

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 029 740**

51 Int. Cl.:

H01M 10/42 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 50/417 (2011.01)
H01M 50/451 (2011.01)
H01M 50/489 (2011.01)
H01M 50/426 (2011.01)
H01M 50/44 (2011.01)
H01M 50/446 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2019** **PCT/KR2019/005478**
87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2019** **WO19216633**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2019** **E 19799898 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2025** **EP 3667770**

54 Título: **Separador de batería secundaria no inflamable y batería secundaria correspondiente**

30 Prioridad:

11.05.2018 KR 20180054550

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
25.06.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAN, DA KYUNG;
NAM, KWAN WOO;
LEE, SEUNG HYUN y
LEE, JE AN

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 3 029 740 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 de batería secundaria no inflamable y batería secundaria correspondiente

La presente invención se refiere a un separador retardante de llama para baterías secundarias según el preámbulo de la reivindicación 1 (véase, por ejemplo, el documento KR 2017 0007210 A), y más particularmente a un separador retardante de llama para baterías secundarias que comprende o está recubierto con un hidróxido de metal que tiene una baja energía libre de Gibbs entre polimorfos de un hidróxido de metal usado como retardante de llama inorgánico.

[Antecedentes de la técnica]

Con las tendencias hacia la reducción del peso y el aumento de la funcionalidad de los dispositivos portátiles, tales como teléfonos inteligentes, ordenadores portátiles, ordenadores de tipo tableta, y máquinas de juegos portátiles, está aumentando la demanda de una batería secundaria que sirva como fuente de alimentación de accionamiento de los mismos. En el pasado, se han usado baterías de níquel-cadmio, níquel-hidrógeno y níquel-zinc, pero actualmente se usan con más frecuencia baterías secundarias de litio, que tienen alta tensión de funcionamiento y alta densidad de energía por unidad de peso.

Con el crecimiento de los mercados relacionados con el mercado de dispositivos portátiles, ha aumentado la demanda de baterías secundarias de litio. Las baterías secundarias de litio también han empezado a usarse como fuentes de alimentación para vehículos eléctricos (EV), vehículos híbridos eléctricos (HEV) y almacenamiento de energía renovable.

Una batería secundaria de litio está configurada de manera que un conjunto de electrodos que tiene una estructura de electrodo positivo/separador/electrodo negativo, que puede cargarse y descargarse, se monta en una carcasa de batería. Cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo se fabrica aplicando una suspensión que incluye un material activo de electrodo a una superficie o ambas superficies de un colector de corriente metálico, secando la suspensión, y laminando el colector de corriente metálico que tiene la suspensión secada aplicada al mismo.

El separador es uno de los factores más importantes que afectan al rendimiento y a la vida útil de una batería secundaria. Es necesario que el separador aisle eléctricamente el electrodo positivo y el electrodo negativo entre sí y muestre permeabilidad iónica y resistencia mecánica de manera que una disolución electrolítica pueda pasar sin problemas a través del separador. Además, a medida que se expanden las aplicaciones de baterías secundarias de litio de alta energía, también es necesaria la seguridad del separador a alta temperatura.

Un retardante de llama inorgánico a base de hidróxido es un retardante de llama que absorbe calor a una determinada temperatura, y se usa en resinas y similares. El retardante de llama inorgánico a base de hidróxido se usó de diversas maneras para potenciar el retardo de llama de una batería secundaria.

El documento de patente 1 se refiere a una batería secundaria de litio con resistencia al calor potenciada y divulga un electrodo cuya superficie incluye una capa de recubrimiento porosa compuesta orgánica/inorgánica que comprende partículas inorgánicas absorbentes de calor y un polímero aglutinante. El tipo de partículas inorgánicas absorbentes de calor es al menos una partícula seleccionada del grupo que consiste en compuestos que contienen antimonio, hidróxidos de metal, compuestos a base de guanidina, compuestos que contienen boro y compuestos de tartrato de zinc. Las partículas inorgánicas absorbentes de calor se usan como componente para formar o recubrir un separador.

El documento de patente 2 se refiere a un conjunto de electrodos con un separador recubierto asimétricamente y a un dispositivo electroquímico que comprende el mismo. El conjunto de electrodos del documento de patente 2 se caracteriza porque se compone laminando alternativamente una pluralidad de: unidades de ánodo que comprenden un colector de ánodo, capas de material activo de ánodo recubiertas sobre ambos lados del colector de ánodo, y un separador unido a un lado del colector de ánodo; y unidades de cátodo que comprenden un colector de cátodo, capas de material activo de cátodo recubiertas sobre ambos lados del colector de cátodo, y un separador unido a un lado del colector de cátodo, y el separador está recubierto asimétricamente, en donde un lado del mismo, unido a cada material activo en la unidad de ánodo o la unidad de cátodo, y el otro lado del mismo están recubiertos asimétricamente con un elemento de refuerzo de poder adhesivo y un elemento de refuerzo de resistencia al calor, respectivamente. El documento de patente 2 divulga que un retardante de llama inorgánico de hidróxido puede recubrirse asimétricamente sólo sobre el ánodo o el cátodo.

El documento de patente 3 se refiere a un separador para una batería secundaria de electrolito no acuoso, que comprende un material laminado en el que se laminan al menos dos capas, de las cuales, al menos una tiene una temperatura de desconexión de 140 °C o menos, y al menos una capa tiene una temperatura de deformación por calor (método según la norma JIS K 7207A) de 100 °C o más, con un índice de oxígeno (norma JIS K 7201) de una capa orientada hacia un electrodo positivo de 26 o más.

En el documento de patente 3, una capa orientada hacia un electrodo negativo está compuesta por un material que se compone principalmente de poliolefina, y la capa orientada hacia el electrodo positivo está compuesta por resina a base de flúor, un compuesto inorgánico y un retardante de llama.

Tal como se describió anteriormente, se usan diversos retardantes de llama con el fin de potenciar la seguridad de las baterías secundarias de litio. Sin embargo, los inventores de la presente invención han observado que las propiedades de retardo de llama no son uniformes aunque los retardantes de llama estén representados por la misma fórmula química. Tales propiedades retardantes de llama no uniformes tienen el problema de que no se muestran las propiedades retardantes de llama aunque los retardantes de llama se añadan como componente del separador. En la técnica relacionada, se ha hallado que tales propiedades retardantes de llama no uniformes no se reconocen como un problema, y no se ha sugerido ninguna solución para este problema.

(Documentos de la técnica relacionada)

(Documentos de patente)

Publicación de patente coreana registrada n.º 0833038

Publicación de solicitud de patente coreana n.º 2012-0079515

Publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2006-269359

El documento JP 2015 053180 A y el documento KR 2014 0136807 A divulgan separadores adicionales.

