



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0809722-4 B1



(22) Data do Depósito: 22/04/2008

(45) Data de Concessão: 25/06/2019

(54) Título: DISPOSITIVO ELETROQUÍMICO

(51) Int.Cl.: H01M 2/14.

(30) Prioridade Unionista: 24/04/2007 KR 10-2007-0040010.

(73) Titular(es): LG CHEM, LTD.

(72) Inventor(es): KIM, JONG -HUN; JANG, HYUN-MIN; HONG, JANG-HYUK; SOHN, JOON-YONG; LEE, SANG-YOUNG.

(86) Pedido PCT: PCT KR2008002252 de 22/04/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/130175 de 05/03/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 23/10/2009

(57) Resumo: DISPOSITIVO ELETROQUÍMICO Um dispositivo eletroquímico inclui uma pluralidade de células unitárias, cada uma possuindo um primeiro separador, um cátodo e um ânodo posicionados em ambos os lados do primeiro separador, e um segundo separador único contínuo interposto entre células unitárias adjacentes em correspondência entre si em um padrão laminado e disposto para circundar cada célula unitária. O primeiro separador inclui um substrato poroso resistente ao calor que possui um ponto de fusão de 200°C ou maior e uma primeira camada de revestimento porosa formada em pelo menos uma superfície do substrato poroso resistente ao calor e fabricado de uma mistura de uma pluralidade de partículas inorgânicas e um polímero ligante. O segundo separador inclui um substrato poroso de poliolefina e uma segunda camada de revestimento porosa formada em pelo menos uma superfície do substrato poroso de poliolefina e produzido de mistura de uma pluralidade de partículas inorgânicas e um polímero ligante.

"DISPOSITIVO ELETROQUÍMICO"

Campo Técnico

A presente invenção está relacionada a um dispositivo eletroquímico, tal como uma bateria secundária de lítio e mais especificamente a um dispositivo eletroquímico que possui tipos diferentes de separadores.

Técnica Anterior

Recentemente, tem havido um interesse crescente em tecnologia de armazenamento de energia. Baterias têm sido extensamente usadas como fontes de energia nos campos de telefones celulares, filmadoras, computadores portáteis, PCs e carros elétricos, resultando em intensa pesquisa e desenvolvimento nas mesmas. Dentro desse contexto, dispositivos eletroquímicos são um dos assuntos de grande interesse. Especificamente, o desenvolvimento de baterias secundárias recarregáveis tem sido o foco de atenção.

Dentre as baterias secundárias atualmente usadas, as baterias secundárias de lítio desenvolvidas no início dos anos 90 têm uma tensão de acionamento mais alta e uma densidade de energia muito mais alta do que aquelas de baterias convencionais que usam uma solução de eletrólito aquosa, tais como: baterias de Ni-MH, baterias de Ni-Cd e baterias de H_2SO_4 -Pb. Por essas razões, as baterias secundárias de lítio têm sido usadas vantajosamente. Porém, tal bateria secundária de lítio apresenta desvantagens no sentido de que eletrólitos orgânicos nela usados podem causar problemas relacionados à segurança que resultam em ignição e explosão das baterias e esses processos para fabricar tal bateria são complicados. Recentemente, baterias de polímero de íon-lítio têm sido consideradas como uma das baterias da próxima geração, uma vez que as desvantagens mencionadas das baterias iônicas de lítio foram solucionadas. Porém, as baterias de polímero de íon-lítio têm uma capacidade de bateria relativamente mais baixa que aquelas baterias iônicas de lítio e uma capacidade de descarga insuficiente em baixa temperatura; assim é necessários que essas desvantagens das baterias de polímero de íon-lítio sejam solucionadas urgentemente.

Tais dispositivos eletroquímicos foram produzidos por muitas empresas e a estabilidade da bateria tem fases diferentes nos dispositivos eletroquímicos. Consequentemente, é importante avaliar e assegurar a estabilidade das baterias de polímero de íon-lítio. Em primeiro lugar, deve ser considerado que erros no manuseio dos dispositivos eletroquímicos não deveriam causar dano aos usuários. Para este propósito, a Safety Regulation regula de forma severa a ignição e a explosão nos dispositivos eletroquímicos. Quanto às características de estabilidade do dispositivo eletroquímico, superaquecimento do dispositivo eletroquímico pode causar fuga térmica e uma explosão pode acontecer quando um separador é puncionado. Em particular, um substrato poroso de poliolefina geralmente usado como um separador de um dispositivo eletroquímico mostra comportamento de encolhimento térmico extremo em uma temperatura de 100°C ou maior devido às características de seu material e seu processo de fabricação, tal como um alongamento, desse modo pode acontecer um curto circuito elétrico entre cátodo e ânodo.

Para resolver os mencionados problemas relacionados à segurança do dispositivo eletroquímico, os Pedidos de Patente Publicados Nos. 10-2006-72065 e 10-2007-231 descrevem um separador que possui uma camada de revestimento porosa formada por recobrimento de pelo menos uma superfície de um substrato poroso que possui muitos poros com uma mistura de partículas inorgânicas e um polímero ligante. No separador acima, as partículas inorgânicas na camada de revestimento porosa formada no substrato poroso atuam como um tipo de espaçador que mantém uma forma física da camada de revestimento porosa; assim as partículas inorgânicas restringem o encolhimento térmico do substrato poroso quando o dispositivo eletroquímico é superaquecido, resolvendo o problema de curto-circuito elétrico entre o cátodo e o ânodo. Ademais, existem volumes intersticiais entre as partículas inorgânicas, formando assim poros finos.

Como mencionado acima, a camada de revestimento poroso formada nos substratos porosos contribui para a melhoria de segurança. Em outras palavras, no caso de um aumento rápido de temperatura devido à sobrecarga excessiva, o substrato poroso de

poliolefina (geralmente com um ponto de fusão na faixa de 100 a 160°C) tendo camada de revestimento poroso, contribui para a segurança de uma bateria, desde que os poros sejam fechados com antecedência. Porém, se a temperatura da bateria aumenta mais, o substrato poroso de poliolefina pode ser completamente derretido, o que pode causar explosão ou ignição da bateria. Ademais, apesar do substrato poroso ser fabricado de um material resistente ao calor com um ponto de fusão mais alto do que o substrato de poliolefina, em excessiva sobrecarga, a temperatura pode aumentar rapidamente de modo a derreter o substrato resistente ao calor completamente, o que pode causar explosão ou ignição da bateria.

Por outro lado, o Pedido de Patente Publicado No. 10-2005-66652 descreve uma estrutura de uma bateria secundária de lítio que possui tipos diferentes de separadores. Nesse documento, uma bateria secundária de íon de lítio é um dispositivo eletroquímico, que inclui uma pluralidade de células unitárias, cada uma tendo um primeiro separador, um cátodo e um ânodo posicionados em ambos os lados do primeiro separador; e um segundo separador único contínuo interposto entre células unitárias adjacentes em correspondência entre si em um padrão laminado e disposto para circundar cada célula unitária (unit cell). Aqui, os primeiro e segundo separadores adotam substratos porosos fabricados de materiais com pontos de fusão diferentes. De acordo com essa técnica, apesar do primeiro separador ter um ponto de fusão mais baixo está termicamente reduzido, o segundo separador com um ponto de fusão mais alto dificilmente fica termicamente reduzido, assim evitando um curto-circuito interno. Porém, a bateria secundária de lítio mencionada não pode evitar um curto-circuito que acontece em uma célula unitária devido ao encolhimento térmico do primeiro separador. Ademais, no caso da temperatura aumentar tanto para causar encolhimento térmico do segundo separador de acordo com excessiva sobrecarga, a bateria pode explodir ou entrar em ignição.

