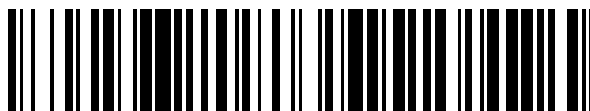


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 670**

51 Int. Cl.:

H01M 2/16	(2006.01) H01G 9/02	(2006.01)
C08L 1/02	(2006.01) H01G 11/52	(2013.01)
D21H 11/16	(2006.01)	
H01M 2/14	(2006.01)	
D21H 27/00	(2006.01)	
D21H 17/06	(2006.01)	
D21H 17/24	(2006.01)	
D21H 17/25	(2006.01)	
D21H 17/26	(2006.01)	
D21H 17/27	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2012** **E 12839513 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015** **EP 2645452**

54 Título: **Membrana microporosa y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

13.10.2011 JP 2011226270

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.06.2015

73 Titular/es:

TOKUSHU TOKAI PAPER CO., LTD. (100.0%)
4379 Mukaijima-cho
Shimada-shi, Shizuoka 427-8510, JP

72 Inventor/es:

IMAI, MASANORI y
NEMOTO, SATOSHI

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 538 670 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 y procedimiento para su preparación.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una membrana porosa y a un procedimiento para la preparación de la misma. En particular, la presente invención se refiere a una membrana porosa formada a partir de celulosa, que resulta adecuada para un separador destinado a un dispositivo electroquímico y a un procedimiento para la preparación de la misma.

En la memoria de la presente solicitud, un dispositivo electroquímico se refiere a un dispositivo electroquímico dotado de un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador. A título de ejemplos del mismo, pueden mencionarse, por ejemplo, diversos tipos de batería secundaria, tales como una batería secundaria de ión litio y una batería de polímero de litio, diversos tipos de condensadores tales como un condensador electrolítico de aluminio, un condensador de doble capa eléctrica y un condensador de ión litio, y similares.

Antecedentes de la técnica

Recientemente se ha incrementado la utilización de electricidad como fuente de energía para resolver problemas medioambientales relacionados con la reducción del CO₂, el agotamiento de los recursos de combustibles fósiles y similares. Por lo tanto, por ejemplo los vehículos eléctricos que utilizan baterías secundarias se están desarrollando activamente en la industria automovilística. Además, las baterías secundarias también se consideran en vista de la utilización eficiente de la energía natural, tal como la energía solar o la energía eólica.

En general, las baterías secundarias de ión litio se utilizan actualmente como las baterías secundarias para impulsar los vehículos eléctricos, debido de la relación entre potencia y densidad de energía. Por otra parte, diversas compañías se han centrado en el desarrollo de baterías de nueva generación en vista de la mayor densidad y salida de energía, la seguridad y similares. Las baterías de nueva generación se utilizan en campos con previsión de elevado crecimiento comercial.

Por otra parte, en baterías secundarias aparte de las baterías secundarias de ión litio, baterías primarias, condensadores y similares, se utilizan separadores formados con papel, tejidos no tejidos, películas porosas o similares. El rendimiento requerido para los separadores es, en general, la protección frente a cortocircuitos entre los electrodos positivo y negativo, la estabilidad química con respecto a las soluciones electrolíticas, una resistividad interna baja y similares. Los rendimientos requeridos anteriormente indicados son universalmente necesarios en los separadores, con independencia del tipo, aunque difieren en el grado según el dispositivo.

Los separadores de prácticamente todas las baterías secundarias de ión litio utilizan membranas porosas formadas de un compuesto orgánico polimérico, tal como polipropileno, polietileno o similar. Las membranas porosas anteriormente indicadas presentan algunas características adecuadas para las baterías secundarias de ión litio. Por ejemplo, pueden indicarse las características siguientes:

- (1) estabilidad química con respecto a las soluciones electrolíticas, sin averías fatales debidas a los separadores.
- (2) El grosor de un separador puede diseñarse libremente y por ello pueden proporcionarse separadores que responden a diversas demandas.
- (3) El diámetro de los poros puede diseñarse para ser pequeño y por ello se muestran propiedades superiores de protección del litio y prácticamente no se produce ningún cortocircuito causado por dendrita de litio.
- (4) En el caso de que se produzca la fuga térmica de las baterías secundarias de ión litio, la fuga térmica inicial puede controlarse fundiendo polipropileno o polietileno, estrechando de esta manera los poros.

Sin embargo, la investigación convencional para las baterías secundarias de ión litio no puede identificar una causa subyacente de incidencia de fuga térmica. Diversas compañías han estudiado y propuesto medios para evitar los riesgos de la fuga térmica de diversos materiales utilizados en baterías secundarias por medios empíricos, en la situación actual. Los desarrollos de materiales adecuados para los vehículos con una mayor seguridad se han considerado mediante la clarificación del principio de fuga térmica y el establecimiento de un método de evaluación común de la misma posteriormente en la presente memoria. Los problemas relacionados con la seguridad se esperan que sean resueltos.

Por otra parte, el segundo problema de las baterías secundarias para la utilización en los vehículos es el coste. Un separador es un material que constituye el 20% del coste de la batería y se requiere una reducción adicional del coste en la situación actual.

Por ejemplo, en el campo de las unidades de transporte recargables, tales como los vehículos eléctricos, y en el campo de los terminales electrónicos portátiles, tales como los teléfonos móviles, se requiere un dispositivo de almacenamiento de la energía eléctrica para ser operativo durante un periodo de tiempo prolongado, incluso con un volumen reducido. A título de ejemplo del dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica anteriormente indicado, puede hacerse mención de un condensador de doble capa eléctrica en el que un electrolito disuelto en una solución electrolítica es adsorbido por un electrodo, una energía eléctrica es almacenada en la interfaz (doble capa eléctrica) formada entre el electrolito y el electrodo.

Las funciones principales de los separadores en los condensadores de doble capa eléctrica son la protección frente a los cortocircuitos de los electrodos (separabilidad), el movimiento sin bloqueos de los iones en la solución electrolítica (resistividad interna baja) y similares. Sin embargo, las membranas porosas anteriormente indicadas presentan una densidad elevada y por este motivo la resistividad interna tiende a incrementarse. Por otra parte, es conocido que los tejidos no tejidos se utilizan como separador de un condensador, aunque existe el problema de que, al reducir el diámetro de fibra o incrementar la densidad de fibra con el fin de mantener la separabilidad, se incrementa la resistividad interna. Por este motivo resulta deseable el desarrollo de un separador con una resistividad interna reducida.

Existen dos procedimientos principales para preparar membranas porosas de polímero de polipropileno, polietileno o similar, es decir un procedimiento húmedo y un procedimiento seco. Los procedimientos de preparación anteriormente indicados presentan sus propias características. En el procedimiento húmedo, se añade un plastificador a un polímero, tal como polietileno, para formar una película. A continuación la película se estira biaxialmente, se elimina el plastificador mediante limpieza con un solvente y, de esta manera, se proporcionan poros. En este procedimiento existen las ventajas de que el tamaño de poro o el grosor de la película pueden ajustarse de manera superior y puede responderse a diversas demandas para todos los tipos individuales de batería. Por otra parte, existe el problema de que el procedimiento de preparación es complicado, por lo que se incrementa el coste. En contraste, en el procedimiento seco, se disuelve un polímero tal como poliolefina; se extruye el polímero sobre una película; la película con el polímero se somete a recocido; la película recocida se estira a una temperatura baja para formar poros en la etapa inicial y a continuación se lleva a cabo un estirado a alta temperatura para formar un producto poroso. En este procedimiento existen las ventajas de que pueden laminarse polímeros que presentan diferentes puntos de fusión y el procedimiento resulta sencillo, y por ello, el producto puede producirse a un coste razonable. Por otra parte, existe el problema de que no puede llevarse a cabo un ajuste sensible de los poros o del grosor.

También se ha propuesto un separador que utiliza tejidos no tejidos formados de fibras sintéticas, fibras inorgánicas o similares, diferente de las películas porosas de polímero. Entre los tejidos no tejidos convencionales se incluyen los tipos secos de tejido no tejido y los tipos húmedos de tejidos no tejidos, y ambos han sido utilizados también como separadores. Se cree que los tipos secos de tejidos no tejidos con los que no puede obtenerse una distribución uniforme de las fibras presentan un efecto bajo de aislamiento de los electrodos y por este motivo no pueden utilizarse para las baterías secundarios de ión litio. Por otra parte, los tipos húmedos de tejidos no tejidos presentan la característica de que la distribución de las fibras es uniforme comparado con los tipos secos de tejidos no tejidos. Además, puede ajustarse a una porosidad más alta que con películas porosas debido a las características del procedimiento de preparación y por este motivo puede producirse una lámina de impedancia reducida. Sin embargo, resulta sustancialmente difícil utilizar los tipos secos de tejidos no tejidos en baterías con electrodos negativos de grafito, los cuales se utilizan ampliamente en la actualidad en las baterías secundarias de ión litio. Lo anterior se debe a la característica de las baterías secundarias de ión litio de que producen dendrita de litio en el lado del electrodo negativo. La dendrita de litio anteriormente indicada presenta la propiedad de que se produce fácilmente una dendrita de litio sobre la superficie del electrodo negativo por la que pasan muchos iones de litio en el separador. Por este motivo en los tejidos no tejidos en los que se forma rugosidad del orden de unas cuantas docenas de μm en la lámina misma, las partes en las que se forma fácilmente la dendrita de litio son rugosas. Por lo tanto, pueden reducirse con el tiempo las propiedades protectoras de control de cortocircuitos al producirse la dendrita de litio, en comparación con uno de tipo película.

Con el fin de resolver los problemas anteriormente indicados, se define un tamaño de poro dentro de un intervalo determinado, tal como se indica en el documento de patente nº 1 (solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº H11-040130). Sin embargo, el tamaño de poro depende del diámetro de fibra. Por este motivo debe reducirse el diámetro de fibra para controlar el tamaño de poro a un nivel bajo. Con la tecnología actual resulta difícil producir fibras de tamaño nanométrico a un coste razonable. Por este motivo aunque se utilicen fibras sintéticas denominadas fibras ultrafinas, resulta sustancialmente imposible controlar el tamaño de poro a un tamaño adecuado para una batería secundaria de ión litio. Por lo tanto, no pueden mejorarse las propiedades protectoras del litio.

Además, se propone un método para producir un tejido no tejido utilizando un método de hilado electrostático, tal como se indica en el documento de patente nº 2 (patente japonesa nº 4425576). Sin embargo, el método anteriormente indicado puede no ser un método realista, considerando la eficiencia de producción y que resulta

sustancialmente difícil preparar una lámina que presente un grosor de varias docenas de micrómetros en las actuales instalaciones de producción.

Por otra parte, se proponen muchos separadores de tipo celulósico. Por ejemplo, el documento de patente nº 3 (patente japonesa nº 4201308) indica que, debido a que los grupos hidroxilo de la celulosa no son electroquímicamente estables, se lleva a cabo un tratamiento de acetilación y, de esta manera, se estabilizan los grupos hidroxilo para que resulte apta para una batería secundaria de ión litio. Sin embargo, en ensayos de algunas baterías secundarias de ión litio se han probado separadores que presentan principalmente celulosa. Por este motivo la estabilidad electroquímica de la celulosa de por sí en una batería secundaria de ión litio puede no constituir ningún problema.

