

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 448**

51 Int. Cl.:

H01M 50/403 (2011.01)
H01M 50/443 (2011.01)
H01M 50/446 (2011.01)
H01M 50/449 (2011.01)
H01M 50/451 (2011.01)
H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2018** **PCT/KR2018/015347**
87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2019** **WO19112323**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2018** **E 18884920 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024** **EP 3696879**

54 Título: **Composición de suspensión para recubrir el separador de batería secundaria y el separador de batería secundaria que usa la misma**

30 Prioridad:

06.12.2017 KR 20170166476

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.08.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KWON, GYE MIN;
YOO, HOUNG SIK;
CHOI, HYEON;
HAN, DA KYUNG y
LEE, JE AN

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 2 977 448 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

Composición de suspensión para recubrir el separador de batería secundaria y el separador de batería secundaria que usa la misma

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de suspensión para recubrir un separador de batería secundaria y a un separador de batería secundaria preparado usando la misma, y más específicamente, a una composición de suspensión para recubrir un separador de batería secundaria que tiene una excelente dispersabilidad en una composición de suspensión y una excelente adhesión a un sustrato del separador, y a un separador de batería secundaria preparado usando la misma tal como se define en las reivindicaciones.

Antecedentes de la técnica

Con la reciente aparición de problemas ambientales, ha aumentado el interés en energías nuevas y renovables que puedan reemplazar la energía nuclear y los combustibles fósiles. Entre estas energías nuevas y renovables, la demanda de baterías secundarias que tengan propiedades semipermanentes que puedan usarse repetidamente mediante carga y descarga está aumentando. Entre las baterías secundarias, una batería secundaria de litio es más segura y fiable que otros tipos de baterías, y tiene un precio más competitivo. Recientemente, con el fin de mejorar la capacidad y la energía específica al desarrollar dicha batería secundaria de litio, se han llevado a cabo activamente investigación y desarrollo sobre el diseño de nuevos electrodos y baterías, así como investigación y desarrollo sobre separadores que constituyen la batería secundaria de litio.

En general, una batería secundaria de litio se compone de un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

El separador que constituye la batería secundaria bloquea eléctricamente el electrodo positivo y el electrodo negativo y permite que los iones de litio se muevan constantemente en un electrolito de la batería secundaria de litio. En general, se prepara un separador mezclando partículas inorgánicas y un aglutinante para preparar una composición de suspensión y luego recubriendo la composición de suspensión sobre un sustrato seguido de secado para formar una capa de recubrimiento sobre el sustrato.

En este momento, cuando las partículas inorgánicas contenidas en la composición de suspensión no están adecuadamente dispersas, las partículas inorgánicas pueden aglomerarse entre sí, por lo que no recubren uniformemente la superficie del sustrato, lo que da como resultado una adhesión al sustrato reducida. Cuando la capa de recubrimiento se forma en el estado en el que la composición de suspensión no está adherida adecuadamente al sustrato, a medida que avanza la carga/descarga, se produce la desintercalación entre las partículas inorgánicas y entre las partículas inorgánicas y el sustrato, de modo que las propiedades físicas de la batería secundaria pueden deteriorarse. Por tanto, se han propuesto tecnologías para evitar la aglomeración entre partículas inorgánicas añadiendo un dispersante a una composición de suspensión para recubrir un separador. Normalmente, se han usado como tal dispersante un dispersante a base de ácido carboxílico, un dispersante a base de ácido fosfórico y similares. Cuando se añade el dispersante anterior, se mejora la dispersabilidad de una composición de suspensión. Sin embargo, a medida que se repite la carga/descarga de una batería, la adhesión entre una capa de recubrimiento que constituye un separador y un sustrato se reduce, provocando el deterioro del rendimiento de la batería.

Por tanto, ha habido una demanda para el desarrollo de una composición de suspensión para recubrir un separador, teniendo la composición una excelente dispersabilidad y una excelente adhesión al sustrato del separador.

El documento CN 106953051 A se refiere a un diafragma cerámico que genera un aglutinante compuesto in situ, y a su método de preparación y aplicación. El documento KR 20130141234 A se refiere a un separador que tiene una capa de recubrimiento porosa y un dispositivo electroquímico que lo incluye. El documento KR 20130089454 A se refiere a una película porosa recubierta con el biopolímero y la película de separación para la batería secundaria que incluye la misma. Journal of Materials Chemistry A, vol. 3, n.º 41, 2015, 20535-20540 se refiere a membranas de polipropileno recubiertas de ácido pirogálico como separadores para baterías de iones de litio. El documento WO 2016/090199 A1 se refiere a un separador para una batería de litio que comprende un sustrato poroso y una capa de recubrimiento formada sobre al menos una superficie del sustrato poroso, en el que la capa de recubrimiento se forma a partir de una suspensión de recubrimiento que comprende partículas cerámicas y un aglutinante polimérico, en el que el aglutinante polimérico es disperso en agua o una solución acuosa. El documento US 2014/227593 A1 se refiere a una suspensión con dispersabilidad mejorada y su uso, y más particularmente, a una suspensión con dispersabilidad mejorada de partículas inorgánicas controlando un diámetro de partícula de una materia inorgánica en la suspensión que incluye partículas inorgánicas, un polímero aglutinante orgánico y un disolvente como componentes para ajustar la viscosidad de la suspensión a un intervalo predeterminado, y un separador o un compuesto de electrodo para un dispositivo electroquímico fabricado usando la suspensión. El documento EP 2634841 A1 se refiere a un separador que incluye una capa de recubrimiento de una mezcla orgánica e inorgánica,