[Divulgación]

[Problema técnico]

La presente invención se ha realizado en vista de los problemas anteriores, y un objeto de la presente invención es resolver los problemas de que las propiedades retardantes de llama no son uniformes aunque los retardantes de llama estén representados por la misma fórmula química. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un separador para baterías secundarias que comprenda un retardante de llama que sea capaz de mostrar siempre propiedades retardantes de llama resolviendo los problemas anteriores, y una batería secundaria que comprenda el mismo.

[Solución técnica]

En un primer aspecto de la presente invención, en la reivindicación 1 se define el separador para baterías secundarias, que comprende un material inorgánico retardante de llama que puede existir en una forma estable y una forma metaestable, en donde el separador para baterías secundarias siempre comprende el material inorgánico retardante de llama en la forma metaestable,

en donde el material inorgánico retardante de llama es hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$),

en donde el material inorgánico retardante de llama en la forma estable es gibbsita, y el material inorgánico retardante de llama en la forma metaestable es al menos una de bayerita, doyleita y nordstrandita, y

en donde el material inorgánico retardante de llama en la forma metaestable es al menos el 2 % en peso del contenido total de material inorgánico retardante de llama.

En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria que comprende el separador para baterías secundarias, véase la reivindicación 9.

Además del material inorgánico retardante de llama, el separador para baterías secundarias puede comprender además partículas inorgánicas que son partículas inorgánicas altamente dieléctricas que tienen una constante dieléctrica de 1 o superior, partículas inorgánicas que tienen piezoelectricidad, partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio, o una mezcla de dos o más de las mismas. Particularmente, las partículas inorgánicas pueden comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 y BaTiO_2 .

Un material aglutinante usado para el separador para baterías secundarias es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno, polivinilpirrolidona, poli(acrilonitrilo), poli(fluoruro de vinilideno)-tricloroetileno, poli(fluoruro de vinilideno)-clorotrifluoroetileno (PVdF-CTFE), poli(metacrilato de metilo), poli(acetato de vinilo), copolímero de etileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetil-pululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetil-celulosa, cianoetil-sacarosa, pululano,

carboximetilcelulosa, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliimida, copolímero de poliacrilonitrilo-estireno, gelatina, polietilenglicol, dimetil éter de polietilenglicol, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), tetrafluoroetileno (TFE), caucho fluorado, y poliimida. Particularmente, el material aglutinante es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PVdF, TFE, y poliimida.

El separador para baterías secundarias puede ser un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico que usa una mezcla de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante y que no tiene sustrato de poliolefina, o el separador para baterías secundarias puede ser un separador que incluye una capa de recubrimiento porosa compuesta orgánica/inorgánica en la que una mezcla de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante se recubre sobre una superficie de un sustrato de poliolefina poroso y/o sobre los poros en el sustrato de poliolefina poroso. El separador para baterías secundarias puede ser de manera que el material inorgánico retardante de llama está disperso por todo el separador o recubierto sobre una parte de la superficie del separador.

[Breve descripción de los dibujos]

La figura 1 muestra una estructura cristalina de gibbsita y bayerita de hidróxido de aluminio.

La figura 2 es un diagrama de flujo de procedimiento del procedimiento de Bayer.

La figura 3 muestra gráficos y fotografías que muestran los resultados de la medición de seguridad del ejemplo 1 y del ejemplo comparativo 1.

La figura 4 muestra los resultados de medición por XRD del hidróxido de metal según el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1.

[Mejor modo]

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención. Debe observarse que no debe interpretarse que los términos o expresiones usados en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones tienen significados ordinarios y basados en diccionario, sino que tienen significados y conceptos que coinciden con la idea técnica de la presente invención basándose en el principio de que los inventores pueden definir apropiadamente los conceptos de los términos con el fin de explicar la invención en el mejor método. Por consiguiente, las realizaciones descritas en esta memoria descriptiva son simplemente las realizaciones más preferidas y no cubren todas las ideas técnicas de la presente invención y, por tanto, debe entenderse que puede haber diversos equivalentes y modificaciones capaces de sustituir a las realizaciones en el momento de presentación de la presente solicitud, siempre que se encuentren dentro del alcance de la presente invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un separador para baterías secundarias que comprende un material inorgánico retardante de llama que puede existir en una forma estable y una forma metaestable, en donde el separador siempre comprende el material inorgánico retardante de llama en la forma metaestable,

en donde el material inorgánico retardante de llama es hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$),

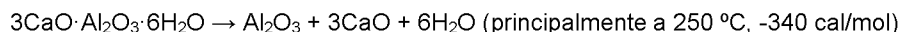
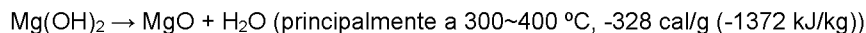
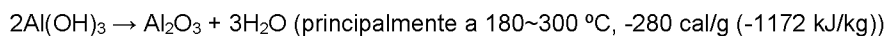
en donde el material inorgánico retardante de llama en la forma estable es gibbsita, y el material inorgánico retardante de llama en la forma metaestable es al menos una de bayerita, doyleíta y nordstrandita, y

en donde el material inorgánico retardante de llama en la forma metaestable es al menos el 2 % en peso del contenido total de material inorgánico retardante de llama.

1) Material inorgánico retardante de llama

El material inorgánico retardante de llama es hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

El $\text{Al}(\text{OH})_3$, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y el $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ actúan como retardante de llama representado por las siguientes fórmulas químicas.



Según la presente invención, el material inorgánico retardante de llama es hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), el material inorgánico retardante de llama en la forma estable es gibbsita, y el material inorgánico retardante de llama

en la forma metaestable es al menos una de bayerita, doyleíta, y nordstrandita.

En la figura 1 se muestran las estructuras cristalinas específicas de gibbsita y bayerita, y la siguiente tabla muestra la comparación de distancias de enlace de hidrógeno de gibbsita y bayerita.

5

Fase	Bayerita (α -ATH)	Gibbsita (γ -ATH)
Distancia de enlace de hidrógeno intercapa (Å)	2,0167	1,8730
Distancia de enlace de hidrógeno intracapa (Å)	2,2175	2,1981
Energía de formación de enlace de hidrógeno (kJ/mol)	17,59	23,15

Chemical Physics Letters, 2008, 465, 220

10 Cuando un hidróxido de metal o hidrato de metal provoca una transición de fase de un estado líquido a un estado metálico, pueden formarse diversos polimorfos dependiendo de la tasa de transición de fase y el tipo de disolvente. Cada polimorfo es diferente en cuanto a energía libre de Gibbs y define un polimorfo con la energía libre de Gibbs más baja como una forma estable. Dado que la energía libre de Gibbs es la misma que la definida en la termodinámica, se omitirá una descripción detallada de la misma.

