

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 001 100**

51 Int. Cl.:

H01M 50/426 (2011.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01G 11/52 (2013.01)

H01M 50/403 (2011.01)

H01M 50/417 (2011.01)

H01M 50/446 (2011.01)

H01M 50/449 (2011.01)

H01M 50/46 (2011.01)

H01G 9/02 (2006.01)

H01M 50/443 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2019 PCT/KR2019/013448**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2020 WO20080774**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2019 E 19873664 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2024 EP 3761401**

54 Título: **Separador para dispositivo electroquímico y método para fabricar el mismo**

30 Prioridad:

15.10.2018 KR 20180122825

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

04.03.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEE, JONG-YOON;
JEONG, SO-MI;
SUNG, DONG-WOOK y
JANG, DAE-SUNG**

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 3 001 100 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 método para fabricar el mismo

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a un separador aplicable a un dispositivo electroquímico, tal como una batería secundaria de litio, y a un método para fabricar el mismo. El contenido de la presente invención está definido por las reivindicaciones adjuntas.

10

Antecedentes de la técnica

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

15

20

Entre las baterías secundarias disponibles comercialmente, han destacado las baterías secundarias de litio desarrolladas a principios de la década de 1990, ya que tienen una mayor tensión de funcionamiento y una densidad de energía significativamente mayor en comparación con las baterías convencionales, tales como baterías de Ni-MH, Ni-Cd y ácido sulfúrico y plomo que usan un electrolito acuoso.

25

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

30

35

Para resolver los problemas de seguridad mencionados anteriormente de un dispositivo electroquímico, se ha sugerido un separador que tiene una capa de recubrimiento porosa formada aplicando una mezcla de una cantidad excesiva de partículas inorgánicas con un polímero aglutinante sobre al menos una superficie de un sustrato poroso que tiene una pluralidad de poros.

40

Mientras tanto, se ha introducido una capa adhesiva en la capa de recubrimiento porosa con el fin de aumentar la adhesión entre un separador y un electrodo. Por ejemplo, el polímero aglutinante contenido en la capa de recubrimiento aglutinante incluye poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno).

45

Sin embargo, como se requieren baterías de alta densidad de energía y de alta salida, todavía existe la necesidad de un separador que forme una capa adhesiva de electrodo incluso con un pequeño grosor y no provoque un aumento de la resistencia de la batería.

50

Barbosa *et al.* (Membranes 2018, 8, 45) describen el uso de poli(fluoruro de vinilideno) y sus copolímeros en separadores de batería de iones de litio.

55

El documento US 2002/0018936 A1 divulga un separador, electrolito gelificado, electrolito no acuoso, electrodo y celda de electrolito no acuoso que emplea el mismo.

El documento CN 105280868 A divulga una membrana de material compuesto de SiO₂/copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno.

60

El documento WO 2018/011244 A1 divulga una dispersión acuosa libre de fluorotensioactivos de un copolímero de fluoruro de vinilideno que comprende grupos hidroxilo.

El documento KR 10-2016-0117962 A divulga un separador que comprende una capa de unión y una batería secundaria que usa el mismo.

65

El documento US 2003/0186112 A1 divulga una batería de electrolito sólido.

El documento US 2016/0164060 A1 divulga separadores recubiertos para baterías de litio.

5 **Divulgación**

Problema técnico

10 Los inventores de la presente divulgación han realizado estudios intensivos para resolver los problemas de la técnica relacionada, y han hallado un separador que usa un polímero aglutinante deseado y, por tanto, tiene adhesión mejorada a un electrodo, mantiene características de resistencia a un nivel adecuado o menos y muestra una excelente propiedad de hinchamiento con un disolvente. La presente divulgación se basa en este hallazgo.

15 **Solución técnica**

La presente divulgación está dirigida a proporcionar un separador que tiene una excelente adhesión a un electrodo, no provoca un aumento de la resistencia de la batería y, por tanto, es adecuado para un separador para un dispositivo electroquímico, y un método para fabricar el mismo.

20 En un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un separador tal como se define en una cualquiera de las siguientes realizaciones.

Según la primera realización de la presente divulgación, se proporciona un separador para un dispositivo electroquímico que incluye:

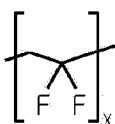
25 un sustrato de polímero poroso; y

30 una capa de recubrimiento porosa formada sobre al menos una superficie del sustrato de polímero poroso, y que contiene una pluralidad de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante situado por la totalidad o parte de la superficie de las partículas inorgánicas para conectar las partículas inorgánicas entre sí y fijarlas;

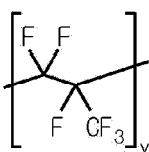
35 en el que el polímero aglutinante incluye un copolímero de bloque que incluye un primer bloque que tiene unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula química 1 y un segundo bloque que tiene unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula química 2, y

el contenido del copolímero de bloque es de 50 partes en peso o más basado en 100 partes en peso del contenido total del polímero aglutinante:

40 [Fórmula química 1]



[Fórmula química 2]



45 (en las que cada uno de x e y representa independientemente un número entero de 1 o más).

50 Según la segunda realización de la presente divulgación, se proporciona el separador para un dispositivo electroquímico tal como se define en la primera realización, en el que el copolímero de bloque es un copolímero polimerizado a partir del primer bloque y el segundo bloque en una razón en peso del primer bloque con respecto al segundo bloque de 95:5-80:20.

55 Según la tercera realización de la presente divulgación, se proporciona el separador para un dispositivo electroquímico tal como se define en la primera o la segunda realizaciones, en el que el copolímero de bloque tiene un peso molecular promedio en peso de 100.000-900.000.

ES 3 001 100 T3

Según la cuarta realización de la presente divulgación, se proporciona el separador para un dispositivo electroquímico tal como se define en una cualquiera de la primera a la tercera realizaciones, en el que la razón en peso de las partículas inorgánicas con respecto al polímero aglutinante es de 50:50-99:1.

5 Según la quinta realización de la presente divulgación, se proporciona el separador para un dispositivo electroquímico tal como se define en una cualquiera de la primera a la cuarta realizaciones, en el que el copolímero de bloque es un copolímero polimerizado a partir del primer bloque y el segundo bloque en una razón en peso del primer bloque con respecto al segundo bloque de 95:5-90:10.

10 Según la sexta realización de la presente divulgación, se proporciona el separador para un dispositivo electroquímico tal como se define en una cualquiera de la primera a la quinta realizaciones, en el que el copolímero de bloque tiene un peso molecular promedio en peso de 570.000-900.000.

15 Según la séptima realización de la presente divulgación, se proporciona el separador para un dispositivo electroquímico tal como se define en una cualquiera de la primera a la sexta realizaciones, en el que el copolímero de bloque incluye el primer bloque que tiene un peso molecular promedio en peso de 540.000-860.000 y el segundo bloque que tiene un peso molecular promedio en peso de 30.000-180.000 en una razón en peso del primer bloque con respecto al segundo bloque de 95:5-90:10.

