

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 257**

51 Int. Cl.:

**H01M 50/403** (2011.01)  
**H01M 50/443** (2011.01)  
**H01M 50/446** (2011.01)  
**H01M 50/457** (2011.01)  
**H01M 50/491** (2011.01)  
**H01M 10/052** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.12.2018 PCT/KR2018/016557**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.07.2019 WO19135532**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2018 E 18897911 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024 EP 3641014**

54 Título: **Separador para batería secundaria y dispositivo electroquímico al que se aplica el mismo**

30 Prioridad:

**08.01.2018 KR 20180002493**

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

**26.07.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAN, DA KYUNG;  
LEE, SEUNG HYUN;  
SUNG, DONG WOOK y  
LEE, JE AN**

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

ES 2 976 257 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 batería secundaria y dispositivo electroquímico al que se aplica el mismo

5 **[Campo técnico]**

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de a solicitud de patente coreana n.º 2018-0002493 presentada el 8 de enero de 2018.

10 La presente invención se refiere a un separador para baterías secundarias y a un dispositivo electroquímico que tiene el mismo aplicado a ello, y más particularmente a un separador para baterías secundarias que permite que se reduzcan la cantidad de una resina de dispersión que se usa y la cantidad de un dispersante que se usa para impedir un aumento de la resistencia después de recubrirse el separador, lo que sucede en el caso en el que se usa una gran cantidad de resina de dispersión para dispersar materia inorgánica, y a un dispositivo electroquímico que  
15 tiene el mismo aplicado a ello.

**[Antecedentes de la técnica]**

20 Las baterías secundarias, que pueden cargarse y descargarse, han atraído una considerable atención como fuentes de alimentación para dispositivos que requieren alto rendimiento y gran capacidad, incluyendo un vehículo eléctrico (VE), un vehículo híbrido eléctrico (VHE) y un vehículo híbrido eléctrico enchufable (VHE enchufable), que se han desarrollado para resolver problemas, tales como la contaminación del aire, provocados por los vehículos de gasolina y diésel existentes que usan combustibles fósiles.

25 Las baterías secundarias pueden clasificarse en una celda de batería cilíndrica, una celda de batería prismática y una celda en forma de bolsa basándose en la forma de las mismas. Mientras tanto, en una carcasa de batería se monta un conjunto de electrodos, que es un elemento generador de energía que incluye un electrodo positivo, un separador y un electrodo negativo, que están apilados y que pueden cargarse y descargarse. El conjunto de electrodos se clasifica como un conjunto de electrodos de tipo enrollado en espiral, que está configurado para tener una estructura en la que un electrodo positivo de tipo lámina larga y un electrodo negativo de tipo lámina larga, a los  
30 que se aplican materiales activos, están enrollados en el estado en el que se dispone un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, o un conjunto de electrodos de tipo apilado, que está configurado para tener una estructura en la que una pluralidad de electrodos positivos que tienen un tamaño predeterminado y una pluralidad de electrodos negativos que tienen un tamaño predeterminado se apilan secuencialmente en el estado en el que se disponen separadores, respectivamente, entre los electrodos positivos y los electrodos negativos.

Para garantizar y mejorar la seguridad de una batería secundaria de litio, es particularmente importante la seguridad física y electroquímica de un separador, que es uno de los componentes que constituyen la batería secundaria de litio. Un separador para baterías secundarias de litio que se usa generalmente es una película delgada porosa a  
40 escala microscópica basada en poliolefina compuesta por polietileno o polipropileno. En el caso del separador basado en poliolefina, la seguridad térmica del material principal que constituye el separador no es alta, mediante lo cual la película porosa a escala microscópica puede dañarse o deformarse fácilmente debido a un aumento de temperatura provocado como resultado de un comportamiento anómalo de la batería. Además, puede producirse un cortocircuito entre electrodos debido al daño o la deformación de la película porosa a escala microscópica. Además,  
45 la batería podría sobrecalentarse, incendiarse o explotar. En los últimos años, se ha notificado un gran número de casos de combustión o explosión de baterías. El motivo de esto es que no se ha garantizado suficientemente la seguridad de las baterías, que debe ir acompañada esencialmente de un aumento de su capacidad.

50 Como uno de los métodos de mejora de la seguridad de la batería se usa un método de formación de una capa de recubrimiento que incluye materia inorgánica sobre una película basada en poliolefina para mejorar la seguridad térmica de un separador, mejorando de ese modo la seguridad de una batería.

55 Sin embargo, es necesario desarrollar tecnología para impedir un aumento de la resistencia después de recubrirse el separador debido a un aumento de la cantidad de resina de dispersión, que se introduce para aumentar la dispersividad de la materia inorgánica, que se introduce para formar el separador, y que permite usar un dispersante costoso en una pequeña cantidad.

60 Como en la técnica anterior, la publicación de solicitud de patente coreana n.º 2009-0118089 divulga un separador de polímero poroso a escala microscópica para baterías de iones de litio caracterizado porque el separador de polímero poroso a escala microscópica se fabrica polimerizando poli(alcohol vinílico) y un monómero hidrófobo en una disolución acuosa usando agua, que sirve como medio de reacción, y un iniciador para fabricar una emulsión de coloidal de polímero, recubrir la emulsión coloidal de polímero sobre una banda base de plástico a través de un proceso de recubrimiento por colada, y secar y desprender la misma. Sin embargo, no se divulga la composición de una suspensión de separador que incluye una resina de dispersión que tiene un peso molecular promedio en peso  
65 limitado y un dispersante en cantidades limitadas.

