

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 440**

51 Int. Cl.:

**H01M 2/16** (2006.01)

**H01M 2/14** (2006.01)

**H01M 10/0525** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2005 E 05821931 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 1829139**

54 Título: **Membrana microporosa de material compuesto orgánico/inorgánico y dispositivo electroquímico preparado a partir de la anterior**

30 Prioridad:

**22.12.2004 KR 20040110402**

**22.12.2004 KR 20040110400**

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

**07.03.2014**

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD (100.0%)**

**LG Twin Towers, 20 Yoido-dong, Youngdungpo-gu**

**Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, SANG-YOUNG;**

**KIM, SEOK-KOO;**

**SUK, JUNG-DON;**

**YONG, HYUN-HANG;**

**HONG, JANG-HYUK y**

**AHN, SOON-HO**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 446 440 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

Membrana microporosa de material compuesto orgánico/inorgánico y dispositivo electroquímico preparado a partir de la anterior

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un novedoso separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico que puede mostrar una excelente seguridad térmica, seguridad electroquímica y conductividad de ion litio y un grado elevado de hinchado con electrolito, en comparación con los separadores convencionales basados en poliolefinas, y un dispositivo electroquímico que comprende el mismo, que garantiza la seguridad y mejora la calidad.

Antecedente de la técnica

- 10 Recientemente, hay un creciente interés por la tecnología de almacenamiento de energía. Las baterías se han utilizado ampliamente como fuentes de energía en teléfonos portátiles, videocámaras, ordenadores portátiles, PC y coches eléctricos, dando como resultado una intensa investigación y desarrollo de las mismas. A este respecto, los dispositivos electroquímicos son el sujeto de gran interés. En concreto, el desarrollo de baterías secundarias recargables es el centro de atención.

- 15 Entre las baterías secundarias actualmente utilizadas, las baterías secundarias de litio desarrolladas a principio de la década de los noventa del siglo pasado tienen una tensión nominal y una densidad de energía que son superiores a las de las baterías convencionales que utilizan electrolitos acuosos (tales como las baterías de Ni-MH, las baterías de Ni-Cd y las baterías de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pb), y por tanto se han puesto de relieve en el campo de las baterías secundarias. Sin embargo, las baterías secundarias de litio tienen problemas relacionados con su seguridad, debido a la ignición y explosión causada por el uso de electrolitos orgánicos, y se fabrican mediante un procedimiento complicado. Las baterías de ion litio en polímero, que aparecieron más recientemente, resuelven los inconvenientes anteriormente mencionados de las baterías secundarias de ion litio y, de este modo, se han convertido en los candidatos más potentes de las baterías de la siguiente generación. Sin embargo, dichas baterías secundarias de ion litio en polímero siguen teniendo baja capacidad si se comparan con baterías secundarias de ion litio. En concreto, muestran una capacidad de descarga insuficiente a baja temperatura. De este modo, existe una necesidad inminente de mejora en las baterías secundarias de ion litio.

- Una batería de ion litio se fabrica revistiendo un material de cátodo activo (por ejemplo LiCoO<sub>2</sub>) y un material de ánodo activo (por ejemplo, grafito), que tienen estructuras cristalinas que incluyen volúmenes intersticiales, sobre el correspondiente colector de corriente (es decir, una lámina de aluminio y una lámina de cobre, respectivamente) para proporcionar un cátodo y un ánodo. A continuación, se intercala un separador entre ambos electrodos para formar un conjunto de electrodos, y se inyecta un electrolito en el conjunto de electrodos. Durante el ciclo de carga de la batería, el litio intercalado en la estructura cristalina del material de cátodo activo se desintercala, y a continuación se intercala en la estructura cristalina del material de ánodo activo. Por otra parte, durante un ciclo de descarga, el litio intercalado en el material de ánodo activo se desintercala de nuevo, y a continuación se vuelve a intercalar en la estructura cristalina del cátodo. A medida que se repiten los ciclos de carga/descarga, los iones de litio alternan entre el cátodo y el ánodo. A este respecto, una batería de ion litio también se denomina "batería de mecedora".

- Muchos productores han fabricado este tipo de baterías. Sin embargo, la mayoría de baterías secundarias de litio tienen diferentes características de seguridad dependiendo de varios factores. La evaluación de la seguridad y la garantía de las baterías son aspectos muy importantes a tener en cuenta. En concreto, los usuarios deben quedar protegidos de lesiones producidas por baterías que funcionen mal. Por lo tanto, la seguridad de las baterías está limitada estrictamente, en términos de ignición y combustión de las baterías, por estándares de seguridad.

- Se han realizado muchos intentos para resolver el problema relacionado con la seguridad de una batería. Sin embargo, la ignición de una batería, originada por un cortocircuito interno forzado debido a impactos externos (en particular, en el caso de un cliente que realiza un uso indebido de una batería) aún no se ha podido resolver.

- Recientemente, la patente de los Estados Unidos nº 6.432.586 divulga un separador de tipo poliolefina revestido con una capa inorgánica tal como carbonato de calcio, sílice, etc., de forma que previene un cortocircuito interno causado por el crecimiento de dendritas en el interior de una batería. Sin embargo, el separador de tipo poliolefina que simplemente utiliza partículas inorgánicas convencionales no puede proporcionar mejoras significativas en la seguridad de una batería, cuando la batería experimenta un cortocircuito interno debido a impactos externos. No existe ningún mecanismo para evitar dicho problema en el separador. Adicionalmente, la capa de partículas inorgánicas divulgada en la patente anterior no está especialmente definida en términos de espesor, tamaño de poro y porosidad. Además, las partículas inorgánicas utilizadas en el separador no tienen conductividad de litio y, por tanto, ocasionan una caída significativa en la calidad de la batería.

El documento WO-A-2006/062349, que representa la técnica anterior según lo estipulado en el Artículo 54(3) del CEP, divulga una película porosa que comprende un sustrato de película porosa de un material compuesto orgánico/inorgánico y una capa de revestimiento que comprende caucho de estireno butadieno formada en al menos una región seleccionada entre una superficie del sustrato y una parte de los poros del sustrato, comprendiendo el sustrato una película porosa y una capa que comprende una mezcla de partículas inorgánicas y un aglutinante polimérico recubierto sobre una superficie de la película porosa y/o una parte de los poros de la película porosa.

Los documentos US-A-2003/0104273 y US-A-2002/0187401 divulgan películas separadoras que comprenden una capa de soporte polimérica porosa y una capa polimérica porosa gelificable sobre al menos una cara de la capa de soporte. La película separadora se produce por revestimiento de una disolución de polímero gelificable sobre uno o varios lados de una capa de soporte y tensionando la película multicapa así formada. La capa polimérica gelificable puede comprender un compuesto inorgánico poroso.

El documento KR-A-2001-0095623 enseña un separador para batería que comprende una película porosa de poliolefina y una película polimérica adhesiva porosa formada sobre ambos lados de la película porosa de poliolefina. La película polimérica adhesiva porosa comprende una resina adhesiva y una carga inorgánica.

El documento US2006/0078791 A1 divulga un separador para una celda electroquímica que comprende (A) un soporte perforado flexible, y (B) un material cerámico poroso que rellena las perforaciones del soporte y que es adecuado para recibir electrolito conductor de iones, donde el material cerámico poroso comprende una primera capa porosa que se caracteriza por un tamaño promedio de poro y al menos una segunda capa porosa para entrar en contacto con un electrodo, teniendo la segunda capa porosa un tamaño promedio de poro que es menor que el tamaño promedio de poro de la primera capa porosa.

El documento JP2004-227972 A divulga un separador para una batería secundaria de electrolito no acuoso, estando producido el separador por laminación de una membrana polimérica porosa soluble en agua sobre una membrana porosa de poliolefina.

#### Breve descripción de los dibujos

Los objetos anteriores y otros objetos, rasgos y ventajas de la presente invención resultarán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada cuando se toma junto con los dibujos que la acompañan, en los que:

La Fig. 1 es una vista esquemática que muestra un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, y el funcionamiento del mismo en una batería;

La Fig. 2a y la Fig. 2b son fotografías realizadas mediante un microscopio de barrido electrónico (SEM) que muestra el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub>) de acuerdo con el Ejemplo 1, donde la Fig. 2a y la Fig. 2b muestran la capa activa y el sustrato separador, respectivamente;

La Fig. 3 es una fotografía realizada mediante SEM que muestra el separador de material compuesto de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2, donde el separador de material compuesto comprende partículas inorgánicas y un polímero, estando presente el polímero en mayor proporción que las partículas inorgánicas;

La Fig. 4 es un gráfico que muestra variaciones en la conductividad iónica dependiendo de la relación de mezclado entre las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante que constituyen el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención;

La Fig. 5a y la Fig. 5b son fotografías que muestran los resultados del ensayo de acortamiento térmico de separadores, donde la Fig. 5a y la Fig. 5b muestran un separador PE utilizado en la actualidad, y el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub>) de acuerdo con el Ejemplo 1, respectivamente, después de mantener cada uno de los separadores a 150 °C durante 1 hora;

La Fig. 6a y la Fig. 6b son fotografías que muestran los resultados del ensayo de pseudocortocircuito interno en los separadores, donde la Fig. 6a y la Fig. 6b muestran un separador PE utilizado en la actualidad, y el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub>) de acuerdo con el Ejemplo 1, respectivamente;

La Fig. 7 es un gráfico que muestra variaciones en la tensión de cada una de las baterías secundarias de litio que incluyen el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub>) de acuerdo con el Ejemplo 1 y el separador PE utilizado en la actualidad de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1, después de un golpe local que ocasiona un cortocircuito interno artificial;

La Fig. 8a y la Fig. 8b son fotografías que muestran los resultados del ensayo de seguridad de la batería, después de un golpe local que ocasiona un cortocircuito interno artificial, donde la Fig. 8a y la Fig. 8b muestran el separador PE utilizado en la actualidad de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 y el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub>) de acuerdo con el Ejemplo 1, respectivamente; y

La Fig. 9a y la Fig. 9b son gráficos que muestran los resultados del ensayo de seguridad de las baterías después de una sobrecarga, donde la Fig. 9a y la Fig. 9b muestran el separador PE utilizado en la actualidad de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 y el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub>) de acuerdo con el Ejemplo 1, respectivamente.

