

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 806**

51 Int. Cl.:

H01M 50/409 (2011.01)

H01M 50/40 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2020** **PCT/KR2020/011798**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.03.2021** **WO21054653**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2020** **E 20864395 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024** **EP 3989350**

54 Título: **Separador que tiene una diferencia de porosidad de acuerdo con la dirección del grosor y método de fabricación para el mismo**

30 Prioridad:

19.09.2019 KR 20190115296

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.07.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MIN, JI WON

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 974 806 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 que tiene una diferencia de porosidad de acuerdo con la dirección del grosor y método de fabricación para el mismo

Campo técnico

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad a la solicitud de patente coreana n.º 2019-0115296 presentada el 19 de septiembre de 2019.

La presente invención se refiere a un separador para una batería secundaria que tiene una diferencia de porosidad a lo largo de una dirección del grosor, y más particularmente a un cuerpo de separador que tiene una porosidad diferente a lo largo de la dirección del grosor para impedir el deterioro del rendimiento debido a una diferencia en la conductividad iónica entre un electrodo positivo y un electrodo negativo.

Antecedentes de la técnica

Entre los separadores de baterías secundarias de litio, se usa ampliamente un separador reforzado de seguridad (a continuación en el presente documento denominado "separador SRS") con seguridad mejorada. El separador SRS está configurado para tener una estructura en la que una capa de recubrimiento que incluye un material inorgánico y un aglutinante se forma sobre un sustrato a base de poliolefina, proporcionando de ese modo alta seguridad contra altas temperaturas.

La capa de recubrimiento del separador SRS forma una estructura porosa mediante el material inorgánico y el aglutinante. Se aumenta el volumen en el que se coloca una disolución de electrolito líquido en virtud de la estructura porosa, mejorando de ese modo la conductividad iónica del litio y la tasa de impregnación de electrolito del separador SRS. Como tal, el separador SRS puede mejorar tanto el rendimiento como la estabilidad de una batería secundaria de litio.

Un electrodo positivo y un electrodo negativo que constituye una batería secundaria de litio que tiene una conductividad iónica diferente de los iones de litio dependiendo del tipo de material activo, grosor de un electrodo y conductividad eléctrica. Si las conductividades iónicas del electrodo positivo y el electrodo negativo dispuestos con un separador entre los mismos son diferentes, puede deteriorarse el rendimiento de la batería.

Para hacer que la tasa de transferencia de masas total del electrodo positivo y el electrodo negativo que tienen conductividades iónicas diferentes sea la misma, las áreas de los electrodos pueden ajustarse de manera diferente o pueden diseñarse de manera diferente los grosores de los electrodos.

La publicación de solicitud de patente coreana n.º 2013-0123568 (13.11.2013) (a continuación en el presente documento denominada "documento de patente 1") da a conocer un separador que tiene una estructura en la que los tamaños de un material inorgánico recubierto sobre una primera superficie de un cuerpo de separador y un material inorgánico recubierto sobre una segunda superficie del cuerpo de separador son diferentes entre sí, para mejorar la cantidad de impregnación de un electrolito y la conductividad iónica del litio aumentando la porosidad del separador. El separador del documento de patente 1 tiene únicamente el efecto de aumentar la porosidad de una capa de recubrimiento.

La publicación de solicitud de patente coreana n.º 2016-0118586 (12.10.2016) (a continuación en el presente documento denominada "documento de patente 2") da a conocer un electrodo de múltiples capas, caracterizado porque en un electrodo que incluye tres o más capas de capas de mezcla de electrodo, la porosidad de la capa de mezcla de electrodo ubicada cerca de un colector de corriente es relativamente más pequeña que la porosidad de la capa de mezcla de electrodo ubicada lejos del colector de corriente.

El documento de patente 2 es una tecnología para mejorar la adhesión formando una estructura de capas de mezcla de electrodo que tiene una diferencia de porosidad, e impidiendo que el electrodo se desintercale incluso cuando se produce una expansión y contracción de volumen debido a la carga y descarga.

La publicación de solicitud de patente coreana n.º 2016-0097537 (18.08.2016) (a continuación en el presente documento denominada "documento de patente 3") da a conocer un separador configurado para mejorar la adhesión entre el separador y un electrodo positivo o entre el separador y un electrodo negativo formando una capa de recubrimiento que incluye un aglutinante que tiene una afinidad con un aglutinante positivo sobre una superficie en contacto con el electrodo positivo y una capa de recubrimiento que incluye un aglutinante que tiene una afinidad con un aglutinante negativo sobre una superficie en contacto con el electrodo negativo.

El documento de patente 3 da a conocer una configuración para mejorar la adhesión entre el separador y el electrodo, pero no resuelve la diferencia en la conductividad iónica entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

Tal como se describió anteriormente, se han propuesto diversos métodos para resolver el problema del deterioro de rendimiento de la batería debido a la aparición de una diferencia en la conductividad iónica entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. Sin embargo, ninguna de las mismas es una solución clara.

El documento US7709140B2 describe un separador para una celda electroquímica que comprende un soporte perforado flexible y un material cerámico poroso que llena las perforaciones en el soporte y es adecuado para recibir un electrolito conductor de iones, en el que el material cerámico poroso comprende una primera capa porosa continua y también al menos una segunda capa porosa continua para poner en contacto con un electrodo, la segunda capa porosa continua que tiene un tamaño de poro promedio que es más pequeño que el tamaño de poro promedio de la primera capa porosa continua.

El documento CN108807822A describe un separador de batería de iones de litio que comprende una capa polimérica de poliolefina y una primera capa de poliétercetona y una segunda capa de poliétercetona dispuestas respectivamente sobre los lados superiores e inferiores de la capa de poliolefina.