Descrição da Invenção

35 Problema Técnico

A presente invenção é projetada para resolver os problemas da técnica anterior; assim seu objeto é prover um dispositivo eletroquímico que possui tipos diferentes de separadores, que podem em primeiro lugar resolver um problema de curto-circuito entre um cátodo e um ânodo, restringindo o encolhimento térmico de um substrato poroso dos separadores, e evita um contato entre o cátodo e o ânodo e, em segundo lugar, evita explosão ou ignição do dispositivo eletroquímico ao reduzir uma taxa de aumento de temperatura, mesmo quando um aumento rápido de temperatura ocorrer devido à sobrecarga excessiva.

Solução Técnica

Para realizar o primeiro objeto, a presente invenção provê um dispositivo eletroquímico, incluindo uma pluralidade de células unitárias, cada uma possuindo um primeiro separador, um cátodo e um ânodo posicionados em ambos os lados do primeiro separador; e um segundo separador único contínuo interposto entre células unitárias adjacentes em correspondência entre si, em um padrão laminado e disposto para circundar cada célula unitária, em que o primeiro separador inclui um substrato poroso resistente ao calor que possui um ponto de fusão de 200°C ou maior e uma primeira camada de revestimento porosa formada em pelo menos uma superfície do substrato poroso resistente ao calor e produto de uma mistura de uma pluralidade de partículas inorgânicas e um polímero ligante, e em que o segundo separador inclui um substrato poroso de poliolefina e uma segunda camada de revestimento porosa formada em pelo menos uma superfície do substrato poroso de poliolefina e fabricado de uma mistura de uma pluralidade de partículas inorgânicas e um polímero ligante.

O dispositivo eletroquímico da presente invenção usa o primeiro e o segundo separadores que apresentam tipos diferentes de camadas de revestimento porosas, assim pode restringir o encolhimento térmico dos substratos porosos dos separadores, mesmo em superaquecimento do eletroquímico, e também resolver um problema de curto-circuito entre um cátodo e um ânodo, ao evitar um contato entre o cátodo e o ânodo. Adicionalmente, mesmo quando ocorre um rápido aumento de temperatura devido a uma sobrecarga excessiva, os poros do substrato poroso de poliolefina

do segundo separador são fechados para interceptar uma corrente elétrica, de modo que uma taxa de aumento de temperatura seja reduzida, o que assegura estabilidade térmica do segundo separador, evitando, assim, a ignição ou a explosão do dispositivo eletroquímico.

No dispositivo eletroquímico, de acordo com a presente invenção, o substrato poroso resistente ao calor pode ser formado usando qualquer material ou uma mistura de pelo menos dois materiais selecionados dentre o grupo que consiste preferivelmente em poliéster, poliacetato, poliamida, policarbonato, poliimido, poli(éter éter cetona), poli(éter sulfona), poli(sulfeto de fenileno), polietileno de naftaleno e poli(óxido de fenileno), e o substrato poroso de poliolefina apresentam um ponto de fusão que varia de 130 a 160°C.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Estas e outras características, aspectos, e vantagens de modalidades preferidas da presente invenção serão descritas mais detalhadamente a seguir, com os desenhos anexos. Nos desenhos:

A Figura 1 é uma vista seccional esquemática que mostra uma montagem de eletrodo, de acordo com uma modalidade da presente invenção;

A Figura 2 é uma vista seccional esquemática que mostra uma montagem de eletrodo, de acordo com outra modalidade da presente invenção;

A Figura 3 é uma vista seccional esquemática que mostra uma montagem de eletrodo, de acordo com ainda outra modalidade da presente invenção;

A Figura 4 é um diagrama esquemático que mostra um primeiro separador usado para uma montagem de eletrodo da presente invenção; e

A Figura 5 é um diagrama esquemático que mostra um segundo separador usado para uma montagem de eletrodo da presente invenção.

MELHOR MODO DE REALIZAR A INVENÇÃO

Em seguida, serão descritas modalidades preferidas da presente invenção fazendo referência em detalhes aos desenhos anexos. Antes da descrição, deve ser entendido que os termos usados no Relatório Descritivo e reivindicações anexas não
5 devem ser interpretados como limitativos aos significados gerais e de dicionário, mas interpretados com base nos significados e conceitos que correspondem aos aspectos técnicos da presente invenção com base no princípio de que ao inventor é permitido definir termos apropriados para a melhor explicação.

10 Um dispositivo eletroquímico de acordo com a presente invenção inclui uma pluralidade de células unitárias, cada uma possuindo um primeiro separador, um cátodo e um ânodo posicionados em ambos os lados do primeiro separador; e um segundo separador único contínuo interposto entre células unitárias
15 adjacentes em correspondência entre si em um padrão laminado e disposto para circundar cada célula unitária, em que o primeiro separador inclui um substrato poroso resistente ao calor que possui um ponto de fusão de 200°C ou maior e uma primeira camada de revestimento porosa formada em pelo menos uma superfície do
20 substrato poroso resistente ao calor e fabricado de uma mistura de uma pluralidade de partículas inorgânicas e um polímero ligante, e em que o segundo separador inclui um substrato poroso de poliolefina e uma segunda camada de revestimento porosa formada em pelo menos uma superfície do substrato poroso de poliolefina e
25 produzido a partir de uma mistura de uma pluralidade de partículas inorgânicas e um polímero ligante.

As Figuras 1 a 3 são vistas seccionais esquemáticas que mostram montagens de eletrodo preferenciais providas ao dispositivo eletroquímico da presente invenção. Nos
30 desenhos, os mesmos números de referência indicam o mesmo componente.

Fazendo referência às Figuras 1 a 3, uma montagem de eletrodo 10, 20 e 30 inclui uma pluralidade de células unitárias 7a, 7b, 7c1 e 7c2, cada uma tendo um primeiro separador
35 3a, 3b e 3c e um ânodo 1a, 1b e 1c e um cátodo 5a, 5b e 5c posicionados em ambos os lados do primeiro separador 3a, 3b e 3c. O cátodo 5a, 5b e 5c é configurado de modo que as camadas de

material ativo de catodo sejam formadas em ambas as superfícies de um coletor de corrente de cátodo, e o ânodo 1a, 1b, e 1c é configurado de modo que as camadas de material ativo de ânodo sejam formadas em ambas as superfícies de um coletor de corrente de ânodo. Como mostrado nas Figuras 1 a 3, a célula unitária pode ser configurada com várias estruturas tal como uma célula completa 7a e 7b, na qual um cátodo 5a e 5b e um ânodo 1a e 1b são posicionados em ambos os lados de um primeiro separador 3a e 3b, ou uma bi-célula 7c1 e 7c2, na qual os primeiros separadores 3c são posicionados respectivamente em ambas as superfícies de um cátodo 5c ou um ânodo 1c, e um ânodo 1c ou um cátodo 5c é posicionado respectivamente em cada primeiro separador 3c.