La publicación de solicitud de patente coreana n.º 2017-0024574 divulga un separador compuesto para dispositivos electroquímicos que incluye un sustrato de polímero poroso y una capa de recubrimiento porosa formada sobre al menos una superficie del sustrato de polímero poroso, en el que el separador compuesto incluye una capa de adhesión de electrodo formada sobre ambas o al menos una de las superficies más externas del mismo, la capa de recubrimiento porosa incluye partículas inorgánicas y una resina aglutinante, la totalidad o una porción de la superficie de cada una de las partículas inorgánicas se cubre con la resina aglutinante, mediante lo cual las partículas inorgánicas se acumulan debido a la unión puntual y/o a la unión superficial entre las partículas inorgánicas y, por tanto, tienen una formación estratificada, la capa de recubrimiento porosa tiene una estructura porosa resultante de volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas, la capa de adhesión de electrodo incluye un polímero de tipo partícula que tiene una propiedad adhesiva, y el polímero de tipo partícula tiene una temperatura de transición vítrea de -110 °C a 0 °C. Sin embargo, no se describe la composición de una resina de dispersión y un dispersante, caracterizada porque la dispersividad de la resina de dispersión y el dispersante mejora incluso en el caso en el que la resina de dispersión y el dispersante se introducen en pequeñas cantidades.

La publicación de solicitud de patente coreana n. 2017-0053010 describe un separador compuesto para dispositivos electroquímicos, que incluye un sustrato de polímero poroso y una capa de recubrimiento porosa formada en al menos una superficie del sustrato de polímero poroso, en el que el separador compuesto incluye una capa de adhesión de electrodo formada en ambas o al menos una de las superficies más externas. del mismo, la capa de recubrimiento porosa incluye partículas inorgánicas y una resina aglutinante, la totalidad o una porción de la superficie de cada una de las partículas inorgánicas se cubre con la resina aglutinante, mediante lo cual las partículas inorgánicas se acumulan debido a la unión puntual y/o unión superficial entre las partículas inorgánicas y por lo tanto tienen una formación estratificada, la capa de recubrimiento porosa tiene una estructura porosa resultante de volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas, la capa de adhesión del electrodo incluye un polímero de tipo partícula que tiene una propiedad adhesiva, y el polímero de tipo partícula tiene una Temperatura de transición vítrea de -110 °C a 0 °C. Sin embargo, no se divulga la composición de una resina de dispersión y un dispersante, caracterizada porque la dispersividad de la resina de dispersión y el dispersante mejora incluso en el caso en el que la resina de dispersión y el dispersante se introducen en pequeñas cantidades.

La publicación de patente coreana registrada n.º 1750325 divulga un sustrato poroso que tiene poros en el mismo y un separador poroso formado sobre al menos una superficie del sustrato poroso, en el que el separador poroso incluye una mezcla de una microcápsula expandible térmicamente, que incluye un hidrocarburo líquido y una celda de polímero basada en etileno configurada para portar el hidrocarburo líquido, y un polímero aglutinante, y el volumen de la celda de polímero basada en etileno se expande a una temperatura mayor que la temperatura de reblandecimiento de la misma. Sin embargo, no se divulga la composición de una suspensión de separador que incluye una resina de dispersión que tiene un peso molecular promedio en peso limitado y un dispersante en cantidades limitadas.

Por tanto, existe una necesidad urgente de tecnología perteneciente a un separador para baterías secundarias que tenga características técnicas de una resina de dispersión y un dispersante que sean capaces de mejorar la dispersividad sin usar la resina de dispersión en una cantidad excesiva y que sean capaces de impedir características de resistencia después de que una suspensión inorgánica se recubre sobre un separador poroso.

**(Documentos de la técnica anterior)**

(Documento de patentes 1) La publicación de solicitud de patente coreana n.º 2009-0118089

(Documento de patentes 2) La publicación de solicitud de patente coreana n.º 2017-0024574

(Documento de patentes 3) La publicación de solicitud de patente coreana n.º 2017-0053010

(Documento de patentes 4) La publicación de patente coreana registrada n.º 1750325

El documento EP 3 518 318 A1 (técnica anterior de conformidad con el artículo 54(3) del CPE), el documento KR 2017 0120943 A y el documento US 2015/303003 A1 divulgan separadores.

**[Divulgación]**

**[Problema técnico]**

La presente invención se ha realizado en vista de los problemas anteriores y otros problemas técnicos que aún deben resolverse, y es un objeto de la presente invención proporcionar un separador para baterías secundarias, cuya dispersividad se mejora incluso cuando se introduce en una pequeña cantidad, y un dispositivo electroquímico que tiene el mismo aplicado a ello.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un separador para baterías secundarias que sea capaz de

impedir un aumento de la resistencia después de que una suspensión inorgánica se recubre sobre el separador y un dispositivo electroquímico que tiene el mismo aplicado a ello.

5 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un separador para baterías secundarias que sea capaz de lograr el mismo o mayor efecto de dispersión incluso cuando se usa un dispersante costoso en una pequeña cantidad y un dispositivo electroquímico que tiene el mismo aplicado a ello.

**[Solución técnica]**

10 Según un aspecto de la presente invención, los objetos anteriores y otros pueden lograrse proporcionando un separador para baterías secundarias, incluyendo el separador un sustrato de separador de polímero poroso que tiene en el mismo una pluralidad de poros y una capa inorgánica, que incluye materia inorgánica y un aglutinante, dispuesta sobre al menos una superficie del sustrato de separador, en el que la capa inorgánica incluye una resina de dispersión que tiene un peso molecular promedio en peso de 500.000 o más o una viscosidad de 550 cps o más y un dispersante.

