

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 605**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)

C23C 14/28 (2006.01)

H01M 50/457 (2011.01)

H01M 50/451 (2011.01)

H01M 50/434 (2011.01)

H01M 50/403 (2011.01)

H01M 50/491 (2011.01)

C23C 14/10 (2006.01)

C23C 14/56 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2015 PCT/FI2015/050636**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16046452**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2015 E 15845097 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024 EP 3198668**

54 Título: **Método para recubrir películas separadoras de baterías de litio y una película separadora recubierta**

30 Prioridad:
24.09.2014 FI 20145837

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.10.2024

73 Titular/es:
**PULSEDEON OY (100.0%)
Ansiokatu 5
33240 Tampere, FI**

72 Inventor/es:
**LIIMATAINEN, JARI;
KEKKONEN, VILLE y
ZOLOTUKHIN, ALEKSEY**

74 Agente/Representante:
FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 981 605 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

Método para recubrir películas separadoras de baterías de litio y una película separadora recubierta

5 Campo de la invención

La invención se refiere especialmente a baterías de litio, y a una película separadora que pertenece a su estructura. La invención también se refiere al recubrimiento de las películas de separador mediante el uso de un método llamado ablación láser.

10

Antecedentes de la invención

15 A medida que ha aumentado la necesidad de dispositivos móviles, coches eléctricos y almacenamiento de energía, existe una mayor necesidad de desarrollo de la tecnología de baterías. Las baterías de litio han tenido un buen desempeño en muchas aplicaciones, especialmente debido a su alta densidad de energía y posibilidades de recarga, en comparación, por ejemplo, con las baterías tradicionales de Ni-Cd y Ni-Mn.

20 La tecnología de baterías de litio se basa en un cátodo positivo, en el cual el material activo es, por ejemplo, óxido de metal de transición, y en un ánodo negativo basado en carbono. Se utiliza un separador de polímero microporoso entre el ánodo y el cátodo para evitar el contacto del ánodo y el cátodo, pero permitiendo, no obstante, el movimiento de iones a través de la película del separador. Además de la permeabilidad iónica, la película separadora también debe tener una buena resistencia mecánica y resistencia a largo plazo contra el calor y los productos químicos.

25 Un problema con el uso de películas microporosas basadas en polímeros es su resistencia a la temperatura, la cual puede estar limitada a por debajo de 150°, en cuyo caso una alta temperatura puede provocar un cortocircuito y hacer que el electrolito se inflame y genere un incendio en situaciones problemáticas. La seguridad es importante en todas las condiciones de funcionamiento, incluyendo condiciones anormales, como los accidentes. También en este caso es importante tratar de mantener la confiabilidad del funcionamiento de las baterías lo mejor posible. Además, el encogimiento de las películas poliméricas durante el uso, por ejemplo, al aumentar la temperatura, la estabilidad química y la capacidad de las películas para unir electrolito líquido pueden restringir el uso de las membranas poliméricas. Se ha intentado mejorar las características de las películas de polímero con muchos métodos diferentes, ejemplos de los cuales se describen a continuación.

35 Las características de una película separadora pueden mejorarse mediante el recubrimiento de la superficie del electrodo con una combinación de material polimérico y material inorgánico, es decir, material microcompuesto. La fabricación se lleva a cabo mezclando un relleno inorgánico con polímero y solvente, recubriendo un electrodo con esta solución y permitiendo que el solvente salga para obtener una mezcla microporosa de polímero y material inorgánico. Dado que el separador no está completamente hecho de material inorgánico, su capacidad de aislamiento no necesariamente corresponde a una capa uniforme de material inorgánico.

40 También se han utilizado películas separadoras completamente inorgánicas de cerámica reforzadas con pequeñas cantidades de agente aglutinante en baterías de litio. Su ventaja es que, entre otras cosas, tienen una muy buena estabilidad térmica y química, y la capacidad de unir electrolito líquido. Por otro lado, su uso está limitado por su difícil tratabilidad, por ejemplo, en laminación e instalaciones.

45 Con el fin de mejorar la confiabilidad de las películas separadoras, se ha mejorado su estabilidad, por ejemplo, mediante el recubrimiento de uno o ambos lados de la película separadora con un revestimiento cerámico para obtener resistencia, tamaño aislante y resistencia a la temperatura. La fabricación de recubrimientos cerámicos, por ejemplo, mediante diferentes procesos húmedos, no necesariamente proporciona a las baterías de litio la homogeneidad requerida. El control de la distribución del tamaño de los poros es difícil y, por ejemplo, la producción de redes de poros muy finos puede ser imposible. La adherencia en las películas separadoras de polímero tampoco es necesariamente suficiente. El grosor de este tipo de película suele ser de varios micrómetros, lo cual a su vez impide la permeabilidad de los iones y reduce la cantidad relativa de material activo y la capacidad de las baterías de litio para almacenar energía.

55 El documento CN 103137930 describe la modificación de la superficie de una membrana separadora de polímero mediante una capa de polímero orgánico preparada mediante un método de deposición física en fase vapor (PVD). Además, preferiblemente comprende una capa de electrolito sólido sobre la membrana separadora de polímero, donde la capa de electrolito sólido se prepara mediante un método de PVD. También se discute un método continuo de fabricación R2R (rollo a rollo), cámaras de vacío y medios de pretratamiento. La deposición láser pulsada (es decir, PLD) se ha enumerado como uno de los métodos aplicables entre varios métodos de PVD, para recubrir con una capa de polímero orgánico la superficie del sustrato. Sin embargo, el recubrimiento resultante es denso.