20 Según la octava realización de la presente divulgación, se proporciona el separador para un dispositivo electroquímico tal como se define en una cualquiera de la primera a la séptima realizaciones, en el que el sustrato de polímero poroso es un sustrato de película de polímero poroso a base de poliolefina o un sustrato de tela no tejida de polímero poroso.

25 Según la novena realización de la presente divulgación, se proporciona el separador para un dispositivo electroquímico tal como se define en la octava realización, en el que el sustrato de película de polímero poroso a base de poliolefina incluye polietileno, polipropileno, polibutileno, polipenteno, o al menos dos polímeros de los mismos.

30 Según la décima realización de la presente divulgación, se proporciona el separador para un dispositivo electroquímico tal como se define en una cualquiera de la primera a la novena realizaciones, en el que el polímero aglutinante es el copolímero de bloque.

35 En otro aspecto de la presente divulgación, también se proporciona un método para fabricar un separador tal como se define en una cualquiera de las siguientes realizaciones.

Según la undécima realización de la presente divulgación, se proporciona un método para fabricar un separador para un dispositivo electroquímico, que incluye las etapas de:

40 (S1) preparar un sustrato de polímero poroso; y

(S2) aplicar una suspensión para formar una capa de recubrimiento porosa que incluye un disolvente orgánico, una pluralidad de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante sobre al menos una superficie del sustrato de polímero poroso y llevar a cabo secado para formar una capa de recubrimiento porosa,

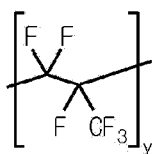
45 en el que el polímero aglutinante incluye un copolímero de bloque que incluye un primer bloque que tiene unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula química 1 y un segundo bloque que tiene unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula química 2, y

50 el contenido del copolímero de bloque es de 50 partes en peso o más basado en 100 partes en peso del contenido total del polímero aglutinante:

[Fórmula química 1]



[Fórmula química 2]



(en las que cada uno de x e y representa independientemente un número entero de 1 o más).

- 5 Según la duodécima realización de la presente divulgación, se proporciona el método para fabricar un separador para un dispositivo electroquímico tal como se define en la undécima realización, en el que el copolímero de bloque es un copolímero polimerizado a partir del primer bloque y el segundo bloque en una razón en peso del primer bloque con respecto al segundo bloque de 95:5-80:20.
- 10 Según la decimotercera realización de la presente divulgación, se proporciona el método para fabricar un separador para un dispositivo electroquímico tal como se define en la undécima realización, en las que el disolvente orgánico incluye acetona, tetrahidrofurano, cloruro de metileno, cloroforno, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona, metil etil cetona, ciclohexano, o una mezcla de dos o más de los mismos.
- 15 Según la decimocuarta realización de la presente divulgación, se proporciona el método para fabricar un separador para un dispositivo electroquímico tal como se define en una cualquiera de la undécima a la decimotercera realizaciones, en las que el polímero aglutinante es el copolímero de bloque.

20 Todavía en otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un dispositivo electroquímico tal como se define en la siguiente realización.

25 Según la decimoquinta realización, se proporciona un dispositivo electroquímico que incluye un cátodo, un ánodo y un separador interpuesto entre el cátodo y el ánodo, en el que el separador es el separador tal como se define en una cualquiera de la primera a la décima realizaciones.

25 Efectos ventajosos

30 Según una realización de la presente divulgación, es posible proporcionar un separador, que tiene una excelente adhesión a un electrodo y una baja resistencia mediante el uso de copolímero de bloque de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) dentro de un intervalo predeterminado, y un método para fabricar el mismo.

Descripción de los dibujos

35 La figura 1 es una vista esquemática que ilustra el copolímero al azar según el ejemplo comparativo.

La figura 2 es una vista esquemática que ilustra el copolímero de bloque según una realización de la presente divulgación.

40 La figura 3 muestra las características de resistencia de descarga inicial de cada uno de los separadores según una realización de la presente divulgación y el ejemplo comparativo.

La figura 4 es un gráfico que ilustra la razón de hinchamiento volumétrico con un disolvente de cada uno de los separadores según una realización de la presente divulgación y el ejemplo comparativo.

45 Mejor modo

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

55 En un dispositivo electroquímico, tal como una batería secundaria de litio, se ha introducido a veces una capa adhesiva sobre una capa de recubrimiento porosa con el fin de aumentar la adhesión entre un separador y un electrodo. En el presente documento, la adhesión entre el sustrato de polímero poroso y la capa de recubrimiento porosa se denomina resistencia al desprendimiento (Ps, *peel strength*), y la adhesión entre un electrodo y la superficie más exterior (capa de recubrimiento porosa o capa adhesiva) del separador enfrentada al electrodo se denomina resistencia laminar (Ls, *Lami strength*).

60 Según la técnica relacionada, se ha usado frecuentemente poli(fluoruro de vinilo-hexafluoropropileno) como polímero

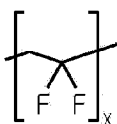
aglutinante para la capa más exterior del separador enfrentada al electrodo con el fin de aumentar la adhesión al electrodo. Sin embargo, en el caso del polímero aglutinante mencionado anteriormente, existe el problema de que se requiere reducir el contenido de hexafluoropropileno para potenciar la separación de fases y formar una capa adhesiva en una mayor cantidad, dando como resultado la degradación de la solubilidad en el disolvente y un aumento de la resistencia.

Sin embargo, como se han requerido dispositivos electroquímicos de alta densidad de energía y alta salida, todavía existe la necesidad de un separador que tenga una excelente adhesión a un electrodo y no provoque un aumento de la resistencia de la batería.

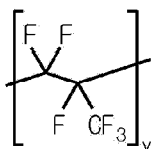
Los inventores de la presente divulgación han realizado estudios intensivos para resolver el problema mencionado anteriormente, y han hallado un separador, que usa el copolímero de bloque tal como se describe a continuación en el presente documento dentro de un intervalo predeterminado y, por tanto, muestra una excelente adhesión y una alta razón de hinchamiento con un electrolito y tiene baja resistencia.

El separador según una realización de la presente divulgación incluye: un sustrato de polímero poroso; y una capa de recubrimiento porosa formada sobre al menos una superficie del sustrato de polímero poroso, y que contiene una pluralidad de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante situado por la totalidad o parte de la superficie de las partículas inorgánicas para conectar las partículas inorgánicas entre sí y fijarlas; en el que el polímero aglutinante incluye un copolímero de bloque que incluye un primer bloque que tiene unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula química 1 y un segundo bloque que tiene unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula química 2, y el contenido del copolímero de bloque es de 50 partes en peso o más basado en 100 partes en peso del contenido total del polímero aglutinante:

[Fórmula química 1]



[Fórmula química 2]



(en las que cada uno de x e y representa independientemente un número entero de 1 o más).