Documentos de la técnica anterior

(Documento de patente 1) Publicación de solicitud de patente coreana n.º 2013-0123568 (13.11.2013)

(Documento de patente 2) Publicación de solicitud de patente coreana n.º 2016-0118586 (12.10.2016)

(Documento de patente 3) Publicación de solicitud de patente coreana n.º 2016-0097537 (18.08.2016)

Divulgación

Problema técnico

La presente invención se ha realizado en vista de los problemas anteriores, y es un objeto de la presente invención proporcionar un separador para una batería secundaria capaz de impedir que se deterioren la vida útil y capacidad de una batería debido a una diferencia en la conductividad iónica entre un electrodo positivo y un electrodo negativo, y un método de fabricación del mismo.

Solución técnica

Según la presente invención, los objetos anteriores y otros pueden lograrse mediante la provisión de un separador para una batería secundaria, en los que el separador incluye un cuerpo de separador que tiene una estructura porosa que incluye una poliolefina, y el cuerpo de separador puede tener una estructura que tiene una diferencia de porosidad a lo largo de la dirección del grosor, tal como se define adicionalmente en las reivindicaciones.

El cuerpo de separador puede no tener una interfase en la que se produzca una diferencia de porosidad, y puede estar configurado para tener una forma en la que la porosidad cambia de manera continua.

El cuerpo de separador puede incluir al menos uno de una porción en la que la porosidad aumenta a lo largo de la dirección del grosor y una porción en la que la porosidad disminuye a lo largo de la dirección del grosor.

El cuerpo de separador puede tener una porosidad máxima en el centro de la dirección del grosor.

El separador puede comprender además una primera capa de recubrimiento formada sobre una primera superficie del cuerpo de separador y una segunda capa de recubrimiento formada sobre una segunda superficie del cuerpo de separador.

Además, la dureza de la primera capa de recubrimiento y la dureza de la segunda capa de recubrimiento pueden ser diferentes entre sí.

La primera capa de recubrimiento puede comprender un primer material inorgánico y un primer aglutinante, y la segunda capa de recubrimiento puede comprender un segundo material inorgánico y un segundo aglutinante, en el que el primer material inorgánico y el segundo material inorgánico pueden tener la misma dureza y están presentes en razones de cantidad diferentes, o pueden tener durezas diferentes independientemente de una razón de cantidad.

Además, la presente invención puede combinarse de manera selectiva en combinación de una cualquiera o más de las construcciones anteriores, y resulta obvio para un experto en la técnica que se excluyen casos físicamente imposibles o inapropiados.

La presente invención también proporciona un método de fabricación del separador, comprendiendo el método las siguientes etapas:

1) preparar un cuerpo de separador que tiene una estructura porosa que comprende una poliolefina;

2) formar una primera capa de recubrimiento sobre una primera superficie del cuerpo de separador de la etapa 1) y formar una segunda capa de recubrimiento sobre una segunda superficie del cuerpo de separador de la etapa 1); y

3) presionar el separador de la etapa 2).

Mientras tanto, el método puede comprender adicionalmente una etapa de retirar la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento después de la etapa 3).

La dureza de la primera capa de recubrimiento y la dureza de la segunda capa de recubrimiento pueden ser diferentes entre sí.

Además, la razón de compresión de un primer lado superficial del cuerpo de separador y la razón de compresión de un segundo lado superficial del cuerpo de separador pueden ser diferentes.

La primera capa de recubrimiento puede comprender un primer material inorgánico y un primer aglutinante, y la segunda capa de recubrimiento puede comprender un segundo material inorgánico y un segundo aglutinante, en la que la resistencia a la laminación de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento pueden depender del tipo y las cantidades del primer material inorgánico, el segundo material inorgánico, el primer aglutinante y el segundo aglutinante.

En la etapa 3), se aplica la misma presión desde el exterior de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento hacia el cuerpo de separador.

Además, la presente invención proporciona un conjunto de electrodos que tiene una estructura apilada en la que un separador fabricado mediante el método anterior está interpuesto entre un electrodo positivo y un electrodo negativo.

Entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, un electrodo que tiene alta conductividad iónica puede estar dispuesto en una dirección que tiene baja porosidad en el separador, y un electrodo que tiene baja conductividad iónica puede estar dispuesto en una dirección que tiene alta porosidad en el separador.

Además, una cualquiera o más de las construcciones del método de fabricación pueden combinarse de manera selectiva, y resulta obvio para un experto en la técnica que se excluyen casos físicamente imposibles o inapropiados.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, se describirán con detalle realizaciones preferidas de la presente invención de modo 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. En la descripción del principio de funcionamiento de las realizaciones preferidas de la presente invención con detalle, sin embargo, se omitirá una descripción detallada de funciones y configuraciones conocidas incorporadas en el presente documento cuando la misma pueda ocultar el contenido de la presente invención.

La inclusión de un determinado elemento no significa que se excluyan otros elementos, sino que significa que tales elementos pueden incluirse adicionalmente a menos que se mencione lo contrario.

La descripción detallada limitando o añadiendo elementos puede aplicarse a todas las invenciones a menos que exista una limitación específica, y no se limite a una invención específica.

La presente invención se refiere a un separador para una batería secundaria, en el que el separador puede incluir un cuerpo de separador que tiene una estructura porosa que incluye una poliolefina, y el cuerpo de separador puede estar configurado para tener una estructura que tiene una diferencia de porosidad a lo largo de la dirección del grosor.

En una batería secundaria de litio, se realizan la carga y descarga a medida que los iones de litio se mueven a través de un separador dispuesto entre un electrodo positivo y un electrodo negativo. El electrodo positivo y el electrodo negativo tienen una diferencia en la conductividad iónica de los iones de litio que depende del tipo de material activo, el grosor de un electrodo y la conductividad eléctrica.

