

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 558**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525	(2010.01)	H01M 50/446	(2011.01)
H01M 50/403	(2011.01)	H01M 50/451	(2011.01)
H01M 50/414	(2011.01)	H01M 50/457	(2011.01)
H01M 50/417	(2011.01)	H01M 50/46	(2011.01)
H01M 50/42	(2011.01)	H01M 50/491	(2011.01)
H01M 50/426	(2011.01)		
H01M 50/429	(2011.01)		
H01M 50/434	(2011.01)		
H01M 50/437	(2011.01)		
H01M 50/443	(2011.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2010** **E 23151477 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2024** **EP 4203130**

54 Título: **Separador y dispositivo electroquímico que tiene el mismo**

30 Prioridad:

29.09.2009 KR 20090092364

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.11.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (50.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR y
TORAY INDUSTRIES, INC. (50.0%)

72 Inventor/es:

LEE, JOO-SUNG;
HONG, JANG-HYUK y
KIM, JONG-HUN

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 985 558 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 y dispositivo electroquímico que tiene el mismo

5 **Antecedentes**Campo

10 La presente invención se refiere a un método para fabricar un separador usado para un dispositivo electroquímico tal como una batería secundaria de litio, a un separador fabricado a partir del mismo, y a un método para fabricar un dispositivo electroquímico que tiene el mismo. Más particularmente, la presente invención se refiere a un método para fabricar un separador en el que se forma una capa de recubrimiento porosa compuesta orgánica-inorgánica a partir de una mezcla de un polímero aglutinante y partículas inorgánicas en al menos una superficie de un sustrato poroso, a un separador fabricado a partir del mismo, y a un método para fabricar un dispositivo electroquímico que tenga el mismo.

Descripción de la técnica relacionada

20 Recientemente, ha habido un interés creciente en las tecnologías de almacenamiento de energía. Dado que las baterías se han usado ampliamente como fuentes de energía en los campos de teléfonos móviles, videocámaras, ordenadores portátiles e incluso coches eléctricos, cada vez se ha realizado más investigación y desarrollo sobre las baterías. Entre las baterías, los dispositivos electroquímicos, en particular las baterías secundarias recargables, son el centro de atención. Las recientes tendencias de estudio se mueven hacia nuevos diseños de electrodos y baterías para mejorar la densidad de capacidad y la energía específica.

25 Entre las baterías secundarias actualmente disponibles, las baterías secundarias de litio que se desarrollaron a principios de la década de 1990 presentan una mayor tensión de funcionamiento y una densidad de energía mucho mayor que las de las baterías convencionales que usan un electrolito líquido tales como las baterías de Ni-MH, las baterías de Ni-Cd y las baterías de H₂SO₄-Pb. Estas características de las baterías secundarias de litio presentan ventajas. Sin embargo, las baterías secundarias de litio presentan desventajas tales como un procedimiento de fabricación complicado y problemas relacionados con la seguridad provocados por el uso de un electrolito orgánico, por ejemplo, combustión, explosión, y similares. Se considera que las baterías de polímero de iones de litio son baterías de nueva generación más adecuadas que las baterías de iones de litio. Sin embargo, las baterías de polímero de iones de litio presentan una capacidad de batería relativamente más baja que las baterías de iones de litio, y presentan una capacidad de descarga insuficiente a baja temperatura. Por consiguiente, existe la necesidad urgente de resolver estas desventajas de las baterías de polímero de iones de litio.

40 Muchas empresas han producido una variedad de dispositivos electroquímicos, y cada uno de ellos presenta características de seguridad diferentes. Por tanto, es importante evaluar y garantizar la seguridad de los dispositivos electroquímicos. En primer lugar, los dispositivos electroquímicos no deben provocar ningún daño a los usuarios debido a un mal funcionamiento. Teniendo esto en cuenta, las regulaciones de seguridad prohíben de manera estricta los accidentes relacionados con la seguridad de los dispositivos electroquímicos tales como la combustión o la emisión de humos. Según las características de seguridad de los dispositivos electroquímicos, puede producirse explosión cuando un dispositivo electroquímico se sobrecalienta y se somete a fuga térmica, y cuando se perfora un separador. En particular, cuando un dispositivo electroquímico se encuentra a una temperatura de 100 °C o superior, un sustrato poroso a base de poliolefina que se usa habitualmente como separador del dispositivo electroquímico muestra un comportamiento de contracción térmica significativo debido a sus características de material y características de fabricación tales como el alargamiento, de modo que puede producirse un cortocircuito entre un cátodo y un ánodo.

50 Con el fin de resolver los problemas relacionados con la seguridad anteriores del dispositivo electroquímico, se ha sugerido un separador en el que una capa de recubrimiento porosa compuesta orgánica-inorgánica preparada a partir de una mezcla de un polímero aglutinante y partículas inorgánicas se forma sobre al menos una superficie de un sustrato poroso con una pluralidad de poros. Por ejemplo, la patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2007-0019958 divulga un separador en el que una capa de recubrimiento porosa preparada a partir de una mezcla de un polímero aglutinante y partículas inorgánicas se forma sobre la superficie de un sustrato poroso.

