

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 310**

51 Int. Cl.:

H01M 50/411 (2011.01)

H01M 50/431 (2011.01)

H01M 50/449 (2011.01)

H01M 50/443 (2011.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2019** **PCT/KR2019/014425**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2020** **WO20091400**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2019** **E 19880241 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024** **EP 3719869**

54 Título: **Separador de poliolefina reticulable que tiene una capa de recubrimiento inorgánico formada sobre el mismo, y batería secundaria de alto rendimiento que comprende el mismo**

30 Prioridad:

02.11.2018 KR 20180133847

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

29.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LEE, SU RIM;
CHOI, SOON HYUNG y
KIM, SEOK KOO

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 984 310 T3

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

DESCRIPCIÓN

Separador de poliolefina reticulable que tiene una capa de recubrimiento inorgánico formada sobre el mismo, y batería secundaria de alto rendimiento que comprende el mismo

Campo técnico

La presente invención se refiere a un separador de poliolefina reticulado que incluye una capa de recubrimiento inorgánico y a una batería secundaria de alto rendimiento que incluye el mismo, y en particular, a un separador que incluye una capa de recubrimiento inorgánico que tiene poros internos formados en al menos una superficie de un sustrato de poliolefina reticulado que tiene una pluralidad de poros mediante un método de separación de fases por inmersión, y a una batería secundaria de alto rendimiento que incluye el mismo.

Antecedentes de la técnica

A medida que ha aumentado la demanda de dispositivos móviles, también ha aumentado bruscamente la demanda de baterías secundarias como fuentes de energía para los dispositivos móviles. Entre las baterías secundarias, las baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía y buena vida útil son las que se usan más ampliamente. Cuando las baterías secundarias se usan como fuente de alimentación para teléfonos móviles, ordenadores portátiles, etc., debe proporcionarse de manera estable un rendimiento constante. Cuando las baterías secundarias se usan como fuente de alimentación para acelerar una herramienta eléctrica tal como un taladro eléctrico, y un vehículo eléctrico, proporcionan alta potencia instantánea y deben ser estables frente a impactos físicos externos tales como vibración y su caída.

Una batería secundaria de litio consiste en un cátodo, un ánodo, una disolución de electrolito y un separador. Preferiblemente, el separador se interpone entre el cátodo y el ánodo para aislar eléctricamente el cátodo y el ánodo entre sí, y aumenta la permeabilidad de los iones de litio basado en la alta porosidad para aumentar la conductividad iónica. Como material del separador, se usan principalmente poliolefinas tales como polietileno, que son ventajosas en la formación de poros, tienen resistencia química, propiedades mecánicas y propiedades de aislamiento eléctrico excelentes, y son económicas.

Como el polietileno tiene un bajo punto de fusión de aproximadamente 130 °C, el polietileno no tiene estabilidad dimensional con respecto al calor generado en una batería, y es fácil tener deformación por contracción. En tal caso, el cátodo y el ánodo están en contacto directo, dando como resultado fuego, que se produce por cortocircuito interno y fuga térmica.

Se han propuesto muchos métodos para mejorar la contracción térmica a altas temperaturas recubriendo un material inorgánico o un polímero resistente al calor en la superficie de separadores de polietileno y se ha realizado una investigación todavía activa relacionada con tales métodos.

No obstante, las temperaturas de apagado y fusión de un separador de material compuesto que tiene una capa de recubrimiento de un material inorgánico o un polímero resistente al calor todavía están en un intervalo similar a las temperaturas de apagado y fusión del separador antes del recubrimiento. Como resultado, el separador de material compuesto apenas se contrae hasta un cierto intervalo de temperatura, pero se contrae rápidamente a medida que supera la temperatura de fusión, y un cortocircuito de gran área del cátodo y el ánodo provoca a menudo que una batería se encienda y explote.

El documento de patentes 1 se refiere a un separador que usa un sustrato de poliolefina reticulado usando un método de reticulación con agua de silano y divulga el separador capaz de proporcionar estabilidad a alta temperatura de una batería de iones de litio.

El documento de patentes 2 divulga una configuración en la que una suspensión inorgánica recubierta sobre un sustrato poroso se somete a separación de fases añadiendo un no disolvente que es parcialmente compatible con un disolvente en la fabricación de un separador que incluye una capa de recubrimiento inorgánico.

El documento de patentes 3 divulga un separador para una batería secundaria no acuosa que incluye un sustrato poroso, y una capa porosa adhesiva que se proporciona en un lado o ambos lados del sustrato poroso y que contiene una resina de tipo poli(fluoruro de vinilideno), la capa porosa adhesiva contiene además (1) un anhídrido carboxílico, una resina que contiene un anhídrido carboxílico como componente monomérico, o una combinación de los mismos, (2) una resina que contiene un grupo hidroxilo o un grupo amino, y opcionalmente un relleno. La capa porosa adhesiva puede aplicarse mediante un método de recubrimiento en húmedo.