15 La forma inestable con alta energía libre de Gibbs muestra propiedades retardantes de llama al reaccionar a baja temperatura a diferencia de una forma estable. Además, cuando la forma estable y la forma inestable están presentes al mismo tiempo, se infiere que la reacción iniciada en primer lugar por la forma inestable conduce a la forma completa de reacción. Es decir, cuando la forma inestable está presente conjuntamente, se infiere que se acelera la temperatura de inicio de la reacción de deshidratación de la forma estable.

20 A medida que aumenta la temperatura, se descompone el hidróxido de metal entre los materiales inorgánicos retardantes de llama según la presente invención mientras que tiene lugar la reacción de deshidratación, que es una reacción endotérmica. En este momento, se muestra un efecto retardante de llama por la reacción endotérmica y se genera agua. En el caso de aplicar $\text{Al}(\text{OH})_3$, que es una realización de la presente invención, no se observó efecto retardante de llama cuando se realizó una prueba de penetración de clavo en el caso en el que el material inorgánico retardante de llama existía sólo en la forma de gibbsita; y se observó un efecto retardante de llama cuando se realizó una prueba de penetración de clavo en el caso en el que el material inorgánico retardante de llama existía en la forma de bayerita y etc., la forma metaestable.

30 En el caso en el que el material inorgánico retardante de llama existe sólo en la forma de gibbsita, se interpreta que la reacción avanza a 180 °C o superior. En el caso en el que el material inorgánico retardante de llama tiene alguna forma metaestable, se interpreta que la reacción avanza incluso a 150 °C.

35 Las propiedades retardantes de llama de un hidróxido de metal según la forma polimórfica no se han reconocido como un problema en absoluto. Los inventores de la presente invención han realizado esfuerzos minuciosos para resolver las propiedades retardantes de llama no uniformes que aparecen de manera intermitente. Como resultado, han reconocido que se muestran propiedades retardantes de llama no uniformes debido a los problemas mencionados anteriormente, y proporcionar la presente invención que resolvía los problemas.

40 Con el fin de determinar la forma y la distribución de la forma polimórfica, se usó un dispositivo de XRD AXS D4 Endeavor de Bruker, 40 kV, 40 mA, radiación Cu-K α (longitud de onda: 1,54 Å). Se calculó la razón cuantitativa relativa de cada forma tomando la suma de los picos como 100 en la XRD.

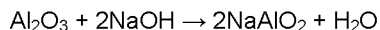
45 El material inorgánico retardante de llama en la forma metaestable es el 2 % en peso o más, preferiblemente el 5 % en peso o más, del material inorgánico retardante de llama total. Además, el material inorgánico retardante de llama puede existir asimétricamente en sólo una de las superficies orientadas hacia un electrodo positivo y un electrodo negativo del separador. Esto es porque el agua, que es un producto de la reacción de descomposición de un hidróxido de metal del material inorgánico retardante de llama, puede provocar una reacción adicional con el litio de un electrodo.

50 La mena de bauxita es una mezcla de compuestos de óxido de aluminio hidratado y otros elementos tales como hierro. En la figura 2 se muestra el procedimiento de Bayer, que es un tipo de método de fundición de aluminio metálico usando bauxita como materia prima.

55 Haciendo referencia a la figura 2, se calienta la mena de bauxita en un recipiente a presión junto con disolución de hidróxido de sodio a de 150 °C a 200 °C. A esta temperatura, se disuelve el aluminio como aluminato de sodio (2NaAlO_2) en el procedimiento de extracción. El compuesto de aluminio de la bauxita puede estar presente como gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boehmita (AlOOH) o diásporo (AlOOH), y las diferentes formas del componente de aluminio se determinan mediante condiciones de extracción diferentes. Tras separar el residuo mediante filtración, precipita la

gibbsita (hidróxido de aluminio) y se siembra con hidróxido de aluminio fino cuando se enfría el líquido.

El procedimiento de extracción convierte el óxido de aluminio de la mena en aluminato de sodio (2NaAlO_2) soluble según la siguiente fórmula de reacción química.



Este tratamiento disuelve la sílice pero no disuelve los demás componentes de la bauxita. A veces se añade cal en esta etapa para precipitar la sílice para dar silicato de calcio. Con el fin de eliminar los materiales particulados, generalmente se filtra la disolución para purificar las impurezas sólidas usando un floculante tal como una trampa de arena rotativa y almidón. El residuo no disuelto tras extraer el compuesto de aluminio contiene óxido de hierro, sílice, calcia, titanía, y alguna alúmina sin reaccionar. El procedimiento original consiste en enfriar la disolución alcalina para tratar dióxido de carbono burbujeando a su través, y el hidróxido de aluminio precipita de esta manera.

El procedimiento original consiste en enfriar la disolución alcalina burbujeando carbono dióxido a su través, y el hidróxido de aluminio precipita de esta manera.



2) Separador

El separador para baterías secundarias según la presente invención puede ser un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico que usa una mezcla de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante y que no tiene sustrato de poliolefina, o el separador para baterías secundarias puede ser un separador que incluye una capa de recubrimiento porosa compuesta orgánica/inorgánica en la que una mezcla de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante se recubre sobre una superficie de un sustrato de poliolefina poroso y/o sobre los poros en el sustrato de poliolefina poroso. El separador para baterías secundarias puede ser de manera que el material inorgánico retardante de llama está disperso por todo el separador o recubierto sobre una parte de la superficie del separador.

En una batería secundaria de litio, la precipitación de iones de litio se produce principalmente en un electrodo negativo, el efecto retardante de llama puede lograrse recubriendo con un retardante de llama inorgánico a base de hidróxido capaz de generar humedad sólo una superficie del separador orientada hacia un electrodo positivo, mediante lo cual es posible impedir la reacción entre el litio precipitado y la humedad.

Entonces, un aglutinante para formar una capa adhesiva o un SRS a base de alúmina convencional puede recubrirse sobre una superficie del separador orientada hacia un electrodo negativo, que es el lado opuesto. Sin embargo, con el fin de potenciar el efecto retardante de llama, es eficaz tener el grosor de recubrimiento sobre la superficie orientada hacia el electrodo positivo de manera que sea mayor que el grosor de recubrimiento sobre la superficie orientada hacia el electrodo negativo.

El grosor global del separador según la presente invención es similar al de un separador convencional recubierto con un material inorgánico sobre las superficies orientadas hacia un electrodo positivo y un electrodo negativo. El grosor del separador puede oscilar desde 5 μm hasta 30 μm . En el caso en el que el grosor del separador es menor de 5 μm , la resistencia mecánica del separador es baja, mediante lo cual el separador puede dañarse fácilmente, lo cual es indeseable. En el caso en el que el grosor del separador es mayor de 30 μm , aumenta el grosor global del conjunto de electrodos, mediante lo cual puede reducirse la capacidad de la batería, lo cual también es indeseable.

