

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 701**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2018 PCT/KR2018/015452**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2019 WO19112353**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2018 E 18885823 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2024 EP 3637500**

54 Título: **Separador para batería secundaria de iones de litio y batería de metal de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

06.12.2017 KR 20170166991

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

24.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YUN, HYUN-WOONG y
JEGAL, JONG-PIL**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 983 701 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 para batería secundaria de iones de litio y batería de metal de litio que incluye el mismo

5 **Campo técnico**

La presente solicitud reivindica prioridad sobre la solicitud de patente coreana n.º 10-2017-0169991 presentada el 6 de diciembre de 2017 en la República de Corea. La presente divulgación se refiere a un separador para una batería secundaria de iones de litio y a una batería secundaria de iones de litio que incluye el mismo. Más particularmente, la batería secundaria de iones de litio es una batería secundaria de metal de litio que incluye metal de litio como material activo de electrodo negativo.

Antecedentes de la técnica

15 A medida que se ha aumentado el desarrollo tecnológico y la demanda de instrumentos móviles, las baterías secundarias han estado demandando cada vez más como fuentes de energía. Entre tales baterías secundarias, se ha prestado mucha atención a una batería secundaria de metal de litio que usa metal de litio o una aleación de litio como electrodo negativo que tiene alta densidad de energía.

20 Una batería secundaria de metal de litio se refiere a una batería secundaria que usa metal de litio o una aleación de litio como electrodo negativo. El metal de litio tiene una densidad baja de 0,54 g/cm³ y un potencial de reducción estándar significativamente bajo de -3,045 V (SHE: basado en el electrodo de hidrógeno estándar) y, por tanto, ha sido la más destacada como material de electrodo para una batería con alta densidad de energía.

25 Aunque una batería de metal de litio tiene teóricamente una capacidad energética significativamente alta, provoca una reacción secundaria severa con un electrolito debido a la alta reactividad química/electroquímica para formar una gruesa capa de resistencia sobre la superficie de un electrodo, dando como resultado un aumento en la resistencia de una batería y una degradación de la capacidad durante la carga/descarga. Además, una batería de metal de litio tiene el problema de la rápida degradación del rendimiento de la celda debido al agotamiento de un electrolito provocado por la rápida descomposición del electrolito. Por tanto, es un problema técnico importante estabilizar la interfase entre el metal de litio y un electrolito. Según la técnica relacionada, se han realizado algunos estudios para reducir la reactividad entre un electrodo negativo y un electrolito formando una capa de interfase sólido-electrolito (SEI) estable sobre la superficie de un electrodo negativo de metal de litio. Además, puede considerarse el uso de un electrolito sólido en lugar de un electrolito de litio en una batería de metal de litio. Sin embargo, en el caso de un electrolito sólido, tiene el problema de una baja conductividad iónica. El documento US2012/251869 A1 divulga una batería y un separador que comprende una primera y una segunda capa de recubrimiento. Los documentos KR20120103948 A y KR20120035359 A se refieren a separadores que comprenden dos capas de recubrimiento y un aglutinante que comprende una mezcla de polímero aglutinante y partículas inorgánicas.

40 **Divulgación**

Problema técnico

45 La presente divulgación está diseñada para resolver los problemas de la técnica relacionada y, por tanto, la presente divulgación se refiere a proporcionar un separador para una batería secundaria de metal de litio. La presente divulgación también se refiere a proporcionar una batería secundaria de metal de litio que evita la degradación del rendimiento de la celda provocada por el agotamiento de un electrolito. Estos y otros objetos y ventajas de la presente divulgación pueden entenderse a partir de la siguiente descripción detallada y resultarán más completamente evidentes a partir de las realizaciones a modo de ejemplo de la presente divulgación. Además, se entenderá fácilmente que los objetos y ventajas de la presente divulgación pueden realizarse mediante los medios mostrados en las reivindicaciones adjuntas y combinaciones de las mismas.

Solución técnica

55 Según una realización de la presente divulgación, se proporciona un separador para un dispositivo electroquímico que incluye: un sustrato poroso; una primera capa de recubrimiento poroso formada sobre una superficie del sustrato poroso; y una segunda capa de recubrimiento poroso formada sobre la otra superficie del sustrato poroso, en el que la primera capa de recubrimiento poroso incluye partículas inorgánicas y una primera resina aglutinante, el contenido de la resina aglutinante es del 1-15 % en peso basado en el 100 % en peso de la primera capa de recubrimiento poroso, la segunda capa de recubrimiento poroso incluye una carga que contiene al menos una seleccionada del grupo que consiste en cargas orgánicas y cargas inorgánicas y una segunda resina aglutinante, y el contenido de la segunda resina aglutinante es del 25-40 % en peso basado en el 100 % en peso de la segunda capa de recubrimiento poroso.

65 Según la segunda realización de la presente divulgación, se proporciona el separador tal como se define en la

primera realización, en el que la carga inorgánica de la segunda capa de recubrimiento poroso incluye partículas porosas.

5 Según la tercera realización de la presente divulgación, se proporciona el separador tal como se define en la primera o la segunda realización, en el que la partícula porosa incluye al menos una seleccionada de zeolita, aluminofosfato, aluminosilicato, titanosilicato, fosfato de calcio, fosfato de zirconio y gel de sílice.

10 Según la cuarta realización de la presente divulgación, se proporciona el separador tal como se define en una cualquiera de la primera a la tercera realizaciones, en el que la segunda resina aglutinante tiene un grado de hinchamiento volumétrico del 5 % o más con un electrolito.

15 Según la quinta realización de la presente divulgación, se proporciona el separador tal como se define en una cualquiera de la primera a la cuarta realizaciones, en el que la segunda resina aglutinante tiene un grado de hinchamiento volumétrico del 30-80 % en presencia de un electrolito.

Según la sexta realización de la presente divulgación, se proporciona el separador tal como se define en una cualquiera de la primera a la quinta realizaciones, en el que la segunda resina aglutinante incluye poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno (PVdF-HFP) que contiene hexafluoropropileno (HFP) como comonomero.

20 Según la séptima realización de la presente divulgación, se proporciona el separador tal como se define en una cualquiera de la primera a la sexta realizaciones, en el que el PVdF-HFP es una resina aglutinante hinchable que experimenta hinchamiento volumétrico absorbiendo un electrolito.

25 Según la octava realización de la presente divulgación, se proporciona el separador tal como se define en una cualquiera de la primera a la séptima realizaciones, en el que la segunda capa de recubrimiento poroso tiene un grosor de 1-20 μm .