Na montagem de eletrodo 10, 20 e 30, cada célula unitária 7a, 7b, 7c1 e 7c2 está presente em um padrão laminado. Neste momento, entre as células unitárias 7a, 7b, 7c1 e 7c2 adjacentes entre si, um segundo separador único contínuo 9a, 9b e 9c disposto para circundar cada célula unitária 7a, 7b, 7c1 e 7c2 são interpostos em vários padrões, tal como mostrado nas Figuras 1 a 3, tendo assim um papel de separador entre as células unitárias 7a, 7b, 7c1 e 7c2.

O primeiro separador 3a, 3b e 3c e o segundo separador 9a, 9b e 9c das Figuras 1 a 3 são todos configurados, de modo que uma camada de revestimento porosa seja formada em pelo menos uma superfície de um substrato poroso, mas os tipos de substratos porosos são diferentes entre si. Isto é, como mostrado na Figura 4, um primeiro separador 40 inclui um substrato poroso resistente ao calor 41a que possui um ponto de fusão de 200°C ou maior e uma primeira camada de revestimento poroso formada, em pelo menos uma superfície do substrato poroso resistente ao calor 41a e produzido de uma mistura de uma pluralidade de partículas inorgânicas 43a e um polímero ligante 45a. Adicionalmente, como mostrado na Figura 5, um segundo separador 50 inclui um substrato poroso de poliolefina 41b e uma segunda camada de revestimento poroso formada em pelo menos uma superfície do substrato poroso de poliolefina 41b e fabricado de uma mistura de uma pluralidade de partículas inorgânicas 43b e um polímero ligante 45b.

As partículas inorgânicas nas camadas de revestimento porosas formadas em uma ou ambas as superfícies dos primeiro e segundo separadores agem como um tipo de espaçador que permite manter uma forma física da camada de revestimento porosa, de modo a restringir o encolhimento térmico do substrato poroso quando o dispositivo eletroquímico é superaquecido e também evitando um contato entre o cátodo e o ânodo, mesmo quando o substrato poroso é derretido. Consequentemente, o primeiro e o segundo separadores que com uma camada de revestimento porosa contribuem para melhorar a segurança do dispositivo eletroquímico.

Ademais, no caso em que ocorra um aumento rápido de temperatura no dispositivo eletroquímico devido à excessiva sobrecarga, poros no substrato poroso de poliolefina do segundo separador são fechados primeiramente para interceptar uma corrente elétrica originalmente. Assim, apesar do substrato poroso de poliolefina ficar completamente derretido devido a uma temperatura alta, é possível reduzir a taxa de aumento de temperatura. Como mencionado acima, se a taxa de aumento de temperatura for reduzida por meio do segundo separador, o substrato poroso do primeiro separador, que é fabricado de um substrato poroso resistente ao calor com um ponto de fusão muito mais alto (200°C ou maior) do que do segundo separador com substrato poroso de poliolefina, pode suportar uma temperatura mais alta até certo ponto. Adicionalmente, a camada de revestimento porosa formada no primeiro separador melhora também a segurança, assim é possível evitar a ignição ou explosão do dispositivo eletroquímico.

No dispositivo eletroquímico da presente invenção, o substrato poroso resistente ao calor pode adotar qualquer tipo de material que possui um ponto de fusão de 200°C ou maior e pode ser utilizado como um separador de um dispositivo eletroquímico. Por exemplo, o substrato poroso resistente ao calor pode ser formado usando um material ou uma mistura de pelo menos dois materiais selecionados a partir do grupo que consiste em poliéster, poliacetato, poliamida, policarbonato, poliimido, poli(éter éter cetona), poli(éter sulfona), poli(sulfeto de fenileno), polietileno de naftaleno e poli(óxido de fenileno). O substrato poroso resistente ao calor acima pode ter qualquer

espessura, tamanho de poro e porosidade, não limitações. Porém, o substrato poroso resistente ao calor apresenta preferivelmente uma espessura que varia de 1 a 100µm (mais preferivelmente de 5 a 50µm), um tamanho de poro que varia de 0,01 a 50µm (mais preferivelmente de 0,1 a 20µm), e uma porosidade que varia de 5 a 95%.

O substrato poroso de poliolefina pode adotar qualquer tipo de substrato poroso de poliolefina geralmente usado para um dispositivo eletroquímico, especificamente para uma bateria secundária de lítio, que pode ser um tecido não-tecido ou uma membrana formada usando polietileno, tal como HDPE (polietileno de alta densidade), LLDPE (polietileno de baixa densidade linear), LDPE (polietileno de baixa densidade) e UHMWPE (polietileno de peso molecular ultra alto), polipropileno, ou seus derivados, tendo preferivelmente um ponto de fusão que varia de 130 a 160°C. O substrato poroso de poliolefina acima pode ter qualquer espessura, tamanho de poro e porosidade, sem limitações. Porém, o substrato poroso de poliolefina apresenta preferivelmente uma espessura que varia de 1 a 100µm (mais preferivelmente de 2 a 30µm), um tamanho de poro que varia de 0,1 a 50µm, e uma porosidade que varia de 10 a 95%.

No dispositivo eletroquímico, de acordo com a presente invenção, a partícula inorgânica usada para formar a primeira e a segunda camadas de revestimento porosas pode adotar qualquer partícula inorgânica geralmente usada na técnica, isto é uma partícula inorgânica que não causa reação de oxidação ou redução em uma faixa de tensão de operação (por exemplo, 0 a 5V com base em Li/Li+) de um dispositivo eletroquímico. Em particular, no caso em que for usada uma partícula inorgânica com capacidade de transferência de íon, é possível aumentar o desempenho do dispositivo eletroquímico ao aumentar a condutividade de íon. Ademais, no caso em que for usada uma partícula inorgânica com uma constante dielétrica alta, isto contribui para o aumento de dissociação de sal de eletrólito, por exemplo sal de lítio, no eletrólito líquido, melhorando assim a condutividade de íon do eletrólito.

Devido às razões anteriores, é preferido que as partículas inorgânicas possam incluir partículas inorgânicas que tenham uma constante dielétrica de 5 ou maior, preferivelmente 10 ou acima, partículas inorgânicas que apresentam capacidade de transferência de íon-lítio, ou suas misturas. A partícula inorgânica possui uma constante dielétrica de 5 ou maior pode ser, por exemplo, BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), háfnio (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC e TiO_2 , e suas misturas, sem limitações.

Em particular, as partículas inorgânicas, tais como: BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) e háfnio (HfO_2) mostram uma constante dielétrica alta de 100 ou maior e tem piezeletricidade uma vez que são geradas cargas para fazer uma diferença de potencial entre ambas as superfícies quando uma determinada pressão é aplicada nas mesmas para estendê-las ou encolhê-las, assim as partículas inorgânicas acima podem evitar a geração de um curto circuito interno de ambos os eletrodos causada por um impacto externo e assim pode melhorar adicionalmente a segurança do dispositivo eletroquímico. Ademais, no caso em que as partículas inorgânicas que têm uma constante dielétrica alta estejam misturadas com as partículas inorgânicas que apresentam capacidade de transferência de íon de lítio, o seu efeito sinérgico pode ser duplicado.