y una batería que lo incluye. KR 20140037660 A se refiere a una película de separación para una celda secundaria que incluye una capa de recubrimiento poroso para depositar iones metálicos, una celda secundaria que incluye la misma y un método para fabricar la película de separación. El documento KR 20150003942 A se refiere a un artículo con tratamiento superficial que comprende una capa de recubrimiento que comprende material polimérico que contiene lignina que se aplica independientemente de las propiedades superficiales de la estructura de la superficie o del material de la misma, en el que se fija una sustancia orgánica o inorgánica sobre la capa de recubrimiento.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona una composición de suspensión para recubrir un separador de batería secundaria, incluyendo la composición un compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos y que tiene una excelente dispersabilidad de partículas y una excelente adhesión a un sustrato del separador.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un separador de batería secundaria preparado usando la composición de suspensión y una batería secundaria que incluye el separador de batería secundaria.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de suspensión para recubrir un separador de batería secundaria, incluyendo la composición un compuesto fenólico que tiene dos o más anillos aromáticos, partículas inorgánicas, un aglutinante y un disolvente; en el que el compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos se incluye en una cantidad de 1-15 partes en peso basado en 100 partes en peso del aglutinante.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un separador de batería secundaria que incluye un sustrato y una capa de recubrimiento colocada sobre la superficie del sustrato, en donde la capa de recubrimiento está formada por la composición de suspensión para recubrir un separador de batería secundaria de acuerdo con la presente invención.

Según otro aspecto más de la presente invención, se proporciona una batería secundaria que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito. En este momento, el separador puede ser el separador según la presente invención.

Efectos ventajosos

Una composición de suspensión para recubrir un separador de batería secundaria de la presente invención incluye un compuesto fenólico que tiene una estructura específica, por lo que tiene una excelente dispersabilidad de partículas inorgánicas y una excelente adhesión al sustrato del separador. Por consiguiente, cuando se aplica un separador preparado usando la composición de suspensión de la presente invención a una batería secundaria, las propiedades mecánicas tales como la resistencia son excelentes, y puede evitarse el deterioro en el rendimiento de la batería debido a la desintercalación de partículas inorgánicas durante la carga y descarga.

Mejor modo para realizar la invención

Se entenderá que las palabras o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no se interpretarán con el significado definido en los diccionarios de uso común. Se entenderá además que debe interpretarse que las palabras o términos tienen un significado que sea coherente con su significado en el contexto de la técnica pertinente y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente el significado de las palabras o términos para explicar mejor la invención.

La terminología usada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones a modo de ejemplo particulares únicamente y no pretende ser limitativa de la presente invención. Los términos de forma singular pueden incluir formas plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Se entenderá además que los términos "incluyen", "comprenden" o "tienen", cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos indicados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos.

En la presente memoria descriptiva, "%" significa % en peso a menos que se indique lo contrario.

En la presente memoria descriptiva, "D₅₀" se refiere a un diámetro de partícula correspondiente al 50 % de la cantidad acumulada de partículas en una curva de distribución del diámetro de partícula, y "D₉₀" se refiere a un diámetro de partícula correspondiente al 90 % de la cantidad acumulada de partículas en una curva de distribución

del diámetro de partícula. El D_{50} y el D_{90} puede medirse mediante, por ejemplo, un método de difracción láser.

En la presente memoria descriptiva, el "área de superficie específica" se mide mediante un método BET y, específicamente, puede calcularse a partir de la cantidad de adsorción de gas nitrógeno bajo una temperatura de nitrógeno líquido (77 K) usando Belsorp-mino II de BEL Japan Co.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle.

Composición de suspensión para recubrir el separador de batería secundaria

En primer lugar, se describirá una composición de suspensión para recubrir un separador de batería secundaria según la presente invención.

La composición de suspensión para recubrir un separador de batería secundaria según la presente invención incluye (1) un compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos, (2) partículas inorgánicas, (3) un aglutinante y (4) un disolvente; en la que el compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos se incluye en una cantidad de 1-15 partes en peso basado en 100 partes en peso del aglutinante.

Según los estudios de los presentes inventores, cuando se usa un compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos en una composición de suspensión para recubrir un separador, la dispersabilidad de la composición de suspensión es excelente en comparación con una composición de suspensión en la que se usa un dispersante típico, de modo que es menos probable que las partículas de la composición de suspensión se aglomeren entre sí. Además, la velocidad de sedimentación de la composición de suspensión es baja y se mejora su adhesión a un sustrato del separador.

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle cada componente de la composición de suspensión de la presente invención.

(1) Compuesto fenólico

El compuesto fenólico sirve para mejorar la dispersabilidad de una composición de suspensión y su adhesión a un sustrato, y es un compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos.