## Divulgación de la invención

Los presentes inventores han descubierto que un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico, formado usando (1) un sustrato separador de tipo poliolefina, (2) partículas inorgánicas y (3) un polímero aglutinante, mejora la seguridad térmica de un separador convencional de tipo poliolefina. Adicionalmente, los inventores han descubierto que, puesto que el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico tiene estructuras de poros presentes tanto en el sustrato separador de tipo poliolefina como en la capa activa formada por las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante aplicado como revestimiento sobre el sustrato reparador, proporciona una mayor volumen de espacio en el que se infiltra el electrolito líquido, dando como resultado mejoras en la conductividad de ion litio y un grado elevado de hinchado con electrolito. Por lo tanto, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico puede mejorar la calidad y la seguridad de un dispositivo electroquímico usando el mismo como separador.

Los inventores han descubierto también que cuando las partículas inorgánicas que tienen piezoelectricidad derivada de una elevada constante dieléctrica y/o partículas inorgánicas que tienen conductividad de ion litio se utilizan como las partículas inorgánicas que constituyen la capa activa, es posible evitar un cortocircuito completo entre ambos electrodos mediante las partículas inorgánicas, incluso si el separador de la batería se rompe debido a un impacto externo. Es también posible resolver el problema relacionado con la seguridad, tal como la explosión de una batería, reduciendo la tensión de una batería gradualmente debido al flujo de corriente eléctrica causada por la conductividad del litio y/o la piezoelectricidad de las partículas inorgánicas.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico, un dispositivo electroquímico que comprende el mismo.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la reivindicación 1.

Otro aspecto de la invención es un dispositivo electroquímico que comprende el separador anterior. El dispositivo electroquímico es preferiblemente una batería secundaria de litio. Las realizaciones preferidas se divulgan en las reivindicaciones secundarias.

A partir de ahora en el presente documento, la presente invención se explicará más detalladamente.

La presente invención se caracteriza por proporcionar un novedoso separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico, que muestra una excelente seguridad térmica, seguridad electroquímica y conductividad de ion litio, y un grado elevado de hinchado con electrolito, en comparación con un separador de tipo poliolefina que se utiliza en la actualidad como separador para baterías.

El separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico se obtiene por revestimiento de una capa activa que comprende partículas inorgánicas y un polímero aglutinante sobre un sustrato separador de tipo poliolefina. En el presente documento, los poros presentes en el propio sustrato separador y una estructura de poro uniforme formada en la capa activa mediante los volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas permite que el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico se utilice como un separador. Adicionalmente, si se utiliza como el componente polimérico aglutinante un polímero que pueda gelificarse cuando se hincha con un electrolito líquido, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico también puede servir como electrolito.

Las características particulares del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico son las siguientes.

(1) Los separadores de material compuesto convencionales, formados mediante el revestimiento de partículas inorgánicas o una mezcla de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante aplicados sobre un separador convencional de poliolefina no tienen una estructura de poros o, si tienen alguna, tienen una estructura de poros irregulares que tiene un tamaño de poro de varios angstroms. Por lo tanto, no pueden servir suficientemente como espaciadores, a través de los cuales puedan pasar los iones litio (véase la Fig. 3). Adicionalmente, para formar una estructura microporosa, la mayor parte de estos separadores convencionales se someten a extracción con un plastificante de manera que se pueda formar una estructura microporosa en un electrolito polimérico de tipo gel, dando como resultado la degradación en la calidad de la batería.

Por el contrario, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención tiene estructuras de poros uniformes tanto en la capa activa como en el sustrato separador de tipo poliolefina, tal como se muestra en la Fig. 2, y la estructura de poros permite a los iones litio moverse suavemente a su través. Por lo tanto, es posible introducir una gran cantidad de electrolito a través de la estructura de poros, de forma que se obtiene un grado elevado de hinchado con electrolito, dando como resultado una mejora en la calidad de la batería.

(2) Aunque los separadores convencionales de tipo poliolefina ocasionan acortamiento térmico a temperatura elevada porque tienen un punto de fusión de 120-140°C (véase la Fig. 5a), el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico que comprende las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante no produce acortamiento térmico debido a la resistencia térmica de las partículas inorgánicas (véase la Fig. 5b). Por lo tanto, un dispositivo electroquímico que utiliza el anterior separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico evita un cortocircuito interno completo entre un cátodo y un ánodo mediante la capa de sustancia activa porosa del material compuesto orgánico/inorgánico, incluso aunque el separador se rompa en condiciones extremas originadas por factores externos o internos, tales como temperatura elevada, sobrecarga, impactos externos, etc. Incluso si se produce un cortocircuito, se puede inhibir la extensión de la región del cortocircuito a la totalidad de la batería. Como resultado, es posible mejorar significativamente la seguridad de una batería.

(3) Los separadores convencionales o los electrolitos poliméricos se conforman como películas autónomas y a continuación se ensamblan junto con los electrodos. Por el contrario, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención se forma por revestimiento de la capa activa directamente sobre la superficie de un sustrato separador de tipo poliolefina, de forma que los poros en la superficie del sustrato separador de tipo poliolefina y la capa activa se puedan anclar entre sí, proporcionando de esta forma una unión física estable entre la capa activa y el sustrato poroso. Por lo tanto, se pueden mejorar los problemas relacionados con las propiedades mecánicas tales como la fragilidad. Adicionalmente, dicha adhesión interfacial aumentada entre el sustrato poroso y la capa activa puede disminuir la resistencia interfacial. De hecho, la película porosa de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención incluye la capa activa del material compuesto orgánico/inorgánico unida de forma orgánica al sustrato separador de tipo poliolefina. Adicionalmente, la capa activa no afecta la estructura de poros presente en el sustrato de tipo poliolefina, de forma que se puede mantener la estructura. Además, la propia capa activa tiene una estructura de poros uniforme formada por las partículas inorgánicas (véase la Fig. 2). Puesto que las estructuras de poros anteriormente mencionadas están rellenas de un electrolito líquido inyectado posteriormente, la resistencia interfacial generada entre las partículas inorgánicas o entre las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante se puede disminuir de manera significativa.

(4) Los separadores de tipo poliolefina revestidos con una capa que comprende un óxido metálico o una mezcla de un óxido metálico y un polímero se han descrito de acuerdo con la técnica anterior. Sin embargo, la mayor parte de estos separadores convencionales no comprenden polímero aglutinante para soportar e interconectar partículas inorgánicas. Incluso si se ha utilizado un polímero en separadores convencionales, el polímero debería haber sido utilizado en gran cantidad, puesto que dichos separadores convencionales no tienen estructuras con poros o tienen una región de poros no uniformes en el polímero, no pueden servir suficientemente como separadores a través de los que puedan pasar los iones litio (véase, la Fig. 4). Adicionalmente, no existe una comprensión correcta relativa a las propiedades físicas, diámetro de partícula y homogeneidad de las partículas inorgánicas y una estructura de poro formada por las partículas inorgánicas. Por lo tanto, dichos separadores de acuerdo con la técnica anterior tienen un problema ya que pueden ocasionar la degradación de la batería. Más en concreto, cuando las partículas inorgánicas tienen un diámetro relativamente grande, el espesor de la capa de revestimiento orgánico/inorgánico obtenido con el mismo contenido sólido aumenta, dando como resultado la degradación en las propiedades mecánicas. Adicionalmente, en este caso, existe una gran posibilidad de cortocircuito interno durante los ciclos de carga/descarga de una batería debido a un tamaño de poro excesivamente grande. Además, debido a la falta de aglutinante que sirve para fijar las partículas inorgánicas sobre el sustrato, una película finamente formada se deteriora en términos de propiedades mecánicas, y no es adecuado para aplicarse en un procedimiento práctico de ensamblaje de baterías. Por ejemplo, los separadores convencionales de acuerdo con la técnica anterior no son adecuados para un procedimiento de laminación.

Por el contrario, los presentes inventores han reconocido que controlar la porosidad y el tamaño de poro del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico es uno de los factores que afectan la calidad de una batería. Por lo tanto, los autores han variado y optimizado el índice de mezcla entre las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante. De hecho, se demuestra en los siguientes Ejemplos experimentales que el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, que comprende una estructura de poro formado por los volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas sobre el sustrato separador de tipo poliolefina, tiene una conductividad iónica significativamente superior, comparada con la de un separador de material compuesto convencional que tiene una estructura de poros artificial conformada en una película polimérica sobre el sustrato separador de tipo poliolefina (véase la Fig. 4). Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, el polímero aglutinante utilizado en la capa activa puede servir suficientemente como aglutinante para interconectar y fijar de forma estable las partículas inorgánicas entre sí, entre las partículas inorgánicas y la superficie del sustrato poroso resistente al calor, y entre las partículas inorgánicas y una parte de los poros del sustrato, evitando de esta forma la degradación en las propiedades mecánicas del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico finalmente formado.

(5) El separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención puede proporcionar excelente adhesión controlando el índice de mezclado de los componentes que constituyen la capa activa, es decir, el índice de mezcla entre las partículas poliméricas y el polímero aglutinante. Por lo tanto, es posible facilitar el ensamblaje de una batería.

En la película porosa de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, un componente presente en la capa activa formada sobre la superficie del sustrato separador de tipo poliolefina o sobre una parte de los poros del sustrato son las partículas inorgánicas actualmente utilizadas en la técnica. Las partículas inorgánicas permiten que se forme entre ellas un volumen intersticial, que sirve para conformar microporos y para mantener la forma física como espaciador. Adicionalmente, puesto que las partículas inorgánicas se caracterizan por que sus propiedades físicas no cambian incluso a una temperatura de 200 °C o superior; el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico que utiliza las partículas inorgánicas puede tener una excelente resistencia térmica.