El documento de patente nº 4 (patente japonesa nº 4628764) propone también un separador que utiliza nanofibras de celulosa. Las fibras de celulosa de un grosor de 1.000 nm o menos descritas en el documento de patente nº 4 sólo pueden obtenerse fiablemente según un método de utilización de celulosa bacteriana tal como se indica en el documento de patente nº 4 o similar. Sin embargo, no se ha establecido un método de obtención industrial de fibras de celulosa utilizando celulosa bacteriana y no está claro cuál sería el coste de producción. Por lo tanto, el método anteriormente indicado puede no ser un medio efectivo para producir una lámina a un coste razonable. Además, el documento de patente nº 4 también describe un medio de utilización de la celulosa natural. Al tratar la celulosa natural para que presente uniformemente un grosor de 1.000 nm o menos, se produce la fibrilación. De esta manera se incrementan las propiedades de mantenimiento del agua, se incrementa en gran medida la viscosidad como materia prima para la fabricación de papel y se manifiesta una eficiencia baja de deshidratación. Por este motivo, el método anteriormente indicado puede no ser un medio efectivo. Además, el documento de patente nº 4 también indica que la producción también puede llevarse a cabo mediante un método de moldeo, aunque el procedimiento de formación de poros es diferente del utilizado en la fabricación del papel. Sin embargo, el documento de patente nº 4 no indica claramente un medio para lo anterior o no proporciona una descripción suficiente para lo anterior.

Además, la fabricación de papel se lleva a cabo mediante la utilización de un tejido o malla de filtro en una etapa de formación de una lámina. Según este método, la cara del tejido de filtro se transfiere durante la deshidratación y por este motivo se forman irregularidades de varios micrómetros en el lado de la cara transferida. Por lo tanto, al incorporar el separador en una batería secundaria de ión litio, se produce una adhesión insuficiente entre el separador y los electrodos y puede degradarse el rendimiento de la batería. Por lo tanto, lo anterior no resulta preferible.

El documento de patente nº 5 (solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº 2010-090486) propone una lámina en la que se emulsifica un compuesto oleaginoso utilizando fibras finas de celulosa y se controla la resistencia al aire dentro de un intervalo especificado. En este método, se abren poros mediante la emulsificación del compuesto oleaginoso, aunque la emulsión se rompe al evaporar la humedad en una etapa de secado y, de esta manera, se forman no uniformemente en la lámina poros grandes, de un tamaño de 1 µm o más. En consecuencia, se degradan las propiedades de protección del litio y se producen fácilmente cortocircuitos causados por la dendrita de litio. Por este motivo el método anteriormente indicado no puede utilizarse en las baterías secundarias de ión litio.

El documento de patente nº KR 101040572 proporciona un método de preparación de un separador poroso que utiliza nanofibrillas de celulosa que es aplicable a un separador para baterías secundarias de ión litio. El documento de patente nº KR 101040572 no da a conocer la utilización de un ligante polimérico hidrófilo dentro de una membrana porosa.

Las estructuras de nanopapel de celulosa de alta resistencia del documento Henriksson, Biomacromolecules 9:1579-1585, 2008, proporciona un método para preparar nanopapel de celulosa porosa de alta resistencia mediante la utilización de nanofibrillas de madera.

El documento nº WO 2010/134868 proporciona un método para producir un papel a base de celulosa que proporciona una suspensión de celulosa modificada bien dispersada a una concentración baja, haciendo que el papel resulte adecuado para aplicaciones in vivo, tales como material de implante.

Documentos de la técnica anterior

[Documentos de patente]

- [Documento de patente nº 1] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº H11-040130.
- [Documento de patente nº 2] Patente japonesa nº 4425576
- [Documento de patente nº 3] Patente japonesa nº 4201308
- [Documento de patente nº 4] Patente japonesa nº 4628764
- [Documento de patente nº 5] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº 2010-090486

Sumario de la invención

Problemas que debe resolver la invención

5 La presente invención se llevó a cabo considerando las circunstancias anteriormente indicadas y presenta el objetivo de proporcionar una membrana porosa formada de celulosa, que muestra un rendimiento superior como separador, puede prepararse a un coste razonable, muestra propiedades de resistencia superiores y puede utilizarse convenientemente como separador para un dispositivo electroquímico.

Medios para resolver los problemas

10 Como resultados de estudios diligentes para conseguir el objetivo anteriormente indicado, los presentes inventores han descubierto que una membrana porosa formada de celulosa con propiedades físicas específicas muestra un rendimiento superior como separador para un dispositivo electroquímico, completando de esta manera la presente invención.

15 La presente invención se refiere a una membrana porosa que incluye fibras de celulosa, en la que una superficie que se ha determinado mediante tinción con rojo Congo de las fibras de celulosa redispersadas obtenida tras la redispersión de las fibras de celulosa de la membrana porosa según un método de redispersión para especímenes de papel normal según el documento nº JIS P 8120, se encuentra comprendido entre 100 y 300 m²/g y dicha membrana porosa se prepara a partir de una suspensión que contiene materia prima de fibras de celulosa, un formador de poros hidrófilo y un ligante polimérico hidrófilo en una cantidad comprendida entre 3 y 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicha materia prima de fibras de celulosa.

25 Las fibras de celulosa anteriormente indicadas preferentemente se obtienen a partir de materia prima de fibra de celulosa con una superficie determinada mediante tinción con rojo Congo comprendida entre 200 y 500 m²/g.

La membrana porosa de la presente invención preferentemente presenta una resistencia a la tracción de 50 N·m/g o superior.

30 La membrana porosa de la presente invención preferentemente presenta una porosidad comprendida entre 30% y 70%.

35 La membrana porosa de la presente invención se obtiene a partir de una suspensión que contiene la materia prima de fibras de celulosa anteriormente indicado conjuntamente con un formador de poros hidrófilo.

La solubilidad del formador de poros hidrófilo anteriormente indicado con respecto a agua preferentemente es de 10% en peso o más.

40 El formador de poros hidrófilo anteriormente indicado preferentemente es un éter de glicol.

La suspensión anteriormente indicada contiene un ligante polimérico hidrófilo en una cantidad comprendida entre 3 y 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de materia prima de fibras de celulosa anteriormente indicada.

45 La membrana porosa de la presente invención preferentemente presenta una resistividad volumétrica de 1.500 Ω·cm o inferior determinada con corriente alterna con una frecuencia de 20 kHz en la que la membrana porosa se encuentra impregnada con una solución de 1 mol/LiPF₆/carbonato de propileno.

50 Además, la presente invención se refiere además a un procedimiento para preparar la membrana porosa anteriormente indicada, que incluye las etapas de:

55 aplicar una suspensión que incluye por lo menos un formador de poros hidrófilo y materia prima de fibras de celulosa que presenta una superficie determinada mediante tinción con rojo Congo comprendida entre 200 y 500 m²/g y un ligante polimérico hidrófilo en una cantidad comprendida entre 3 y 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicha materia prima de fibras de celulosa, sobre un sustrato;

secar la suspensión anteriormente indicada para formar una lámina sobre el sustrato, y

60 separar la lámina del sustrato anteriormente indicado con el fin de obtener una membrana porosa de celulosa formada de la lámina anteriormente indicada.

El procedimiento para producir una membrana porosa de la presente invención preferentemente comprende además una etapa de limpieza de la lámina anteriormente indicada o membrana porosa con un solvente orgánico.

Efectos de la invención

La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención muestra un rendimiento superior como separador para un dispositivo electroquímico. Por lo tanto, un separador para un dispositivo electroquímico que presenta propiedades protectoras de litio elevadas que no pueden ser ejercidas por los tejidos no tejidos, papel o similares, y simultáneamente, que presenta una resistividad volumétrica reducida pueden prepararse a un coste razonable mediante la utilización de la membrana porosa anteriormente indicada formada de celulosa de la presente invención. Además, la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención presenta una resistencia a la tracción superior y presenta propiedades superiores de resistencia como separador para un dispositivo electroquímico.

Además, en el procedimiento para preparar una membrana porosa formada de celulosa de la presente invención, el tamaño de poro y la cantidad de poros de la membrana porosa formada de celulosa pueden diseñarse libremente. Por este motivo, la membrana porosa formada de celulosa adecuada para un separador para un dispositivo electroquímico que presenta elevadas propiedades protectoras de litio que no pueden ser ejercidas por tejidos no tejidos, papel o similares, y simultáneamente, puede obtenerse una baja impedancia o una baja resistividad volumétrica. Además, la membrana porosa obtenida formada de celulosa presenta propiedades de resistencia superiores y dicha membrana porosa formada de celulosa puede prepararse a un coste razonable.

Modos de poner en práctica la invención

La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención es una membrana porosa que incluye fibras celulosa, en la que una superficie determinada mediante tinción con rojo Congo de fibras de celulosa obtenidas tras redispersar las fibras de celulosa de la membrana porosa según el método de redispersión para especímenes de papel normal según el documento nº JIS P 8120, comprendidas entre 100 y 300 m²/g y dicha membrana de porosa se prepara a partir de una suspensión que contiene materia prima de fibras de celulosa, un formador de poros hidrófilo y un ligante polimérico hidrófilo en una cantidad comprendida entre 3 y 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicha materia prima de fibras de celulosa.

En la presente invención, las fibras de celulosa utilizables no se encuentran limitadas por los tipos de celulosa, tales como celulosa I, celulosa II o similares. Las fibras naturales de celulosa I representadas por algodón, linteres de algodón o pulpa de madera resultan preferibles. Las fibras de celulosa II representadas por celulosa regenerada presentan un menor grado de cristalización que las fibras de celulosa I y tienden a formar fibras cortas en el momento en que se someten a un tratamiento de fibrilación. Por lo tanto, la celulosa II no resulta preferida.

En la presente invención, las fibras de celulosa pueden someterse a microfibrilación. Un aparato para el tratamiento de microfibrilación de las fibras de celulosa no se encuentra particularmente limitado. A título de ejemplos del mismo puede hacerse mención de, por ejemplo, un homogeneizador, tal como un homogeneizador de alta presión (por ejemplo el tratamiento de dispersión a alta presión con un dispersador de Manton-Gaulin), un homogeneizador de presión de tipo Ranie, un homogeneizador de presión ultra-alta, Altimizer (marca comercial) (fabricado por Sugino Machine Co., Ltd.), un aparato de dispersión tal como un molino de perlas o un molino planetario, un coloidador de masa (un aparato de placas de grano abrasivo para la molienda en el que varias placas abrasivas dotadas de granos abrasivos con un tamaño de grano comprendido entre el nº 16 y el nº 120 se encuentran dispuestas para la molienda, fabricado por Masuko Sangyo Co., Ltd.) o similar. Además, también puede utilizarse un refinador utilizado para la fabricación de papel, tal como un refinador de doble disco o una batidora, para el tratamiento antes de llevar a cabo el tratamiento de microfibrilación. Además, también pueden utilizarse nanofibras de celulosa obtenidas mediante conformación de nanofibras utilizando un catalizador de oxidación TEMPO, aunque la cantidad de mezcla del mismo puede encontrarse limitada. En particular, en la presente invención, las fibras de celulosa preferentemente se someten a un pretratamiento de un tratamiento de microfibrilación de pasar una suspensión de pulpa previamente sometida a un tratamiento de refinado por una parte trituradora de un aparato de placas de grano abrasivo para la molienda en el que varias placas abrasivas dotadas de granos abrasivos que presentan un tamaño de grano comprendido entre el nº 16 y el nº 120 se encuentran dispuestas para la molienda, o un pretratamiento previo a un tratamiento de microfibrilación de someter una suspensión de pulpa previamente sometida a un tratamiento de refinado a un tratamiento con un homogeneizador de alta presión.