Sin embargo, la tecnología descrita en los documentos de patentes descritos anteriormente no cumple con las prestaciones de un separador y una batería secundaria de alto rendimiento que incluye el mismo, que mejoran el rendimiento y la densidad de energía a temperatura ambiente y baja temperatura mientras se reduce el grosor del separador, y tienen una alta conductividad iónica mientras se mantiene la resistencia mecánica del separador.

-Documentos de la técnica anterior**Documentos de patentes**

5 Publicación de solicitud de patente coreana n.º 2016-0131761 (2016.11.16)

Publicación de solicitud de patente coreana n.º 2017-0037556 (2017.04.04)

Solicitud de patente estadounidense n.º 2018/0254464 A1 (2018.09.06)

10

Divulgación**Problema técnico**

15 La presente invención se ha realizado en vista de los problemas anteriores, y es un objeto de la presente invención proporcionar un separador que sea capaz de hacer frente a alta potencia a temperatura ambiente y baja temperatura y que sea delgado mientras se mantiene la resistencia mecánica del separador, y una batería secundaria de alto rendimiento que comprende el mismo.

Solución técnica

Según la presente invención, los objetos anteriores y otros pueden lograrse mediante la provisión de un separador que comprende un sustrato de poliolefina reticulado que tiene una pluralidad de poros; y una capa de recubrimiento inorgánico que tiene poros internos formados en al menos una superficie del sustrato de poliolefina reticulado mediante separación de fases por inmersión, en el que la capa de recubrimiento inorgánico sobre una superficie del sustrato de poliolefina reticulado tiene un grosor mayor de $1\text{ }\mu\text{m}$, y en el que, en el método de separación de fases por inmersión, se aplica una suspensión inorgánica que incluye partículas inorgánicas, un aglutinante y un disolvente y no disolvente a al menos una superficie del sustrato de poliolefina reticulado, y luego se seca.

30 El sustrato de poliolefina reticulado puede formarse mediante un método de reticulación con agua de silano.

El sustrato de poliolefina reticulado puede tener un grado de reticulación del 10 % o más.

35 El sustrato de poliolefina reticulado puede tener una temperatura de fusión de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ o más.

Un grosor (A) del sustrato de poliolefina reticulado, un grosor (B) de la capa de recubrimiento inorgánico sobre una superficie del sustrato de poliolefina reticulado y un grosor (C) de todo el separador para baterías secundarias satisfacen la siguiente relación:

$$40 \quad 7\text{ }\mu\text{m} \leq A \leq 12\text{ }\mu\text{m}$$

$$1\text{ }\mu\text{m} < B \leq 8\text{ }\mu\text{m}$$

$$C \leq 17\text{ }\mu\text{m}$$

45

$$A + 2B \leq C$$

El recubrimiento inorgánico puede usar una mezcla de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante.

50 Las partículas inorgánicas pueden incluir partículas inorgánicas altamente dieléctricas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más, partículas inorgánicas que tienen piezoelectricidad, partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio, o una mezcla de dos o más de las mismas.

Las partículas inorgánicas pueden ser de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 y BaTiO_3 .

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

65

El polímero aglutinante puede comprender además al menos uno seleccionado de un compuesto de base fenólica que comprende baicalina, luteolina, taxifolina, miricetina, quercetina, rutina, catequina, galato de epigallocatequina, butefina, piceatanol, ácido tánico y ácido pirogálico; amilosa; amilopectina; goma xantana; y un polímero acuoso o no acuoso que consiste en un sistema de ácidos grasos.

Efectos de la invención

Tal como se ha descrito anteriormente, la presente invención puede mejorar la resistencia térmica de un sustrato en sí mismo usando un sustrato de poliolefina reticulado poroso según la presente invención, reduciendo de ese modo el grosor de una capa de recubrimiento.

Además, cuando se usa el mismo contenido de un aglutinante formando poros internos en la fabricación de una capa de recubrimiento inorgánico del separador, es posible aumentar adicionalmente la porosidad de la capa de recubrimiento inorgánico.

En cuanto a las prestaciones, como puede reducirse el grosor del separador, puede mejorarse la densidad de energía aumentando un espacio disponible de la batería tanto como se reduzca mientras se mantienen las propiedades mecánicas del separador. A medida que aumenta la porosidad de la capa de recubrimiento inorgánico, se mejora la transferencia de iones al material y existe la ventaja de tener baja resistencia a baja temperatura y temperatura ambiente. Con el aumento de la conductividad iónica, es posible proporcionar una batería secundaria de litio que tiene características de duración y características de ciclo mejoradas.