Cuando se usa un compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos como en la presente invención, la aglomeración de partículas en suspensión se reduce significativamente y, como resultado, la adhesión a un sustrato del separador mejora significativamente. Se cree que un efecto de este tipo se debe a una estructura voluminosa generada por dos o más anillos aromáticos y a la influencia de un grupo hidroxilo incluido en un grupo fenólico. Cuando se usa un compuesto fenólico que incluye sólo un anillo aromático (tal como dopamina, ácido gálico, pirogalol y catecol), no hubo efecto suficiente para mejorar la dispersabilidad y aumentar la adhesión. Cuando se usó un derivado de ácido carboxílico que no incluía un anillo aromático, la dispersabilidad de una composición de suspensión mejoró algo. Sin embargo, debido a la mala adhesión a un sustrato del separador, se produjo la desintercalación de partículas inorgánicas durante la carga y descarga, de modo que se deterioró el rendimiento de la batería.

Mientras tanto, es preferible que el compuesto fenólico tenga al menos una estructura de catecol y una estructura de galol en al menos uno de los anillos aromáticos. La estructura de catecol es una estructura en la que dos grupos hidroxilo están acoplados a un anillo de benceno, y la estructura de galol es una estructura en la que tres grupos hidroxilo están acoplados a un anillo de benceno. La estructura de catecol y la estructura de galol incluyen muchos grupos hidroxilo. Por tanto, cuando se incluye dicha estructura en un compuesto fenólico, el efecto de mejorar la adhesión a un sustrato del separador es incluso más excelente.

Los ejemplos específicos del compuesto fenólico que pueden usarse en la presente invención pueden ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en baicalina, luteolina, taxifolina, miristina, quercetina, rutina, catequina, galato de epigallocatequina, buteína, piceatannol y ácido tánico, preferiblemente, ácido tanino, quercetina o una combinación de los mismos.

Mientras tanto, el compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos se incluye en una cantidad de 1 a 15 partes en peso, preferiblemente de 1 a 13 partes en peso, más preferiblemente de 2 a 11 partes en peso basado en 100 partes en peso del aglutinante incluido en la composición de suspensión. Cuando el compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos se incluye en una cantidad mayor que el intervalo anterior, las propiedades del separador pueden deteriorarse debido a la cantidad excesiva del compuesto fenólico, y cuando se incluye en una cantidad menor que el intervalo anterior, el efecto de mejorar la adhesión y dispersabilidad del sustrato es insignificante.

(2) Partículas inorgánicas

A continuación, un separador se recubre con las partículas inorgánicas para aumentar la resistencia del separador. Un separador de batería secundaria evita el contacto físico entre un electrodo negativo y un electrodo positivo y permite que iones metálicos tales como iones de litio pasen a través de los poros. En general, se usa como separador una película polimérica tal como una poliolefina porosa. Sin embargo, cuando un separador de batería secundaria se compone únicamente de una película formada por un material orgánico, el separador puede dañarse fácilmente por cargas de partículas metálicas que se mueven a través del separador durante la carga/descarga de una batería secundaria. Por consiguiente, en la presente invención, un sustrato del separador formado por una película polimérica se recubre con una composición de suspensión que contiene partículas inorgánicas para mejorar la resistencia del separador.

Como partículas inorgánicas, pueden usarse un óxido metálico, un carburo metálico, una aleación metálica, un fosfato metálico, un nitruro metálico y similares. Específicamente, puede usarse un óxido, un carburo, un nitruro, un fosfato o una aleación, que contienen todos uno o más elementos metálicos seleccionados del grupo que consiste en Al, Ti, Ba, Pb, Zr, Sr, Hf, Li, Zn, Ce, Mg, Ca, Y, Nb y Si, pero las partículas inorgánicas no se limitan a los mismos.

Según una realización, las partículas inorgánicas pueden incluir un solo material o una mezcla de dos o más seleccionados 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) (en el que $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), hafnio (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.

Según otra realización, las partículas inorgánicas pueden incluir un compuesto capaz de transferir iones de litio, es decir, fosfato de litio (Li_3PO_4); fosfato de litio y titanio ($\text{Li}_p\text{Ti}_q(\text{PO}_4)_3$, en el que $0 < p < 2$, $0 < q < 3$); fosfato de litio, aluminio y titanio ($\text{Li}_a\text{Al}_b\text{Ti}_c(\text{PO}_4)_3$, en el que $0 < a < 2$, $0 < b < 1$, $0 < c < 3$); vidrio a base de (LiAlTiP) $_d\text{O}_e$ tal como $14\text{Li}_2\text{O}_9\text{Al}_2\text{O}_3\text{38TiO}_2\text{39P}_2\text{O}_5$ (en el que $0 < d < 4$, $0 < e < 13$); titanato de litio y lantano ($\text{Li}_e\text{La}_f\text{TiO}_2$, en el que $0 < e < 2$, $0 < f < 3$); tiofosfato de litio y germanio ($\text{Li}_g\text{Ge}_h\text{P}_i\text{S}_j$, en el que $0 < g < 4$, $0 < h < 1$, $0 < i < 1$, $0 < j < 5$) tal como $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$; nitruro de litio (Li_kN_l , en el que $0 < k < 4$, $0 < l < 2$) tal como Li_3N ; vidrio a base de SiS_2 ($\text{Li}_m\text{Si}_n\text{S}_o$, en el que $0 < m < 3$, $0 < n < 2$, $0 < o < 4$) tal como Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 ; vidrio a base de P_2S_5 de LiI - $\text{Li}_2\text{SP}_2\text{S}_5$; o una mezcla de los mismos.