La resina de dispersión es una resina de polímero que incluye un grupo ciano.

20 Además, el dispersante puede ser un ácido graso.

Además, la cantidad total de resina de polímero y ácido graso puede ser del 0,5 % en peso al 10 % en peso basado en el peso de la materia inorgánica.

25 Además, la cantidad de ácido graso puede ser del 1 % en peso al 30 % en peso de la cantidad de la resina de polímero.

Además, la composición que constituye la capa inorgánica puede incluir menos del 10 % en peso de la resina de dispersión y menos del 3 % en peso del dispersante basado en el 100 % en peso de la materia inorgánica.

30 Además, el dispersante puede ser un ácido graso saturado o insaturado de tipo ramificado o de tipo no ramificado que tiene de 8 a 22 átomos de carbono.

35 Además, el sustrato de separador puede ser una película de polímero compuesta por un polímero o una mezcla de dos o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetil, poliamida, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, poliariletercetona, polieterimida, poliamidaimida, polibencimidazol, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), copolímero de olefina cíclica, poli(sulfuro de fenileno) y polietileno-naftaleno, una película múltiple que comprende una pluralidad de películas de polímero, material textil tejido o material textil no tejido.

40 Además, las partículas inorgánicas pueden seleccionarse del grupo que consiste en partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o mayor, partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio, y una mezcla de las mismas.

45 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un dispositivo electroquímico que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y el separador que tiene las características técnicas anteriores, interponiéndose el separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

50 Según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de un separador, incluyendo el método disolver una resina de dispersión y un ácido graso, que sirve como dispersante, en una capa inorgánica usando un disolvente para formar una disolución de aglutinante, añadir partículas inorgánicas a la disolución de aglutinante y realizar agitación para formar una suspensión que tiene las partículas inorgánicas dispersas en la misma, aplicar la suspensión a al menos una superficie de un sustrato poroso que tiene poros en el mismo, y secar la suspensión aplicada a la al menos una superficie del sustrato poroso, en el que se forman secuencialmente una capa de recubrimiento porosa y una capa de aglutinante sobre el sustrato poroso en la dirección del grosor del mismo a medida que se realiza la etapa de secado, la resina de dispersión es una resina de polímero que incluye un grupo ciano que tiene un peso molecular promedio en peso de 500.000 o más o una viscosidad de 550 cps o más, la resina de dispersión está presente en una cantidad de menos del 10 % en peso basado en el 100 % en peso de la materia inorgánica, el dispersante está presente en una cantidad de menos del 3 % en peso basado en el 100 % en peso de la materia inorgánica, y la capa de recubrimiento porosa está ubicada en un área de al menos una superficie del sustrato poroso o en un área de al menos una superficie del sustrato poroso y los poros en el sustrato poroso.

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

**[Descripción de los dibujos]**

La figura 1 es una vista conceptual que muestra un separador, que incluye un sustrato poroso, una capa de recubrimiento porosa y una capa de aglutinante, fabricado según una realización de la presente invención.

La figura 2 es un diagrama de flujo que muestra un método de fabricación de un separador según una realización de la presente invención.

La figura 3 es una vista que muestra los resultados de la mejora en las propiedades físicas del separador según la realización de la presente invención cuando el separador está recubierto.

La figura 4 es una vista que muestra los resultados de la mejora en la dispersividad de una suspensión según una realización de la presente invención.

**[Mejor modo]**

Ahora, se describirán con detalle realizaciones preferidas de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos, de tal manera que las realizaciones preferidas de la presente invención puedan implementarse fácilmente por un experto habitual en la técnica a la que pertenece la presente invención. Sin embargo, al describir con detalle el principio de funcionamiento de las realizaciones preferidas de la presente invención, se omitirá una descripción detallada de las funciones y configuraciones conocidas incorporadas en el presente documento cuando las mismas puedan oscurecer el contenido de la presente invención.

La figura 1 es una vista en sección que muestra esquemáticamente un separador, que incluye un sustrato poroso, una capa de recubrimiento porosa y una capa de aglutinante, fabricado según una realización de la presente invención con una vista conceptual que muestra un líquido de suspensión configurado para formar la capa de recubrimiento.

Un separador según un aspecto de la presente invención incluye un sustrato poroso que tiene en el mismo una pluralidad de poros, una capa de recubrimiento porosa formada en un área de al menos una superficie del sustrato poroso y al menos uno de los poros en el sustrato poroso, incluyendo la capa de recubrimiento porosa una pluralidad de partículas inorgánicas y un aglutinante ubicado en una porción o la totalidad de la superficie de cada una de las partículas inorgánicas, estando configurado el aglutinante para interconectar y fijar las partículas inorgánicas, y una capa de aglutinante formada sobre la capa de recubrimiento porosa. En este caso, la capa de aglutinante según la presente invención es porosa, con lo que se mejora la conductividad iónica del separador. En particular, la fuerza de adhesión con un electrodo es excelente.

Además, la capa de aglutinante sirve como una capa adhesiva de electrodo que es capaz de lograr fácilmente la adhesión entre la capa de recubrimiento porosa y el electrodo cuando se monta una batería, que incluye un conjunto de electrodos, en un proceso posterior.