60 El documento US 2012/040233 describe barreras de difusión, es decir, capas que evitan la migración de especies iónicas o gases, en baterías de litio de película delgada.

65

El documento US 2013/273407 describe una celda electroquímica en la que tanto el ánodo como el cátodo comprenden una capa conductora y una capa activa aplicada a la capa conductora. Además, hay un recubrimiento resistente al calor en una capa activa, el recubrimiento que comprende un material cerámico. El recubrimiento resistente al calor puede ser poroso. La deposición láser pulsada (PLD) no se utiliza en este método para fabricar una celda electroquímica.

El documento US 6,110,291 describe un aparato de formación de películas delgadas que utiliza una fuente láser, una pluralidad de blancos, una cámara con medios de evacuación y donde los blancos pueden ser rotados. Esta es una disposición general que aplica PLD, con varios ángulos de alineación y ubicaciones diferentes entre la fuente láser, los objetivos y el sustrato.

El documento US 2014/217992 describe películas separadoras de revestimiento de baterías de Li-ion con óxidos metálicos y compuestos de azufre. Esto resulta en un tipo de batería Li-S. PLD se enumera como una posible opción entre un grupo de diversas técnicas de fabricación. El objetivo principal es crear un recubrimiento para baterías de Li-S, donde se utilizan óxidos complejos que comprenden litio y pentóxido de vanadio para disminuir o al menos ralentizar las reacciones electroquímicas perjudiciales en la batería. Por lo tanto, se utiliza material dopante en el recubrimiento, el cual no es adecuado para las baterías de ion de litio en general y su funcionamiento.

H. M. Christen, G. Eres: "Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides", Journal of Physics: Condensed matter, vol. 20, 2008, describe las características de deposición de PLD en la síntesis de materiales de óxido complejo. El método se puede utilizar en la formación de aleaciones, distribuciones composicionales y superredes. Se discuten los resultados detallados de la cinética de crecimiento y la publicación llega a la conclusión de que los procesos no térmicos dominan en el método PLD, y el método presentado se acerca bastante bien a la tecnología de capa por capa (es decir, LBL) ideal.

El documento US 2004/0106037 describe una batería de litio que comprende una película separadora. Es una película protectora inorgánica que puede ser formada mediante varios métodos disponibles diferentes, entre los cuales se menciona la ablación láser como uno de ellos. No implica la porosidad de la película protectora inorgánica (el recubrimiento). De hecho, solo se menciona la película separadora como tal como porosa.

El documento US 2012/115035 menciona PLD en el párrafo. 0118 para que pueda ser utilizado para fundir y vaporizar aluminio, y ser depositado sobre la superficie de un cuerpo poroso de resina. Sin embargo, la capa de aluminio es densa aquí. Se habla de un cuerpo poroso de aluminio en otro lugar, pero es notable que esto es el resultado de métodos totalmente diferentes y no PLD.

Finalmente, el documento US 2012/154982 se trata de un condensador y su método de fabricación. Describe una formación de una capa de aluminio sobre una superficie de resina de la siguiente manera (ver párr. 0068-0071, en el método de fase gaseosa): "En el método de ablación láser, por ejemplo, el Al se funde y vaporiza mediante la irradiación con un láser para depositar el Al sobre la superficie de resina del cuerpo de resina 1f que tiene los poros continuos, de esta manera se puede formar la capa de Al 2." (fin del párrafo 0071). Entonces, la capa de Al es densa, pero se encuentra sobre una capa porosa de resina. Además, la referencia menciona "ablación" en el párrafo 0091, donde "un electrodo 12 puede ser formado mediante un método en fase gaseosa en el cual el cuerpo poroso de Al 11 es utilizado como sustrato en una atmósfera de Ar. El método en fase gaseosa puede ser... un método de ablación láser..." Entonces en el párr. 0112, una capa de electrolito sólido 30 puede ser fabricada mediante ablación láser, pero también se menciona "la compresión de un polvo de electrolito sólido para endurecerlo" en la siguiente oración. En la Figura 1b de D13: "11" es un cuerpo poroso de aluminio, y "12" es un material de electrodo en forma de película. Ahora la capa 12 puede ser fabricada encima de la capa 11 mediante ablación láser en las referencias finales (5ta y 6ta) de "ablación láser" en la descripción de esta referencia. Es notable que la estructura de aluminio forma grandes "poros" en esta referencia (Figuras 1b-c). Como resumen, el documento US 2012/154982 no construye un recubrimiento poroso sobre otro material poroso mediante PLD, donde se especifican ciertos parámetros de PLD, y el resultado sería una película separadora en baterías. También, el documento US 2012/154982 trata sobre capacitores. Se aplica ablación láser en muchos pasos allí, pero no en ningún sentido de fabricar una película separadora con un recubrimiento poroso.

Resumen de la invención

La presente invención reivindicada está definida por las presentes reivindicaciones independientes 1 respectivamente. 13.