Cuando la diferencia en la conductividad iónica entre el electrodo positivo y el electrodo negativo es grande, la capacidad y la vida útil de la batería puede deteriorarse ya que aumenta la irreversibilidad de los iones de litio.

Puesto que la presente invención proporciona un separador para una batería secundaria que tiene una diferencia de

porosidad a lo largo de la dirección del grosor, la presente invención puede aliviar un problema de desequilibrio en la conductividad iónica entre un electrodo positivo y un electrodo negativo disponiendo un electrodo que tiene alta conductividad iónica en un lado con una baja porosidad del separador y disponiendo un electrodo que tiene baja conductividad iónica en un lado con una alta porosidad del separador.

Para fabricar un separador que tiene una diferencia de porosidad a lo largo de la dirección del grosor tal como se describió anteriormente, puede realizarse un procedimiento que incluye preparar un cuerpo de separador que tiene una estructura porosa que comprende una poliolefina; formar una primera capa de recubrimiento sobre una primera superficie del cuerpo de separador y formar una segunda capa de recubrimiento sobre una segunda superficie del cuerpo de separador; y presionar el separador que tiene la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento formadas sobre el mismo.

En particular, cuando el cuerpo de separador comprende la primera superficie y la segunda superficie y se aplica la misma presión desde el exterior de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento hacia el cuerpo de separador, la capa de recubrimiento que tiene alta dureza tiene una porosidad relativamente baja debido a una mayor disminución en la porosidad del cuerpo de separador puesto que la capa de recubrimiento que tiene alta dureza tiene una alta resistencia a la laminación con respecto al cuerpo de separador, y la capa de recubrimiento que tiene baja dureza tiene una porosidad relativamente alta debido a una pequeña disminución en la porosidad del cuerpo de separador puesto que la capa de recubrimiento que tiene baja dureza tiene una baja resistencia a la laminación con respecto al cuerpo de separador.

En particular, suponiendo que apenas se comprimen las propias primera capa de recubrimiento y segunda capa de recubrimiento, y que la presión aplicada a la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento se aplica directamente al cuerpo de separador, la razón de compresión de un primer lado superficial del cuerpo de separador y la razón de compresión de un segundo lado superficial del cuerpo de separador son diferentes ya que se produce una diferencia en la resistencia a la laminación que depende de la diferencia en la dureza entre la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento.

Por tanto, es posible fabricar un separador en el que se produce una diferencia de porosidad entre el primer lado superficial y el segundo lado superficial del cuerpo de separador.

Puesto que la diferencia de porosidad del separador se forma a través de un procedimiento de laminación, la diferencia de porosidad no se produce basándose en una interfase específica, y el separador puede estar configurado en una forma en la que la porosidad cambia de manera continua a lo largo de la dirección del grosor del separador.

Por ejemplo, puesto que la presión aplicada en un lado exterior del cuerpo de separador es mayor que la presión aplicada en el centro del cuerpo de separador en la dirección del grosor, la primera superficie y la segunda superficie sometidas a la mayor presión pueden mostrar el mayor cambio en la porosidad y la porosidad en el centro puede ser la mayor.

Por tanto, la porosidad puede aumentar desde la primera superficie del cuerpo de separador hacia el centro del cuerpo de separador, y desde la segunda superficie del cuerpo de separador hacia el centro del cuerpo de separador.

La primera capa de recubrimiento puede comprender un primer material inorgánico y un primer aglutinante, y la segunda capa de recubrimiento puede comprender un segundo material inorgánico y un segundo aglutinante, en la que el primer material inorgánico y el segundo material inorgánico pueden tener la misma dureza y razones de cantidad diferentes.

Por ejemplo, cuando se usa el mismo material como primer material inorgánico y segundo material inorgánico, para configurar la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento para que tenga una diferencia en la dureza, la razón de cantidad del primer material inorgánico y el segundo material inorgánico usados en cada una de las capas de recubrimiento puede ser diferente.

Además, el primer material inorgánico y el segundo material inorgánico pueden tener durezas diferentes de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento usando materiales que tengan una dureza diferente independientemente de la razón de cantidad.

El primer material inorgánico y el segundo material inorgánico no están particularmente limitados siempre que se usen generalmente en la fabricación de una capa de recubrimiento de separador para una batería secundaria. El primer material inorgánico y el segundo material inorgánico pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en (a) un material inorgánico que tiene piezoelectricidad, y (b) un material inorgánico que tiene capacidad de transferencia de iones de litio.

El material inorgánico que tiene piezoelectricidad significa un material que es no conductor a presión normal, pero,

cuando se aplica al mismo una determinada presión, se cambia la estructura interna y tiene de ese modo conductividad. En particular, el material inorgánico que tiene piezoelectricidad presenta altas características de constante dieléctrica teniendo una constante dieléctrica de 100 o más y tiene una diferencia de potencial entre ambas caras en las que una cara se carga mediante un electrodo positivo y la otra cara se carga mediante un electrodo negativo por carga eléctrica generada cuando las partículas se tensionan o comprimen mediante una determinada presión.

En un caso en el que se use el material inorgánico que tiene las características mencionadas anteriormente como componente de capa activa porosa, puede producirse un cortocircuito en el electrodo positivo y el electrodo negativo debido a un impacto externo, tal como un conductor con forma de aguja, mediante lo cual el electrodo positivo y el electrodo negativo pueden no estar en contacto directamente entre sí debido a un material inorgánico recubierto sobre un separador, y pueden producirse diferencias de potencial en las partículas debido a la piezoelectricidad del material inorgánico. Por consiguiente, se logra la migración de electrones, concretamente, un flujo de corriente bueno, entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, mediante lo cual se reduce de manera gradual la tensión de la batería y, por tanto, puede mejorarse la estabilidad.