60 En un separador con la capa de recubrimiento porosa compuesta orgánica-inorgánica, las partículas inorgánicas en la capa de recubrimiento porosa formada sobre el sustrato poroso sirven como espaciador que mantiene la forma física de la capa de recubrimiento porosa, por lo que las partículas inorgánicas pueden limitar la contracción térmica del sustrato poroso cuando un dispositivo electroquímico se sobrecalienta y, por consiguiente, impedir que se produzca un cortocircuito entre un cátodo y un ánodo cuando se produce fuga térmica en el dispositivo electroquímico.

65 Para mostrar las funciones anteriormente mencionadas de la capa de recubrimiento porosa compuesta orgánica-inorgánica formada sobre el sustrato poroso, las partículas inorgánicas deben incluirse suficientemente en al menos

un contenido predeterminado. Sin embargo, cuanto mayor sea el contenido de las partículas inorgánicas, relativamente más bajo será el contenido del polímero aglutinante y, como resultado, se reduce la capacidad de unión del separador a electrodos y las partículas inorgánicas pueden desprenderse de la capa de recubrimiento porosa debido al contacto con el entorno externo o las tensiones que se producen durante un procedimiento de ensamblaje de un dispositivo electroquímico tal como un procedimiento de bobinado. La reducción en la capacidad de unión a electrodos da como resultado una reducción en el rendimiento del dispositivo electroquímico, y las partículas inorgánicas desprendidas actúan como defecto local del dispositivo electroquímico, proporcionando de ese modo una mala influencia sobre la seguridad del dispositivo electroquímico.

Cada uno de los documentos US 2005/221165 A1 y EP 1 965 454 A1 divulga un separador de tres capas con (i) un sustrato poroso, (ii) una primera capa de recubrimiento interior compuesta orgánica-inorgánica y (ii) una segunda capa de recubrimiento exterior de polímero porosa, en el que las capas de polímero porosas se forman aplicando dispersiones acuosas que comprenden partículas de polímero.

El documento US 2006/008700 A1 divulga un separador de dos capas con (i) un sustrato poroso y (ii) una capa de recubrimiento compuesta orgánica-inorgánica, en el que la capa orgánica-inorgánica se obtiene mediante recubrimiento usando una dispersión que comprende partículas inorgánicas en una disolución aglutinante de polímero.

Divulgación

Problema técnico

La presente invención está diseñada para resolver los problemas de la técnica anterior y, por tanto, un objeto de la invención es proporcionar un método para fabricar fácilmente un separador que tenga buena capacidad de unión a electrodos y tenga una mejora en el desprendimiento de partículas inorgánicas que se produce durante un procedimiento de ensamblaje de un dispositivo electroquímico, y un separador fabricado a partir del mismo y un dispositivo electroquímico que tiene un separador de este tipo.

Solución técnica

Con el fin de lograr el objeto, la presente invención proporciona un separador tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

También se divulga un método para fabricar el separador, que incluye las etapas de (S1) preparar un sustrato poroso que tiene poros; (S2) recubrir con una suspensión al menos una superficie del sustrato poroso, conteniendo la suspensión partículas inorgánicas dispersas en la misma y un primer polímero aglutinante disuelto en un primer disolvente; (S3) recubrir con una disolución aglutinante la suspensión, conteniendo la disolución aglutinante un segundo polímero aglutinante disuelto en un segundo disolvente; y (S4) secar simultáneamente los disolventes primero y segundo para formar una capa exterior de polímero porosa del segundo polímero aglutinante y una capa interior compuesta orgánica-inorgánica, en el que la capa exterior de polímero porosa tiene poros formados mientras se seca el segundo disolvente, y la capa interior compuesta orgánica-inorgánica tiene poros o volúmenes intersticiales formados entre las partículas inorgánicas cuando las partículas inorgánicas se unen y fijan entre sí mediante el primer polímero aglutinante mientras se seca el primer disolvente.

En el método para fabricar un separador de la presente invención, el sustrato poroso es preferiblemente una membrana porosa a base de poliolefina, y su grosor preferido es de 1 a 100 μm (micrómetros).

En el método para fabricar un separador de la presente invención, las partículas inorgánicas pueden tener un tamaño de partícula promedio preferido de entre 0,001 y 10 μm , y pueden usar partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o superior o partículas inorgánicas que tienen conductividad de iones de litio, individualmente o en combinación.

En el método para fabricar un separador de la presente invención, la razón en peso de las partículas inorgánicas con respecto al primer polímero aglutinante puede ser preferiblemente de 50:50 a 99:1, y cada uno del primer polímero aglutinante y el segundo polímero aglutinante puede tener, independientemente, un parámetro de solubilidad preferido de entre 15 y 45 $\text{MPa}^{1/2}$. Los polímeros aglutinantes primero y segundo incluyen poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de butilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), poliarilato, acetato de celulosa, acetato-butarato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetilpoli(alcohol vinílico), cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano y carboximetilcelulosa, individualmente o en combinación.