Puede usarse cualquier sustrato poroso, siempre que el sustrato poroso se use generalmente para un dispositivo electroquímico. En un ejemplo no restrictivo, el sustrato poroso puede ser una película de polímero compuesta por un polímero o una mezcla de dos o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetil, poliamida, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, poliariletercetona, polieterimida, poliamidaimida, polibencimidazol, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), copolímero de olefina cíclica, poli(sulfuro de fenileno) y polietileno-naftaleno, una película multicapa que incluye una pluralidad de películas de polímero, material textil tejido o material textil no tejido. Sin embargo, la presente invención no se limita a esto.

El grosor del sustrato poroso no está restringido particularmente. Por ejemplo, el grosor del sustrato poroso puede ser de aproximadamente 5 a 50  $\mu\text{m}$ . El tamaño de cada poro en el sustrato poroso y la porosidad del sustrato poroso tampoco están restringidos particularmente. Por ejemplo, el tamaño de cada poro en el sustrato poroso puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , y la porosidad del sustrato poroso puede ser de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 95 %.

Una resina de dispersión que sirve como aglutinante es una resina basada en ciano, y es obvio que la resina de dispersión puede seleccionarse entre polímeros que incluyen grupos ciano.

Sin embargo, en la presente invención, se usa una resina basada en ciano de alto peso molecular como resina basada en ciano aplicada a la resina de dispersión para mejorar la dispersabilidad y la adhesividad incluso aunque la resina de dispersión se introduzca en una pequeña cantidad.

El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina basada en ciano puede ser de 500.000 o más.

La viscosidad de la resina basada en ciano puede ser de 550 cps o más.

La viscosidad de la resina basada en ciano se midió usando un viscosímetro Brookfield (modelo LV) en el estado en el que el 20 % en peso de la resina basada en ciano se disolvió en una disolución de DMF en condiciones de velocidades de husillo de 52 y 12 rpm.

Además de la resina de dispersión descrita anteriormente, puede mezclarse además un aglutinante adicional como resina de dispersión para aumentar el grado de unión entre las partículas inorgánicas y mejorar la durabilidad de la capa de recubrimiento porosa. En un ejemplo no restrictivo, pueden usarse como aglutinante adicional poliariolato, poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetil-celulosa, cianoetil-sacarosa, pululano, carboximetilcelulosa, copolímero de acrilonitrilo-estireno-butadieno y poliimida, o bien solos o bien en una combinación de dos o más componentes.

Opcionalmente, según una realización de la presente invención, la capa de recubrimiento porosa puede incluir además un dispersante.

Además, el dispersante puede estar compuesto por un ácido graso.

Además, la cantidad total de resina de polímero y ácido graso puede ser del 0,5 % en peso al 10 % en peso basado en el peso de la materia inorgánica.

Preferiblemente, la cantidad total de resina de polímero y ácido graso es del 1 % en peso al 8 % en peso basado en el peso de la materia inorgánica. En el caso en el que la cantidad total de resina de polímero y ácido graso se desvía del intervalo anterior, las características de resistencia del separador pueden deteriorarse después de recubrirse el separador.

Además, la cantidad de ácido graso puede ser del 1 % en peso al 30 % en peso basado en la cantidad de la resina de polímero.

Preferiblemente, la cantidad de ácido graso es del 1 % en peso al 20 % en peso basado en la cantidad de la resina de polímero. Más preferiblemente, la cantidad de ácido graso es del 1 % en peso al 10 % en peso basado en la cantidad de la resina de polímero. En el caso en el que la cantidad de ácido graso se desvía del intervalo anterior, la seguridad térmica del separador puede deteriorarse después de recubrirse el separador.

Además, una composición que constituye la capa inorgánica puede incluir menos del 10 % en peso de la resina de dispersión y menos del 3 % en peso del dispersante basado en el 100 % en peso de la materia inorgánica.

El porcentaje de cantidad del dispersante puede ser del 1 al 30 según la siguiente ecuación.

$$\text{Porcentaje de cantidad} = (\text{cantidad de dispersante (g)}/\text{cantidad de resina de dispersión (g)}) \times 100$$

Además, el dispersante puede ser un ácido graso saturado o insaturado de tipo ramificado o de tipo no ramificado que tiene de 8 a 22 átomos de carbono.

Puede usarse una mezcla de ácidos grasos.

De la misma manera, puede usarse una mezcla del ácido graso descrito anteriormente y un ácido carboxílico que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, tal como un ácido acético o un ácido propiónico.

Preferiblemente, el ácido graso es al menos uno seleccionado entre ácidos grasos saturados o insaturados que tienen, cada uno, de 10 a 18 átomos de carbono, tales como un ácido acético, un ácido propiónico, un ácido butírico, un ácido valérico, un ácido caproico, un ácido enántico, un ácido caprílico, un ácido pelargónico, un ácido cáprico, un ácido láurico, un ácido mirístico, un ácido palmítico, un ácido esteárico, un ácido araquídico, un ácido behénico, un ácido lignocérico, un ácido cerótico, un ácido  $\alpha$ -linolénico, un ácido eicosapentaenoico, un ácido docosahexaenoico, un ácido linoleico, un ácido  $\gamma$ -linolénico, un ácido dihomo- $\gamma$ -linolénico, un ácido araquidónico, un ácido paulínico, un ácido oleico, un ácido elaídico, un ácido eicosenoico, un ácido erúxico y un ácido nervónico.

