eléctrico; coches eléctricos, incluyendo vehículos eléctricos (EV), vehículos híbridos eléctricos (HEV), vehículos híbridos eléctricos enchufables (PHEV), o similares; vehículos eléctricos de dos ruedas, incluyendo E-bikes y E-scooters; carritos de golf eléctricos; sistemas de almacenamiento de energía eléctrica; o similares.

A continuación en el presente documento se describirán más completamente los ejemplos 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 los mismos. 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.

Porosidad e índice de Gurley

Según la presente divulgación, la porosidad puede determinarse basándose en la norma ASTM D-2873. Los índices de Gurley pueden determinarse usando un densímetro de tipo Gurley (n.º 158) disponible de Toyoseiki Co., según el método de Gurley de las normas industriales japonesas (Gurley de JIS). Dicho de otro modo, el índice de Gurley significa un tiempo (segundo) requerido para que 100 cm³ de aire pasen a través de un separador o sustrato poroso que tiene un tamaño de 1 pulgadas² bajo una presión de aire constante de 4,8 pulgadas.

Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción de cada uno de los sustratos porosos según los ejemplos y los ejemplos comparativos puede determinarse montando cada sustrato poroso en un dispositivo UTM (dispositivo de ensayo de resistencia a la tracción) y estirándolo en MD (dirección de la máquina) y TD (dirección transversal).

Distribución de tamaño de partícula

El diámetro de partícula promedio de las partículas inorgánicas significa el tamaño de partícula (D₅₀) del 50 % del valor integrado a partir de un diámetro de partícula más pequeño calculado basándose en los resultados de la medición de la distribución de tamaño de partícula de las partículas después de la clasificación de las mismas usando un sistema de medición de distribución de tamaño de partícula convencional. Por ejemplo, tal distribución de tamaño de partícula puede determinarse después de dispersar suficientemente las partículas inorgánicas en disolución acuosa, seguido de agitación con un dispositivo de dispersión ultrasónico, usando un sistema de medición de distribución de tamaño de partícula de tipo dispersión o difracción láser adecuado.

Área de superficie específica

La medición del área de superficie específica BET de las partículas inorgánicas puede llevarse a cabo mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Por ejemplo, puede usarse un analizador de porosimetría (Bell Japan Inc., Belsorp-II mini) para determinar el área de superficie específica mediante el método BET de 6 puntos a través de flujometría de adsorción de gas de nitrógeno.

Ejemplos

1. Preparación del sustrato poroso

Se prepararon polietileno de alta densidad y polipropileno, y como diluyente se usó aceite de parafina líquida que tenía una viscosidad dinámica de 40 cSt a 40 °C. En el presente documento, se prepararon polietileno de alta densidad y aceite de parafina líquida en una razón en peso de 35:65. El peso molecular promedio en peso del polietileno de alta densidad y el contenido de polipropileno basándose en el 100 % en peso del sustrato poroso se describen en la siguiente tabla 1. Se introdujeron los componentes en una extrusora biaxial y se amasaron en la misma para proporcionar una disolución de polietileno y se llevó a cabo la extrusión a una temperatura de 135 °C. La temperatura de orientación fue de 108 °C en la dirección de la máquina y de 123 °C en la dirección transversal, y la razón de orientación fue de 5,5 en cada una de la dirección de la máquina y la dirección transversal. Luego, se usó cloruro de metileno como disolvente de extracción para extraer el aceite de parafina líquida a 2 m/min, y se llevó a cabo la fijación térmica a 128 °C para obtener una película porosa de poliolefina.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ej. comp. 1	Ejemplo 2	Ej. comp. 2
Peso molecular promedio en peso (Mw)	370.000	350.000	370.000	280.000
Contenido de polipropileno (% en peso, contenido de polipropileno basándose en el 100 % en peso del sustrato poroso)	4,8 % en peso	0 % en peso	4,7 % en peso	0 % en peso
Grosor (μm)	9,3	9,0	9,2	9,5
Índice de Gurley (Gurley, s/100 ml)	110	64	181	140
Porosidad (% en volumen)	41,5	56,3	33	33

Fuerza de penetración (gf)	276	220	504	293
Resistencia a la tracción (TD/MD, kgf/cm ²)	1.010/980	940/1.000	2.400/2.100	1.720/1.260

2. Determinación de las propiedades físicas del sustrato poroso

Las propiedades físicas de cada sustrato poroso se muestran en la tabla 1.