30 Según la novena realización de la presente divulgación, se proporciona el separador tal como se define en una cualquiera de la primera a la octava realizaciones, en el que el sustrato poroso es una lámina de polímero que incluye un material polimérico poliolefínico y tiene al menos un tipo de poros seleccionados de poros abiertos y poros cerrados.

35 Según la décima realización de la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria de iones de litio que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y un electrolito, en la que el separador es uno cualquiera de los separadores definidos anteriormente y está dispuesto de tal manera que la segunda capa de recubrimiento poroso del separador está orientada hacia el electrodo negativo.

40 Según la undécima realización de la presente divulgación, se proporciona la batería secundaria de iones de litio tal como se define en la décima realización, en la que el electrodo negativo incluye metal de litio como material activo de electrodo negativo.

45 Según la duodécima realización de la presente divulgación, se proporciona la batería secundaria de iones de litio tal como se define en la décima o la undécima realización, en la que la resina aglutinante a base de PVdF contenida en la segunda capa de recubrimiento poroso del separador tiene un grado de hinchamiento del 5 % o más en presencia de un electrolito, y el electrolito incluye un disolvente orgánico para un electrolito y una sal de litio.

Efectos ventajosos

50 El separador según la presente divulgación tiene un alto contenido de resina aglutinante contenida en la segunda capa de recubrimiento poroso que está orientada hacia un electrodo negativo y, por tanto, muestra una alta cantidad de electrolito retenido por la resina aglutinante. Además, la presente divulgación proporciona una batería de metal de litio que usa metal de litio como material activo de electrodo negativo, en la que una capa de recubrimiento poroso que tiene un alto contenido de resina aglutinante está dispuesta de tal manera que está orientada hacia un electrodo negativo. Por tanto, es posible impedir el agotamiento de un electrolito de una batería de metal de litio. Como resultado, la batería de metal de litio según la presente divulgación tiene características de vida útil significativamente mejoradas.

Mejor modo

60 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 que deben interpretarse basándose en los significados y conceptos correspondientes a aspectos técnicos de la presente divulgación basándose en el principio de que se permite al inventor definir términos de manera apropiada para la mejor explicación. Por tanto, la descripción propuesta en el presente documento es sólo un ejemplo preferible con el propósito de ilustraciones únicamente, no se pretende que limite el alcance de la divulgación, por lo que debe entenderse que podrían

realizarse otros equivalentes y modificaciones en la misma sin apartarse del alcance de la divulgación.

5 Tal como se usa en el presente documento, la expresión “una porción está conectada a otra porción” cubre no sólo “una porción está conectada directamente a otra porción”, sino también “una porción está conectada eléctricamente a otra porción” por medio del otro elemento interpuesto entre ellas.

A lo largo de la memoria descriptiva, la expresión “una parte incluye un elemento” no excluye la presencia de ningún elemento adicional, sino que significa que la parte puede incluir además los otros elementos.

10 Tal como se usa en el presente documento, los términos “aproximadamente”, “sustancialmente” o similares, se usan con el significado contiguo desde o al valor numérico mencionado, cuando se sugiere una preparación aceptable y un error de material único para el significado mencionado, y se usan con el propósito de impedir que un invasor irresponsable use indebidamente la divulgación mencionada que incluye un valor numérico exacto o absoluto proporcionado para ayudar a entender la presente divulgación.

15 Tal como se usa en el presente documento, el término “combinación/combinaciones de los mismos” incluido en cualquier expresión de tipo Markush significa una combinación o mezcla de uno o más elementos seleccionados del grupo de elementos divulgados en la expresión de tipo Markush, y se refiere a la presencia de uno o más elementos seleccionados del grupo.

20 Tal como se usa en el presente documento, la expresión “A y/o B” significa “A, B o ambos de ellos”.

25 La presente divulgación se refiere a un separador para una batería secundaria de iones de litio y a una batería secundaria de iones de litio que incluye el mismo. Según una realización de la presente divulgación, la batería secundaria de iones de litio es una batería de metal de litio que incluye metal de litio como material activo de electrodo negativo.

Separador

30 Según una realización de la presente divulgación, el separador incluye un sustrato poroso, una primera capa de recubrimiento poroso formada sobre una superficie del sustrato poroso; y una segunda capa de recubrimiento poroso formada sobre la otra superficie del sustrato poroso.

Sustrato poroso

35 En el presente documento, el sustrato poroso es una barrera porosa conductora de iones que interrumpe el contacto eléctrico entre un electrodo negativo y un electrodo positivo, mientras que permite el paso de iones y puede ser una lámina de polímero que incluye una pluralidad de poros. Los poros incluyen poros abiertos y/o poros cerrados y están interconectados de modo que un gas o un líquido pueden pasar desde una superficie del sustrato hasta la otra superficie del sustrato.

40 El material que forma un sustrato poroso de este tipo puede ser uno cualquiera de materiales orgánicos y materiales inorgánicos que tienen una propiedad de aislamiento eléctrico. Particularmente, desde un punto de vista de conferir una función de apagado al sustrato, se prefiere usar una resina termoplástica como material para formar el sustrato.

45 En el presente documento, el término “función de apagado” se refiere a una función de interrumpir el transporte de iones cerrando los poros de un sustrato poroso con una resina termoplástica fundida, cuando se aumenta la temperatura de una batería, impidiendo de ese modo una fuga térmica de la batería. La resina termoplástica incluye de manera adecuada una que tiene un punto de fusión de menos de 200 °C. Por ejemplo, la resina termoplástica puede incluir una poliolefina. La resina de poliolefina no está particularmente limitada, pero ejemplos típicos de la misma pueden incluir al menos uno de polietileno, polipropileno y polibutileno.

50 Además, de manera independiente de tal poliolefina o en combinación con tal poliolefina, es posible usar al menos una seleccionada de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéter éter cetona, poliéter sulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno) y polietilennaftaleno.

55 El sustrato poroso puede incluir al menos una de películas extruidas/orientadas fabricadas de materiales poliméricos y velos no tejidos obtenidos filamentando y comprimiendo materiales poliméricos. Por ejemplo, el sustrato poroso puede ser uno cualquiera de los siguientes a) a e):

60 a) una película porosa formada fundiendo y extruyendo una resina polimérica,

b) una película de múltiples capas formada apilando dos o más capas de las películas porosas tal como se definen en a),

65 c) un velo no tejido producido integrando filamentos obtenidos fundiendo/hilando una resina polimérica,

d) una película de múltiples capas formada apilando dos o más capas de los velos no tejidos tal como se define en c), y

e) una película compuesta porosa de múltiples capas que incluye dos o más de a) a d).