No existe una limitación concreta de las partículas inorgánicas siempre que sean electroquímicamente estables. En otras palabras, no existe una limitación concreta de las partículas inorgánicas que se pueden utilizar en la presente invención, siempre que no estén sometidas a oxidación y/o reducción en el intervalo de tensiones nominales (por ejemplo, 0-5 V basado en Li/Li+) de una batería a la cual se van a aplicar. En concreto, es preferible utilizar partículas inorgánicas que tengan una conductividad iónica tan alta como sea posible, puesto que dichas partículas inorgánicas pueden mejorar la conductividad iónica y la calidad de un dispositivo electroquímico. Adicionalmente, cuando se utilizan partículas inorgánicas que tienen una densidad elevada, son difíciles de dispersar durante una etapa de revestimiento y esto puede aumentar el peso de la batería a fabricar. Por lo tanto, es preferible utilizar partículas inorgánicas que tengan una densidad tan baja como sea posible. Además, cuando se utilizan partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica elevada, pueden contribuir a aumentar el grado de disociación de una sal de electrolito en un electrolito líquido, tal como una sal de litio, mejorando de esta forma la conductividad iónica del electrolito.

Por estos motivos, es preferible utilizar partículas inorgánicas que tengan una constante dieléctrica elevada de 5 o más, preferentemente de 10 o más, partículas inorgánicas que tengan conductividad de litio, partículas inorgánicas que tengan piezoelectricidad, o mezclas de las mismas.

Por lo general, un material que presente piezoelectricidad significa un material que es aislante en condiciones de presión normal, pero que permite el flujo de corriente debido a un cambio en su estructura interna cuando se aplica al mismo un determinado intervalo de presión. Las partículas inorgánicas que tienen piezoelectricidad muestran una constante dieléctrica de 100 o más. Están cargadas positivamente por una superficie mientras que por la otra superficie están cargadas negativamente, cuando se estiran o se comprimen mediante la aplicación de un determinado intervalo de presión. De este modo, las partículas inorgánicas que tienen piezoelectricidad originan una diferencia de potencial eléctrico entre ambas superficies de las mismas.

Cuando las partículas inorgánicas que tienen las características anteriores se utilizan en la capa activa porosa se evita que un cátodo y un ánodo estén en contacto directo entre sí mediante las partículas inorgánicas revestidas de separador, cuando se produce un cortocircuito interno entre ambos electrodos debido a impactos externos tales como un golpe local, un clavo, o similar. Adicionalmente, tal como se muestra en la Fig. 7, dicha piezoelectricidad de las partículas inorgánicas puede permitir la generación de una diferencia de potencial en las partículas permitiendo de esta forma el movimiento de los electrones, es decir, un flujo mínimo de corriente eléctrica entre ambos electrodos. Por lo tanto, es posible llevar a cabo una lenta disminución en el voltaje de la batería y mejorar la seguridad de una batería (véase la Fig. 7). Hasta el momento, los separadores revestidos con partículas inorgánicas convencionales podían evitar la explosión de una batería debida a las partículas inorgánicas, cuando se produce un cortocircuito interno entre ambos electrodos ocasionado por impactos externos. Sin embargo, en el caso de una batería que utiliza separadores convencionales, la batería se encuentra prácticamente en un estado de peligro latente, ya que está dañada internamente pero mantiene el potencial entre ambos electrodos debido a la falta de electroconductividad de las partículas inorgánicas. De esta manera, la batería puede tener una posibilidad de incendio o explosión con el tiempo, o cuando se aplica a la misma un impacto secundario. En el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, los problemas anteriormente mencionados se pueden resolver satisfactoriamente. Ejemplos no limitativos concretos de las partículas inorgánicas que tienen piezoelectricidad incluyen BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT), Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (PLZT), PB(Mg<sub>3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT), hafnia (HfO<sub>2</sub>), o mezclas de las mismas.

Tal como se usa en el presente documento, "partículas inorgánicas que tengan conductividad de litio" se refiere a partículas inorgánicas que contienen elementos de litio y que tienen una capacidad de conducir los iones litio sin almacenar litio. Las partículas inorgánicas que tienen conductividad de litio pueden conducir y mover iones litio debido a defectos presentes en su estructura y esto puede mejorar la conductividad de ion litio en una batería y contribuir a la calidad de la batería. Ejemplos no limitativos de dichas partículas inorgánicas que tienen conductividad de ion litio incluyen: fosfato de litio (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), titanofosfato de litio (Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0<x<2, 0<y<3), titanofosfato de aluminio y litio (Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0<x<2, 0<y<1, 0<z<3), vidrio de tipo (LiAlTiP)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (0<x<4, 0<y<13) tal como 14Li<sub>2</sub>O-9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-38TiO<sub>2</sub>-39P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, titanato de litio y lantano (Li<sub>x</sub>La<sub>y</sub>TiO<sub>3</sub>, 0<x<2, 0<y<3), tiosulfato de litio y germanio (Li<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>P<sub>z</sub>S<sub>w</sub>, 0<x<4, 0<y<1, 0<z<1, 0<w<5), tal como Li<sub>3,25</sub>Ge<sub>0,25</sub>P<sub>0,75</sub>S<sub>4</sub>, nitruros de litio (Li<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, 0<x<4, 0<y<2) tal como Li<sub>3</sub>N, vidrio de tipo SiS<sub>2</sub> (Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0<x<3, 0<y<2, 0<z<4) tal como Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>, vidrio de tipo P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0<x<3, 0<y<3, 0<z<7) tales como LiI-Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, o mezclas de las mismas.

Adicionalmente, los ejemplos no limitativos concretos de las partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o superior incluyen SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC o sus mezclas. La combinación de partículas inorgánicas que tienen una elevada constante dieléctrica, las partículas inorgánicas que tienen piezoelectricidad y las partículas inorgánicas que tengan conductividad de litio puede proporcionar un efecto sinérgico.

Es posible formar la estructura de poros de la capa activa además de los poros presentes en el sustrato separador controlando el tamaño de las partículas inorgánicas, el contenido de las partículas inorgánicas y el índice de mezcla entre las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante. Es también posible controlar tanto el tamaño de poro como la porosidad.

Aunque no existe una limitación concreta en el tamaño de las partículas inorgánicas, las partículas inorgánicas tienen preferentemente un tamaño de 0,001-10 µm con el fin de formar una película que tenga un espesor uniforme y proporcione una porosidad adecuada. Si el tamaño es inferior a 0,001 µm, las partículas inorgánicas tienen mala dispersabilidad ya que las propiedades físicas del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico no se pueden controlar con facilidad. Si el tamaño es superior a 10 µm, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico resultante tiene un espesor aumentando para el mismo contenido en sólidos, dando como resultado la degradación en las propiedades mecánicas. Adicionalmente, estos poros excesivamente grandes pueden aumentar la posibilidad de que se genere un cortocircuito interno durante los ciclos repetidos de carga/descarga.

No existe una limitación concreta en el contenido de las partículas inorgánicas. Sin embargo, las partículas inorgánicas están presentes en la mezcla de las partículas inorgánicas con el polímero aglutinante conformando el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico en una cantidad del 60-99% en peso, más particularmente en una cantidad de 60-95% en peso basado en el 100% en peso del peso total de la mezcla. Si el contenido en partículas inorgánicas es inferior al 60 % en peso, el polímero aglutinante está presente en una cantidad lo suficientemente grande para disminuir los volúmenes intersticiales formados entre las partículas inorgánicas y por tanto para disminuir el tamaño de poro y la porosidad, dando como resultado la degradación en la calidad de la batería. Si el contenido en partículas inorgánicas es superior al 99 % en peso, el contenido de polímero es demasiado bajo para proporcionar adhesión suficiente entre las partículas inorgánicas, dando como resultado la degradación en las propiedades mecánicas del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico finalmente formado.

En el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, otro componente presente en la capa activa formada sobre la superficie del sustrato separador de tipo poliolefina o sobre una parte de los poros del sustrato es un polímero aglutinante actualmente utilizado en la técnica. El polímero aglutinante tiene una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) entre -200°C y 200°C. Se prefieren los polímeros aglutinantes que tienen una T<sub>g</sub> baja tal como se ha descrito anteriormente ya que pueden mejorar las propiedades mecánicas tales como la flexibilidad y la elasticidad del separador finalmente formado. El polímero sirve como aglutinante que interconecta y fija de forma estable las partículas inorgánicas entre sí, entre las partículas inorgánicas y la superficie del sustrato separador, y una parte de los poros presentes en el separador, y así evitar la degradación en las propiedades mecánicas del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico finalmente formado.

Si el polímero aglutinante tiene conductividad iónica puede mejorar adicionalmente la calidad de un dispositivo electroquímico. Sin embargo, no es esencial que el polímero aglutinante tenga conductividad iónica. Por lo tanto, el polímero aglutinante tiene preferentemente una constante dieléctrica tan alta como sea posible. Puesto que el grado de disociación de una sal en un electrolito depende de la constante dieléctrica del disolvente utilizado en el electrolito, el polímero que tiene una constante dieléctrica elevada puede aumentar el grado de disociación de una sal en el electrolito utilizado en la presente invención. La constante dieléctrica del polímero aglutinante puede estar comprendida entre 1,0 y 100 (medida a la frecuencia de 1 kHz), y preferentemente es de 10 o más.