La presente invención describe un método para recubrir una película de polímero poroso para su uso como película separadora en baterías de Li con un recubrimiento poroso. El método comprende los siguientes pasos. Se aplican primeros pulsos láser con una duración de 0,5 - 1000 ps al objetivo. Como consecuencia, el material inorgánico se desprende del objetivo (por ejemplo, en forma de átomos y partículas) mediante ablación láser. Después de esto en el método, el material inorgánico separado se dirige a al menos una superficie o parte de la superficie de la película de polímero, como consecuencia de lo cual se produce un recubrimiento poroso en al menos una superficie o parte de la superficie de la película de polímero, ya que el material inorgánico se adhiere a dicha superficie de la película de

polímero. Entonces, la porosidad del recubrimiento inorgánico es principalmente completa, lo que permite que un electrolito humedezca la película de polímero. Finalmente, la porosidad del recubrimiento poroso inorgánico se encuentra entre 20 - 70 porcentaje volumétrico.

5 En una modalidad del método de la presente invención, el grosor de la película delgada producida sobre la superficie de la película de polímero es de al menos 50 nm.

En una modalidad del método de la invención, el material inorgánico utilizado en el recubrimiento es óxido, nitruro o boruro.

10 En una modalidad del método de la invención, el material para la película de polímero es polietileno o polipropileno.

En una modalidad del método de la invención, la porosidad del recubrimiento inorgánico está entre 20 - 70 porcentaje volumétrico.

15 En una modalidad del método de la invención, la película de polímero se mueve desde un primer rollo a un segundo rollo y el flujo de material a desprenderse del objetivo con la ayuda de pulsos láser se dirige simultáneamente a al menos una superficie o parte de la superficie de la película de polímero, formando por lo tanto un recubrimiento que comprende material inorgánico.

20 En una modalidad del método de la invención, los pulsos láser se dirigen a espejos giratorios, en los cuales se forma una distribución en forma de abanico de haces láser, que se guía hacia una lente telecéntrica utilizada para formar esencialmente un frente de pulsos láser concurrentes, que luego se dirige al objetivo para desprender el material.

25 En una modalidad del método de la invención, la ablación láser y el recubrimiento ocurren en una cámara de vacío, vacío o gas de fondo, y a una presión controlada de 10^{-8} - 1000 mbar.

En una modalidad del método de la invención, el material inorgánico es óxido de aluminio, óxido de silicio, o está compuesto por varios materiales cerámicos diferentes.

30 En una modalidad del método de la invención, la capa de material recubierta inorgánica consiste en dos o varias capas de material, las cuales se fabrican utilizando al menos dos materiales objetivo diferentes.

35 En una modalidad del método de la invención, en el proceso de recubrimiento se prepara primero un recubrimiento inorgánico hermético sobre la película de polímero poroso, de manera que el espesor del recubrimiento inorgánico hermético sea como máximo de 100 nm, después de lo cual se realiza un recubrimiento adicional ya sea sobre el recubrimiento inorgánico hermético preparado o en el lado opuesto de la película de polímero poroso de acuerdo con el concepto principal inventivo mencionado anteriormente, de manera que la porosidad del recubrimiento adicional sea mayor al 30 %.

40 En una modalidad del método de la invención, en el proceso de recubrimiento se prepara primero un recubrimiento inorgánico con una porosidad inferior al 30 % sobre la película de polímero poroso de acuerdo con el concepto principal inventivo anterior, de manera que el espesor del recubrimiento inorgánico sea como máximo de 100 nm, después de lo cual se realiza un recubrimiento adicional ya sea sobre el recubrimiento inorgánico preparado o en el lado opuesto de la película de polímero poroso de acuerdo con el concepto principal inventivo anterior, de manera que la porosidad del recubrimiento adicional sea mayor al 30 %.

45 La idea innovadora de la invención también comprende el producto final fabricado con el método, es decir, una película separadora para su uso en baterías de Li. Los rasgos característicos de la película separadora son que comprende una película de polímero poroso y un recubrimiento poroso, que está hecho de material inorgánico, y en el cual la fijación del recubrimiento poroso en la superficie de la película de polímero poroso se lleva a cabo mediante ablación láser. Además, la ablación láser se realiza mediante la focalización de pulsos láser con una duración de 0,5 a 1000 ps en un objetivo que comprende material inorgánico, desprendiendo por lo tanto material inorgánico del objetivo, dirigiendo el material inorgánico desprendido hacia al menos una superficie o parte de la superficie de la película de polímero, y produciendo un recubrimiento poroso en al menos una superficie o parte de la superficie de la película de polímero, el material inorgánico se adhiere a dicha superficie de la película de polímero, donde la porosidad del recubrimiento inorgánico es principalmente completa, lo que permite que un electrolito humedezca la película de polímero, y la porosidad del recubrimiento poroso inorgánico es de entre 20 - 70 porcentaje volumétrico.

60 Breve descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra el principio del procedimiento de recubrimiento con diferentes componentes físicos en un ejemplo de la invención;

65 La Figura 2 muestra una estructura ejemplar de una película de separador recubierta;

La Figura 3 ilustra un ejemplo de un principio conocido como "rollo a rollo" relacionado con el proceso de recubrimiento; y

5 La Figura 4 ilustra el principio de formación de un frente de pulso láser rectilíneo en forma de abanico con un arreglo de aparato de la invención.