Según la presente divulgación, el sustrato poroso puede tener un grosor de 5-50 μm . Aunque el grosor del sustrato poroso no se limita al intervalo definido anteriormente, un sustrato poroso que tiene un grosor excesivamente más pequeño que el límite inferior definido anteriormente puede provocar la degradación de las propiedades mecánicas, y, por tanto, el separador puede dañarse con facilidad durante el uso de una batería. Mientras tanto, aunque el tamaño de poro y la porosidad del sustrato no están particularmente limitados, el tamaño de poro y la porosidad pueden ser de 0,01-50 μm y el 10-95 %, respectivamente.

Primera capa de recubrimiento poroso

Según una realización de la presente divulgación, se proporciona una primera capa de recubrimiento poroso sobre una superficie del sustrato de separador. Tal como se describe a continuación en el presente documento, en el separador según la presente divulgación, la primera capa de recubrimiento poroso puede estar orientada hacia un electrodo positivo, cuando el separador se aplica a una batería de metal de litio.

La primera capa de recubrimiento poroso se forma mezclando una pluralidad de partículas inorgánicas con una primera resina aglutinante. En el separador según la presente divulgación, la superficie del sustrato poroso se recubre con partículas inorgánicas de modo que el sustrato poroso puede tener resistencia al calor y propiedades mecánicas mejoradas. La primera capa de recubrimiento poroso incluye partículas inorgánicas estrechamente empaquetadas en la misma y tiene una pluralidad de microporos derivados de volúmenes intersticiales formados entre las partículas inorgánicas. Los microporos están interconectados y muestran una estructura porosa que permite el paso de un gas o un líquido desde una superficie hasta la otra superficie. Según una realización de la presente divulgación, las partículas inorgánicas se recubren superficialmente de manera completa o parcial con la resina aglutinante y están unidas entre sí a través de unión cara a cara y/o unión punto a punto por medio de la resina aglutinante. Mientras tanto, tal como se usa en el presente documento, el término "volumen intersticial" significa un espacio definido por las partículas inorgánicas adyacentes sustancialmente en contacto entre sí.

Según la presente divulgación, la primera capa de recubrimiento poroso incluye la primera resina aglutinante en una cantidad del 1-15 % en peso basado en el 100 % en peso de la capa de recubrimiento poroso. Cuando el contenido de la primera resina aglutinante es excesivamente alto más allá del intervalo definido anteriormente, la resistencia del separador aumenta para provocar la degradación del rendimiento de la batería. Mientras tanto, cuando el contenido de la resina aglutinante es menor que el intervalo definido anteriormente, puede degradarse la adhesión entre un electrodo y el separador y las partículas inorgánicas contenidas en la primera capa de recubrimiento poroso pueden separarse de la capa de recubrimiento.

Según una realización de la presente divulgación, la primera capa de recubrimiento poroso tiene un tamaño de poro promedio de 20-1.000 nm. Dentro del intervalo definido anteriormente, la primera capa de recubrimiento poroso puede tener un tamaño de poro promedio de 800 nm o menos, o 500 nm o menos. Independientemente de esto o además de esto, la primera capa de recubrimiento poroso puede tener un tamaño de poro promedio de 20 nm o más, 50 nm o más, o 100 nm o más. Por ejemplo, la primera capa de recubrimiento poroso tiene un tamaño de poro promedio de 20-800 nm. El tamaño de poro puede calcularse a partir de un análisis de forma a través de imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM). Cuando el tamaño de poro es más pequeño que el intervalo definido anteriormente, los poros pueden bloquearse con facilidad debido al hinchamiento de la resina aglutinante en la capa de recubrimiento. Cuando el tamaño de poro no está dentro del intervalo definido anteriormente, es difícil que el separador funcione como capa aislante y pueden degradarse las características de autodescarga después de la fabricación de una batería secundaria.

Según una realización de la presente divulgación, la primera capa de recubrimiento poroso puede tener una porosidad del 40-80 %, o el 50 % o más, con vistas a la permeabilidad de iones de litio. Además, con vistas a la adhesión, la porosidad puede ser del 70 % o menos, o el 60 % o menos. Dentro del intervalo definido anteriormente, la razón de aberturas en la superficie no es significativamente alta y, por tanto, es adecuada para garantizar la adhesión entre el separador y un electrodo. La porosidad puede medirse preparando una suspensión para formar la primera capa de recubrimiento poroso y aplicar la suspensión a una película desprendible para formar una primera capa de recubrimiento poroso independiente. Dicho de otro modo, es posible establecer una composición y unas condiciones de procesamiento que pueden garantizar la porosidad dentro del intervalo definido anteriormente mediante un método experimental y aplicar las mismas a un procedimiento de fabricación real.

Mientras tanto, según la presente divulgación, la porosidad y el tamaño de poro pueden determinarse usando imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM), usando un dispositivo BELSORP (aparato BET) disponible de BEL Japan Co usando un gas de adsorción tal como nitrógeno, o a través de un método, tal como porosimetría por intrusión de mercurio o porosimetría de flujo capilar. En una variante, según otra realización de la presente divulgación, el grosor y el peso de la capa de recubrimiento resultante pueden medirse para calcular la porosidad a

partir de la densidad teórica de la capa de recubrimiento.

La primera capa de recubrimiento poroso preferiblemente tiene un grosor de 1,5-5,0 μm . Más preferiblemente, la primera capa de recubrimiento poroso tiene un grosor de 1,5 μm o más. Dentro del intervalo definido anteriormente, es posible proporcionar una adhesión alta a un electrodo y una resistencia mecánica de la celda aumentada de una batería. Mientras tanto, es ventajoso que la primera capa de recubrimiento poroso tenga un grosor menor de 5,0 μm en cuanto a las características de ciclo y las características de resistencia de una batería.

Los ejemplos no limitativos de la primera resina aglutinante que puede usarse en la presente divulgación incluyen uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), 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), poliariato, cianoetil-pululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano, carboximetilcelulosa, y combinaciones de los mismos.

Mientras tanto, según una realización de la presente divulgación, no se requiere esencialmente que el polímero aglutinante tenga conductividad iónica. Sin embargo, cuando se usa una resina polimérica que tiene conductividad iónica, es posible mejorar adicionalmente el rendimiento de un dispositivo electroquímico. Por tanto, puede usarse un polímero aglutinante que tenga una constante dieléctrica tan alta como sea posible.

Además, puede usarse una resina aglutinante que tenga una temperatura de transición vítrea (T_g) de -100 a 200 $^{\circ}\text{C}$. Esto es porque una resina aglutinante de este tipo puede mejorar las propiedades mecánicas, tales como flexibilidad y elasticidad, del separador. Además, una resina aglutinante de este tipo fija de manera estable la unión entre las partículas inorgánicas y, por tanto, contribuye a la prevención de la degradación de las propiedades mecánicas de la capa de recubrimiento poroso resultante.