Además de las funciones anteriormente descritas, el polímero aglutinante utilizado en la presente invención se puede caracterizar además por que gelifica cuando se hincha con un electrolito líquido, y de este modo muestra un grado elevado de hinchado. De hecho, cuando el polímero aglutinante es un polímero que tiene un grado elevado de hinchado con un electrolito, el electrolito inyectado después del montaje de una batería se infiltra en el polímero y el polímero que contiene el electrolito infiltrado en el mismo tiene también conductividad de los iones del electrolito. De este modo, es posible mejorar la calidad de un dispositivo electroquímico en comparación con los electrolitos convencionales de material compuesto orgánico/inorgánico. Adicionalmente, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención tiene una humectabilidad mejorada con un electrolito para una batería, en comparación con los separadores hidrófobos convencionales de tipo poliolefina y permite el uso de un electrolito polar para batería que no se puede aplicar en baterías convencionales. Además, cuando el polímero aglutinante es un polímero que puede gelificar cuando se hincha con un electrolito, el polímero puede reaccionar con un electrolito inyectado posteriormente en la batería, y por tanto puede gelificar para formar un electrolito de material compuesto orgánico/inorgánico de tipo gel. El electrolito formado como se ha descrito

5 anteriormente se obtiene con facilidad y muestra una elevada conductividad iónica y elevado grado de hinchado con un electrolito en comparación con los electrolitos convencionales de tipo gel, contribuyendo de esta forma a la mejora en la calidad de la batería. Por lo tanto, es preferible utilizar un polímero que tenga un parámetro de solubilidad entre 15 y 45 MPa<sup>1/2</sup>, más preferentemente entre 15 y 25 MPa<sup>1/2</sup>, y entre 30 y 45 MPa<sup>1/2</sup>. Si el polímero aglutinante tiene un parámetro de solubilidad inferior a 15 MPa<sup>1/2</sup> o mayor de 45 MPa<sup>1/2</sup>, es difícil que se hinche con un electrolito líquido convencional para batería.

10 Los ejemplos no limitantes de polímero aglutinante que se puede utilizar en la presente invención incluyen poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, polifluoruro de vinilideno-co-tricloroetileno, polimetacrilato de metilo, poliacrilonitrilo, polivinilpirrolidona, poliacetato de vinilo, polietileno-co-acetato de vinilo, óxido de polietileno, acetato de celulosa, butirato acetato de celulosa, propionato acetato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetil polialcohol vinílico, cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa pululano, carboximetilcelulosa, copolímero de acrilonitrilo-estireno butadieno, poliimida o sus mezclas. Otros materiales se pueden usar solos o combinados, siempre que satisfagan las características anteriores,

15 El índice de mezclado entre las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante en la capa activa es 60:40-99:1 (% de peso base), y un índice de mezclado preferido es 80:20-99:1 (% de peso base). Si el índice de mezclado es inferior a 60:40 (% de peso base), el contenido en polímero es demasiado alto, de forma que el tamaño de poro y la porosidad se reducen debido a una disminución en los volúmenes intersticiales formados entre las partículas inorgánicas dando como resultado la degradación en la calidad de la batería. Si el índice de mezclado es superior a 99:1 (% de peso base), el contenido de polímero es demasiado bajo para proporcionar adhesión suficiente entre las  
20 partículas inorgánicas, dando como resultado la degradación en las propiedades mecánicas del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico finalmente formado.

El separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico puede comprender adicionalmente aditivos diferentes a las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante como componentes adicionales de la capa activa.

25 En el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, el sustrato revestido con la mezcla de partículas inorgánicas y polímero aglutinante, que constituyen la capa activa, es un separador de tipo poliolefina utilizado actualmente en la técnica. Los ejemplos no limitantes del separador de tipo poliolefina que se puede utilizar en la presente invención incluyen polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de peso molecular ultraelevado, polipropileno o derivados de los anteriores.

30 Aunque no existe una limitación concreta en el espesor del sustrato separador de tipo poliolefina, el sustrato tiene preferentemente un espesor entre 1 µm y 100 µm, más preferentemente entre 5 µm y 50 µm. Si el sustrato tiene un espesor inferior a 1 µm, es difícil mantener las propiedades mecánicas. Si el sustrato tiene un espesor superior a 100 µm, puede funcionar como una capa de resistencia

35 Aunque no existe una limitación concreta en el tamaño de poro y en la porosidad del sustrato separador de tipo poliolefina, el sustrato tiene preferentemente una porosidad entre 10% y 95%. El tamaño de poro (diámetro) está comprendido preferentemente de 0,1 µm a 50 µm. Cuando el tamaño de poro y la porosidad son inferiores a 0,1 µm y 10%, respectivamente, el sustrato puede funcionar como una capa de resistencia. Cuando el tamaño de poro y la porosidad son superiores a 50 µm y 95 %, respectivamente, es difícil mantener las propiedades mecánicas. Adicionalmente, el sustrato separador de tipo poliolefina se puede proporcionar en forma de fibras o una membrana.

40 Tal como se ha descrito anteriormente, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico formado por revestimiento de la mezcla de partículas inorgánicas con polímero aglutinante sobre el sustrato separador de tipo poliolefina tiene poros incluidos en el propio sustrato separador y forma estructuras porosas tanto en el sustrato como en la capa activa debido a los volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas, formados sobre el sustrato. La porosidad y el tamaño de poro del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico  
45 dependen básicamente del tamaño de las partículas inorgánicas. Por ejemplo, cuando se utilizan partículas inorgánicas que tienen un diámetro de partícula de 1 µm o menos, los poros formados de esta forma tienen un tamaño de 1 µm o menos. La estructura de poros se rellena con un electrolito líquido inyectado posteriormente y el electrolito sirve para conducir iones. Por lo tanto, el tamaño y la porosidad de los poros son factores importantes para controlar la conductividad iónica del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico.

50 No existe una limitación concreta en el espesor de la capa activa que tiene una estructura de poroso, que se forma por revestimiento de la mezcla anterior sobre el sustrato separador de poliolefina. La capa activa tiene preferentemente un espesor entre 0,01 y 100 µm. Adicionalmente, el tamaño de poro y la porosidad de la capa activa están preferentemente en un intervalo de 0,001 a 10 µm y de 5 a 95%, respectivamente. Sin embargo, el alcance de la presente invención está limitado a los intervalos anteriores.

55

5 Preferentemente, el tamaño de poro y la porosidad del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención finalmente formado son de 0,001 a 10  $\mu\text{m}$  y de 5 a 95%, respectivamente. Adicionalmente, no existe una limitación concreta en el espesor del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención finalmente formado, y el espesor se puede controlar teniendo en cuenta la calidad de la batería. El separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención tiene preferentemente un espesor de 1-100  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 1-30  $\mu\text{m}$ .

10 El separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico se puede fabricar mediante un procedimiento convencional conocido del experto en la materia. Una realización de un procedimiento para fabricar el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención incluye las etapas de: (a) disolver un polímero aglutinante en un disolvente para formar una disolución de polímero; (b) mezclar partículas inorgánicas en la disolución de polímero obtenida en la etapa (a); y (c) aplicar como revestimiento la mezcla obtenida en la etapa (b) sobre al menos una superficie de un sustrato separador de tipo poliolefina, seguido por secado.

15 A partir de ahora en el presente documento, el procedimiento para fabricar el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención se explicará detalladamente.

(1) En primer lugar, se disuelve un polímero aglutinante en un disolvente adecuado para proporcionar una disolución de polímero.

20 Es preferible que el disolvente tenga un parámetro de solubilidad similar al del polímero a utilizar, y un bajo punto de ebullición, porque dicho disolvente facilita el mezclado uniforme y la posterior eliminación del disolvente. Los ejemplos no limitantes del disolvente que se puede utilizar incluyen acetona, tetrahidrofurano, cloruro de metileno, cloroformo, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona, ciclohexano, agua o sus mezclas.

(2) A continuación, se añaden las partículas inorgánicas que se dispersan en la disolución de polímero obtenida en la etapa anterior para proporcionar una mezcla de partículas inorgánicas con el polímero aglutinante.

25 Es preferible realizar una etapa de pulverizar partículas inorgánicas tras la adición de partículas inorgánicas a la disolución de polímero aglutinante. El tiempo necesario para la pulverización es, de forma adecuada, 1-20 horas. El tamaño de partícula de las partículas pulverizadas está preferiblemente en un intervalo de 0,001 a 10  $\mu\text{m}$ . Se pueden utilizar métodos de pulverización convencionales, preferentemente un método que utiliza un molino de bolas-

30 Aunque no existe una limitación concreta en la composición de la mezcla que contiene partículas inorgánicas y polímero aglutinante, dicha composición puede contribuir a controlar el espesor, tamaño de poro y porosidad del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico finalmente formado.

35 En otras palabras, a medida que aumenta la relación en peso (I/P) entre las partículas inorgánicas (I) y el polímero (P), la porosidad del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención aumenta. Por lo tanto, el espesor del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico aumenta para el mismo contenido en sólidos (peso de las partículas inorgánicas + peso del polímero aglutinante). Adicionalmente, el tamaño de poro aumenta en proporción a la formación de poros entre las partículas inorgánicas. A medida que aumenta el tamaño (diámetro de partícula) de las partículas inorgánicas, aumenta la distancia intersticial entre las partículas inorgánicas, aumentando de esta forma el tamaño de poro.

40 (3) La mezcla de partículas inorgánicas y polímero aglutinante se aplica en forma de revestimiento al sustrato separador de tipo poliolefina, seguido por secado para proporcionar el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención.

45 Para revestir el sustrato separador de tipo poliolefina con la mezcla de partículas inorgánicas y polímero aglutinante se puede utilizar cualesquiera métodos conocidos del experto en la materia. Es posible utilizar varios procedimientos incluyendo el revestimiento por inmersión, revestimiento en matriz, revestimiento con rodillos, revestimiento de tipo *comma* o combinaciones de los mismos. Adicionalmente, cuando la mezcla de partículas inorgánicas y polímero aglutinante se aplica en forma de revestimiento al sustrato separador de tipo poliolefina, se puede revestir una cualquiera o ambas superficies del sustrato separador.