Al usar un método de reticulación con agua de silano que se reticula en presencia de agua después de injertar un grupo silano en un sustrato de poliolefina y formar un producto final, no hay restricción en la fabricación de un separador con un proceso de estirado, y existe una ventaja de que no hay casi aumento de coste ya que no hay inversión en instalaciones.

En cuanto a seguridad, dado que la poliolefina injertada con silano reticulada tiene una mayor temperatura de fusión que la temperatura de fusión de un sustrato de poliolefina no reticulada porque la poliolefina está reticulada, el fenómeno de fusión se produce a una temperatura relativamente mayor. Como resultado, se mejora la resistencia térmica del separador para mejorar la seguridad.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 son imágenes de superficie que muestran una capa de recubrimiento inorgánico que aplica el método de separación de fases inducida por vapor (ejemplo comparativo) y una capa de recubrimiento inorgánico que aplica el método de separación de fases por inmersión (ejemplo de la presente invención).

La figura 2 es un gráfico que muestra las temperaturas de fusión de los ejemplos y ejemplos comparativos de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle con referencia a los dibujos adjuntos. Debe observarse que los términos o palabras usados en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como que tienen significados habituales y basados en diccionarios, sino que tienen significados y conceptos que coinciden con la idea técnica de la presente invención basándose en el principio de que los inventores pueden definir apropiadamente los conceptos de los términos con el fin de explicar la invención en el mejor método. por consiguiente, las realizaciones descritas en esta memoria descriptiva son simplemente las realizaciones más preferidas y no cubren todas las ideas técnicas de la presente invención y, por tanto, debe entenderse que, sujeto a las reivindicaciones adjuntas, puede haber varios equivalentes y modificaciones capaces de sustituir las realizaciones en el momento de presentar la presente solicitud.

La presente invención proporciona un separador para baterías secundarias que comprende un sustrato de poliolefina reticulado que tiene una pluralidad de poros; y una capa de recubrimiento inorgánico que tiene poros internos formados en al menos una superficie del sustrato de poliolefina reticulado mediante separación de fases por inmersión, en el que la capa de recubrimiento inorgánico sobre una superficie del sustrato de poliolefina reticulado tiene un grosor mayor de 1 μm , y en el que, en el método de separación de fases por inmersión, se aplica una suspensión inorgánica que incluye partículas inorgánicas, un aglutinante y un disolvente y no disolvente a al menos una superficie del sustrato de poliolefina reticulado, y luego se seca.

Un grosor (A) del sustrato de poliolefina reticulado, un grosor (B) de la capa de recubrimiento inorgánico sobre una superficie del sustrato de poliolefina reticulado y un grosor (C) de todo el separador para baterías secundarias satisfacen la siguiente relación:

$$7 \mu\text{m} \leq A \leq 12 \mu\text{m}$$

$$1 \mu\text{m} < B \leq 8 \mu\text{m}$$

$$C \leq 17 \mu\text{m}$$

$$A + 2B \leq C$$

(1) Sustrato de poliolefina reticulado

El separador según la presente invención comprende un sustrato realizado de una resina de poliolefina reticulada.

La poliolefina puede incluir homopolímeros, copolímeros, y mezclas de los mismos de olefinas tales como etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, y similares. Preferiblemente, los ejemplos de la poliolefina pueden incluir polietileno, polipropileno, polibutileno, polipenteno, polihexeno, poliocteno, y similares.

En particular, la poliolefina puede incluir polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE), y similares. Entre ellos, se prefiere polietileno de alta densidad que tiene alta cristalinidad y alto punto de fusión de la resina.

Como método de reticulación de la poliolefina, puede aplicarse un método de reticulación que usa un iniciador a base de peróxido, un método de reticulación con agua que usa un material de silano y un método de reticulación por haz de electrones.

La reticulación usando el iniciador a base de peróxido no es adecuada para fabricar un separador que incluya el proceso de estirado. Dado que el método de reticulación por haz de electrones tiene la desventaja de que el coste de inversión en instalaciones es muy alto, se prefiere un método de reticulación con agua de silano que usa el material de silano.

Preferiblemente, un sustrato de poliolefina reticulado poroso según una realización de la presente invención reticula el sustrato poroso en presencia de agua para formar el sustrato de poliolefina reticulado poroso. El separador de poliolefina según la presente invención está en una forma en la que una poliolefina que tiene un peso molecular promedio en peso de 100.000 o más se compone de olefina injertada con silano, extruida, estirada, secada y reticulada.

Se prepara un separador de poliolefina reticulado en las siguientes etapas.

Se prepara una disolución de poliolefina injertada con silano usando una poliolefina, un diluyente, un vinilsilano que contiene grupo alcoxilo y un iniciador para preparar un sustrato de poliolefina reticulado. En este caso, la poliolefina puede tener un peso molecular promedio en peso de 100.000 o más.

