

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 762**

51 Int. Cl.:

H01M 2/16	(2006.01) B29D 99/00	(2010.01)
C08B 15/00	(2006.01) H01M 10/052	(2010.01)
D04H 1/425	(2012.01) D21H 27/08	(2006.01)
H01M 2/14	(2006.01)	
C08L 1/02	(2006.01)	
D21H 11/16	(2006.01)	
B29C 44/02	(2006.01)	
D21H 11/00	(2006.01)	
D21H 15/02	(2006.01)	
H01G 9/02	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2012 E 12839576 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2648244**

54 Título: **Película microporosa y procedimiento de fabricación para la misma**

30 Prioridad:

13.10.2011 JP 2011226271

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

24.07.2015

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 2 541 762 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

Película microporosa y procedimiento de fabricación para la misma.

5 Campo técnico

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

10 En la memoria descriptiva de la presente solicitud, un dispositivo electroquímico hace referencia a un dispositivo electroquímico provisto de un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador. Como ejemplos del mismo, se puede hacer mención de, por ejemplo, diversos tipos de baterías secundarias tales como una batería secundaria de ion litio y una batería de litio con polímero; diversos tipos de condensadores tales como un condensador electrolítico de aluminio, un condensador de doble capa eléctrica y un condensador de ion de aluminio; y similar.

Antecedentes de la técnica

20 Recientemente, el uso de la electricidad como fuente de energía ha aumentado para abordar problemas medioambientales relacionados con la reducción de CO₂, el agotamiento de fuentes de combustibles fósiles, y similares. Por lo tanto, por ejemplo, en la industria del automóvil se están desarrollando activamente vehículos eléctricos que utilizan baterías secundarias. Además, las baterías secundarias se mencionan también a la vista del uso eficiente de la energía natural, tal como la energía solar o eólica.

25 En general, las baterías secundarias de ion litio se usan como las baterías secundarias para mover vehículos eléctricos, actualmente, en vista de la relación entre la potencia y la densidad de energía. Por otro lado, diversas compañías se han centrado en el desarrollo de baterías de próxima generación con vistas a una mayor densidad de energía, rendimiento, seguridad y similar. Las baterías de próxima generación están en los campos con un crecimiento futuro enorme en el mercado.

30 Por otro lado, en las baterías secundarias distintas de las baterías secundarias de ion litio, baterías primarias, condensadores (capacitor) y similares, se usan separadores formados de papel, tejidos no tejidos, películas porosas, o similares. Los comportamientos requeridos para los separadores son, en general, protección frente a cortocircuitos entre electrodos positivos y negativos, estabilidad química con respecto a disoluciones electrolíticas, resistividad interna baja, y similares. Los comportamientos requeridos mencionados anteriormente son los universales requeridos en separadores, independientemente de sus tipos, aunque difieren en grado según los dispositivos.

35 Los separadores de casi todas las baterías secundarias de ion litio usan membranas porosas formadas por un compuesto orgánico polimérico tal como polipropileno, polietileno o similar. Las membranas porosas mencionadas anteriormente poseen ciertas características adecuadas para baterías secundarias de ion litio. Por ejemplo, se pueden mencionar las siguientes características.

(1) Muestran estabilidad química con respecto a disoluciones electrolíticas, y no se producen fallos fatales por los separadores.

(2) El grosor de un separador se puede diseñar libremente, y por esta razón se pueden proporcionar separadores que responden a diversas demandas.

(3) El diámetro de poros se puede diseñar para que sea reducido, y por esta razón se muestran propiedades protectoras del litio superiores, y apenas se produce un cortocircuito provocado por dendrita de litio.

(4) Cuando se produce el desbordamiento térmico de las baterías secundarias de ion litio, el desbordamiento térmico inicial se puede controlar fundiendo polipropileno o polietileno y estrechando de ese modo los poros.

55 Sin embargo, la investigación convencional en busca de baterías secundarias de ion litio no puede identificar una causa subyacente de la aparición del desbordamiento térmico. En las actuales circunstancias, diversas compañías han estudiado y propuesto un medio para evitar riesgos de desbordamiento térmico de diversos materiales usados en baterías secundarias mediante herramientas empíricas. Los desarrollos de materiales adecuados para vehículos que tienen una mayor seguridad se consideran aclarando el principio del desbordamiento térmico y estableciendo después un método de evaluación común del mismo. Se espera que se resuelvan los problemas con respecto a la seguridad.

60 Por otro lado, el segundo problema de las baterías secundarias para uso en vehículos es el coste. Un separador es un material que da cuenta del 20% del coste de la batería, y en las actuales circunstancias es necesaria una reducción adicional del coste.

65

Por ejemplo, en el campo de unidades de transporte recargables tales como vehículos eléctricos, y en el campo de terminales electrónicos portátiles tales como teléfonos móviles, es necesario un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica que tenga una mayor cantidad de energía eléctrica de almacenamiento por unidad de volumen a fin de que esté operativo durante un período de tiempo prolongado, incluso con un volumen reducido. Como ejemplo del dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica mencionado anteriormente, se puede hacer mención de un condensador de doble capa eléctrica en el que un electrolito disuelto en una disolución electrolítica es adsorbido por un electrodo, y la energía eléctrica se almacena en la interfaz (doble capa eléctrica) formada entre el electrolito y el electrodo.

Los papeles principales de los separadores en los condensadores de doble capa eléctrica son la protección de los electrodos frente al cortocircuito (separabilidad), movimiento sin bloqueo de los iones en la disolución electrolítica (resistividad interna baja), y similares. Sin embargo, las membranas porosas mencionadas anteriormente tienen una densidad elevada, y por esta razón, la resistividad interna tiende a aumentar. Por otro lado, se sabe que los tejidos no tejidos se usan como un separador de un condensador, pero existen problemas por cuanto, cuando se reduce el diámetro de las fibras o se incrementa la densidad de fibras a fin de mantener la separabilidad, aumenta la resistividad interna. Por esta razón, es deseable el desarrollo de un separador con una resistividad interna reducida.

Existen dos procedimientos principales para preparar membranas porosas poliméricas de polipropileno, polietileno o similar, a saber, un procedimiento húmedo y un procedimiento seco. Los procedimientos de preparación mencionados anteriormente tienen características respectivas. En el procedimiento húmedo, se añade un plastificante a un polímero, tal como polietileno, para formar una película; subsiguientemente, la película se estira biaxialmente, el plastificante se elimina limpiando con un solvente, y de ese modo se proporcionan poros. En este procedimiento, hay ventajas por cuanto el tamaño de los poros y el grosor de la película se pueden ajustar mejor, y se puede llevar a cabo la respuesta a diversas demandas para todos los tipos individuales de baterías. Por otro lado, existe un problema por cuanto el procedimiento de preparación es complicado, y por esta razón, aumenta el coste. Por el contrario, en el procedimiento seco, se disuelve un polímero, tal como poliolefina, el polímero se extruye en 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 subsiguientemente, se lleva a cabo el estiramiento a temperatura elevada para formar un producto poroso. En este procedimiento, existen ventajas por cuanto los polímeros que tienen diferentes puntos de fusión se pueden laminar, y el procedimiento es fácil, y por esta razón, el producto se puede producir a un coste razonable. Por otro lado, existe un problema por cuanto no se puede llevar a cabo el ajuste sensible de poros o del grosor.