Descripción detallada de la invención

10 En el método de la invención se prepara una película separadora compuesta, en la cual se prepara un recubrimiento poroso de un material inorgánico, como óxido de metal o un compuesto de varios óxidos, en una o ambas superficies o parte de la superficie de una película de polímero microporoso (es decir, una membrana de polímero). El recubrimiento puede ser, por lo tanto, tanto un óxido adecuadamente seleccionado como, alternativamente, también puede ser un nitruro o boruro deseado. El recubrimiento se prepara haciendo que el material objetivo se desprenda mediante ablación láser utilizando pulsos láser temporalmente muy cortos dirigidos al material objetivo, formando de esta manera partículas y dirigiendo el material generado a la superficie del material base polimérico. La ablación no necesariamente implica una atomización completa del material, sino que el material que se desprende del material objetivo también puede contener gotas, material desprendido del material objetivo y parcialmente partículas o grupos de partículas generados en el plasma después de la ablación. La forma en que el material se desprende del material objetivo se puede utilizar para controlar la microestructura generada y la distribución de poros del recubrimiento, así como el estrés térmico que se desarrolla en el material base polimérico.

25 Este principio básico se ilustra en la figura principal de la Figura 1, en la cual se muestran a nivel principiado las partes estructurales involucradas en el procedimiento de recubrimiento y las direcciones de movimiento del material. En la Figura 1, la fuente de luz láser 11 funciona como la fuente de energía para el proceso de ablación, aplicando luz láser en forma de pulsos cortos 12 hacia el material objetivo 13. Los pulsos láser 12 provocan en la superficie del material objetivo 13 el desprendimiento local del material del objetivo en forma de partículas u otras partes respectivas mencionadas anteriormente. De esta manera se genera un flujo de material de partículas 14, que se dirige hacia el material 15 a recubrir. La orientación correcta se puede lograr posicionando la dirección del plano de la superficie del material objetivo 13 de manera adecuadamente biselada en relación con la dirección de los pulsos láser entrantes 12, de modo que la dirección de la liberación de energía de movimiento en forma de plasma sea hacia el material 15 a recubrir. La fuente de láser 11 puede ser naturalmente transferida en relación al objetivo 13, o el ángulo de dirección de los haces láser en relación a la superficie del objetivo 13 puede ser variado. Además, se puede colocar un arreglo separado entre la fuente láser 11 y el objetivo 13, con el cual se puede hacer que la parte frontal de los pulsos láser que impactan en el objetivo sea rectilínea. Hay una Figura 4 separada de este arreglo.

35 El flujo de material de plasma y partículas 14 en la Figura 1 puede tener forma de abanico para que se pueda recubrir un área más amplia en la superficie 15 a recubrir utilizando un ángulo de dirección de los pulsos láser; asumiendo que el material a recubrir no se mueve en dirección lateral (visto desde la Figura). En una segunda modalidad, el material a recubrir puede ser movido, y una Figura 3 separada ilustra esta modalidad.

40 Generalmente, tomando como ejemplo la ablación utilizada en la invención, se logra el desprendimiento del material de la superficie objetivo y la formación de partículas, así como la transferencia de material desde el objetivo hacia la película de polímero mediante pulsos láser aplicados al objetivo, en los cuales la duración temporal de un pulso láser individual puede estar entre 0,5 - 1000 ps.

45 En un ejemplo de la invención, se pueden producir pulsos láser a una frecuencia de repetición que se encuentra entre 100 kHz - 100 MHz.

50 El material para la película de polímero utilizado puede ser, por ejemplo, polietileno o polipropileno.

55 El estrés térmico causado por el material desprendido por ablación láser no debe provocar la fusión o daño de la película de polímero ni el cierre de los microporos. El estrés térmico se controla ajustando la ablación que ocurre mediante pulsos láser y otros desprendimientos de material, de manera que el estrés térmico que llega a la película de polímero a través de la transferencia de energía cinética del material objetivo y en parte a través de la energía térmica, no supere el estrés térmico de la temperatura máxima permitida. Comparado con los métodos conocidos de recubrimiento de películas delgadas, y en comparación con los métodos de PVD (Deposición de Vapor Físico) y CVD (Deposición de Vapor Químico), el aumento de temperatura es menor al utilizar la ablación láser.

60 La película formada por el material que se transfiere del material objetivo al material base mediante ablación láser y en forma de partículas debe establecer un vínculo confiable con la película de polímero. Esto se puede lograr mediante suficiente energía cinética de las partículas, lo cual permite suficiente energía para formar una unión entre el recubrimiento inorgánico y la película de polímero.

65 La porosidad del recubrimiento formado debe ser suficiente para permitir la difusión de iones a través del recubrimiento y la película. En la Figura 2 se muestra una vista estructural ejemplar de una película separadora para baterías de litio que funciona como una modalidad de la invención después de haber sido recubierta utilizando el método de la