Según una realización de la presente divulgación, las partículas inorgánicas no experimentan preferiblemente ningún cambio en las propiedades físicas incluso a una alta temperatura de 200 $^{\circ}\text{C}$ o mayor. Además, las partículas inorgánicas no están particularmente limitadas, siempre que sean electroquímicamente estables. Dicho de otro modo, las partículas inorgánicas no están particularmente limitadas, siempre que no provoquen oxidación y/o reducción en el intervalo de tensión de funcionamiento (por ejemplo 0-5 V basado en Li/Li^+) de un dispositivo electroquímico aplicable. Según una realización de la presente divulgación, las partículas inorgánicas pueden incluir una cualquiera seleccionada 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, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT, $0 < x < 1$), hafnia (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC , TiO_2 , y combinaciones de los mismos.

Según una realización de la presente divulgación, el tamaño de partícula de las partículas inorgánicas en la capa de recubrimiento poroso no está particularmente limitado. Sin embargo, con vistas a la formación de una capa de recubrimiento que tiene un grosor uniforme y una porosidad adecuada, el tamaño de partícula puede ser de 0,001-10 μm . Cuando las partículas inorgánicas satisfacen el intervalo definido anteriormente, es fácil mantener la dispersibilidad y controlar las propiedades físicas del separador, y es posible impedir un aumento del grosor de la capa de recubrimiento poroso. Por tanto, es posible mejorar las propiedades mecánicas. Además, es posible reducir un cortocircuito interno durante la carga/descarga provocado por un tamaño de poro excesivamente grande.

La capa de recubrimiento poroso puede obtenerse introduciendo las partículas inorgánicas en una mezcla que contiene la resina aglutinante disuelta o dispersa en un disolvente adecuado para formar una suspensión homogénea, y recubrir una superficie del sustrato poroso con la suspensión. El recubrimiento puede llevarse a cabo mediante recubrimiento por inmersión, recubrimiento por boquilla, recubrimiento con rodillo, recubrimiento de coma o una combinación de los mismos.

Segunda capa de recubrimiento poroso

Según una realización de la presente divulgación, una segunda capa de recubrimiento poroso se proporciona sobre la otra superficie del sustrato de separador. Tal como se describe a continuación en el presente documento, la segunda capa de recubrimiento poroso está orientada hacia un electrodo negativo, cuando se fabrica una batería, y el electrodo negativo incluye metal de litio como material activo de electrodo negativo.

Según una realización de la presente divulgación, la segunda capa de recubrimiento poroso se forma mezclando una carga que incluye al menos una seleccionada del grupo que consiste en cargas orgánicas y cargas inorgánicas con una segunda resina aglutinante.

La segunda capa de recubrimiento poroso permite el recubrimiento de la superficie del sustrato poroso con partículas inorgánicas, como la primera capa de recubrimiento poroso y, por tanto, mejora la resistencia al calor y las propiedades mecánicas del separador. Además, la segunda capa de recubrimiento poroso tiene un mayor contenido de resina aglutinante en comparación con la primera capa de recubrimiento poroso y, por tanto, puede funcionar como reservorio de electrolito capaz de enfrentar al agotamiento de electrolito. Dicho de otro modo, durante el ciclo

de carga/descarga inicial de una batería, es decir, mientras el electrolito se retiene en una cantidad suficiente para accionar una batería, la segunda resina aglutinante en la segunda capa de recubrimiento poroso absorbe el electrolito y almacena una parte del electrolito en la misma. Luego, por ejemplo, cuando la cantidad de electrolito se reduce debido a la descomposición de electrolito mientras avanzan los ciclos de la batería, el electrolito almacenado en la segunda resina aglutinante de la segunda capa de recubrimiento poroso permite un accionamiento estable de la batería.

Según la presente divulgación, la segunda capa de recubrimiento poroso incluye la resina aglutinante en una cantidad del 20-45 % en peso, o el 25-40 % en peso, basado en el peso total de la capa de recubrimiento poroso. Cuando el contenido de la resina aglutinante es excesivamente alto más allá del intervalo definido anteriormente, se aumenta la resistencia del separador, dando como resultado la degradación del rendimiento de la batería. Mientras tanto, cuando el contenido de la resina aglutinante es menor que la resina definida anteriormente, la resina aglutinante no puede proporcionar un nivel deseado de capacidad de almacenamiento de electrolito.

Además, según la presente divulgación, la segunda resina aglutinante preferiblemente tiene un alto grado de hinchamiento (razón de hinchamiento) en presencia de un electrolito.

Según una realización de la presente divulgación, la resina aglutinante preferiblemente tiene una alta capacidad de absorción y capacidad de retención de electrolito. Al considerar esto, la resina aglutinante puede tener un grado de hinchamiento del 5 % o más, el 10 % o más, el 20 % o más, el 30 % o más, o el 40 % o más, en presencia de un electrolito. Mientras tanto, el grado de hinchamiento puede ser del 80 % o menos. El grado de hinchamiento puede calcularse según la siguiente fórmula 1:

[Fórmula 1]

$$\text{Grado de hinchamiento (\%)} = [(V_1 - V_2)/V_1] \times 100,$$

en la que V_1 representa el volumen antes del hinchamiento y V_2 representa el volumen después del hinchamiento.

Según una realización de la presente divulgación, el electrolito y la segunda resina aglutinante pueden ser aquellos aplicados realmente para fabricar una batería. Después de determinar una combinación de un electrolito con una segunda resina aglutinante a partir de los segundos aglutinantes y electrolitos tal como se describe a continuación en el presente documento, puede aplicarse a una batería.

Según una realización de la presente divulgación, cuando se determina el grado de hinchamiento en presencia de un electrolito, el electrolito incluye un disolvente orgánico. Por ejemplo, el electrolito puede ser una mezcla que contiene carbonato de etileno (EC) y carbonato de propileno (PC) a una razón en volumen de 30:70 (EC:PC). El electrolito usado para la determinación de la capacidad de absorción de electrolito puede no incluir una sal de litio, o puede incluir opcionalmente una sal de litio. Según una realización de la presente divulgación, el electrolito puede incluir una sal de litio, tal como LiPF_6 , a una concentración de 1 mol en un disolvente orgánico mixto que contiene EC y PC a una razón en volumen de 30:70 (EC:PC).

