

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 108**

51 Int. Cl.:

H01M 8/0239 (2006.01)

G01N 3/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2019 PCT/KR2019/003682**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2019 WO19190253**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2019 E 19774539 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2024 EP 3686581**

54 Título: **Método para evaluar la estabilidad de un separador**

30 Prioridad:

28.03.2018 KR 20180035897

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

03.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEE, HYUN-SUP;
KIM, YEON-SOO;
KIM, SANG-EUN;
SUNG, DONG-WOOK;
JANG, DAE-SUNG;
LEE, MYUNG-HAN y
LEE, JE-AN**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 971 108 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para evaluar la estabilidad de un separador

5 Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un método para evaluar la estabilidad de un separador para baterías secundarias. Particularmente, la presente divulgación se refiere a un método para evaluar la estabilidad de un separador que puede predecir la seguridad de un separador contra la explosión antes de una prueba de clavo de una batería.

Antecedentes de la técnica

Recientemente, se ha prestado una atención creciente a la tecnología de almacenamiento de energía. Los esfuerzos de investigación y desarrollo de dispositivos electroquímicos se han intensificado cada vez más, a medida que la aplicación de la tecnología de almacenamiento de energía se ha extendido a la energía a teléfonos móviles, videocámaras y ordenadores portátiles e incluso a la energía para vehículos eléctricos. En este contexto, los dispositivos electroquímicos han sido los más destacados. Entre otros dispositivos electroquímicos se ha centrado en el desarrollo de baterías secundarias recargables. Más recientemente, se han realizado estudios activos sobre el diseño de un electrodo y una batería nuevos para mejorar la densidad de capacidad y la energía específica en el desarrollo de tales baterías.

Entre las baterías secundarias disponibles comercialmente, se han destacado las baterías secundarias de litio desarrolladas a principios de la década de 1990, ya que tienen una tensión de funcionamiento más alta y una densidad de energía significativamente mayor en comparación con las baterías convencionales, tales como las baterías de Ni-MH, Ni-Cd y ácido sulfúrico-plomo que usan un electrolito acuoso. Sin embargo, una batería de iones de litio de este tipo usa un electrolito orgánico y, por tanto, tiene problemas relacionados con la seguridad, tales como ignición y explosión, y muestra dificultades de fabricación.

Recientemente, una batería de polímero de iones de litio mejora las deficiencias mencionadas anteriormente de una batería de iones de litio y, por tanto, recibe mucha atención como una de las baterías de próxima generación. Sin embargo, una batería de polímero de iones de litio de este tipo tiene una capacidad relativamente baja en comparación con una batería de iones de litio y, particularmente, muestra una capacidad de descarga insuficiente a baja temperatura. Por tanto, existe una necesidad inminente de mejorar la batería de polímero de iones de litio.

Aunque tales dispositivos electroquímicos han sido producidos por muchas empresas productoras, las características de seguridad de los mismos muestran signos diferentes. La evaluación y garantía de la seguridad de tales dispositivos electroquímicos son muy importantes. La consideración más importante es que los dispositivos electroquímicos no deben dañar a los usuarios si funcionan mal. Para este propósito, las normas de seguridad controlan estrictamente la ignición y la emisión de humo en los dispositivos electroquímicos. Con respecto a las características de seguridad de los dispositivos electroquímicos, existe una gran preocupación por la explosión cuando un dispositivo electroquímico se sobrecalienta para provocar una fuga térmica o la perforación de un separador.

Para resolver el problema, es necesario llevar a cabo una evaluación de la estabilidad de un separador. Sin embargo, los métodos convencionales para evaluar la seguridad de un separador frente a explosiones se han llevado a cabo montando una batería real. Por tanto, tales métodos requieren mucho tiempo y costes.

Eunice K Wong et al. (NASA/TM-2010-216099) divulgan la evaluación de la estabilidad de un separador de batería que incluye polietileno poroso, mediante análisis mecánico dinámico, siendo las propiedades de alargamiento determinadas la temperatura de rotura, la contracción, la carga de rotura y el alargamiento a la rotura.

El documento KR20170030356 divulga someter a prueba baterías secundarias mediante penetración de clavo.

Por tanto, todavía existe la necesidad de un método para evaluar rápidamente si un separador satisface las normas de seguridad o no.

Divulgación

60 Problema técnico

La presente divulgación se refiere a proporcionar un método para evaluar la estabilidad de un separador para baterías secundarias que puede predecir la seguridad frente a explosiones a través de una simple evaluación de las propiedades reológicas.

65

Solución técnica

Se proporciona un método para evaluar la estabilidad de un separador para baterías secundarias según una cualquiera de las siguientes realizaciones.

5 Según la presente invención, tal como se define en la reivindicación 1, se proporciona un método para evaluar la estabilidad de un separador para baterías secundarias, incluyendo las etapas de:

preparar un separador;

10 determinar las propiedades de alargamiento del separador usando análisis mecánico dinámico (DMA);

comparar el valor determinado con los patrones de estabilidad de las propiedades de alargamiento;

15 clasificar un separador como un separador que pasa la prueba de estabilidad cuando los valores determinados satisfacen los patrones de estabilidad, y clasificar un separador como un separador que no pasa la prueba de estabilidad cuando los valores determinados no satisfacen los patrones de estabilidad, después de la comparación, y

20 proporcionar un resultado coincidente con una prueba de penetración de clavo de una batería secundaria que incluye el mismo tipo de separador,

en el que las propiedades de alargamiento son la temperatura de rotura y la contracción del separador, y los patrones de estabilidad se definen como una temperatura de rotura de 200 °C o mayor y una contracción del 59 % o menos, o

25 las propiedades de alargamiento son la carga de rotura y el alargamiento a la rotura del separador, y los patrones de estabilidad se definen como una carga de rotura de 0,02 N o más y un alargamiento a la rotura del 1 % o más.

30 El separador que pasa la prueba de estabilidad y el separador que no pasa la prueba de estabilidad se evalúan como que pasa y que no pasa una prueba de penetración de clavo, respectivamente, cuando la prueba de penetración de clavo se lleva a cabo usando baterías secundarias que incluyen el mismo tipo de separadores, y

35 la prueba de penetración de clavo se realiza cargando completamente las baterías secundarias a 25 °C bajo una tensión de 4,25 V, haciendo penetrar un clavo que tiene un diámetro de 3 mm a través del centro de cada batería, y evaluando una batería como que no pasa la prueba de penetración de clavo, cuando provoca ignición, y una batería como que pasa la prueba de penetración de clavo cuando no provoca ignición.