invención. La película separadora 22 típicamente utilizada en aplicaciones de baterías es de base polimérica y tiene una estructura microporosa 23, como se ha mencionado anteriormente. Los poros 23 de la película de polímero pueden tener tamaños variables. Además, el recubrimiento 21 formado de material inorgánico es de estructura porosa. En las películas separadoras para baterías de litio, la porosidad de las películas de polímero microporoso suele estar entre el 30 - 50 porcentaje volumétrico, y el objetivo es que la porosidad del recubrimiento inorgánico sea al menos del 30 porcentaje volumétrico. Es esencial que la porosidad del material inorgánico sea principalmente completa y esto permite que un electrolito humedezca la película de la mejor manera posible. El material poroso se obtiene mediante la eliminación de material mediante ablación láser y creando circunstancias en las que se establecen nanopartículas típicamente de 10 - 100 nm o grupos de partículas formados por estas como material eliminado. A medida que estas partículas y grupos de partículas se acumulan en la superficie de la película de polímero, forman un recubrimiento poroso. Alternativamente, la separación de material llevada a cabo mediante ablación láser ocurre completamente o parcialmente a través de partículas fundidas o partículas que se desprenden del material objetivo, las cuales forman un recubrimiento de material inorgánico en la superficie de la película de polímero. El mecanismo anterior produce una distribución de partículas más fina, de modo que también la distribución de poros se vuelve más fina. En la práctica, el recubrimiento se genera a menudo con ambos mecanismos, que además se complementa con el plasma generado como resultado de la ablación láser. Al controlar los diferentes mecanismos de separación del material, es posible ajustar la estructura y porosidad del recubrimiento inorgánico.

En un ejemplo de la invención, el grosor de la película delgada a ser producida en la superficie de una película de polímero es de al menos 50 nm. En otro ejemplo, el grosor de la película delgada a producir en la superficie de la película de polímero es como máximo de 4000 nm. El material inorgánico para el recubrimiento o película delgada puede ser óxido de aluminio, óxido de silicio, o consistir en varios materiales cerámicos diferentes.

Como opción de parámetro en una modalidad de la invención, la porosidad de la película de polímero puede estar entre 20 - 70 porcentaje volumétrico. En una modalidad, la porosidad del recubrimiento inorgánico puede estar entre 20 - 70 por ciento volumétrico, y en una segunda modalidad se puede seleccionar el intervalo de parámetros de porosidad en cuestión entre el 30 - 55 por ciento volumétrico. Además del flujo de material que proviene directamente del material objetivo, también es posible utilizar una tecnología en la cual el material que se desprende del material objetivo reacciona con el material gaseoso en la cámara de recubrimiento, formando un recubrimiento en la superficie del material base.

Además de la energía cinética del material que se desprende del material objetivo y de las partículas, con las propiedades del gas utilizado en la cámara de recubrimiento también es posible controlar la formación de partículas del material que ya se ha desprendido. En otras palabras, las propiedades del gas forman un parámetro central del proceso.

En una modalidad, la ablación láser y el recubrimiento ocurren en una cámara de vacío, vacío o gas de fondo, al cual se puede aplicar una presión controlada. Una opción es establecer la presión entre 10^{-8} - 1000 mbar.

Para mejorar la calidad uniforme y la productividad, sería ventajoso producir un flujo de material lo más amplio posible desde el objetivo hasta el material base. En un ejemplo de la invención, esto puede llevarse a cabo desintegrando los pulsos láser mediante espejos giratorios en un frente de pulso láser en el mismo plano. Este arreglo se muestra en la Figura 3. En lugar del objetivo, los pulsos láser 12 de la fuente láser 11 son dirigidos hacia los espejos giratorios 31. Este tipo de estructura de espejo puede ser, por ejemplo, una superficie de espejo hexagonal y giratoria. Los pulsos láser 12 se reflejan desde los espejos giratorios 31 en una formación de pulsos láser en forma de abanico (o distribución de haz láser), y dichos pulsos reflejados se guían hacia una lente telecéntrica 32. Mediante la lente telecéntrica 32, el frente de pulso láser puede alinearse esencialmente como un frente de pulso láser rectilíneo 33 para que los pulsos láser impacten el material objetivo 13 con el mismo ángulo. En el ejemplo de esta figura, el ángulo mencionado es de 90° .

En un ejemplo de aplicación, la película separadora es adecuada para recubrir de manera que el material se desenrolle de un rollo a ser recubierto hasta el ancho deseado en la cámara de recubrimiento. Una figura principal de esta opción de aplicación se ilustra en la Figura 4. El material se dirige al ancho de recubrimiento deseado desde una o varias fuentes de recubrimiento, de modo que el material se desenrolla continuamente del rollo para el recubrimiento, y después de que el material ha pasado por la zona de recubrimiento, se vuelve a ensamblar en el rollo. Este método puede ser llamado principio de rollo a rollo. En otras palabras, la película separadora 42 que se va a recubrir se encuentra originalmente alrededor del rollo 41a. El aparato de ablación con fuentes láser 11 y material objetivo 13 se incluye como se ha descrito anteriormente. Los pulsos láser 12 hacen que el material se desprenda como el flujo de partículas 14 (es decir, en forma de un flujo de material) hacia el material 42 a recubrir, y como resultado de la adhesión se produce la película de polímero recubierta 43. La película de polímero recubierta 43 se permite girar alrededor del segundo rodillo 41b, la dirección de movimiento de la película es de izquierda a derecha en la situación de la Figura 4. Las estructuras de rodillos 41a, 41b pueden ser controladas por motores. La película separadora a ser recubierta puede ser toda el área de la superficie o solo parte de la superficie vista desde la dirección de profundidad en la Figura. Del mismo modo, en la dirección de movimiento de la película se puede seleccionar una parte deseada (longitud) de la película para ser recubierta, o alternativamente, se puede procesar todo el rollo desde el principio hasta el final para que todo el rollo quede recubierto.