3. Determinación de la compresibilidad, la compresibilidad máxima y la deformación permanente del sustrato poroso

La compresibilidad, la compresibilidad máxima y la deformación permanente de cada sustrato poroso se determinaron usando el aparato Q400 TMA (modo de compresión). Se preparó cada una de las muestras de separador según los ejemplos y los ejemplos comparativos con un tamaño de 10 mm × 10 mm. Se colocó una punta hemisférica sobre la muestra, y se aumentó la presión desde 0,04 N hasta 1 N a una tasa de 0,25 N/min a una temperatura de 40 °C y luego se redujo desde 1 N hasta 0,04 N a la misma tasa. Se determinaron el cambio de volumen (compresibilidad) cuando la presión alcanzó 1 N, el cambio de volumen más alto (compresibilidad máxima) y el cambio de volumen final (deformación permanente) de la muestra recuperada después de la compresión. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2. Los cambios de volumen se calcularon usando la fórmula 1 a la fórmula 3 anteriores.

[Tabla 2]

	Ej. 1	Ej. comp. 1	Ej. 2	Ej. comp. 2
Compresibilidad (%)	11 %	17 %	11 %	14 %
Compresibilidad máxima (%)	16 %	20 %	15 %	19 %
Deformación permanente (%)	10 %	14 %	10 %	14 %

En el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, el ejemplo 1 muestra una porosidad más baja, un índice de Gurley más alto para proporcionar una fuerza de penetración o resistencia a la tracción más alta. Además, el ejemplo 1 muestra una compresibilidad, una compresibilidad máxima y una deformación permanente más altas. Por tanto, puede observarse que la compresibilidad, la compresibilidad máxima y la deformación permanente se ven afectadas por las propiedades mecánicas, tales como la fuerza de penetración o la resistencia a la tracción.

Mientras tanto, el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2 muestran un valor de porosidad similar, pero el ejemplo 2 muestra una fuerza de penetración o resistencia a la tracción más alta. Además, el ejemplo 2 muestra una compresibilidad, una compresibilidad máxima y una deformación permanente más altas. Por tanto, también puede observarse a partir del ejemplo 2 y del ejemplo comparativo 2 que la compresibilidad, la compresibilidad máxima y la deformación permanente se ven afectadas por las propiedades mecánicas, tales como la fuerza de penetración o la resistencia a la tracción. Sin embargo, se muestra que la porosidad o el índice de Gurley está menos relacionado con la compresibilidad, la compresibilidad máxima y la deformación permanente. Por tanto, puede observarse que resulta difícil controlar las propiedades mecánicas ajustando la porosidad o el índice de Gurley, y la porosidad o el índice de Gurley no es suficiente como fundamento para evaluar las propiedades mecánicas.

4. Determinación de la resistencia a la tensión

En primer lugar, se prepararon 100 muestras para cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos y se evaluaron en cuanto a resistencia a la tensión. Se midió la tensión de rotura usando el dispositivo de ensayo AC/DC/IR Hi-Pot. Se dispuso el separador según cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos entre una plantilla inferior de aluminio y una varilla de electrodo cilíndrica, y se estableció la corriente CC a 0,5 mA y se aumentó la presión a 100 V/s (tensión de 3 kV, tiempo de aumento en rampa de 30 s). Cuando se inició el ensayo, se aumentó la tensión. Luego, se detuvo la medición cuando se generó un cortocircuito, y se tomó la tensión en ese tiempo como tensión de rotura. La evaluación de la generación de cortocircuito se basó en 75 V, y se calculó la razón (%) del número de muestras que provocan un cortocircuito en la condición de 75 V o menos, basándose en el número total de muestras sometidas a ensayo.

[Tabla 3]

	Ej. 1	Ej. comp. 1	Ej. 2	Ej. comp. 2
Razón de defectos Hi-Pot (%)	0,2 %	1,5 %	0,1 %	1,2 %

Según los resultados del ensayo (tabla 3), se muestra que la resistencia a la tensión se mejora a medida que se aumentan la compresibilidad, la compresibilidad máxima y la deformación permanente.

Mientras tanto, la figura 1 muestra los resultados del análisis termomecánico (TMA) de cada uno de los sustratos porosos según los ejemplos y los ejemplos comparativos. Puede observarse que los sustratos porosos según los ejemplos muestran un cambio de volumen más pequeño en comparación con los ejemplos comparativos.