Mientras tanto, las partículas inorgánicas tienen un D_{50} de 0,1-10 μm , preferiblemente 0,2-5 μm , y tienen un D_{90} de 30 μm o menos, preferiblemente de 10-25 μm . Cuando el diámetro de partícula de las partículas inorgánicas satisface el intervalo anterior, se reduce la velocidad de sedimentación de las partículas inorgánicas, de modo que puede obtenerse un efecto de mejora de la estabilidad de la suspensión.

Mientras tanto, las partículas inorgánicas pueden incluir dos tipos de partículas inorgánicas que tienen diferentes áreas de superficie específica (BET). Cuando se mezclan y se usan partículas inorgánicas que tienen diferentes áreas de superficie específica, puede mejorarse adicionalmente la estabilidad en almacenamiento de la composición de suspensión y la adhesión de la misma a un sustrato.

Específicamente, las partículas inorgánicas pueden incluir una primera partícula inorgánica que tiene un área de superficie específica (BET) de menos de 10 m^2/g , preferiblemente de 1-9 m^2/g y una segunda partícula inorgánica que tiene un área de superficie específica (BET) de 10 m^2/g a 30 m^2/g , preferiblemente de 11-18 m^2/g . Cuando las áreas de superficie específica de la primera partícula inorgánica y de las segundas partículas inorgánicas satisfacen el intervalo anterior, el efecto de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la composición de suspensión y la adhesión de la misma a un sustrato es excelente.

Mientras tanto, la primera partícula inorgánica y la segunda partícula inorgánica pueden incluirse en una razón en peso (primera partícula inorgánica:segunda partícula inorgánica) de 100:0,1-40, preferiblemente de 100:5-30, más preferiblemente de 100:10-20. Cuando la razón en peso de la primera partícula inorgánica a las segundas partículas inorgánicas satisface el intervalo anterior, la dispersabilidad de las partículas inorgánicas es incluso más excelente.

Mientras tanto, las partículas inorgánicas pueden incluirse en una cantidad de 0,5 a 40 partes en peso, preferiblemente de 5 a 30 partes en peso, más preferiblemente de 10 a 20 partes en peso basado en 100 partes en peso de la composición de suspensión para recubrir un separador de batería secundaria. Cuando el contenido de partículas inorgánicas satisface el intervalo anterior, la resistencia del separador es excelente, de modo que pueden mejorarse las propiedades de vida útil de una batería secundaria.

(3) Aglutinante

A continuación, el aglutinante sirve para unir las partículas inorgánicas a la superficie de un sustrato del separador. Puede usarse cualquier aglutinante polimérico usado en la técnica, y el tipo del mismo no está particularmente limitado.

Por ejemplo, como aglutinante, puede usarse un polímero acuoso o no acuoso que incluye un único material o una mezcla de dos o más materiales seleccionados del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno), polivinilpirrolidona, poli(acrilonitrilo), poli(fluoruro de vinilideno-tricloroetileno), poli(fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno) (PVdF-CTFE), poli(metacrilato de metilo), poli(acetato

de vinilo), copolímero de etileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa, propionato de acetato de celulosa, cianoetilpululano, poli(alcohol vinílico) de cianoetilo, cianoetilcelulosa, sacarosa de cianoetilo, pululano, carboximetilcelulosa, copolímero de acrilonitrilo-estireno-butadieno-poliimida. Entre los anteriores, es particularmente preferible el poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF).

El aglutinante puede incluirse en una cantidad de 10-50 partes en peso, preferiblemente de 15-45 partes en peso, más preferiblemente de 20-40 partes en peso basado en 100 partes en peso de partículas inorgánicas. Cuando el contenido del aglutinante satisface el intervalo anterior, la adhesión entre una capa de recubrimiento y el sustrato del separador es excelente.

(4) Disolvente

El disolvente sirve para asegurar las propiedades del recubrimiento dispersando el compuesto fenólico, las partículas inorgánicas y el aglutinante. Es preferible usar un disolvente capaz de disolver el compuesto fenólico, las partículas inorgánicas y el aglutinante hasta un determinado nivel o más, y que tenga propiedades no disolventes con respecto a un sustrato que se recubre con la composición de suspensión.

Por ejemplo, como disolvente, puede usarse acetona, tetrahidrofurano, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, N-metilpirrol o agua y similares, y puede usarse una mezcla de dos o más de los mismos.

El disolvente puede incluirse en una cantidad tal que la composición de suspensión tenga una viscosidad apropiada teniendo en cuenta las propiedades de recubrimiento de la composición de suspensión. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de 50-90 partes en peso, preferiblemente de 60-85 partes en peso basado en 100 partes en peso de la composición de suspensión.

La composición de suspensión para un separador de batería secundaria de la presente invención que incluye los componentes anteriores tiene una dispersabilidad excelente, de modo que es menos probable que las partículas se aglomeren entre sí en la composición de suspensión y tienen una velocidad de sedimentación de partículas baja.