40 El separador incluye un sustrato de polímero poroso, el sustrato de polímero poroso tiene un grosor de 1-100 μm, la porosidad del sustrato de polímero poroso es del 10-95 %, y el sustrato de polímero poroso es un sustrato de polietileno poroso.

45 La temperatura de rotura del separador puede determinarse midiendo la temperatura en el punto en el que una muestra de separador que tiene una anchura de 6,1 mm se rompe o se alarga entro de una temperatura que oscila desde 25 °C hasta 350 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo una carga de 0,005 N, usando análisis mecánico dinámico (DMA).

50 La contracción del separador puede determinarse determinando la contracción de una muestra de separador que tiene una anchura de 6,1 mm dentro de una temperatura que oscila desde 25 °C hasta 350 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo una carga de 0,005 N usando análisis mecánico dinámico (DMA), y la contracción se calcula según la fórmula de $[(\text{longitud inicial de muestra de separador}) - (\text{longitud mínima de muestra de separador}) / (\text{longitud inicial de muestra de separador}) \times 100]$.

55 La carga de rotura y alargamiento a la rotura del separador pueden determinarse midiendo la carga y el alargamiento tras la generación de rotura usando análisis mecánico dinámico (DMA), cuando una muestra de separador que tiene una anchura de 6,1 mm y una longitud de 10 mm se somete a una carga aumentada de desde 0,002 N a una velocidad de 0,001 N/min a una temperatura de 200 °C.

Efectos ventajosos

60 Se derivan factores significativos de las propiedades reológicas que afectan a la seguridad de un separador para seleccionar separadores que tiene una seguridad excelente contra explosiones, prediciendo de ese modo la estabilidad de un separador simple y rápidamente.

65 El método para evaluar la estabilidad de un separador proporciona resultados coincidentes con una prueba de clavo de baterías secundarias que incluyen el mismo separador. Por tanto, no es necesario el montaje de una batería secundaria adicionalmente para evaluar la estabilidad.

Descripción de dibujos

5 Los dibujos adjuntos ilustran una realización preferida que sirve para proporcionar un entendimiento adicional de las características técnicas de la presente divulgación y, por tanto, la presente divulgación no se interpreta como que está limita al dibujo.

La figura 1 es un gráfico que ilustra la deformación y la carga estática durante una prueba de rotura de un separador.

10 La figura 2 es un gráfico que ilustra un cambio en la deformación de los separadores de las muestras A-F en función de la temperatura.

La figura 3 es un gráfico que ilustra la contracción y la temperatura de rotura de los separadores de las muestras A-L.

15 La figura 4 es un gráfico que ilustra la carga de rotura y el alargamiento a la rotura de los separadores de las muestras A-L.

Mejor modo

20 A continuación en el presente documento, se describirán realizaciones preferidas con detalle con referencia a los dibujos adjuntos. Antes de la descripción, debe entenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a los significados generales y del diccionario, sino interpretarse basándose en el principio de que se permite al inventor definir los términos de manera apropiada para la mejor explicación.

25 En general, un separador para una batería secundaria usa sustrato de polímero poroso. Por ejemplo, en el caso de un sustrato de polímero poroso a base de poliolefina convencional, su viscosidad disminuye a baja temperatura y el sustrato de polímero poroso muestra comportamientos similares a un líquido. Entonces, el separador aplicado a una batería se daña en una prueba de clavo (prueba de penetración de clavo), lo que provoca una degradación significativa de la seguridad de la batería secundaria contra explosiones.

30 En estas circunstancias, se derivan factores significativos de las propiedades reológicas que se relacionan estrechamente con la predicción de la seguridad de una batería secundaria entre los valores de las propiedades reológicas del sustrato de polímero poroso que forman un separador, y entonces se evalúan los factores para predecir la estabilidad de una batería secundaria terminada.

En primer lugar, se prepara un separador cuya estabilidad va a evaluarse.

40 Generalmente, el separador incluye un separador de polietileno poroso.

45 Según una realización el polietileno puede ser un polietileno de peso molecular ultra-alto; polietileno distinto de polietileno de peso molecular alto; o un polietileno de peso molecular ultra-alto que tiene un peso molecular promedio en peso de 600.000 o más (por ejemplo, 600.000-3.000.000). En el presente documento, el polietileno de peso molecular ultra-alto puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero del mismo que contiene una pequeña cantidad de alfa-olefina. La alfa-olefina puede tener una ramificación cualquiera seleccionada de un grupo vinilo, un grupo cetona, un grupo metilo, un grupo éster y un grupo ácido, o puede tener dos o más de tales ramificaciones.

50 El polietileno distinto de polietileno de peso molecular alto puede ser al menos uno seleccionado de polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno de baja densidad ramificado y polietileno de baja densidad lineal.

55 Se requiere que el polímero que forma el sustrato de polímero poroso tenga un peso molecular promedio Z, índice de fusión (MI) y contenido de ramificaciones predeterminados de modo que el sustrato de polímero poroso pueda tener las propiedades reológicas mejoradas descritas anteriormente.

Según una realización de la presente divulgación, el polímero puede tener un peso molecular promedio Z (M_z) de 500.000-2.000.000, 600.000-1.800.000 o 800.000-1.300.000.

60 Según la presente invención, el sustrato de polietileno poroso tiene un grosor de 1-100 μm , y particularmente puede tener 5-50 μm . El tamaño de poro puede ser de 0,01-50 μm y la porosidad es del 10-95 %.

65 A continuación, las propiedades de alargamiento del separador se determinan usando análisis mecánico dinámico (DMA).

Las propiedades de alargamiento del separador pueden determinarse mediante el método convencional que usa un

analizador mecánico dinámico, particularmente un sistema de DMA Q800 disponible de TA Instruments (EE.UU.).

Las propiedades de alargamiento son la temperatura de rotura y la contracción del separador, y los patrones de estabilidad se definen como una temperatura de rotura de 200 °C o mayor y una contracción del 59 % o menos, o las propiedades de alargamiento son la carga de rotura y el alargamiento a la rotura del separador, y los patrones de estabilidad se definen como una carga de rotura de 0,02 N o más y un alargamiento a la rotura del 1 % o más.

Según la primera opción de la presente invención, las propiedades de alargamiento son la temperatura de rotura y la contracción del separador, y los patrones de estabilidad se definen como una temperatura de rotura de 200 °C o mayor y una contracción del 59 % o menos.

Según una realización la temperatura de rotura del separador puede definirse como la temperatura en el punto en el que una muestra de separador que tiene una anchura de 6,1 mm se rompe o se alarga dentro de una temperatura que oscila desde 25 °C hasta 350 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo una carga de 0,005 N, usando el sistema de DMA en un modo de tensión.