Tal como se usa en el presente documento, "copolímero de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno)" se refiere a un copolímero de bloque que incluye el primer bloque que tiene unidades de fluoruro de vinilideno (VDF), es decir, unidades de repetición representadas por la fórmula química 1, y el segundo bloque que tiene unidades de hexafluoropropileno (HFP), es decir, unidades de repetición representadas por la fórmula química 2.

El copolímero se muestra en la figura 2. Por ejemplo, el número de referencia 11 del dibujo en la figura 2 puede representar fluoruro de vinilideno y el número de referencia 12 del dibujo puede representar hexafluoropropileno. Tal como se muestra en la figura 2, los monómeros pueden distribuirse de manera regular a lo largo de la cadena de polímero.

Por otro lado, tal como se muestra en la figura 1, "copolímero al azar" puede incluir fluoruro de vinilideno 11 y hexafluoropropileno 12 distribuidos aleatoriamente.

En el presente documento, "copolímero de bloque" puede estar representado por la fórmula de $(AB)_n$.

En la fórmula anterior, n es un número entero de 1 o más, preferiblemente n es un número entero mayor que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 o más, y A y B pueden distribuirse de manera regular a lo largo de la cadena de polímero.

Por ejemplo, el copolímero de bloque según la presente divulgación puede estar representado por la fórmula de AAA-AA-BBB-BB, en la que A puede representar la fórmula química 1 y B puede representar la fórmula química 2.

Según una realización de la presente divulgación, el copolímero de bloque puede estar representado por la fórmula

de A-B-A-B-A-B-A-B-A-B.

Según otra realización de la presente divulgación, el copolímero de bloque puede estar representado por la fórmula de AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB.

5 Según todavía otra realización de la presente divulgación, el copolímero de bloque puede estar representado por la fórmula de AAAAAA-B-AAAAAA-B-AAAAAA-B.

10 Dicho de otro modo, el copolímero de bloque según la presente divulgación puede tener una estructura en la que las unidades de repetición específicas, es decir, el primer bloque y el segundo bloque, están conectadas entre sí de manera regular y alternativamente.

15 Según la presente divulgación, el copolímero de bloque incluye un copolímero de bloque que incluye el primer bloque que tiene unidades de repetición representadas por la fórmula química 1 y el segundo bloque que tiene unidades de repetición representadas por la fórmula química 2, en las que el primer bloque y el segundo bloque pueden distribuirse en la siguiente configuración.

20 Dicho de otro modo, el copolímero de bloque es un copolímero obtenido repitiendo la formación del primer bloque a través de la polimerización de los monómeros que tienen unidades de repetición representadas por la fórmula química 1, y luego la formación del segundo bloque a través de la polimerización de los monómeros que tienen unidades de repetición representadas por la fórmula química 2. Una realización de tal copolímero se muestra esquemáticamente en la figura 2.

25 El separador para un dispositivo electroquímico según una realización de la presente divulgación incluye una capa de recubrimiento porosa sobre al menos una superficie de un sustrato de polímero poroso, en el que la capa de recubrimiento porosa incluye, como polímero aglutinante, un copolímero de bloque que incluye el primer bloque que tiene unidades de repetición representadas por la fórmula química 1 y el segundo bloque que tiene unidades de repetición representadas por la fórmula química 2.

30 Tal como se ha descrito anteriormente, el copolímero de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) tiene alta solubilidad en un disolvente orgánico y excelente adhesión y, por tanto, se ha usado como polímero aglutinante para un separador para un dispositivo electroquímico.

35 Al reducir el contenido de hexafluoropropileno para aumentar adicionalmente la adhesión a un electrodo en el separador que usa el copolímero, se mejora la separación de fases, lo que es conveniente para formar una capa adhesiva. Sin embargo, cuando se reduce el contenido de hexafluoropropileno, se degrada el hinchamiento volumétrico con un electrolito provocando un problema de aumento de la resistencia de la batería.

40 Según la técnica relacionada, se usó el polímero aglutinante independientemente de su configuración.

45 Sin embargo, según la presente divulgación, se ha hallado que cuando se usa el copolímero de bloque en la misma cantidad que el contenido total de polímero aglutinante o más, es posible proporcionar un separador que tiene una excelente adhesión y muestra un alto hinchamiento con un electrolito y baja resistencia. Dicho de otro modo, a diferencia de la técnica relacionada, la presente divulgación se centra en la configuración del polímero aglutinante para superar la limitación del separador según la técnica relacionada.

Según la presente divulgación, se usa el copolímero de bloque en una cantidad de 50 partes en peso o más basado en 100 partes en peso del contenido total de polímero aglutinante.

50 Según una realización de la presente divulgación, puede usarse el copolímero de bloque en una cantidad de 55 partes en peso o más, 60 partes en peso o más, 65 partes en peso o más, o 70 partes en peso o más, y 100 partes en peso o menos, 95 partes en peso o menos, o 90 partes en peso o menos, basado en 100 partes en peso del contenido total de polímero aglutinante.

55 Para aumentar la adhesión a un electrodo, se forma una capa adhesiva a través de un proceso de separación de fases durante la formación de una capa de recubrimiento porosa. Se requiere reducir el contenido de hexafluoropropileno con el fin de formar la capa adhesiva en una mayor cantidad potenciando la separación de fases. Sin embargo, en este caso, disminuye la solubilidad en un disolvente y aumenta la resistencia de manera no deseada.

60 Para resolver los problemas mencionados anteriormente, los inventores de la presente divulgación han realizado estudios intensivos y han hallado que las características de resistencia varían con la configuración del poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno). Dicho de otro modo, cuando el polímero aglutinante contenido en la suspensión de la capa de recubrimiento porosa tiene una configuración de copolímero de bloque de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno), es posible mantener el contenido de hexafluoropropileno en un nivel adecuado para facilitar la separación de fases, y proporcionar una mayor razón de hinchamiento volumétrico con un electrolito en comparación

con el copolímero al azar. Por tanto, puede observarse que cuando se aplica a una batería el separador que usa el copolímero de bloque mencionado anteriormente, la batería muestra una resistencia relativamente menor.

Por tanto, el polímero aglutinante puede consistir en el copolímero de bloque solo. Según una realización de la presente divulgación, el copolímero de bloque puede ser "copolímero de bloque de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno)". Dicho de otro modo, se usa un copolímero de bloque de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) libre de copolímero al azar según la presente divulgación, considerando la configuración del copolímero, mientras que se usa el copolímero de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) como polímero aglutinante independientemente de su configuración según la técnica relacionada.

Según la presente divulgación, el copolímero de bloque puede ser un copolímero polimerizado a partir del primer bloque y el segundo bloque en una razón en peso del primer bloque con respecto al segundo bloque de 95:5-80:20. Dicho de otro modo, el monómero de fluoruro de vinilideno tiene una mayor proporción en peso. Según una realización de la presente divulgación, el primer bloque y el segundo bloque pueden polimerizarse en una razón en peso del primer bloque con respecto al segundo bloque de 95:5-80:20 o 90:10-85:15. Cuando el monómero de fluoruro de vinilideno tiene una mayor proporción tal como se mencionó anteriormente, la separación de fases se produce bien para facilitar la formación de la capa adhesiva. Por tanto, puede aumentarse la adhesión entre un electrodo y el separador.