Ejemplos del material inorgánico que tiene piezoelectricidad pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), hafnia (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiC y una combinación de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

El material inorgánico que tiene capacidad de transferencia de iones de litio indica un material inorgánico que contiene elementos de litio, no guarda litio y transporta iones de litio. El material inorgánico que tiene capacidad de transferencia de iones de litio puede transferir y transportar iones de litio por un defecto presente en la estructura de las partículas. Por consiguiente, se mejora la conductividad iónica del litio en una batería y, por tanto, puede mejorarse el rendimiento de la batería.

Ejemplos del material inorgánico que tiene capacidad de transferencia de iones de litio puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio-titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, donde $0 < x < 2$ y $0 < y < 3$), fosfato de litio-aluminio-titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, donde $0 < x < 2$, $0 < y < 1$ y $0 < z < 3$), vidrios a base de $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ (donde $0 < x < 4$ y $0 < y < 13$) tal como $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$, titanato de litio-lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, donde $0 < x < 2$ y $0 < y < 3$), tiosulfato de litio-germanio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, donde $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$ y $0 < w < 5$) tal como $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$, nitruro de litio (Li_xN_y , donde $0 < x < 4$ y $0 < y < 2$) tal como Li_3N , vidrio a base de SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, donde $0 < x < 3$, $0 < y < 2$ y $0 < z < 4$) tal como Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 , vidrio a base de P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, donde $0 < x < 3$, $0 < y < 3$ y $0 < z < 7$) tal como LiI - Li_2S - P_2S_5 , y una combinación de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Además, el primer material inorgánico y el segundo material inorgánico pueden ser un hidróxido metálico o un hidróxido de un óxido metálico representado por la siguiente fórmula.

$\text{M}(\text{OH})_x$ (donde en la fórmula, M es B, Al, Mg, Co, Cu, Fe, Ni, Ti, Au, Hg, Zn, Sn, Zr, u óxidos de los mismos, y x es un número entero de 1 a 4.)

La razón de composición de un polímero aglutinante con respecto al primer material inorgánico y el segundo material inorgánico no está muy limitada y del primer material inorgánico y el segundo material inorgánico con respecto al aglutinante puede controlarse en un intervalo de 10:90 a 99:1 basándose en la razón en peso, preferiblemente en un intervalo de 80:20 a 99:1.

Cuando el polímero aglutinante es mayor del 90 % en peso basado en el peso total del primer y segundo materiales inorgánicos y el polímero aglutinante, aumenta excesivamente la cantidad del polímero aglutinante y de ese modo se reducen los tamaños de poros y la porosidad debido a la reducción de volumen intersticial formado entre los materiales inorgánicos, y, por consiguiente, se deteriora el rendimiento final de la batería. Por el contrario, cuando el polímero aglutinante es de menos del 1 % en peso basado en el peso total del primer y segundo materiales inorgánicos y el polímero aglutinante, la cantidad de polímero aglutinante es demasiado baja y de ese modo se debilita la fuerza adhesiva entre los materiales inorgánicos y, por consiguiente, pueden deteriorarse las propiedades mecánicas de un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico final.

El primer aglutinante y el segundo aglutinante no están particularmente limitados siempre que se usen generalmente en la fabricación de una capa de recubrimiento de separador para una batería secundaria. Por ejemplo, el primer aglutinante y el segundo aglutinante pueden usar un polímero aglutinante cualquiera seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno)-co-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-butilato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano y carboximetilcelulosa, o una mezcla de dos o más de los mismos.

En el separador según la presente invención, la resistencia a la laminación de la primera capa de recubrimiento y la

segunda capa de recubrimiento es un valor que depende del tipo y las cantidades del primer material inorgánico, el segundo material inorgánico, el primer aglutinante y el segundo aglutinante y, por tanto, un cuerpo de separador que tenga una porosidad apropiada puede fabricarse controlando la resistencia a la laminación que depende el tipo y las cantidades del primer material inorgánico, el segundo material inorgánico, el primer aglutinante y el segundo aglutinante.

En un ejemplo concreto, después de la etapa de laminación en el método de fabricación de un separador, puede incluirse adicionalmente una etapa de retirar la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento.

El cuerpo de separador está en un estado en el que se forma una estructura que tiene una diferencia de porosidad a través de la etapa de laminación y, por tanto, incluso si se retiran la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento, puede lograrse el objetivo mínimo para reducir una disminución de la eficiencia debido a un electrodo que tiene una diferencia en la conductividad iónica.

Además, cuando se retiran la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento, la resistencia inicial puede ser baja y la retención de capacidad puede ser alta en comparación con antes de la retirada.

Puede añadirse de nuevo una capa de recubrimiento que incluye un material inorgánico según sea necesario sobre ambas superficies del cuerpo de separador del cual se han retirado la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento.

La presente invención proporciona un conjunto de electrodos que tiene una estructura apilada en la que un separador fabricado mediante el método de fabricación de un separador tal como se describió anteriormente está interpuesto entre un electrodo positivo y un electrodo negativo, y una batería secundaria de litio que tiene una estructura en la que el conjunto de electrodos se impregna con un electrolito no acuoso que contiene sal de litio.

El electrodo positivo puede fabricarse aplicando, por ejemplo, una mezcla de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo en un colector de corriente de electrodo positivo y secando la mezcla de electrodo positivo. La mezcla de electrodo positivo puede comprender además opcionalmente un aglutinante, un agente conductor, una carga y similares, según sea necesario.