La longitud de la muestra puede controlarse de manera adecuada según el sistema de prueba. Por ejemplo, la muestra puede tener una longitud de 8-20 mm, particularmente 10-11 mm, y más particularmente 10,3 mm. Además, el grosor de la muestra puede controlarse de manera adecuada según el sistema de prueba. Por ejemplo, la muestra puede tener un grosor de 20 µm o menos, particularmente 7-20 µm.

Además, la temperatura en el punto en el que la muestra de separador se alarga puede determinarse mediante la temperatura en el punto en el que la deformación de la muestra de separador se aumenta en un 10 % o más en la dirección positiva (+) dentro de un cambio de temperatura de 5 °C en un gráfico (véase, la figura 2) que ilustra la deformación en función de la temperatura en el análisis mecánico dinámico (DMA).

La contracción del separador se determina determinando la contracción de una muestra de separador que tiene una anchura de 6,1 mm dentro de una temperatura que oscila desde 25 °C hasta 350 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo una carga de 0,005 N usando análisis mecánico dinámico (DMA), y la contracción puede calcularse según la fórmula de $[(\text{longitud inicial de muestra de separador}) - (\text{longitud mínima de muestra de separador}) / (\text{longitud inicial de muestra de separador}) \times 100]$. El término "longitud mínima de muestra de separador" significa la "longitud" de la muestra de separador cuando se contrae térmicamente y tiene la longitud más corta durante el calentamiento en las condiciones mencionadas anteriormente, tal como se determina usando análisis mecánico dinámico. Cuando se juzga un separador como un separador que no pasa la prueba de estabilidad después de la evaluación de estabilidad, la longitud más corta puede ser la longitud justo antes de que se rompa o se alargue la muestra de separador. Los valores determinados se comparan con los patrones de estabilidad definidos por una temperatura de rotura de 200 °C o mayor y una contracción del 59 % o menos.

Después de la determinación, cuando un separador satisface una temperatura de rotura de 200 °C o mayor y una contracción del 59 % o menos al mismo tiempo, puede mencionarse que el separador apenas se deforma incluso bajo el calor generado por un contacto entre un electrodo positivo y un electrodo negativo, el separador tiene una contracción baja de modo que un hueco o un espacio que puede generarse en una batería debido a un cambio en el volumen del separador es suficientemente pequeño para impedir la generación de calor excesivo o una explosión y, por tanto, es posible asegurar la estabilidad del separador y la de la batería.

Después de comparar los valores determinados con los patrones de estabilidad definidos por una temperatura de rotura de 200 °C o mayor y una contracción del 59 % o menos, un separador se define como un separador que pasa la prueba de estabilidad cuando los valores determinados satisfacen los patrones de estabilidad, y un separador se define como un separador que no pasa la prueba de estabilidad cuando los valores determinados no satisfacen los patrones de estabilidad.

Según la segunda opción de la presente invención, las propiedades de alargamiento son la carga de rotura y el alargamiento a la rotura del separador, y los patrones de estabilidad se definen como una carga de rotura de 0,02 N o más y un alargamiento a la rotura del 1 % o más.

Según una realización, la carga de rotura y el alargamiento a la rotura del separador pueden determinarse midiendo la carga y alargamiento tras la generación de la rotura usando análisis mecánico dinámico (DMA), cuando una muestra de separador que tiene una anchura de 6,1 mm y una longitud de 10 mm se somete a una carga aumentada desde 0,002 N a una velocidad de 0,001 N/min a una temperatura de 200 °C.

La figura 1 es un gráfico que ilustra la deformación y la carga estática durante una prueba de rotura de un separador. Haciendo referencia a la figura 1, la carga y el alargamiento a la rotura significan aquellos en el punto en el que un separador que tiene una dimensión predeterminada no se deforma más, sino que se rompe mientras la carga aplicada al mismo aumenta para provocar la deformación de la longitud del separador.

La longitud de la muestra puede controlarse de manera adecuada según el sistema de prueba. Por ejemplo, la

muestra puede tener una longitud de 8-20 mm, particularmente 10-11 mm, y más particularmente 10,3 mm. Además, el grosor de la muestra puede controlarse de manera adecuada según el sistema de prueba. Por ejemplo, la muestra puede tener un grosor de 20 μm o menos, particularmente 7-20 μm .

- 5 Los valores determinados se comparan con los patrones de estabilidad definidos por una carga de rotura de 0,02 N o más y un alargamiento a la rotura del 1 % o más.

Después de la determinación, cuando un separador satisface una carga de rotura de 0,02 N o más y un alargamiento a la rotura del 1 % o más al mismo tiempo, puede mencionarse que el separador no se daña fácilmente por un impacto o calor externo y, por tanto, proporciona un batería con estabilidad mejorada frente a explosiones.

Después de comparar los valores determinados con los patrones de estabilidad definidos por una carga de rotura de 0,02 N o más y un alargamiento a la rotura del 1 % o más, un separador se define como un separador que pasa la prueba de estabilidad cuando los valores determinados satisfacen los patrones de estabilidad, y un separador se define como un separador que no pasa la prueba de estabilidad cuando los valores determinados no satisfacen los patrones de estabilidad.

El separador que pasa la prueba de estabilidad y el separador que no pasa la prueba de estabilidad se evalúa como que pasa y que no pasa una prueba de penetración de clavo, respectivamente, cuando la prueba de penetración de clavo se lleva a cabo usando baterías secundarias que incluyen los mismos separadores.

En una prueba de penetración de clavo, un electrodo positivo está en contacto con un electrodo negativo para provocar una reacción exotérmica y la temperatura de emisión de calor al mismo tiempo es significativamente alta. Por tanto, puesto que el método para evaluar la estabilidad de un separador simula tal entorno térmico generado en una prueba de penetración de clavo real en el grado más alto, se espera que una batería que usa un separador juzgado a partir de la evaluación como uno que no provoca rotura y que tiene baja contracción a alta temperatura se evaluará como que tiene la misma estabilidad en una prueba de penetración de clavo.

Por tanto, puesto que el método para evaluar la estabilidad de un separador proporciona resultados coincidentes con los resultados de una prueba de penetración de clavo para una batería secundaria que incluye el separador, es posible predecir la estabilidad de una batería secundaria simplemente evaluando las propiedades reológicas de un separador, mientras que se elimina una prueba adicional que incluye el montaje de una batería secundaria.