Según una realización de la presente divulgación, el copolímero de bloque puede incluir el primer bloque que tiene un peso molecular promedio en peso de 80.000-860.000 y el segundo bloque que tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000-180.000 en una razón en peso de 95:5-80:20. Cuando el copolímero de bloque tiene los intervalos definidos anteriormente de peso molecular promedio en peso y razón en peso, es posible proporcionar un nivel adecuado de solubilidad en un disolvente y afinidad con un electrolito, y mejorar el comportamiento de separación de fases frente a un no disolvente. Por tanto, se usa el copolímero de bloque de manera ventajosa y adecuada para una capa de recubrimiento porosa en virtud de la alta solubilidad en un disolvente orgánico y excelentes características de separación de fases.

Según una realización de la presente divulgación, el copolímero de bloque puede tener un peso molecular promedio en peso de 100.000 o más, 200.000 o más, 300.000 o más, o 400.000 o más. Dentro del intervalo definido anteriormente, el peso molecular promedio en peso puede ser de 900.000 o menos, 800.000 o menos, o 750.000 o menos. Cuando el copolímero de bloque tiene un peso molecular promedio en peso dentro del intervalo definido anteriormente, muestra un nivel adecuado de solubilidad en un disolvente orgánico y proporciona excelentes propiedades físicas.

En el conjunto de electrodos según una realización de la presente divulgación, los ejemplos particulares del sustrato de polímero poroso pueden incluir un sustrato de película de polímero poroso o un sustrato de tela no tejida de polímero poroso.

El sustrato de película de polímero poroso puede ser una película de polímero porosa que incluye poliolefina, tal como polietileno o polipropileno. Dicho sustrato de película de polímero poroso de poliolefina puede realizar una función de apagado a una temperatura de 80-130 °C.

En el presente documento, la película de polímero porosa de poliolefina puede estar formada por polímeros que incluyen polímeros de poliolefina, tales como polietileno, que incluye polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad o polietileno de peso molecular ultra alto, polipropileno, polibutileno, o polipenteno, solos o en combinación.

Además, el sustrato de película de polímero poroso puede obtenerse moldeando diversos polímeros, tales como poliésteres, distintos de poliolefinas, en una conformación de película. Además, el sustrato de película de polímero poroso puede tener una estructura apilada de dos o más capas de película, en las que cada capa de película puede estar formada por polímeros que incluyen los polímeros mencionados anteriormente, tales como poliolefinas o poliésteres, solos o en combinación.

Además, el sustrato de película de polímero poroso y el sustrato de tela no tejida poroso pueden estar formados por poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno) o polietileno-naftaleno, solos o en combinación, además de las poliolefinas mencionadas anteriormente.

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

No hay ninguna limitación particular en las partículas inorgánicas usadas para formar la capa de recubrimiento porosa, siempre que sean electroquímicamente estables. Dicho de otro modo, no hay ninguna limitación particular

en las partículas inorgánicas que pueden usarse en el presente documento, siempre que no provoquen oxidación y/o reducción en el intervalo (por ejemplo, 0-5 V basado en Li/Li⁺) de la tensión de funcionamiento de un dispositivo electroquímico aplicable. Particularmente, cuando se usan partículas inorgánicas que tienen una alta constante dieléctrica como partículas inorgánicas, es posible mejorar la conductividad iónica de un electrolito aumentando el grado de disociación de una sal de electrolito, tal como una sal de litio, en un electrolito líquido.

Por los motivos mencionados anteriormente, las partículas inorgánicas pueden ser partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más, partículas inorgánicas que tienen capacidad de transporte de iones de litio, o una mezcla de las mismas.

Las partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más pueden incluir uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, AlOOH, TiO₂, BaTiO₃, Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT, en la que 0 < x < 1), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT, en la que 0 < x < 1, 0 < y < 1), (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-x}PbTiO₃ (PMN-PT, en la que 0 < x < 1), hafnia (HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂ y SiC, o una mezcla de dos o más de los mismos.

Las partículas inorgánicas que tienen capacidad de transporte de iones de litio pueden ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en fosfato de litio (Li₃PO₄), fosfato de litio y titanio (Li_xTi_y(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), fosfato de litio, aluminio y titanio (Li_xAl_yTi_z(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), vidrio a base de (LiAlTiP)_xO_y (0 < x < 4, 0 < y < 13), titanato de litio y lantano (Li_xLa_yTiO₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), tiosulfato de litio y germanio (Li_xGe_yP_zS_w, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5), nitrato de litio (Li_xN_y, 0 < x < 4, 0 < y < 2), vidrio a base de SiS₂ (Li_xSi_yS_z, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4) y vidrio a base de P₂S₅ (Li_xP_yS_z, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7), o una mezcla de dos o más de los mismos.

Además, no hay ninguna limitación particular en el diámetro de partícula promedio de las partículas inorgánicas. Sin embargo, las partículas inorgánicas tienen preferiblemente un diámetro de partícula promedio de 0,001-10 μm con el fin de formar una capa de recubrimiento con un grosor uniforme y proporcionar una porosidad adecuada.

Según la presente divulgación, el polímero aglutinante usado para formar la capa de recubrimiento porosa puede incluir además un polímero usado actualmente para formar una capa de recubrimiento porosa en la técnica, además del copolímero de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) mencionado anteriormente. Particularmente, puede usarse un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de -200 a 200 °C. Esto se debe a que un polímero de este tipo puede mejorar las propiedades mecánicas, tales como flexibilidad y elasticidad, de la capa de recubrimiento porosa formada finalmente. El polímero aglutinante funciona como aglutinante que conecta las partículas inorgánicas entre sí y las fija de manera estable y contribuye, por tanto, a impedir la degradación de las propiedades mecánicas de un separador que tiene una capa de recubrimiento porosa.

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

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

Los ejemplos no limitativos del polímero aglutinante pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno-co-tricloroetileno), poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de etilhexilo), poli(acrilato de butilo), poli(acrilonitrilo), polivinil-pirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), poli(arilato), acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetil-celulosa, cianoetil-sacarosa, pululano y carboximetil-celulosa.

Según una realización de la presente divulgación, la razón en peso de las partículas inorgánicas con respecto al polímero aglutinante puede ser de 50:50-99:1, particularmente 70:30-95:5. Cuando la razón en peso de las partículas inorgánicas con respecto al polímero aglutinante satisface el intervalo definido anteriormente, es posible impedir el problema de una disminución del tamaño de poro y la porosidad de la capa de recubrimiento resultante, provocado por un aumento del contenido del polímero aglutinante. También es posible resolver el problema de degradación de la resistencia al desprendimiento de la capa de recubrimiento resultante, provocado por una

disminución del contenido del polímero aglutinante.