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

El material activo de electrodo positivo puede ser un material capaz de experimentar una reacción electroquímica, y comprender un óxido de litio-metal de transición, que contiene dos o más metales de transición, por ejemplo, un compuesto dispuesto en capas tal como óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) y óxido de litio-níquel (LiNiO_2), que se sustituye con uno o más metales de transición; óxido de litio-manganeso sustituido con uno o más metales de transición; óxido de litio-níquel representado por $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (donde $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}, \text{Cr}, \text{Zn}$ o Ga , el óxido contiene al menos uno de estos elementos, e y satisface $0,01 \leq y \leq 0,7$); óxido compuesto de litio-níquel-cobalto-manganeso representado por $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_{1-(b+c+d)}\text{M}_d\text{O}_{(2-e)}\text{A}_e$ (donde $-0,5 \leq z \leq 0,5$, $0,1 \leq b \leq 0,8$, $0,1 \leq c \leq 0,8$, $0 \leq d \leq 0,2$, $0 \leq e \leq 0,2$, $b+c+d < 1$, $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Si}$ o Y y $\text{A} = \text{F}, \text{P}$ o Cl) tal como $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ y $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$; fosfato de litio-metal a base de olefina representado por $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{PO}_{4-z}\text{X}_z$ (donde M es un metal de transición, preferiblemente, $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ o Ni , $\text{M}' = \text{Al}, \text{Mg}$ o Ti , $\text{X} = \text{F}, \text{S}$ o N , y $-0,5 \leq x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,1$), y así sucesivamente, sin estar particularmente limitado a los mismos.

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

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

La carga es un componente opcional usado para inhibir la expansión de un electrodo. No existe ningún límite particular a la carga, siempre que no provoque cambios químicos en una batería a la que aplica la carga y se fabrica de un material fibroso. Como ejemplos de la carga, pueden usarse polímeros de olefina, tales como polietileno y polipropileno; y materiales fibrosos, tales como fibra de vidrio y fibra de carbono.

El electrodo negativo puede fabricarse aplicando, por ejemplo, una mezcla de electrodo negativo que comprende un material activo de electrodo negativo en un colector de corriente de electrodo negativo y secando la mezcla de electrodo negativo. La mezcla de electrodo negativo puede comprender además opcionalmente los componentes anteriores tales como el agente conductor, el aglutinante, la carga y similares, según sea necesario.

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

El material activo de electrodo negativo puede incluir, por ejemplo, carbono tal como carbono no grafitizado y carbono a base de grafito; un óxido compuesto metálico, tal como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me = Mn, Fe, Pb, Ge; Me' = Al, B, P, Si, elementos de los grupos 1, 2 y 3 de la tabla periódica, halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); metal de litio; aleación de litio; aleación a base de silicio; aleación a base de estaño; un óxido metálico, tal como SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_3 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 y Bi_2O_5 ; un polímero conductor, tal como poliacetileno; o un material a base de Li-Co-Ni.

El aglutinante, el agente conductor y los componentes añadidos según sea necesario son los mismos que los descritos para el electrodo positivo.

Según las circunstancias, la carga puede añadirse opcionalmente como componente usado para inhibir la expansión de un electrodo negativo. No existe ningún límite particular para la carga, siempre que no provoque cambios químicos en una batería a la que se le aplica la carga y se fabrica de un material fibroso. Como ejemplos de la carga, pueden usarse polímeros de olefina, tales como polietileno y polipropileno; y materiales fibrosos, tales como fibra de vidrio y fibra de carbono.

Además, otros componentes tales como un agente de control de la viscosidad y un promotor de adhesión pueden incluirse además opcionalmente o pueden incluirse además en una combinación de dos o más.

El agente de control de la viscosidad es un componente para controlar la viscosidad de una mezcla de electrodo para facilitar el mezclado de la mezcla de electrodo y el recubrimiento de la misma sobre un colector de corriente y puede añadirse en una cantidad del 30 % en peso basado en el peso total de una mezcla de electrodo negativo. Los ejemplos del agente de control de la viscosidad incluyen, sin limitarse a, carboximetilcelulosa y poli(fluoruro de vinilideno). Según las circunstancias, el disolvente descrito anteriormente puede servir simultáneamente como agente de control de la viscosidad.

El promotor de adhesión es un componente auxiliar añadido para mejorar la adhesión entre un material activo de electrodo y un colector de corriente de electrodo y puede añadirse en una cantidad del 10 % en peso o menos basándose en la cantidad del aglutinante. Los ejemplos del promotor de adhesión incluyen, sin limitarse a, derivados de ácido oxálico, ácido adípico, ácido fórmico, ácido acrílico, y derivados de ácido itacónico.

El separador está interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y, como separador, se usa una película delgada de aislamiento que tiene una alta permeabilidad a los iones y excelente resistencia mecánica. El separador normalmente tiene un diámetro de poro de 0,01 μm a 10 μm y un grosor de 5 μm a 300 μm . Como separador, se usa una lámina o un material textil no tejido fabricado de polímero de olefina tal como polipropileno y/o fibras de vidrio o polietileno, que tiene resistencia química e hidrofobicidad. Cuando se usa un electrolito sólido tal

como un polímero como electrolito, el electrolito sólido también puede servir como separador.

El electrolito no acuoso que contiene sal de litio consiste en un electrolito no acuoso y una sal de litio. Como electrolito no acuoso, puede usarse un disolvente orgánico no acuoso, un electrolito sólido orgánico, un electrolito sólido inorgánico, o similares.

Los ejemplos de disolvente orgánico no acuoso incluyen disolventes orgánicos no apróticos tales como N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster del ácido fosfórico, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo y propionato de etilo.

Los ejemplos del electrolito sólido orgánico pueden incluir derivados de polietileno, derivados de poli(óxido de etileno), derivados poli(óxido de propileno), polímeros de éster fosfórico, lisina de poliagitación, sulfuro de poliéster, poli(alcohol vinílico), poli(fluoruro de vinilideno), polímeros que tienen grupos de disociación iónicos, o similares.