También se ha propuesto un separador que usa tejidos no tejidos formados de fibras sintéticas, fibras inorgánicas o similares, distintos de las películas porosas poliméricas. Los tejidos no tejidos convencionales incluyen tipos secos de tejidos no tejidos y tipos húmedos de tejidos no tejidos, y ambos se han utilizado como separadores. Se cree que los tipos secos de tejidos no tejidos mediante los cuales no se puede obtener la uniformidad de la distribución de las fibras tiene un bajo efecto de aislamiento de los electrodos, y por esta razón no se pueden usar para baterías secundarias de ion litio. Por otro lado, los tipos húmedos de tejidos no tejidos tienen características en las que la distribución de las fibras es uniforme, en comparación con los tipos secos de tejidos no tejidos. Además, se puede ajustar una mayor porosidad, en comparación con películas porosas, debido a las características del procedimiento de preparación, y por esta razón se puede producir una lámina con impedancia reducida. Sin embargo, es sustancialmente difícil usar los tipos húmedos de tejidos no tejidos en baterías que usan electrodos negativos de grafito, que actualmente se aplican ampliamente a baterías secundarias de ion litio. Esto es debido a las características de las baterías secundarias de ion litio, que producen dendrita de litio en el lado del electrodo negativo. La dendrita de litio mencionada anteriormente tiene una propiedad en la que la dendrita de litio se produce fácilmente sobre la superficie de un electrodo negativo que muchos iones de litio pasan en un separador. Por esta razón, en tejidos no tejidos en los que en la propia lámina se forma rugosidad en un intervalo del orden de varias docenas de μm , las partes en las que se forma fácilmente la dendrita del litio son gruesas. Por lo tanto, las propiedades protectoras de control del cortocircuito en el momento de producir dendrita de litio se pueden reducir, en comparación con una de tipo de película.

A fin de superar los problemas mencionados anteriormente, se lleva a cabo la especificación de un tamaño de poros a un intervalo especificado, como se describe en el documento 1 de patente (solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación nº H11-040130). Sin embargo, el tamaño de poros depende del diámetro de las fibras. Por esta razón, es necesario reducir el diámetro de las fibras a fin de controlar el tamaño de los poros hasta un tamaño pequeño. En la presente tecnología, es difícil producir fibras con un tamaño del orden nanométrico a un coste razonable. Por esta razón, incluso si se usan fibras sintéticas que se denominan fibras ultrafinas, es sustancialmente imposible controlar el tamaño de poros hasta un tamaño adecuado para una batería secundaria de ion litio. Por lo tanto, las propiedades protectoras del litio no se pueden mejorar.

Además, se propone un método para producir un tejido no tejido que usa un método de hilado electrostático como se describe en el documento 2 de patente (patente japonesa nº 4425576). Sin embargo, el método mencionado anteriormente puede no ser un método realista, considerando la eficiencia de la producción y que es sustancialmente difícil preparar una lámina que tenga un grosor de varias docenas de micrómetros en las instalaciones de producción actuales.

Por otro lado, se proponen muchos separadores de tipo celulósico. Por ejemplo, el documento 3 de patente (patente japonesa nº 4201308) describe que, puesto que los grupos hidroxilo de la celulosa no son electroquímicamente estables, se lleve a cabo un tratamiento de acetilación y de ese modo los grupos hidroxilo se estabilizan para que
 5 tengan una aptitud de una batería secundaria de ion litio. Sin embargo, un separador que tiene principalmente celulosa se ha usado en ensayos de algunas baterías secundarias de ion litio. Por esta razón, la estabilidad electroquímica de la celulosa per se en una batería secundaria de ion litio puede no ser un problema.

El documento 4 de patente (patente japonesa nº 4628764) también propone un separador que usa nanofibras de
 10 celulosa. Solamente se obtienen de forma fiable fibras de celulosa que tienen un grosor de 1.000 nm o menor descritas en el documento 4 de patente, según un método de uso de celulosa bacteriana como se describe en el documento 4 de patente o similar. Sin embargo, no se establece ningún método para obtener industrialmente fibras de celulosa usando celulosa bacteriana, y no está claro el coste de producción. Por lo tanto, el método mencionado anteriormente puede no ser un medio eficaz para producir una lámina a un coste razonable. Además, el documento
 15 4 de patente también describe un medio para utilizar celulosa natural. Cuando la celulosa natural se trata para que tenga uniformemente un grosor de 1.000 nm o menos, se produce la fibrilación. De ese modo, se incrementan las propiedades de mantenimiento del agua, la viscosidad se incrementa enormemente como materia prima para la obtención de papel, y se muestra una mala eficiencia de deshidratación. Por esta razón, el método mencionado anteriormente puede no ser un medio eficaz. Además, el documento 4 de patente también describe que la producción se puede llevar a cabo igualmente mediante un método de colada, pero el procedimiento para formar poros es diferente de aquel en la fabricación de papel. No obstante, el documento 4 de patente no describe claramente un medio para ello, ni proporciona una descripción suficiente para ello.

Además, la fabricación de papel se lleva a cabo usando un tejido de filtro o malla en la etapa de formación de la
 25 hoja. Según este método, la cara del tejido de filtro se transfiere durante la deshidratación, y por esta razón, se forman irregularidades de varios micrómetros en el lado de la cara transferida. Por lo tanto, cuando se incorpora el separador a una batería secundaria de ion litio, se presenta una adhesión insuficiente entre el separador y los electrodos, y el comportamiento de la batería se puede degradar. Por lo tanto, esto no es preferible.

El documento 5 de patente (Solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación nº 2010-090486) propone una lámina en la que un compuesto a base de aceite se emulsiona usando fibras de celulosa finas, y la resistencia al aire se controla en un intervalo especificado. En este método, se lleva a cabo un método en el que la apertura de los poros se lleva a cabo emulsionando el compuesto a base de aceite, pero la emulsión se rompe cuando la humedad se evapora en una etapa de secado, y de ese modo no se forman uniformemente en la lámina
 30 poros grandes que tengan un tamaño de 1 µm o más. Como resultado, las propiedades de protección del litio se degradan, y se produce fácilmente un cortocircuito causado por la dendrita de litio. Por esta razón, el método mencionado anteriormente no se puede usar en baterías secundarias de ion litio.

El documento 6 de patente (patente coreana nº 101.040.572) describe un método para preparar un separador poroso usando nanofibra de celulosa, que comprende las etapas de: preparar una lámina que usa una disolución que incluye nanofibra de celulosa y una resina para formar poros; y formar microporos eliminando la resina para formar poros incluida en la lámina. La resina para formar poros es una o más seleccionadas del grupo que consiste en polietilenglicol, polipropilenglicol, y polivinilpropileno. No se usa aglutinante polimérico hidrófilo en una membrana porosa que comprende fibras de celulosa.
 45

El documento 7 de patente (solicitud de patente europea EP 1.769.836) se refiere a un tejido no tejido de celulosa que contiene fibras de celulosa que tienen un diámetro máximo de fibras no mayor que 1500 nm y una cristalinidad, determinada mediante técnicas de RNM en estado sólido, no menor que 60%. La porosidad del tejido no tejido de celulosa no es menor que 40% y no mayor que 99%. No se usa ningún aglutinante polimérico hidrófilo en una membrana porosa que comprende fibras de celulosa.
 50

El documento 8 de patente (solicitud de patente europea EP 1.737.004) describe un separador para un elemento electroquímico que comprende un tejido no tejido húmedo que contiene celulosa fibrilada, fibra no fibrilada, y fibra termorresistente fibrilada, teniendo todas ellas un punto de reblandecimiento, un punto de fusión y una temperatura de descomposición térmica de 250 grados C o mayor y 700 grados C o menor, y tasas de cambio dimensional de MD y CD al someter al tejido no tejido húmedo a tratamiento térmico a 250 grados C durante 50 horas de -3% a +1% cada uno. No se usa ningún aglutinante polimérico hidrófilo en una membrana porosa que comprende fibras de celulosa.
 55

60 **Documentos de la técnica anterior**

[Documentos de patente]

[documento de patente 1] solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación H11-040130
 65

[documento de patente 2] patente japonesa nº 4425576

[documento de patente 3] patente japonesa nº 4201308

[documento de patente 4] patente japonesa nº 4628764

[documento de patente 5] solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación nº 2010-090486

[documento de patente 6] patente coreana nº 101.040.572

[documento de patente 7] solicitud de patente europea EP 1.769.836

[documento de patente 8] solicitud de patente europea EP 1.737.004

Sumario de la invención

Problemas que debe resolver la invención

La presente invención se obtuvo considerando las circunstancias mencionadas anteriormente, y su objetivo consiste en proporcionar una membrana porosa formada de celulosa, que muestra un comportamiento superior como separador, se puede preparar a un coste razonable, muestra propiedades de resistencia superiores, y se puede usar adecuadamente como un separador para un dispositivo electroquímico.