En el presente documento, la prueba de penetración de clavo se realiza cargando completamente las baterías secundarias a 25 °C bajo una tensión de 4,25 V, haciendo penetrar un clavo que tiene un diámetro de 3 mm a través del centro de cada batería, y evaluando una batería como que no pasa la prueba de penetración de clavo, cuando se provoca ignición, y una batería como que pasa la prueba de penetración de clavo cuando no provoca ignición.

La batería secundaria puede obtenerse usando un cátodo y un ánodo convencionales, insertando un separador entre ambos electrodos para formar un conjunto de electrodos, introduciendo el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, e inyectando un electrolito en la misma.

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

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

La inyección del electrolito puede llevarse a cabo en una etapa adecuada durante el procedimiento para fabricar una

batería dependiendo del procedimiento de fabricación de un producto final y las propiedades requeridas para un producto final. Dicho de otro modo, la inyección del electrolito puede llevarse a cabo antes del montaje de una batería o en la etapa final del montaje de una batería.

5 A continuación en el presente documento se describirán más completamente ejemplos de modo que la presente invención pueda entenderse fácilmente. Sin embargo, los siguientes ejemplos pueden implementarse de muchas formas diferentes y no deben interpretarse como limitados a las realizaciones a modo de ejemplo expuestas en los mismos.

10 Muestra A

Se preparó una membrana porosa de polietileno que tiene las propiedades físicas tal como se muestran en la tabla 1 como separador según la muestra A.

15 <Fabricación de cátodo y ánodo>

En primer lugar, se mezclaron 96,7 partes en peso de $\text{Li}[\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$ que funciona como material activo de cátodo, 1,3 partes en peso de grafito que funciona como material conductor y 2,0 partes en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) que funciona como aglutinante para obtener una mezcla de cátodo. Se dispersó la mezcla de cátodo resultante en 1-metil-2-pirrolidona que funciona como disolvente para obtener una suspensión de mezcla de cátodo. Se recubrió la suspensión sobre ambas superficies de una lámina de aluminio que tenía un grosor de 20 μm , seguido de secado y compresión, para obtener un cátodo.

25 A continuación, se mezclaron 97,6 partes en peso de grafito artificial y grafito natural (razón en peso 90:10) que funciona como materiales activos de ánodo, 1,2 partes en peso de caucho de estireno-butadieno (SBR) y 1,2 partes en peso de carboximetilcelulosa (CMC) que funciona como aglutinante para obtener una mezcla de ánodo. Se dispersó la mezcla de ánodo en agua sometida a intercambio iónico que funciona como disolvente para obtener una suspensión de mezcla de ánodo. Se recubrió la suspensión sobre ambas superficies de una lámina de cobre que tenía un grosor de 20 μm , seguido de secado y compresión, para obtener un ánodo.

30 <Fabricación de batería secundaria de litio>

Se preparó un electrolito no acuoso disolviendo LiPF_6 en un disolvente orgánico que contiene carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y carbonato de dietilo (DEC) mezclados a una razón de 3:3:4 (razón volumétrica) a una concentración de 1,0 M.

El cátodo y el ánodo obtenidos tal como se describió anteriormente y el separador de la muestra A se apilaron de tal manera que el separador se interpuso entre ambos electrodos. Luego, se recibió la estructura resultante en una bolsa y se inyectó el electrolito en la misma para obtener una batería secundaria de litio según la muestra A.

40 Muestra B

Se preparó una membrana porosa de polietileno que tiene las propiedades físicas tal como se muestran en la tabla 1 como separador según la muestra B.

Se obtuvo una batería secundaria según la muestra B de la misma manera que la muestra A, excepto porque el separador según la muestra B se usó como separador.

50 Muestra C

Se preparó una membrana porosa de polietileno que tiene las propiedades físicas tal como se muestran en la tabla 1 como separador según la muestra C.

Se obtuvo una batería secundaria según la muestra C de la misma manera que la muestra A, excepto porque el separador según la muestra C se usó como separador.

55 Muestra D

Se preparó una membrana porosa de polietileno que tiene las propiedades físicas tal como se muestran en la tabla 1 como separador según la muestra D.

Se obtuvo una batería secundaria según la muestra D de la misma manera que la muestra A, excepto porque el separador según la muestra D se usó como separador.

65

Muestra E

Se preparó una membrana porosa de polietileno que tiene las propiedades físicas tal como se muestran en la tabla 1 como separador según la muestra E.

5 Se obtuvo una batería secundaria según la muestra E de la misma manera que la muestra A, excepto porque el separador según la muestra E se usó como separador.

Muestra F

10 Se preparó una membrana porosa de polietileno que tenía una capa de recubrimiento porosa orgánica/inorgánica como separador según la muestra F.

Se obtuvo una batería secundaria según la muestra F de la misma manera que la muestra A, excepto porque el separador según la muestra F se usó como separador.

15 Particularmente, el separador según la muestra F se obtuvo de la siguiente manera.

20 En primer lugar, se añadieron 16 partes en peso de poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno (PVDF-HFP) como polímero aglutinante a 184 partes en peso de acetona en un contenido de sólidos del 8 % en peso y se disolvieron en el mismo a 50 °C durante aproximadamente 12 horas o más para preparar una disolución de polímero aglutinante. A continuación, se añadieron un polímero aglutinante y alúmina (Al₂O₃) que tenía un diámetro de partícula promedio de 500 nm como nanopartículas inorgánicas a una razón en peso de 10:90 a la disolución de polímero aglutinante resultante y se dispersó en la misma para obtener una suspensión para un separador poroso.

25 Se recubrió la suspensión resultante sobre ambas superficies del separador según la muestra A a través de un procedimiento de recubrimiento por inmersión y se controló el grosor de recubrimiento a aproximadamente 4 µm. De esta manera, se obtuvo un separador que tenía capas de recubrimiento porosas sobre ambas superficies del mismo.

Muestra G

30 Se preparó una membrana porosa de polietileno que tiene las propiedades físicas tal como se muestran en la tabla 1 como separador según la muestra G.

35 Se obtuvo una batería secundaria según la muestra G de la misma manera que la muestra A, excepto porque el separador según la muestra G se usó como separador.

Muestra H

40 Se preparó una membrana porosa de polietileno que tenía una capa de recubrimiento porosa orgánica/inorgánica como separador según la muestra H, en la que el separador según la muestra C se usó como membrana porosa de polietileno.

Se obtuvo una batería secundaria según la muestra H de la misma manera que la muestra A, excepto porque el separador según la muestra H se usó como separador.