Específicamente, el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de partículas en la composición de suspensión medida después de dispersar la composición de suspensión durante 3 horas a 300 rpm no es más de 2 veces, preferiblemente no más de 1,6 veces, más preferiblemente no más de 1,2 veces el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de las partículas inorgánicas.

Mientras tanto, cuando dos o más tipos de partículas tienen diferentes diámetros de partícula promedio (D_{50}) se usan como partículas inorgánicas, el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de las partículas inorgánicas se refiere al diámetro de partícula promedio (D_{50}) de las partículas más grandes.

Además, la dispersión puede realizarse, por ejemplo, usando un agitador orbital que contiene perlas de circonio que tienen un tamaño de 1 mm.

Además, la composición de suspensión según la presente invención puede tener una velocidad de sedimentación de partículas, que se mide en un estado en el que se aplica fuerza centrífuga a una velocidad de rotación de 200 rpm, de 3,5 $\mu\text{m/s}$ o menos, preferiblemente de 3 $\mu\text{m/s}$ o menos, más preferiblemente de 1-2,5 $\mu\text{m/s}$. En este momento, la velocidad de sedimentación de las partículas puede medirse usando un analizador de dispersión (nombre del producto: Lumisizer, fabricante: LUM).

Separador de batería secundaria

A continuación, se describirá un separador de batería secundaria según la presente invención.

Según una realización, el separador de la presente invención incluye un sustrato y una capa de recubrimiento colocada sobre la superficie del sustrato y formada a partir de la composición de suspensión para recubrir un separador de batería secundaria, es decir, la composición de suspensión que incluye un compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos, partículas inorgánicas, un aglutinante y un disolvente.

El sustrato sirve para impedir el contacto físico entre un electrodo negativo y un electrodo positivo y para permitir que iones metálicos tales como iones de litio pasen a través del mismo a través de los poros. Cualquier separador usado en una batería secundaria típica puede usarse sin limitación particular. Específicamente, como separador, puede usarse, por ejemplo, una película polimérica porosa, un material textil no tejido o una estructura laminada de dos o más capas de las mismas, que están elaboradas de una o más seleccionadas del grupo que consiste en una resina a base de poliolefina, una resina a base de flúor, una resina a base de poliéter, una resina de poli(acrilonitrilo) y una resina a base de celulosa. Más específicamente, el sustrato puede ser una película polimérica porosa, un material textil no tejido o una estructura laminada de dos o más capas de los mismos, que incluye uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, poli(fluoruro de vinilideno), politetrafluoroetileno,

poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno).

La capa de recubrimiento se forma aplicando la composición de suspensión descrita anteriormente según la presente invención sobre el sustrato, seguido de secado. Dado que la composición de suspensión según la presente invención se ha descrito anteriormente, se omitirá una descripción detallada de la misma.

El separador descrito anteriormente según la presente invención tiene una capa de recubrimiento que incluye partículas inorgánicas, de modo que sus propiedades mecánicas, tales como la resistencia, son excelentes. Además, dado que la adhesión entre la capa de recubrimiento y el sustrato es excelente, es menos probable que se produzca la desintercalación de las partículas inorgánicas, de modo que pueden mejorarse las propiedades de vida útil de una batería secundaria. Específicamente, el separador tiene una fuerza de despegado entre el sustrato y la capa de recubrimiento de 180 gf/15 mm o más, de modo que la adhesión entre la capa de recubrimiento y el sustrato es excelente. En este momento, la fuerza de despegado es una fuerza necesaria para separar el sustrato y la capa de recubrimiento. Específicamente, la fuerza de despegado se midió uniando una cinta de doble cara a una placa de vidrio, luego uniando el sustrato que tiene la capa de recubrimiento formada sobre ella de manera que la superficie de la capa de recubrimiento se adhiera a la cinta adhesiva, y luego tirando del sustrato a una velocidad de despegado de 200 mm/min y 180 grados usando la máquina de prueba universal (UTM).

Batería secundaria

A continuación, se describirá una batería secundaria según la presente invención.

La batería secundaria de la presente invención incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, en el que el separador es el separador descrito anteriormente según la presente invención. Dado que el separador se ha descrito anteriormente, el resto de los componentes se describirán a continuación en el presente documento.

El electrodo positivo puede fabricarse, por ejemplo, aplicando una mezcla de electrodo positivo sobre un colector de corriente de electrodo positivo, seguido de secado y prensado con rodillo, en el que la mezcla de electrodo positivo se prepara mezclando un material de electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo con un disolvente como NMP. El material de electrodo positivo puede incluir un material activo de electrodo positivo y, selectivamente, un material conductor, un aglutinante, una carga y similares.