Medio para resolver los problemas

Como resultado de estudios diligentes a fin de lograr el objetivo mencionado anteriormente, se ha descubierto que una membrana porosa formada de celulosa con propiedades físicas específicas muestra comportamientos superiores como separador para un dispositivo electroquímico, completando así la presente invención.

La presente invención se refiere a una membrana porosa que incluye fibras de celulosa, en la que las fibras de celulosa mencionadas anteriormente se obtienen de una mezcla de:

más de 50% en peso y 99% en peso o menos de una primera materia prima (1) de fibras de celulosa que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de 250 m²/g o más y 500 m²/g o menos; y

1% en peso o más y menos de 50% en peso de una segunda materia prima (2) de fibras de celulosa que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de 150 m²/g o más y menos de 250 m²/g

y un aglutinante polimérico hidrófilo que está en una cantidad que oscila de 3 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicha mezcla.

La primera materia prima (1) de fibras de celulosa mencionada anteriormente está contenida en una cantidad de 70% en peso o más de la mezcla mencionada anteriormente.

En la membrana porosa de la presente invención, el área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de fibras de celulosa redispersas obtenidas después de que las fibras de celulosa de la membrana porosa se redispersan según un método de redispersión para muestras de papel normal según JIS P 8120, oscila preferiblemente de 100 a 300 m²/g.

La membrana porosa de la presente invención tiene preferiblemente una resistencia a la tracción de 50 N·m/g o más, y/o tiene preferiblemente una resistencia al desgarro de 0,40 kN/m o más.

La membrana porosa de la presente invención tiene preferiblemente una porosidad que oscila de 30 a 70%.

La membrana porosa de la presente invención se obtiene preferiblemente a partir de una suspensión que contiene las fibras de celulosa mencionadas anteriormente junto con un formador de poros hidrófilo.

La solubilidad del formador de poros hidrófilo mencionado anteriormente con respecto al agua es preferiblemente 10% en peso o más.

El formador de poros hidrófilo mencionado anteriormente es preferiblemente un éter glicólico.

La suspensión mencionada anteriormente contiene un aglutinante polimérico hidrófilo en una cantidad que oscila de 3 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la materia prima mencionada anteriormente de fibras de celulosa.

La membrana porosa de la presente invención tiene preferiblemente una resistividad volumétrica de 1.500 $\Omega \cdot \text{cm}$ o menos, determinada mediante corriente alterna con una frecuencia de 20 kHz en la que la membrana porosa se impregna con 1 mol de disolución de LiPF_6 /carbonato de propileno.

5 Además, la presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar la membrana porosa mencionada anteriormente, que incluye las etapas de:

10 aplicar una suspensión que incluye al menos un formador de poros hidrófilo, un aglutinante polimérico hidrófilo, y una mezcla de: más de 50% en peso y 99% en peso o menos de una primera materia prima de fibras de celulosa (1) que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de 250 m^2/g o más y 500 m^2/g o menos; y 1% en peso o más y menos de 50% en peso de una segunda materia prima (2) de fibras de celulosa que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de 150 m^2/g o más y menos de 250 m^2/g , sobre un sustrato; y estando dicho aglutinante polimérico hidrófilo en una cantidad que oscila de 3 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicha mezcla;

15 secar la suspensión mencionada anteriormente para formar una lámina sobre el sustrato; y

20 separar la lámina del sustrato mencionado anteriormente para obtener una membrana porosa de celulosa formada a partir de la lámina mencionada anteriormente.

El procedimiento para producir una membrana porosa de la presente invención comprende además preferiblemente una etapa de limpiar la lámina mencionada anteriormente o la membrana porosa con un solvente orgánico.

Efectos de la invención

25 La membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención muestra comportamientos superiores como separador para un dispositivo electroquímico. Por lo tanto, se puede preparar un separador para un dispositivo electroquímico que tiene propiedades de protección del litio elevadas que no pueden ser ejercidas por tejidos no tejidos, papel o similar, y al mismo tiempo que tiene una resistividad volumétrica baja, a un coste razonable usando la membrana porosa mencionada anteriormente formada de celulosa de la presente invención. Además, la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención tiene una resistencia a la tracción superior y/o una resistencia al desgarro superior, y tiene propiedades de resistencia superiores como un separador para un dispositivo electroquímico.

35 Además, en el procedimiento para preparar una membrana porosa formada de celulosa de la presente invención, se puede diseñar libremente el tamaño de poros y la cantidad de poros de la membrana porosa formada a partir de celulosa. Por esta razón, se puede obtener la membrana porosa formada de celulosa adecuada para un separador para un dispositivo electroquímico que tiene propiedades de protección del litio elevadas que no pueden ser ejercidas por tejidos no tejidos, papel o similar, y al mismo tiempo que tiene una baja impedancia o una resistividad volumétrica baja. Además, la membrana porosa obtenida formada de celulosa tiene propiedades de resistencia superiores, y tal membrana porosa formada de celulosa se puede preparar a un coste razonable.

Modos de poner en práctica la invención

45 La presente invención se refiere a una membrana porosa que incluye fibras de celulosa, en la que las fibras de celulosa mencionadas anteriormente se obtienen a partir de una mezcla de:

50 más de 50% en peso y 99% en peso o menos de una primera materia prima (1) de fibras de celulosa que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de 250 m^2/g o más y 500 m^2/g o menos; y

1% en peso o más y menos de 50% en peso de una segunda materia prima (2) de fibras de celulosa que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de 150 m^2/g o más y menos de 250 m^2/g

55 y un aglutinante polimérico hidrófilo que está en una cantidad que oscila de 3 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicha mezcla.

60 En la presente invención, las fibras de celulosa utilizables no están limitadas por tipos de celulosa tales como celulosa I, celulosa II, o similar. Resultan preferidas las fibras naturales de celulosa I representadas por algodón, borra de algodón, o pasta de madera. Las fibras de celulosa II representadas por celulosa regenerada tienen un menor grado de cristalización, en comparación con fibras de celulosa I, y tienden a formar fibras cortas en el momento de someterlas a un tratamiento de fibrilación. Por lo tanto, la celulosa II no es preferible.