En la invención también es posible utilizar varios blancos diferentes con diferentes materiales o, alternativamente, un blanco que consiste en varios materiales susceptibles a la ablación. Una capa de material recubierta inorgánicamente puede consistir, por lo tanto, en dos o varias capas de material, que se preparan utilizando al menos dos materiales objetivo diferentes.

5 En una modalidad de la invención, el recubrimiento puede realizarse en al menos dos etapas, de modo que en el proceso de recubrimiento se forma primero un recubrimiento inorgánico hermético sobre una película de polímero poroso, de manera que el espesor de este recubrimiento sea como máximo de 100 nm. Después de esto, se aplica un recubrimiento adicional ya sea sobre el recubrimiento preparado o en la superficie opuesta de la película de polímero poroso, de manera que la porosidad del recubrimiento adicional sea mayor al 30 %. La proporción de porcentaje de la porosidad de la capa de recubrimiento se refiere a la proporción de volumen vacío (aberturas) del volumen total definido por las superficies de borde del recubrimiento. Alternativamente, el recubrimiento poroso puede hacerse primero y después el mencionado recubrimiento delgado y ajustado, ya sea sobre el recubrimiento poroso o en el lado opuesto de la película de polímero.

15 En una modalidad de la invención, se aplica primero un recubrimiento inorgánico con una porosidad inferior al 30 % sobre la película de polímero poroso, de manera que el espesor del recubrimiento sea como máximo de 100 nm. Después de esto, se aplica un recubrimiento adicional ya sea sobre el recubrimiento preparado o en la superficie opuesta de la película de polímero poroso, de manera que la porosidad del recubrimiento adicional sea mayor al 30 %. Alternativamente, el recubrimiento más poroso puede ser preparado primero y después se puede aplicar el mencionado recubrimiento menos poroso sobre el recubrimiento más poroso o en el lado opuesto de la película de polímero.

20 Según una modalidad de la invención, la porosidad del recubrimiento se elige como 0 % en el método para que el recubrimiento sea hermético, y además en el método el espesor del recubrimiento producido es como máximo de 100 nm.

25 La porosidad puede variar entre diferentes etapas del recubrimiento, y cuando sea necesario, el parámetro de porosidad se puede seleccionar como cero para que la capa en cuestión sea prácticamente no porosa, es decir, una capa de material completamente hermética.

30 Como se ha mencionado anteriormente en muchas ocasiones, la idea innovadora de la invención también incluye el producto fabricado, es decir, la película separadora además del método de fabricación. La película separadora comprende una película de polímero poroso, un recubrimiento poroso de material inorgánico, y en la película separadora se ha llevado a cabo la fijación del recubrimiento poroso en la superficie de la película de polímero poroso mediante ablación láser.

35 El método de la presente invención tiene las siguientes ventajas:

- 40 i. Se puede preparar un recubrimiento de material inorgánico en la superficie de una película de polímero sin dañar la película de polímero porosa.
ii. Se logra una buena adherencia entre el recubrimiento inorgánico y la película de polímero.
iii. Se logra un recubrimiento uniforme en cuanto a espesor y porosidad.
45 iv. La buena calidad del recubrimiento permite la fabricación de un recubrimiento inorgánico más delgado, lo que aumenta la densidad de energía de la batería y facilita la penetración de los iones en la película separadora.
v. La cantidad y distribución de porosidad se puede adaptar ajustando los parámetros del proceso.
vi. Se logra una buena productividad haciendo uso del llamado principio de rollo a rollo y láseres eficientes.

50 En la invención es posible combinar características individuales de la invención mencionadas anteriormente y en las reivindicaciones dependientes para formar nuevas combinaciones, en las cuales es posible incluir dos o varias características individuales en la misma modalidad.