Puede usarse cualquier material activo de electrodo positivo bien conocido en la técnica como material activo de electrodo positivo sin limitación. Por ejemplo, puede usarse un óxido a base de litio y cobalto, un óxido a base de litio y níquel, un óxido a base de litio y manganeso, un fosfato de litio y hierro, un óxido a base de litio y níquel-manganeso-cobalto, o una combinación de los mismos. Específicamente, pueden usarse LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 y $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ (en el que, $0 < a, b, c < 1$) como material activo de electrodo positivo. Sin embargo, el material activo de electrodo positivo no se limita a ello. Cuando el óxido a base de litio y cobalto y el óxido de litio metálico se usan como material activo de electrodo positivo, apenas se generan grietas sobre la superficie de las partículas de material activo durante la carga y descarga, de modo que es posible evitar la generación de gas debido a una reacción con un electrolito y evitar que el material activo de electrodo positivo se disuelva en el electrolito debido a una reacción entre un núcleo y un ácido fluorhídrico derivado del electrolito.

El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Los ejemplos del material conductor pueden incluir grafito; un material a base de carbono tal como negro de humo, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; una fibra conductora tal como fibra de carbono y fibra metálica; polvo metálico tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como un derivado de polifenileno y similares. Los ejemplos específicos de un material conductor disponible comercialmente pueden incluir la serie de negro de acetileno (productos de Chevron Chemical Company), el negro de denka (producto de Denka Singapore Private Limited, Gulf Oil Company, etc.), el negro de ketjen, la serie EC (producto de Armak Company), Vulcan XC-72 (producto de Cabot Company) y Super P (producto de Timcal).

El aglutinante es un componente para ayudar en la unión de un material activo y un material conductor, y en la unión a un colector de corriente, y normalmente se añade en una cantidad del 1-30 % en peso basado en el peso total de una mezcla que incluye una capa de material activo de electrodo positivo. Los ejemplos del aglutinante pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno y butileno, caucho de flúor, diversos copolímeros de los mismos y similares.

La carga es un componente para suprimir la expansión de un electrodo y se usa como componente opcional. La carga no está particularmente limitada siempre que sea un material fibroso sin provocar cambios químicos en la batería. Por ejemplo, puede usarse un polímero a base de olefina tal como polietileno y polipropileno; o un material

fibroso tal como fibra de vidrio y fibra de carbono.

El electrodo negativo se fabrica, por ejemplo, aplicando una mezcla de electrodo negativo sobre un colector de corriente de electrodo negativo, seguido de secado y prensado con rodillo, en el que la mezcla de electrodo negativo se prepara mezclando un material de electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo con un disolvente.

Los ejemplos del material activo de electrodo negativo pueden incluir uno o dos o más tipos de materiales activos de electrodo negativo seleccionados del grupo que consiste en grafito natural, grafito artificial, un material carbonoso; un metal (Me) tal como un óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni o Fe; una aleación que se compone de metales (Me); un óxido (MeOx) del metal (Me); y un compuesto del metal (Me) y carbono.

El electrolito se refiere a un electrolito usado en una batería secundaria, el electrolito que se compone de un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica alta y una viscosidad alta, un disolvente orgánico que tiene una viscosidad baja, una sal de litio y similares, y puede incluir además diversos tipos de aditivos para mejorar el rendimiento de una batería. Sin embargo, la presente invención no se limita al uso de un electrolito específico. Puede usarse cualquier electrolito usado normalmente y el tipo de electrolito no está limitado.

Modo para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos de la presente invención y no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

Ejemplo 1

Se mezclaron 0,1 partes en peso de ácido tánico, 11,9 partes en peso de partículas de alúmina que tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 0,5 μm y que tienen un área de superficie BET de 6 m^2/g , 2,1 partes en peso de partículas de alúmina que tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 0,25 μm y que tienen un área de superficie BET de 20 m^2/g , 3,9 partes en peso de un aglutinante en el que se mezclan poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVdF-HFP) y poli(fluoruro de vinilideno)-clorotrifluoroetileno (PVdF-CTFE) en una razón en masa de 7:3, y 82 partes en peso de una disolución de acetona, y la mezcla se sometió a mezclado usando un homomezclador (nombre del producto: Dispermat LC, fabricante: VMA) durante 30 minutos para preparar una composición de suspensión para recubrir un separador.

Después de eso, la composición de suspensión preparada para recubrir un separador se colocó en un agitador orbital (tamaño de perla 1 mm) y luego se sometió a un procedimiento de dispersión durante 3 horas a 300 rpm.

Ejemplo 2

Se preparó una composición de suspensión para recubrir un separador de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se mezclaron 0,2 partes en peso de ácido tánico y 3,8 partes en peso del aglutinante, y la composición de suspensión preparada se sometió a un procedimiento de dispersión de la misma manera que en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

Se preparó una composición de suspensión para recubrir un separador de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se mezclaron 0,3 partes en peso de ácido tánico, 3,7 partes en peso del aglutinante y la composición de suspensión preparada se sometió a un procedimiento de dispersión de la misma manera que en el ejemplo 1.

Ejemplo 4

Se preparó una composición de suspensión para recubrir un separador de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se mezclaron 0,4 partes en peso de ácido tánico y 3,6 partes en peso del aglutinante, y la composición de suspensión preparada se sometió a un procedimiento de dispersión de la misma manera que en el ejemplo 1.