El dispersante puede ser uno o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en copolímeros de base acrílica. Este dispersante presenta la función de un excelente dispersante que es capaz de mejorar la dispersividad de la materia inorgánica. Además, el dispersante tiene una función como aglutinante que tiene fuerza adhesiva además de la excelente función como dispersante.

Este dispersante incluye un grupo polar. Dado que el dispersante tiene un grupo polar, el dispersante puede interactuar con la superficie de la materia inorgánica para aumentar la fuerza de dispersión de la materia

inorgánica. Además, es fácil controlar las propiedades físicas del dispersante y mejorar la dispersividad y la fuerza adhesiva en un estado equilibrado, mediante lo cual el dispersante puede contribuir a la estabilidad de un separador que incluye el dispersante y la estabilidad de un dispositivo electroquímico que usa el separador.

5 Las partículas inorgánicas no están restringidas particularmente, siempre que las partículas inorgánicas sean electroquímicamente estables. Es decir, las partículas inorgánicas que pueden usarse en la presente invención no están restringidas particularmente, 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 basado en Li/Li<sup>+</sup>) de un dispositivo electroquímico al que se aplican las partículas inorgánicas. En particular, en el caso en el que se usan partículas inorgánicas que  
10 tienen capacidad de transferencia de iones, puede aumentarse la conductividad iónica en el dispositivo electroquímico, mediante lo cual es posible mejorar el rendimiento del dispositivo electroquímico.

Además, en el caso en el que se usan partículas inorgánicas que tienen alta permitividad como partículas inorgánicas, puede aumentarse el grado de disociación de la sal del electrolito, tal como la sal de litio, en un electrolito líquido, mediante lo cual es posible mejorar la conductividad iónica de la disolución electrolítica.

Por los motivos anteriores, las partículas inorgánicas pueden incluir partículas inorgánicas de alta permitividad que tienen una constante dieléctrica de 5 o mayor, por ejemplo, 10 o mayor, partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio, o una mezcla de las mismas. Los ejemplos no restrictivos de partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o mayor pueden incluir BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT), Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub>(PLZT), PB(Mg<sub>3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>(PMN-PT), hafnia (HfO<sub>2</sub>), SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC, y una mezcla de los mismos.

Las partículas inorgánicas, tales como BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT), Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub>(PLZT), PB(Mg<sub>3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>(PMN-PT) o hafnia (HfO<sub>2</sub>), no solo presentan altas características dieléctricas, que tienen una constante dieléctrica de 100 o mayor, sino que también tienen piezoelectricidad en la que, cuando las partículas inorgánicas se tensan o comprimen con una presión predeterminada, se generan cargas eléctricas, mediante lo cual se genera una diferencia de potencial entre las dos caras. Por consiguiente, es posible impedir la aparición de un cortocircuito entre dos electrodos debido a un impacto externo, mediante lo cual es posible mejorar la seguridad del dispositivo electroquímico. Además, en el caso en el que se usan conjuntamente las partículas inorgánicas de alta permitividad y las partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio, puede duplicarse el efecto sinérgico de las mismas.

El tamaño de cada una de las partículas inorgánicas no está restringido. Sin embargo, para formar una capa de recubrimiento que tenga un grosor uniforme y lograr una porosidad apropiada, el tamaño de cada una de las partículas inorgánicas puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 μm o de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0 μm, si es posible. En el caso en el que el tamaño de cada una de las partículas inorgánicas satisface el intervalo anterior, puede mejorarse la dispersividad, mediante lo cual es fácil controlar las propiedades físicas del separador y es posible impedir la aparición de un problema en el que las propiedades mecánicas del separador se deterioran debido a un aumento del grosor de la capa de recubrimiento porosa o en el que se produce un cortocircuito en la batería cuando la batería se carga y descarga debido a poros de tamaño excesivamente grande.

La razón de composición de las partículas inorgánicas en la capa de recubrimiento porosa con respecto al aglutinante que incluye la resina de dispersión puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 50:50 a aproximadamente 99:1 o de aproximadamente 60:40 a aproximadamente 95:5. El grosor de la capa de recubrimiento porosa, constituida por las partículas inorgánicas y el aglutinante, no está restringido particularmente. Por ejemplo, el grosor de la capa de recubrimiento porosa puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 μm. Además, el tamaño de cada poro en la capa de recubrimiento porosa y la porosidad de la capa de recubrimiento porosa tampoco están restringidos particularmente. Por ejemplo, el tamaño de cada poro en la capa de recubrimiento porosa puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 μm, y la porosidad de la capa de recubrimiento porosa puede ser de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 75 %.

Es obvio que otros aditivos usados habitualmente en la técnica a la que pertenece el presente pueden incluirse además como componentes de la capa de recubrimiento porosa, además de las partículas inorgánicas y polímeros descritos anteriormente.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un dispositivo electroquímico, tal como una batería secundaria de litio, que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y el separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

La figura 2 es un diagrama de flujo que muestra esquemáticamente un método de fabricación de un separador según una realización de la presente invención. Haciendo referencia a la figura 2, según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de separadores que incluye una etapa de formación de una disolución de aglutinante (S1), una etapa de formación de una suspensión (S2) y una etapa de formación de una capa de recubrimiento porosa (S3).

Se prefiere usar, como disolvente, un disolvente que tenga un parámetro de solubilidad similar al parámetro de solubilidad del aglutinante y un bajo punto de fusión. El motivo de esto es que puede lograrse un mezclado uniforme y que entonces es fácil eliminar el disolvente. En particular, se prefiere usar, como disolvente, un disolvente polar que tenga un punto de fusión de menos de 100 °C. Sin embargo, no es deseable un disolvente apolar. El motivo de esto es que puede reducirse la fuerza de dispersión.