55 La presente invención no se limita únicamente a los ejemplos mostrados, sino que muchas variaciones son posibles dentro del alcance definido por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para recubrir una película de polímero porosa (15, 22, 42) para su uso como película separadora en baterías de Li con un recubrimiento poroso (21), caracterizado porque el método comprende los siguientes pasos:
- se aplican pulsos láser (12) con una duración de 0,5 - 1000 ps a un objetivo (13),
 - el material inorgánico (14) se desprende del objetivo (13) mediante ablación láser,
 - el material inorgánico desprendido (14) se dirige hacia al menos una superficie o parte de la superficie (15, 22, 42) de la película de polímero,
 - se produce un recubrimiento poroso (21) en al menos una superficie o parte de la superficie (15, 22, 42) de la película de polímero, el material inorgánico (14) se adhiere a dicha superficie de la película de polímero,
 - la porosidad del recubrimiento inorgánico (21) es principalmente completa, lo que permite que un electrolito humedezca la película de polímero (15, 22, 42), y
 - la porosidad del recubrimiento poroso inorgánico (21) está entre 20 - 70 porcentaje volumétrico.
- 20 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el recubrimiento poroso (21) a aplicar en la superficie de la película de polímero (15, 22, 42) es una película delgada y su grosor es de al menos 50 nm.
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el material inorgánico utilizado en el recubrimiento es óxido, nitruro o boruro.
- 25 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 - 3, caracterizado porque el material de la película de polímero (15, 22, 42) es polietileno o polipropileno.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 - 4, caracterizado porque la porosidad de la película de polímero (15, 22, 42) está entre 20 - 70 por ciento volumétrico.
- 30 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 - 5, caracterizado porque en el método de recubrimiento, la película de polímero (15, 22, 42) se desplaza desde un primer rodillo (41a) hasta un segundo rodillo (41b), y el flujo de material (14) a desprenderse del objetivo (13) mediante pulsos láser (12) se guía simultáneamente hacia al menos una superficie o parte de la superficie (15, 22, 42) de la película de polímero, formando por lo tanto un recubrimiento que comprende material inorgánico.
- 35 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 - 6, caracterizado porque los pulsos láser (12) se guían hacia espejos giratorios (31), en los cuales se forma una distribución de haz láser en forma de abanico, que se dirige hacia una lente telecéntrica (32), la lente se utiliza para formar un frente esencialmente rectilíneo (33) de pulsos láser, que se dirige posteriormente hacia el objetivo (13) para desprender el material.
- 40 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 - 7, caracterizado porque la ablación láser y el recubrimiento ocurren en una cámara de vacío, gas de vacío o de fondo y a una presión controlada de 10^{-8} - 1000 mbar.
- 45 9. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el material inorgánico (14) es óxido de aluminio, óxido de silicio o consiste en varios materiales cerámicos diferentes.
- 50 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 - 9, caracterizado porque el recubrimiento poroso (21) consiste en dos o varias capas de material, que se preparan utilizando al menos dos materiales objetivo diferentes (13).
- 55 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 - 10, caracterizado porque en el proceso de recubrimiento se prepara primero un recubrimiento inorgánico hermético sobre la película de polímero porosa (15, 22, 42) de manera que el grosor del recubrimiento inorgánico hermético sea como máximo de 100 nm, después de lo cual se realiza un recubrimiento adicional ya sea sobre el recubrimiento inorgánico hermético preparado o en el lado opuesto de la película de polímero porosa (15, 22, 42) según el método de la reivindicación 1 de manera que la porosidad del recubrimiento adicional sea mayor al 30 %.
- 60 12. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 - 10, caracterizado porque en el proceso de recubrimiento se prepara primero un recubrimiento inorgánico (21) con una porosidad inferior al 30 % sobre la película de polímero porosa (15, 22, 42) según el método de la reivindicación 1, de manera que el grosor del recubrimiento inorgánico (21) sea como máximo de 100 nm, después de lo cual se realiza un recubrimiento adicional ya sea sobre el recubrimiento inorgánico preparado (21) o en el lado opuesto de la película de polímero porosa (15, 22, 42) según el método de la reivindicación 1, de manera que la porosidad del recubrimiento adicional sea mayor al 30 %.
- 65

13. Película separadora (21, 22, 43) para su uso en baterías de Li, en donde la película separadora comprende

- una película de polímero porosa (15, 22, 42),
- un recubrimiento poroso (21) de material inorgánico, y en el cual
- 5 - la fijación del recubrimiento poroso (21) en la superficie de la película de polímero porosa (15, 22, 42) se lleva a cabo mediante ablación láser, caracterizado porque la ablación láser se realiza mediante la focalización de pulsos láser (12) con una duración de 0,5 - 1000 ps en un objetivo (13) que comprende material inorgánico, desprendiendo por lo tanto material inorgánico (14) del objetivo (13), dirigiendo el material inorgánico desprendido (14) hacia al menos una superficie o parte de la superficie (15, 22, 42) de la película de polímero, y produciendo un recubrimiento poroso (21) en al menos una superficie o parte de la superficie (15, 22, 42) de la película de polímero, el material inorgánico (14) se fija a dicha superficie de la película de polímero, en donde
- 10 - la porosidad del recubrimiento inorgánico (21) es principalmente completa, lo que permite que un electrolito humedezca la película de polímero (15, 22, 42), y
- 15 - la porosidad del recubrimiento poroso inorgánico (21) está entre 20 - 70 porcentaje volumétrico.