Ejemplo 5

Se preparó una composición de suspensión para recubrir un separador de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto que se usó quercetina en lugar de ácido tánico, y la composición de suspensión preparada se sometió a un procedimiento de dispersión de la misma manera que en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó una composición de suspensión para recubrir un separador de la misma manera que en el ejemplo 2

excepto que se usó un derivado de ácido carboxílico (nombre del producto: Efka FA 4671, fabricante: BASF) en lugar de ácido tánico, y la composición de suspensión preparada se sometió a un procedimiento de dispersión de la misma manera que en el ejemplo 1.

5 Ejemplo comparativo 2

Se preparó una composición de suspensión para recubrir un separador de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto que se usó un derivado de fosfato (nombre del producto: DISPERBYK-145, fabricante: BYK) en lugar de ácido tánico, y la composición de suspensión preparada se sometió a un procedimiento de dispersión de la misma manera que en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó una composición de suspensión para recubrir un separador de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto que se usó un polímero a base de uretano (nombre del producto: Efka PU 4063, fabricante: BASF) en lugar de ácido tánico, y la composición de suspensión preparada se sometió a un procedimiento de dispersión de la misma manera que en el ejemplo 1.

20 Ejemplo comparativo 4

Se preparó una composición de suspensión para recubrir un separador de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que se usó un copolímero de nitrilo-butadieno hidrogenado en lugar de ácido tánico, y la composición de suspensión preparada se sometió a un procedimiento de dispersión de la misma manera que en el ejemplo 1.

25 Ejemplo comparativo 5

Se preparó una composición de suspensión para recubrir un separador de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que se usó alcohol etilvinílico en lugar de ácido tánico, y la composición de suspensión preparada se sometió a un procedimiento de dispersión de la misma manera que en el ejemplo 1. Sin embargo, dado que el alcohol etilvinílico no se disolvió en acetona, que es un disolvente, no se logró adecuadamente la dispersión de la suspensión.

Ejemplo comparativo 6

Se preparó una composición de suspensión para recubrir un separador de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto que se usó polivinilpirrolidona en lugar de ácido tánico, y la composición de suspensión preparada se dispersó de la misma manera que en el ejemplo 1.

40 Ejemplo comparativo 7

Se preparó una composición de suspensión para recubrir un separador de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto que se usó ácido gálico en lugar de ácido tánico, y la composición de suspensión preparada se dispersó de la misma manera que en el ejemplo 1.

45 Ejemplo comparativo 8

Se preparó una composición de suspensión para recubrir un separador de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto que se usó pirogalol en lugar de ácido tánico, y la composición de suspensión preparada se dispersó de la misma manera que en el ejemplo 1.

50 Ejemplo experimental 1

Se midieron respectivamente el diámetro de partícula promedio (μm) y la velocidad de sedimentación de partículas ($\mu\text{m/s}$) de las partículas en la composición de suspensión preparada en cada uno de los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 4 y 6 a 8, y se muestran los resultados en la tabla 1 a continuación.

Se midió el diámetro de partícula promedio en cada una de las composiciones de suspensión usando un analizador de tamaño de partículas (nombre del producto: MASTERSIZER 3000, fabricante: Malvern), y se midió la velocidad de sedimentación de partículas usando un analizador de dispersión (nombre del producto: Lumisizer, Fabricante : LUM) en un estado en el que se aplicó fuerza centrífuga a una velocidad de rotación de 200 rpm.

[Tabla 1]

	Diámetro de partícula promedio (μm)	Velocidad de sedimentación de partículas ($\mu\text{m/s}$)
--	--	--

Ejemplo 1	0,78	1,38
Ejemplo 2	0,49	1,21
Ejemplo 3	0,47	1,65
Ejemplo 4	0,45	2,21
Ejemplo 5	0,54	2,3
Ejemplo comparativo 1	0,53	3,62
Ejemplo comparativo 2	8,71	31,59
Ejemplo comparativo 3	9,2	25,0
Ejemplo comparativo 4	3,97	10,78
Ejemplo comparativo 6	5,85	27,15
Ejemplo comparativo 7	1,07	4,32
Ejemplo comparativo 8	2,12	4,51

Tal como se muestra en la tabla 1, en el caso de la composición de suspensión de cada uno de los ejemplos 1 a 5 en los que se usó un compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos, las partículas en la composición de suspensión tenían un diámetro de partícula promedio pequeño de 1 µm y una baja velocidad de sedimentación de partículas. Por tanto, puede confirmarse que la dispersión se logró bien. Sin embargo, en el caso de la composición de suspensión del ejemplo comparativo 1 en el que se usó un dispersante a base de ácido carboxílico, las partículas en la composición de suspensión tenían un diámetro de partícula promedio relativamente pequeño pero una velocidad de sedimentación de partículas alta. Por tanto, la dispersabilidad se deterioró rápidamente. En el caso de la composición de suspensión del ejemplo comparativo 2 en la que se usó un dispersante a base de ácido fosfórico, la composición de suspensión del ejemplo comparativo 3 en la que se usó un dispersante a base de uretano, la composición de suspensión del ejemplo comparativo 4 en la que se usó un dispersante a base de nitrilo-butadieno, y la composición de suspensión del ejemplo comparativo 6 en la que se usó un dispersante de polivinilpirrolidona, el diámetro de partícula promedio y la velocidad de sedimentación de las partículas en todas las composiciones de suspensión fueron altos. Por tanto, puede confirmarse que la dispersabilidad fue toda mala. Mientras tanto, los ejemplos comparativos 7 y 8 en los que se usó un compuesto fenólico que incluía un anillo aromático tenían mejor dispersabilidad en suspensión que los ejemplos comparativos 2 a 6 en los que se usó un dispersante típico, pero tenían peor dispersabilidad que los ejemplos 1 a 5.