En un ejemplo no restrictivo, el disolvente puede ser uno o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en acetona, tetrahidrofurano, cloruro de metileno, cloroformo, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona (NMP), ciclohexano y agua.

El disolvente se incluye en una cantidad de aproximadamente el 50 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso basado en un total del 100 % en peso de los sólidos y el disolvente, es decir, un total del 100 % en peso de una mezcla de sólidos, incluyendo la materia inorgánica, dos clases de aglutinantes, un dispersante y un disolvente (por ejemplo, un disolvente polar). En el caso en el que la cantidad de disolvente es menor del 50 % en peso basado en un total del 100 % en peso de los sólidos y el disolvente, la capacidad de recubrimiento se deteriora debido a un aumento de la viscosidad, es muy difícil formar la capa de aglutinante, y es difícil conseguir una película delgada. Por otro lado, en el caso en el que la cantidad de disolvente sea mayor del 90 % en peso basado en un total del 100 % en peso de los sólidos y el disolvente, puede reducirse la productividad y pueden aumentar los costes de fabricación.

En la etapa S2, se añaden partículas inorgánicas a la disolución de aglutinante formada en la etapa S1, y se agita la mezcla para formar una suspensión que tiene las partículas inorgánicas dispersas en la misma.

Después de añadir las partículas inorgánicas a la disolución de aglutinante, pueden triturarse las partículas inorgánicas. En este momento, son apropiadas de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 horas como tiempo de trituración, y el tamaño de partícula de cada una de las partículas inorgánicas trituradas puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 3 µm. Puede usarse un método general como método de trituración. En particular, puede usarse un método de molienda, tal como un método de molienda en molino de bolas.

Puede usarse un método de recubrimiento general conocido en la técnica a la que pertenece la presente invención como método de recubrimiento de la suspensión que tiene las partículas inorgánicas dispersas en la misma sobre el sustrato poroso. Por ejemplo, puede usarse un método de recubrimiento por inmersión, un método de recubrimiento por troquel, un método de recubrimiento con rodillo, un método de recubrimiento de coma, o bien solo o bien en una combinación de dos o más componentes. Además, la capa de recubrimiento porosa puede formarse sobre superficies opuestas del sustrato poroso, o puede formarse selectivamente sólo sobre una superficie del sustrato poroso.

Como método de secado, puede usarse cualquier método conocido en la técnica a la que pertenece la presente invención. El secado puede realizarse de forma discontinua o de forma continua usando un horno o una cámara de tipo calentado dentro de un intervalo de temperatura establecido teniendo en cuenta la presión de vapor del disolvente que se usa. El secado se realiza para eliminar casi todo el disolvente de la suspensión. Se prefiere realizar el secado lo más rápido posible teniendo en cuenta la productividad. Por ejemplo, el secado puede realizarse durante 1 minuto o menos, preferiblemente 30 segundos o menos.

A continuación en el presente documento, se describirán ejemplos detallados de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos.

#### **(Ejemplo 1)**

Tal como se muestra en la figura 3, se añadió del 5 al 10 % en peso de un dispersante a una resina dispersa que incluía un grupo ciano que tenía un peso molecular promedio de peso de 300.000 a 400.000 para fabricar una suspensión y se recubrió con la suspensión un separador como ejemplo comparativo 1 y se añadió del 5 al 10 % en peso de un dispersante a una resina de dispersión que incluía un grupo ciano que tenía un peso molecular promedio en peso de 500.000 a 600.000 para fabricar una suspensión y se recubrió con la suspensión sobre un separador como en el ejemplo 1.

Se fijó una cinta adhesiva de doble cara a una placa de vidrio, se fijó a la cinta adhesiva un separador que tenía una longitud de 60 mm y una anchura de 15 mm, y se tiró del separador unido a la cinta adhesiva 180 grados (en la ¿dirección de desprendimiento?) a una velocidad de desprendimiento de 300 mm/min usando una máquina de ensayos universal (UTM) para medir la fuerza de adhesión entre el separador y la capa de recubrimiento en la interfaz entre los mismos.

Comparando la fuerza de adhesión entre el separador y la capa de recubrimiento en la interfaz entre los mismos, puede observarse que la fuerza de adhesión medida fue de 80 gf/15 mm en el caso del ejemplo comparativo 1, mientras que la fuerza de adhesión medida fue de 110 gf/15 mm en el caso del ejemplo 1, mediante lo cual se

aumentó la fuerza de adhesión.

5 Además, en el caso en el que se midió la tasa de contracción térmica (MD/TD) en condiciones de 150 °C y 1 hora, puede observarse que la tasa de contracción térmica fue del 40 %/35 % en el caso del ejemplo comparativo 1, mientras que la tasa de contracción térmica fue del 15 %/10 % en el caso del ejemplo 1, lo que indica que mejoró la tasa de contracción térmica.

10 Además, en el caso en el que se usó una resina basada en ciano que tenía un peso molecular promedio en peso de 500.000 o más o una viscosidad de 550 cps o más y en el que el porcentaje del dispersante era del 30 % o más, puede observarse que la fuerza de adhesión entre el separador y la capa de recubrimiento en la interfaz entre los mismos disminuyó hasta 20 gf/15 mm y aumentó la tasa de contracción térmica hasta el 48 %/45 %.