5 Ejemplos 3 y 4

En primer lugar, se añadieron 95 partes en peso de poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno (PVdF-HFP) a 95 partes en peso de acetona y se disolvieron en la misma a 50 °C durante aproximadamente 12 horas o más para preparar una disolución de aglutinante. A continuación, se mezclaron y dispersaron partículas inorgánicas en la disolución polimérica en una razón en peso de aglutinante:partículas inorgánicas de 15:85 para obtener una suspensión para una capa resistente al calor. Se aplicó la suspensión en ambas superficies del sustrato poroso preparado en el ejemplo 1 a través de recubrimiento por inmersión, seguido de secado natural, para obtener un separador que tenía una capa resistente al calor.

15 [Tabla 4]

Características		Ej. 3	Ej. 4
Partículas inorgánicas		Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃
Diámetro promedio de las partículas inorgánicas (D ₅₀ , μm)		0,8	0,5
BET (m ² /g)		10-12	7-8
Grosor de separador (μm)		13,1	13,8
Índice de Gurley (s/100 ml)		172	178
Contracción (%), dejándose reposar en un horno a 120 °C durante 30 minutos	MD	2	5
	TD	1	4

[Tabla 5]

	Ej. 3	Ej. 4
Razón de defectos Hi-Pot (%)	0,05 %	0,14 %
Compresibilidad (%)	10 %	12 %
Compresibilidad máxima (%)	12 %	15 %
Deformación permanente (%)	9 %	12 %

En los ejemplos 3 y 4, se usó el mismo sustrato poroso y se usaron diferentes tipos de partículas inorgánicas para formar las capas resistentes al calor. Como resultado, se muestra que el ejemplo 3 muestra mejores resultados en cuanto a compresibilidad, compresibilidad máxima y deformación permanente. Además, el ejemplo 3 muestra una resistencia a la tensión más alta en comparación con el ejemplo 4. Por tanto, puede observarse que el tipo de las partículas inorgánicas puede afectar a la resistencia a la tensión, en el caso de un separador que tiene una capa resistente al calor. En los ejemplos 3 y 4, la compresibilidad, la compresibilidad máxima y la deformación permanente se determinaron de la misma manera que en el ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Separador para un dispositivo electroquímico que comprende un sustrato poroso, en el que el sustrato poroso comprende polietileno y polipropileno; el sustrato poroso satisface las siguientes condiciones a) - c), cuando se presuriza a 40 °C desde 0,04 N hasta 1 N a una tasa de 0,25 N/min y se despresuriza desde 1 N hasta 0,04 N a la misma tasa: a) una compresibilidad del 15 % o menos cuando la presión alcanza 1 N, b) una compresibilidad máxima del 18 % o menos dentro del intervalo de presión definido anteriormente y c) una deformación permanente del 13 % o menos; el sustrato poroso tiene una porosidad del 45 % o menos determinada basándose en la norma ASTM D-2873; y el polietileno tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 300.000-500.000, en el que el sustrato poroso comprende polipropileno en una cantidad de menos del 5 % en peso basándose en el 100 % en peso del sustrato poroso.
2. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que el sustrato poroso tiene un grosor de 5-20 µm.
3. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que el sustrato poroso tiene una porosidad del 45 % o menos, determinada basándose en la norma ASTM D-2873, y una compresibilidad del 15 % o menos.
4. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que el sustrato poroso tiene poros formados retirando un agente de formación de poros a partir de una mezcla de una resina polimérica con el agente de formación de poros.
5. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, que comprende una capa resistente al calor dispuesta sobre al menos una superficie del sustrato poroso, en el que la capa resistente al calor comprende una resina aglutinante con partículas inorgánicas, y la partícula inorgánica comprende un óxido, un hidróxido o ambos, y el óxido y el hidróxido comprenden al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en aluminio, magnesio, silicio, zirconio, calcio, estroncio, bario, antimonio, estaño, zinc y elementos de tierras raras.
6. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, que comprende una capa resistente al calor dispuesta sobre al menos una superficie del sustrato poroso, y satisface al menos una de las condiciones de una compresibilidad del 15 % o menos, una compresibilidad máxima del 17 % o menos y una deformación permanente del 13 %.

FIG. 1