Resulta preferido en la presente invención que las fibras que presentan un diámetro de 1 µm o más se encuentren contenidas en una cantidad de 5% en peso o más, y más preferentemente de 10% en peso o más, con respecto al peso total de las fibras de celulosa utilizadas en la presente invención. En particular, en el procedimiento de preparación de la presente invención descrito a continuación, la aplicación de moldeo se lleva a cabo sobre un sustrato, y por este motivo, resulta difícil preparar y utilizar una suspensión únicamente con fibras de celulosa delgadas, con un diámetro de fibra inferior a 1 µm, las cuales pueden provocar una viscosidad extremadamente elevada de la suspensión. Además, con el fin de que sean aplicables, debe reducirse la concentración de la suspensión y, de esta manera, se incrementa el coste de secado del solvente utilizado para la misma. Por ello el coste puede resultar no razonable. Además, en el caso de que se produzcan fibras de celulosa delgadas con un diámetro de fibra reducido ejerciendo una fuerza de cizalla en las fibras de celulosa mediante un método general, la longitud de las fibras también tiende a reducirse. Por lo tanto, puede tender a reducirse la resistencia, tal como la

resistencia a la rotura, de la lámina preparada. Por este motivo, la resistencia a la rotura de la lámina preparada puede mejorarse mediante la presencia de fibras con un diámetro de 1 μm o más en una cantidad de 5% en peso o más. Como fibras diferentes de las fibras con un diámetro de 1 μm o más, también pueden utilizarse nanofibras delgadas con un diámetro de varios nanómetros con la condición de que la aplicación de moldeo pueda llevarse a cabo con la viscosidad de una concentración de suspensión de 1% en peso o más. El límite superior de la cantidad de fibras con un diámetro de 1 μm o más en las fibras de celulosa utilizadas en la presente invención no se encuentra particularmente limitada. Por ejemplo, la cantidad anteriormente indicada puede ser de 40% en peso o menos, preferentemente de 30% en peso o menos, y más preferentemente de 20% en peso o menos. En el caso de que se encuentren presentes fibras con un diámetro de 1 μm o más en una cantidad que exceda la cantidad especificada, se reduce el número de puntos de contacto entre las fibras individuales de celulosa mediante enlaces de hidrógeno. Por este motivo puede reducirse la resistencia de la lámina obtenida.

Las fibras de celulosa puede dispersarse uniformemente en agua en virtud de los grupos hidroxilo que presentan las moléculas de celulosa, y la viscosidad de la suspensión depende de la longitud de la fibra y el área superficie de las fibras de celulosa. En el caso de que las fibras de celulosa sean más delgadas, se incrementará la superficie de la celulosa y por ello se incrementa naturalmente la viscosidad de la suspensión. Además, a medida que se alargan las fibras, se incrementa la interacción entre las mismas. Se cree que ello también puede ser un factor de incremento de la viscosidad. El incremento de la viscosidad debido a las interacciones anteriormente indicadas es un factor de inhibición de la formación de una lámina a una concentración elevada. En el caso de la utilización de nanocelulosa, se utiliza generalmente un medio para reducir la concentración.

Además, las fibras de celulosa presentan la propiedad de que las fibras se unen mediante los hidrógenos durante la etapa de deshidratación en virtud de los grupos hidroxilo de los mismos. Esta propiedad no se observa en los tejidos no tejidos preparados con fibras sintéticas diferentes de la celulosa regenerada. Durante la etapa de formación de enlaces de hidrógeno anteriormente indicada, se observa resistencia. Por otra parte, el encogimiento de las fibras de celulosa durante la etapa de secado debido a interacciones entre las fibras es mayor que la de los tejidos no tejidos utilizando fibras sintéticas. En particular, a medida que el diámetro de las fibras se reduce, se reduce la rigidez de las mismas. Por este motivo se observa el notable encogimiento anteriormente indicado. Además, es conocido que en una lámina preparada utilizando fibras en las que se produce fibrilación de manera extrema, las fibras se adhieren por completo y por ello se genera transparencia. Es decir, resulta difícil controlar el diámetro de poro o producir una lámina porosa únicamente reduciendo el diámetro de la fibra (el grosor). Por este motivo, el control del encogimiento durante el secado y la inhibición de la formación de enlaces de hidrógeno entre las fibras resulta necesario en la producción de la lámina porosa. Los métodos convencionales particulares proponen que los materiales en bruto se sometan a una formación de lámina mediante un método de fabricación de papel o un método de moldeo se sequen mediante la sustitución del solvente por un solvente hidrófilo tal como acetona y, posteriormente, se sustituya el solvente hidrófilo por un solvente más hidrófobo, tal como una mezcla de solventes de tolueno y acetona. Sin embargo, los métodos anteriormente indicados presentan dos problemas. El primer problema es la operación de sustitución del solvente de agua del solvente de la dispersión con acetona. Las fibras de celulosa muestran una propiedad incrementada de mantenimiento del agua a medida que se reduce el diámetro de la fibra. Por este motivo, la sustitución del agua por el solvente es una operación extremadamente lenta y es un factor de reducción de la productividad en vista de la producción práctica. Además, el diámetro de poro depende del diámetro de las fibras y por este motivo el diámetro de poro se controla consistentemente a partir del grosor de las fibras. Por lo tanto, en el caso de que no se utilicen fibras uniformes, no puede obtenerse el diámetro de poro deseable. La etapa de tratamiento de las fibras de celulosa también supone un coste y requiere tiempo.

La longitud y diámetro de fibra de las fibras de celulosa utilizadas al preparar papel común pueden medirse utilizando un analizador de pulpa. No resulta fácil evaluar las propiedades físicas de las fibras de celulosa microfibriladas mismas. Por ejemplo, en la materia prima de fibras en el que se microfibrila el diámetro de las fibras a aproximadamente unos cuantos nanómetros, la longitud y el diámetro de las fibras excede los límites de detección y por ello no puede llevarse a cabo la medición de los mismos. En muchos casos, la evaluación de los mismos se lleva a cabo mediante observación visual utilizando un microscopio electrónico. La evaluación anteriormente indicada se lleva a cabo de una manera subjetiva por un observador. Por este motivo existen problemas en que la medición no presenta objetividad y resulta difícil evaluar una correlación con otras propiedades físicas.

Por lo tanto, como método para evaluar objetivamente las propiedades físicas de la celulosa microfibrilada, se informa de un método para evaluar una superficie de celulosa microfibrilada mediante la medición del nivel máximo de adsorción de una molécula de la que se conoce el tamaño molecular. Por ejemplo, en Hiroshi Ougiya et al., Relationship between the physical properties and surface area of cellulose derived from adsorbates of various molecular sizes, Biosci. Biotechnol. Biochem. 62(10):1880-1884, 1998, se informa de que la superficie de una materia prima de celulosa, tal como celulosa bacteriana, celulosa microfibrilada (CMF) o similar, se mide mediante la medición del nivel de adsorción del rojo Congo o de diversos enzimas, y que existe una correlación entre los valores de la superficie anteriormente indicados y propiedades físicas tales como la viscosidad en el momento de dispersar las fibras, el rendimiento de material de carga, y similares. En la presente invención, según el método descrito en Hiroshi Ougiya et al., Relationship between the physical properties and surface area of cellulose derived from adsorbates of various molecular sizes, Biosci. Biotechnol. Biochem. 62(10):1880-1884, 1998, las fibras de celulosa se tiñen con rojo Congo y la superficie de celulosa anteriormente indicada se determina utilizando la cantidad de rojo

Congo adsorbida a las fibras de celulosa anteriormente indicadas (en la memoria de la presente solicitud, esto se denomina "tinción de rojo Congo").

La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención presenta una superficie determinada mediante tinción de rojo Congo de las fibras de celulosa obtenida tras redispersar las fibras de celulosa de la membrana porosa siguiendo el método de redispersión para especímenes de papel normal según el documento nº JIS P 8120, comprendida entre 100 y 300 m²/g, preferentemente comprendida entre 120 y 280 m²/g y más preferentemente comprendida entre 150 y 250 m²/g.

Al redispersar fibras de celulosa, la limpieza preferentemente se lleva a cabo apropiadamente dentro de un intervalo que no altere las fibras de celulosa con el fin de eliminar aditivos tales como un ligante y similares contenidos en la lámina. El método de limpieza no se encuentra particularmente limitado. Por ejemplo, puede utilizarse un método en el que se lleva a cabo la filtración con un papel de filtro, un filtro de vidrio, un filtro de membrana o similar, o un método en el que se utiliza un separador centrífugo. Además, puede utilizarse un solvente orgánico, tal como alcohol, diferente de agua, según los tipos de aditivo.

Además, las fibras de celulosa que constituyen la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención preferentemente se obtienen de, a modo de materia prima, fibras de celulosa que presentan un área superficial determinada mediante tinción de rojo Congo que se encuentra comprendida entre 200 y 500 m²/g, preferentemente entre 230 y 470 m²/g, y más preferentemente entre 250 y 450 m²/g.

La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención puede presentar propiedades de resistencia superiores. Más particularmente, la resistencia a la tracción de la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención puede ser de 50 N·m/g o superior. La resistencia a la tracción puede medirse de acuerdo con JIS C2151. La resistencia a la tracción preferentemente es de 55 N·m/g o superior, y más preferentemente de 60 N·m/g o superior. La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención muestra una elevada resistencia a la tracción y una capacidad de operación superior, ya que la superficie de las fibras de celulosa redispersadas medidas mediante tinción de rojo Congo tras redispersar las fibras de celulosa según el método de redispersión para especímenes de papel normal según JIS P 8120 se encuentra comprendida entre 100 y 300 m²/g.

Además, la resistencia a la rotura de la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención puede ser de 0,45 kN/m o superior. La resistencia a la rotura puede medirse utilizando un método de rasgado de Trouser según JIS K7128-1. La resistencia a la rotura preferentemente es de 0,5 kN/m o superior, más preferentemente de 0,55 kN/g o superior, y todavía más preferentemente de 0,6 kN/m o superior. En las membranas convencionales de celulosa para un separador de un dispositivo electroquímico, resulta difícil presentar tanto una resistencia a la tracción superior como una resistencia a la rotura superior. Por otra parte, en la presente invención pueden observarse una resistencia a la tracción superior y una resistencia a la rotura superior, ya que la superficie de las fibras de celulosa redispersadas medidas mediante tinción de rojo Congo tras la redispersión de las fibras de celulosa de acuerdo con el método de redispersión para especímenes de papel normal según JIS P 8120 se encuentra comprendida entre 100 y 300 m²/g.