65 En la presente invención, las fibras de celulosa se pueden someter a microfibrilación. El aparato para el tratamiento de microfibrilación de fibras de celulosa no está particularmente limitado. Como ejemplos del mismo, se puede hacer mención, por ejemplo, de un homogeneizador tal como un homogeneizador de alta presión (por ejemplo, tratamiento

dispersante a alta presión mediante un dispersador de Manton-Gaulin), homogeneizador de presión de tipo Ranie, un homogeneizador de presión ultraelevada, Altimizer (marca) (fabricado por Sugino Machine Co., Ltd.), un aparato de dispersión tal como un molino de perlas o un molino planetario, un coagulador másico (aparato de placas de granos abrasivos para triturar, en el que se disponen para la trituración varias placas abrasivas provistas de granos abrasivos que tienen un tamaño de granos que oscila de nº 16 a nº 120, fabricado por Masuko Sangyo Co., Ltd.), o similares. Además, también se puede usar para el pretratamiento, antes de que se lleve a cabo el tratamiento de microfibrilación, un refinador usado para la fabricación de papel, tal como un refinador de disco doble o una batidora. Además, también se pueden usar nanofibras de celulosa obtenidas formando nanofibras por medio de un catalizador de oxidación TEMPO, aunque la cantidad de mezclamiento de las mismas puede estar limitada. En particular, en la presente invención, las fibras de celulosa se someten preferiblemente a un pretratamiento de un tratamiento de microfibrilación haciendo pasar una suspensión de pasta previamente sometida a un tratamiento de refinado a través de una parte de trituración de un aparato de placas de granos abrasivos para la trituración, en el cual se disponen para la trituración varias placas abrasivas provistas de granos abrasivos que tienen un tamaño de granos que oscila de nº 16 a nº 120; o a un pretratamiento de un tratamiento de microfibrilación sometiendo una suspensión de pasta, previamente sometida a un tratamiento de refinado, a un tratamiento con un homogeneizador de alta presión.

En la presente invención resulta preferido que las fibras que presentan un diámetro de 1 µm o más estén contenidos en una cantidad de 5% en peso o más, y más preferiblemente 10% en peso o más, con respecto al peso total de las fibras de celulosa usadas en la presente invención. En particular, en el procedimiento de preparación de la presente invención descrito más abajo, se lleva a cabo la aplicación de moldeo sobre un sustrato, y por esta razón es difícil preparar y usar una suspensión solamente con fibras de celulosa delgadas que tienen un diámetro de fibras menor que 1 µm que puede causar una viscosidad extremadamente elevada de la suspensión. Además, a fin de hacerlo aplicable, se debe de reducir la concentración de la suspensión, y de ese modo aumenta el coste para secar el solvente usado para el mismo. Por esta razón, el coste puede hacerse nada razonable. Además, si se producen fibras de celulosa delgadas que tienen un diámetro reducido de fibras ejerciendo fuerza de cizallamiento a fibras de celulosa mediante un método general, la longitud de las fibras también tiende a reducirse. Por lo tanto, la resistencia al desgarro de la lámina preparada puede tender a reducirse. Por esta razón, la resistencia al desgarro de la lámina preparada se puede mejorar por medio de la presencia de fibras que tienen un diámetro de 1 µm o más en una cantidad de 5% en peso o más. Como fibras distintas de las fibras que tienen un diámetro de 1 µm o más, también se pueden usar nanofibras delgadas que tienen un diámetro de varios nanómetros, en tanto que se pueda llevar a cabo la aplicación de moldeo con la viscosidad en una concentración de suspensión de 1% en peso o más.

Además, la cantidad de las fibras que tienen un diámetro de 1 µm o más en el peso total de las fibras de celulosa usadas en la presente invención es preferiblemente 30% en peso o menos. Si las fibras que tienen un diámetro de 1 µm o más están presentes en una cantidad que supera 30% en peso, se reduce el número de puntos de contacto de las fibras de celulosa individuales vía enlaces de hidrógeno. Por esta razón, la resistencia a la tracción se puede reducir notablemente, y esto no es preferible. Ajustando la cantidad de las fibras que tienen un diámetro de 1 µm o más en el intervalo de 5% en peso o más pero 30% en peso o menos, se pueden obtener la resistencia a la tracción y la resistencia al desgarro.

Las fibras de celulosa se pueden dispersar uniformemente en agua en virtud de los grupos hidroxilo que tienen las moléculas de celulosa, y la viscosidad de la suspensión depende de la longitud de las fibras y del área de superficie de las fibras de celulosa. Si las fibras de celulosa son más delgadas, el área de superficie de la celulosa aumenta, y por esta razón la viscosidad de la suspensión aumenta de forma natural. Además, a medida que la longitud de la fibra se hace más larga, aumenta la interacción entre las fibras. Se cree que esto también puede ser un factor a la hora de incrementar la viscosidad. El incremento de la viscosidad debido a las interacciones mencionadas anteriormente es un factor que inhibe la formación de una lámina a una concentración elevada. En el caso de usar nanocelulosa, generalmente se lleva a cabo un medio para reducir la concentración.

Además, las fibras de celulosa tienen una propiedad en la que las fibras están enlazadas mediante hidrógeno durante la etapa de deshidratación en virtud de sus grupos hidroxilo. Este rasgo no se puede observar en tejidos no tejidos preparados con fibras sintéticas distintas de celulosa regenerada. Durante la etapa mencionada anteriormente de formación de enlaces de hidrógeno, se muestra resistencia. Por otro lado, la contracción de las fibras de celulosa durante una etapa de secado debido a interacciones entre las fibras es mayor que la de los tejidos no tejidos que usan fibras sintéticas. En particular, a medida que el diámetro de las fibras se hace más delgado, se reduce la rigidez de las fibras. Por esta razón, se observa notablemente la contracción mencionada anteriormente. Además, se sabe que en una lámina preparada usando fibras en las que transcurre la fibrilación de forma extrema, las fibras se adhieren completamente, y por esta razón se produce la transparencia. A saber, es difícil controlar un diámetro de poros o producir una lámina porosa reduciendo solamente el diámetro de las fibras (grosor). Por esta razón, en la producción de la lámina porosa son necesarios el control de la contracción durante el secado y la inhibición del enlazamiento de hidrógeno entre las fibras. Los métodos convencionales particulares proponen que las materias primas sometidas a una formación de lámina por medio de un método de obtención de papel o un método de moldeo se sequen sustituyendo el solvente por un solvente hidrófilo tal como acetona, y sustituyendo subsiguientemente el solvente hidrófilo por un solvente más hidrófobo, tal como una mezcla de solventes de tolueno y acetona. Sin embargo, los métodos mencionados anteriormente tienen dos problemas. El primer problema es la

operación de la sustitución del solvente de agua del solvente de dispersión por acetona. Las fibras de celulosa muestran una propiedad incrementada de mantener el agua a medida que se reduce el diámetro de la fibra. Por esta razón, la sustitución del agua por el solvente es un trabajo extremadamente lento, y es un factor que reduce la productividad desde el punto de vista de la producción práctica. Además, el diámetro de poros depende del diámetro de las fibras, y por esta razón el diámetro de los poros se controla consistentemente mediante el grosor de las fibras. Por lo tanto, si no se utilizan fibras uniformes, no se puede obtener el diámetro de poros deseable. La etapa de tratar las fibras de celulosa también requiere coste y tiempo.

La longitud de las fibras y el diámetro de las fibras de fibras de celulosa usadas cuando se prepara papel normal se pueden medir por medio de un analizador de pasta papelera. No es fácil evaluar las propiedades físicas de las propias fibras de celulosa microfibriladas. Por ejemplo, en una materia prima de fibras en la que el diámetro de las fibras está microfibrilado hasta alrededor de unos pocos centenares de nanómetros, la longitud de las fibras y el diámetro de las fibras superan los límites de detección, y por esta razón no se puede llevar a cabo su medición. En muchos casos, su evaluación se lleva a cabo mediante observación visual usando un microscopio electrónico. La evaluación mencionada anteriormente se lleva a cabo de manera subjetiva por un observador. Por esta razón, hay problemas por cuanto la medición carece de objetividad, y es difícil evaluar una correlación con otras propiedades físicas.