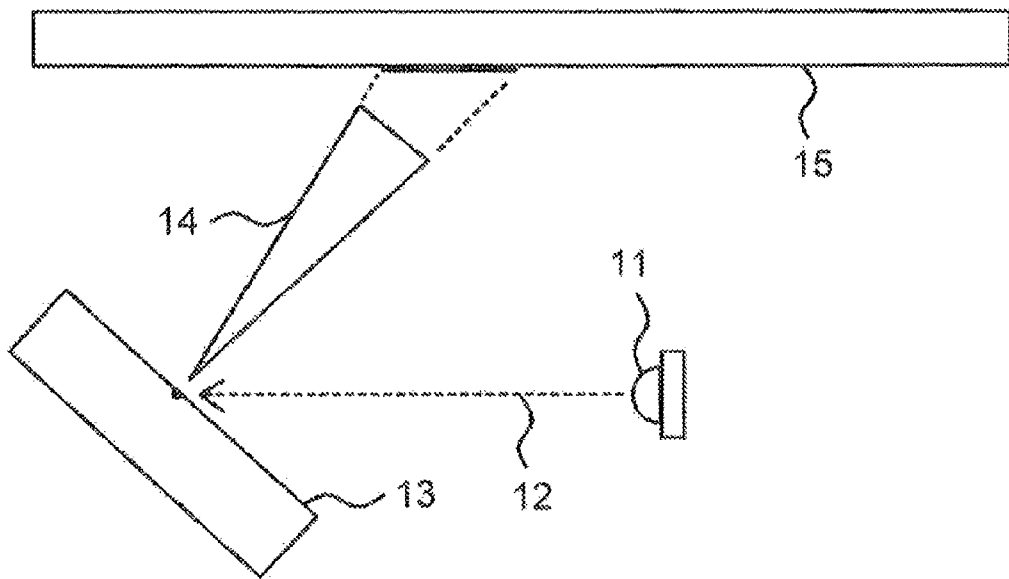


Figura 1

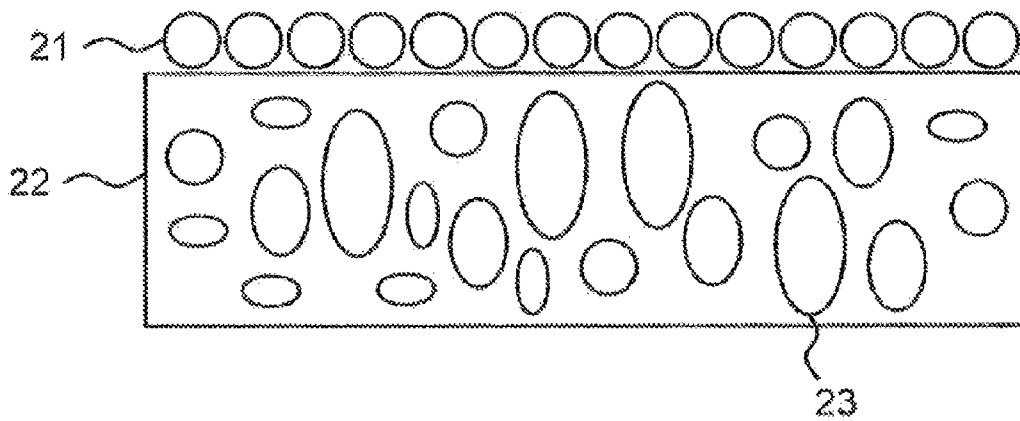


Figura 2

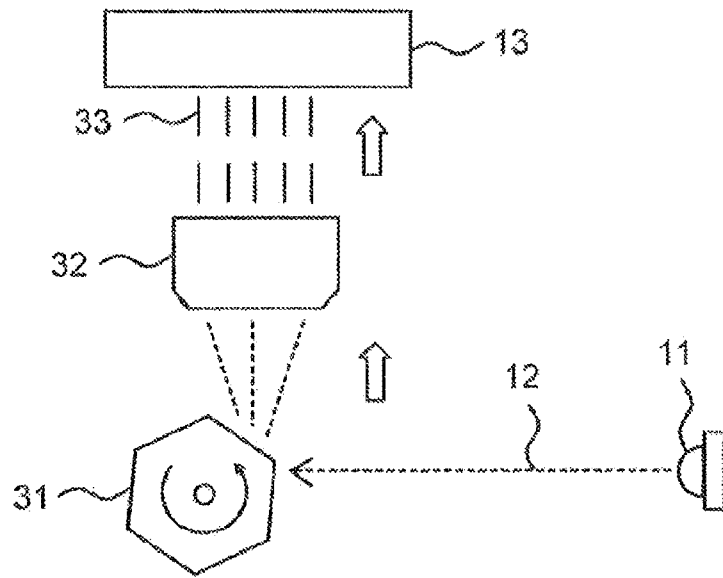


Figura 3

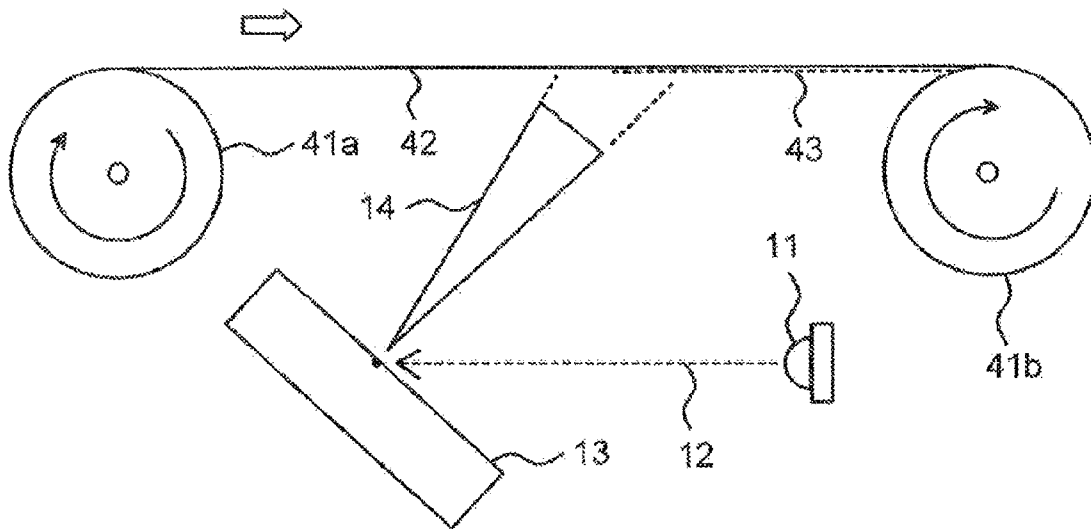


Figura 4