El diámetro de poro de la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención preferentemente presenta el valor máximo de diámetro de poro medido mediante el método de penetración de mercurio, que es de 1,5 µm o menos. El tamaño de partícula del material activo del electrodo utilizado en un dispositivo electroquímico tal como una batería de ión litio es variable. Por este motivo, el diámetro de poro no siempre debe ser pequeño. Según un criterio aproximado, con un diámetro de poro de 1/4 del tamaño de partícula del material activo del electrodo utilizado en una batería, no puede producirse un cortocircuito. Por otra parte, en el caso de la utilización de un dispositivo electroquímico que utilice materiales activos con un tamaño de partícula pequeña, el valor máximo debe reducirse a menos de 1,5 µm en algunos casos. Al medir la distribución de tamaños de partícula de la lámina preparada en la presente invención mediante el método de penetración de mercurio, también puede identificarse un pico en 1,5 µm o más. Este valor está provocado por irregularidades de la superficie de la lámina y no indica el diámetro de poro de la membrana porosa formada a partir de celulosa.

En la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención, la resistencia al aire por cada 10 µm de grosor de película preferentemente se encuentra comprendido entre 20 y 600 segundos (/100 cm³), más preferentemente se encuentra comprendido entre 20 y 450 segundos, y más preferentemente se encuentra comprendido entre 30 y 250 segundos. La resistencia al aire anteriormente indicada puede medirse según JIS P8117. En el caso de que la resistencia al aire anteriormente indicada sea inferior a 20 segundos, se reducen las propiedades protectoras del litio y el riesgo de incidencia de cortocircuito debido a dendrita de litio puede incrementarse en el uso en baterías secundarias de ión litio. Por lo tanto, lo anterior no resulta preferible desde un punto de vista de la seguridad. Por otra parte, en el caso de que la resistencia al aire anteriormente indicada exceda de 600 segundos, la resistividad volumétrica se incrementa particularmente y las propiedades de salida del dispositivo electroquímico pueden degradarse. Por lo tanto, ello no resulta preferible.

La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención presenta una resistividad volumétrica de 1.500 Ω·cm o menos, determinada con corriente alterna con una frecuencia de 20 kHz en la que la membrana porosa

formada de celulosa se impregna con una solución 1 mol/l de LiPF_6 disuelta en carbonato de propileno. La resistividad volumétrica se correlaciona con la resistencia al aire y porosidad anteriormente indicadas. Básicamente, a medida que la resistencia al aire se reduce y se incrementa la porosidad, la resistividad volumétrica tiende a reducirse. El tamaño de poro de una membrana porosa y la distribución de poros en la membrana también presentan efectos sobre la resistividad volumétrica. Por este motivo una membrana porosa formada de celulosa con una resistencia al aire reducida y una porosidad incrementada no siempre muestra una resistividad volumétrica baja. En la presente memoria se utiliza una corriente alterna con una frecuencia de 20 kHz con el fin de extraer un elemento electroquímico, tal como una reacción en la interfaz del electrodo, del valor medido de resistividad volumétrica. De esta manera, únicamente el total de la resistencia del aparato de medición y la conducción iónica de la membrana porosa formada de celulosa contribuyen al valor de la medición. Por lo tanto, el valor medido anteriormente indicada puede reflejar la distribución de los poros y el diámetro de los poros de la membrana porosa formada de celulosa. En particular, la resistividad volumétrica anteriormente indicada preferentemente es de 1.500 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos, y más preferentemente de 1.000 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos. En el caso de que la resistividad volumétrica exceda de 1.500 $\Omega\cdot\text{cm}$, pueden degradarse las características del ciclo. En el caso de que la resistividad volumétrica sea de 1.500 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos, se muestran buenas características del ciclo. Por ello, dicha resistividad volumétrica puede resultar adecuada para la utilización como separador para un dispositivo electroquímico.

La medición de la resistividad volumétrica con la corriente alterna de 20 kHz en la presente invención puede llevarse a cabo siguiendo los procedimientos siguientes: en primer lugar, una membrana porosa formada de celulosa perforada con un tamaño de 20 mm de diámetro se seca durante 24 horas o más a 150°C. A continuación, cinco membranas porosas secas formadas de celulosa se apilan en un soporte para muestras sólidas de modelo SH2-Z (fabricado por Toyo Corporation) y después se impregnan suficientemente con una solución electrolítica de LiPF_6 /carbonato de propileno a una concentración de 1 mol/l. Además, preferentemente tras expulsar el aire que queda entre las membranas porosas formadas de celulosa bajo presión reducida que se reduce hasta 0,8 MPa, las membranas porosas formadas de celulosa se soportan entre dos electrodos de oro de dos caras y se mide la impedancia (Ω) de corriente alterna mediante un analizador de respuesta de frecuencia VSP (fabricado por Bio-Logic) en el que se combina un potencióstato/galvanostato bajo las condiciones de frecuencia de barrido comprendida entre 100 mHz y 1 MHz y una amplitud de 10 mV. Se obtiene una resistividad por unidad de volumen (resistividad en volumen) a partir del valor anteriormente indicado y el grosor medido de la membrana porosa formada de celulosa. Resulta preferible que sólo el componente resistencia, que presenta el aparato de medición, pueda medirse o cancelarse de manera que no se refleje en los resultados de medición.

La porosidad de la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención preferentemente se encuentra comprendida entre 30% y 70%. La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención mantiene la porosidad en el intervalo de entre 30% y 70% y, de esta manera, la membrana porosa formada de celulosa puede aplicarse bien a un dispositivo electroquímico. Aunque la porosidad sea inferior a 30%, puede funcionar el dispositivo electroquímico con la membrana porosa formada de celulosa, aunque la salida se reduce debido a un elevado valor de la resistencia. Por lo tanto, no puede conseguirse un rendimiento suficiente del dispositivo electroquímico. Por otra parte, en el caso de que la porosidad exceda el 70%, se incrementa la moda de diámetro de la distribución de poros y se reduce la resistencia causada por la membrana porosa formada de celulosa. Por este motivo, se mejoran los rendimientos de salida del dispositivo electroquímico y las características de ciclo. Sin embargo, para la utilización en baterías secundarias de ión litio, se reducen las propiedades de protección de litio y puede incrementarse el riesgo de incidencia de cortocircuito debido a dendrita de litio. Por lo tanto, ello no resulta preferido desde el punto de vista de la seguridad.

La porosidad en la presente invención puede calcularse a partir del peso del solvente absorbido en la membrana porosa formada de celulosa después de impregnar la membrana porosa formada de celulosa con el solvente con el que las fibras de celulosa no se hinchan. Más particularmente, una muestra preparada cortando un separador en un tamaño de 50 mm x 50 mm se humecta durante un día bajo una atmósfera de 23°C y 50% de humedad relativa y posteriormente se mide el grosor de la muestra. Además, también se pesa la muestra utilizando una balanza que define un número de 4 o 5 dígitos. Tras pesar la muestra, ésta se impregna con un solvente durante un minuto. A continuación, se elimina el solvente excedente presente sobre la superficie de la muestra con papel absorbente y se pesa nuevamente la muestra. El valor obtenido al restar el peso de la muestra antes de la impregnación con solvente del peso de la muestra después de la impregnación con el solvente, se divide por la densidad del solvente. De esta manera puede obtenerse un volumen de solvente. El valor obtenido de volumen se divide por el volumen total calculado a partir del grosor y después se multiplica por 100 (%). El valor obtenido define la porosidad. Por lo tanto, la porosidad en este caso puede obtenerse con la ecuación siguiente:

$$\text{Porosidad (\%)} = 100 \times ((\text{peso de lámina tras la impregnación con solvente}) - (\text{peso de lámina antes de la impregnación con solvente})) / ((\text{densidad del solvente utilizado para la impregnación}) \times 5 \times 5 \times (\text{grosor}) (\text{cm}))$$

Un solvente que puede utilizarse para medir la porosidad en la presente invención es un solvente con el que no se hincha la celulosa. Por este motivo preferentemente se utiliza un solvente orgánico de baja polaridad. Además, el solvente debe seleccionarse de entre los solventes que no se evaporan durante el corto periodo de tiempo utilizado para la medición. A título de ejemplos de solventes particularmente preferidos, puede mencionarse el propilenglicol,

utilizado habitualmente en soluciones electrolíticas, o un solvente a base de petróleo con un punto de ebullición elevado, tal como queroseno y similares.

La rugosidad superficial R_a de tanto la cara frontal como trasera de la membrana porosa formada de celulosa para un dispositivo electroquímico preparada según la presente invención preferentemente es de 1,5 o menos. Es conocido que la rugosidad superficial afecta a la impedancia de corriente alterna como resistencia de contacto del separador y el electrodo positivo en el momento de preparar el dispositivo electroquímico. La resistencia de contacto anteriormente indicada puede calcularse a partir de la diferencia entre el valor de impedancia de corriente alterna a una frecuencia de 0,1 Hz y un valor de impedancia de corriente alterna a una frecuencia de 20.000 Hz, ambas medidas utilizando un dispositivo electroquímico tal como una celda laminada o una batería de tipo moneda. A medida que se incrementa el valor de la rugosidad superficial R_a , se incrementa la diferencia entre el valor de la impedancia de corriente alterna a 0,1 Hz y el valor de la impedancia de corriente alterna a 20.000 Hz. El valor de la impedancia de corriente alterna es inversamente proporcional a un área enfrentada según la ley de Ohm. Al incrementarse el área enfrentada, el valor medido mismo se reduce. Por este motivo, el valor medido tiende a resultar afectado por los errores de medición, y los componentes de la resistencia del electrodo positivo y del electrodo negativo también se encuentran incluidos en el valor de impedancia de corriente alterna, al igual que la frecuencia. Por lo tanto, los valores no pueden asignarse únicamente a partir de la diferencia del separador. En el caso de que se utilice una batería con los mismos electrodos, la misma solución electrolítica y el mismo tamaño, pueden observarse diferencias afectadas por las propiedades superficiales de los separadores. Por ejemplo, el valor de impedancia de corriente alterna con un valor de R_a de 1,5 es de aproximadamente 1 Ω en el caso de una celda laminada con un área enfrentada de 15 cm² preparada mediante la utilización de materias primas utilizadas en una batería secundaria de ión litio común, por ejemplo un electrodo positivo a base de CoLiO₂, un electrodo negativo a base de grafito y una solución electrolítica de LiPF₆. Debido a que preferentemente la resistencia de contacto de una batería es reducida, resultan preferibles las condiciones en las que R_a es tan pequeña como resulte posible. Al preparar una batería y medir la impedancia de corriente alterna, resulta preferido que la impedancia se mida tras 3 a 5 ciclos de carga y descarga a tasas bajas y posteriormente se lleve a cabo la carga hasta un voltaje eléctrico especificado.

La rugosidad superficial R_a varía según los efectos del tamaño de las materias primas, las condiciones de dispersión de las fibras y las propiedades superficiales de los sustratos. En particular, la rugosidad superficial R_a resulta más notablemente afectada por la cara de transferencia de sustrato del separador que por el tamaño de las materias primas o por las condiciones de dispersión de las fibras. Por este motivo la cara anteriormente indicada puede utilizarse convenientemente como el lado de electrodo positivo. En el caso de que se utilice un filtro de tejido o de malla de alambre en un método de fabricación de papel, la malla de alambre no resulta apropiada ya que la cara de transferencia del filtro de tejido presenta la apariencia que tiene y el valor de R_a no puede controlarse a un valor pequeño.