50 El separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención obtenido tal como se ha descrito anteriormente se puede utilizar como separador en un dispositivo electroquímico, preferentemente como una batería secundaria de litio. Si el polímero aglutinante utilizado en la capa activa es un polímero capaz de quedar gelificado cuando se hincha con un electrolito líquido, el polímero puede reaccionar con el electrolito inyectado después del montaje de una batería mediante el uso de un separador, y por tanto quedar

gelificado para formar un electrolito de material compuesto orgánico/inorgánico de tipo gel.

El electrolito de material compuesto orgánico/inorgánico de tipo gel de acuerdo con la presente invención se prepara con facilidad comparado con los electrolitos poliméricos de tipo gel de acuerdo con la técnica anterior y tiene un amplio espacio a rellenar con un electrolito líquido debido a su estructura microporosa, mostrando por tanto una excelente conductividad iónica y un grado elevado de hinchado con electrolito, dando como resultado una mejora en la calidad de la batería.

En el presente documento, cuando el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico se utiliza como separador en un dispositivo electroquímico, preferentemente en una batería secundaria de litio, la conducción del litio se puede llevar a cabo a través del sustrato separador y la capa activa porosa. Además de dicha mejora en la conductividad del ion litio, el dispositivo electroquímico puede mostrar una seguridad mejorada tal como se ha descrito anteriormente, cuando se produce un cortocircuito interno debido a impactos externos.

Además, La presente invención proporciona un dispositivo electroquímico que comprende: un cátodo; un ánodo; el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención que se intercala entre el cátodo y el ánodo; y un electrolito.

Dichos dispositivos electroquímicos incluyen cualquier dispositivo en el que se lleve a cabo una reacción electroquímica, y los ejemplos concretos de los mismos incluyen todos los tipos de baterías primarias, baterías secundarias, celdas de combustible, celdas solares o capacitores. En concreto, el dispositivo electroquímico es una batería secundaria de litio incluyendo una batería secundaria de litio metálico, batería secundaria de ion litio, batería secundaria de litio en polímero o batería secundaria de ion litio en polímero.

El dispositivo electroquímico se puede fabricar mediante un procedimiento convencional conocido del experto en la materia. En una realización del método para fabricar el dispositivo electroquímico, el dispositivo electroquímico se proporciona conformando un conjunto de electrodos a partir del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico intercalado entre un cátodo y un ánodo, e inyectando a continuación un electrolito en el conjunto.

El electrodo que se puede aplicar junto con el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención puede conformarse aplicando un material activo como electrodo sobre un colector de corriente de acuerdo con un método conocido del experto en la materia. En concreto, los materiales activos como cátodo pueden ser cualesquiera materiales activos como cátodo utilizados actualmente en un cátodo de un dispositivo electroquímico convencional. Los ejemplos no limitativos concretos del material activo como cátodo incluyen materiales para intercalado con litio tales como óxidos de manganeso y litio, óxidos de cobalto y litio, óxidos de níquel y litio, u óxidos compuestos de los mismos. Adicionalmente, los materiales activos como ánodo pueden ser cualesquiera materiales activos como ánodo utilizados actualmente en un ánodo de un dispositivo electroquímico convencional. Los ejemplos no limitativos concretos del material activo como ánodo incluyen materiales para intercalado con litio metálico, aleaciones de litio, carbón, coque de petróleo, carbón activo, grafito u otros materiales de carbono. Cada uno de los materiales activos como electrodo está unido al correspondiente colector de corriente para proporcionar el correspondiente electrodo. Los ejemplos no limitativos de un colector de corriente para cátodo incluyen una lámina formada de aluminio, níquel o una combinación de los mismos. Los ejemplos no limitativos de un colector de corriente para ánodo incluyen una lámina formada de cobre, oro, níquel, aleaciones de cobre o una combinación de los mismos.

El electrolito que se puede utilizar en la presente invención incluye una sal representada por la fórmula  $A^+B^-$ , donde  $A^+$  representa un catión de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste de  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  y combinaciones de los mismos, y B representa un anión seleccionado del grupo que consiste en  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $N(CF_3SO_2)_2^-$ , y sus combinaciones, estando la sal disuelta o disociada en un disolvente orgánico seleccionado del grupo constituido por carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dipropilo (DPC), dimetil sulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano, N-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de etilmetilo (EMC), gamma-butirolactona (GBL) y mezclas de los mismos.

Más en concreto, el electrolito se puede inyectar en una etapa adecuada durante el procedimiento de fabricación de un dispositivo electroquímico, de acuerdo con el procedimiento de fabricación y las propiedades deseadas de un producto final. En otras palabras, el electrolito se puede inyectar antes del ensamblado de un dispositivo electroquímico o en una etapa final durante el ensamblado de un dispositivo electroquímico.

Los procedimientos que se pueden utilizar para aplicar el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico a una batería incluyen no solo el procedimiento de bobinado convencional, también incluyen los procedimientos de laminación (apilado) y plegado de un separador y electrodo.

5 Cuando el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención se aplica a un procedimiento de laminación, existe la ventaja de que la batería se puede ensamblar con facilidad gracias a la excelente adhesión del polímero presente en el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención. En este caso, la adhesión se puede controlar dependiendo del contenido en partículas inorgánicas y el contenido y propiedades del polímero. Más en concreto, a medida que la polaridad del polímero aumenta y la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) o el punto de fusión (T<sub>m</sub>) del polímero disminuyen, es posible conseguir una mayor adhesión entre el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico y el electrodo.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

10 Se hará ahora referencia en detalle a las realizaciones preferidas de la presente invención. Se deberá entender que los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos y la presente invención no está limitada a los mismos.

### **Ejemplo de referencia. Evaluación de la conductividad iónica del sistema de material compuesto orgánico/inorgánico**

15 Los siguientes ensayos se llevaron a cabo para determinar variaciones en la conductividad iónica del sistema de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, dependiendo del índice de mezcla entre las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante.

20 Se utilizaron BaTiO<sub>3</sub> y PVdF-CTFE como las partículas inorgánicas y el polímero aglutinante, respectivamente. El índice de mezcla (% en peso de las partículas inorgánicas: % en peso de polímero aglutinante) se varió de 0:100 a 70:30 para proporcionar separadores porosos de material compuesto orgánico/inorgánico. A continuación, cada separador se hinchó con un electrolito que contiene hexafluorofosfato de litio (LiPF<sub>6</sub>) 1 M disuelto en carbonato de etileno/carbonato de propileno/ carbonato de dietilo (EC/PC/DEC= 30:20:50 % en peso). A continuación, el separador hinchado con el electrolito se midió para determinar la conductividad iónica mediante el uso del instrumento Metrohm 712. La medición se llevó a cabo a una temperatura de 25 °C.

25 Tal como se muestra en la Fig. 4, a medida que aumenta el contenido en partículas inorgánicas mejora la conductividad iónica. En concreto, cuando las partículas inorgánicas se utilizan en una cantidad superior al 50 % en peso, la conductividad iónica mejora significativamente.

30 Por lo tanto, se cree que el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención muestra una excelente conductividad iónica, en comparación con un separador convencional que comprende partículas inorgánicas y un polímero, donde el contenido en polímero es mayor que el contenido en partículas inorgánicas.

### **EJEMPLO 1-7**

#### **Ejemplo 1**

##### 1-1. Preparación de un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub>)

35 Se añadió copolímero de fluoruro de polivinilideno-clorotrifluoroetileno (PVdF-CTFE) a acetona en una cantidad de aproximadamente 5 % en peso y se disolvió en la anterior a 50°C durante aproximadamente 12 horas o más para formar una solución de polímero. A la solución de polímero obtenida como se ha descrito anteriormente, se añadió BaTiO<sub>3</sub> en polvo en una cantidad correspondiente a la relación BaTiO<sub>3</sub>/PVdF-CTFE=90/10 (relación en % en peso). A continuación, el polvo de BaTiO<sub>3</sub> se trituró y se pulverizó durante aproximadamente 12 horas o más utilizando un método de molino de bolas para formar una suspensión. El polvo de BaTiO<sub>3</sub> en la suspensión obtenida como se ha descrito anteriormente tiene un tamaño controlable de acuerdo con el tamaño (tamaño de partícula) de las perlas utilizadas en el molino de bolas y el tiempo de aplicación del molino de bolas. En este ejemplo, el polvo de BaTiO<sub>3</sub> se pulverizó hasta un tamaño de aproximadamente 400 nm para proporcionar la suspensión. A continuación, la suspensión obtenida como se ha descrito anteriormente se aplicó como revestimiento sobre un separador de polietileno (porosidad: 45%) que tiene un espesor de aproximadamente 18 μm mediante el uso de un procedimiento de revestimiento por inmersión para obtener una capa de revestimiento de aproximadamente 3 μm. Tras medición con un porosímetro, la capa activa aplicada como revestimiento sobre el separador de polietileno tiene un tamaño de poro de 0,5 μm y una porosidad del 58 %. La Fig. 1 muestra la estructura de la capa activa.

##### 1-2. Fabricación de la batería secundaria de litio

(Fabricación del cátodo)

50

5 A N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente, se añadieron 94% en peso de  $\text{LiCoO}_2$  como material de cátodo activo, 3 % en peso de negro de carbono como agente conductor y 3 % en peso de PVDF como aglutinante para formar una suspensión para un cátodo. La suspensión se aplicó como revestimiento sobre una lámina de Al con un espesor de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  como colector de cátodo, y a continuación se secó para conformar un cátodo. A continuación, el cátodo se sometió a una prensa de rodillo.

(Fabricación del ánodo)

10 A N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente, se añadieron 96% en peso de polvo de carbono como material de ánodo activo, 3 % en peso de PVDF como aglutinante y 1% en peso de negro de humo como agente conductor para formar una suspensión mixta para un cátodo. La suspensión se aplicó como revestimiento sobre una lámina de Cu con un espesor de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  como colector de ánodo, y a continuación se secó para conformar un ánodo. A continuación, el ánodo se sometió a una prensa de rodillo.