Na presente invenção, a partícula inorgânica que possui capacidade de transferência de íon de lítio significa uma partícula inorgânica que contém átomo de lítio e tem uma função de mover um íon de lítio sem armazenar o lítio. A partícula inorgânica que possui capacidade de transferência de íon de lítio pode transferir e mover íons de lítio devido a um tipo de falha que existe na estrutura de partícula, assim é possível melhorar a condutividade de íon de lítio na bateria e também melhorar o desempenho da bateria. A partícula inorgânica que possui capacidade de transferência de íon de lítio pode ser fosfato de lítio (Li_3PO_4), fosfato de titânio de lítio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), fosfato de titânio de alumínio de lítio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), vidro tipo

$(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$) tal como
 $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$, titanato de lantânio de lítio
 $(\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), tiofosfato de germânio e lítio
 $(\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$) tal como
 5 $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$, nitretos de lítio $(\text{Li}_x\text{N}_y$, $0 < x < 4$, $0 < y < 2$) tal
 como Li_3N , vidro tipo SiS_2 $(\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$,
 $0 < z < 4$) tal como $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, e vidro tipo P_2S_5 $(\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$,
 $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$), tal como: $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, sem
 limitações.

10 No dispositivo eletroquímico, de acordo com a
 presente invenção, o tamanho de partículas inorgânicas na camada
 de revestimento porosa respectivamente formada no primeiro e no
 segundo separadores não é limitado especialmente, mas varia
 preferivelmente de 0,001 a 10 μm , de modo a formar uma camada de
 15 revestimento com uma espessura uniforme e assegurar porosidade
 adequada. Se o tamanho de partícula for menor que 0,001 μm , uma
 propriedade de dispersão de partículas inorgânicas pode ser
 deteriorada. Se o tamanho de partícula exceder 10 μm , a espessura
 da camada de revestimento porosa é aumentada, o que pode
 20 deteriorar as propriedades mecânicas. Também, um tamanho de poro
 excessivamente grande pode aumentar a possibilidade de curto-
 circuito interno, enquanto uma bateria é carregada ou
 descarregada.

A relação das partículas inorgânicas para o
 25 polímero ligante na camada de revestimento porosa respectivamente
 formada nos primeiro e segundo separadores varia preferivelmente
 de 50:50 a 99:1, mais preferivelmente de 70:30 a 95:5. Se a
 relação das partículas inorgânicas para o polímero ligante for
 menor que 50:50, o teor de polímero é tão grande que a
 30 estabilidade térmica do separador pode não ser muito melhorada.
 Ademais, o tamanho de poro e a porosidade podem ser reduzidos
 devido à redução de volume intersticial formado entre as
 partículas inorgânicas, causando assim deterioração do desempenho
 de uma bateria final. Se o teor de partículas inorgânicas exceder
 35 99 partes em peso, a resistência ao descascamento da camada de
 revestimento porosa pode ser debilitada, uma vez que o teor de
 polímero ligante é muito pequeno. A espessura da camada de

revestimento porosa composta das partículas inorgânicas e o polímero ligante não é limitada especialmente, mas está preferivelmente na faixa de 0,01 a 20 μ m. Também, o tamanho de poro e a porosidade não são limitados especialmente, mas o tamanho de poro varia preferivelmente de 0,001 a 10 μ m e a porosidade varia preferivelmente de 10 a 90%. O tamanho de poro e a porosidade são principalmente dependentes do tamanho de partículas inorgânicas. Por exemplo, no caso de partículas inorgânicas que têm um diâmetro de 1 μ m ou menor, o poro formado também é aproximadamente de 1 μ m ou menor. Os poros, como mencionado acima, são preenchidos com eletrólito injetado posteriormente, e o eletrólito de preenchimento tem um papel de transferir íons. No caso do tamanho de poro e a porosidade serem respectivamente menores que 0,001 μ m e 10%, a camada de revestimento porosa pode agir como uma camada de resistência. No caso do tamanho de poro e a porosidade serem respectivamente maiores que 10 μ m e 90%, propriedades mecânicas podem ser deterioradas.

No separador, de acordo com a presente invenção, o polímero ligante usado para formar a camada de revestimento porosa pode adotar qualquer polímero geralmente usado para formar uma camada de revestimento porosa na técnica. Em particular, um polímero que possui uma temperatura de transição de vidro (T_g) variando de -200 a 200°C é preferido, uma vez que este polímero pode melhorar propriedades mecânicas, tais como: flexibilidade e elasticidade da camada de revestimento porosa finalmente formada. Este polímero ligante desempenha suficientemente um papel de ligante para conectar e estabilizar partículas inorgânicas, contribuindo assim para evitar a deterioração de propriedades mecânicas do separador que possui a camada de revestimento porosa.

Ademais, a capacidade de transferência de íon não é essencial ao polímero ligante, mas um polímero que possui capacidade de transferência de íon pode melhorar adicionalmente o desempenho de um dispositivo eletroquímico. Assim, o polímero ligante tem preferivelmente constante dielétrica tão alta quanto possível. Na realidade, um parâmetro de solubilidade de sal em um eletrólito depende de uma constante dielétrica de um solvente de eletrólito, assim um polímero com uma constante dielétrica mais

alta pode melhorar adicionalmente o grau de dissociação. Um tal polímero ligante apresenta preferivelmente uma constante dielétrica que varia de 1,0 a 100 (uma frequência de medida é 1 kHz), particularmente 10 ou maior.

5 Além das funções acima, o polímero ligante pode exibir um alto grau de inchamento para eletrólito uma vez gelifica (gelates) quando está sendo inchado em um eletrólito líquido. Consequentemente, um polímero que possui um parâmetro de solubilidade que varia de 15 a 45 $\text{Mpa}^{1/2}$ é preferido, e o parâmetro
10 de solubilidade mais indicado varia de 15 a 25 $\text{Mpa}^{1/2}$ e 30 a 45 $\text{Mpa}^{1/2}$. Assim, o polímero de hidrófilo que possui muitos grupos polares é preferido em lugar de polímero hidrofóbico, tal como: poliolefina. Se o parâmetro de solubilidade for menor que 15 $\text{Mpa}^{1/2}$ ou maior que 45 $\text{Mpa}^{1/2}$, o polímero pode não inchar facilmente em um
15 eletrólito líquido comum para baterias.

Tal polímero pode ser poli(fluoreto de vinilideno)-co-hexafluoropropeno, poli(fluoreto de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metila), poliacrilonitrila, poli(pirrolidona de vinila), poli(acetato de vinila), polietileno-
20 co-acetato de vinila, poli(óxido de etileno), acetato de celulose, butirato de acetato de celulose, propionato de acetato de celulose, pululan cianoetila, poli(álcool de vinila) cianoetila, celulose cianoetila, sucrose cianoetila, pululan, e carboximetilcelulose e assim por diante.

25 No separador da presente invenção, outros aditivos podem ser incluídos adicionalmente como componentes da camada de revestimento porosa, além das partículas ativas de eletrólito, as partículas inorgânicas e o polímero ligante.