Las características de carga y descarga de una batería que incluye el separador según la presente invención a 35 °C o más y 50 °C o menos son idénticas a las de una batería que incluye el separador convencional que tiene ambas superficies recubiertas con el material inorgánico. En el caso en el que la temperatura es de 35 °C o menos, no puede distinguirse el efecto basado en la temperatura. En el caso en el que la temperatura es de 50 °C o más, el separador convencional que tiene ambas superficies recubiertas con el material inorgánico tiene una estabilidad térmica inferior a la del separador según la presente invención.

3) Partículas inorgánicas

Las partículas inorgánicas usadas en el separador según la presente invención se añaden independientemente del material inorgánico retardante de llama. Las partículas inorgánicas pueden formar espacios huecos entre las partículas inorgánicas, y de ese modo pueden formar microporos y mantener una forma física como espaciador. Las características físicas de las partículas inorgánicas no cambian generalmente a una temperatura de 200 °C o más.

Las partículas inorgánicas no están particularmente restringidas, siempre que las partículas inorgánicas sean electroquímicamente estables. Dicho de otro modo, las partículas inorgánicas que pueden usarse en la presente invención no están particularmente restringidas siempre que las partículas inorgánicas no se oxiden y/o reduzcan dentro del intervalo de tensión de funcionamiento (por ejemplo, de 0 a 5 V basándose en Li/Li^+) de una batería a la que se le aplican las partículas inorgánicas. Particularmente, en el caso en el que se usan partículas inorgánicas que

tienen una alta capacidad de transferencia de iones de electrolito, es posible mejorar el rendimiento de un dispositivo electroquímico. Por consiguiente, es preferible que la capacidad de transferencia de iones de electrolito de las partículas inorgánicas sea lo más alta posible. Además, en el caso en el que las partículas inorgánicas tienen una alta densidad, puede ser difícil dispersar las partículas inorgánicas en el momento de formar el separador poroso, y puede aumentar el peso de una batería en el momento de fabricar la batería. Por estos motivos, es preferible que la densidad de las partículas inorgánicas sea baja. Además, en el caso en el que las partículas inorgánicas tienen una alta permitividad, puede aumentar el grado de disociación de la sal de electrolito, tal como sal de litio, en un electrolito líquido, mejorando de ese modo la conductividad iónica de la disolución electrolítica.

Por los motivos descritos anteriormente, las partículas inorgánicas pueden ser partículas inorgánicas altamente dieléctricas que tienen una constante dieléctrica de 1 o más, preferiblemente de 10 o más, partículas inorgánicas que tienen piezoelectricidad, partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio, o una mezcla de dos o más de las mismas.

Los ejemplos de las partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 1 o más pueden incluir SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiC , o una mezcla de los mismos. Sin embargo, la presente invención no se limita a los mismos.

Las partículas inorgánicas que tienen piezoelectricidad son un material que no es conductor a presión normal pero que, cuando se le aplica una presión predeterminada, muestra conductividad debido a un cambio de la estructura interna del mismo. En el caso en el que las partículas inorgánicas tengan un valor alto de constante dieléctrica, por ejemplo, una constante dieléctrica de 100 o más, y las partículas inorgánicas se tensionen o compriman con una presión predeterminada, se generan cargas eléctricas. Una cara se carga como polo positivo y la otra cara se carga como polo negativo, mediante lo cual se genera una diferencia de potencial entre estas caras.

En el caso en el que se usen partículas inorgánicas que tienen las características mencionadas anteriormente, puede producirse un cortocircuito en ambos electrodos en caso de un impacto externo, tal como aplastamiento local o un impacto con un clavo. Sin embargo, en este momento, el electrodo positivo y el electrodo negativo pueden no estar en contacto directo entre sí debido a las partículas inorgánicas recubiertas sobre el separador poroso, y pueden producirse diferencias de potencial en las partículas debido a la piezoelectricidad de las partículas inorgánicas. Por consiguiente, se logra la migración de electrones, concretamente, un flujo fino de corriente, entre los dos electrodos, mediante lo cual se reduce gradualmente la tensión de la batería y, por tanto, puede mejorarse la estabilidad de la batería.

Los ejemplos de las partículas inorgánicas que tienen piezoelectricidad pueden incluir BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), hafnia (HfO_2), y una mezcla de los mismos. Sin embargo, la presente invención no se limita a los mismos.

Las partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio son partículas inorgánicas que contienen elementos de litio y transportan iones de litio sin almacenar litio. Las partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio pueden transferir y transportar iones de litio debido a un tipo de defecto presente en una estructura de partícula. Por consiguiente, puede mejorarse la conductividad de iones de litio en la batería y, por tanto, puede mejorarse el rendimiento de la batería.

Los ejemplos de las partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio pueden incluir fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio-titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, donde $0 < x < 2$ y $0 < y < 3$), fosfato de litio-aluminio-titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, donde $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, y $0 < z < 3$), vidrio a base de $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ (donde $0 < x < 4$ y $0 < y < 13$) tal como $14\text{Li}_2\text{O-9Al}_2\text{O}_3\text{-38TiO}_2\text{-39P}_2\text{O}_5$, titanato de litio-lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, donde $0 < x < 2$ y $0 < y < 3$), tiofosfato de litio-germanio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, donde $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, y $0 < w < 5$) tal como $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$, nitrato de litio (Li_xN_y , donde $0 < x < 4$ y $0 < y < 2$) tal como Li_3N , vidrio a base de SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, donde $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, y $0 < z < 4$) tal como $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, vidrio a base de P_2S_5 (Li_xPyS_z , donde $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, y $0 < z < 7$) tal como $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, y una mezcla de los mismos. Sin embargo, la presente invención no se limita a los mismos.

En el caso en el que se usen conjuntamente las partículas inorgánicas que tienen alta permitividad, las partículas inorgánicas que tienen piezoelectricidad, y las partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio, pueden mejorarse adicionalmente los efectos obtenidos a través de estos componentes.

El tamaño de cada una de las partículas inorgánicas no está particularmente restringido. Sin embargo, con el fin de formar una película que tenga un grosor uniforme y lograr una porosidad apropiada, cada una de las partículas inorgánicas puede tener un tamaño de $0,001\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$. En el caso en el que el tamaño de cada una de las partículas inorgánicas es menor de $0,001\ \mu\text{m}$, se reduce la dispersibilidad, mediante lo cual es difícil ajustar las propiedades físicas del separador poroso. En el caso en el que el tamaño de cada una de las partículas inorgánicas es mayor de $10\ \mu\text{m}$, se aumenta el grosor de un separador fabricado con el mismo contenido de un cuerpo sólido, mediante lo cual se deterioran las propiedades mecánicas del separador. Además, puede producirse fácilmente un cortocircuito en la batería cuando se carga y descarga la batería debido a poros con un tamaño excesivamente grande.