(Fabricación de la batería)

15 El cátodo y el ánodo obtenido tal como se ha descrito anteriormente se ensamblaron con el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 1-1 mediante un procedimiento de apilación y plegado para formar un conjunto de electrodo. A continuación, se inyectó una electrolito (carbonato de etileno (EC)/carbonato de etilmetilo (EMC)= 1:2 (relación de volumen) que contiene hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$  1 M)) al conjunto para proporcionar una batería secundaria de litio.

### Ejemplo 2

20 El Ejemplo 1 se repitió para proporcionar un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-HFP/ $\text{BaTiPO}_3$ ) y una batería secundaria de litio que comprende el mismo, excepto en que se utilizó PVDF-HFP en lugar de of PVDF-CTFE. Tras medición con un porosímetro, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico final tiene un espesor de 3  $\mu\text{m}$ , y mostró un tamaño de poro de 0,4  $\mu\text{m}$  y una porosidad de 56%.

### Ejemplo 3

25 El Ejemplo 1 se repitió para proporcionar un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/PMNPT) y una batería secundaria de litio que comprende el mismo, excepto en que se utilizó polvo de PMNPT en lugar de polvo de  $\text{BaTiO}_3$ . Tras medición con un porosímetro, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico tiene un espesor de 3  $\mu\text{m}$ , y mostró un tamaño de poro de 0,5  $\mu\text{m}$  y una porosidad de 57 %.

### Ejemplo 4

30 El Ejemplo 1 se repitió para proporcionar un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/ $\text{BaTiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y una batería secundaria de litio que comprende el mismo, excepto en que se utilizó el polvo mixto de  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (relación en peso= 90:10) en lugar de polvo de  $\text{BaTiO}_3$ . Tras medición con un porosímetro, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico tiene un espesor de 3  $\mu\text{m}$ , y mostró un tamaño de poro de 0,4  $\mu\text{m}$  y una porosidad de 56%.

### Ejemplo 5

35 El Ejemplo 1 se repitió para proporcionar un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico (PVDF-CTFE/ $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ) y una batería secundaria de litio que comprende el mismo, excepto en que se utilizó polvo de  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  en lugar de polvo de  $\text{BaTiO}_3$  y del polvo de  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  se pulverizó hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 500 nm para formar la suspensión. Tras medición con un porosímetro, la capa activa aplicada como revestimiento sobre el separador de polietileno tiene un tamaño de poro de 0,5  $\mu\text{m}$  y una porosidad del 58 %.

### Ejemplo 6

45 El Ejemplo 1 se repitió para proporcionar un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-HFP/ $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ) y una batería secundaria de litio que comprende el mismo, excepto en que no se utilizó ni polvo de  $\text{BaTiO}_3$  ni PVdFCTFE, y se utilizaron polvo de  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  y PVDF-HFP, y el polvo de  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  se pulverizó hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 500 nm para formar la suspensión. Tras medición con un porosímetro, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico tiene un espesor de 3  $\mu\text{m}$ , y mostró un tamaño de poro de 0,4  $\mu\text{m}$  y una porosidad de 56%.

**Ejemplo 7**

5 El Ejemplo 1 se repitió para proporcionar un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico (PVdF-CTFE/ LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>) y una batería secundaria de litio que comprende el mismo, excepto en que se utilizó el polvo mixto de LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> (relación en peso= 50:50) en lugar de polvo de BaTiO<sub>3</sub>. Tras medición con un porosímetro, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico tiene un espesor de 3 μm, y mostró un tamaño de poro de 0,44 μm y una porosidad de 57 %.

**[Ejemplos Comparativos 1-2]****Ejemplo comparativo 1**

10 El Ejemplo 1 se repitió para proporcionar una batería secundaria de litio, excepto en que se utilizó un separador de polietileno (PE).

**Ejemplo comparativo 2**

El Ejemplo 1 se repitió para proporcionar una película de material compuesto y una batería secundaria de litio que comprende el mismo, excepto en que se utilizaron PVDF-CTFE y las partículas inorgánicas (BaTiO<sub>3</sub>) en una relación en peso de 70/30.

**15 Ejemplo experimental 1 Análisis superficial del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico**

El siguiente ensayo se llevó a cabo para analizar la superficie del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención.

20 La muestra utilizada en este ensayo fue el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención (PVdF-CTFE/ BaTiO<sub>3</sub>) de acuerdo con el

Ejemplo 1, que se obtuvo mediante revestimiento de la mezcla de partículas inorgánicas y el polímero sobre un separador de polietileno.

25 Cuando se analizó mediante un microscopio de barrido electrónico (SEM), el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención mostró estructuras de poros uniformes formados en el propio sustrato separador de polietileno (véase la Fig. 2b) así como en la capa activa, a la que se han incorporado partículas inorgánicas (véase la Fig. 2a\*).

**Ejemplo experimental 2 Evaluación del acortamiento térmico del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico**

30 El siguiente experimento se llevó a cabo para comparar el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención con un separador convencional.

Los separadores porosos de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con los Ejemplos 1 a 7 se utilizaron como muestras. Como control, se utilizó un separador de PE.

35 Cada una de las muestras de ensayo se comprobó para determinar su acortamiento térmico tras almacenamiento a una temperatura elevada de 150°C durante 1 hora. Las muestras de ensayo proporcionaron diferentes resultados después de 1 h a 150 °C. El separador PE de control se acortó debido a la elevada temperatura dejando solamente la forma exterior del mismo (véase la Fig. 5a). Por el contrario, los separadores porosos de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención mostraron buenos resultados sin acortamiento térmico (véase La Fig. 5b).

**40 Ejemplo experimental 3 Evaluación de la seguridad del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico**

El siguiente ensayo se llevó a cabo para evaluar la seguridad del separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, comparado con un separador convencional.

Los separadores porosos de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con los Ejemplos 1 a 7 se utilizaron como muestras. Como control, se utilizó un separador de PE.

En general, cuando se produce un cortocircuito interno en una batería debido a factores externos o internos, el separador utilizado en la batería se rompe debido al contacto directo entre un cátodo y un ánodo, rápida emisión de calor y extensión de la región de cortocircuito, dando como resultado la degradación en la seguridad de la batería. En este ejemplo, se llevó a cabo un ensayo con un pseudocortocircuito interno para evaluar la seguridad de una batería tras un cortocircuito interno.

Una región predeterminada del separador se rompió usando un clavo de tipo aguja calentado a aproximadamente 450 °C para ocasionar un cortocircuito interno artificial. El separador de PE de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 mostró una extensión significativa de la región del separador rota por el clavo (véase la Fig. 6a). Esto indica que hay una gran posibilidad de cortocircuito interno en una batería. Por el contrario, en el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención, la extensión de la región rota del separador quedó significativamente inhibida (véase la Fig. 6b). Esto demuestra que la capa activa porosa de material compuesto orgánico/inorgánico evita un cortocircuito completo entre un cátodo y un ánodo incluso en el caso en que el separador se rompa en una batería. Además, si se produce un cortocircuito, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico inhibe la extensión de la región de cortocircuito, y por tanto contribuye a mejorar significativamente la seguridad de una batería.

#### **Ejemplo experimental 4 Evaluación de la seguridad frente a un cortocircuito interno de una batería secundaria de litio**

El siguiente ensayo se llevó a cabo para evaluar la seguridad de la batería secundaria de litio que comprende el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención contra un cortocircuito interno.

Se llevó a cabo un ensayo de impacto local mediante el uso de una batería secundaria de litio de acuerdo con el Ejemplo 1 como muestra, y la batería de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 que comprende el separador de PE convencional como control.

En el denominado ensayo de impacto local, se colocó sobre la batería una moneda con un diámetro de 1 cm, y se comprimió a velocidad constante para ocasionar un cortocircuito interno local debido al contacto directo entre un cátodo y un ánodo. A continuación, se observó si la batería explotaba o no.

Después del ensayo, en la batería de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 que utiliza el separador convencional de tipo poliolefina, el separador explotó inmediatamente debido al cortocircuito interno de la batería (véase la Fig. 8a), y mostró una rápida caída en la tensión hasta cero (0) (véase la Fig. 7).

Por el contrario, la batería de acuerdo con el Ejemplo 1 que utiliza el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico no ocasionó una explosión (véase la Fig. 8b), y mostró una caída lenta en la tensión (véase la Fig. 7). Esto indica que las partículas inorgánicas utilizadas en el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico evitan un cortocircuito interno completo en el separador incluso aunque el separador se rompa debido a impactos externos, y la piezoelectricidad de las partículas inorgánicas permite un mínimo flujo de corriente eléctrica entre el cátodo y el ánodo, y contribuye de esta forma a la seguridad de una batería debido a la lenta caída en la tensión de la batería,

Por lo tanto, de los resultados anteriores puede obtenerse que la batería secundaria de litio que comprende el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención tiene una excelente seguridad.

#### **Ejemplo experimental 5. Evaluación de la seguridad en caso de sobrecarga de la batería secundaria de litio**

El siguiente ensayo se llevó a cabo para evaluar la seguridad en caso de sobrecarga de la batería secundaria de litio que comprende el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención.

Se llevó a cabo el siguiente ensayo de sobrecarga mediante el uso de una batería secundaria de litio de acuerdo con el Ejemplo 1 como muestra, y la batería de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 que utiliza el separador de PE convencional como control.

En el ensayo de sobrecarga, se evaluó si una batería explotaba o no bajó una sobretensión y un sobrevoltaje predeterminados.

Después del ensayo, la batería de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 mostró una zona de seguridad muy pequeña tras la sobrecarga (véase la Fig. 9a), mientras que la batería de acuerdo con el Ejemplo 1 mostró una zona de seguridad significativamente amplia tras la sobrecarga (véase la Fig. 9b). Esto indica que el separador poroso de

material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención tiene excelentes propiedades térmicas.

**Ejemplo experimental 6. Evaluación de la calidad de la batería secundaria de litio**

5 El siguiente ensayo se llevó a cabo para evaluar las características de velocidad-C de la batería secundaria de litio que comprende el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención.