### (Ejemplo 2)

15 Tal como se muestra en la figura 4, sólo se usó una resina de dispersión que incluía un grupo ciano que tenía un peso molecular promedio en peso de 500.000 a 600.000 para fabricar una suspensión y se recubrió con la suspensión sobre un separador como en el ejemplo comparativo 2, y se añadió del 5 al 10 % en peso de un dispersante a una resina de dispersión que incluía un grupo ciano que tenía un peso molecular promedio en peso de 500.000 a 600.000 para fabricar una suspensión y se recubrió con la suspensión sobre un separador como en el ejemplo 2.

20 Fue posible confirmar la razón de mezclado óptima del dispersante con respecto a la resina de dispersión. Puede observarse que, en el caso en el que se mezclaron el dispersante y la resina de dispersión en una razón de mezclado apropiada para fabricar una suspensión, se mejoró la dispersividad.

25 En una curva de distribución de diámetro de partícula, el tamaño de partícula D50 significa el diámetro de partícula correspondiente al 50 % de la cantidad de partículas que se acumulan. Se midió el diámetro de partícula promedio usando un analizador de tamaño de partícula (nombre del producto: MASTERSIZER 3000 y fabricante: Malvern).

30 Se midió la velocidad de precipitación de las partículas a lo largo del tiempo en el estado en el que se aplicó fuerza centrífuga a una velocidad de rotación de 1000 rpm usando un analizador de dispersión (nombre del producto: Lumisizer y fabricante: LUM).

35 Puede observarse que el tamaño de partícula D50 ( $\mu\text{m}$ ) del ejemplo comparativo 2, basándose en lo cual pudo determinarse la dispersividad, era de 10 o más, que era diferente de 3, que era el tamaño de partícula del ejemplo 2, y que la velocidad de precipitación ( $\mu\text{m/s}$ ) del ejemplo comparativo 2 era de 100 o más, que era menor que 9, que era la velocidad de precipitación en el ejemplo, lo que indica que la dispersividad era muy baja.

### [Aplicabilidad industrial]

40 Tal como resulta evidente a partir de la descripción anterior, un separador para baterías secundarias según la presente invención y un dispositivo electroquímico que tiene el mismo aplicado a ello, tienen el efecto de que se reduce la cantidad de resina de dispersión, mediante lo cual es posible impedir un aumento de resistencia después de recubrirse un separador poroso.

45 Además, el separador y el dispositivo electroquímico tienen el efecto de que se mezcla una resina de dispersión que tiene un peso molecular promedio en peso específico, mediante lo cual se mejoran las propiedades físicas y la dispersividad.

50 Además, el separador y el dispositivo electroquímico tienen el efecto de que se excluye el uso de un dispersante costoso, mediante lo cual se reducen los costes de procesamiento.

55 Además, el separador y el dispositivo electroquímico tienen el efecto de que es posible resolver un problema en el que se reducen la fuerza de adhesión interfacial y la tasa de contracción térmica a alta temperatura después de recubrirse el separador.

REIVINDICACIONES

1. Separador para baterías secundarias, comprendiendo el separador:
  - 5 un sustrato de separador de polímero poroso que tiene en el mismo una pluralidad de poros; y
  - una capa inorgánica, que comprende materia inorgánica y un aglutinante, dispuesta sobre al menos una superficie del sustrato de separador, en el que
  - 10 la capa inorgánica comprende:
    - una resina de dispersión que tiene un peso molecular promedio en peso de 500.000 o más o una viscosidad de 550 cps o más; y
    - 15 un dispersante,
    - en el que la resina de dispersión es una resina de polímero que comprende un grupo ciano.
2. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 1, en el que el dispersante es un ácido graso.
- 20 3. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 2, en el que la cantidad total de resina de polímero y ácido graso es del 0,5 % en peso al 10 % en peso basado en el peso de la materia inorgánica.
4. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 2, en el que la cantidad de ácido graso es del
  - 25 1 % en peso al 30 % en peso basado en la cantidad de la resina de polímero.
5. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 1, en el que una composición que constituye la capa inorgánica comprende menos del 10 % en peso de la resina de dispersión y menos del 3 % en peso del dispersante basado en el 100 % en peso de la materia inorgánica.
- 30 6. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 5, en el que el dispersante es un ácido graso saturado o insaturado de tipo ramificado o de tipo no ramificado que tiene de 8 a 22 átomos de carbono.
7. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 1, en el que el sustrato de separador es una película de polímero compuesta por un polímero o una mezcla de dos o más polímeros seleccionados de un grupo que consiste en polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetil, poliamida, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, poliarietercetona, polieterimida, poliamidaimida, polibencimidazol, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), copolímero de olefina cíclica, poli(sulfuro de fenileno) y polietileno-naftaleno, una película múltiple que comprende una pluralidad de películas de polímero, material textil tejido o material textil no tejido .
- 35 8. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 1, en el que las partículas inorgánicas se seleccionan de un grupo que consiste en partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o mayor, partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio, y una mezcla de las mismas.
- 45 9. Dispositivo electroquímico que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y el separador para baterías secundarias según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, interponiéndose el separador para baterías secundarias entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.
- 50 10. Método de fabricación de un separador, comprendiendo el método:
  - disolver una resina de dispersión y un ácido graso, que sirve como dispersante, en una capa inorgánica usando un disolvente para formar una disolución de aglutinante;
  - 55 añadir partículas inorgánicas a la disolución de aglutinante y realizar agitación para formar una suspensión que tiene las partículas inorgánicas dispersas en la misma;
  - aplicar la suspensión a al menos una superficie de un sustrato poroso que tiene poros en el mismo; y
  - 60 secar la suspensión aplicada a al menos una superficie del sustrato poroso, en el que
  - se forman secuencialmente una capa de recubrimiento porosa y una capa de aglutinante sobre el sustrato poroso en una dirección del grosor del mismo a medida que se realiza la etapa de secado,
  - 65 la resina de dispersión es una resina de polímero que comprende un grupo ciano que tiene un peso