4) Aglutinante

El aglutinante también puede denominarse habitualmente polímero aglutinante y puede convertirse en un gel cuando se impregna el aglutinante con una disolución electrolítica líquida, mediante lo cual el aglutinante puede tener una característica de mostrar una alta tasa de impregnación con disolución electrolítica (grado de hinchamiento). De hecho, en el caso en el que el polímero aglutinante es un polímero que tiene una alta tasa de impregnación con disolución electrolítica, una disolución electrolítica inyectada tras el montaje de una batería penetra en el polímero, y el polímero impregnado con la disolución electrolítica muestra capacidad de transferencia de iones de electrolito. Además, en comparación con un separador a base de poliolefina hidrófobo convencional, puede mejorarse la humectación del separador poroso en la disolución electrolítica, y es posible usar disoluciones electrolíticas polares para baterías, lo cual ha sido difícil convencionalmente. Por consiguiente, el aglutinante puede tener un polímero con un parámetro de solubilidad de $15 \text{ MPa}^{1/2}$ a $45 \text{ MPa}^{1/2}$, preferiblemente de $15 \text{ MPa}^{1/2}$ a $25 \text{ MPa}^{1/2}$ y de $30 \text{ MPa}^{1/2}$ a $45 \text{ MPa}^{1/2}$. En el caso en el que el parámetro de solubilidad del aglutinante es menor de $15 \text{ MPa}^{1/2}$ y mayor de $45 \text{ MPa}^{1/2}$, es difícil impregnar el aglutinante con una disolución electrolítica convencional para baterías.

Específicamente, el aglutinante puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno, polivinilpirrolidona, poli(acrilonitrilo), poli(fluoruro de vinilideno)-tricloroetileno, poli(fluoruro de vinilideno)-clorotrifluoroetileno (PVdF-CTFE), poli(metacrilato de metilo), poli(acetato de vinilo), copolímero de etileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetil-pululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetil-celulosa, cianoetil-sacarosa, pululano, carboximetilcelulosa, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliimida, copolímero de poli(acrilonitrilo)-estireno, gelatina, polietilenglicol, dimetil éter de polietilenglicol, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), tetrafluoroetileno (TFE), caucho fluorado, y poliimida. Preferiblemente, el aglutinante puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PVdF, TFE, y poliimida.

El material aglutinante puede comprender además al menos uno seleccionado de entre baicalina, luteolina, taxifolina, miricetina, quercetina, rutina, catequina, galato de epigallocatequina, buteína, piceatanol, un compuesto de base fenólica que comprende ácido tánico, ácido pirogálico, amilosa, amilopectina, goma xantana, un polímero acuoso o no acuoso que consiste en un sistema de ácidos grasos. Un material aglutinante de este tipo incluye una gran cantidad de grupos OH, potenciando de ese modo la fuerza adhesiva del aglutinante-material inorgánico y del sustrato-aglutinante. Al mismo tiempo, puede impedir un cortocircuito en una batería a través de la función de autorreparación frente al daño parcial al separador, mejorar la adhesión entre el separador y el electrodo positivo y entre el separador y el electrodo negativo, y hacer frente a la elución del metal de transición de material de electrodo positivo.

El contenido del aglutinante puede comprender del 5 al 45 % en peso de las partículas inorgánicas, preferiblemente del 10 al 40 % en peso de las partículas inorgánicas.

5) Disolvente

Como disolvente para fabricar el separador según la presente invención puede usarse sin limitación cualquier disolvente convencional conocido en la técnica, preferiblemente puede usarse acetona, tetrahidrofurano, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, N-metilpirrol, o agua, o puede usarse una mezcla de dos o más de los mismos.

El disolvente puede comprender del 60 al 85 % en peso de una composición de suspensión para recubrir el separador. La razón de contenido (% en peso) del material inorgánico con respecto al aglutinante es de 60 a 90 : de 40 a 10.

6) Construcción y aplicación del conjunto de electrodos

La presente invención también proporciona un dispositivo electroquímico que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, el separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito. En este caso, el dispositivo electroquímico puede ser una batería secundaria de litio.

El electrodo positivo puede fabricarse aplicando una mezcla de un material activo de electrodo positivo, un agente conductor, y un aglutinante a un colector de corriente de electrodo positivo y secando la mezcla. Puede añadirse adicionalmente un material de relleno a la mezcla según sea necesario.

En general, el colector de corriente de electrodo positivo se fabrica para tener un grosor de 3 a $500 \mu\text{m}$. El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente restringido, siempre que el colector de corriente de electrodo positivo muestre una alta conductividad mientras que el colector de corriente de electrodo positivo no induce ningún cambio químico en una batería a la que se le aplica el colector de corriente de electrodo positivo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede incluir acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, o

carbono plástico. Alternativamente, el colector de corriente de electrodo positivo puede incluir aluminio o acero inoxidable, cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio, o plata. Además, el colector de corriente de electrodo positivo puede tener un patrón irregular a escala micrométrica formado sobre la superficie del mismo para aumentar la fuerza de adhesión del material activo de electrodo positivo. El colector de corriente de electrodo positivo puede estar configurado en diversas formas, tales como las de una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, y un cuerpo de material textil no tejido.

El material activo de electrodo positivo puede ser, pero no se limita a, un compuesto en capas, tal como un óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) o un óxido de litio-níquel (LiNiO_2), o un compuesto sustituido con uno o más metales de transición; un óxido de litio-manganeso representado por la fórmula química $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (donde $x =$ de 0 a 0,33) o un óxido de litio-manganeso, tal como LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , o LiMnO_2 ; un óxido de litio-cobre (Li_2CuO_2); un óxido de vanadio, tal como LiV_3O_8 , V_2O_5 , o $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; un óxido de litio-níquel con sitios de Ni representado por la fórmula química $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (donde $M = \text{Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, o Ga}$, y $x =$ de 0,01 a 0,3); un óxido compuesto de litio-manganeso representado por la fórmula química $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (donde $M = \text{Co, Ni, Fe, Cr, Zn, o Ta}$, y $x =$ de 0,01 a 0,1) o la fórmula química $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (donde $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu, o Zn}$); LiMn_2O_4 que tiene Li de una fórmula química parcialmente reemplazada por iones de metales alcalinotérreos; un compuesto de disulfuro; o $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

El agente conductor se añade generalmente en una cantidad del 1 al 30 % en peso basándose en el peso total del compuesto que incluye el material activo de electrodo positivo. El agente conductor no está particularmente restringido, siempre que el agente conductor muestre una alta conductividad sin inducir ningún cambio químico en una batería a la que se le aplica el agente conductor. Por ejemplo, como agente conductor pueden usarse grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono, tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, o negro Summer; fibra conductora, tal como fibra de carbono o fibra metálica; polvo metálico, tal como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio, o polvo de níquel; fibra corta monocristalina conductora, tal como un óxido de zinc o titanato de potasio; un óxido de metal conductor, tal como un óxido de titanio; o materiales conductores, tales como derivados de polifenileno.