En la etapa (S3) del método para fabricar un separador de la presente invención, el segundo polímero aglutinante en la disolución aglutinante puede tener un contenido preferido de entre el 0,1 y el 30 % en peso, que resulta ventajoso para formar suficientes poros durante el secado y mejorar la capacidad de unión a electrodos.

Un separador fabricado mediante el método anteriormente mencionado puede interponerse entre un cátodo y un ánodo, seguido de laminación, para fabricar un dispositivo electroquímico, por ejemplo, una batería secundaria de litio o un supercondensador.

Efecto de la invención

Un separador fabricado mediante el método de la presente invención presenta las siguientes características:

En primer lugar, una capa exterior de polímero porosa formada sobre la superficie de una capa interior compuesta orgánica-inorgánica puede mejorar la capacidad de unión de un separador a electrodos y permitir una fácil laminación.

En segundo lugar, una capa exterior de polímero porosa puede servir como malla para impedir el desprendimiento de las partículas inorgánicas de una capa interior compuesta orgánica-inorgánica y, por consiguiente, para impedir problemas posteriores que pueden provocarse por el desprendimiento de las partículas inorgánicas. Además, esta función de la capa exterior de polímero porosa impide la pérdida de contenido de las partículas inorgánicas en la capa interior compuesta orgánica-inorgánica, mejorando de ese modo la estabilidad de un separador.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un método para fabricar un separador según una realización de la presente invención;

la figura 2 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) que ilustra un separador fabricado mediante recubrimiento con una suspensión individualmente según un procedimiento del ejemplo 1 de la presente invención, sin recubrir con una disolución de polímero;

la figura 3 es una imagen de SEM que ilustra un separador según el ejemplo 1 de la presente invención; y

la figura 4 es una imagen de SEM que ilustra un separador según un ejemplo adicional 1 de la presente invención.

Descripción detallada

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle realizaciones preferidas de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos. Antes de la descripción, debe entenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a significados generales y de diccionario, sino interpretarse basándose en los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente invención basándose en el principio de que al inventor se le permite definir los términos de manera apropiada para una mejor explicación. Por tanto, la descripción propuesta en el presente documento sólo es un ejemplo preferible a efectos meramente ilustrativos y no se pretende que limite el alcance de la invención, por lo que debe entenderse que podrían plantearse otros equivalentes y modificaciones en la misma sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

Un método para fabricar un separador según la presente invención se describe en detalle tal como sigue.

En primer lugar, se prepara un sustrato poroso que tiene poros (S1).

El sustrato poroso puede usar cualquier sustrato poroso usado generalmente para dispositivos electroquímicos, por ejemplo, una membrana porosa de diversos polímeros o un material textil no tejido. Por ejemplo, el sustrato poroso puede usar una membrana porosa a base de poliolefina que se usa como separador de dispositivos electroquímicos, en particular, baterías secundarias de litio, o un material textil no tejido realizado de fibras de poli(etilato de etileno), y el material o la forma puede variar dependiendo del propósito deseado. Por ejemplo, la membrana porosa a base de poliolefina puede producirse a partir de polímeros a base de poliolefina, tales como polietileno incluyendo HDPE (polietileno de alta densidad), LLDPE (polietileno lineal de baja densidad), LDPE (polietileno de baja densidad) y UHMWPE (polietileno de ultra-alto peso molecular), polipropileno, polibutileno, polipenteno, y similares, individualmente o en combinación. El material textil no tejido puede producirse a partir de fibras usando polímero a base de poliolefina o polímero con mayor resistencia al calor. El grosor del sustrato poroso no está limitado especialmente, pero es preferiblemente de 1 a 100 μm , más preferiblemente de 5 a 50 μm . El tamaño de poro y la porosidad del sustrato poroso tampoco están limitados especialmente, pero son preferiblemente de 0,01 a 50 μm y del 10 al 95 %, respectivamente.

Posteriormente, al menos una superficie del sustrato poroso se recubre con una suspensión en la que se dispersan partículas inorgánicas y se disuelve un primer polímero aglutinante en un primer disolvente (S2).

Las partículas inorgánicas no están limitadas especialmente si son eléctrica y químicamente estables. Dicho de otro

modo, la presente invención no se limita a un tipo específico de partículas inorgánicas si las partículas inorgánicas no provocan una reacción de oxidación y/o reducción dentro de un intervalo de tensión de funcionamiento (por ejemplo, de 0 a 5 V basado en Li/Li^+) de un dispositivo electroquímico aplicado al mismo. En particular, las partículas inorgánicas que tienen una alta constante dieléctrica pueden contribuir a un aumento en el grado de disociación de sales de electrolito en un electrolito, por ejemplo, el grado de disociación de sales de litio, mejorando de ese modo la conductividad iónica del electrolito.

Por los motivos anteriormente mencionados, las partículas inorgánicas pueden usar preferiblemente partículas inorgánicas que tienen una alta constante dieléctrica de 5 o superior, preferiblemente de 10 o superior. Como ejemplo no limitativo, las partículas inorgánicas que tienen una alta constante dieléctrica de 5 o superior pueden incluir 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, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 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 , o sus mezclas.