Según una realización de la presente divulgación, la segunda resina aglutinante preferiblemente tiene un parámetro de solubilidad de $15\text{-}45 \text{ MPa}^{1/2}$, más preferiblemente $15\text{-}25 \text{ MPa}^{1/2}$ y $30\text{-}45 \text{ MPa}^{1/2}$. Por tanto, la resina aglutinante incluye ventajosamente un polímero hidrófilo que tiene muchos grupos polares en lugar de un polímero hidrófobo, tal como poliolefina. Cuando el parámetro de solubilidad no está dentro del intervalo definido anteriormente, es decir, cuando el parámetro de solubilidad es menor de $15 \text{ MPa}^{1/2}$ y mayor de $45 \text{ MPa}^{1/2}$, es difícil que la resina aglutinante se hinche con un disolvente orgánico convencional para un electrolito.

Los ejemplos no limitativos de la segunda resina aglutinante que pueden usarse en la presente divulgación incluyen una cualquiera seleccionada del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), 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), poliariato, cianoetil-pululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano, carboximetilcelulosa, y combinaciones de los mismos. Además, la resina aglutinante satisface preferiblemente al menos una condición seleccionada del grado de hinchamiento, la tasa de disolución y la solubilidad definidos anteriormente.

Según una realización de la presente divulgación, la segunda resina aglutinante puede incluir poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno (PVdF-HFP), que es una resina aglutinante a base de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) que contiene hexafluoropropileno (HFP) como comonomero. Preferiblemente, el PVdF-HFP puede tener un grado de sustitución con HFP del 10-30 % en peso. El grado de sustitución puede controlarse de manera adecuada dentro del intervalo definido anteriormente con vistas a características de resistencia o la cantidad de retención de electrolito. Por ejemplo, con vistas a la cantidad de retención de electrolito, el grado de sustitución puede controlarse al 20 % en peso o más, o el 25 %. De otro modo, con vistas a las características de resistencia, el grado de sustitución puede controlarse al 20 % en peso o menos, o el 15 % en peso o menos. Cuando el grado de sustitución

con HFP en PVdF-HFP satisface el intervalo definido anteriormente, la resina aglutinante en la segunda capa de recubrimiento poroso absorbe suficientemente un electrolito y puede mantener la cantidad de retención de electrolito de manera adecuada.

5 La segunda capa de recubrimiento poroso puede tener una estructura porosa derivada de los volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas. Tal como se usa en el presente documento, el término "volumen intersticial" significa un espacio definido por las partículas inorgánicas adyacentes sustancialmente en contacto entre sí.

10 Según una realización de la presente divulgación, el tamaño de partícula de las partículas inorgánicas en la capa de recubrimiento poroso no está particularmente limitado. Sin embargo, con vistas a la formación de una capa de recubrimiento que tiene un grosor uniforme y una porosidad adecuada, el tamaño de partícula puede ser de 0,001-10 μm . Cuando las partículas inorgánicas satisfacen el intervalo definido anteriormente, es fácil mantener la dispersibilidad y controlar las propiedades físicas del separador y es posible impedir un aumento del grosor de la
15 capa de recubrimiento poroso. Por tanto, es posible mejorar las propiedades mecánicas. Además, es posible reducir un cortocircuito interno durante la carga/descarga provocado por un tamaño de poro excesivamente grande.

Según la presente divulgación, las partículas inorgánicas no experimentan preferiblemente un cambio en las propiedades físicas incluso a una alta temperatura de 200 °C o mayor. Además, las partículas inorgánicas no están particularmente limitadas, siempre que sean electroquímicamente estables. Dicho de otro modo, las partículas inorgánicas no están particularmente limitadas, siempre que no provoquen oxidación y/o reducción en el intervalo de tensión de funcionamiento (por ejemplo, 0-5 V basado en Li/Li^+) de un dispositivo electroquímico aplicable. Según una realización de la presente divulgación, las partículas inorgánicas pueden incluir una cualquiera seleccionada del grupo que consiste en 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, $0 < x < 1$), hafnia (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC , TiO_2 ,
20 y combinaciones de los mismos.

Mientras tanto, según una realización de la presente divulgación, la segunda capa de recubrimiento poroso puede incluir partículas inorgánicas porosas de manera independiente de o en combinación con las partículas inorgánicas mencionadas anteriormente. Por ejemplo, la partícula inorgánica porosa puede incluir al menos una seleccionada de zeolita, aluminofosfato, aluminosilicato, titanosilicato, fosfato de calcio, fosfato de zirconio y gel de sílice. Cuando se usan tales partículas inorgánicas porosas, es posible aumentar la cantidad de retención de electrolito. Además, las partículas inorgánicas porosas permiten que se aisle HF o humedad en los poros y, por tanto, ayudan a una carga/descarga uniforme. Al considerar esto, las partículas inorgánicas pueden tener un tamaño de poro de 1-50 nm.
30 Mientras tanto, según una realización de la presente divulgación, la segunda capa de recubrimiento poroso puede tener una estructura de múltiples capas que incluye una pluralidad de capas únicas apiladas de manera sucesiva, en la que la capa formada sobre la superficie del sustrato poroso incluye preferiblemente partículas inorgánicas porosas como partículas inorgánicas.

Según una realización de la presente divulgación, la segunda capa de recubrimiento poroso puede tener una porosidad del 10-40 %. Dentro del intervalo definido anteriormente, el límite inferior puede controlarse al 15 %, el 20 % o el 25 %, o el límite superior puede controlarse al 35 % o el 30 %. La porosidad puede medirse preparando una suspensión para formar la segunda capa de recubrimiento poroso y aplicando la suspensión a una película desprendible para formar una segunda capa de recubrimiento poroso independiente. Dicho de otro modo, es posible establecer una composición y condiciones de procesamiento que pueden garantizar la porosidad dentro del intervalo definido anteriormente mediante un método experimental y aplicar las mismas a un procedimiento de fabricación real.
40

Además, la segunda capa de recubrimiento poroso puede tener un grosor de 1-20 μm . Dentro del intervalo definido anteriormente, el grosor puede ser de 3 μm o más, 5 μm o más, o 7 μm o más, con vistas a la resistencia mecánica y la seguridad. Además, con vistas a la densidad de energía, el grosor puede ser de 10 μm o menos, o 5 μm o menos. Por ejemplo, al considerar las condiciones mencionadas anteriormente, la segunda capa de recubrimiento poroso puede tener un grosor de 2-7 μm , o 2-5 μm .
50

La segunda capa de recubrimiento poroso puede obtenerse introduciendo las partículas inorgánicas a una mezcla que contiene la resina aglutinante disuelta o dispersa en un disolvente adecuado para formar una suspensión homogénea, y recubrir una superficie del sustrato poroso con la suspensión. El recubrimiento puede llevarse a cabo mediante recubrimiento por inmersión, recubrimiento por boquilla, recubrimiento con rodillo, recubrimiento de coma o una combinación de los mismos.
55

60

Batería de metal de litio

La presente divulgación proporciona una batería secundaria que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. En la batería secundaria, el separador
65 tiene las características estructurales descritas anteriormente, en la que la segunda capa de recubrimiento poroso

que tiene un contenido relativamente mayor de resina aglutinante está orientada hacia el electrodo negativo, y el electrodo negativo incluye metal de litio como material activo de electrodo negativo.