La disolución de poliolefina injertada con silano se extruye para formar una hoja.

Se extrae un diluyente de la hoja para preparar un sustrato poroso.

El sustrato poroso se reticuló en presencia de agua para preparar un sustrato de poliolefina reticulado poroso.

La reticulación se lleva a cabo en condiciones de temperatura de 50 °C a 100 °C y condiciones de humedad del 50 % al 100 %.

El sustrato de poliolefina reticulado poroso tiene un grado de reticulación de al menos el 10 %, preferiblemente del 70 % al 90 %.

En la presente invención, el fenómeno en el que la conformación de un sustrato de separador, es decir, el sustrato de poliolefina, se funde y pierde se denomina fusión, y la temperatura se define como temperatura de fusión.

Dado que la poliolefina injertada con silano reticulada está reticulada, la poliolefina injertada con silano reticulada tiene una mayor temperatura de fusión que una temperatura de fusión de una poliolefina no reticulada y, por tanto, se produce un fenómeno de fusión a una temperatura relativamente mayor.

En particular, la temperatura de fusión de la poliolefina no reticulada es menor de 150 °C, mientras que la temperatura de fusión de la poliolefina reticulada según una realización de la presente invención es de 180 °C o más.

(2) Capa de recubrimiento inorgánico

La capa de recubrimiento inorgánico que tiene poros internos puede formarse mediante un método de separación de fases por inmersión.

La capa de recubrimiento inorgánico incluye un material inorgánico para garantizar las propiedades físicas de un separador. Además, la capa de recubrimiento inorgánico comprende un aglutinante para fijar el material inorgánico, unir la capa de recubrimiento y el sustrato de separador, y proporcionar la adhesión entre el separador y un electrodo.

En el método de separación de fases por inmersión, se aplica una suspensión inorgánica que incluye partículas inorgánicas, un aglutinante y un disolvente a al menos una superficie del sustrato de poliolefina reticulado, y luego se añade un no disolvente que tiene compatibilidad parcial con el disolvente para separar en fases la suspensión inorgánica recubierta sobre el sustrato poroso.

En el método de separación de fases inducida por vapor convencional, se disuelven un polímero y un material inorgánico en un disolvente para preparar una disolución de recubrimiento, y luego se forma una capa de polímero de gel denso sumergiendo un separador a base de poliolefina en la disolución de recubrimiento.

Por otro lado, el método de separación de fases por inmersión según la presente invención se prepara añadiendo un no disolvente, por ejemplo, alcoholes tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol butílico y agua, a la disolución de recubrimiento inorgánico del método convencional para preparar una disolución de recubrimiento, y luego se sumerge un separador de poliolefina en la disolución de recubrimiento y se seca. En este caso, se forma una estructura en la que se conectan poros tridimensionales separados por fases que tienen una región enriquecida en polímero y una región empobrecida en polímero (poros).

La figura 1 son imágenes de superficie que muestran una capa de recubrimiento inorgánico que aplica el método de separación de fases inducida por vapor (ejemplo comparativo) y una capa de recubrimiento inorgánico que aplica el método de separación de fases por inmersión (ejemplo de la presente invención).

Haciendo referencia a la figura 1, puede observarse que se forman poros finos en la capa de recubrimiento inorgánico a la que se aplica el método de separación de fases por inmersión.

Las partículas inorgánicas pueden ser de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en (a) un material inorgánico que tiene una constante dieléctrica de 5 o más, (b) un material inorgánico que tiene piezoelectricidad, y (c) un material inorgánico que tiene capacidad de transferencia de iones de litio.

El material inorgánico que tiene una constante dieléctrica de 5 o más (a) puede ser SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 o SiC .

El material inorgánico que tiene piezoelectricidad (b) tiene una diferencia de potencial debido a cargas positivas y negativas generadas entre ambas superficies de la partícula cuando se aplica una cierta presión y puede 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 mezcla de los mismos.

El material inorgánico que tiene capacidad de transferencia de iones de litio (c) son partículas inorgánicas que contienen elementos de litio y transportan iones de litio sin almacenar litio y puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio y titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, donde $0 < x < 2$ y $0 < y < 3$) fosfato de litio, aluminio y titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, donde $0 < x < 2$, $0 < y < 1$ y $0 < z < 3$), vidrio a base de $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ (donde $0 < x < 4$ y $0 < y < 13$) tal como $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$, titanato de litio y lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, donde $0 < x < 2$ y $0 < y < 3$), tiofosfato de litio y 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 mezcla de los mismos.