45 Particularmente, el separador según la muestra H se obtuvo de la siguiente manera.

50 En primer lugar, se añadieron 16 partes en peso de poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno (PVDF-HFP) como polímero aglutinante a 184 partes en peso de acetona en un contenido de sólidos del 8 % en peso y se disolvieron en el mismo a 50 °C durante aproximadamente 12 horas o más para preparar una disolución de polímero aglutinante. A continuación, se añadieron un polímero aglutinante y alúmina (Al₂O₃) que tenía un diámetro de partícula promedio de 500 nm como nanopartículas inorgánicas a una razón en peso de 10:90 a la disolución de polímero aglutinante resultante y se dispersaron en la misma para obtener una suspensión para un separador poroso.

55 Se recubrió la suspensión resultante sobre ambas superficies del separador según la muestra C a través de un procedimiento de recubrimiento por inmersión y se controló el grosor de recubrimiento a aproximadamente 4 µm. De esta manera, se obtuvo un separador que tenía capas de recubrimiento porosas sobre ambas superficies del mismo.

Muestra I

60 Se preparó una membrana porosa de polietileno que tiene las propiedades físicas tal como se muestran en la tabla 1 como separador según la muestra I.

65 Se obtuvo una batería secundaria según la muestra I de la misma manera que la muestra A, excepto porque el separador según la muestra I se usó como separador.

Muestra J

Se preparó una membrana porosa de polietileno que tiene las propiedades físicas tal como se muestran en la tabla 1 como separador según la muestra J.

Se obtuvo una batería secundaria según la muestra J de la misma manera que la muestra A, excepto porque el separador según la muestra J se usó como separador.

Muestra K

Se preparó una membrana porosa de polietileno que tiene las propiedades físicas tal como se muestran en la tabla 1 como separador según la muestra K.

Se obtuvo una batería secundaria según la muestra K de la misma manera que la muestra A, excepto porque el separador según la muestra K se usó como separador.

Muestra L

Se preparó una membrana porosa de polietileno que tiene las propiedades físicas tal como se muestran en la tabla 1 como separador según la muestra L.

Se obtuvo una batería secundaria según la muestra L de la misma manera que la muestra A, excepto porque el separador según la muestra L se usó como separador.

[Tabla 1]

Muestra (separador)	Permeabilidad al aire (s/100 cm ³)	Porosidad (%)	Grosor (µm)	Peso (g/m ²)	Resistencia eléctrica (RE, Ω)
A	121	48	11	5,0	0,38
B	81	48	11	4,9	0,32
C	150	41	11	5,7	0,42
D	244	45	11	7,0	0,84
E	153	41	11	7,0	0,61
F	115	45	19	10,0	0,40
G	109	46	11	5,0	0,36
H	137	40	19	8,0	0,43
I	202	44	11	6,9	0,78
J	161	46	11	5,2	0,40
K	220	45	11	4,9	0,49
L	180	43	11	5,1	0,44

En la tabla 1, se determinaron la permeabilidad al aire, la porosidad, el peso y la resistencia eléctrica (RE) mediante los siguientes métodos.

Permeabilidad al aire

“Permeabilidad al aire” significa un periodo de tiempo durante el cual 100 cm³ de aire permea a través de un separador, se expresa por una unidad de segundo/100 cm³. En el presente documento, puede usarse de manera intercambiable con el término “transmisión”, y se representa generalmente mediante el valor de Gurley, o similares.

La permeabilidad al aire se determinó mediante el método de la norma ASTM D726-94. El Gurley usado en el presente documento es la resistencia frente a un flujo de aire y se determina mediante un densímetro de Gurley. El valor de permeabilidad al aire de Gurley descrito en el presente documento se expresa por tiempo (segundo), es decir, tiempo de permeación de aire, requerido para hacer pasar 100 cm³ de aire a través de la sección transversal de 1 pulgada² bajo una presión de 12,2 pulgadas de columna de H₂O.

Porosidad

“Porosidad” significa la razón de volumen ocupada por poros basándose en el volumen de un separador. La

porosidad se determinó según la norma ASTM D-2873.

Peso

5 Se cortó un separador en una dimensión de 1 m (anchura) × 1 m (longitud) y se pesó.

Resistencia (RE) del separador

10 Un separador se impregnó suficientemente con un electrolito que contenía LiPF₆ 1 M en carbonato de etileno (EC)/carbonato de etilmetilo (EMC) (1:2, razón volumétrica), y se usó el separador preparado para obtener una celda de botón.

15 Se dejó reposar la celda de botón obtenida a temperatura ambiente durante 1 día y se determinó la resistencia eléctrica (RE) del separador usando un método para determinar la impedancia.

Resultados de la evaluación

(1) Evaluación de la temperatura de rotura

20 Se evaluó cada uno de los separadores según las muestras A-L para determinar la temperatura de rotura. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2. Además, la figura 2 es un gráfico que ilustra un cambio en la deformación de los separadores de las muestras A-F en función de la temperatura.

25 En el presente documento, se evaluó la temperatura de rotura en las siguientes condiciones.

- Instrumento: sistema Q 800 disponible de TA
- Intervalo de temperatura: 25-350 °C
- Velocidad de calentamiento: 5 °C/min
- Carga aplicada: 0,005 N
- Dimensión de la muestra de separador: anchura 6,1 mm
- Longitud inicial de la muestra de separador: 10,3 mm

(2) Evaluación de la contracción

40 Se evaluó cada uno de los separadores según las muestras A-L para determinar la contracción. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2. Además, la figura 3 es un gráfico que ilustra la contracción y la temperatura de rotura de los separadores de las Muestras A-L.

45 En el presente documento, se evaluó la contracción mediante el siguiente método.

La contracción de una muestra de separador que tenía una anchura de 6,1 mm se determinó dentro de una temperatura que oscilaba desde 25 °C hasta 350 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo una carga de 0,005 N usando análisis mecánico dinámico (DMA).

50 En el presente documento, se calculó la contracción según la fórmula de $[(\text{longitud inicial de muestra de separador}) - (\text{longitud mínima de muestra de separador}) / (\text{longitud inicial de muestra de separador}) \times 100]$.

(3) Evaluación de la carga de rotura y el alargamiento a la rotura

55 Se evaluó cada uno de los separadores según las muestras A-L para determinar la carga de rotura y el alargamiento a la rotura. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2. La figura 4 es un gráfico que ilustra la carga de rotura y el alargamiento a la rotura de los separadores de las muestras A-L.

60 En el presente documento, se evaluaron la carga de rotura y el alargamiento a la rotura en las siguientes condiciones.