Además, las partículas inorgánicas pueden usar partículas inorgánicas que tienen conductividad de iones de litio, es decir, partículas inorgánicas que contienen átomos de litio y que tienen una función de mover los iones de litio, pero no almacenar los iones de litio. Como ejemplo no limitativo, las partículas inorgánicas que tienen conductividad de iones de litio pueden incluir fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio-titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), fosfato de litio-aluminio-titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), vidrio a base de $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$) tal como $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$, titanato de litio-lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), tiofosfato de litio-germanio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$) tal como $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$, nitruros de litio (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$) tales como Li_3N , vidrio a base de SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) tal como Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 , vidrio a base de P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) tal como LiI - Li_2S - P_2S_5 , o sus mezclas.

El tamaño de partícula promedio de las partículas inorgánicas no está limitado especialmente, pero es preferiblemente de 0,001 a 10 μm para formar una capa de recubrimiento de grosor uniforme y garantizar una porosidad adecuada. Si el tamaño de partícula promedio es menor de 0,001 μm , puede deteriorarse el rendimiento de dispersión de las partículas inorgánicas, y si el tamaño de partícula promedio supera 10 μm , puede aumentarse el grosor de una capa de recubrimiento resultante.

El primer polímero aglutinante puede usar preferiblemente un polímero con una temperatura de transición vítrea (T_g) de entre -200°C y 200°C , lo que puede mejorar las propiedades mecánicas de una capa de recubrimiento resultante, incluyendo la flexibilidad, la elasticidad, y similares.

Además, el primer polímero aglutinante no necesita necesariamente tener conductividad iónica, sin embargo el uso de un polímero que tiene conductividad iónica puede mejorar adicionalmente el rendimiento de los dispositivos electroquímicos. Por consiguiente, se prefiere que el primer polímero aglutinante tenga una alta constante dieléctrica. En la práctica, dado que el grado de disociación de sales en un electrolito depende de la constante dieléctrica de un disolvente de electrolito, cuanto mayor sea la constante dieléctrica del primer polímero aglutinante, mayor será el grado de disociación de sales en el electrolito. Preferiblemente, la constante dieléctrica del primer polímero aglutinante está en el intervalo de entre 1,0 y 100 (frecuencia medida = 1 kHz), particularmente de 10 o superior.

Además de las funciones anteriormente mencionadas, el primer polímero aglutinante puede gelificarse mediante un electrolito líquido y, por tanto, presentar un alto grado de hinchamiento en el electrolito. Por consiguiente, se prefiere usar polímeros que tienen un parámetro de solubilidad de entre 15 y 45 $\text{MPa}^{1/2}$, más preferiblemente de entre 15 y 25 $\text{MPa}^{1/2}$ y de entre 30 y 45 $\text{MPa}^{1/2}$. Por ejemplo, se prefieren los polímeros hidrófilos ricos con grupos polares, en vez de los polímeros hidrófobos tales como las poliolefinas. Cuando el parámetro de solubilidad es menor de 15 $\text{MPa}^{1/2}$ y supera 45 $\text{MPa}^{1/2}$, el primer polímero aglutinante es menos propenso al hinchamiento mediante un electrolito líquido típico.

El primer polímero aglutinante incluye poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de butilo), poliacrilonitrilo, polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), poliarilato, acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetilpoli(alcohol vinílico), cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano y carboximetilcelulosa, individualmente o en combinación.

La razón en peso de las partículas inorgánicas con respecto al primer polímero aglutinante es preferiblemente de 50:50 a 99:1, más preferiblemente de 70:30 a 95:5. Si la razón de las partículas inorgánicas con respecto al primer polímero aglutinante es menor de 50:50, aumenta el contenido del polímero, lo que puede reducir el tamaño de poro y la porosidad de una capa de recubrimiento resultante. Si el contenido de las partículas inorgánicas supera 99 partes en peso, se reduce el contenido del primer polímero aglutinante, lo que puede reducir la resistencia al desprendimiento de una capa de recubrimiento resultante.

Preferiblemente, el disolvente para el primer polímero aglutinante, es decir, el primer disolvente, puede tener un parámetro de solubilidad similar a, y un punto de ebullición menor que, el primer polímero aglutinante usado. Esto

puede conducir a un mezclado uniforme y a una fácil eliminación posterior del disolvente. Como ejemplo no limitativo, los primeros disolventes disponibles pueden incluir acetona, tetrahidrofurano, cloruro de metileno, cloroformo, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona (NMP), ciclohexano y agua, o sus mezclas.

La suspensión, en la que las partículas inorgánicas se dispersan y el primer polímero aglutinante se disuelve en el primer disolvente, puede prepararse disolviendo el primer polímero aglutinante en el primer disolvente, añadiendo las partículas inorgánicas al mismo y dispersando las partículas inorgánicas en el mismo. Las partículas inorgánicas pueden añadirse después de una molienda a un tamaño apropiado, y las partículas inorgánicas pueden añadirse preferiblemente a una disolución del primer polímero aglutinante y dispersarse en la misma mientras se realiza molienda mediante un molino de bolas.