Los ejemplos del electrolito sólido inorgánico pueden incluir nitruros, haluros y sulfatos de Li tal como Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, o similares.

La sal de litio usada en el presente documento es un material fácilmente disuelto en el electrolito no acuoso y puede incluir, por ejemplo, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, cloroborano de litio, carboxilato alifático inferior de litio, 4-fenilborato de litio, imidas, o similares.

Adicionalmente, para mejorar las propiedades de carga-descarga y retardancia de la llama puede añadirse al electrolito, por ejemplo, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafosfórica, derivados de nitrobenzono, azufre, tintes de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio, o similares. Si es necesario, para conferir no inflamabilidad, el electrolito puede incluir además disolventes que contienen halógenos tales como tetracloruro de carbono y trifluoruro de etileno. Además, para mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura, el electrolito puede incluir además gas de dióxido de carbono. Pueden incluirse además carbonato de fluoro-etileno (FEC), propenosultona (PRS), y similares en el electrolito.

En una realización preferible, puede añadirse una sal de litio tal como LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ y similares a la mezcla de carbonato cíclico de EC o PC como disolvente con alta constante dieléctrica y carbonato lineal de DEC, DMC o EMC como disolvente de baja viscosidad, para preparar un electrolito no acuoso que contiene sal de litio.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se proporcionan únicamente para ilustración de la presente invención y no deben interpretarse como limitativos del alcance de la presente invención.

Fabricación de un separador

Se prepara un cuerpo de separador que tiene una estructura porosa fabricada de un material de poliolefina.

Para formar una capa de recubrimiento que tenía baja dureza, se preparó una primera capa de recubrimiento que incluía el 80 % en peso de Al_2O_3 como material inorgánico y el 20 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante.

Para formar una capa de recubrimiento que tenía alta dureza, se preparó una segunda capa de recubrimiento que incluía el 80 % en peso de BaTiO_2 como material inorgánico y el 20 % en peso de carboximetilcelulosa como aglutinante.

Fabricación de un electrodo positivo

Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo añadiendo el 95 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, el 2,0 % en peso de Super-P como agente conductor y el 3,0 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante a NMP (N-metil-2-pirrolidinona) como disolvente. Se recubrió la suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre una lámina de aluminio, y luego se secó y se comprimió para fabricar un electrodo positivo.

Fabricación de un electrodo negativo

Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo negativo añadiendo el 96 % en peso de grafito natural como material activo de electrodo negativo, el 1,0 % en peso de Super-P como agente conductor, el 2,0 % en peso de caucho de estireno-butadieno como aglutinante, y el 1,0 % en peso de carboximetilcelulosa como espesante a H₂O como disolvente. Se recubrió la suspensión de mezcla de electrodo negativo sobre una lámina de cobre, y luego se secó y se comprimió para fabricar un electrodo negativo.

<Ejemplo 1>

Se fabricó un separador recubriendo la primera capa de recubrimiento sobre una primera superficie del cuerpo de separador preparado anteriormente y la segunda capa de recubrimiento sobre una segunda superficie del cuerpo de separador preparado anteriormente. Se fabricó un conjunto de electrodos disponiendo el electrodo positivo sobre la primera capa de recubrimiento y el electrodo negativo sobre la segunda capa de recubrimiento.

Se realizó un procedimiento de prensado usando un par de rodillos de prensado en el conjunto de electrodos, completando la fabricación de un conjunto de electrodos que tiene una diferencia de porosidad.

Se realizó el procedimiento de laminación usando los rodillos de prensado aplicando una presión de 3 MPa durante 0,5 segundos a una temperatura de 80 °C.

<Ejemplo comparativo 1>

Se fabricó un conjunto de electrodos de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se recubrió la primera capa de recubrimiento sobre la primera superficie y la segunda superficie del cuerpo de separador del ejemplo 1, se dispuso el electrodo positivo sobre la primera capa de recubrimiento de la primera superficie del cuerpo de separador, y se dispuso el electrodo negativo sobre la primera capa de recubrimiento de la segunda superficie del cuerpo de separador.

<Ejemplo comparativo 2>

Se fabricó un conjunto de electrodos de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se recubrió la segunda capa de recubrimiento sobre la primera superficie y la segunda superficie del cuerpo de separador del ejemplo 1, se dispuso el electrodo positivo sobre la segunda capa de recubrimiento de la primera superficie del cuerpo de separador, y se dispuso el electrodo negativo sobre la segunda capa de recubrimiento de la segunda superficie del cuerpo de separador.

<Ejemplo 2>

Se fabricó un conjunto de electrodos de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se dispuso el electrodo negativo sobre la primera capa de recubrimiento del ejemplo 1, y se dispuso el electrodo positivo sobre la segunda capa de recubrimiento del ejemplo 1.

<Ejemplo comparativo 3>

Se fabricó un conjunto de electrodos de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se dispuso el electrodo negativo sobre la primera capa de recubrimiento de la primera superficie del cuerpo de separador del ejemplo comparativo 1, y se dispuso el electrodo positivo sobre la primera capa de recubrimiento de la segunda superficie del cuerpo de separador del ejemplo comparativo 1.

<Ejemplo comparativo 4>

Se fabricó un conjunto de electrodos de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se dispuso el electrodo negativo sobre la segunda capa de recubrimiento de la primera superficie del cuerpo de separador del ejemplo comparativo 2, y se dispuso el electrodo positivo sobre la segunda capa de recubrimiento de la segunda superficie del cuerpo de separador del ejemplo comparativo 2.