El aglutinante puede usar uno o más aglutinantes para obtener las propiedades adhesivas requeridas para la capa de recubrimiento inorgánico. Por ejemplo, el polímero aglutinante puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno, polivinilpirrolidona, poli(acrilonitrilo), poli(fluoruro de vinilideno)-tricloroetileno, poli(fluoruro de vinilideno)-clorotrifluoroetileno (PVdF-CTFE), poli(metacrilato de metilo), poli(acetato de vinilo), copolímero de etileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), acetato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetil-pululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetil-celulosa, cianoetil-sacarosa, pululano, carboximetil-celulosa, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliimida, copolímero de poli(acrilonitrilo-estireno), gelatina, polietilenglicol, dimetil éter de polietilenglicol, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), tetrafluoroetileno (TFE) y caucho fluorado.

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

En un ejemplo concreto, el aglutinante puede incluir un aglutinante a base de PVdF capaz de producir separación de fases, y el contenido del aglutinante a base de PVdF puede ser del 80 % en peso o más basado en el peso total del aglutinante. Cuando el contenido del aglutinante a base de PVdF es menor que 80 % en peso, no es preferible porque es difícil aumentar la porosidad de la capa de recubrimiento inorgánico hasta un nivel deseado.

Preferiblemente, el aglutinante a base de PVdF puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PVdF y copolímeros de PVdF.

Más preferiblemente, los copolímeros de PVdF pueden tener un contenido de monómero de PVdF del 92 % en moles o más basado en los moles totales de monómeros que constituyen el copolímero. Cuando el contenido del monómero de PVdF es menor del 92 % en moles, se reduce la aparición de separación de fases, haciendo difícil aumentar la porosidad de la capa de recubrimiento inorgánico hasta un nivel deseado.

(3) Construcción y aplicación del conjunto de electrodos

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

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

En general, el colector de corriente de electrodo positivo se fabrica para tener un grosor de 3 a 500 μm . El colector de corriente de electrodo positivo no está restringido en particular, siempre 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 componerse de acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio o carbono sinterizado. Alternativamente, el colector de corriente de electrodo positivo puede componerse de aluminio o acero inoxidable, cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio o plata. Además, el colector de corriente de electrodo positivo puede tener un patrón irregular a escala micrométrica formado en la superficie del mismo para aumentar la fuerza de adhesión del material activo de electrodo positivo. El colector de corriente de electrodo positivo puede configurarse de diversas formas, tales como las de una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un cuerpo de material textil no tejido.

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

El agente conductor se añade generalmente de modo que el agente conductor represente del 1 al 30 % en peso basado en el peso total de la mezcla que incluye el material activo de electrodo positivo. El agente conductor no está restringido en particular, siempre que el agente conductor presente alta conductividad sin inducir ningún cambio químico en una batería a la que se aplica el agente conductor. Por ejemplo, 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 de metal; polvo de metal, tal como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio o polvo de níquel; fibra corta monocristalina conductora, tal como un óxido de zinc o titanato de potasio; un óxido de metal conductor, tal como un óxido de titanio; o materiales conductores, tales como derivados de polifenileno, pueden usarse como agente conductor.

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

dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho fluorado y diversos copolímeros.

El relleno es un componente opcional usado para inhibir la expansión del electrodo positivo. No hay límite particular para el relleno, siempre que no provoque cambios químicos en una batería a la que se aplica el relleno y se componga de un material fibroso. Como ejemplos del relleno, pueden usarse polímeros de olefina, tales como polietileno y polipropileno; y materiales fibrosos, tales como fibra de vidrio y fibra de carbono.

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

En general, el colector de corriente de electrodo negativo se fabrica para tener un grosor de $3\text{ }\mu\text{m}$ a $500\text{ }\mu\text{m}$. El colector de corriente de electrodo negativo no está restringido en particular, siempre que el colector de corriente de electrodo negativo presente alta conductividad mientras que el colector de corriente de electrodo negativo no induce 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 componerse de cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio o carbono sinterizado. Alternativamente, el colector de corriente de electrodo negativo puede componerse de cobre o acero inoxidable, cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio o plata, o una aleación de aluminio-cadmio. Además, el colector de corriente de electrodo negativo puede tener un patrón irregular a escala micrométrica formado en la superficie del mismo para aumentar la fuerza de adhesión del material activo de electrodo negativo, de la misma manera que el colector de corriente de electrodo positivo. El colector de corriente de electrodo negativo puede configurarse de diversas formas, tales como las de una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un cuerpo de material textil no tejido.

Como material activo de electrodo negativo, por ejemplo, puede usarse carbono, tal como un carbono no grafitizado o un carbono a base de grafito; un óxido compuesto de metal, tal como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) y 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 de metal, tal como SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 o Bi_2O_5 ; un polímero conductor, tal como poliacetileno; o un material a base de Li-Co-Ni.

La presente invención puede proporcionar un paquete de baterías que incluye la batería secundaria.