La cantidad de carga de la suspensión para recubrir el sustrato poroso puede ajustarse de manera que una capa de recubrimiento resultante tenga una cantidad de carga de entre 5 y 20 g/m². Se prefiere ajustar la cantidad de carga de la suspensión teniendo en cuenta la función de una capa de recubrimiento resultante y la aplicabilidad a una batería de alta capacidad.

A continuación, se recubre la suspensión con una disolución aglutinante en la que un segundo polímero aglutinante se disuelve en un segundo disolvente (S3).

El segundo polímero aglutinante y el segundo disolvente pueden usar el primer polímero aglutinante y el primer disolvente anteriormente mencionados, respectivamente. El primer polímero aglutinante puede ser idéntico a o diferente del segundo polímero aglutinante, y el primer disolvente también puede ser idéntico a o diferente del segundo disolvente. El contenido del segundo polímero aglutinante en la disolución aglutinante puede ser del 0,1 al 30 % en peso, y el contenido a modo de ejemplo del segundo polímero aglutinante es ventajoso para formar suficientes poros durante el secado y aumentar la capacidad de unión a electrodos. Además, la cantidad de carga de la disolución aglutinante puede ajustarse de manera que una capa de recubrimiento resultante tiene una cantidad de carga de entre 0,1 y 3,0 g/m². Se prefiere ajustar la cantidad de carga de la disolución aglutinante teniendo en cuenta la porosidad de una capa de recubrimiento resultante y la capacidad de unión a electrodos.

La etapa de recubrimiento con suspensión (S2) y la etapa de recubrimiento con disolución aglutinante (S3) pueden realizarse sucesivamente o no sucesivamente usando diversos métodos, incluyendo recubrimiento por boquilla de ranura, recubrimiento por deslizamiento, recubrimiento por cortina, y similares. En particular, la etapa de recubrimiento con suspensión (S2) y la etapa de recubrimiento con disolución aglutinante (S3) pueden realizarse de manera preferible sucesivamente o al mismo tiempo para mejorar la productividad, y el ejemplo más preferido se ilustra en la figura 1.

Haciendo referencia a la figura 1, se usa una boquilla 1 con dos ranuras 3a y 3b para realizar la etapa de recubrimiento con suspensión (S2) y la etapa de recubrimiento con disolución aglutinante (S3). La primera ranura 3a se usa para distribuir una suspensión 7 en la que las partículas inorgánicas se dispersan y el primer polímero aglutinante se disuelve en el primer disolvente. La segunda ranura 3b se usa para distribuir una disolución 5 aglutinante en la que el segundo polímero aglutinante se disuelve en el segundo disolvente. Cuando un sustrato 9 poroso se proporciona a un rodillo giratorio, el sustrato 9 poroso se recubre con la suspensión 7 y, posteriormente, la suspensión 7 se recubre con la disolución 5 aglutinante.

Finalmente, los disolventes primero y segundo existentes en la suspensión con la que se recubre el sustrato poroso y la disolución aglutinante se secan simultáneamente para formar una capa exterior de polímero porosa del segundo polímero aglutinante que tiene poros formados mientras se seca el segundo disolvente, y para formar una capa interior compuesta orgánica-inorgánica porosa que tiene poros o volúmenes intersticiales formados entre las partículas inorgánicas cuando las partículas inorgánicas se unen y fijan entre sí mediante el primer polímero aglutinante mientras se seca el primer disolvente (S4).

En la etapa (S4) de la presente invención, es necesario secar simultáneamente los disolventes primero y segundo existentes en la suspensión con la que se recubre el sustrato poroso y la disolución aglutinante por los siguientes motivos:

Cuando el resultado de la etapa (S3) se hace pasar a través de un secador o similares, la disolución aglutinante con la que se recubre la suspensión se somete a calor o soplado térmico. Por consiguiente, el segundo disolvente en la disolución aglutinante recubierta a lo largo de la periferia exterior se seca antes que el primer disolvente en la suspensión. Es decir, una capa exterior de polímero porosa del segundo polímero aglutinante que tiene poros formados durante el secado del segundo disolvente se forma antes porque el secado del segundo disolvente se completa antes que el del primer disolvente. Posteriormente, después de completar el secado del primer disolvente en la suspensión, se forma entonces una capa interior compuesta orgánica-inorgánica porosa que tiene poros o volúmenes intersticiales formados entre las partículas inorgánicas cuando las partículas inorgánicas se unen y fijan entre sí mediante el primer polímero aglutinante.