- Instrumento: geometría de tracción de DMA (nombre comercial: Q800, disponible de TA)
- Temperatura: mantenida a 200 °C

65

- Dimensión de la muestra de separador: anchura 6,1 mm (fijada), longitud inicial de muestra de separador: 10 mm
- Se cargó una muestra de separador en una geometría de tracción de DMA y se determinaron la carga y el alargamiento hasta que se produjo la rotura mientras se aumentaba la carga gradualmente desde 0,002 N a una velocidad de 0,001 N/min.
- Se registraron el alargamiento y la carga a la rotura de un separador y se compararon las propiedades físicas con los patrones.

(4) Evaluación de la estabilidad por penetración de clavo de una batería secundaria

Se cargó completamente cada una de las baterías secundarias según las muestras A-L bajo una tensión de 4,25 V a 25 °C, se dejó penetrar un clavo que tenía un diámetro de 3 mm a través del centro de cada batería, y se observó si se producía ignición o no. En el presente documento, la velocidad de penetración del clavo era de 80 mm/s. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

[Tabla 2]

Muestra	Temperatura de rotura (°C)	Contracción (%)	Carga de rotura (N)	Alargamiento a la rotura (%)	Prueba de penetración de clavo
A	185,1	60,5	0,011	0,88	Ignición (no pasa)
B	203,9	57	0,027	2,17	Sin ignición (pasa)
C	146,2	59,5	0,0067	0,62	Ignición (no pasa)
D	No se rompió	50,7	0,082	7,03	Sin ignición (pasa)
E	161,3	68,4	0,0079	0,56	Ignición (no pasa)
F	No se rompió	2,5	0,25	No se rompió	Sin ignición (pasa)
G	169,7	59,4	0,0086	0,73	Ignición (no pasa)
H	No se rompió	8,4	0,10	8,10	Sin ignición (pasa)
I	187,8	46,0	0,013	0,84	Ignición (no pasa)
J	227,2	48,6	0,039	3,42	Sin ignición (pasa)
K	204,5	65,1	0,030	0,52	Ignición (no pasa)
L	181,1	52,2	0,009	2,41	Ignición (no pasa)

Haciendo referencia a la tabla 2, cuando un separador satisface las condiciones de una temperatura de rotura de 200 °C o mayor y una contracción del 59 % o menos en los resultados de la evaluación de temperatura de rotura y contracción de un separador usando DMA, una batería secundaria que incluye el separador también pasa la prueba de penetración de clavo. Por el contrario, cuando un separador no satisface al menos una de las condiciones de una temperatura de rotura de 200 °C o mayor y una contracción del 59 % o menos en los resultados de la evaluación de temperatura de rotura y contracción de un separador, una batería secundaria que incluye el separador no pasa la prueba de penetración de clavo.

Además, cuando un separador satisface las condiciones de una carga de rotura de 0,02 N o más y un alargamiento a la rotura del 1 % o más en los resultados de la evaluación de carga de rotura y alargamiento a la rotura de un separador usando DMA, una batería secundaria que incluye el separador también pasa la prueba de penetración de clavo. Por el contrario, cuando un separador no satisface al menos una de las condiciones de una carga de rotura de 0,02 N o más y un alargamiento a la rotura del 1 % o más en los resultados de la evaluación de carga de rotura y alargamiento a la rotura de un separador, una batería secundaria que incluye el separador no pasa la prueba de penetración de clavo.

Aunque las muestras F, H y D no se rompieron cuando se determinó la temperatura de rotura, la temperatura de rotura se muestra a 350 °C en la figura 3. Esto no es una temperatura de rotura real. Sin embargo, puesto que la temperatura de rotura se evaluó dentro de una temperatura que oscilaba desde 25 °C hasta 350 °C y las muestras F, H y D no se rompieron a la temperatura más alta de 350 °C, la temperatura de rotura se muestra simplemente a 350 °C.

Además, la figura 4 muestra los resultados de la evaluación de carga de rotura y alargamiento a la rotura. Haciendo

5 referencia a la figura 4, aunque las muestras B, J, D, H y F pasaron la prueba de penetración de clavo, sólo la muestra F no se rompió en la evaluación de carga de rotura y el alargamiento a la rotura y las restantes muestras B, J, D y H se rompieron. Haciendo referencia a la figura 4 con referencia a las muestras B, J, D y H rotas de la misma manera, las muestras H, D, J y B muestran una carga de rotura y un alargamiento a la rotura mayores en el orden nombrado. Esto sugiere particularmente que las muestras H, D, J y B tienen una estabilidad relativamente mayor en el orden nombrado.

10 Puede observarse a partir de lo anterior que el método para evaluar la estabilidad de un separador según la presente divulgación puede predecir la estabilidad de una batería secundaria de manera precisa a partir de los resultados de la evaluación de temperatura de rotura y contracción, o carga de rotura y alargamiento a la rotura, basándose en el DMA del propio separador, mientras se evita la necesidad del montaje de una batería secundaria real y llevar a cabo una prueba de penetración de clavo.

REIVINDICACIONES

1. Método para evaluar la estabilidad de un separador para baterías secundarias, que comprende las etapas de:
- 5 preparar un separador que incluye un sustrato de polímero poroso, siendo el sustrato de polímero poroso un sustrato de polietileno poroso;
- 10 determinar las propiedades de alargamiento del separador usando análisis mecánico dinámico (DMA);
- 15 caracterizado por comparar las propiedades de alargamiento determinadas del separador con unos patrones de estabilidad predeterminados de las propiedades de alargamiento;
- 20 clasificar un separador como un separador que pasa la prueba de estabilidad cuando los valores determinados satisfacen los patrones de estabilidad predeterminados, y clasificar un separador como un separador que no pasa la prueba de estabilidad cuando los valores determinados no satisfacen los patrones de estabilidad predeterminados, después de la comparación, y
- 25 proporcionar un resultado coincidente con una prueba de penetración de clavo de una batería secundaria que incluye el mismo tipo de separador,
- en el que las propiedades de alargamiento son una temperatura de rotura y una contracción del separador, y los patrones predeterminados se definen como una temperatura de rotura de 200 °C o mayor y una contracción del 59 % o menos, o
- 30 las propiedades de alargamiento son una carga de rotura y un alargamiento a la rotura del separador, y los patrones de estabilidad predeterminados se definen como una carga de rotura de 0,02 N o más y un alargamiento a la rotura del 1 % o más,
- 35 en el que el separador que pasa la prueba de estabilidad y el separador que no pasa la prueba de estabilidad se evalúan como que pasa y no pasa una prueba de penetración de clavo, respectivamente, cuando la prueba de penetración de clavo se lleva a cabo usando baterías secundarias que incluyen el mismo tipo de separadores, y la prueba de penetración de clavo se realiza cargando completamente las baterías secundarias a 25 °C bajo una tensión de 4,25 V, haciendo penetrar un clavo que tiene un diámetro de 3 mm a través del centro de cada batería, y evaluando una batería como que no pasa la prueba de penetración de clavo, cuando provoca ignición, y una batería como que pasa la prueba de penetración de clavo cuando no provoca ignición,
- 40 en el que el sustrato de polímero poroso tiene un grosor de 1-100 μm, y la porosidad del sustrato de polímero poroso es del 10-95 %.
2. Método para evaluar la estabilidad de un separador según la reivindicación 1, en el que la temperatura de rotura del separador se determina midiendo la temperatura en el punto en el que una muestra de separador que tiene una anchura de 6,1 mm se rompe o se alarga dentro de una temperatura que oscila desde 25 °C hasta 350 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo una carga de 0,005 N, usando un análisis mecánico dinámico (DMA).
3. Método para evaluar la estabilidad de un separador según la reivindicación 1, en el que la contracción del separador se determina determinando la contracción de una muestra de separador que tiene una anchura de 6,1 mm dentro de una temperatura que oscila desde 25 °C hasta 350 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo una carga de 0,005 N usando análisis mecánico dinámico (DMA), y la contracción se calcula según la fórmula de $[(\text{longitud inicial de muestra de separador}) - (\text{longitud mínima de muestra de separador}) / (\text{longitud inicial de muestra de separador}) \times 100]$.
4. Método para evaluar la estabilidad de un separador según la reivindicación 1, en el que la carga de rotura y alargamiento a la rotura del separador se determinan midiendo la carga y alargamiento tras la generación de rotura usando análisis mecánico dinámico (DMA), cuando una muestra de separador que tiene una anchura de 6,1 mm y una longitud de 10 mm se somete a una carga aumentada desde 0,002 N a una velocidad de 0,001 N/min a una temperatura de 200 °C.