<Ejemplo 3>

Se fabricó un conjunto de electrodos de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se retiraron la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento del separador del ejemplo 1.

<Ejemplo comparativo 5>

Se fabricó un conjunto de electrodos de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se retiraron la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento del separador del ejemplo comparativo 1.

<Ejemplo comparativo 6>

Se fabricó un conjunto de electrodos de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se retiraron la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento del separador del ejemplo comparativo 2.

<Ejemplo 4>

Se fabricó un conjunto de electrodos de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se retiraron la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento del separador del ejemplo 2.

<Ejemplo comparativo 7>

Se fabricó un conjunto de electrodos de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se retiraron la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento del separador del ejemplo comparativo 3.

<Ejemplo comparativo 8>

Se fabricó un conjunto de electrodos de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se retiraron la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento del separador del ejemplo comparativo 4.

<Ejemplo experimental 1> Medición de la resistencia inicial

Se sometieron las celdas de batería que incluían los conjuntos de electrodo fabricados en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 8 a una carga de CC/CV en condiciones de punto de corte de 4,2 V, 0,33 C y el 0,5 %, y una descarga de CC en las condiciones de 2,5 Vm y 0,33 C dos veces.

Después de eso, se registró la caída de tensión producida cuando se descargó una celda de batería con un SOC del 50 % durante 30 segundos con una corriente de 2,5 C, y se calculó un valor de resistencia en CC usando $R = V/I$ (ley de Ohm). Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

<Ejemplo experimental 2> Medición de la retención de capacidad

Para baterías secundarias que incluían los conjuntos de electrodo preparados en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 8, se realizó la medición de la retención de capacidad midiendo la capacidad de descarga mientras se repetían 50 ciclos, en las que cada ciclo comprende cargar la batería a 4,2 V en modo de carga de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a 1 C, luego, descargando la misma en modo de descarga de corriente constante (CC) en condiciones de punto de corte de 1 C y 2,5 V. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Resistencia inicial (ohm)	Retención de capacidad (%)
Ejemplo 1 (electrodo positivo/ separador/ electrodo negativo)	0,87	94
Ejemplo comparativo 1 (electrodo positivo/ separador/ electrodo negativo)	1,24	87
Ejemplo comparativo 2 (electrodo positivo/ separador/ electrodo negativo)	1,11	90
Ejemplo 2 (electrodo negativo/ separador/ electrodo positivo)	1,15	88
Ejemplo comparativo 3 (electrodo negativo/ separador/ electrodo positivo)	1,23	87
Ejemplo comparativo 4 (electrodo negativo/ separador/ electrodo positivo)	1,11	91
Ejemplo 3 (electrodo positivo/ separador/ electrodo negativo)	0,78	95
Ejemplo comparativo 5 (electrodo positivo/ separador/ electrodo negativo)	1,12	88
Ejemplo comparativo 6 (electrodo positivo/	0,99	91

separador/ electrodo negativo)		
Ejemplo 4 (electrodo negativo/ separador/ electrodo positivo)	1,04	89
Ejemplo comparativo 7 (electrodo negativo/ separador/ electrodo positivo)	1,11	88
Ejemplo comparativo 8 (electrodo negativo/ separador/ electrodo positivo)	0,99	92

Haciendo referencia a la tabla 1, cuando se comparan el ejemplo 1, el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 2 en los que se dispuso el electrodo positivo sobre la primera capa de recubrimiento que tenía baja dureza y se dispuso el electrodo negativo sobre la segunda capa de recubrimiento que tenía alta dureza, el ejemplo 1 que tenía una diferencia de porosidad usando el separador fabricado aplicando la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento que iba a medirse para tener la resistencia inicial de 0,87 ohm, que presenta la resistencia inicial más baja y la retención de capacidad más alta.

Por otro lado, cuando se comparan el ejemplo 2, el ejemplo comparativo 3 y el ejemplo comparativo 4 en los que se dispuso el electrodo negativo sobre la primera capa de recubrimiento y se dispuso el electrodo positivo sobre la segunda capa de recubrimiento aunque hay una diferencia de porosidad a lo largo de la dirección del grosor, el ejemplo 3 se midió para tener una resistencia inicial mayor y una retención de capacidad menor que el ejemplo comparativo 4, aunque el ejemplo 3 es una forma que tiene una diferencia de porosidad aplicando la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento. Por consiguiente, puede observarse que en un separador que tiene una diferencia de porosidad a lo largo de la dirección del grosor, es preferible disponer un electrodo con alta conductividad iónica en el lado con una menor porosidad y un electrodo con baja conductividad iónica en el lado con una mayor porosidad.

Además, cuando se comparan el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 3, y el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo comparativo 4 en los que las capas de recubrimiento que tienen la misma dureza se formaron en ambos lados del cuerpo de separador, se usaron los separadores que no tenían ninguna diferencia de porosidad, mostrando resultados similares entre sí.

Haciendo referencia a los resultados del ejemplo 3, el ejemplo 4 y los ejemplos comparativos 5 a 8 en los que se lavaron la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento y se retiraron, el ejemplo 3 en el que se dispuso el electrodo positivo en el primer lado superficial del cuerpo de separador y se dispuso el electrodo negativo en el segundo lado superficial del cuerpo de separador se midió para tener la resistencia inicial de 0,78 ohm, presentando la resistencia inicial más baja en comparación con los ejemplos comparativos 5 a 8, y una excelente retención de capacidad.

Además, cuando se comparan los resultados del ejemplo 1, el ejemplo 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4, y los resultados del ejemplo 3, el ejemplo 4 y los ejemplos comparativos 5 a 8, puede observarse que, en las mismas condiciones, los resultados de los separadores de los que se retiró la capa de recubrimiento y los separadores de los que no se retiró la capa de recubrimiento tienen la misma tendencia.