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

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con referencia a los siguientes ejemplos.

<Ejemplo 1>

(1) Preparación de sustrato de poliolefina reticulado

Se preparó una disolución de poliolefina injertada con silano usando polietileno, un diluyente, un vinilsilano que contiene grupo alcoxilo y un iniciador para preparar el sustrato de poliolefina reticulado.

Se extruyó la disolución de poliolefina injertada con silano para formar una hoja.

Se extrajo un diluyente de la hoja para preparar un sustrato poroso.

Se reticuló el sustrato poroso en presencia de agua para preparar un sustrato de poliolefina reticulado poroso que tenía un grosor de $7\text{ }\mu\text{m}$. El grado de reticulación del sustrato de poliolefina reticulado preparado era del 86 %.

En este momento, se sumergió el sustrato de poliolefina reticulado preparado en una disolución en xileno de $135\text{ }^\circ\text{C}$ y se llevó a ebullición durante 12 horas según la norma ASTM D 2765, y luego se midió el peso restante y se calculó como porcentaje del peso restante con respecto al peso inicial.

(2) Recubrimiento de la capa de recubrimiento inorgánico

Se añadió el 5 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVdF-HFP) a acetona, y luego se disolvió a una temperatura de 50 °C durante 12 horas o más para preparar una disolución de polímero. Se preparó una suspensión inorgánica añadiendo metanol no disolvente al 30 % en volumen basado en acetona a la disolución de polímero y añadiendo partículas inorgánicas de Al_2O_3 a la disolución de polímero.

Se preparó la suspensión inorgánica como un líquido de recubrimiento según el método de separación de fases por inmersión, formándose de ese modo una capa de recubrimiento de doble cara que tenía un grosor total de doble cara de 4 μm sobre el sustrato de poliolefina reticulado mediante un método de recubrimiento por inmersión. Se secó la capa de recubrimiento a 80 °C durante 1 minuto.

En la etapa de secado, se forma una estructura en la que se conectan entre sí poros tridimensionales separados por fases que tienen una región enriquecida en polímero y una región empobrecida en polímero. Se fabricó una batería secundaria aplicando el separador.

<Ejemplo 2>

Se preparó un separador usando el mismo método que en el ejemplo 1, excepto que el sustrato de poliolefina tenía un grosor de 9 μm y se aplicó la suspensión inorgánica en ambos lados con un grosor total de doble cara de 2 μm sobre el sustrato de poliolefina. Se fabricó una batería secundaria aplicando el separador.

<Ejemplo 3>

Se preparó un separador usando el mismo método que en el ejemplo 1, excepto que el grosor del sustrato de poliolefina reticulado que tenía un grado de reticulación del 80 % era de 9 μm . Se fabricó una batería secundaria aplicando el separador.

<Ejemplo 4>

Se preparó un separador usando el mismo método que en el ejemplo 1, excepto que se aplicó la suspensión inorgánica en ambos lados con un grosor total de doble cara de 8 μm sobre el sustrato de poliolefina. Se fabricó una batería secundaria aplicando el separador.

<Ejemplo 5>

Se preparó un separador usando el mismo método que en el ejemplo 1, excepto que el sustrato de poliolefina tenía un grosor de 9 μm y se aplicó la suspensión inorgánica en ambos lados con un grosor total de doble cara de 8 μm sobre el sustrato de poliolefina. Se fabricó una batería secundaria aplicando el separador.

<Ejemplo comparativo 1>

Se preparó un separador usando el mismo método que en el ejemplo 1, excepto que se omitió el proceso de separación de fases por inmersión en un no disolvente parcialmente compatible en el ejemplo 1.

<Ejemplo comparativo 2>

Se preparó un separador usando el mismo método que en el ejemplo 2, excepto que se omitió el proceso de separación de fases por inmersión en un no disolvente parcialmente compatible en el ejemplo 2. Se fabricó una batería secundaria aplicando el separador.

<Ejemplo comparativo 3>

Se preparó un separador usando el mismo método que en el ejemplo 2, excepto que se aplicó la suspensión inorgánica en ambos lados con un grosor total de doble cara de 4 μm sobre el sustrato de poliolefina. Se fabricó una batería secundaria aplicando el separador.

<Ejemplo comparativo 4>

Se preparó un separador usando el mismo método que en el ejemplo 5, excepto que se usó una película porosa de polietileno de 9 μm en lugar del sustrato de poliolefina poroso reticulado y se omitió el proceso de separación de fases por inmersión en un no disolvente parcialmente compatible en el ejemplo 5. Se fabricó una batería secundaria aplicando el separador.