Según una realización de la presente divulgación, la capa de recubrimiento porosa puede incluir además otros aditivos, además de las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante descritos anteriormente.

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

10 Además del copolímero de bloque, la capa de recubrimiento porosa puede incluir además otros polímeros aglutinantes usados actualmente en la técnica para aumentar la fuerza de unión en la capa de recubrimiento porosa.

15 En el separador para un dispositivo electroquímico según una realización de la presente divulgación, la capa de recubrimiento porosa puede incluir, sobre la superficie de la misma, una capa adhesiva en la que está distribuido de manera predominante el copolímero de bloque.

20 La capa adhesiva puede formarse mediante separación de fases entre un disolvente y un no disolvente. Particularmente, se forma la capa adhesiva, mientras que se introducen partículas inorgánicas y se dispersan en un disolvente que contiene un polímero aglutinante disuelto en el mismo, y luego se aplica la suspensión resultante y se seca sobre un sustrato de polímero poroso. Particularmente, cuando se recubre con la suspensión para formar una capa de recubrimiento porosa sobre el sustrato de polímero poroso y luego se lleva a cabo un proceso de humidificación (exposición a un no disolvente), se forman poros a través del intercambio entre el disolvente y el no disolvente.

25 En el presente documento, tal como se ha descrito anteriormente, el copolímero de bloque según la presente divulgación mantiene un nivel adecuado de contenido de hexafluoropropileno y, por tanto, puede retener una alta solubilidad en el disolvente, mientras mantiene las características de separación de fases. Esto facilita la formación de la capa adhesiva.

30 Por el contrario, en el caso del polímero aglutinante que incluye copolímero al azar solo, puede disminuir la solubilidad en el disolvente, cuando se reduce la razón en peso de hexafluoropropileno con el fin de mejorar las características de separación de fases. Además, pueden degradarse las características de separación de fases, cuando se aumenta la razón en peso de hexafluoropropileno con el fin de mantener la solubilidad en el disolvente. Por tanto, es difícil formar una capa adhesiva.

35 El separador según una realización de la presente divulgación puede obtenerse mediante los métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. Según una realización de la presente divulgación, la suspensión para formar una capa de recubrimiento porosa preparada dispersando partículas inorgánicas en una dispersión de polímero que contiene un polímero aglutinante dispersado en la misma puede aplicarse a y secarse sobre un sustrato poroso para formar una capa de recubrimiento porosa. En el presente documento, cuando se lleva a cabo un proceso de humidificación durante el secado, puede formarse una capa adhesiva. El disolvente usado en el presente documento tiene preferiblemente un parámetro de solubilidad similar al parámetro de solubilidad del polímero aglutinante que va a usarse y un bajo punto de ebullición con el fin de facilitar un mezclado homogéneo y la posterior eliminación del disolvente. Los ejemplos no limitativos del disolvente que puede usarse incluyen acetona, tetrahidrofurano, cloruro de metileno, cloroformo, dimetil-formamida, N-metil-2-pirrolidona, metil etil cetona, ciclohexano, o una mezcla de dos o más de los mismos. El no disolvente que puede usarse incluye agua.

40 Aunque no hay ninguna limitación particular en el proceso para recubrir con la suspensión para formar una capa de recubrimiento porosa sobre el sustrato poroso, puede usarse preferiblemente un proceso de recubrimiento por ranura o recubrimiento por inmersión. Un proceso de recubrimiento por ranura incluye recubrir con una composición suministrada a través de una boquilla de ranura sobre la totalidad la superficie de un sustrato y es capaz de controlar el grosor de una capa de recubrimiento dependiendo del flujo suministrado desde una bomba dosificadora. Además, el recubrimiento por inmersión incluye sumergir un sustrato en un tanque que contiene una composición para llevar a cabo el recubrimiento y es capaz de controlar el grosor de una capa de recubrimiento dependiendo de la concentración de la composición y la tasa de retirada del sustrato del tanque de composición. Además, para controlar el grosor de recubrimiento con más precisión, es posible llevar a cabo una dosificación posterior a través de una barra de Mayer o similar, después de la inmersión.

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

60 En las capas de recubrimiento porosas, las partículas inorgánicas están unidas entre sí por el polímero aglutinante, mientras están empaquetadas y están en contacto entre sí. Por tanto, pueden formarse volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas y los volúmenes intersticiales pueden convertirse en espacios vacíos para formar poros.

65

Dicho de otro modo, el polímero aglutinante une las partículas inorgánicas entre sí de modo que puedan retener sus estados de unión. Por ejemplo, el polímero aglutinante conecta y fija las partículas inorgánicas entre sí. Además, los poros de la capa de recubrimiento porosa son los formados por los volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas que se convierten en espacios vacíos. El espacio puede estar definido por las partículas inorgánicas enfrentadas entre sí sustancialmente en una estructura de empaquetamiento denso o empaquetamiento compacto de las partículas inorgánicas.

Todavía en otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un dispositivo electroquímico que incluye un cátodo, un ánodo y un separador interpuesto entre el cátodo y el ánodo, en el que el separador es el separador descrito anteriormente.

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

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

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

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

Se describirán con más detalles ejemplos a continuación en el presente documento de modo que la presente divulgación pueda entenderse con facilidad. Sin embargo, los siguientes ejemplos pueden realizarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse que están 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 plenamente el alcance de la presente divulgación a los expertos en la técnica.

Ejemplo 1

1) Fabricación del ánodo

Se mezclaron un material activo de ánodo (grafito artificial), un material conductor (negro de carbono), un agente dispersante (carboximetil-celulosa, CMC) y una resina de polímero aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno), PVdF) con agua en una razón en peso de 95,8:1:1:2,2 para obtener una suspensión de ánodo. Se recubrió con la suspensión de ánodo sobre una lámina de cobre (Cu) hasta un grosor de 50 μm para formar una placa de electrodo delgada, que se secó, a su vez, a 135 °C durante 3 horas o más y luego se prensó para obtener un ánodo.

2) Fabricación del cátodo

Se introdujeron un material activo de cátodo (LiCoO_2), un material conductor (negro de carbono) y un polímero aglutinante (PVdF) en N-metil-2-pirrolidona (NMP) en una razón en peso de 96:2:2, seguido de mezclado, para obtener una suspensión de cátodo. Se recubrió con la suspensión del cátodo sobre una lámina de aluminio que tenía un grosor de 20 μm a una capacidad de 3,1 mAh/cm^2 para obtener un cátodo.

5

3) Fabricación del separador

Se introdujeron partículas inorgánicas de Al_2O_3 (Japan Light Metal Co., LS235, tamaño de partícula de 500 nm) y el polímero aglutinante tal como se describe a continuación en el presente documento en agua a temperatura ambiente y se agitaron para preparar una suspensión dispersada de manera homogénea. El polímero aglutinante es un copolímero de bloque de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) (LBG disponible de Alkema Co.) que tiene un peso molecular promedio en peso de 570.000 y una razón en peso de fluoruro de vinilideno con respecto a hexafluoropropileno de 95:5. Mientras tanto, el primer bloque polimerizado a partir de monómero de fluoruro de vinilideno y el segundo bloque polimerizado a partir de monómero de hexafluoropropileno tienen un peso molecular promedio en peso de 540.000 y 30.000, respectivamente.