Tal como se mencionó anteriormente, dado que la capa exterior de polímero porosa se forma en primer lugar y luego

se seca el primer disolvente en la suspensión, la capa exterior de polímero porosa puede formar una capa exterior independiente (una capa de revestimiento) que es difícil de permear hacia el interior de los volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas. La capa exterior de polímero porosa como capa independiente es ventajosa para aumentar la capacidad de unión a electrodos, contribuyendo de ese modo a una fácil laminación. Además, la capa exterior de polímero porosa puede impedir el contacto de las partículas inorgánicas de la capa interior compuesta orgánica-inorgánica con el entorno externo y, en consecuencia, el desprendimiento de la capa interior compuesta orgánica-inorgánica durante un procedimiento de ensamblaje de batería. Además, cuando una porción de las partículas inorgánicas se desprende de la capa interior orgánica-inorgánica debido a una fuerza adhesiva insuficiente, la capa exterior de polímero porosa puede servir como malla para impedir la descarga de las partículas inorgánicas desprendidas. Por consiguiente, el contenido de las partículas inorgánicas en la capa interior compuesta orgánica-inorgánica puede aumentarse teniendo en cuenta una función de la capa exterior de polímero porosa para mejorar la estabilidad de un separador.

Contrariamente a la presente invención, cuando una suspensión, en la que el primer polímero aglutinante se disuelve en el primer disolvente, se seca en primer lugar para formar una capa de recubrimiento compuesta orgánica-inorgánica, y luego se aplica a la misma una disolución aglutinante, en la que el segundo polímero aglutinante se disuelve en el segundo disolvente, la disolución aglutinante permea hacia el interior de los volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas. En consecuencia, la porosidad de la capa de recubrimiento compuesta orgánica-inorgánica se reduce notablemente, afectando de ese modo de manera adversa al rendimiento de una batería y dificultando la formación de una capa exterior de polímero independiente (una capa de revestimiento). Como resultado, conduce al deterioro en una función de la capa exterior de polímero para mejorar la capacidad de unión a electrodos y una función como capa de malla para impedir el contacto de las partículas inorgánicas con el entorno externo y la descarga.

El separador fabricado mediante el método anteriormente mencionado puede interponerse entre un cátodo y un ánodo, seguido de laminación, para fabricar un dispositivo electroquímico. El dispositivo electroquímico puede ser cualquier dispositivo en el que puede producirse una reacción electroquímica, e incluir todas las clases de baterías, por ejemplo, baterías primarias, baterías secundarias, células de combustible, células solares o condensadores tales como supercondensadores. En particular, entre las baterías secundarias, se prefieren las baterías secundarias de litio, por ejemplo, baterías secundarias de metal de litio, baterías secundarias de iones de litio, baterías secundarias de polímero de litio o baterías secundarias de polímero de iones de litio.

La presente invención no se limita a un tipo específico de electrodo (un cátodo y un ánodo) si puede usarse junto con el separador de la presente invención, y el electrodo puede fabricarse de tal manera que un material activo de electrodo se adhiere a un colector de corriente de electrodo mediante métodos conocidos en la técnica. En el material activo de electrodo, un material activo de cátodo puede usar preferiblemente, como ejemplo no limitativo, materiales activos de cátodo típicos para un cátodo de dispositivos electroquímicos convencionales, en particular, óxidos de litio-manganeso, óxidos de litio-cobalto, óxidos de litio-níquel, óxidos de litio-hierro u óxidos compuestos de litio de los mismos. Como ejemplo no limitativo, un material activo de ánodo puede usar preferiblemente materiales activos de ánodo típicos para un ánodo de dispositivos electroquímicos convencionales, en particular, materiales de intercalación de litio tales como metal de litio, aleación de litio, carbono, coque de petróleo, carbono activado, grafito u otros materiales carbonosos. Como ejemplo no limitativo, un colector de corriente de cátodo puede ser una lámina fabricada de aluminio, níquel, o combinaciones de los mismos, y un colector de corriente de ánodo puede ser una lámina fabricada de cobre, oro, níquel, aleaciones de cobre, o combinaciones de los mismos.

El electrolito que puede usarse en la presente invención incluye una sal representada por la fórmula de A^+B^- , en la que A^+ representa un catión de metal alcalino tal como Li^+ , Na^+ , K^+ , o combinaciones de los mismos, y B^- representa una sal que contiene un anión tal como PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$, o combinaciones de los mismos. La sal puede disolverse o disociarse en un disolvente orgánico tal como carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dipropilo (DPC), dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano, N-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de etilmetilo (EMC), gamma-butirolactona (γ -butirolactona), o sus mezclas, sin embargo, la presente invención no se limita a los mismos.

El electrolito puede inyectarse en una etapa adecuada de un procedimiento de fabricación de batería, dependiendo del procedimiento de fabricación y las propiedades deseadas de un producto final. Dicho de otro modo, el electrolito puede inyectarse antes de un procedimiento de ensamblaje de batería, durante una etapa final del procedimiento de ensamblaje de batería, o similares.

Modo para la invención

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle diversos ejemplos preferidos de la presente invención para una mejor comprensión. Sin embargo, los ejemplos de la presente invención pueden modificarse de diversas maneras, y no deben interpretarse como limitativos del alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención son sólo para una mejor comprensión de la invención para expertos habituales en la técnica.