La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención puede obtenerse con una suspensión que contiene las fibras de celulosa de materia prima anteriormente indicadas. La suspensión anteriormente indicada presenta una viscosidad que preferentemente es inferior a 3.000 cps, más preferentemente de 2.500 cps o menos y todavía más preferentemente de 2.000 cps o menos, en el caso de la medición utilizando un viscosímetro de Brookfield (número de revoluciones=60 rpm) a 25°C.

La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención puede obtenerse preferentemente siguiendo un procedimiento de preparación de una membrana porosa que por lo menos incluye las etapa de:

aplicar una suspensión que incluye por lo menos un formador de poros hidrófilo y fibras de celulosa de materia prima que presentan una superficie determinada mediante tinción de rojo Congo comprendida entre 200 y 500 m²/g un ligante polimérico hidrófilo en una cantidad comprendida entre 3 y 80 partes en peso por cada 100 partes en peso de dichas fibras de celulosa de materia prima, sobre un sustrato;

secar la suspensión anteriormente indicada para formar una lámina sobre el sustrato, y

separar la lámina del sustrato anteriormente indicado para obtener una membrana porosa de celulosa formada a partir de la lámina anteriormente indicada.

En el procedimiento de preparación de la presente invención, como medios para preparar una lámina formada de fibras de celulosa porosa, se aplica sobre un sustrato una suspensión que incluye un formador de poros hidrófilo, seguido de secado. De esta manera, puede mejorarse en gran medida la eficiencia de producción. Además, en la presente invención, se ajusta la solubilidad del formador de poros hidrófilo con respecto al agua y, de esta manera, puede controlarse el tamaño de poro de la lámina. Además, en la presente invención se ajusta la cantidad de mezcla del formador de poros hidrófilo y, de esta manera, puede controlarse libremente la porosidad. Por ejemplo, en la presente invención, el formador de poros hidrófilo puede utilizarse en una cantidad preferentemente comprendida entre 50 y 600 partes en peso, más preferentemente comprendida entre 80 y 400 partes en peso, y todavía más preferentemente comprendida entre 100 y 300 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso (masa) de fibras de celulosa.

El formador de poros hidrófilo utilizado en la presente invención no se encuentra particularmente limitado con la condición de que sea una sustancia hidrófila que pueda formar poros en la lámina formada de fibras de celulosa. El punto de ebullición del formador de poros hidrófilo preferentemente es de 180°C o superior. Es conocido que los enlaces de hidrógeno entre las fibras se forman cuando la humedad de la lámina es de entre 10% y 20% en peso durante el secado. En el momento de formación de los enlaces de hidrógeno anteriormente indicados, se encuentra presente el formador de poros en la lámina y se inhibe la formación de enlaces de hidrógeno entre las fibras. De esta manera, puede producirse una lámina porosa. En el caso de que se utilice un formador de poros con un punto de ebullición inferior a 180°C, se evapora el formador de poros durante la etapa de secado aunque la cantidad de mezcla del mismo se incrementa y puede no resultar posible una formación suficiente de lámina porosa. Por este motivo resulta preferible un formador de poros con un punto de ebullición de 180°C o superior. El formador de poros preferentemente presenta un punto de ebullición de 200°C o superior. Un alcohol primario o similar con un peso molecular que es inferior al del hexanol es un material que presenta tanto solubilidad en agua como propiedades hidrofóbicas. Este tipo de materia se evapora fácilmente en comparación con el agua durante la etapa de secado y por este motivo no puede inhibirse suficientemente la formación de enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, no puede utilizarse en la presente invención. Bajo la condición de utilizar un método de secado bajo condiciones específicas diferentes de las condiciones de secado habituales, dicho secado con el aire lleno de vapor del formador de poros, o utilizando un secado multietapa con un solvente que presenta una presión de vapor más baja que la del agua, el formador de poros no debe presentar necesariamente un punto de ebullición de 180°C o superior.

El formador de poros hidrófilo utilizado en la presente invención presenta una solubilidad con respecto al agua que preferentemente es 20% en peso o más, y más preferentemente de 30% en peso o más. En el caso de que se utilice un formador de poros que presente una solubilidad con respecto al agua inferior al 20% en peso, la cantidad de mezcla del formador de poros se encontrará limitada. Por este motivo puede resultar difícil controlar la porosidad deseable únicamente con la cantidad de mezcla del formador de poros. Además, a medida que transcurre el secado, se reduce la cantidad del solvente y, de esta manera, el formador de poros que no puede disolverse, se separa. Por ello puede resultar difícil formar uniformemente los poros en la dirección de la cara y en la dirección del grosor de la lámina. El formador de poros hidrófobo anteriormente indicado puede emulsificarse con un emulsificador o similar y, de esta manera, pueden formarse poros uniformemente en cierta medida. Sin embargo, resulta difícil controlar el diámetro de los poros. Por otra parte, en el caso de que se utilice un formador de poros que presente una solubilidad con respecto al agua de 20% en peso o superior, el formador de poros puede dispersarse uniformemente en la suspensión y se muestra una solubilidad elevada con respecto al agua y no se produce la separación durante la etapa de secado. Por este motivo mediante la inhibición uniforme de la formación de enlaces de hidrógeno en la etapa de secado pueden producirse poros de manera uniforme.

El formador de poros hidrófilo utilizado en la presente invención presenta una presión de vapor a 25°C que es preferentemente inferior a 0,1 kPa, más preferentemente inferior a 0,09 kPa y todavía más preferentemente inferior a 0,08 kPa. Un formador de poros hidrófilo que presente una presión de vapor de 0,1 kPa o superior presenta una volatilidad incrementada. Por este motivo un formador de poros hidrófilo de este tipo presenta una tendencia elevada a vaporizarse antes de que el formador de poros contribuya a la formación de poros en la membrana de celulosa. En consecuencia, puede resultar difícil obtener una membrana de celulosa porosa.

El formador de poros hidrófobo utilizado en la presente invención presenta un coeficiente de partición agua-octanol (Log Pow) preferentemente comprendido entre -1,2 y 0,8, más preferentemente comprendido entre -1,1 y 0,8, y todavía más preferentemente comprendido entre -0,7 y 0,4. A modo del octanol anteriormente indicado resulta preferible el n-octanol. En el caso de que se utilice un formador de poros hidrófilo que presente el coeficiente de partición anteriormente indicado inferior a -1,2, puede incrementarse el valor de impedancia de la membrana porosa obtenida formada de celulosa.

A título de ejemplos de formadores de poro hidrófilos que pueden utilizarse en la presente invención pueden mencionarse, por ejemplo, un alcohol superior, tal como 1,5-pentanodiol, 1-metilamino-2,3-propanodiol, o similares; una lactona, tal como ϵ -caprolactona, α -acetil- γ -butirolactona, o similar; un glicol, tal como dietilenglicol, 1,3-butilenglicol, propilenglicol, o similar; y un éter de glicol, tal como dimetil-éter de trietilenglicol, dimetil-éter de tripropilenglicol, monobutil-éter de dietilenglicol, monometil-éter de trietilenglicol, butil-metil-éter de trietilenglicol, dimetil-éter de tetraetilenglicol, acetato de monoetil-éter dietilenglicol, monoetil-éter de dietilenglicol, monobutil-éter de trietilenglicol, monobutil-éter de tetraetilenglicol, monometil-éter de dipropilenglicol, monometil-éter de dietilenglicol, monoisopropil-éter de dietilenglicol, monoisobutil-éter de dietilenglicol, monometil-éter de tripropilenglicol, metil-etil-éter de dietilenglicol, dietil-éter de dietilenglicol o similares, así como glicerol, carbonato de propileno, N-metilpirrolidona, o similares. Los ejemplos de los mismos no se encuentran limitados a los indicados. Entre ellos, los éteres de glicol presentan una presión de vapor baja y son los más preferidos en el procedimiento de preparación de la presente invención.

La suspensión utilizada en la presente invención contiene, además de las fibras de celulosa en bruto y el formador de poros hidrófilo, un ligando polimérico hidrófilo como adhesivo para unir las fibras en una cantidad comprendida entre 3 y 80 partes en peso, y preferentemente comprendida entre 5 y 50 partes en peso con respecto a cada 100 partes en peso de las fibras de celulosa anteriormente indicadas. El ligante polimérico hidrófilo puede mostrar una

función de mejora de las propiedades de dispersión de la celulosa, además de la función de adhesivo. Con el fin de obtener una distribución de poros uniforme, resulta necesario dispersar uniformemente las fibras en la suspensión. El ligante polimérico hidrófilo se fija a la superficie de las fibras de celulosa para que presente una función como coloide protector. Por este motivo se mejoran las propiedades de dispersión. En el caso de que la cantidad de mezcla del ligante sea inferior a 3 partes en peso, puede resultar degradada la resistencia de la lámina obtenida y pueden resultar alteradas las propiedades de dispersión de las fibras de celulosa. Por este motivo resulta difícil obtener poros uniformes. Por otra parte, en el caso de que la cantidad exceda las 80 partes en peso, el ligante rellena los poros y la resistividad volumétrica de la membrana porosa formada de celulosa se incrementa. Por lo tanto, no resultan preferidos.

A modo del ligante polimérico hidrófilo anteriormente indicado, puede utilizarse un derivado de celulosa, tal como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxialquilcelulosa o similar; un derivado de un polisacárido, tal como almidón de fosfato, almidón cationado, almidón de maíz o similar, o un ligante, tal como emulsión de copolímero de estireno-butadieno, fluoruro de polivinilideno o similar, conocido como ligante para electrodos.

El sustrato utilizado en la presente invención no se encuentra particularmente limitado y puede utilizarse como sustrato una película de polímero, una placa de vidrio, una placa de metal, un papel desprendible o similar. Como sustrato, resulta preferido uno en el que el formador de poros hidrófilo en la suspensión no se deposite desde la cara posterior del sustrato, tal como un alambre, un filtro de tejido, un papel de filtro o similar. En el procedimiento de preparación de la presente invención se forman poros utilizando el formador de poros hidrófilo. Por este motivo, en el caso de que se elimine el formador de poros hidrófilo de la cara posterior del sustrato durante la etapa de secado, no pueden formarse suficientemente poros sobre la lámina. Además, la lámina seca presenta las características por la transferencia de las propiedades superficiales del sustrato. Por este motivo la superficie del sustrato preferentemente es tan lisa como resulte posible. Considerando la descripción anteriormente proporcionada, una película de tereftalato de polietileno estirada biaxialmente presenta propiedades flexibles y la temperatura de fusión de la misma es relativamente elevada. Por lo tanto, pueden reducirse los efectos de estiramiento y encogimiento durante el secado. Además, la película de tereftalato de polietileno estirada biaxialmente muestra una polaridad más elevada que la película de polipropileno. Por este motivo la película se aplica fácilmente incluso con una formulación de suspensión acuosa y puede utilizarse convenientemente.

En el procedimiento de preparación de la presente invención, como método para aplicar la suspensión que contiene las fibras de celulosa y el formador de poros hidrófilo sobre el sustrato, puede utilizarse cualesquiera medios con la condición de que la suspensión pueda aplicarse uniformemente de manera que el grosor de película de la capa aplicada se encuentre dentro de un intervalo especificado. Por ejemplo, la aplicación puede llevarse a cabo en un recubridor predosificado, tal como un recubridor de hilera plana, un recubridor de cortina, o similar, o incluso en un recubridor post-dosificado, tal como recubridor MB, un recubridor de MB inverso, un recubridor de coma, o similar.