Por lo tanto, como método para evaluar objetivamente las propiedades físicas de celulosa microfibrilada, se da a conocer un método para evaluar el área de superficie de celulosa microfibrilada midiendo la cantidad de adsorción máxima de una molécula cuyo tamaño molecular es conocido. 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 da a conocer que el área de superficie de una materia prima celulósica, tal como celulosa bacteriana, celulosa microfibrilada (MFC), o similar, se mide midiendo una cantidad de adsorción de Rojo Congo o diversas enzimas, y existe una correlación entre los valores del área de superficie mencionada anteriormente y las propiedades físicas tales como la viscosidad en el momento de dispersar las fibras, la cantidad de rendimiento de un material de carga, y similar. 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 colorean con Rojo Congo, y el área de superficie de la celulosa mencionada anteriormente se determina usando la cantidad de Rojo Congo adsorbida a las fibras de celulosa mencionadas anteriormente (en la memoria descriptiva de la presente solicitud, esto se denomina como "coloración con Rojo Congo").

La membrana porosa formada de fibras de celulosa de la presente invención se prepara a partir de una mezcla de, en base al peso total,

más de 50% en peso de una primera materia prima (1) de fibras de celulosa que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de 250 m²/g o más y 500 m²/g o menos, preferiblemente que oscila de 280 m²/g a 450 m²/g, y más preferiblemente oscila de 300 m²/g a 400 m²/g; y

menos de 50% en peso de una segunda materia prima (2) de fibras de celulosa que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de 150 m²/g o más y menos de 250 m²/g, preferiblemente que oscila de 160 m²/g a 240 m²/g, y más preferiblemente que oscila de 170 m²/g a 220 m²/g.

La relación de la primera materia prima (1) de fibras de celulosa mencionadas anteriormente presentes en la mezcla mencionada anteriormente no está particularmente limitada en tanto que la relación supere 50% en peso. Por ejemplo, su relación puede ser 60% en peso o más, 70% en peso o más, 80% en peso o más, o 90% en peso o más. La relación excede 50% en peso y es hasta 99% en peso, preferiblemente oscila de 60% en peso a 90% en peso, y más preferiblemente 70% en peso a 80% en peso. La relación de la segunda materia prima (2) de las fibras de celulosa mencionadas anteriormente presentes en la mezcla mencionada anteriormente no está limitada en tanto que la relación mencionada anteriormente esté por debajo de 50% en peso. Por ejemplo, la relación puede ser 40% en peso o menos, 30% en peso o menos, 20% en peso o menos, o 10% en peso o menos. La relación mencionada anteriormente es 1% o más y debajo de 50% en peso, preferiblemente oscila de 10% en peso a 40% en peso, y más preferiblemente oscila de 20% en peso a 30% en peso. La mezcla mencionada anteriormente contiene tanto de la primera materia prima (1) de las fibras de celulosa mencionadas anteriormente como de la segunda materia prima (2) de las fibras de celulosa mencionadas anteriormente. La mezcla mencionada anteriormente puede contener aditivos opcionales, si es necesario, además de la primera materia prima (1) de las fibras de celulosa mencionadas anteriormente y de la segunda materia prima (2) de las fibras de celulosa mencionadas anteriormente. La mezcla mencionada anteriormente también puede consistir en solamente la primera materia prima (1) de la fibra de celulosa mencionadas anteriormente y en la segunda materia prima (2) de las fibras de celulosa mencionadas anteriormente.

La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención tiene un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de las fibras de celulosa obtenidas después de que las fibras de celulosa de la membrana porosa se redispersan según el método de redispersión para muestras de papel normal según JIS P 8120, que oscila de 100 a 300 m²/g, preferiblemente oscila de 120 a 280 m²/g, y más preferiblemente oscila de 150 a 250 m²/g.

5 Cuando las fibras de celulosa se redispersan, la limpieza se lleva a cabo preferiblemente de forma apropiada en un intervalo que no altere las fibras de celulosa, a fin de eliminar los aditivos tales como aglutinante y similares contenidos en la lámina. El método de limpieza no está particularmente limitado. Por ejemplo, se puede utilizar un método en el que se lleva a cabo la filtración por medio de un papel de filtro, un filtro de vidrio, un filtro de membrana o similar, o un método en el que se usa un separador centrífugo. Además, se puede utilizar un solvente orgánico tal como alcohol, distinto de agua, según los tipos de los aditivos.

10 Además, las fibras de celulosa que constituyen la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención se obtiene preferiblemente a partir de una materia prima de fibras de celulosa que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo que oscila de 200 a 500 m²/g, preferiblemente oscila de 230 a 470 m²/g, y más preferiblemente oscila de 250 a 450 m²/g.

15 La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención puede tener propiedades de resistencia superiores. Más particularmente, la resistencia a la tracción de la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención puede ser 50 N·m/g o más, y/o su resistencia al desgarro puede ser 0,40 kN/m o más. La resistencia a la tracción se puede medir según JIS C2151. La resistencia al desgarro se puede medir por medio de un método de desgarro de pantalón, según JIS K7128-1. La resistencia a la tracción es preferiblemente 70 N·m/g o más, más preferiblemente 80 N·m/g o más, y aún más preferiblemente 90 N·m/g o más. La resistencia al desgarro es preferiblemente 0,5 kN/m o más, más preferiblemente 0,55 kN/g o más, y todavía más preferiblemente 0,6 kN/m o más. En membranas de celulosa convencionales para un separador de un dispositivo electroquímico, es difícil tener tanto una resistencia a la tracción superior como una resistencia al desgarro superior. Por otro lado, la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención se forma a partir de la mezcla de la primera materia prima (1) de fibras de celulosa mencionadas anteriormente la segunda materia prima (2) de fibras de celulosa mencionadas anteriormente, y por esta razón se pueden exhibir tanto una resistencia a la tracción superior como una resistencia al desgarro superior.

30 El diámetro de poros de la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención tiene preferiblemente el valor máximo del diámetro de poros medido mediante un método de penetración de mercurio, que es 1,5 μm o menos. El tamaño de partículas del material activo del electrodo usado en el dispositivo electroquímico tal como una batería de ion litio varía. Por esta razón, el diámetro de poro no tiene que ser siempre pequeño. Según un criterio aproximado, si el diámetro de poros es 1/4 del tamaño de partículas del material activo del electrodo usado en una batería, puede no producirse cortocircuito. Por otro lado, en el caso de usar un dispositivo electroquímico que usa materiales activos que tienen un tamaño pequeño de partículas, el valor máximo se debe de reducir para que sea menor que 1,5 μm en algunos casos. Cuando la distribución de tamaños de partículas de la lámina preparada en la presente invención se mide por medio de un método de penetración de mercurio, también se puede identificar un pico a 1,5 μm o más. Este valor está provocado por las irregularidades de la superficie de la lámina, y no indica el diámetro de poros de la membrana porosa formada de celulosa.

40 En la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención, la resistencia al aire por 10 μm de un grosor de película oscila preferiblemente de 20 a 600 segundos (/100 cc), más preferiblemente oscila de 20 a 450 segundos, y más preferiblemente oscila de 30 a 250 segundos. La resistencia al aire mencionada anteriormente se puede medir en base a JIS P8117. Cuando la resistencia al aire mencionada anteriormente está por debajo de 20 segundos, las propiedades de protección del litio se reducen, y puede aumentar el riesgo de aparición de cortocircuito debido a dendrita de litio, para uso en baterías secundarias de ion litio. Por lo tanto, esto no es preferible desde un punto de vista de la seguridad. Por otro lado, cuando la resistencia al aire mencionada anteriormente supera 600 segundos, la resistividad volumétrica aumenta particularmente, y se pueden degradar las propiedades de salida del dispositivo electroquímico. Por lo tanto, esto no es preferible.