FIG. 1

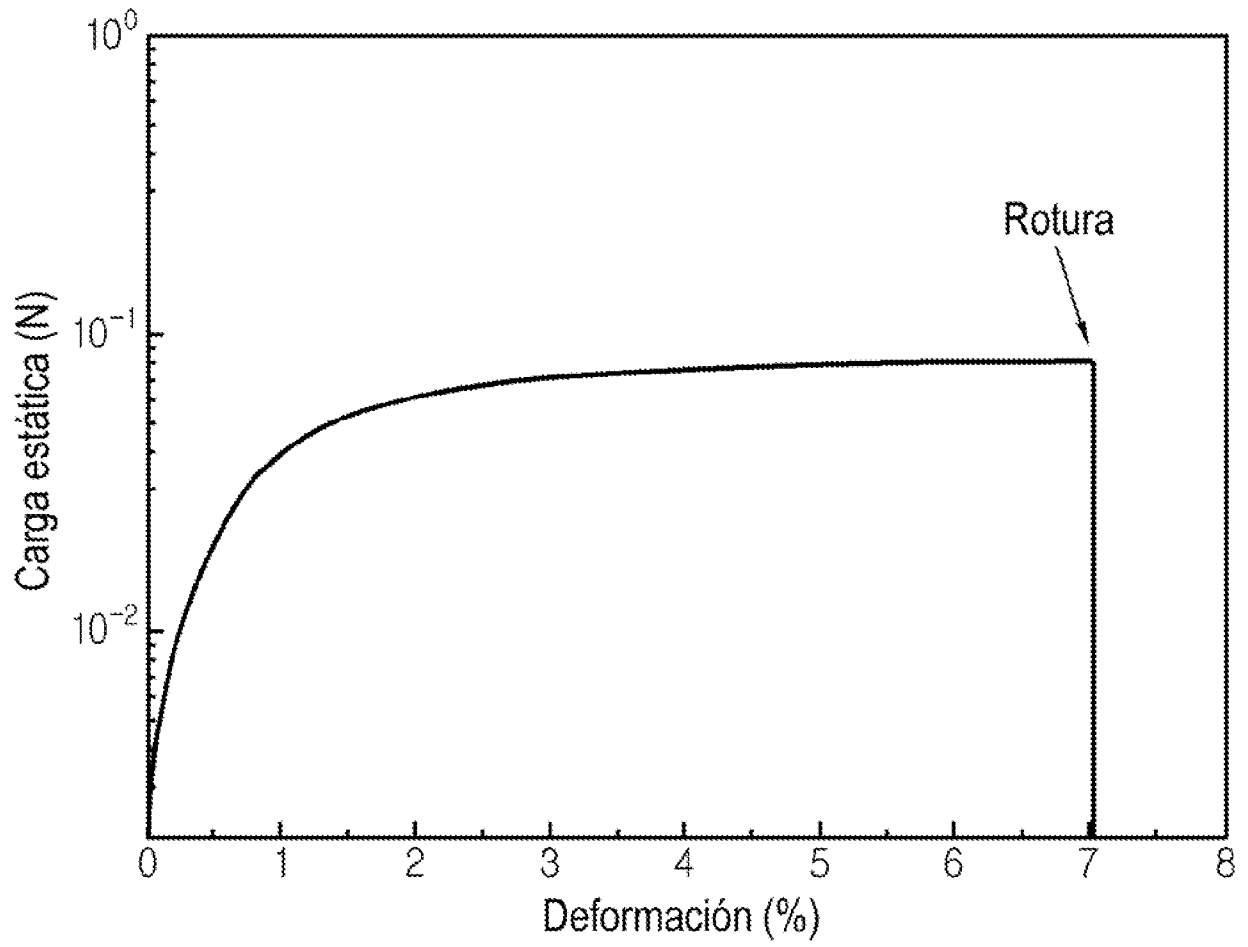


FIG. 2

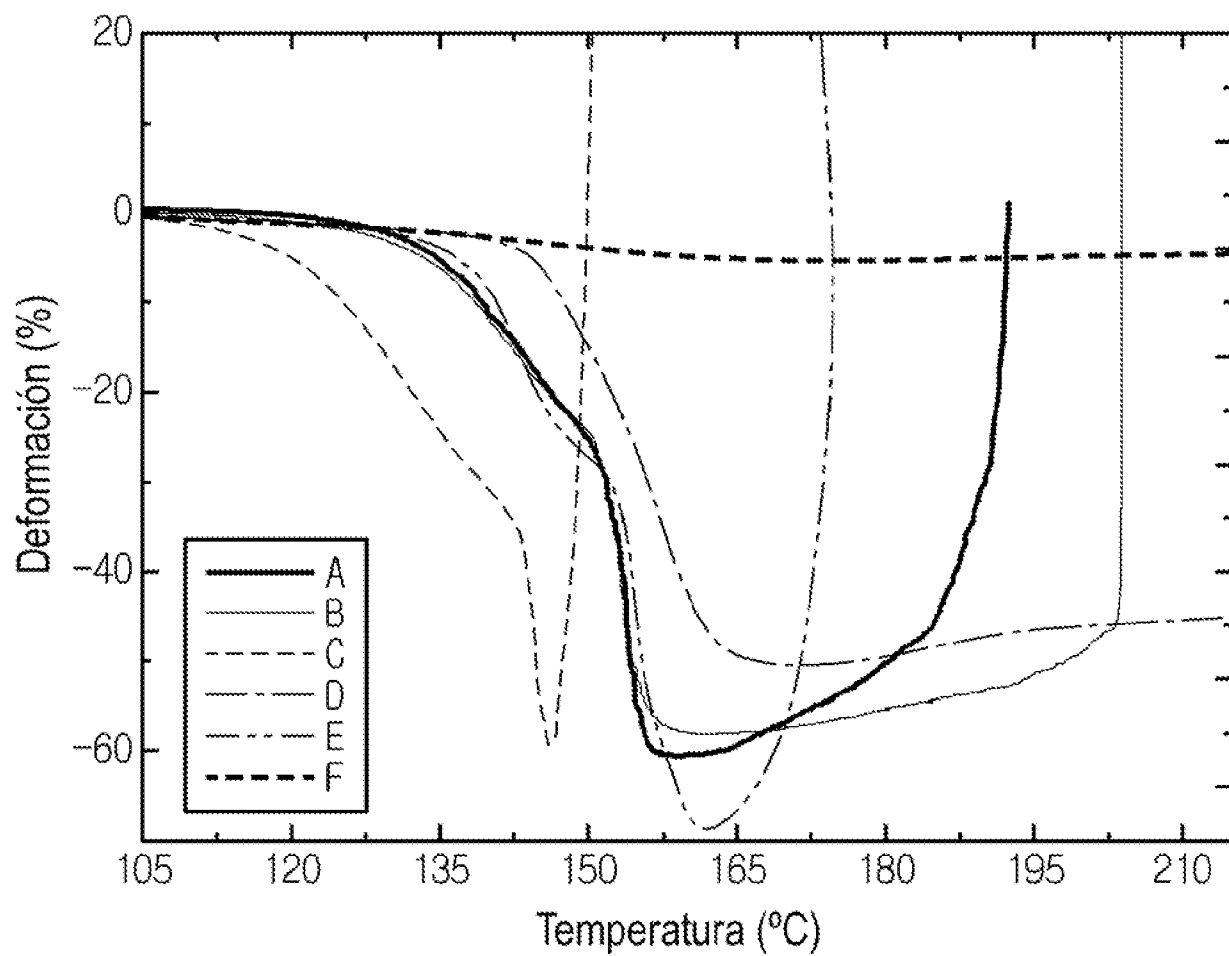