En la presente invención puede añadirse un surfactante a la suspensión a modo de aditivo, en caso necesario. Puede utilizarse un surfactante no iónico, representado por acetilenglicol, como antiespumante o agente nivelante en una cantidad que no presente efectos sobre las propiedades de los dispositivos electroquímicos. No resulta preferible la utilización de surfactantes iónicos, ya que estos pueden afectar a las propiedades de los dispositivos electroquímicos.

En la suspensión que contiene las fibras de celulosa y el formador de poros hidrófilo, puede encontrarse contenido un material de carga además del ligante anteriormente indicado y el surfactante anteriormente indicado. Por ejemplo, puede utilizarse un material de carga inorgánico, tal como partículas de sílice o partículas de alúmina, un material de carga orgánico, tal como polvos de silicona, o similares. Estas partículas pueden añadirse en una cantidad que no presente efectos sobre los poros de la membrana porosa formada de celulosa. Resulta preferido utilizar partículas con un tamaño de partícula medio inferior a 2 μm . En el caso de que el tamaño de partícula medio sea de 2 μm o superior, se forman poros con un diámetro de poro grande por los espacios entre las partículas, y por este motivo ello no resulta preferible. Los materiales de carga anteriormente indicados presentan el efecto de reducir la viscosidad de la suspensión. Por este motivo puede incrementarse la concentración del material de recubrimiento y ello resulta adecuado para incrementar la eficiencia de producción. Por otra parte, en el caso de que se utilice una cantidad excesiva del mismo, se reduce la resistencia. Por este motivo no resulta preferida una cantidad de mezcla del mismo superior a 100 partes en peso por cada 100 partes en peso de fibras de celulosa.

El solvente de la suspensión utilizada en la presente invención básicamente requiere la utilización de agua. Con el fin de mejorar la eficiencia de secado, puede añadirse un solvente con una presión de vapor más alta que la del agua, tal como un alcohol tal como metanol, etanol o alcohol t-butílico; una cetona, tal como acetona o metil-etil-cetona; un éter, tal como éter dietílico o éter etil-metílico, o similar, en una cantidad superior a 50% en peso de la cantidad total del solvente. En el caso de que los solventes anteriormente indicados se añadan en una cantidad de 50% en peso o superior, resultan alteradas las propiedades de dispersión de las fibras de celulosa y la uniformidad de la distribución de los poros. Por este motivo lo anterior no resulta preferido.

Durante el procedimiento de preparación de la presente invención, la suspensión anteriormente indicada aplicada sobre el sustrato puede secarse para obtener una lámina. El método de secado no se encuentra particularmente limitado. En particular se utiliza comúnmente un método de secado tal como cualquiera de entre secado con aire caliente y secado con radiación de infrarrojo lejano, o ambos. Por ejemplo, la temperatura del aire caliente puede ser de entre 30°C y 150°C, y preferentemente es de entre 60°C y 120°C. Resulta necesario ajustar la temperatura del aire caliente, la cantidad de aire caliente, las condiciones de radiación de la radiación de infrarrojo lejano o similares de manera que la estructura en la dirección del grosor de la lámina se seque tan uniformemente como resulte posible, bajo las condiciones de la temperatura del aire caliente, la cantidad del aire caliente y la temperatura de la radiación de infrarrojo lejano. Además, con el fin de mejorar la eficiencia de secado también puede utilizarse el calentamiento con microondas.

El grosor de la lámina de la presente invención preferentemente es de entre 10 y 40 µm. El grosor de la membrana porosa formada de celulosa es un factor que puede cambiar en gran medida el rendimiento del dispositivo electroquímico. En el caso de que el grosor sea inferior a 10 µm, no puede mostrarse suficientes propiedades de protección de litio y la seguridad puede ser insuficiente. Por otra parte, en el caso de que el grosor exceda 40 µm, la resistividad volumétrica de la membrana porosa formada de celulosa se incrementa y puede degradarse el rendimiento de salida del dispositivo electroquímico. Por este motivo no resulta preferible. Una lámina con un grosor de entre 15 y 30 µm resulta particularmente preferible en vista del equilibrio entre las propiedades de protección de litio y el valor de resistividad volumétrica.

Durante el procedimiento de preparación de la presente invención se separa la lámina formada sobre el sustrato tal como se ha indicado anteriormente y, de esta manera, puede obtenerse una membrana porosa formada de celulosa, que se forma a partir de la lámina anteriormente indicada. El método para separar la membrana porosa formada de un sustrato no se encuentra particularmente limitado.

El procedimiento de preparación de la presente invención puede presentar además una etapa de limpieza de la lámina anteriormente indicada con un solvente orgánico, además de las etapas de aplicar una suspensión que incluye por lo menos un formador de poros hidrófilo y materia prima de fibras de celulosa con una superficie determinada mediante tinción de rojo Congo de entre 200 y 500 m²/g, sobre un sustrato; secado de la suspensión anteriormente indicada para formar una lámina sobre el sustrato, y separación de la lámina del sustrato anteriormente indicado con el fin de obtener una membrana porosa de celulosa formada a partir de la lámina anteriormente indicada. La etapa de limpieza anteriormente indicada se lleva a cabo con el fin de eliminar componentes que inhiben el rendimiento del dispositivo electroquímico en el caso de que se utilice un surfactante, en caso necesario, y para realizar sin problemas la separación de la lámina anteriormente indicada respecto del sustrato. El solvente orgánico no se encuentra limitado con la condición de que pueda ser utilizado en la etapa de limpieza. Resulta preferido un solvente hidrófobo con una solubilidad reducida comparado con el agua, con el fin de evitar efectos de encogimiento de la lámina debidos al movimiento de la humedad residual en el solvente orgánico.

Con respecto al solvente orgánico anteriormente indicado, por ejemplo, pueden utilizarse uno o más tipos de solventes orgánicos con una tasa de evaporación relativamente elevada, tales como acetona, metil-etil-cetona, acetato de etilo, n-hexano, tolueno o propanol, una vez o en varias aplicaciones divididas. El modo de uso del solvente orgánico no se encuentra limitado a lo anterior. Con el fin de eliminar el formador de poros residual, resulta preferido un solvente de elevada compatibilidad con el agua, tal como etanol o metanol. Sin embargo, la humedad en la lámina se desplaza al solvente o se absorbe la humedad del aire, afectando a las propiedades físicas de la membrana porosa formada de celulosa o a la forma de la lámina. Por este motivo, dicho solvente debe utilizarse bajo condiciones en las que se controle el nivel de humedad. Un solvente que sea altamente hidrófobo, tal como n-hexano o tolueno, muestra pobres efectos de limpieza del formador de poros hidrófilo, pero difícilmente absorbe humedad. Por este motivo, este tipo de solvente puede ser utilizado preferentemente. A partir de los motivos indicados anteriormente, por ejemplo, resulta preferido un método en el que la limpieza se lleve a cabo sucesivamente con varios solventes, por ejemplo acetona, tolueno y n-hexano, con el fin de incrementar gradualmente las propiedades hidrofóbicas de los solventes, y se repite la limpieza sucesiva para sustituir el solvente.

La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención puede utilizarse como un elemento constitucional de un separador para un dispositivo electroquímico, o puede utilizarse sin modificación, a modo de separador para un dispositivo electroquímico.

El separador para un dispositivo electroquímico de la presente invención puede utilizarse en, por ejemplo, una batería tal como una batería secundaria de ión litio o una batería de litio polimérica, así como un condensador tal como un condensador electrolítico de aluminio, un condensador de doble capa eléctrico o un condensador de ión litio.

La constitución del dispositivo electroquímico anteriormente indicado puede ser exactamente la misma que la de un dispositivo electroquímico convencional, con la excepción de que se utilice el separador anteriormente indicado para un dispositivo electroquímico de la presente invención a modo de separador. La estructura de celdas del dispositivo

electroquímico no se encuentra particularmente limitada. A título de ejemplos de la misma, puede mencionarse un tipo laminado, un tipo cilíndrico, un tipo cuadrado, un tipo moneda y similares.

Por ejemplo, la batería secundaria de ión litio como dispositivo electroquímico que comprende el separador de la presente invención presenta un electrodo positivo y un electrodo negativo, entre los que se dispone el separador anteriormente indicado para dispositivo electroquímico, y el separador anteriormente indicado para dispositivo electroquímico se impregna con una solución electrolítica.

El electrodo positivo y el electrodo negativo anteriormente indicados contienen materiales activos en electrodos. Como material activo de electrodo positivo puede utilizarse uno conocido convencionalmente. A título de ejemplos de los mismos puede mencionarse, por ejemplo, un óxido de metal de transición y litio, tal como LiCoO_2 , LiNiO_2 o LiMn_2O_4 ; un fosfato de metal y litio, tal como LiFePO_4 , y similares. Como material activo de electrodo negativo puede utilizarse uno conocido convencionalmente. A título de ejemplos del mismo puede mencionarse, por ejemplo, un material de carbono, tal como grafito, una aleación de litio, y similares. Además, pueden añadirse a los electrodos materiales auxiliares o ligantes conductores conocidos, en caso necesario.

Para la preparación de una batería secundaria de ión litio, en primer lugar se aplican independientemente sobre colectores conocidos convencionalmente una mezcla de electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo y, en caso necesario, un material auxiliar conductor conocido convencionalmente y/o un ligante conductor conocido convencionalmente, y una mezcla de electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo y, en caso necesario, un material auxiliar conductor conocido convencionalmente y/o un ligante conductor conocido convencionalmente. Para el colector del electrodo positivo, se utiliza, por ejemplo, aluminio o similar, y para el colector del electrodo negativo se utiliza, por ejemplo, cobre, níquel o similar. Tras aplicar sobre los colectores la mezcla de electrodo positivo y la mezcla de electrodo negativo, se secan y se someten a formado mediante presión. De esta manera, puede obtenerse un electrodo positivo en el que se ha formado sobre el colector una capa de material activo y un electrodo negativo en el que se ha formado sobre el colector una capa de material activo.

A continuación, el electrodo positivo y el electrodo negativo obtenidos y el separador para un dispositivo electroquímico de la presente invención se laminan o se enrollan en orden de electrodo positivo, separador para dispositivo electroquímico y electrodo negativo, de manera que se construye un dispositivo. A continuación el dispositivo anteriormente indicado se aloja en un material externo, se conectan los colectores a electrodos externos y se impregnan con una solución electrolítica conocida convencionalmente. A continuación, se sella el material externo. De esta manera puede obtenerse una batería secundaria de ión litio.

Además, un condensador de doble capa eléctrico como dispositivo electroquímico que comprende el separador de la presente invención presenta un electrodo positivo y un electrodo negativo, entre los que se dispone el separador para dispositivo electroquímico de la presente invención y se impregna con una solución electrolítica el separador anteriormente indicado para dispositivo electroquímico.

Los electrodos del electrodo positivo y del electrodo negativo anteriormente indicados pueden obtenerse mediante, por ejemplo, la aplicación de una mezcla de electrodo que contiene carbono activo en polvo y un material auxiliar conductor conocido convencionalmente y/o un ligante conductor conocido convencionalmente, sobre un colector conocido convencionalmente, el secado y sometiendo a formación bajo presión. Como colector se utiliza, por ejemplo, aluminio o similar.