50 La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención presenta una resistividad volumétrica de 1500 Ω·cm o menos, determinada mediante corriente alterna con una frecuencia de 20 kHz en la que la membrana porosa formada de celulosa se impregna con una disolución 1 mol/l de LiPF₆ disuelto en carbonato de propileno. La resistividad volumétrica se correlaciona con la resistencia al aire y la porosidad mencionadas anteriormente. Básicamente, a medida que la resistencia al aire disminuye y aumenta la porosidad, la resistividad volumétrica tiende a reducirse. El tamaño de poros de una membrana porosa y la distribución de poros en la membrana tienen también efectos sobre la resistividad volumétrica. Por esta razón, una membrana porosa formada de celulosa con una menor resistencia al aire y una mayor porosidad no siempre muestra una resistividad volumétrica baja. Aquí, la corriente alterna con una frecuencia de 20 kHz se utiliza a fin de eliminar un elemento electroquímico tal como una reacción en la interfaz del electrodo del valor de medición de la resistividad volumétrica. De ese modo, solamente el total de la resistencia del aparato de medida y la conducción iónica de la membrana porosa formada de celulosa contribuyen al valor de medida. Por lo tanto, el valor de medida mencionado anteriormente puede reflejar la distribución de poros y el diámetro de poros de la membrana porosa formada de celulosa. En particular, la resistividad volumétrica mencionada anteriormente es preferiblemente 1.500 Ω·cm o menos, y más preferiblemente 1.000 Ω·cm o menos. Cuando la resistividad volumétrica supera 1.500 Ω·cm, las características del ciclo se pueden degradar. Cuando la resistividad volumétrica es 1.500 Ω·cm o menos, se muestran buenas características del ciclo.

Por esta razón, tal resistividad volumétrica puede ser adecuada para uso como un separador para un dispositivo electroquímico.

La medición de la resistividad volumétrica con la corriente alterna de 20 kHz en la presente invención se puede llevar a cabo según los siguientes procedimientos: en primer lugar, una membrana porosa formada de celulosa taladrada en un tamaño de 20 mm de diámetro se seca durante 24 horas o más a 150°C. Subsiguientemente, se colocan cinco membranas porosas secas formadas de celulosa en forma de apilamiento en un soporte de muestras para sólido de modelo SH2-Z (fabricado por Toyo Corporation), y entonces se impregnan suficientemente con una disolución electrolítica de LiPF_6 /carbonato de propileno a la concentración de 1 mol/l. Además, preferiblemente, después de que el aire que queda entre las membranas porosas formadas de celulosa se elimina a presión reducida, que se reduce hasta 0,8 MPa, las membranas porosas formadas de celulosa se sujetan entre electrodos de oro de dos caras, y la impedancia (Ω) de la corriente alterna se mide por medio de un analizador de respuesta de frecuencia VSP (fabricado por Bio-Logic) en el que se combina un potencio/galvanostato en las condiciones de una frecuencia de barrido que oscila de 100 MHz a 1 MHz y una amplitud de 10 mV. A partir del valor mencionado anteriormente y del grosor medido de la membrana porosa formada de celulosa se obtiene una resistividad por unidad de volumen (resistividad volumétrica). Es preferible que se mida o se cancele solamente el componente de resistencia, que tiene el aparato de medida, para que no se refleje sobre los resultados de medida.

La porosidad de la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención oscila preferiblemente de 30% a 70%. La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención mantiene la porosidad en el intervalo de 30% a 70%, y de ese modo la membrana porosa formada de celulosa se puede aplicar bien a un dispositivo electroquímico. Incluso si la porosidad está por debajo de 30%, el dispositivo electroquímico con la membrana porosa formada de celulosa se puede hacer funcionar, pero el rendimiento se reduce debido al elevado valor de la resistencia. Por lo tanto, puede que no se muestre el comportamiento suficiente como dispositivo electroquímico. Por otro lado, si la porosidad excede 70%, el diámetro modal de la distribución de poros aumenta, y se reduce la resistencia provocada por la membrana porosa formada de celulosa. Por esta razón, mejoran los comportamientos del rendimiento del dispositivo electroquímico y las características del ciclo. Sin embargo, para uso en baterías secundarias de ion litio, las propiedades protectoras del litio se reducen, y puede aumentar el riesgo de aparición de cortocircuito debido a dendrita de litio. Por lo tanto, esto no es preferible desde el punto de vista de la seguridad.

La porosidad en la presente invención se puede calcular a partir del peso del solvente absorbido en la membrana porosa formada de celulosa después de que la membrana porosa formada de celulosa se impregna con el solvente mediante el cual 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 humedece durante un día a una atmósfera de 23°C y 50% de humedad relativa, y subsiguientemente se mide el grosor de la muestra. Además, el peso de la muestra también se pesa por medio de una balanza que define un número de 4 dígitos ó 5 dígitos. Tras pesar la muestra, la muestra se impregna con un solvente durante un minuto. Subsiguientemente, el solvente superfluo presente sobre la superficie de la muestra se elimina con papel absorbente, y el peso de la muestra se vuelve a pesar. El valor obtenido restando el peso de la muestra antes de la impregnación con el solvente menos el peso de la muestra tras la impregnación con el solvente se divide entre la densidad del solvente. De ese modo, se puede obtener el volumen del solvente. El valor obtenido del volumen se divide entre el volumen total calculado a partir del grosor, y entonces se multiplica por 100 (%). El valor obtenido define la porosidad. Por lo tanto, en este caso, la porosidad se puede obtener a partir de la siguiente ecuación:

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

Un solvente que se puede usar para medir la porosidad en la presente invención es un solvente mediante el cual la celulosa no se hincha. Por esta razón, preferiblemente se usa un solvente orgánico que tiene baja polaridad. Además, el solvente se debería seleccionar de solventes que no se evaporan durante un período de tiempo corto para la medida. Como ejemplos de solventes particularmente preferibles, se puede hacer mención de propilenglicol, usado habitualmente en una disolución electrolítica, o un solvente a base de petróleo que tiene un punto de ebullición elevado, tal como queroseno y similar.

La rugosidad superficial R_a tanto de los lados anterior como posterior de la membrana porosa formada de celulosa para un dispositivo electroquímico preparada según la presente invención es preferiblemente 1,5 o menos. Se sabe que la rugosidad superficial afecta a la impedancia de la corriente alterna como resistencia de contacto del separador y el electrodo positivo en el momento de preparar el dispositivo electroquímico. La resistencia de contacto mencionada anteriormente se puede calcular a partir de la diferencia entre un valor de la impedancia de la corriente alterna a una frecuencia de 0,1 Hz y un valor de la impedancia de la corriente alterna a una frecuencia de 20.000 Hz, midiéndose ambos por medio de un dispositivo electroquímico tal como una celda de láminas o una batería de botón. A medida que aumenta el valor de la rugosidad superficial R_a , aumenta la diferencia entre el valor de la impedancia de la corriente alterna a 0,1 Hz y el valor de la impedancia de la corriente alterna a 20.000 Hz. El valor de la impedancia de la corriente alterna es inversamente proporcional a un área de su sección transversal según la ley de Ohm. Cuando aumenta el área de su sección transversal, el propio valor medido se reduce. Por esta razón, el valor medido tiende a verse afectado por los errores de medida, y los componentes de resistencia del electrodo

positivo y del electrodo negativo también están incluidos en el valor de la impedancia de la corriente alterna, a medida que se reduce la frecuencia. Por lo tanto, los valores no se pueden asignar solamente por la diferencia del separador. Si se usa una batería que tiene los mismos electrodos, la misma disolución electrolítica, y el mismo tamaño, se pueden observar las diferencias afectadas por las propiedades superficiales de los separadores. Por ejemplo, el valor de la impedancia de la corriente alterna al valor de R_a de 1,5 es alrededor de 1Ω , en el caso de una celda de láminas que tiene un área de sección transversal de 15 cm^2 preparada usando materias primas para uso en una batería secundaria de ion litio común, por ejemplo un electrodo positivo a base de CoLiO_2 , un electrodo negativo a base de grafito, y una disolución electrolítica de LiPF_6 . Puesto que se reduce preferiblemente la resistencia de contacto de una batería, son preferibles las condiciones en las que R_a es tan pequeña como sea posible. Cuando se prepara una batería y se mide la impedancia de la corriente alterna, es preferible que la impedancia se mida después de 3 a 5 ciclos de carga y descarga llevados a cabo a bajas velocidades, y subsiguientemente la carga se lleva a cabo hasta un voltaje eléctrico específico.