Por tanto, puede observarse que cuando se usa un separador que tiene una diferencia de porosidad a lo largo de la dirección del grosor de un cuerpo de separador, disminuye la resistencia y aumenta la retención de capacidad en comparación cuando se usa un separador que tiene una porosidad constante.

Además, puesto que pueden producirse diferencias en la resistencia inicial y la retención de capacidad dependiendo de si el electrodo adherido a cada una de la primera superficie y la segunda superficie del separador es positivo o negativo, puede observarse que la dirección en la que el electrodo positivo y el electrodo negativo se combinan con el separador afecta en gran medida al rendimiento de la batería secundaria.

Los expertos en la técnica a la que pertenece la presente invención apreciarán que son posibles diversas aplicaciones y modificaciones basándose en la descripción anterior, sin apartarse del alcance de la presente invención.

Aplicabilidad industrial

Tal como resulta evidente a partir de la descripción anterior, un separador para una batería secundaria según la presente invención está configurado de modo que una superficie que está orientada hacia un electrodo positivo y una superficie que está orientada hacia un electrodo negativo tienen porosidades diferentes y, por tanto, es posible mejorar el problema de desequilibrio en la conductividad iónica provocado por diferencias en el grosor y la conductividad eléctrica entre un electrodo positivo y un electrodo negativo.

Además, cuando se usa un conjunto de electrodos fabricado usando el separador que tiene tales propiedades, es

posible mejorar las características de capacidad y de ciclo de la batería secundaria.

5 Además, puesto que se presentan de manera similar los rendimientos del electrodo positivo y el electrodo negativo, puede diseñarse de igual manera la capacidad del electrodo positivo y el electrodo negativo y, por tanto, es posible mejorar la densidad de energía total de la batería secundaria.

10 Además, puesto que se realiza un procedimiento de laminación para fabricar el separador que tiene una diferencia de porosidad, es posible reducir el grosor del separador mientras que se mantiene la resistencia mecánica del separador.

REIVINDICACIONES

1. Separador para una batería secundaria, que comprende:
5 un cuerpo de separador que tiene una estructura porosa que comprende una poliolefina,
en el que el cuerpo de separador está configurado para estar en una forma que tiene una diferencia de porosidad a lo largo de la dirección del grosor,
10 en el que el separador tiene una diferencia de porosidad entre un primer lado superficial y un segundo lado superficial del cuerpo de separador.
2. Separador para la batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el cuerpo de separador no tiene una interfase en la que se produzca la diferencia de porosidad, y está configurado para tener una forma en la que la porosidad cambia de manera continua.
3. Separador para la batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el cuerpo de separador comprende al menos uno de una porción en la que la porosidad aumenta a lo largo de la dirección del grosor y una porción en la que la porosidad disminuye a lo largo de la dirección del grosor.
4. Separador para la batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el cuerpo de separador tiene una porosidad máxima en el centro de la dirección del grosor.
5. Separador para la batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el separador comprende además una primera capa de recubrimiento formada sobre una primera superficie del cuerpo de separador y una segunda capa de recubrimiento formada sobre una segunda superficie del cuerpo de separador.
6. Separador para la batería secundaria según la reivindicación 5, en el que la dureza de la primera capa de recubrimiento y la dureza de la segunda capa de recubrimiento son diferentes entre sí.
7. Separador para la batería secundaria según la reivindicación 5, en el que
35 la primera capa de recubrimiento comprende un primer material inorgánico y un primer aglutinante, y
la segunda capa de recubrimiento comprende un segundo material inorgánico y un segundo aglutinante,
en el que el primer material inorgánico y el segundo material inorgánico tienen la misma dureza y están presentes en razones de cantidad diferentes, o tienen durezas diferentes independientemente de una razón de cantidad.
8. Método de fabricación del separador para la batería secundaria según la reivindicación 5, comprendiendo el método:
45 1) preparar el cuerpo de separador que tiene la estructura porosa que comprende la poliolefina;
2) formar la primera capa de recubrimiento sobre la primera superficie del cuerpo de separador de la etapa 1) y formar la segunda capa de recubrimiento sobre la segunda superficie del cuerpo de separador de la etapa 1); y
50 3) presionar el separador de la etapa 2).
9. Método según la reivindicación 8, en el que el método comprende además una etapa de retirar la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento después de la etapa 3).
10. Método según la reivindicación 8, en el que la dureza de la primera capa de recubrimiento y la dureza de la segunda capa de recubrimiento son diferentes entre sí.
11. Método según la reivindicación 8, en el que la razón de compresión de un primer lado superficial del cuerpo de separador y una razón de compresión de un segundo lado superficial del cuerpo de separador son diferentes.
12. Método según la reivindicación 8, en el que
65 la primera capa de recubrimiento comprende un primer material inorgánico y un primer aglutinante, y

la segunda capa de recubrimiento comprende un segundo material inorgánico y un segundo aglutinante,

en el que la resistencia a la laminación de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento depende del tipo y las cantidades del primer material inorgánico, el segundo material inorgánico, el primer aglutinante y el segundo aglutinante.

- 5
13. Método según la reivindicación 8, en el que, en la etapa 3), se aplica la misma presión desde el exterior de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento hacia el cuerpo de separador.
- 10 14. Conjunto de electrodos que tiene una estructura apilada en el que el separador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, está interpuesto entre un electrodo positivo y un electrodo negativo.
- 15 15. Conjunto de electrodos según la reivindicación 14, en el que, entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, está dispuesto un electrodo que tiene alta conductividad iónica en una dirección que tiene baja porosidad en el separador, y está dispuesto un electrodo que tiene baja conductividad iónica en una dirección que tiene alta porosidad en el separador.