El condensador de doble capa eléctrico puede obtenerse de la manera siguiente: el electrodo positivo y el electrodo negativo y el separador para dispositivo electroquímico de la presente invención se laminan o se enrollan en orden: electrodo positivo, separador para dispositivo electroquímico y electrodo negativo, para construir un dispositivo. A continuación, el dispositivo anteriormente indicado se aloja en un material externo y los colectores se conectan con los electrodos externos y se impregnan con una solución electrolítica conocida convencionalmente. A continuación se sella el material externo.

Ejemplos

A continuación se describe la presente invención en detalle haciendo referencia a los ejemplos y los ejemplos comparativos. Debe apreciarse que el alcance de la presente invención no se encuentra limitado a los presentes ejemplos.

(1) Medición de la longitud de fibra

Se midió la longitud de fibra media en número utilizando una máquina de medición de longitud de fibra: Fiber Tester (fabricada por L & W).

(2) Medición del grosor

El grosor de la muestra de separador de un tamaño de 50 mm x 50 mm se midió en 5 puntos cualesquiera utilizando un indicador de grosor TM600 (fabricado por Kumagai Riki Kogyo Co., Ltd.). Se utilizó como grosor de la membrana un valor medido obtenido a partir de los 5 valores anteriormente indicados.

(3) Medición de la resistencia a la tracción

Se midió la resistencia a la tracción mediante un método según JIS C2151.

(4) Medición de la impedancia de corriente alterna a una frecuencia de 20 kHz y determinación de la resistividad volumétrica

Se utilizó un soporte para muestras sólidas de modelo SH2-Z (fabricado por Toyo Corporation) como celda para medir la impedancia. Un separador perforado con un tamaño de 20 mm de diámetro se secó durante 24 horas o más a 150°C. A continuación, se introdujeron cinco separadores secos apilándolos y después se impregnaron suficientemente con una solución electrolítica 1 mol/l de LiPF₆/carbonato de propileno. Tras expulsar el aire remanente entre separadores bajo presión reducida que se redujo hasta 0,8 MPa, los separadores se soportaron entre dos electrodos de oro enfrentados y se midió la impedancia (Ω) de corriente alterna utilizando un analizador de respuesta de frecuencia VSP (fabricado por Bio-Logic) en el que se combina un potencióstato/galvanostato bajo las condiciones de frecuencia de barrido comprendida entre 100 mHz y 1 MHz y amplitud de 10 mV. La temperatura durante la medición era de 25°C. Se obtuvo una resistividad por unidad de volumen (resistividad en volumen) a partir del valor anteriormente indicado y el grosor medido en (2) anteriormente indicado.

(5) Redispersión de la membrana porosa formada de celulosa

Se muestrearon 0,5 g de una membrana porosa formada de celulosa y se añadieron a la muestra 49,5 g de agua con intercambio de iones. La mezcla se calentó hasta que la temperatura del agua alcanzó 60°C. A continuación se agitó la mezcla durante 10 minutos a 7.000 rpm utilizando un homomezclador (CELL MASTER CM-100, fabricado por AS ONE Corporation). De esta manera, se llevó a cabo la redispersión de la membrana porosa formada de celulosa. La dispersión obtenida se limpió con un filtro de vidrio y posteriormente se sometió a tinción de rojo Congo.

(6) Medición de la superficie mediante tinción de rojo Congo

La medición de la superficie mediante tinción de rojo Congo se llevó a cabo siguiendo el método descrito en Hiroshi Ougiya et al., Relationship between the physical properties and surface area of cellulose derived from adsorbates of various molecular sizes, Biosci. Biotechnol. Biochem. 62(10):1880-1884, 1998. Más particularmente, las fibras microfibriladas se dispersaron en 50 ml de un tampón de fosfato (pH 6) de manera que la concentración de la celulosa fuese de 0,1% en peso. Las dispersiones conjuntamente con diversas concentraciones de rojo Congo se mantuvieron durante 12 horas a 30°C. A continuación, la suspensión se sometió a centrifugación durante 10 minutos a 3.000 rpm. Se obtuvo la cantidad de rojo Congo en el sobrenadante midiendo la absorbancia a 492 nm. Se obtuvo el nivel máximo de adsorción de rojo Congo utilizando la ecuación (1) siguiente, derivada de la teoría de la adsorción de Langmuir.

$$[E]/[A] = 1/(K_{ad}[A]_{max}) + (1/[A]_{max})[E] \quad (1)$$

[E]: concentración de rojo Congo (mg/ml) en el equilibrio;

[A]: cantidad de rojo Congo (g/g de celulosa) adsorbida sobre la superficie de la celulosa,

K_{ad}: constante de equilibrio, y

[A]_{max}: nivel de adsorción máxima de rojo Congo (g/g de celulosa) adsorbido sobre la superficie de la celulosa.

La superficie S_s de celulosa microfibrilada se obtuvo a partir de [A]_{max} siguiendo la ecuación (2) siguiente. La superficie de celulosa se indica como valor numérico por cada 1 g de contenido sólido de celulosa.

$$S_s = ([A]_{max} \cdot N \cdot S_a)/(P_m \times 10^{21}) \quad (2)$$

S_s: superficie de celulosa (m²/g de celulosa),

S_a: superficie cubierta al adsorberse una molécula de rojo Congo sobre la superficie (1,73 nm²),

N: número de Avogadro, y

P_m: peso molecular del rojo Congo.

(7) Medición de la porosidad

Una muestra preparada mediante el recorte de un separador a un tamaño de 50 mm x 50 mm se humectó durante un día bajo una atmósfera de 23°C y 50% de humedad relativa y posteriormente se midió el grosor de la muestra y el peso de la misma utilizando una balanza que definía un número de 4 o 5 dígitos. Tras pesar la muestra, ésta se

impregnó con queroseno durante un minuto. A continuación, se eliminó el excedente de solvente presente sobre la superficie de la muestra con papel absorbente y se pesó nuevamente la muestra. Se calculó la porosidad utilizando la ecuación anteriormente indicada.

5 Ejemplo 1

Se dispersó NBKP en agua con intercambio de iones hasta alcanzar una concentración de 2% en peso. La dispersión se sometió a un tratamiento de refinado mediante ciclado bajo las condiciones hasta que la longitud de fibra media en número fuese de 1,0 mm o menos, utilizando un refinador de doble disco. La dispersión de fibras de celulosa en la que la longitud de fibra media en número era de 1,0 mm o menos se trató cinco veces con un homogeneizador de alta presión (fabricado por LAB-1000) bajo 800 bar. De esta manera se obtuvo una materia prima 1 de fibras de celulosa. La superficie de la materia prima anteriormente indicada 1 de fibras de celulosa medido mediante tinción de rojo Congo era de 320 m²/g. La materia prima anteriormente indicada 1 de fibras de celulosa se sometió a un tratamiento utilizando una centrífuga durante 5 minutos a 10.000 rpm hasta alcanzar una concentración de aproximadamente 10% en peso.

Con respecto a 100 partes en peso de materia prima anteriormente indicada 1 de fibras de celulosa, se añadieron 250 partes en peso de butil-metil-éter de trietilenglicol con un punto de ebullición de 261°C y que presentaba una solubilidad infinita en comparación con el agua, a modo de formador de poros hidrófilo, y 20 partes en peso de carboximetilcelulosa (nombre de producto: MAC-500 LC, fabricado por Nippon Paper Industries Co., Ltd., Chemical Division) disuelto en agua con intercambio iónico, hasta alcanzar una concentración de 1% en peso, a modo de ligante, y se añadió agua a lo anterior de manera que el contenido de sólidos de la mezcla fuese de 1,5% en peso. De esta manera se preparó un material de recubrimiento. El material de recubrimiento se sometió a un tratamiento de dispersión con un molino de perlas de circonio de 3 µm hasta obtener una mezcla uniforme.

El material de recubrimiento preparado se aplicó sobre una película de PET que presentaba un grosor de 100 µm mediante un aplicador de manera que el grosor de la lámina húmeda fuese de 1 mm y posteriormente se secó durante 12 minutos con aire caliente a 80°C y un calefactor de infrarrojos. La lámina de recubrimiento obtenida se separó de la película de PET en tolueno y posteriormente se evaporó el tolueno del mismo. De esta manera se obtuvo una lámina (membrana porosa formada de celulosa) que presentaba un grosor de lámina de 20 µm.

Ejemplo 2

Se dispersó NBKP en agua con intercambio iónico hasta alcanzar una concentración de 2% en peso. La dispersión se sometió a un tratamiento de refinado mediante ciclado bajo las condiciones hasta que la longitud de fibra media en número fuese de 1,0 mm o menos, utilizando un refinador de doble disco. La dispersión de las fibras de celulosa con una longitud de fibra media en número de 1,0 mm o menos se trató tres veces con un homogeneizador de alta presión (fabricado por LAB-1000) bajo 800 bar. De esta manera se obtuvo una materia prima 2 de fibras de celulosa. La superficie de la materia prima anteriormente indicada 2 de fibras de celulosa medido mediante tinción de rojo Congo era de 240 m²/g. Se obtuvo una lámina con un grosor de 20 µm de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó 100% en peso de la materia prima anteriormente indicada 2 de fibras de celulosa.

Ejemplo 3

Se dispersó NBKP en agua con intercambio iónico hasta alcanzar una concentración de 2% en peso. La dispersión se sometió a un tratamiento de refinado mediante ciclado bajo las condiciones hasta que la longitud de fibra media en número fuese de 1,0 mm o menos, utilizando un refinador de doble disco. La dispersión de las fibras de celulosa con una longitud de fibra media en número de 1,0 mm o menos se trató quince veces con un homogeneizador de alta presión (fabricado por LAB-1000) bajo 800 bar. De esta manera se obtuvo una materia prima 3 de fibras de celulosa. La superficie de la materia prima anteriormente indicada 3 de fibras de celulosa medido mediante tinción de rojo Congo era de 450 m²/g. Se obtuvo una lámina con un grosor de 19 µm de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó 100% en peso de la materia prima anteriormente indicada 3 de fibras de celulosa.

55 Ejemplo 4

Se dispersó NBKP en agua con intercambio iónico hasta alcanzar una concentración de 2% en peso. La dispersión se sometió a un tratamiento de refinado mediante ciclado bajo las condiciones hasta que la longitud de fibra media en número fuese de 1,0 mm o menos, utilizando un refinador de doble disco. La dispersión de las fibras de celulosa con una longitud de fibra media en número de 1,0 mm o menos se trató tres veces con un coloidador de masa (fabricado por Masuko Sangyo Co., Ltd.). De esta manera se obtuvo una materia prima 4 de fibras de celulosa. La superficie de la materia prima anteriormente indicada 4 de fibras de celulosa medida mediante tinción de rojo Congo era de 410 m²/g. Se obtuvo una lámina con un grosor de 19 µm de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó 100% en peso de la materia prima anteriormente indicada 4 de fibras de celulosa.