5 A continuación en el presente documento, la batería de metal de litio se explicará con detalle con referencia a la constitución de la misma.

Según una realización de la presente divulgación, el electrodo negativo puede incluir un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre la superficie del colector de corriente. La capa de material activo de electrodo negativo puede incluir al menos una seleccionada de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales del grupo 3B y metales de transición. Según una realización de la presente divulgación, los ejemplos no limitativos del metal pueden incluir litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs) o francio (Fr), preferiblemente litio. Según una realización de la presente divulgación, el electrodo negativo puede obtenerse apilando el colector de corriente de electrodo negativo con una lámina de metal de litio que tiene un grosor deseado a través de compresión y unión.

15 El electrodo positivo puede obtenerse aplicando y secando una mezcla de un material activo de electrodo positivo, un material conductor y un aglutinante sobre un colector de corriente de electrodo positivo. Si se desea, la mezcla puede incluir además una carga. Los ejemplos particulares del material activo de electrodo positivo incluyen, pero no se limitan a: compuestos dispuestos en capas tales como óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) y óxido de litio-níquel (LiNiO_2), o los compuestos sustituidos con uno o más metales de transición; óxidos de litio-manganeso tales como los representados por la fórmula química de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (en la que x es 0-0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 y LiMnO_2 ; óxido de litio-cobre (Li_2CuO_2); óxidos de vanadio tales como LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 o $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; óxidos de litio-níquel de tipo sitio de Ni representados por la fórmula química de $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que M es Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga, y x es 0,01-0,3); óxidos compuestos de litio-manganeso representados por la fórmula química de $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta, y x = 0,01-0,1) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en la que M = Fe, Co, Ni, Cu o Zn); LiMn_2O_4 en la que el Li está parcialmente sustituido con un ion de metal alcalinotérreo; compuestos de disulfuro; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; o similares.

20 En general, el colector de corriente se conforma para tener un grosor de 3-500 μm . El colector de corriente no está particularmente limitado, siempre que no provoque un cambio químico en la batería correspondiente y tenga alta conductividad. Los ejemplos particulares del colector de corriente pueden incluir acero inoxidable; aluminio; níquel; titanio; carbón cocido; acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio o plata; o similares. Cualquier colector de corriente adecuado puede usarse según la polaridad de un electrodo positivo o electrodo negativo.

35 El aglutinante para un material activo de electrodo positivo es un componente que ayuda la unión entre un material activo con un material conductor y la unión a un colector de corriente. En general, el aglutinante se añade en una cantidad del 1-50 % en peso basado en el peso total de la mezcla de electrodo positivo. El aglutinante puede ser poliacrilonitrilo-co-acrilato de alto peso molecular, pero no se limita al mismo. Otros ejemplos del aglutinante incluyen poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolimero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butireno, caucho fluorado, diversos copolímeros, o similares.

40 El material conductor es un componente que no provoca ningún cambio químico en la batería correspondiente. Los ejemplos particulares del material conductor incluyen: grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono, tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen (nombre comercial), nanotubos de carbono, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras conductoras, tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo de metal, tal como polvo de fluoruro de carbono, aluminio o níquel; fibra corta monocristalina conductora, tal como óxido de zinc o titanato de potasio; óxido metálico conductor, tal como óxido de titanio; y materiales conductores, tales como derivados de polifenileno.

50 Según la presente divulgación, el electrolito incluye un disolvente orgánico y una cantidad predeterminada de sal de litio. Los ejemplos particulares del disolvente orgánico incluyen carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de butileno (BC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dipropilo (DPC), propionato de metilo (MP), dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano, N-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de etilmetilo (EMC), gamma-butirolactona (GBL), carbonato de fluoroetileno (FEC), formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de propilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de pentilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de butilo, o una combinación de los mismos. Además, también pueden usarse derivados de halógeno de los disolventes orgánicos y compuestos de éster lineal. La sal de litio es un componente fácilmente soluble en el electrolito no acuoso, y los ejemplos particulares de la misma incluyen LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, cloroborato de litio, carboxilato de litio alifático inferior, tetrafenilborato de litio, imidas, o similares.

65 La batería secundaria según la presente divulgación puede obtenerse recibiendo y sellando un conjunto de electrodos que incluye electrodos positivos y electrodos negativos apilados alternativamente con separadores interpuestos entre los mismos en un material de carcasa, tal como una carcasa de batería, junto con un electrolito.

Puede usarse cualquier método convencional para fabricar una batería secundaria sin limitación particular.

En otro aspecto, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria como celda unitaria, y un bloque de baterías que incluye el módulo de batería. Puesto que el módulo de batería y el bloque de baterías incluyen una batería secundaria que muestra excelentes características de carga rápida a una alta cantidad de carga, pueden usarse como fuentes de alimentación para vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos, vehículos eléctricos híbridos enchufables y sistemas de almacenamiento de energía.

Mientras tanto, se hará referencia a la descripción sobre elementos usados convencionalmente en el campo de una batería, particularmente una batería secundaria de litio, sobre otros elementos de batería no descritos en el presente documento, tal como un material conductor.

A continuación en el presente documento, la presente divulgación se explicará con detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, los siguientes ejemplos pueden implementarse de muchas formas diferentes y no deben interpretarse como limitados a las realizaciones a modo de ejemplo expuestas en los mismos. Más bien, estas realizaciones a modo de ejemplo se proporcionan de modo que la presente divulgación será exhaustiva y completa, y transmitirá plenamente el alcance de la presente divulgación a los expertos en la técnica.

(1) Fabricación de separador

Ejemplo 1

Se mezcló Al_2O_3 (Sumitomo Chemical, 500 nm) con PVdF-HFP (grado de sustitución con HFP del 5 % en peso) a una razón en peso de 7:3 y se introdujo la mezcla resultante en acetona para obtener una suspensión para formar una segunda capa de recubrimiento poroso. Se aplicó la suspensión a una superficie de un sustrato poroso (grosor de 5 μm , porosidad del 40 %) fabricado de polietileno a través de recubrimiento por rasqueta y se secó de manera natural a temperatura ambiente (25 °C) para formar la segunda capa de recubrimiento poroso que tenía un grosor de aproximadamente 5 μm . A continuación, se mezcló Al_2O_3 con PVdF-HFP a una razón en peso de 9:1 y se introdujo la mezcla resultante en acetona para obtener una suspensión para formar una primera capa de recubrimiento poroso. Se aplicó la suspensión a la otra superficie del sustrato poroso que tenía la segunda capa de recubrimiento poroso a través de recubrimiento por rasqueta y se secó de manera natural a temperatura ambiente (25 °C) para formar la primera capa de recubrimiento poroso que tenía un grosor de aproximadamente 5 μm .