O separador que possui uma camada de revestimento
30 porosa com partículas ativas de eletrodo de acordo com a presente invenção pode ser fabricado de um modo comum, e um exemplo preferencial é explicado abaixo, mas a presente invenção não está a ele limitada.

Em primeiro lugar, uma solução de polímero
35 ligante é fabricada de modo a dissolver um polímero ligante em um solvente.

Subseqüentemente, partículas inorgânicas são acrescentadas à solução de polímero ligante e são dispersas no mesmo. O solvente apresenta preferivelmente um parâmetro de solubilidade semelhante àquele do polímero ligante usado e um
5 baixo ponto de ebulição. Será útil uma mistura uniforme e de fácil remoção do solvente posteriormente. Um exemplo não limitativo de solvente utilizável inclui acetona, tetraidrofurano, cloreto de metileno, clorofórmio, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona (NMP), cicloexano, água e suas misturas. Prefere-se que as
10 partículas inorgânicas sejam pulverizadas depois de serem acrescentadas à solução de polímero ligante. Neste momento, o tempo requerido para pulverização é conseqüentemente de 1 a 20 horas, e o tamanho de partícula das partículas pulverizadas está preferivelmente na faixa de 0,001 e 10µm, como mencionado acima.
15 Métodos de pulverização convencionais podem ser usados, e um método que usa um moinho de bola (ball mill) é particularmente preferido.

Depois disso, o substrato poroso de poliolefina é revestido com a solução de polímero ligante, na qual as partículas
20 inorgânicas estão dispersas, sob a condição de umidade de 10 a 80%, e a seguir secado.

Para revestir o substrato poroso com a solução de polímero ligante, na qual as partículas inorgânicas estão dispersas, um método de revestimento comum bem conhecido na
25 técnica pode ser usado. Por exemplo, vários métodos de revestimento, tais como, por imersão, "die coating", "roll coating", "comma coating" ou suas combinações podem ser usadas.

Depois de preparar o primeiro e o segundo separadores, de acordo com a presente invenção, como mencionado
30 acima, o primeiro separador é interposto entre um cátodo e um ânodo e assim laminado com os eletrodos para fazer uma célula unitária, e o segundo separador é disposto para circundar células unitárias em um padrão supracitado para fabricar uma montagem de eletrodo de um dispositivo eletroquímico. Neste momento, no caso
35 de um polímero ser gelificado ao inchar em eletrólito líquido, um componente de polímero ligante é usado, depois que uma bateria é

montada, o eletrólito injetado e o polímero ligante podem reagir e então gelifica, formando assim um eletrólito composto tipo gel.

O dispositivo eletroquímico pode ser qualquer dispositivo no qual reações eletroquímicas possam ocorrer e um exemplo específico dos dispositivos eletroquímicos inclui todos os tipos de baterias primárias, baterias secundárias, células de combustível, células solares ou capacitores, tal como: um super capacitor. Em particular, entre as baterias secundárias, as baterias secundárias de lítio incluindo uma bateria secundária de metal de lítio, uma bateria secundária de íon de lítio, uma bateria secundária de polímero de lítio, ou uma bateria secundária de polímero de íon de lítio são preferidas.

Não há nenhuma limitação especial nos eletrodos que podem ser usados junto com os separadores da presente invenção, e os eletrodos podem ser fabricados por recobrimento de um coletor de corrente com uma lama de material ativo de eletrodo, de acordo com um dos métodos comuns conhecidos na técnica. Um material ativo de cátodo e um material ativo de ânodo usados para os eletrodos podem ser de materiais ativos comuns de eletrodo, utilizáveis em um cátodo e um ânodo de um dispositivo eletroquímico convencional. Especificamente, entre os materiais ativos de eletrodo, o material ativo de cátodo usa preferivelmente óxidos de manganês de lítio, óxidos de cobalto de lítio, óxidos de níquel de lítio, óxidos férreos de lítio ou seus óxidos compostos de lítio, não limitadamente. Também, exemplos não limitativos de materiais ativos de ânodo são materiais de intercalação de lítio tal como metal de lítio, ligas de lítio, carbono, coque de petróleo, carbono ativado, grafita ou outros materiais carbonáceos. Exemplos não limitativos do coletor de corrente de cátodo inclui uma chapa formada de alumínio, níquel ou uma combinação de tais, e exemplos não limitativos do coletor de corrente de ânodo incluem uma chapa formada de cobre, ouro, níquel, liga de cobre ou uma combinação destes.

O solução de eletrólito utilizável para o dispositivo eletroquímico da presente invenção inclui um sal representado pela fórmula de A^+B^- , em que A^+ representa um cátion de metal alcalino tal como Li^+ , Na^+ , K^+ e suas combinações, e B^-

representa um sal contendo um ânion tal como PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , CH_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ e suas combinações. O sal pode ser dissolvido ou dissociado em um solvente orgânico selecionado a partir do grupo que consiste em

5 carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietil (DEC), carbonato de dimetil (DMC), carbonato de dipropil (DPC), dimetilssulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetraidrofurano, N-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de etilmetilo (EMC), gama-butirolactona (γ -

10 butirolactona) e suas misturas. Porém, a solução de eletrólito que pode ser usada na presente invenção não é limitada aos exemplos acima.

A solução de eletrólito pode ser injetada em uma etapa adequada durante o processo de fabricação de uma bateria, de

15 acordo com o processo de fabricação e propriedades desejadas de um produto final. Em outras palavras, a solução de eletrólito pode ser injetada antes de uma bateria ser montada ou durante uma etapa final do processo de montagem de uma bateria.

Modo para a Invenção

20 Em seguida, serão descritos vários exemplos preferidos da presente invenção em detalhes para melhor entendimento. Porém, os exemplos da presente invenção podem ser modificados de vários modos e não devem ser interpretados como limitativos ao escopo da invenção. Os exemplos da presente

25 invenção são apenas para melhor entendimento da invenção aos técnicos da área.

Modalidade 1

Fabricação do Primeiro Separador

Aproximadamente 5% em peso de PVdF-CTFE

30 (copolímero de fluoreto-clorotrifluoretileno polivinilideno) foi acrescentado à acetona e dissolvido a 50°C durante aproximadamente 12 horas para fazer uma solução de polímero. Pó de Al_2O_3 e BaTiO_3 em uma relação de peso de 9:1 foi acrescentado à solução de polímero preparada a uma relação de peso de polímero / pó

35 inorgânico = 20/80, e então o pó inorgânico foi pulverizado em um

tamanho de 300nm e disperso durante 12 horas ou mais por moinho de bola para fazer uma lama.

A lama preparada foi usada para revestir um separador poroso de poli(tereftalato de etila) (tendo uma porosidade de 80%) tendo uma espessura de 20µm por meio de revestimento por imersão, e uma espessura de revestimento foi controlada para ser aproximadamente 2µm. Depois da medida que usa um porosímetro, um tamanho de poro na camada de revestimento porosa formada no separador poroso de poli(tereftalato de etila) estava no nível de 0,3µm, e uma porosidade estava no nível de 55%.

Fabricação do Segundo Separador

Um segundo separador foi preparado da mesma maneira como no método de fabricação do primeiro separador, exceto pelo fato de que PVdF-HFP (copolímero de poli(fluoreto de vinilideno)-hexafluoropropileno) foi usado como um polímero, e um filme de polietileno poroso (com uma porosidade de 45%) com uma espessura de 20µm foi usado.