FIG. 3

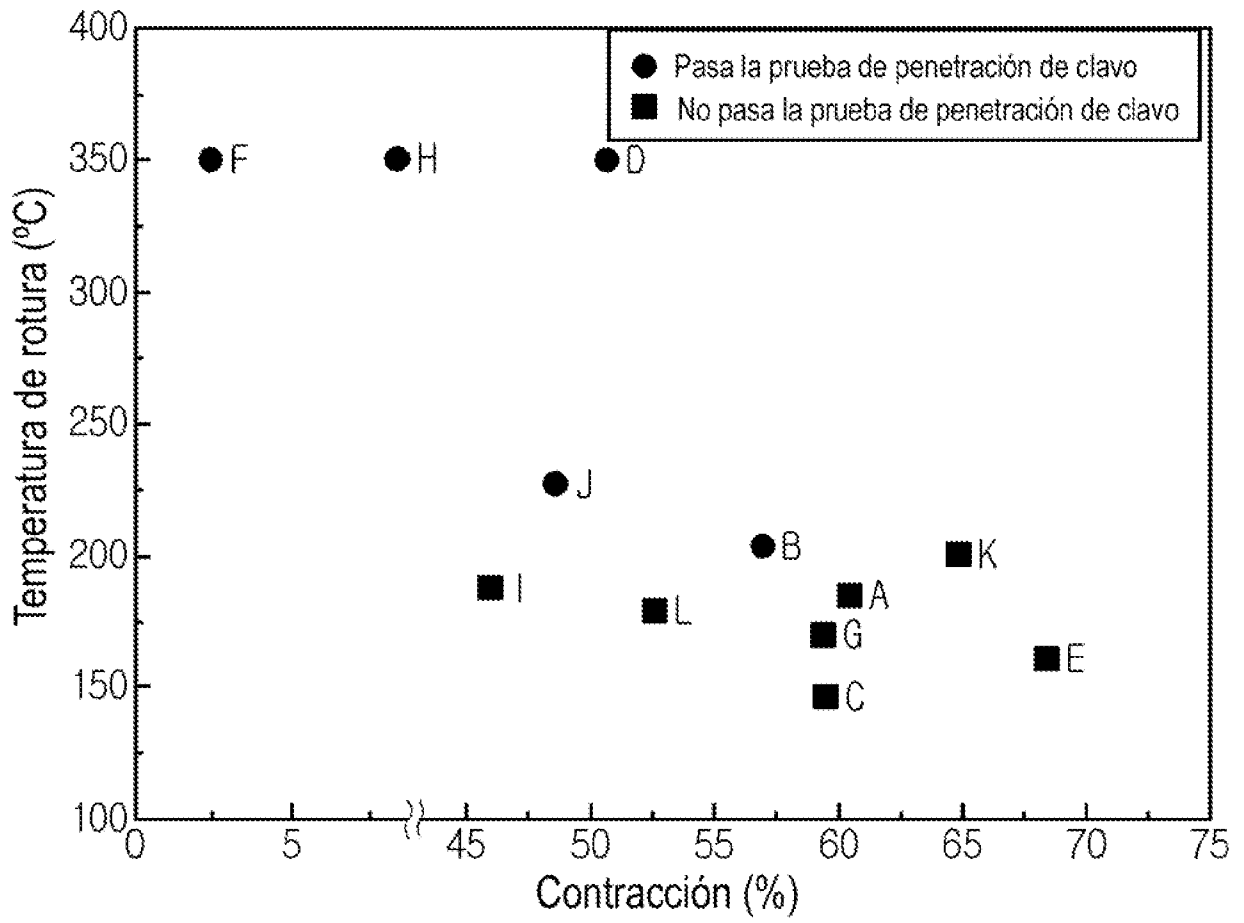


FIG. 4