<Ejemplo comparativo 5>

Se preparó un separador usando el mismo método que en el ejemplo 5, excepto que se usó una película porosa de

polietileno de 12 µm en lugar del sustrato de poliolefina poroso reticulado y se omitió el proceso de separación de fases por inmersión en un no disolvente parcialmente compatible en el ejemplo 5. Se fabricó una batería secundaria aplicando el separador.

5 <Ejemplo comparativo 6>

Se preparó un separador usando el mismo método que en el ejemplo 2, excepto que se aplicó la suspensión inorgánica en ambos lados con un grosor total de doble cara de 1 µm sobre el sustrato de poliolefina. Se fabricó una batería secundaria aplicando el separador.

10

<Ejemplo experimental>

1) Ensayo de medición de resistencia

15 Se midió la resistencia a temperatura ambiente a partir del cambio en la tensión generado durante 10 segundos haciendo fluir corriente de 2,5C de CC a la tensión de accionamiento de celda de 2,5 V-4,2 V y SOC50 a 25 °C.

$$R=\Delta V/I$$

20 Se midió la resistencia a baja temperatura a partir del cambio en la tensión generado durante 10 segundos haciendo fluir corriente de 2,5C de CC a la tensión de accionamiento de celda de 2,5 V-4,2 V y SOC50 a -10 °C.

$$R=\Delta V/I$$

25 2) Evaluación de la temperatura de fusión

Se prepara una muestra de 20 mm x 100 mm de tamaño y se instalan celdas de carga en ambos extremos. Se midió la temperatura de fusión mientras se elevaba la temperatura de la cámara a 1 °C/min.

30 Se midió la resistencia de las baterías secundarias fabricadas en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6, y se muestran los resultados en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Sustrato de poliolefina		Capa inorgánica		Grosor total del separador (μm)	Resistencia de celda a 40Ah		Ensayo de seguridad de celda a 40Ah
	Grado de reticulación (%)	Grosor (μm)	Separación de fases por inmersión	Grosor total (μm)		25 °C, SOC 50 (mohm)	-10 °C SOC 50 (mohm)	Penetración de clavo
Ejemplo 1	86	7	o	4	11	1,93	3,87	HL2 ¹⁾ , sin eventos
Ejemplo 2	86	9	o	2	11	2,02	4,01	HL2, sin eventos
Ejemplo 3	80	9	o	4	13	2,10	4,23	HL2, sin eventos
Ejemplo 4	86	7	o	8	15	2,09	4,16	HL2, sin eventos
Ejemplo 5	86	9	o	8	17	2,18	4,36	HL2, sin eventos
Ejemplo comparativo 1	86	7	X	4	11	1,98	3,98	HL2, sin eventos
Ejemplo comparativo 2	86	9	X	2	11	2,12	4,32	HL2, sin eventos
Ejemplo comparativo 3	86	9	X	4	13	2,14	4,36	HL2, sin eventos
Ejemplo comparativo 4	<10 %	9	X	8	17	2,30	5,00	HL2, sin eventos
Ejemplo comparativo 5	<10 %	12	X	8	20	2,27	4,48	HL5 ²⁾
Ejemplo comparativo 6	86	9	o	1	10	2,00	3,95	HL5

1) HL2 (nivel de peligro (*hazard level*) 2): defecto, daño; sin escapes, sin ventilación, fuego o llama, sin ruptura, sin explosión, sin reacción exotérmica, celda dañada de manera irreversible.

2) HL5 (nivel de peligro 5): fuego de llama; sin ruptura, sin explosión.

La figura 2 es un gráfico que muestra las temperaturas de fusión de los ejemplos y ejemplos comparativos de la presente invención.

Haciendo referencia a la figura 2, el eje x representa la temperatura y el eje y representa el cambio dimensional, es decir, el cambio dimensional antes y después del tratamiento con calor. En el gráfico, la parte en la que el valor del cambio dimensional se cambia de 0 a (-) es una región de apagado, y la temperatura que cambia rápidamente de (-) a (+) es una temperatura de fusión.

Es decir, mientras que la temperatura de fusión del ejemplo comparativo 4 es de 140 °C, puede observarse que la temperatura de fusión de los ejemplos 1 a 3 es de 180 °C o más.