Preparação do Catodo

92% em peso de óxido composto de cobalto de lítio tal como um material ativo de cátodo, 4% em peso de negro de fumo tal como um material condutor e 4% em peso de PVdF como um agente de acoplamento foi adicionado ao N-metil-2 pirrolidona (NMP) como um solvente para fazer uma lama de material ativo de cátodo. A lama de material ativo de cátodo foi aplicada a um filme de alumínio (Al) que é um coletor de corrente de cátodo com uma espessura de 20µm, e então secado para fazer um cátodo, e prensado em rolos de pressão (*roll pressing*).

Preparação do Anodo

96% em peso de pó de carbono como um material ativo de ânodo, 3% em peso de fluoreto de polivinilideno (PVdF) como agente de acoplamento e 1% em peso de negro de fumo como um material condutor foi adicionado ao N-metil-2 pirrolidona (NMP) como um solvente para fazer uma lama de material ativo de ânodo. A lama de material ativo de ânodo foi aplicada a um filme de cobre (Cu), que é um coletor de corrente de ânodo com uma espessura de 10µm, e a seguir secado para fazer um ânodo, e então pressão cilíndrica foi aplicada ao mesmo.

Fabricação da Bateria

Células unitárias foram montadas de modo a empilhar o cátodo, o ânodo e o primeiro separador, preparado como acima. Depois disso, as células unitárias foram enroladas usando o segundo separador em volta para fazer uma montagem de eletrodo configurada como mostrado na Figura 1. E então, um eletrólito (carbonato de etileno (EC) / carbonato de etilmetilo (EMC) = 1/2 (uma relação de volume), 1 mol de lítiohexafluorofosfato (LiPF₆) foi injetado para fabricar uma bateria secundária de lítio.

Exemplo Comparativo 1

Uma bateria foi fabricada da mesma maneira como na modalidade 1, exceto pelo fato de que o segundo separador que tem um filme poroso de polietileno foi usado como o primeiro separador.

Exemplo Comparativo 2

Uma bateria foi fabricada da mesma maneira que na modalidade 1, exceto pelo fato de que o primeiro separador que apresenta um filme poroso de poli(tereftalato de etila) foi usado como o segundo separador.

Experimento em Caixa Quente (*Hot Box*)

As baterias secundárias de lítio preparadas pela modalidade e os exemplos comparativos foram deixados sozinhos em 160°C por 1 hora, e então os estados das baterias foram avaliados, como listado na Tabela 1 a seguir.

Como resultado da experiência, ignição foi observada na bateria do exemplo comparativo 1, que foi feito usando separadores nos quais todos o substratos porosos adotam um filme poroso de polietileno. Em razão da ocorrência de um curto-circuito interno no cátodo e no ânodo devido ao derretimento dos filmes porosos de polietileno, a segurança da bateria, assim, é deteriorada. Pelo contrário, as baterias da modalidade 1 e do exemplo comparativo 2 foram mantidas em um estado seguro sem ocorrer ignição ou queima devido ao primeiro separador ter excelente resistência ao calor.

	Modalidade	Exemplo Comparativo	
	1	1	2
Ignição	Não	Sim	Não

Tabela 1

Experimento em Sobrecarga

As baterias preparadas pela modalidade e os
 5 exemplos comparativos foram carregados sob condições de 6V/1A, 10V/1A e 12V/1A, e depois disso, os estados de baterias foram avaliados, como listado na Tabela 2 seguinte.

Como resultado da experiência, a bateria do
 exemplo comparativo 1, que foi fabricada usando separadores nos
 10 quais todos os substratos porosos adotam um filme poroso de polietileno mostrou explosão em todas as condições de carga.

Ademais, a bateria do exemplo comparativo 2, que
 foi fabricada usando separadores nos quais todos os substratos
 porosos adotam um filme poroso de poli(tereftalato de etila) não
 15 mostraram nenhuma explosão sob as condições de carga de 6V/1A e 10V/1A, mas mostraram explosão sob a condição de sobrecarga de 12V/1A.

Enquanto isso, a bateria de acordo com a
 modalidade 1 da presente invenção, foi considerada segura em todas
 20 as condições de sobrecarga. Considera-se que a bateria da modalidade 1 proveu maior segurança do que a bateria do exemplo comparativo 1 devido às seguintes razões. Em outras palavras, quando a temperatura da bateria aumentou rapidamente devido à condição de sobrecarga de 12V/1A, os poros do filme poroso de poliolefina do segundo separador foram fechados a uma temperatura
 25 de 160°C ou abaixo para interceptar uma corrente elétrica e assim reduzir uma taxa de aumento de temperatura, que reduziu consequentemente a faixa de aumento de temperatura e assim manteve o primeiro separador com uma resistência excelente ao calor em um
 30 estado seguro.

	Modalidade	Exemplo Comparativo	
	1	1	2
6V/1A	Sem explosão	Explosão	Sem explosão
10V/1A	Sem explosão	Explosão	Sem explosão
12V/1A	Sem explosão	Explosão	Explosão

Tabela 2

Aplicabilidade Industrial

Como descrito acima, o dispositivo eletroquímico da presente invenção usa o primeiro e o segundo separadores que têm tipos diferentes de camadas de revestimento porosas, assim pode restringir o encolhimento térmico dos substratos porosos dos separadores, mesmo em superaquecimento do eletroquímico e também resolve um problema de curto-circuito entre um cátodo e um ânodo ao evitar um contato entre o cátodo e o ânodo. Ademais, mesmo quando um aumento de temperatura rápido ocorre devido a uma excessiva sobrecarga, poros do substrato poroso de poliolefina do segundo separador são fechados para interceptar uma corrente elétrica, assim a taxa de aumento de temperatura é reduzida, o que assegura estabilidade térmica do segundo separador, resultando na prevenção da ignição ou da explosão do dispositivo eletroquímico.

REIVINDICAÇÕES

1. Dispositivo eletroquímico, caracterizado por compreender:

uma pluralidade de células unitárias, cada uma possuindo um primeiro separador, um cátodo e um ânodo posicionados em ambos os lados do primeiro separador; e

um segundo separador único contínuo interposto entre células unitárias adjacentes em correspondência entre si em um padrão laminado e disposto para circundar cada célula unitária,

em que o primeiro separador inclui um substrato poroso resistente ao calor que possui um ponto de fusão de 200°C ou maior e uma primeira camada de revestimento porosa formada em pelo menos uma superfície do substrato poroso resistente ao calor e produzido de uma mistura de uma pluralidade de partículas inorgânicas e um polímero ligante, e

em que o segundo separador inclui um substrato poroso de poliolefina e uma segunda camada de revestimento porosa formada em pelo menos uma superfície do substrato poroso de poliolefina e produzido de uma mistura de uma pluralidade de partículas inorgânicas e um polímero ligante.

2. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

o substrato poroso resistente ao calor é formado usando qualquer material ou uma mistura de pelo menos dois materiais selecionadas dentre o grupo que consiste em poliéster, poliacetato, poliamida, policarbonato, poliimido, poli(éter éter cetona), poli(éter sulfona), poli(sulfeto de fenileno), polietileno de naftaleno e poli(óxido de fenileno).

3. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

o substrato poroso resistente ao calor apresenta uma espessura que varia de 1 a 100µm, um tamanho de poro que varia de 0,01 a 50µm, e uma porosidade que varia de 5 a 95%.

4. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

o substrato poroso de poliolefina é formado usando qualquer material selecionado a partir do grupo que consiste em polietileno, polipropileno e as misturas de tais.

5 5. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

o substrato poroso de poliolefina apresenta um ponto de fusão que varia de 130 a 160°C.

6. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

10 o substrato poroso de poliolefina apresenta uma espessura que varia de 1 a 100µm, um tamanho de poro que varia de 0,1 a 50µm, e uma porosidade que varia de 10 a 95%.

7. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

15 as partículas inorgânicas das primeira e segunda camadas de revestimento porosas apresentam um diâmetro que varia de 0,001 a 10µm, independentemente.

8. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

20 as partículas inorgânicas das primeira e segunda camadas de revestimento porosas são selecionadas a partir do grupo que consiste em partículas inorgânicas que apresentam uma constante dielétrica de 5 ou maior, partículas inorgânicas que apresentam capacidade de transferência de íon-lítio, ou suas
25 misturas.

9. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que:

a partícula inorgânica que possui uma constante dielétrica de 5 ou maior é uma partícula inorgânica selecionada a
30 partir do grupo que consiste em BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT), Pb(Mg₃Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT), háfnio (HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, SiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, SiC e TiO₂.

10. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a
35 reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que:

a partícula inorgânica que possui uma constante dielétrica de 5 ou maior é uma partícula inorgânica piezelétrica

selecionada a partir do grupo que consiste em BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) e háfnio (HfO_2).

11. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que:

a partícula inorgânica que apresenta condutividade de íon de lítio é uma partícula inorgânica selecionada a partir do grupo que consiste em fosfato de lítio (Li_3PO_4), fosfato de titânio de lítio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), fosfato de titânio de alumínio de lítio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), vidro tipo ($\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), titanato de lantânio de lítio ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), tiofosfato de germânio e lítio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), nitretos de lítio (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), vidro tipo SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), e vidro tipo P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$).

12. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

uma relação de peso das partículas inorgânicas para o polímero ligante nas primeira e segunda camadas de revestimento porosas de 50:50 a 99:1, independentemente.

13. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

o polímero ligante das primeira e segunda camadas de revestimento porosas apresenta um parâmetro de solubilidade que varia de 15 a 45 $\text{Mpa}^{1/2}$, independentemente.

14. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que:

o polímero ligante é qualquer material ou uma mistura de pelo menos dois materiais selecionados a partir do grupo que consiste em poli(fluoreto de vinilideno)-co-hexafluoropropeno, poli(fluoreto de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metila), poliacrilonitrila, poli(pirrolidona de vinila), poli(acetato de vinila), polietileno-co-acetato de vinila, poli(óxido de etileno), acetato de celulose, butirato de acetato de celulose, propionato de acetato de

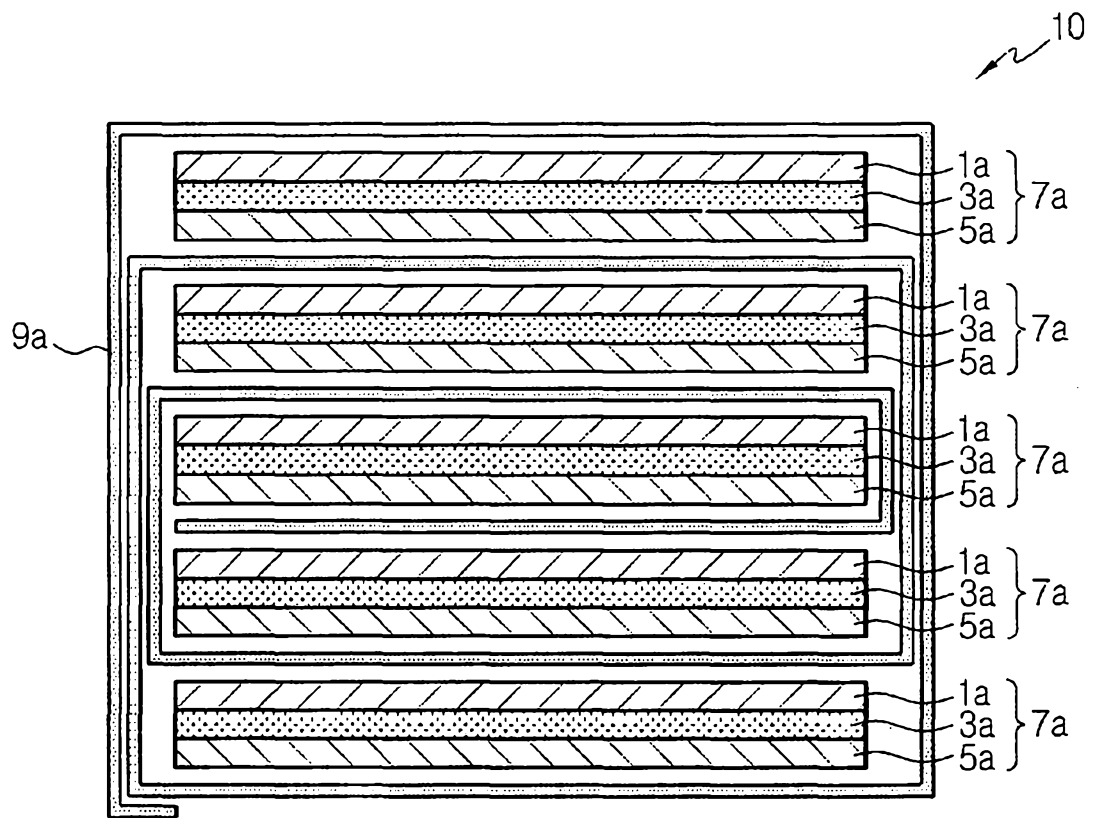
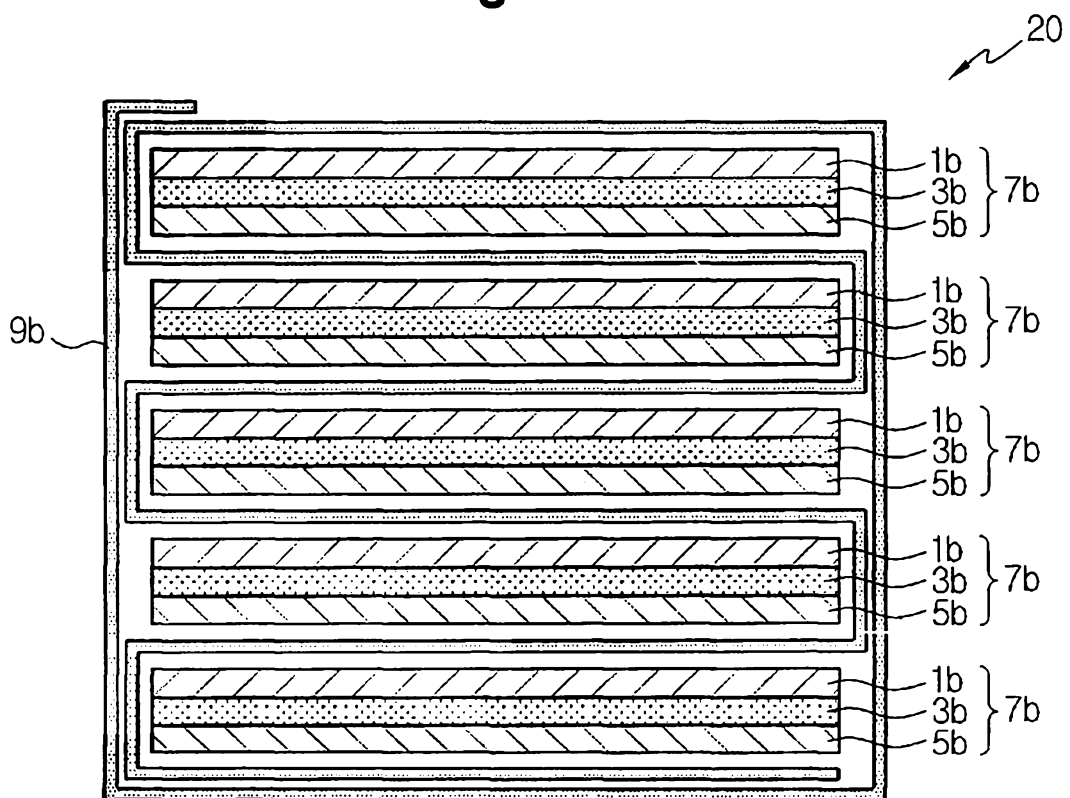
celulose, pululan cianoetila, poli(álcool de vinila) cianoetila, celulose cianoetila, sucrose cianoetila, pululan, e carboximetilcelulose.