Ejemplo 1

Se añadieron cada uno de poli(fluoruro de vinilideno)-co-clorotrifluoroetileno (PVdF-CTFE) y cianoetilpululano a acetona a una razón en peso de 10:2 y se disolvieron a 50 °C durante aproximadamente 12 horas o más para preparar una disolución de polímero aglutinante. Se añadió polvo de titanato de bario (BaTiO_3) a la disolución de polímero aglutinante preparada a una razón en peso de mezcla de polímeros/polvo = 10/90, y se molieron y dispersaron las partículas inorgánicas durante 12 horas o más mediante un molino de bolas, para producir una suspensión. Las partículas inorgánicas en la suspensión producida tenían un tamaño de partícula promedio de 600 nm.

A continuación, se preparó una disolución de polímero con una concentración de polímero del 2,0 % en peso usando la mezcla de polímeros y el disolvente contenido en la suspensión.

Con la suspensión y la disolución de polímero preparadas tal como se mencionó anteriormente se recubrió secuencialmente una superficie de una membrana porosa de polietileno (45 % de porosidad) con un grosor de 12 μm a través de una boquilla de ranura de la figura 1. Cada cantidad de carga de la suspensión y la disolución de polímero se ajustó de manera que cada cantidad de carga de una capa interior compuesta orgánica-inorgánica porosa resultante y una capa de recubrimiento exterior de polímero porosa resultante es de 12,5 g/m^2 y 1,8 g/m^2 , respectivamente.

Posteriormente, se secaron los disolventes en la suspensión y la disolución de polímero mientras se hacía pasar el sustrato recubierto a través de un secador, cuya temperatura se ajustó a 60 °C, para fabricar un separador.

El separador fabricado tenía un índice de Gurley de 384 s/100 ml.

Para evaluar la capacidad de unión a electrodos, se laminó y sometió a prueba el separador del ejemplo 1, y el resultado de evaluación mostró que la capacidad de unión del separador del ejemplo 1 fue de 9,3 gf/cm . Por consiguiente, se halla que el separador del ejemplo 1 presenta una excelente capacidad de unión a electrodos.

La figura 2 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) que ilustra un separador fabricado recubriendo con una suspensión individualmente según el procedimiento del ejemplo 1 de la presente invención, sin recubrir con una disolución de polímero. La figura 3 es una imagen de SEM que ilustra el separador fabricado según el ejemplo 1 de la presente invención. Haciendo referencia a la figura 3, se halla que se forma una capa exterior de polímero porosa a lo largo de la periferia más exterior según el ejemplo 1 de la presente invención.

Ejemplo 2

Se fabricó un separador de la misma manera que el ejemplo 1, excepto que se cambió la cantidad de carga de una disolución de polímero de manera que la cantidad de carga de una capa exterior de polímero porosa resultante fue de 0,6 g/m^2 .

El separador fabricado tenía un índice de Gurley de 368 s/100 ml.

Para evaluar la capacidad de unión a electrodos, se laminó y sometió a prueba el separador del ejemplo 2, y el resultado de evaluación mostró que la capacidad de unión del separador del ejemplo 2 fue de 8,1 gf/cm . Por consiguiente, se halla que el separador del ejemplo 2 presenta una excelente capacidad de unión a electrodos.

Ejemplo adicional 1

Se fabricó un separador de la misma manera que el ejemplo 1, excepto que se recubrió un sustrato poroso con una suspensión, se secó un disolvente en la suspensión, y luego se recubrió con una disolución de polímero y se secó nuevamente.

El separador fabricado tenía un índice de Gurley de 552 s/100 ml, que es un índice considerablemente mayor con respecto a los ejemplos 1 y 2.

Para evaluar la capacidad de unión a electrodos, se laminó y sometió a prueba el separador del ejemplo adicional 1, y el resultado de evaluación mostró que la capacidad de unión del separador del ejemplo adicional 1 fue de 3,7 gf/cm , que es más baja que las de los ejemplos 1 y 2.

La figura 4 es una imagen de SEM que ilustra el separador fabricado según el ejemplo adicional 1. Haciendo referencia a la figura 4, se halla que el separador fabricado presenta una rugosidad de superficie aumentada. Dicho de otro modo, se halla que el separador del ejemplo adicional 1 presenta un deterioro en una función de una capa exterior de polímero para mejorar la capacidad de unión a electrodos

REIVINDICACIONES

1. Separador, que comprende:
 - 5 un sustrato poroso;

una capa interior compuesta orgánica-inorgánica dispuesta sobre al menos una superficie del sustrato poroso y que comprende un primer polímero aglutinante y partículas inorgánicas; y
 - 10 una capa exterior de polímero porosa dispuesta sobre la capa interior compuesta orgánica-inorgánica y que comprende un segundo polímero aglutinante;