REIVINDICACIONES

1. Separador para baterías secundarias, que comprende:
 - 5 un sustrato de poliolefina reticulado que tiene una pluralidad de poros; y
 - una capa de recubrimiento inorgánico que tiene poros internos formados en al menos una superficie del sustrato de poliolefina reticulado mediante separación de fases por inmersión, en el que
 - 10 el recubrimiento de la capa de recubrimiento inorgánico sobre una superficie del sustrato de poliolefina reticulado tiene un grosor mayor de $1\text{ }\mu\text{m}$, y
 - en el que, en el método de separación de fases por inmersión, se aplica una suspensión inorgánica que incluye partículas inorgánicas, un aglutinante y un disolvente y no disolvente a al menos una superficie del sustrato de poliolefina reticulado, y luego se seca.
2. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 1, en el que el sustrato de poliolefina reticulado se forma mediante un método de reticulación con agua de silano.
- 20 3. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 1, en el que el sustrato de poliolefina reticulado tiene un grado de reticulación del 10 % o más.
4. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 1, en el que el sustrato de poliolefina reticulado tiene una temperatura de fusión de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ o más.
- 25 5. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 1, en el que un grosor (A) del sustrato de poliolefina reticulado, un grosor (B) de la capa de recubrimiento inorgánico sobre una superficie del sustrato de poliolefina reticulado y un grosor (C) de todo el separador para baterías secundarias satisfacen la siguiente relación:

$$7\text{ }\mu\text{m} \leq A \leq 12\text{ }\mu\text{m}$$

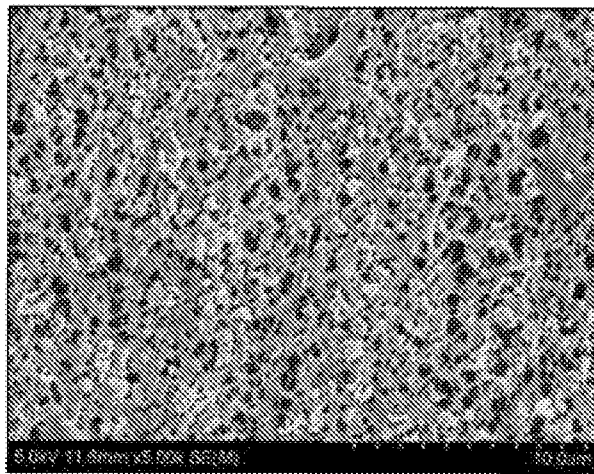
$$1\text{ }\mu\text{m} < B \leq 8\text{ }\mu\text{m}$$

$$C \leq 17\text{ }\mu\text{m}$$

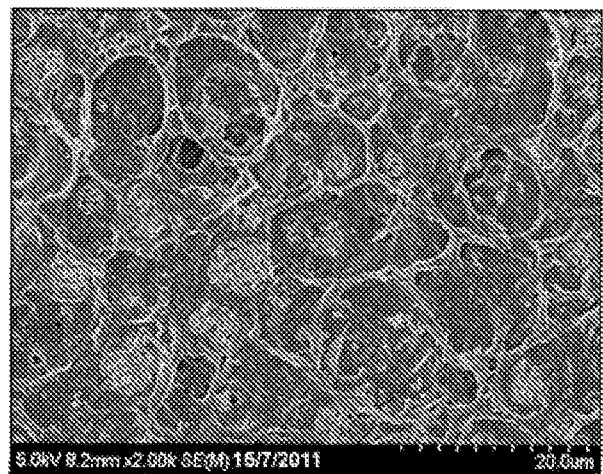
$$A + 2B \leq C$$
- 30 6. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 1, en el que
 - la capa de recubrimiento inorgánico usa una mezcla de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante, y
 - las partículas inorgánicas son partículas inorgánicas altamente dieléctricas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más, partículas inorgánicas que tienen piezoelectricidad, partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio, o una mezcla de dos o más de las mismas.
- 45 7. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 6, en el que las partículas inorgánicas son al menos una seleccionada del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 y BaTiO_3 .
- 50 8. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 6, en el que el aglutinante de polímero es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno, polivinilpirrolidona, poli(acrilonitrilo), poli(fluoruro de vinilideno)-tricloroetileno, poli(fluoruro de vinilideno)-clorotrifluoroetileno (PVdF-CTFE), poli(metacrilato de metilo), poli(acetato de vinilo), copolímero de etileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), acetato de celulosa, acetato-butarato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetil-pululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetil-celulosa, cianoetil-sacarosa, pululano, carboximetil-celulosa, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliimida, copolímero de poli(acrilonitrilo)-estireno, gelatina, polietilenglicol, dimetil éter de polietilenglicol, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), tetrafluoroetileno (TFE) y caucho fluorado.
- 60 9. Separador para baterías secundarias según la reivindicación 8, en el que el polímero aglutinante comprende además al menos uno seleccionado de un compuesto de base fenólica que comprende baicalina, luteolina, taxifolina, miricetina, quercetina, rutina, catequina, galato de epigallocatequina, buteína, piceatanol, ácido tánico y ácido pirogálico; amilosa; amilopectina; goma xantana; y un polímero acuoso o no acuoso que consiste en un sistema de ácidos grasos.
- 65

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

【FIG. 1】



<Capa inorgánica mediante
separación de fases por inmersión>



<Capa inorgánica mediante
separación de fases inducida por vapor>

【FIG. 2】