10

15

Las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante se usaron en una razón en peso de 80:20.

20

Particularmente, se introdujo el copolímero de bloque en acetona y se disolvió en la misma, y se introdujeron las partículas inorgánicas en la misma para preparar una suspensión para formar una capa de recubrimiento porosa.

25

Se aplicó la suspensión para formar una capa de recubrimiento porosa a una superficie de un sustrato poroso de polietileno (WL11B disponible de Wscope Co., tiempo de permeación de aire de 150 s/100 cc) a 10 g/m^2 , y luego se secó a una humedad relativa del 40 % a temperatura ambiente (25 °C). La capa de recubrimiento porosa tenía un grosor de 4 μm .

4) Fabricación del dispositivo electroquímico

30

Se interpuso el separador entre el cátodo y el ánodo, y luego se llevó a cabo prensado a una temperatura de 90 °C bajo 8,5 MPa durante 1 segundo. A continuación, se inyectó un electrolito en el mismo para obtener una batería secundaria de litio como dispositivo electroquímico.

Ejemplo 2

35

Se obtuvo una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se llevó a cabo 3) la fabricación del separador tal como sigue.

40

Particularmente, se preparó el polímero aglutinante introducido en la suspensión dispersada tal como se describe a continuación en el presente documento.

45

- Se usó un copolímero de bloque de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) (LBG disponible de Alkema) que tiene un peso molecular promedio en peso de 570.000 y una razón en peso de fluoruro de vinilideno con respecto a hexafluoropropileno de 95:5. Mientras tanto, el primer bloque polimerizado a partir de monómero de fluoruro de vinilideno y el segundo bloque polimerizado a partir de monómero de hexafluoropropileno tienen un peso molecular promedio en peso de 540.000 y 30.000, respectivamente.

50

- Se usó un copolímero al azar de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) preparado mediante polimerización en disolución usando un iniciador de radicales libres, peroxidicarbonato de diisopropilo (DIPPDC, Hosung Chemex Co.). En un reactor enfriado hasta una baja temperatura de -30 °C, se introdujeron $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ (al 99 %, R-113, Aldrich Co.) como disolvente y un iniciador (DIIPDC) en una razón volumétrica de 300:1. Después, se mantuvo el reactor bajo atmósfera de nitrógeno. Mientras el reactor se agitaba a una velocidad de 200 rpm con un agitador magnético, se añadieron fluoruro de vinilideno ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$, al 98 %, Apollo scientific Co.) y hexafluoropropileno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, al 99 %, 3M Co.) en una razón en peso de 90:10 para llevar a cabo la polimerización. Después de completarse la polimerización, se eliminó el disolvente, y se lavó el producto con alcohol y se secó a 60 °C durante 24 horas para obtener copolímero al azar de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno). El copolímero al azar de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) tiene un peso molecular promedio en peso de 570.000 y una razón en peso de fluoruro de vinilideno con respecto a hexafluoropropileno de 95:5. Además, el primer bloque polimerizado a partir de monómero de fluoruro de vinilideno y el segundo bloque polimerizado a partir de monómero de hexafluoropropileno tienen un peso molecular promedio en peso de 540.000 y 30.000, respectivamente.

60

En el presente documento, la razón en peso de copolímero al azar con respecto a copolímero de bloque fue de 30:70.

65

Ejemplo 3

Se obtuvo una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que la razón en peso de copolímero al azar con respecto a copolímero de bloque fue de 50:50.

Ejemplo comparativo 1

En el ejemplo comparativo 1, se usó copolímero al azar solo.

Particularmente, se obtuvo un dispositivo electroquímico de la misma manera que en los ejemplos, excepto que se preparó el polímero aglutinante contenido en la suspensión para formar una capa de recubrimiento porosa tal como se describe a continuación en el presente documento.

Se preparó un copolímero al azar de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) mediante polimerización en disolución usando un iniciador de radicales libres, peroxidicarbonato de diisopropilo (DIPPDC, Hosung Chemex Co.). En un reactor enfriado hasta una baja temperatura de -30 °C, se introdujeron $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ (al 99 %, R-113, Aldrich Co.) como disolvente y un iniciador (DIIPDC) en una razón volumétrica de 300:1, y se mantuvo el reactor bajo atmósfera de nitrógeno.

Mientras el reactor se agitaba a una velocidad de 200 rpm con un agitador magnético, se añadieron fluoruro de vinilideno ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$, al 98 %, Apollo scientific Co.) y hexafluoropropileno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, al 99 %, 3M Co.) en una razón en peso de 90:10 para llevar a cabo la polimerización.

Después de completarse la polimerización, se eliminó el disolvente, y se lavó el producto con alcohol y se secó a 60 °C durante 24 horas para obtener copolímero al azar de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno).

El polímero aglutinante fue un copolímero al azar de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) que tenía un peso molecular promedio en peso de 570.000 y una razón en peso de fluoruro de vinilideno con respecto a hexafluoropropileno de 95:5. Además, el primer bloque polimerizado a partir de monómero de fluoruro de vinilideno y el segundo bloque polimerizado a partir de monómero de hexafluoropropileno tienen un peso molecular promedio en peso de 540.000 y 30.000, respectivamente.

Ejemplo comparativo 2

Se obtuvo una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que la razón en peso de copolímero al azar con respecto a copolímero de bloque fue de 70:30.

Ejemplos de ensayo

Se evaluaron las propiedades físicas de cada uno de los separadores según los ejemplos y ejemplos comparativos mediante los siguientes métodos. Se muestran los resultados en la siguiente tabla 1, la figura 3 y la figura 4.

1) Determinación de la permeabilidad

Se determinó la permeabilidad usando un aparato de ensayo de permeabilidad al aire de tipo Gurley según la norma JIS P-8117. En el presente documento, se midió el tiempo requerido para que pasen 100 ml de aire a través de un diámetro de 28,6 mm y un área de 645 mm². Se muestran los resultados en la tabla 1.

2) Determinación de la resistencia

Se impregnó cada uno de los separadores según los ejemplos y ejemplos comparativos con un electrolito y se midió la resistencia. Se determinó la resistencia usando LiPF_6 1 M-carbonato de etileno/carbonato de etilo y metilo (razón en peso de 3:7) como electrolito a 25 °C a través de un proceso de corriente alterna. Se muestran los resultados en la tabla 1.