10 Las baterías secundarias de litio de acuerdo con los Ejemplos 1-7 se utilizaron como muestras. Como controles se utilizaron la batería que utiliza el separador de PE convencional de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 y la batería que utiliza la película de material compuesto que comprende PVdF-CTFE/BaTiO<sub>3</sub> (relación en peso=30:70 sobre la base del % en peso) como se parador de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2. Cada batería, con una capacidad de 760 mAh, se sometió a ciclado con una velocidad de descarga de 0,5C, 1C y 2C. La siguiente Tabla 3 muestra la capacidad de descarga de cada batería, viniendo expresada la capacidad sobre la base de las características de C-rate.

15 Después del ensayo, las baterías secundarias de litio que comprenden el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con los Ejemplos 1 a 7 mostraron características de velocidad-C comparables a las de la batería que utiliza un separador convencional de tipo poliolefina con una velocidad de descarga de hasta 2C. Sin embargo, la batería que comprende el separador de material compuesto con un contenido mayor en polímero de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2 mostró una caída significativa en la capacidad a medida que aumentaba la velocidad de descarga. Esto indica que la batería de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2 tiene mala calidad (véase la Tabla 1).

[Tabla 1]

Batería	Velocidad de descarga		
	0,5C	1C	2C
Ej. 1	756	744	692
Ej. 2	755	746	693
Ej. 3	753	742	690
Ej. 4	754	745	691
Ej. 5	753	742	694
Ej. 6	754	744	690
Ej. 7	756	745	692
Ej. Comp. 1	755	746	693
Ej. Comp. 2	736	688	538

Aplicabilidad industrial

25 Como se puede observar en lo anterior, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención tiene una capa activa que comprende partículas inorgánicas y un polímero aglutinante que está aplicada como revestimiento sobre un sustrato separador de tipo poliolefina que tiene poros. En la capa activa, las partículas inorgánicas están interconectadas entre sí y fijadas mediante el polímero aglutinante y los volúmenes intersticiales de poros entre las partículas inorgánicas conforman una estructura microporosa resistente al calor. Por lo tanto, el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico de acuerdo con la presente invención contribuye a mejorar la estabilidad térmica, la seguridad electroquímica y la calidad de una batería.

30

## REIVINDICACIONES

1. Un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico que comprende:
  - (a) un sustrato que es un sustrato poroso de tipo poliolefina; y
  - (b) una mezcla de partículas inorgánicas que son electroquímicamente estables en una batería y un polímero aglutinante que tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre  $-200^{\circ}\text{C}$  y  $200^{\circ}\text{C}$  en una relación en peso 60:40 a 99:1 aplicada directamente como revestimiento a una superficie del sustrato y una parte de los poros presentes en el sustrato, que forma una capa activa porosa del material compuesto orgánico/inorgánico; donde las partículas inorgánicas que son electroquímicamente estables en la capa activa están interconectadas entre sí y fijadas mediante el polímero aglutinante y permiten la formación de volúmenes intersticiales entre ellas, y los volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas electroquímicamente estables forman una estructura de poros que permite a los iones litio moverse a su través; donde, a medida que aumenta el tamaño de las partículas inorgánicas electroquímicamente estables, aumenta la distancia intersticial entre las partículas inorgánicas, aumentando de esta forma el tamaño de poro; con la condición de que el separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico no sea una película porosa que comprende un sustrato de película porosa de un material compuesto orgánico/inorgánico y una capa de revestimiento que comprende caucho de estireno butadieno formada en al menos una región seleccionada entre una superficie del sustrato y una parte de los poros del sustrato, comprendiendo el sustrato una película porosa y una capa que comprende una mezcla de partículas inorgánicas y un aglutinante polimérico recubierto sobre una superficie de la película porosa y/o una parte de los poros de la película porosa.
2. Un separador de acuerdo con la reivindicación 1, donde las partículas inorgánicas electroquímicamente estables son al menos uno de (a) partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o más; (b) partículas inorgánicas piezoeléctricas, y (c) partículas inorgánicas que tienen conductividad de ion litio.
3. Un separador de acuerdo con la reivindicación 2, donde las partículas inorgánicas electroquímicamente estables (a) tienen una constante dieléctrica de 5 o más son  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  o  $\text{SiC}$ ; las partículas inorgánicas electroquímicamente estables (b) que tienen piezoelectricidad son  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT),  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT),  $\text{Pb}(\text{Mg}_{3/4}\text{Nb}_{1/4})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) o hafnia ( $\text{HfO}_2$ ); y las partículas inorgánicas electroquímicamente estables (c) que tienen conductividad de ion litio son al menos uno de fosfato de litio ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), titanofosfato de litio ( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 1$ ), titanofosfato de aluminio y litio ( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 3$ ), vidrio de tipo ( $\text{LiAlTiP}_x\text{O}_y$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 13$ ), titanato de litio y lantano ( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), tiosulfato de litio y germanio ( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < w < 5$ ), nitruro de litio ( $\text{Li}_x\text{Ny}$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 2$ ), vidrio de tipo  $\text{SiS}_2$  ( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 4$ ) y vidrio de tipo  $\text{P}_2\text{S}_5$  ( $\text{Li}_x\text{PyS}_2$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 3$ ,  $0 < z < 7$ ).
4. Un separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el tamaño de las partículas inorgánicas electroquímicamente estables está comprendido entre  $0,001\ \mu\text{m}$  y  $10\ \mu\text{m}$ .
5. Un separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el polímero aglutinante tiene un parámetro de solubilidad entre  $15$  y  $45\ \text{MPa}^{1/2}$ ,
6. Un separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el polímero aglutinante tiene una constante dieléctrica entre  $1,0$  y  $100$  medida a la frecuencia de  $1\ \text{kHz}$ .
7. Un separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el polímero aglutinante es al menos uno de poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, polifluoruro de vinilideno-co-tricloroetileno, polimetacrilato de metilo, poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, poliimida, óxido de polietileno, acetato de celulosa, butirato acetato de celulosa, propionato acetato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetil polialcohol vinílico, cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa pululano, carboximetilcelulosa, y polialcohol vinílico.
8. Un separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sustrato de tipo poliolefina comprende al menos un componente seleccionado entre polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de peso molecular ultraelevado y polipropileno.
9. Un separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con un espesor comprendido entre  $1\ \mu\text{m}$  y  $100\ \mu\text{m}$ .
10. Un separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un tamaño de poro entre  $0,001\ \mu\text{m}$  y  $10\ \mu\text{m}$ . y una porosidad entre  $10\%$  y  $95\%$ .
11. Dispositivo electroquímico de la técnica que comprende un cátodo, un ánodo, un separador, y un electrolito, donde el separador es un separador poroso de material compuesto orgánico/inorgánico como se ha definido en

cualquier reivindicación anterior.