## ES 2 976 257 T3

molecular promedio en peso de 500.000 o más o una viscosidad de 550 cps o más,

la resina de dispersión está presente en una cantidad de menos del 10 % en peso basado en el 100 % en peso de la materia inorgánica,

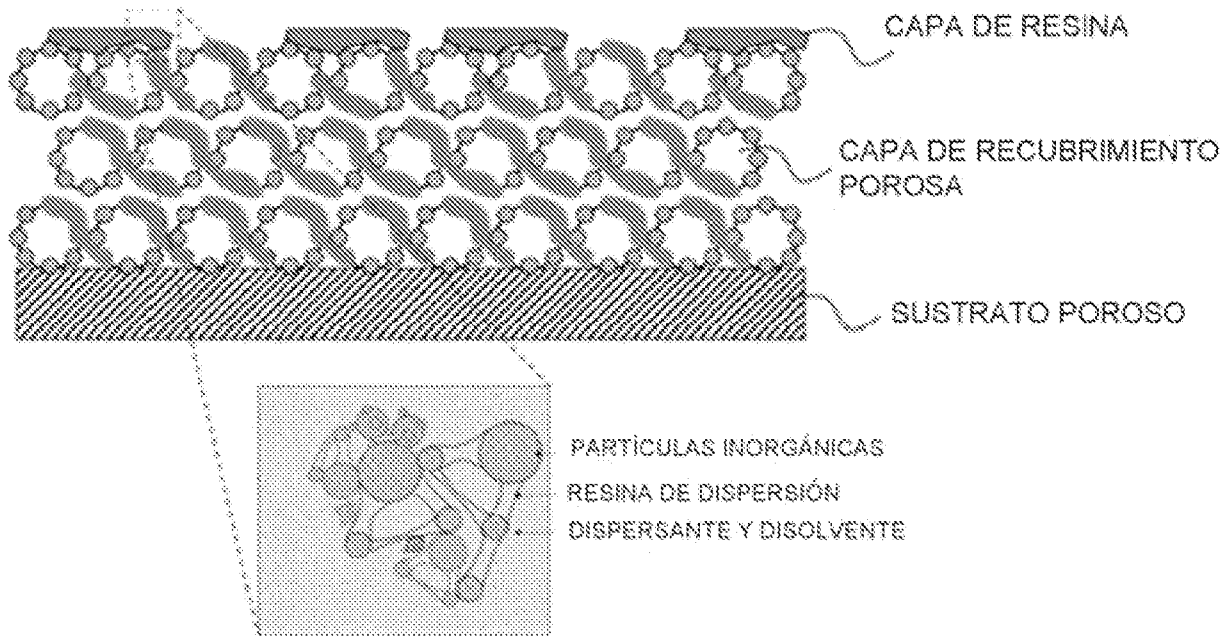
5

el dispersante está presente en una cantidad de menos del 3 % en peso basado en el 100 % en peso de la materia inorgánica, y

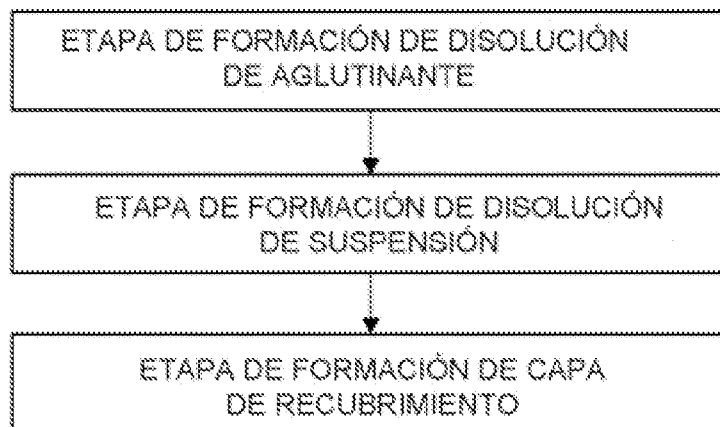
10

la capa de recubrimiento porosa está ubicada en un área de al menos una superficie del sustrato poroso o en un área de al menos una superficie del sustrato poroso y los poros en el sustrato poroso.

【FIG. 1】



【FIG. 2】



【FIG. 3】

|  | EJEMPLO COMPARATIVO 1 | EJEMPLO 1 |
|--|-----------------------|-----------|
| FUERZA DE ADHESIÓN ENTRE SEPARADOR Y CAPA DE RECUBRIMIENTO EN INTERFASE ENTRE ELLOS (15 mm/gf) | 80                    | 110       |
| TASA DE CONTRACCIÓN TÉRMICA (150 °C, 1 h)  | 40/35                 | 15/10     |

【FIG. 4】

|                            | EJEMPLO COMPARATIVO 2 | EJEMPLO 2 |
|----------------------------|-----------------------|-----------|
| TAMAÑO DE PARTÍCULA        | 10 o más              | 3         |
| VELOCIDAD DE PRECIPITACIÓN | 100 o más             | 9         |