3) Determinación de la adhesión entre el sustrato de polímero poroso y la capa de recubrimiento porosa (resistencia al desprendimiento)

Se cortó cada uno de los separadores según los ejemplos y ejemplos comparativos en un tamaño de 15 mm x 100 mm. Se unió una cinta adhesiva de doble cara a una placa de vidrio y se unió la superficie de la capa de recubrimiento porosa del separador a la cinta adhesiva. Luego, se montó la porción de extremo del separador en un instrumento UTM (LLOYD Instrument LF Plus), y se aplicó una fuerza a 180° y una velocidad de 300 mm/min. Se midió la fuerza requerida para separar la capa de recubrimiento porosa del sustrato de polímero poroso. Se muestran los resultados en la tabla 1.

4) Determinación de la adhesión entre electrodo y separador (resistencia laminar)

Se fabricó un ánodo de la misma manera que en el ejemplo 1-1) y se cortó en un tamaño de 25 mm x 100 mm. Se cortó cada uno de los separadores según el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 en un tamaño de 25 mm x 100 mm. Se apiló el separador con el ánodo, y se insertó la pila entre películas de PET que tenían un grosor de 100 µm y se adhirió usando una prensa plana. En el presente documento, se calentó la prensa plana y se presurizó a 70 °C a una presión de 5884 N (600 kgf) durante 1 segundo. Se unieron el separador y el ánodo adheridos, a un portaobjetos de vidrio usando una cinta adhesiva de doble cara. Se desprendió la parte de extremo (10 mm o menos desde el extremo de la superficie adherida) del separador y se unió a una película de PET de 25 mm x 100 mm usando una cinta adhesiva de una sola cara de modo que pudieran conectarse en la dirección longitudinal. Luego, se montó el portaobjetos de vidrio en el soporte inferior de un instrumento UTM (LLOYD Instrument LF Plus), y se montó la película de PET adherida al separador en el soporte superior del instrumento UTM. luego, se aplicó una fuerza a 180° y una velocidad de 300 mm/min. Se midió la fuerza requerida para separar el ánodo de la capa de recubrimiento porosa enfrentada al ánodo. Se muestran los resultados en la tabla 1.

5) Determinación de la resistencia a la descarga inicial

Se descargó cada uno de los dispositivos electroquímicos según los ejemplos y ejemplos comparativos en SOC 30 a una tasa de 2,5 °C durante 10 segundos, y se determinó la resistencia usando un analizador electroquímico disponible de Solartron Co. Se muestran los resultados en la tabla 1 y la figura 3.

6) Determinación de la razón de hinchamiento volumétrico de la capa de recubrimiento porosa con electrolito

Se impregnó cada uno de los dispositivos electroquímicos según los ejemplos y ejemplos comparativos con LiPF₆ 1 M-carbonato de etileno/carbonato de etilo y metilo (razón en peso 3:7) como electrolito, y después se determinó la razón de hinchamiento volumétrico del separador antes y después de la inyección del electrolito. Se muestran los resultados en la tabla 1 y la figura 4.

[Tabla 1]

| | Razón en peso de copolímero al azar con respecto a copolímero de bloque | Permeabilidad (s/100 ml) | Resistencia (ohmios) | Resistencia al desprendimiento en N/15 mm (gf/15 mm) | | Resistencia laminar en N/15 mm (gf/15 mm) | |
|-------------|---|--------------------------|----------------------|--|-----------------|---|-----------------|
| | | | | parte superior | parte posterior | parte superior | parte posterior |
| Ej. 1 | 0:100 | 305 | 0,90 | 1,81 (185) | 2,06 (210) | 0,44 (45) | 0,40 (41) |
| Ej. 2 | 30:70 | 307 | 0,95 | 1,85 (189) | 2,01 (205) | 0,45 (46) | 0,40 (41) |
| Ej. 3 | 50:50 | 309 | 1,00 | 1,86 (190) | 2,05 (209) | 0,42 (43) | 0,41 (42) |
| Ej. comp. 1 | 100:0 | 320 | 1,15 | 1,96 (200) | 2,21 (225) | 0,40 (41) | 0,38 (39) |
| Ej. comp. 2 | 70:30 | 320 | 1,13 | 1,96 (200) | 2,16 (220) | 0,39 (40) | 0,39 (40) |

Tal como puede observarse en la tabla 1, el ejemplo 1 muestra menor permeabilidad y menor resistencia en comparación con el ejemplo comparativo 1.

Tal como puede observarse en la figura 3, el ejemplo 1 muestra características de resistencia a la descarga inicial menores en comparación con el ejemplo comparativo 1.

Tal como puede observarse en la figura 4, con el mismo contenido de hexafluoropropileno, la película de aglutinante usada en el ejemplo 1 muestra una mayor razón de hinchamiento volumétrico con un electrolito, en comparación con la película de aglutinante usada en el ejemplo comparativo 1. Dicho de otro modo, cuando se usa el copolímero de bloque según una realización de la presente divulgación, es posible proporcionar un separador que tiene una resistencia relativamente menor en virtud de una mayor razón de hinchamiento volumétrico con el electrolito.

REIVINDICACIONES

1. Separador para un dispositivo electroquímico, que comprende:

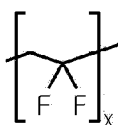
5 un sustrato de polímero poroso; y

una capa de recubrimiento porosa formada sobre al menos una superficie del sustrato de polímero poroso, y que contiene una pluralidad de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante situado por la totalidad o parte de la superficie de las partículas inorgánicas para conectar las partículas inorgánicas entre sí y fijarlas;

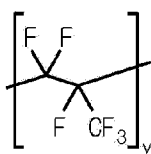
10 en el que el polímero aglutinante comprende un copolímero de bloque que comprende un primer bloque que tiene unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula química 1 y un segundo bloque que tiene unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula química 2, y

15 el contenido del copolímero de bloque es de 50 partes en peso o más basado en 100 partes en peso del contenido total del polímero aglutinante:

[Fórmula química 1]



[Fórmula química 2]



(en las que cada uno de x e y representa independientemente un número entero de 1 o más).

30 2. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que el copolímero de bloque es un copolímero polimerizado a partir del primer bloque y el segundo bloque en una razón en peso del primer bloque con respecto al segundo bloque de 95:5-80:20.

35 3. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que la razón en peso de las partículas inorgánicas con respecto al polímero aglutinante es de 50:50-99:1.

40 4. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que el copolímero de bloque es un copolímero polimerizado a partir del primer bloque y el segundo bloque en una razón en peso del primer bloque con respecto al segundo bloque de 95:5-90:10.

45 5. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que el sustrato de polímero poroso es un sustrato de película de polímero poroso a base de poliolefina o un sustrato de tela no tejida de polímero poroso.

6. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 5, en el que el sustrato de película de polímero poroso a base de poliolefina comprende polietileno, polipropileno, polibutileno, polipenteno, o al menos dos polímeros de los mismos.

7. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que el polímero aglutinante es el copolímero de bloque.