en el que la capa interior compuesta orgánica-inorgánica tiene poros o volúmenes intersticiales formados entre las partículas inorgánicas; y
 - 15 en el que cada uno del primer polímero aglutinante y el segundo polímero aglutinante es, independientemente, al menos uno de poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-clorotrifluoroetileno, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de butilo), poliacrilonitrilo, polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), poliarilato, acetato de celulosa, acetato-butarato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetilpoli(alcohol vinílico), cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano y carboximetilcelulosa.
2. Separador según la reivindicación 1, en el que el sustrato poroso es una membrana porosa a base de poliolefina.
3. Separador según la reivindicación 1, en el que el sustrato poroso tiene un grosor de entre 1 y 100 μm .
4. Separador según la reivindicación 1, en el que las partículas inorgánicas tienen una constante dieléctrica de 5 o superior y son al menos uno de BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), hafnia (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC y TiO_2 .
5. Separador según la reivindicación 1, en el que las partículas inorgánicas tienen conductividad de iones de litio y son al menos uno de fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio-titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), fosfato de litio-aluminio-titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), vidrio a base de $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), titanato de litio-lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), tiofosfato de litio-germanio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), nitrato de litio (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), vidrio a base de SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) y vidrio a base de P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$).
6. Separador según la reivindicación 1, en el que la razón en peso de las partículas inorgánicas con respecto al primer polímero aglutinante es de 50:50 a 99:1.
7. Dispositivo electroquímico que comprende:
 - un cátodo,
 - un ánodo, y
 - un separador interpuesto entre un cátodo y un ánodo,
 - en el que el separador es el separador definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Dispositivo electroquímico según la reivindicación 7, que es una batería secundaria de litio.

FIG. 1

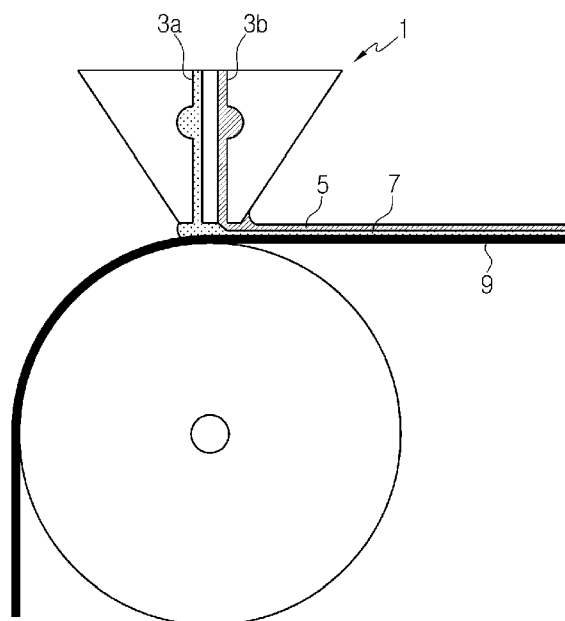


FIG. 2

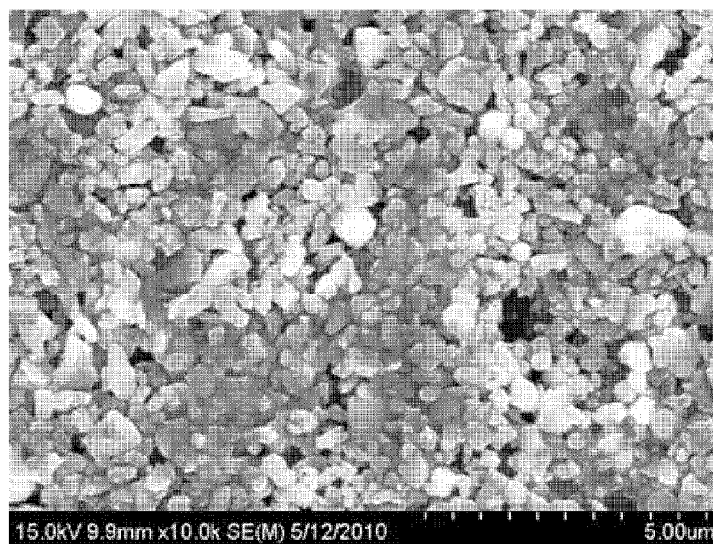


FIG. 3

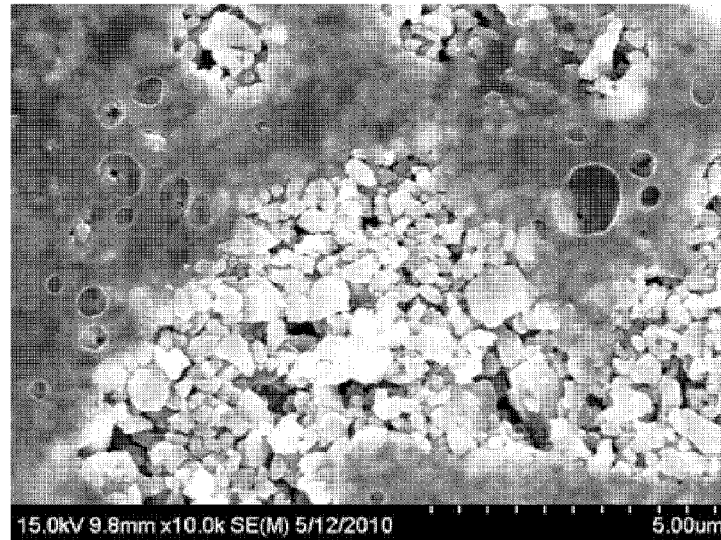


FIG. 4