Ejemplo experimental 2

La composición de suspensión preparada en cada uno de los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 4 y 6 a 8 se aplicó sobre un sustrato poroso de polietileno y luego se secó a 50 °C para formar una capa de recubrimiento. Después de eso, para evaluar la adhesión entre la capa de recubrimiento y el sustrato poroso, se unió cinta adhesiva de doble cara a una placa de vidrio y luego se unió el sustrato poroso que tenía la capa de recubrimiento formada sobre él de manera que la superficie de la capa de recubrimiento se adhiere a la cinta adhesiva. Después de eso, se midió la resistencia (fuerza de despegado) requerida para despegar la capa de recubrimiento del sustrato poroso mientras se realizaba el despegado a 180 grados a una velocidad de 200 mm/min usando una máquina de prueba universal (UTM).

Los resultados de la medición se calificaron como O cuando la fuerza de despegado era de 180 gf/15 mm o mayor, Δ cuando la fuerza de despegado era de 100-180 gf/15 mm y X cuando la fuerza de despegado era inferior a 100 gf/15 mm.

[Tabla 2]

	Adhesión al sustrato
Ejemplo 1	○
Ejemplo 2	○

Ejemplo 3	○
Ejemplo 4	○
Ejemplo 5	○
Ejemplo comparativo 1	X
Ejemplo comparativo 2	X
Ejemplo comparativo 3	X
Ejemplo comparativo 4	X
Ejemplo comparativo 6	X
Ejemplo comparativo 7	△
Ejemplo comparativo 8	△

Tal como se muestra en la tabla 2, la capa de recubrimiento formada a partir de la composición de suspensión de cada uno de los ejemplos 1 a 5 tuvo una adhesión más excelente al sustrato que la capa de recubrimiento formada a partir de la composición de suspensión de cada uno de los ejemplos comparativos 1 a 4 y 6 a 8.

REIVINDICACIONES

1. Composición de suspensión para recubrir un separador de batería secundaria, comprendiendo la composición de suspensión:
un compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos;
partículas inorgánicas;
un aglutinante; y
un disolvente;
en la que el compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos se incluye en una cantidad de 1-15 partes en peso basado en 100 partes en peso del aglutinante.
2. Composición de suspensión según la reivindicación 1, en la que el compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos comprende al menos una de una estructura de catecol y una estructura de galol en al menos uno de los anillos aromáticos.
3. Composición de suspensión según la reivindicación 1, en la que el compuesto fenólico que incluye dos o más anillos aromáticos es uno o más seleccionados del grupo que consiste en baicalina, luteolina, taxifolina, miristina, quercetina, rutina, catequina, galato de epigallocatequina, buteína, piceatannol y ácido tánico.
4. Composición de suspensión según la reivindicación 1, en la que las partículas inorgánicas comprenden dos tipos de partículas inorgánicas que tienen diferentes áreas de superficie específica (BET).
5. Composición de suspensión según la reivindicación 4, en la que las partículas inorgánicas comprenden una primera partícula inorgánica que tiene un área de superficie específica (BET) de menos de 10 m²/g y una segunda partícula inorgánica que tiene un área de superficie específica (BET) de 10 m²/g a 30 m²/g.
6. Composición de suspensión según la reivindicación 1, en la que las partículas inorgánicas tienen un D₅₀ de 0,1-10 µm.
7. Composición de suspensión según la reivindicación 1, en la que las partículas inorgánicas tienen un D₉₀ de 30 µm o menos.
8. Composición de suspensión según la reivindicación 1, en la que el aglutinante se incluye en una cantidad de 10-50 partes en peso basado en 100 partes en peso de la partícula inorgánica.
9. Composición de suspensión según la reivindicación 1, en la que el diámetro de partícula promedio (D₅₀) de partículas en la composición de suspensión medida después de dispersar la composición de suspensión durante 3 horas a 300 rpm no es más de 2 veces el diámetro de partícula promedio (D₅₀) de las partículas inorgánicas.
10. Composición de suspensión según la reivindicación 1, en la que la velocidad de sedimentación de partículas de la composición de suspensión medida en un estado en el que se aplica fuerza centrífuga a la composición de suspensión a una velocidad de rotación de 200 rpm es 3 µm/s o menos.
11. Separador de batería secundaria que comprende un sustrato y una capa de recubrimiento colocada sobre la superficie del sustrato y formada a partir de la composición de suspensión para recubrir un separador de batería secundaria según la reivindicación 1.
12. Separador de batería secundaria según la reivindicación 11, en el que el separador tiene una fuerza de despegado entre el sustrato y la capa de recubrimiento de 180 gf/15 mm o mayor.
13. Batería secundaria que comprende:
un electrodo positivo;
un electrodo negativo;
el separador según la reivindicación 11 dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y
un electrolito.