50 8. Método para fabricar un separador para un dispositivo electroquímico que comprende las etapas de:

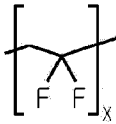
(S1) preparar un sustrato de polímero poroso; y

55 (S2) aplicar una suspensión para formar una capa de recubrimiento porosa que comprende un disolvente orgánico, una pluralidad de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante sobre al menos una superficie del sustrato de polímero poroso y llevar a cabo secado para formar una capa de recubrimiento porosa,

en el que el polímero aglutinante comprende un copolímero de bloque que comprende un primer bloque que tiene unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula química 1 y un segundo bloque que tiene unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula química 2, y

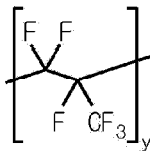
5 el contenido del copolímero de bloque es de 50 partes en peso o más basado en 100 partes en peso del contenido total del polímero aglutinante:

[Fórmula química 1]



10

[Fórmula química 2]



15

(en las que cada uno de x e y representa independientemente un número entero de 1 o más).

9. Método para fabricar un separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 8, en el que el copolímero de bloque es un copolímero polimerizado a partir del primer bloque y el segundo bloque en una razón en peso del primer bloque con respecto al segundo bloque de 95:5-80:20.
10. Método para fabricar un separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 8, en el que el disolvente orgánico comprende acetona, tetrahidrofurano, cloruro de metileno, cloroformo, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona, metil etil cetona, ciclohexano, o una mezcla de dos o más de los mismos.
11. Método para fabricar un separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 8, en el que el polímero aglutinante es el copolímero de bloque.
12. Dispositivo electroquímico que comprende un cátodo, un ánodo y un separador interpuesto entre el cátodo y el ánodo, en el que el separador es el separador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

FIG. 1

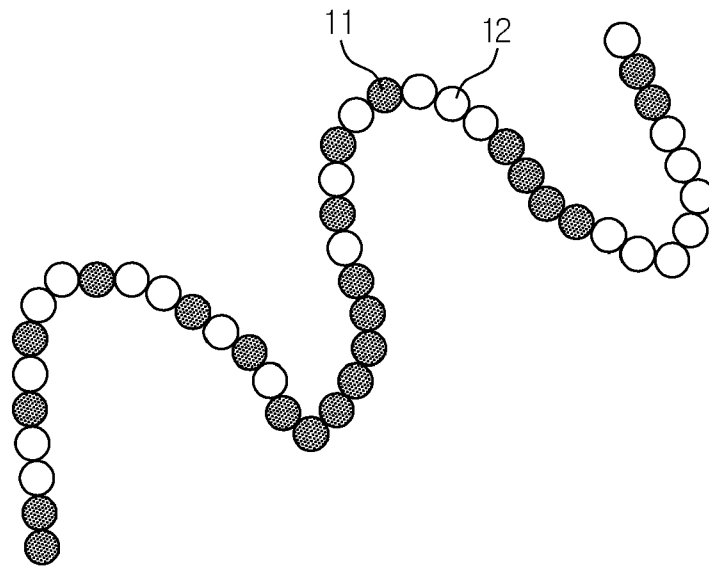


FIG. 2

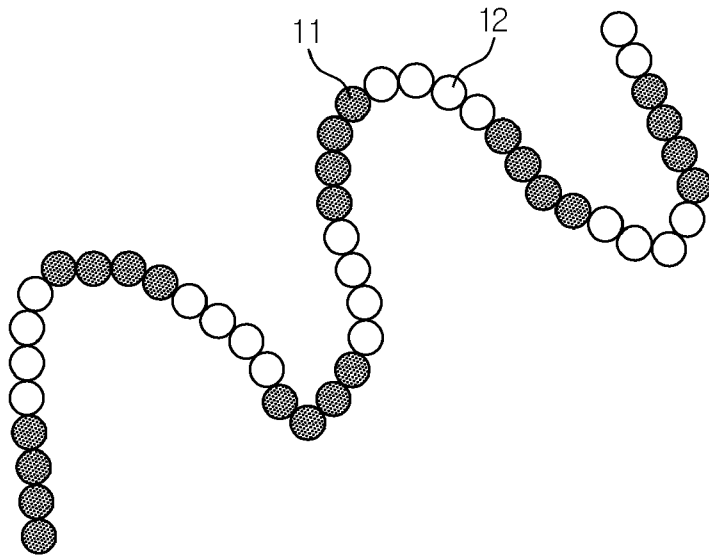


FIG. 3

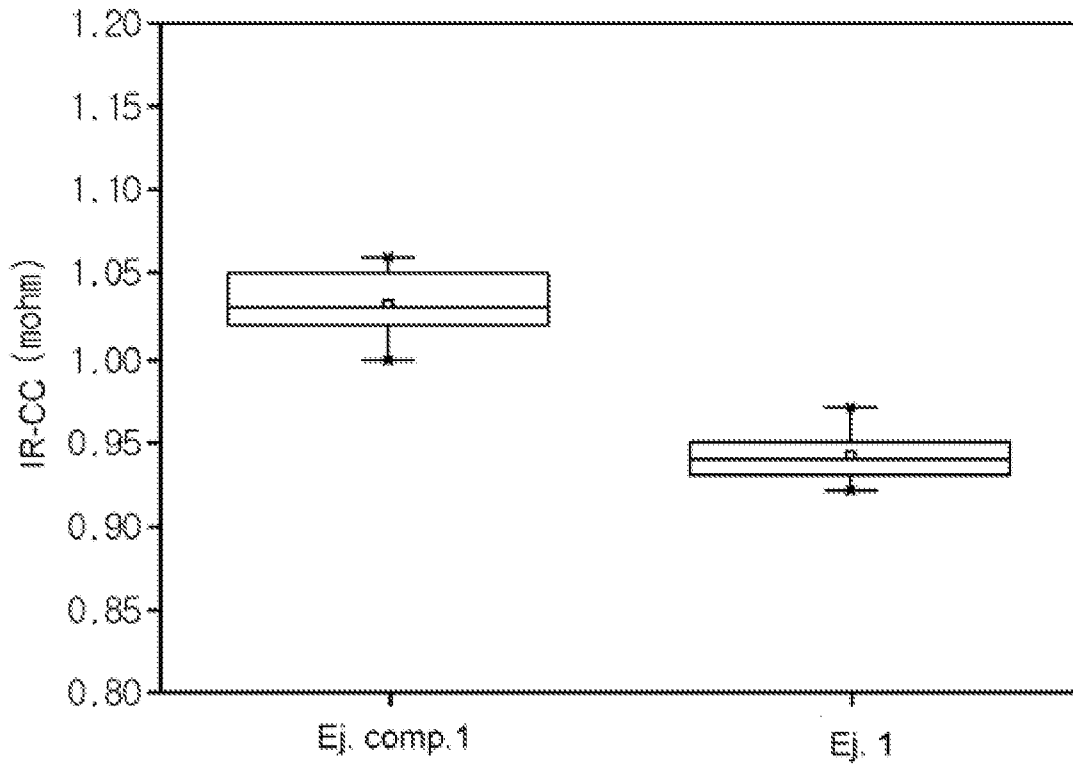


FIG. 4