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 se ve afectada muy notablemente por la cara de transferencia de sustrato del separador, en comparación con el tamaño de las materias primas, o las condiciones de dispersión de las fibras. Por esta razón, la cara mencionada anteriormente se puede usar adecuadamente en el lado del electrodo positivo. En el caso de usar un tejido de filtro o una malla de alambre en un método de obtención de papel, la malla de alambre no es apropiada puesto que la cara de transferencia del tejido de filtro aparece tal como es, y el valor de R_a no se puede controlar a un valor pequeño.

La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención se puede obtener a partir de una mezcla de un aglutinante polimérico hidrófilo, la primera materia prima (1) de fibras de celulosa mencionadas anteriormente y la segunda materia prima (2) de fibras de celulosa mencionadas anteriormente, y preferiblemente a partir de una suspensión que contiene la mezcla mencionada anteriormente. La suspensión mencionada anteriormente tiene una viscosidad que es preferiblemente menor que 3.000 cps, es más preferiblemente 2.500 cps o menos, y adicionalmente es más preferiblemente 2.000 cps o menos, en el caso de medir por medio de un viscosímetro de Brookfield (número de rotación = 60 rpm) a 25°C .

La membrana porosa de la presente invención se puede obtener preferiblemente mediante un procedimiento para preparar una membrana porosa que incluye al menos las etapas de:

aplicar una suspensión que incluye, como componentes esenciales, un formador de poros hidrófilo, un aglutinante polimérico hidrófilo, y una mezcla de más de 50% en peso y 99% en peso o menos de una primera materia prima (1) de fibras de celulosa que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ o más y $500 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, preferiblemente que oscila de $280 \text{ m}^2/\text{g}$ a $450 \text{ m}^2/\text{g}$, y más preferiblemente que oscila de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ a $400 \text{ m}^2/\text{g}$; y 1% en peso o más y menos de 50% en peso de una segunda materia prima (2) de fibras de celulosa que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ o más y menos de $250 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente que oscila de $160 \text{ m}^2/\text{g}$ a $240 \text{ m}^2/\text{g}$, y más preferiblemente que oscila de $170 \text{ m}^2/\text{g}$ a $220 \text{ m}^2/\text{g}$, sobre un sustrato; y un aglutinante polimérico hidrófilo que está en una cantidad que oscila de 3 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicha mezcla;

secar la mezcla mencionada anteriormente para formar una lámina sobre el sustrato; y

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

En el procedimiento de preparación de la presente invención, como medio para obtener una lámina formada de fibras de celulosa porosas, se aplica sobre un sustrato una suspensión que incluye un formador de poros hidrófilo, seguido del secado. De ese modo, se puede mejorar enormemente la eficiencia de producción. Además, en la presente invención, la solubilidad del formador de poros hidrófilo con respecto al agua se ajusta, y de ese modo se puede controlar el tamaño de poros de la lámina. Además, en la presente invención, la cantidad de mezclado del formador de poros hidrófilo se ajusta, y de ese modo se puede controlar libremente la porosidad. Por ejemplo, en la presente invención, el formador de poros hidrófilo se puede usar en una cantidad que oscila preferiblemente de 50 a 600 partes en peso, más preferiblemente que oscila de 80 a 400 partes en peso, y adicionalmente que oscila preferiblemente de 100 a 300 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso (masa) de las fibras de celulosa.

El formador de poros hidrófilo usado en la presente invención no está particularmente limitado en tanto que sea una sustancia hidrófila que pueda formar poros en la lámina formada por fibras de celulosa. El punto de ebullición del formador de poros hidrófilo es preferiblemente 180°C o más. Se sabe que se produce enlazamiento de hidrógeno entre las fibras cuando la humedad de la lámina oscila de 10 a 20% en peso durante el secado. En el momento de formar los enlaces de hidrógeno mencionados anteriormente, el formador de poros está presente en la lámina, y se inhibe el enlazamiento de hidrógeno entre las fibras. De ese modo, se puede producir una lámina porosa. En el caso de usar un formador de poros que tiene un punto de ebullición menor que 180°C , el formador de poros se evapora durante la etapa de secado incluso si se incrementa su cantidad de mezclado, y no se puede llevar a cabo la

formación suficiente de una lámina porosa. Por esta razón, es preferible un formador de poros que tenga un punto de ebullición de 180°C o más. El formador de poros tiene preferiblemente un punto de ebullición de 200°C o más. Un alcohol primario o similar que tiene un peso molecular que es menor que el del hexanol es un material que tiene propiedades tanto de solubilidad en agua como hidrófobas. Tal material se evapora fácilmente en comparación con el agua durante la etapa de secado, y por esta razón el enlazamiento de hidrógeno no puede ser inhibido suficientemente. Por lo tanto, no se puede usar en la presente invención. Con la condición de usar un método de secado en condiciones específicas diferentes de las condiciones de secado habituales, tal como el secado con el aire lleno de vapor del formador de poros, o usar el secado de múltiples etapas con un solvente que tenga una presión de vapor menor que la del agua, el formador de poros no tiene necesariamente un punto de ebullición de 180°C o más.

El formador de poros hidrófilo usado en la presente invención tiene una solubilidad con respecto al agua que es preferiblemente 20% en peso o más, y más preferiblemente 30% en peso o más. En el caso de usar un formador de poros que tiene una solubilidad con respecto al agua menor que 20% en peso, la cantidad de mezclamiento del formador de poros está limitada. Por esta razón, puede ser difícil controlar la porosidad deseable solamente mediante la cantidad de mezclamiento del formador de poros. Además, a medida que transcurre el secado, se reduce la cantidad del solvente, y de ese modo el formador de poros que no se puede disolver se separa. Por esta razón, puede ser difícil formar uniformemente poros en la dirección de la cara y la dirección del grosor de la lámina. El formador de poros hidrófobo mencionado anteriormente se puede emulsionar con un emulsionante o similar, y de ese modo se pueden formar uniformemente en cierto grado los poros. Sin embargo, es difícil de controlar el diámetro de los poros. Por otro lado, en el caso de usar un formador de poros que tiene una solubilidad con respecto al agua de 20% en peso o más, el formador de poros se puede dispersar uniformemente en la suspensión, y como muestra una solubilidad elevada con respecto al agua, no se produce la separación durante la etapa de secado. Por esta razón, inhibiendo uniformemente el enlazamiento de hidrógeno en la etapa de secado, se pueden producir uniformemente poros.