Ejemplo 2

Se obtuvo un separador de la misma manera tal como se describe en el ejemplo 1, excepto porque el PVdF-HFP usado para la suspensión para formar la segunda capa de recubrimiento poroso tenía un grado de sustitución con HFP del 20 % en peso.

Ejemplo 3

Se obtuvo un separador de la misma manera tal como se describe en el ejemplo 1, excepto porque la suspensión para formar la segunda capa de recubrimiento poroso se formó usando una mezcla que contenía partículas de zeolita (Sigma Aldrich, tamaño de partícula de 1 μm), Al_2O_3 (Sumitomo Chemical, tamaño de partícula) y PVdF-HFP (grado de sustitución con HFP del 20 % en peso) a una razón en peso de 4:3:3, como partículas porosas, e introduciendo las partículas en acetona.

Ejemplo 4

Como partículas porosas, se mezclaron partículas de zeolita (Sigma Aldrich, tamaño de partícula de 1 μm) con PVdF-HFP (grado de sustitución con HFP del 20 % en peso) a una razón en peso de 7:3. Se introdujo la mezcla resultante en acetona para obtener una suspensión (A) para formar una segunda capa de recubrimiento poroso. Además, se mezcló Al_2O_3 (Sumitomo Chemical) con PVdF-HFP (grado de sustitución con HFP del 20 % en peso) a una razón en peso de 7:3. Se introdujo la mezcla resultante en acetona para obtener una suspensión (B) para formar una segunda capa de recubrimiento poroso. Se aplicó la suspensión (A) en una superficie de un sustrato poroso (grosor de 5 μm , porosidad del 40 %) fabricado de polietileno a través de recubrimiento por rasqueta, y luego se aplicó la suspensión (B) a la superficie de la suspensión (A). Después de eso, se secó de manera natural el sustrato recubierto a temperatura ambiente (25 °C) para formar la segunda capa de recubrimiento poroso que tenía un grosor de aproximadamente 5 μm . En el presente documento, la capa formada a partir de la suspensión (A) tenía un grosor de aproximadamente 3 μm y la capa formada a partir de la suspensión (B) tenía un grosor de aproximadamente 2 μm . Luego, se mezcló Al_2O_3 con PVdF-HFP a una razón en peso de 9:1 y se introdujo la mezcla resultante en acetona para obtener una suspensión para formar una primera capa de recubrimiento poroso. Se aplicó la suspensión a la otra superficie del sustrato poroso que tenía la segunda capa de recubrimiento poroso a través de recubrimiento por rasqueta y se secó de manera natural a temperatura ambiente (25 °C) para formar la primera capa de recubrimiento poroso que tenía un grosor de aproximadamente 5 μm .

Mientras tanto, cada una de la primera capa de recubrimiento poroso y la segunda capa de recubrimiento poroso usadas para proporcionar cada uno de los separadores según los ejemplos 1-4 se ajusta a la composición y las condiciones de procesamiento determinadas experimentalmente de modo que la porosidad puede satisfacer el intervalo definido anteriormente.

Ejemplo comparativo 1

Se mezcló Al_2O_3 con poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) a una razón en peso de 8:2 y se introdujo la mezcla resultante en acetona para obtener una suspensión para formar una capa de recubrimiento poroso. Se aplicó la suspensión a ambas superficies de un sustrato poroso a través de recubrimiento por rasqueta y se secó de manera natural a temperatura ambiente (25 °C) para formar una capa de recubrimiento poroso que tenía un grosor de aproximadamente 5 μm sobre cada superficie.

Ejemplo comparativo 2

Se mezcló Al_2O_3 con PVdF-HFP (grado de sustitución con HFP del 5 %) a una razón en peso de 9:1 y se introdujo la mezcla resultante en acetona para obtener una suspensión para formar una capa de recubrimiento poroso. Se aplicó la suspensión a ambas superficies de un sustrato poroso a través de recubrimiento por rasqueta y se secó de manera natural a temperatura ambiente (25 °C) para formar una capa de recubrimiento poroso que tenía un grosor de aproximadamente 5 μm sobre cada superficie.

(2) Pruebas

1) Determinación de razón de hinchamiento volumétrico de un separador

En primer lugar, se sumergió 1 g de cada segunda resina aglutinante usada para cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos en un electrolito (que contenía LiPF_6 1 M) que incluía carbonato de etileno y carbonato de propileno a una razón en volumen de aproximadamente 3:7 durante 30 horas. Luego, se sacó cada separador del electrolito y se determinó la razón de hinchamiento volumétrico según la fórmula 1 anterior.

2) Determinación de conductividad iónica

Se cortó cada uno de los separadores según los ejemplos y los ejemplos comparativos en un tamaño de 40 mm x 60 mm (anchura x longitud) y se dispuso entre dos láminas de acero inoxidable (SUS). A continuación, se inyectó en los mismos electrolito (que contenía LiPF_6 1 M) que incluía carbonato de etileno y carbonato de propileno a una razón en volumen de aproximadamente 3:7 para obtener una celda de tipo botón. Se determinó la impedancia electroquímica de la celda de tipo botón usando un analizador (VMP3, Bio-logic Science Instruments) a 25 °C en las condiciones de una amplitud de 10 mV y un intervalo de barrido de 100 kHz a 10 kHz.