El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el material activo y el agente conductor y en la unión con el colector de corriente. El aglutinante se añade generalmente en una cantidad del 1 al 30 % en peso basándose en el peso total del compuesto que incluye el material activo de electrodo positivo. Como ejemplos del aglutinante, pueden usarse poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho fluorado, y diversos copolímeros.

El material de relleno es un componente opcional usado para inhibir la expansión del electrodo positivo. No hay limitación particular con respecto al material de relleno, siempre que no provoque ningún cambio químico en una batería a la que se le aplica el material de relleno y esté compuesto por un material fibroso. Como ejemplos del material de relleno, pueden usarse polímeros de olefina, tales como polietileno y polipropileno; y materiales fibrosos, tales como fibra de vidrio y fibra de carbono.

El electrodo negativo puede fabricarse aplicando un material de electrodo negativo a un colector de corriente de electrodo negativo y secando el mismo. Los componentes descritos anteriormente pueden incluirse adicionalmente de manera selectiva según sea necesario.

En general, el colector de corriente de electrodo negativo se fabrica para tener un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente restringido, siempre que el colector de corriente de electrodo negativo muestre una alta conductividad mientras que el colector de corriente de electrodo negativo no induce ningún cambio químico en una batería a la que se le aplica el colector de corriente de electrodo negativo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede incluir cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, o carbono plástico. Alternativamente, el colector de corriente de electrodo negativo puede incluir cobre o acero inoxidable, cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio, o plata, o una aleación de aluminio-cadmio. Además, el colector de corriente de electrodo negativo puede tener un patrón irregular a escala micrométrica formado sobre la superficie del mismo para aumentar la fuerza de adhesión del material activo de electrodo negativo, de la misma manera que el colector de corriente de electrodo positivo. El colector de corriente de electrodo negativo puede estar configurado en diversas formas, tales como las de una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, y un cuerpo de material textil no tejido.

Como material activo de electrodo negativo, por ejemplo, pueden usarse carbono, tal como un carbono duro o un carbono a base de grafito; un óxido compuesto de metal, tal como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos de los grupos 1, 2 y 3 de la tabla periódica, halógeno; } 0 < x \leq 1; 1 \leq y \leq 3; 1 \leq z \leq 8$); metal de litio; aleación de litio; aleación a base de silicio; aleación a base de estaño; un óxido de metal, tal como SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , o Bi_2O_5 ; un polímero conductor, tal como poliacetileno; o un material a base de Li-Co-Ni.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un bloque de baterías que incluye el dispositivo

electroquímico.

Particularmente, el bloque de baterías puede usarse como fuente de alimentación para un dispositivo que requiere la capacidad de soportar altas temperaturas, una larga vida útil, características de alta tasa, etc. Los ejemplos específicos del dispositivo pueden incluir un dispositivo electrónico móvil, un dispositivo electrónico ponible, una herramienta eléctrica accionada por un motor alimentado por batería; un automóvil eléctrico, tal como un vehículo eléctrico (EV), un vehículo híbrido eléctrico (HEV), o un vehículo híbrido eléctrico enchufable (PHEV); un vehículo de dos ruedas eléctrico, tal como una bicicleta eléctrica (E-bike) o un escúter eléctrico (E-scooter); un carrito de golf eléctrico; y un sistema de almacenamiento de energía. Sin embargo, la presente invención no se limita a los mismos.

La estructura y el método de fabricación del dispositivo se conocen bien en la técnica a la que pertenece la presente invención, y se omitirá una descripción detallada de los mismos.

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos experimentales; sin embargo, la presente invención no está limitada por los ejemplos y los ejemplos experimentales. Los ejemplos pueden modificarse de diversas otras formas, y no debe interpretarse que el alcance de la presente invención esté limitado por los ejemplos, que se describirán con detalle. Los ejemplos se proporcionan con el fin de explicar más completamente la presente invención a una persona que tenga un conocimiento promedio en la técnica a la que pertenece la presente invención.

<Ejemplo 1>

Se mezclaron y dispersaron $\text{Al}(\text{OH})_3$ que contenía el 95 % en peso de gibbsita y el 5 % en peso de bayerita como material inorgánico retardante de llama, poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno como polímero aglutinante, y alúmina como partículas inorgánicas para preparar una suspensión.

Se recubrió un sustrato de separador con la suspensión y se secó para completar un separador.

<Ejemplo comparativo 1>

Se fabricó un separador usando el mismo método que en el ejemplo 1, excepto porque sólo se usó gibbsita como material inorgánico retardante de llama sin bayerita en el ejemplo 1.

<Medición de la seguridad de la batería que incluye el separador - Prueba de penetración de clavo>

Se fabricaron baterías usando los separadores según el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo 1, y entonces se realizaron pruebas de penetración de clavo en las baterías. La figura 3 proporciona gráficos que muestran los cambios de tensión y temperatura a lo largo del tiempo y fotografías del resultado de las pruebas.

El diámetro de clavo era de 3 mm, la inclinación era de 30 grados, y la velocidad del clavo era de 80 mm/s.

Haciendo referencia a la figura 3, en el caso del ejemplo comparativo 1, la temperatura superficial de la batería aumentó bruscamente, lo que indica que la seguridad de la batería era muy deficiente. Por otro lado, en el ejemplo 1 según la presente invención, se confirmó que el ejemplo 1 mostró un excelente rendimiento retardante de llama manteniendo la temperatura superficial de la batería a 20 °C. Como resultado del desmontaje de cada batería, se observó que se fundió todo el sustrato interior y desaparecieron todos los poros del propio sustrato.

Por tanto, puede suponerse que la temperatura interna del ejemplo 1 también aumentó hasta 135 °C o más, que es el punto de fusión del sustrato de separador. No obstante, se ha confirmado que la batería con el retardante de llama añadido según la presente invención era muy estable incluso para daños muy graves tales como la penetración de clavo manteniendo la temperatura externa muy estable.

<Medición por XRD del hidróxido de metal>

Con el fin de analizar la estructura del hidróxido de metal usado en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, se realizó medición por XRD y los resultados se muestran en la figura 4.

Haciendo referencia a la figura 4, se analizó que el hidróxido de aluminio que se usó en el ejemplo 1 contenía una fase de gibbsita y una fase de bayerita. Puede observarse que el hidróxido de aluminio usado en el ejemplo comparativo 1 contenía sólo gibbsita.

Es decir, tal como se muestra en el resultado de la prueba de seguridad del ejemplo 1, puede observarse que se mejora la seguridad en el caso en el que se incluyen tanto gibbsita como bayerita.

[Aplicabilidad industrial]

Un separador para baterías secundarias según la presente invención es ventajoso porque 1) siempre se muestra la propiedad retardante de llama, y 2) pueden mantenerse propiedades electroquímicas similares en comparación con los separadores con recubrimiento inorgánico convencionales.