5 15. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

as primeira e segunda camadas de revestimento porosas apresentam uma espessura que varia de 0,01 a 20µm, independentemente.

10 16. Dispositivo eletroquímico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

o dispositivo eletroquímico é uma bateria secundária de lítio.

**Fig. 1****Fig. 2**

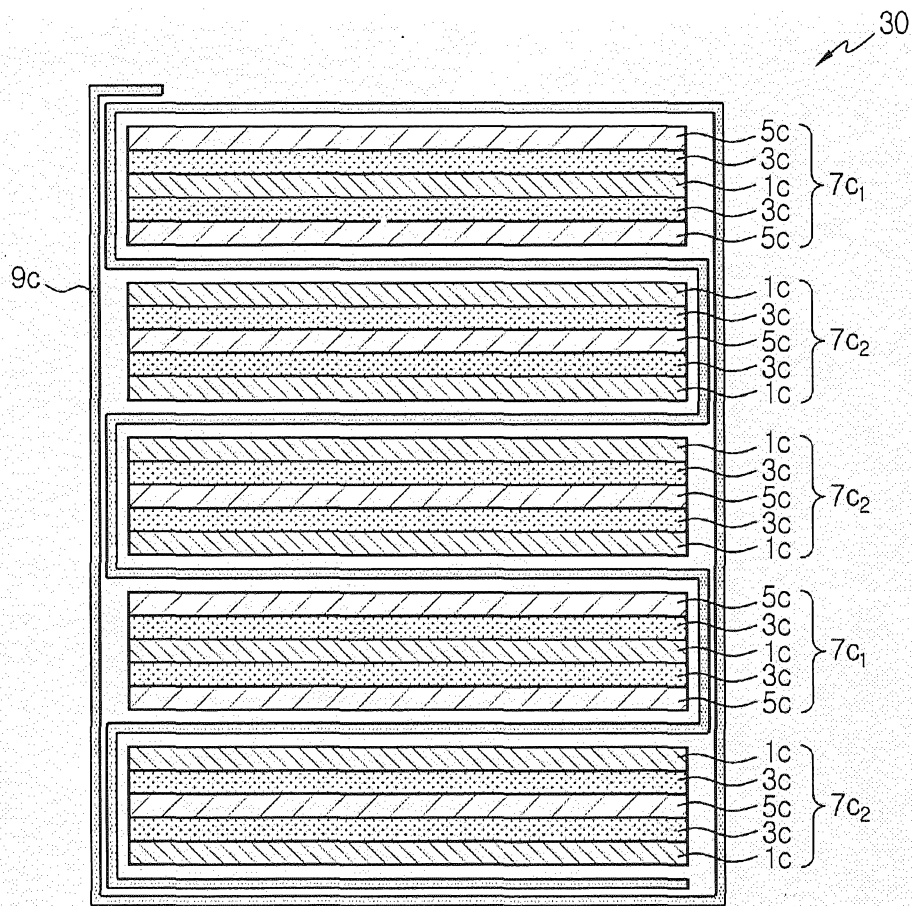


Fig. 3

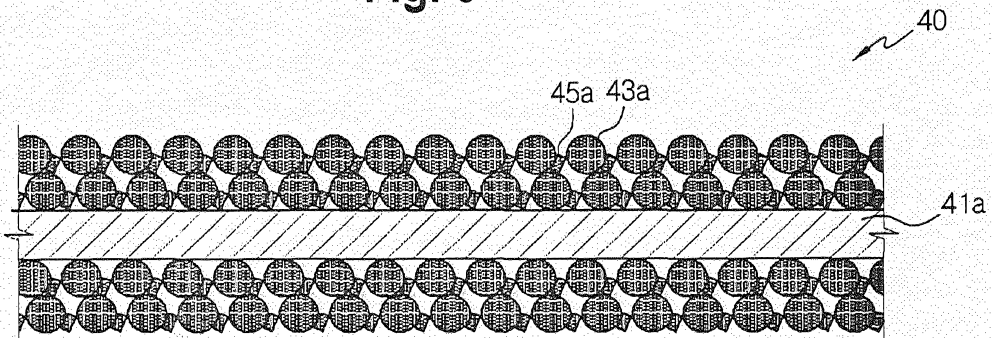


Fig. 4

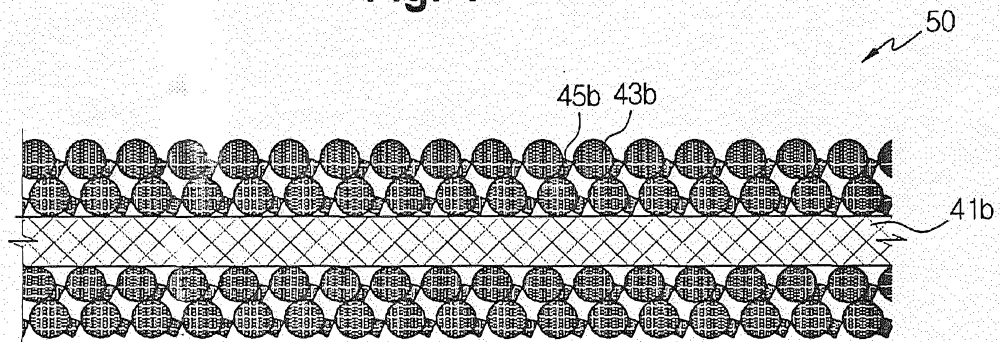


Fig. 5