3) Evaluación de mantenimiento de capacidad y eficiencia inicial de carga/descarga

Se introdujeron un material activo de electrodo positivo ($\text{LiNi}_{0,6}\text{CO}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$), un material conductor (Super P) y PVdF en acetona a una razón en peso de 95,6:1,0:3,4 y se mezclaron en la misma para obtener una suspensión de electrodo positivo. Se aplicó la suspensión de manera uniforme a una lámina de aluminio que tenía un grosor de 20 μm . Se llevó a cabo el recubrimiento a una temperatura de secado de electrodo de 80 °C y una velocidad de recubrimiento de 0,2 m/min. Se prensó el electrodo resultante usando un aparato de prensado con rodillo hasta una porosidad del 28 %, proporcionando de ese modo un grosor objetivo. A continuación, se secó el electrodo en un horno de vacío a 130 °C durante 8 horas. El electrodo negativo era metal de litio que tenía un grosor de 20 μm . En cada batería, cada uno de los separadores según los ejemplos 1-4 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se interpuso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. En el presente documento, en cada batería que usa cada uno de los separadores según los ejemplos 1-4, la segunda capa de recubrimiento poroso de cada batería se dispuso de modo que podía estar orientada hacia el electrodo negativo. De esta manera, se ensamblaron celdas de tipo botón. Se inyectó un electrolito en cada celda y se dejó reposar durante 30 horas de modo que el electrolito podría infiltrarse en el electrodo suficientemente. El electrolito incluye un disolvente orgánico mixto que contiene carbonato de etileno y carbonato de etilmetilo a una razón en volumen de 3:7 y también contiene LiPF_6 a una concentración de 1 M.

Luego, se llevó a cabo la carga en un modo de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a 0,1 C/4,25 V y punto de corte de 0,05 C, y se llevó a cabo la descarga a de 0,5 V a 3 V en un modo de CC. Tal carga/descarga se llevó a cabo durante 150 ciclos para evaluar el mantenimiento de la capacidad. Además, se determinaron las características de tasa C en un modo de CC con carga a 0,1 C y descarga a 3 C.

Se calcularon el mantenimiento de la capacidad y la eficiencia inicial de carga/descarga según las siguientes fórmula 3 y fórmula 4.

ES 2 983 701 T3

[Fórmula 3]

Mantenimiento de la capacidad (%) = $\left[\frac{\text{Capacidad de descarga en el 150}^\circ \text{ ciclo}}{\text{capacidad de descarga en el 2}^\circ \text{ ciclo}} \right] \times 100$

5

[Fórmula 4]

Rendimiento de la tasa C (%) = $\left[\frac{\text{Capacidad de descarga en el 1}^\text{er} \text{ ciclo}}{\text{capacidad de carga en el 1}^\text{er} \text{ ciclo}} \right] \times 100$

10 Los resultados de las pruebas se muestran en la siguiente tabla 1.

[Tabla 1]

	Razón de hinchamiento volumétrico de la segunda resina aglutinante (%)	Conductividad iónica (10^{-4} S/cm)	Mantenimiento de la capacidad (150° ciclo, %)	Evaluación del rendimiento de tasa C (tasa de 3 C, 1 ciclo, %)
Ejemplo 1	45	8	79	75
Ejemplo 2	60	12	86	80
Ejemplo 3	62	14	92	82
Ejemplo 4	61	13	91	81
Ej. comp. 1	35	5	65	65
Ej. comp. 2	44	15	67	82

15 Tal como puede observarse a partir de la tabla 1, a medida que se aumentan el contenido de la resina aglutinante en la segunda capa de recubrimiento poroso y la razón de sustitución con HFP, se aumenta la cantidad de electrolito absorbida por la segunda capa de recubrimiento poroso (cantidad de retención de electrolito) para proporcionar mayores características electroquímicas. Puede observarse a partir de los resultados que la razón de hinchamiento de una resina aglutinante está relacionada estrechamente con las características de vida útil de una batería.

20 Además, incluso cuando la segunda capa de recubrimiento poroso tiene un alto contenido de resina aglutinante, la conductividad iónica no disminuye en virtud del uso de una resina polimérica que tiene una alta razón de hinchamiento. Además, cuando la segunda capa de recubrimiento poroso incluye partículas porosas, se mejoran adicionalmente tales efectos.

25 De manera adicional, en el caso de la primera capa de recubrimiento poroso, cuando se reduce el contenido de resina aglutinante y se aumenta el contenido de partículas inorgánicas, puede aumentarse la cantidad de retención de electrolito en los poros de la primera capa de recubrimiento poroso para proporcionar una conductividad iónica mejorada y características de salida mejoradas de una batería.

30

REIVINDICACIONES

1. Separador para un dispositivo electroquímico que comprende:
 - 5 un sustrato poroso;
 - una primera capa de recubrimiento poroso formada sobre una superficie del sustrato poroso; y
 - 10 una segunda capa de recubrimiento poroso formada sobre la otra superficie del sustrato poroso,
 - en el que la primera capa de recubrimiento poroso comprende partículas inorgánicas y una primera resina aglutinante, el contenido de la resina aglutinante es del 1-15 % en peso basado en el 100 % en peso de la primera capa de recubrimiento poroso,
 - 15 la segunda capa de recubrimiento poroso comprende una carga que contiene al menos una seleccionada del grupo que consiste en cargas orgánicas y cargas inorgánicas y una segunda resina aglutinante, y el contenido de la segunda resina aglutinante es del 25-40 % en peso basado en el 100 % en peso de la segunda capa de recubrimiento poroso.
- 20 2. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que la carga inorgánica de la segunda capa de recubrimiento poroso comprende partículas porosas.
3. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 2, en el que la partícula porosa comprende al menos una seleccionada de zeolita, aluminofosfato, aluminosilicato, titanosilicato, fosfato de calcio, fosfato de zirconio y gel de sílice.
- 25 4. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que la segunda resina aglutinante tiene un grado de hinchamiento volumétrico del 5 % o más con un electrolito.
- 30 5. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 4, en el que la segunda resina aglutinante tiene un grado de hinchamiento volumétrico del 30-80 % en presencia de un electrolito.
6. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que la segunda resina aglutinante comprende poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno (PVdF-HFP) que contiene hexafluoropropileno (HFP) como comonomero.
- 35 7. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 6, en el que el PVdF-HFP es una resina aglutinante hinchable que experimenta hinchamiento volumétrico absorbiendo un electrolito.
- 40 8. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que la segunda capa de recubrimiento poroso tiene un grosor de 1-20 μm .
9. Separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que el sustrato poroso es una lámina de polímero que incluye un material polimérico poliolefínico y tiene al menos un tipo de poros seleccionados de poros abiertos y poros cerrados.
- 45 10. Batería secundaria de iones de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y un electrolito, en la que el separador es según la reivindicación 1 y está dispuesto de tal manera que la segunda capa de recubrimiento poroso del separador está orientada hacia el electrodo negativo.
- 50 11. Batería secundaria de iones de litio según la reivindicación 10, en la que el electrodo negativo comprende metal de litio como material activo de electrodo negativo.
- 55 12. Batería secundaria de iones de litio según la reivindicación 10, en la que la resina aglutinante a base de PVdF contenida en la segunda capa de recubrimiento poroso del separador tiene un grado de hinchamiento del 5 % o más en presencia de un electrolito, y el electrolito incluye un disolvente orgánico para un electrolito y una sal de litio.