REIVINDICACIONES

1. Separador para baterías secundarias que comprende:
5 un material inorgánico retardante de llama,
estando caracterizado el separador por lo siguiente:
10 el material inorgánico retardante de llama existe en una forma estable y una forma metaestable,
en donde el separador para baterías secundarias siempre comprende el material inorgánico retardante de llama en la forma metaestable,
15 en donde el material inorgánico retardante de llama es hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$),
en donde el material inorgánico retardante de llama en la forma estable es gibbsita, y el material inorgánico retardante de llama en la forma metaestable es al menos una de bayerita, doyleita y nordstrandita, y
20 en donde el material inorgánico retardante de llama en la forma metaestable es al menos el 2 % en peso del contenido total de material inorgánico retardante de llama.
2. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 1,
25 en donde el material inorgánico retardante de llama en la forma metaestable es al menos el 5 % en peso del contenido total de material inorgánico retardante de llama.
3. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 1,
30 en donde el material inorgánico retardante de llama existe asimétricamente en sólo una de las superficies orientadas hacia un electrodo positivo y un electrodo negativo.
4. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 1,
35 en donde el separador para baterías secundarias es un separador poroso compuesto orgánico/inorgánico que usa una mezcla de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante y que no comprende sustrato de poliolefina, o
40 el separador comprende una capa de recubrimiento porosa compuesta orgánica/inorgánica que comprende una mezcla de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante recubierta sobre una superficie de un sustrato de poliolefina poroso y/o sobre los poros en el sustrato de poliolefina poroso,
en donde el material inorgánico retardante de llama está disperso por todo el separador o recubierto sobre una parte de la superficie del separador.
- 45 5. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 4,
en donde las partículas inorgánicas se añaden independientemente del material inorgánico retardante de llama y las partículas inorgánicas son partículas inorgánicas altamente dieléctricas que tienen una
50 constante dieléctrica de 1 o superior, partículas inorgánicas que tienen piezoelectricidad, partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio, o una mezcla de dos o más de las mismas.
6. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 4,
55 en donde las partículas inorgánicas son al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 y BaTiO_2 .
7. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 4,
60 en donde el polímero aglutinante es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno, polivinilpirrolidona, poli(acrilonitrilo), poli(fluoruro de vinilideno)-tricloroetileno, poli(fluoruro de vinilideno)-clorotrifluoroetileno (PVdF-CTFE), poli(metacrilato de metilo), poli(acetato de vinilo), copolímero de etileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), acetato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetil-pululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetil-celulosa, cianoetil-sacarosa, pululano, carboximetilcelulosa, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliimida, copolímero de poli(acrilonitrilo-
- 65

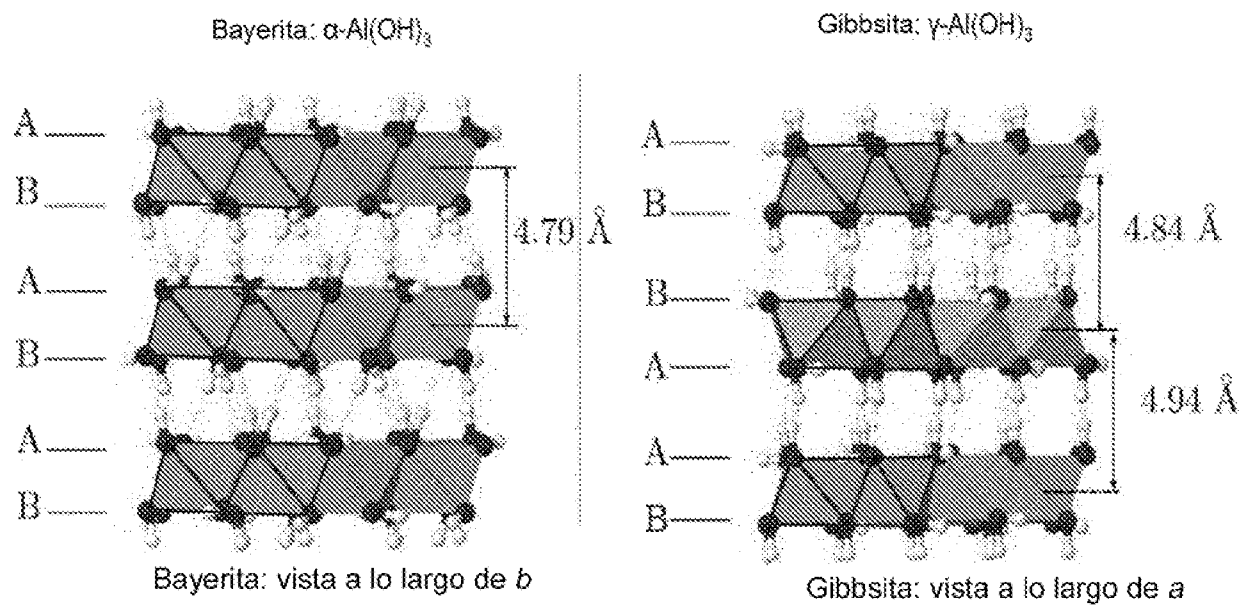
estireno, gelatina, polietilenglicol, dimetil éter de polietilenglicol, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), tetrafluoroetileno (TFE) y caucho fluorado.

8. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 7,

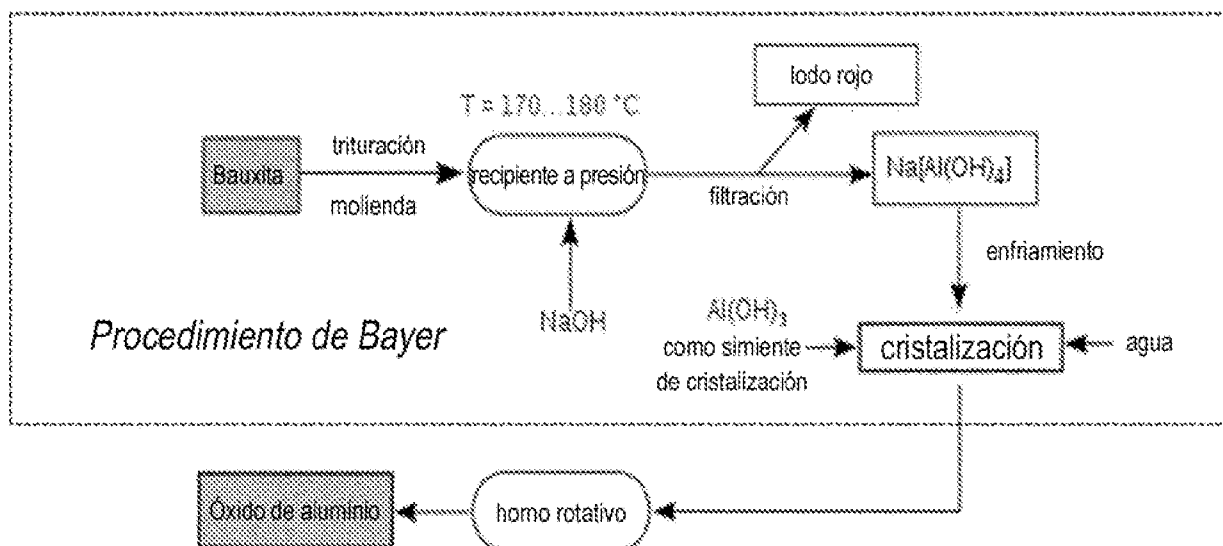
en donde el polímero aglutinante comprende además al menos uno seleccionado de entre baicalina, luteolina, taxifolina, miricetina, quercetina, rutina, catequina, galato de epigalocatequina, buteína, piceatanol, un compuesto de base fenólica que comprende ácido tánico, ácido pirogálico, amilosa, amilopectina, goma xantana, un polímero acuoso o no acuoso que consiste en un sistema de ácidos grasos.