12. Un dispositivo electroquímico de acuerdo con la reivindicación 11, que es una batería secundaria de litio.

FIG. 1

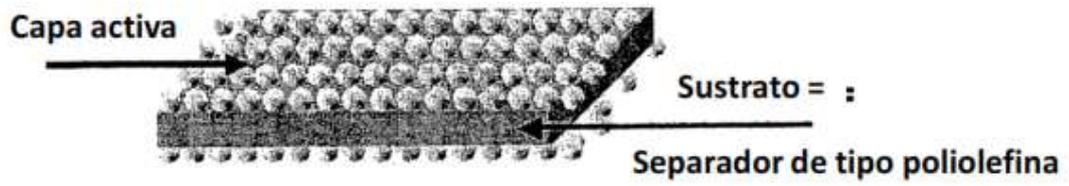


FIG. 2

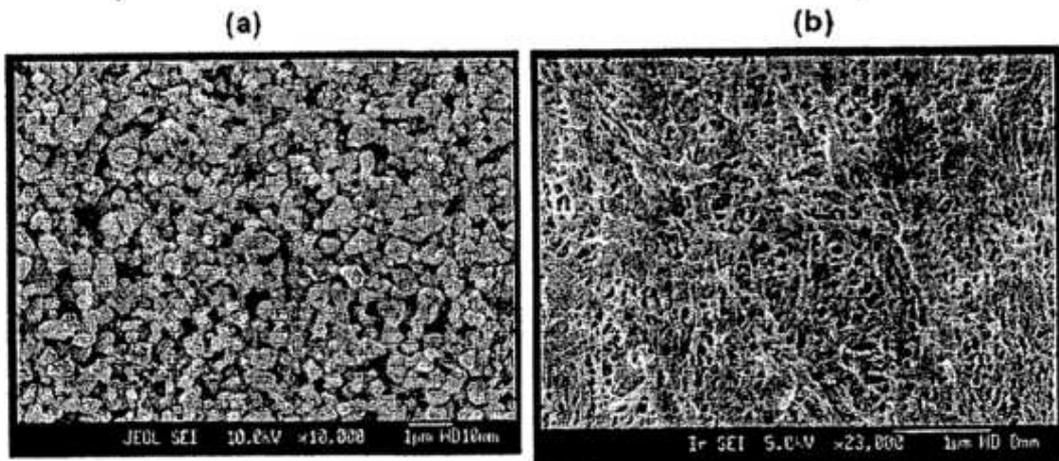


FIG. 3

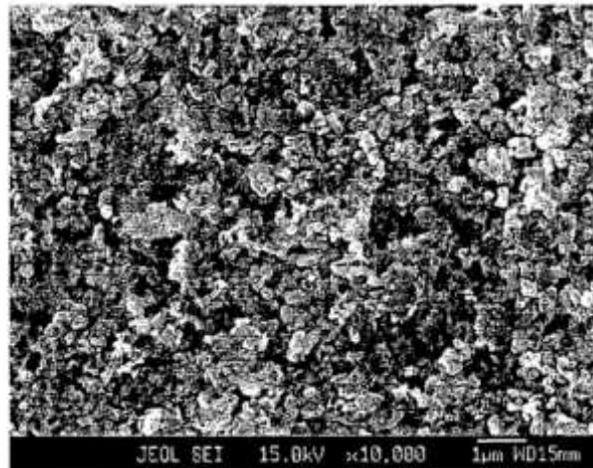


FIG. 4

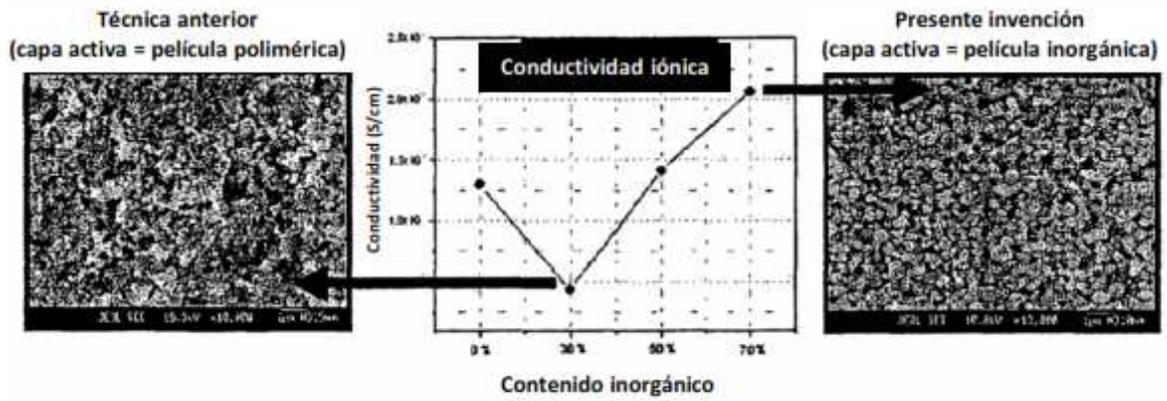


FIG. 5

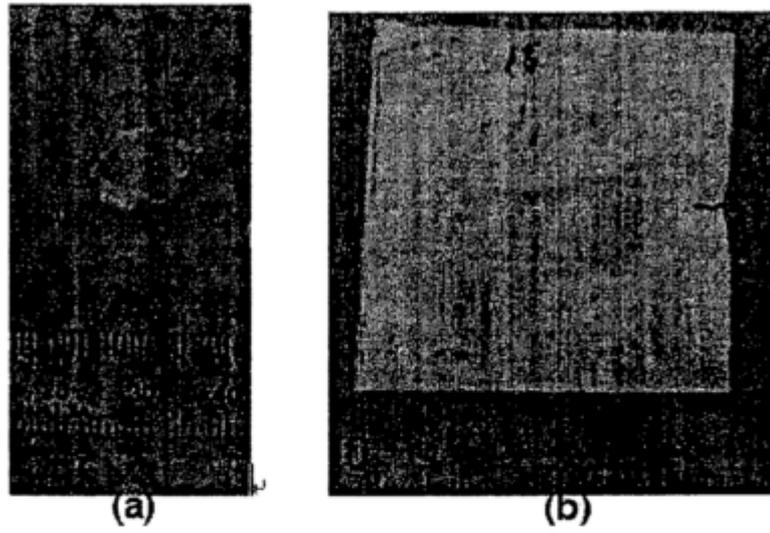


FIG. 6

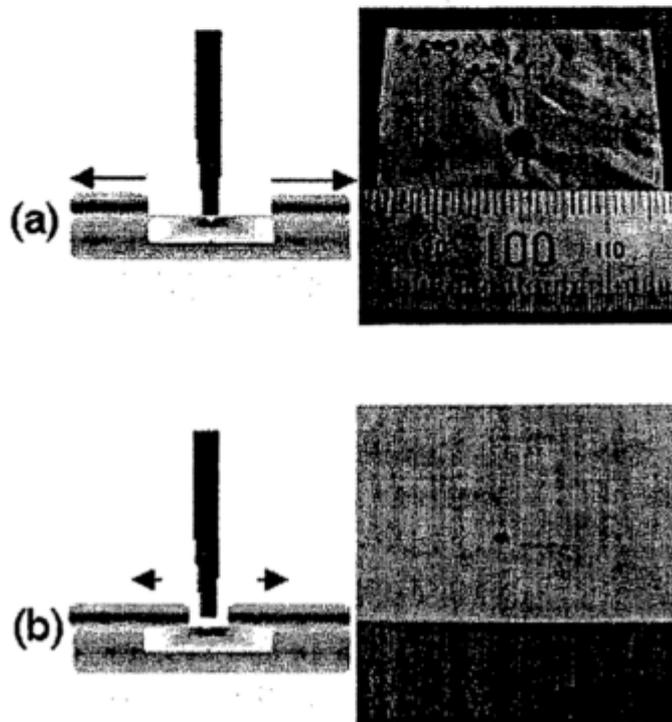


FIG. 7

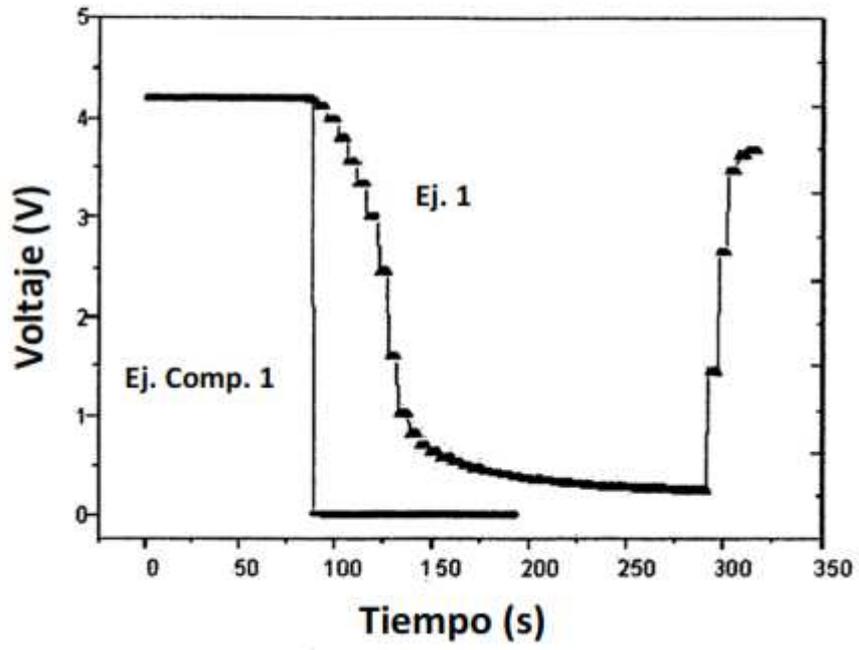


FIG. 8

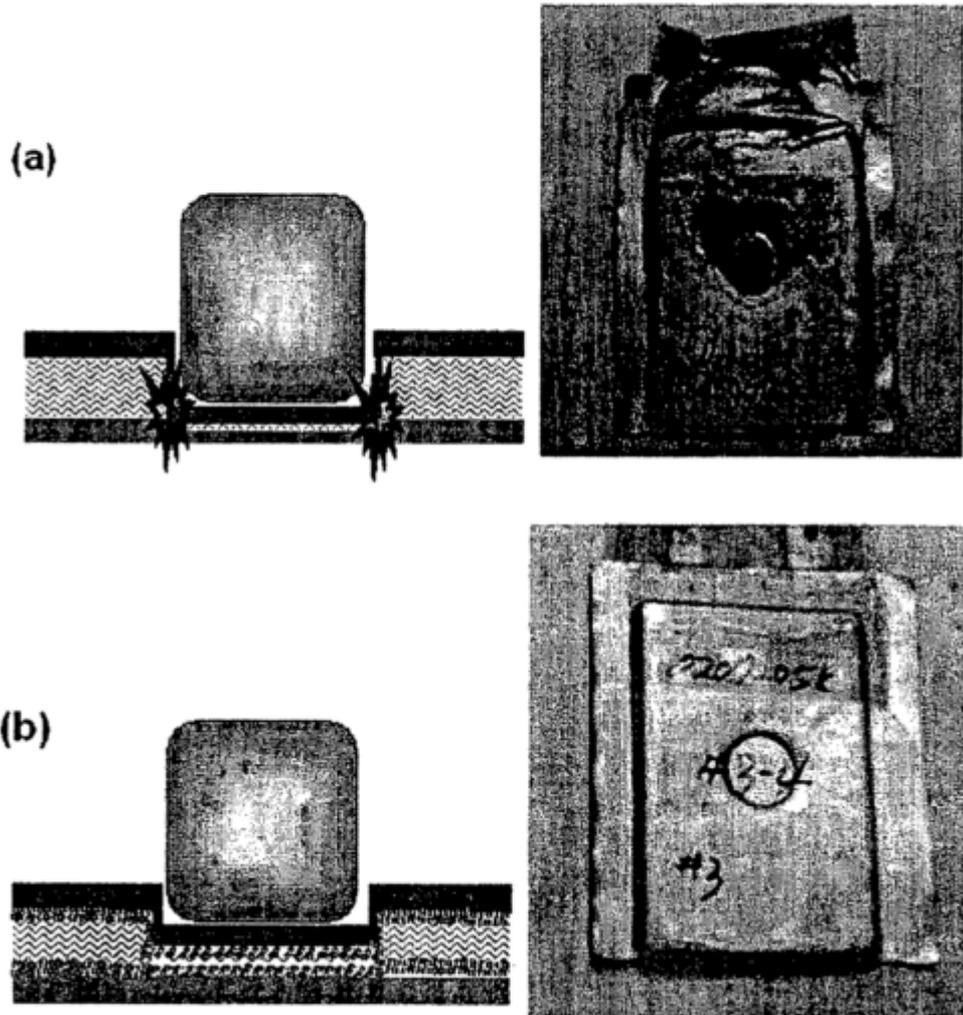


FIG. 9