65

Ejemplo comparativo 1

Se dispersó NBKP en agua con intercambio iónico hasta alcanzar una concentración de 2% en peso. La dispersión se sometió a un tratamiento de refinado mediante ciclado bajo las condiciones hasta que la longitud de fibra media en número fuese de 1,0 mm o menos, utilizando un refinador de doble disco. La dispersión de las fibras de celulosa con una longitud de fibra media en número de 1,0 mm o menos se trató dos veces con un homogeneizador de alta presión (fabricado por LAB-1000) bajo 800 bar. De esta manera se obtuvo una materia prima 5 de fibras de celulosa. La superficie de la materia prima anteriormente indicada 5 de fibras de celulosa medida mediante tinción de rojo Congo era de 170 m²/g. Se obtuvo una lámina con un grosor de 23 µm de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó en peso de la materia prima anteriormente indicada 5 de fibras de celulosa.

Ejemplo comparativo 2

Se dispersó NBKP en agua con intercambio iónico hasta alcanzar una concentración de 2% en peso. La dispersión se sometió a un tratamiento de refinado mediante ciclado bajo las condiciones hasta que la longitud de fibra media en número fuese de 1,0 mm o menos, utilizando un refinador de doble disco. La dispersión de las fibras de celulosa con una longitud de fibra media en número de 1,0 mm o menos se trató 25 veces con un homogeneizador de alta presión (fabricado por LAB-1000) bajo 800 bar. De esta manera se obtuvo una materia prima 6 de fibras de celulosa. La superficie de la materia prima anteriormente indicada 6 de fibras de celulosa medido mediante tinción de rojo Congo era de 530 m²/g. Se intentó producir una lámina de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó la materia prima anteriormente indicada 6 de fibras de celulosa. Sin embargo, la suspensión se gelificó en la etapa de mezcla y no pudo llevarse a cabo el moldeado uniforme de la suspensión sobre la película de PET. Por lo tanto, no pudo llevarse a cabo la formación de una lámina uniforme.

La lámina de cada uno de los ejemplos 1 a 4 y de los ejemplos comparativos 1 y 2 se agitó durante 10 minutos a 7.000 rpm utilizando un homomezclador (CELL MASTER CM-100, fabricado por AS ONE Corporation). De esta manera se obtuvo una suspensión redispersada con un contenido de sólidos de 1% en peso. La superficie de las fibras de celulosa microfibrilada en cada una de las suspensiones redispersadas anteriormente indicadas se midió mediante tinción de rojo Congo siguiendo el método mostrado en "(6) Medición de la superficie mediante tinción de rojo Congo", anteriormente indicada.

En la Tabla 1 se muestran diversas propiedades físicas de las láminas formadas de celulosa que se prepararon en los ejemplos 1 a 4 y en los ejemplos comparativos 1 y 2.

Tabla 1

	Superficie de la materia prima (g/g)	Superficie en el momento de la redispersión (g/g)	Grosor de la membrana (µm)	Porosidad (%)	Resistencia ténsil (N·m/g)	Resistividad en volumen (Ω·cm)
Ejemplo 1	320	160	20	45	67,9	750
Ejemplo 2	240	110	20	43	53,6	920
Ejemplo 3	450	280	19	47	61,5	690
Ejemplo 4	410	210	19	47	58,5	870
Ejemplo comparativo 1	170	80	23	42	23,8	1.050
Ejemplo comparativo 2	530	330	No pudo obtenerse una lámina uniforme			

A partir de los resultados de los ejemplos 1 a 4 puede observarse que las membranas porosas formadas de celulosa, incluyendo fibras de celulosa con una superficie de entre 100 y 300 m²/g tras la redispersión, medida mediante tinción de rojo Congo, muestran una resistencia a la tracción de 50 N·m/g o superior, y pueden prepararse membranas porosas formadas de celulosa para un separador de un dispositivo electroquímico que muestran una resistencia superior.

Por otra parte, el ejemplo comparativo 1 indica que la membrana porosa formada de celulosa que incluye fibras de celulosa con la superficie anteriormente indicada inferior a 100 m²/g presenta una resistencia a la tracción reducida. Además, el ejemplo comparativo 2 indica que no puede prepararse una membrana porosa formada de celulosa que incluya fibras de celulosa con la superficie anteriormente indicada que excede de 300 m²/g.

A título de ejemplo de un dispositivo electroquímico se verificaron los rendimientos de una batería secundaria de ión litio.

Ejemplo 5Preparación de una batería secundaria de ión litio

Se preparó un electrodo positivo mediante la preparación de una combinación obtenida mediante la mezcla de LiCoO_2 , negro de acetileno y una solución de PvdF-NMP (fluoruro de polivinilideno-N-metilpirrolidona) en una proporción de masas de contenido de sólidos de 89:6:5, aplicando la combinación sobre una hoja de aluminio y secándola, moldeándola bajo presión y posteriormente sometiéndola a un tratamiento térmico. Se preparó un electrodo negativo mediante la preparación de una combinación obtenida mediante la mezcla de microperlas de mesocarbono, grafito, negro de acetileno y una solución de PvdF-NMP en una proporción de masas de contenido de sólidos de 90:5:5, aplicando la combinación sobre una hoja de cobre y secándola, moldeándola bajo presión y posteriormente sometiéndola a un tratamiento térmico.

Se preparó una batería secundaria de ión litio (tamaño de celda: 30 x 50 mm, capacidad: 180 mAh) mediante la utilización de la membrana porosa formada de celulosa obtenida en el ejemplo 1 como separador, interponiendo el separador anteriormente indicado entre un electrodo negativo y un electrodo positivo para formar un grupo de electrodos y cargando un paquete de aluminio con el grupo anteriormente indicado de electrodos y una solución electrolítica no acuosa 1 mol/l obtenida mediante disolución de LiPF_6 en una mezcla de solventes obtenida mezclando carbonato de etileno y carbonato de dietilo en una proporción de volúmenes de 3:7.

Evaluación de la batería secundaria de ión litio

Para la batería secundaria de ión litio preparada en el ejemplo 5, se evaluó la resistividad interna de la batería mediante la medición de la impedancia de corriente alterna. Se midió la impedancia (Ω) de corriente alterna utilizando un analizador de la respuesta de frecuencia modelo 1260 (fabricado por Solartron Metrology) bajo las condiciones de frecuencia de barrido comprendida entre 10 mHz y 500 kHz y una amplitud de 5 mV. Se preparó un gráfico Cole-Cole a partir de los valores medidos anteriormente indicados y se leyó un valor de un componente real en el caso de que el valor de un componente imaginario fuese 0. Se utilizó el valor leído como valor de resistividad interna (Ω). La resistividad interna era de 0,121 Ω .

A título de ejemplo de dispositivo electroquímico diferente de la batería secundaria de ión litio, se verificó el rendimiento de un condensador de doble capa eléctrico.

Ejemplo 6Preparación de un condensador de doble capa eléctrico

Se preparó un electrodo mediante la preparación de una combinación obtenida mediante la mezcla de carbono activo, negro de acetileno y tetrafluoroetileno en una proporción de masas de contenido de sólidos de 10:1:1, aplicando la combinación sobre una hoja de aluminio y secándola, moldeándola bajo presión y posteriormente sometiéndola a un tratamiento térmico.

La membrana porosa formada de celulosa obtenida en el ejemplo 1 se utilizó como separador y éste se recortó en un tamaño que era mayor en aproximadamente 0,5 mm que el tamaño del electrodo. Se formó el electrodo de manera que presentase un área enfrentada de 15 cm². El separador se interpuso entre dos electrodos y se llenó el espacio entre ellos con una solución 1 mol/l de sal de tetraetilamonio- BF_4 (electrolito orgánico) en carbonato de propileno. De esta manera se preparó el condensador de doble capa eléctrico.

Evaluación del condensador de doble capa eléctrico

Se evaluó el rendimiento del condensador de doble capa eléctrico preparado en el ejemplo 6. Se evaluó la resistividad interna de la batería mediante la medición de la impedancia de corriente alterna. Se midió la impedancia (Ω) de corriente alterna utilizando un analizador de respuesta de frecuencia modelo 1260 (fabricado por Solartron Metrology) bajo las condiciones de frecuencia de barrido comprendida entre 10 mHz y 500 kHz y una amplitud de 5 mV. Se preparó un gráfico Cole-Cole a partir de los valores medidos anteriormente indicados y se leyó un valor de un componente real en el caso de que el valor de un componente imaginario fuese 0. Se utilizó el valor leído como valor de resistividad interna (Ω). La resistividad interna era de 0,060 Ω .

Tal como se ha indicado anteriormente, a partir de los resultados de los ejemplos 5 y 6 puede apreciarse que la batería y el condensador provisto de las membranas porosas formadas de celulosa de la presente invención presentan una resistividad interna reducida y pueden utilizarse convenientemente como batería o como condensador.

REIVINDICACIONES

1. Membrana porosa que comprende fibras de celulosa,
5 en la que
un área de superficie determinada mediante tinción de rojo Congo de fibras de celulosa redispersadas obtenidas tras la redispersión de las fibras de celulosa de la membrana porosa según un procedimiento de redispersión para muestras de papel normal según JIS P 8120, está comprendida entre 100 y 300 m²/g, y
10 se prepara dicha membrana porosa a partir de una suspensión que contiene materia prima de fibras de celulosa, un formador de poro hidrófilo y un ligante polimérico hidrófilo en una cantidad comprendida entre 3 y 80 partes en peso respecto a 100 partes en peso de dicha materia prima de fibras de celulosa.
- 15 2. Membrana porosa según la reivindicación 1, en la que dicha materia prima de fibras de celulosa presenta un área de superficie determinada mediante tinción de rojo Congo comprendida entre 200 y 500 m²/g.
3. Membrana porosa según la reivindicación 1 o 2, que presenta una resistencia a la tracción que es de 50 N·m/g o superior.
20
4. Membrana porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que presenta una porosidad comprendida entre 30 y 70%.
5. Membrana porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la solubilidad de dicho formador de poro hidrófilo respecto al agua es de 10% en peso o superior.
25
6. Membrana porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho formador de poro hidrófilo es un éter de glicol.
- 30 7. Membrana porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que presenta una resistividad volumétrica de 1.500 Ω·cm o inferior determinada mediante corriente alterna con una frecuencia de 20 kHz en la que la membrana porosa se encuentra impregnada con una solución de 1 mol/LiPF₆/carbonato de propileno.
8. Separador para un dispositivo electroquímico que comprende la membrana porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
35
9. Dispositivo electroquímico que comprende el separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 8.
- 40 10. Dispositivo electroquímico según la reivindicación 9, que es uno de entre una batería y un condensador.
11. Procedimiento para la preparación de una membrana porosa de celulosa, que comprende las etapas de:
45 aplicar una suspensión que incluye por lo menos un formador de poro hidrófilo, materia prima de fibras de celulosa que presenta un área de superficie determinada mediante tinción de rojo Congo comprendida entre 200 y 500 m²/g y un ligante polimérico hidrófilo en una cantidad comprendida entre 3 y 80 partes en peso respecto a 100 partes en peso de dicha materia prima de fibras de celulosa, sobre un sustrato;
secar dicha suspensión para formar una lámina sobre el sustrato; y
50 separar dicha lámina de dicho sustrato para obtener una membrana porosa de celulosa formada a partir de dicha lámina.
12. Procedimiento para la preparación de la membrana porosa de celulosa según la reivindicación 11, que comprende además una etapa de limpieza de dicha lámina o membrana porosa con un solvente orgánico.
55