9. Batería secundaria que comprende el separador para baterías secundarias según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

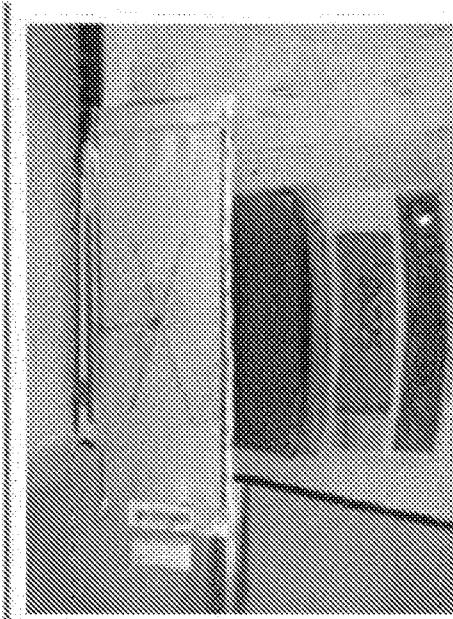
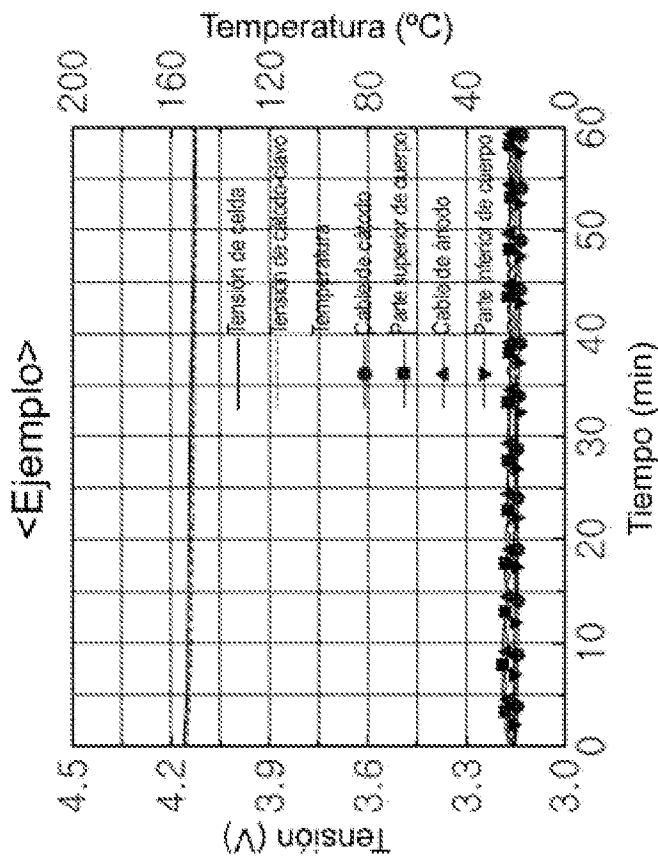
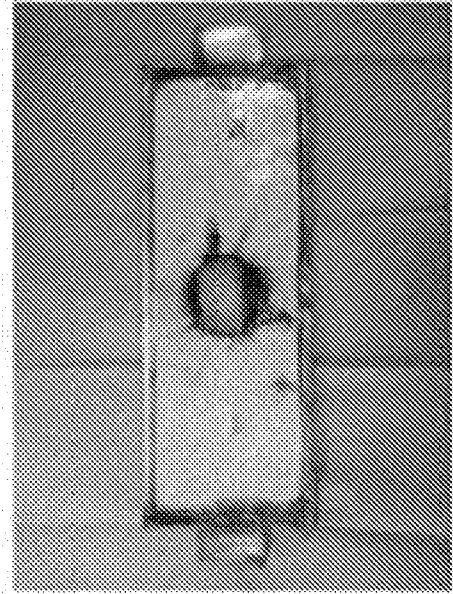
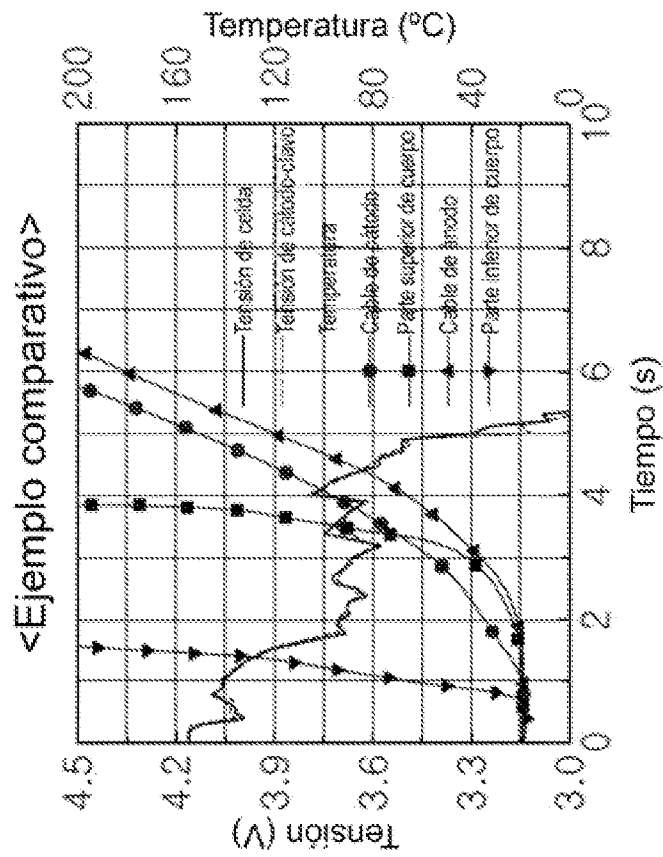
【FIG. 1】



【FIG. 2】



【FIG. 3】



【FIG. 4】