El formador de poros hidrófilo usado en la presente invención tiene una presión de vapor a 25°C que es preferiblemente menor que 0,1 kPa, más preferiblemente menor que 0,09 kPa, y aún más preferiblemente menor que 0,08 kPa. Un formador de poros hidrófilo que tiene una presión de vapor de 0,1 kPa o más tiene una mayor volatilidad. Por esta razón, tal formador de poros hidrófilo tiende enormemente a vaporizarse antes de que el formador de poros contribuya a formar poros para una membrana de celulosa. Como resultado, puede ser difícil obtener una membrana de celulosa porosa.

El formador de poros hidrófilo usado en la presente invención tiene un coeficiente de reparto agua-octanol (Log Pow) que oscila preferiblemente de -1,2 a 0,8, más preferiblemente que oscila de -1,1 a 0,8, y aún más preferiblemente que oscila de -0,7 a 0,4. Como el octanol mencionado anteriormente, es preferible n-octanol. Si se usa un formador de poros hidrófilo que tiene el coeficiente de reparto mencionado anteriormente de menos de -1,2, el valor de la impedancia de la membrana porosa obtenida formada de celulosa puede aumentar.

Como ejemplos de formadores de poros hidrófilos que se pueden usar en la presente invención, se pueden mencionar, por ejemplo, un alcohol superior tal como 1,5-pentanodiol, 1-metilamino-2,3-propanodiol, o similar; 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 glicólico tal como éter dimetílico de trietilenglicol, éter dimetílico de tripropilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter butilmetílico de trietilenglicol, éter dimetílico de tetraetilenglicol, acetato de éter monoetílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol, éter monobutílico de tetraetilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoisopropílico de dietilenglicol, éter monoisobutílico de etilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter metilético de dietilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, o similares, así como glicerol; carbonato de propileno; N-metilpirrolidona; o similares. Sus ejemplos no están limitados a ellos. Entre estos, los más preferibles en el procedimiento de preparación de la presente invención son los éteres glicólicos que tienen una presión de vapor baja.

La suspensión usada en la presente invención contiene, además de las fibras de celulosa y del formador de poros hidrófilo, un aglutinante polimérico hidrófilo como adhesivo para unir las fibras, en una cantidad que oscila de 3 a 80 partes en peso, y preferiblemente que oscila de 5 a 50 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las fibras de celulosa mencionadas anteriormente. El aglutinante polimérico hidrófilo puede mostrar una función de mejorar las propiedades de dispersión de la celulosa, además de la función como adhesivo. A fin de obtener una distribución uniforme de los poros, es necesario que las fibras se dispersen uniformemente en la suspensión. El aglutinante polimérico hidrófilo se fija a la superficie de las fibras de celulosa para tener un papel como un coloide protector. Por esta razón, se mejoran las propiedades de dispersión. Si la cantidad de mezclamiento del aglutinante es menor que 3 partes en peso, se puede degradar la resistencia de la lámina obtenida, y se pueden alterar las propiedades de dispersión de las fibras de celulosa. Por esta razón, es difícil obtener poros uniformes. Por otro lado, si la cantidad excede 80 partes en peso, el aglutinante llena los poros, y se incrementa la resistividad volumétrica de la membrana porosa formada de celulosa. Por lo tanto, no resulta preferida.

Como el aglutinante polimérico hidrófilo mencionado anteriormente, se puede usar un derivado de celulosa tal como

metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxialquilcelulosa o similares; un derivado de un polisacárido tal como almidón fosfatado, almidón cationado, almidón de maíz o similar; o un aglutinante tal como emulsión de copolímero de estireno-butadieno, polifluoruro de vinilideno, o similar, conocido como aglutinante para electrodos.

5 El sustrato usado en la presente invención no está particularmente limitado, y se puede usar para ello una película polimérica, una placa de vidrio, una placa metálica, un papel exfoliante, o similar. Como sustrato, resulta preferido aquel en el que el formador de poros hidrófilo en la suspensión no caiga de la cara posterior del sustrato, tal como un alambre, un tejido de filtro, un papel de filtro, o similar. En el procedimiento de preparación de la presente
10 invención, los poros se forman usando el formador de poros hidrófilo. Por esta razón, si el formador de poros hidrófilo se elimina de la cara posterior del sustrato durante la etapa de secado, los poros no se pueden formar suficientemente sobre la lámina. Además, la lámina seca tiene características en las que la propiedad superficial del sustrato se transfiere. Por esta razón, la superficie del sustrato es preferiblemente tan lisa como sea posible. Considerando las descripciones mencionadas anteriormente, una película de politereftalato de etileno estirada
15 biaxialmente tiene propiedades flexibles, y su temperatura de fusión es relativamente elevada. Por lo tanto, se pueden reducir los efectos del estiramiento o contracción durante el secado. Además, la película de politereftalato de etileno estirada biaxialmente muestra una mayor polaridad, en comparación con una película de polipropileno. Por esta razón, la película se aplica fácilmente incluso en una formulación de suspensión acuosa, y se puede usar adecuadamente.

20 En el procedimiento de preparación de la presente invención, como método para aplicar la suspensión que contiene la mezcla mencionada anteriormente y el formador de poros hidrófilo sobre el sustrato, se puede usar cualquier medio en tanto que la suspensión se pueda aplicar uniformemente de manera que el grosor de la película de la capa aplicada esté dentro de un intervalo especificado. Por ejemplo, la aplicación se puede llevar a cabo en un revestidor
25 previamente medido, tal como un revestidor de boquilla de ranura, un revestidor de cortina, o similar, o incluso en un revestidor medido posteriormente, tal como un revestidor MB, un revestidor inverso MB, un revestidor comma, o similar.

30 En la presente invención, si es necesario, se puede añadir un tensioactivo a la mezcla mencionada anteriormente o a la suspensión mencionada anteriormente, como aditivo. Como desespumante o agente de nivelación, se puede usar un tensioactivo no iónico representado por acetilenglicol, en una cantidad que no tenga efectos sobre las propiedades de los dispositivos electroquímicos. Es preferible que no se usen tensioactivos iónicos puesto que los tensioactivos iónicos pueden afectar a las propiedades de los dispositivos electroquímicos.

35 En la suspensión que contiene la mezcla mencionada anteriormente y el formador de poros hidrófilo, puede haber un material de carga además del aglutinante mencionado anteriormente y el tensioactivo mencionado anteriormente. Por ejemplo, se puede usar un material de carga inorgánico tal como partículas de sílice o partículas de alúmina, un material de carga orgánico tal como polvos de silicona y similares. Estas partículas se pueden añadir en una
40 cantidad que no tenga efectos sobre los poros de la membrana porosa formada de celulosa. Resulta preferido el uso de partículas que tengan un tamaño promedio de partículas menor que 2 μm . Si el tamaño promedio de las partículas es 2 μm o más, se forman poros con un diámetro de poros grande mediante el espaciado entre las partículas, y por esta razón esto no es preferible. Los materiales de carga mencionados anteriormente tienen efectos reduciendo la viscosidad de la suspensión. Por esta razón, se puede incrementar la concentración del material de revestimiento, y esto es adecuado para incrementar la eficiencia de producción. Por otro lado, si se usa una cantidad
45 excesiva del mismo, se reduce la resistencia. Por esta razón, una cantidad de mezclado del mismo que sea mayor que 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las fibras de celulosa no es preferible.

50 El solvente de la suspensión usado en la presente invención necesita usar básicamente agua. Con el fin de mejorar la eficiencia del secado, se puede añadir un solvente que tiene una presión de vapor mayor 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 etil metil éter, o similar, en una cantidad de hasta 50% en peso de la cantidad total de solvente. Si los solventes mencionados anteriormente se añaden en una cantidad de 50% en peso o más, se perjudican las propiedades de dispersión de las fibras de celulosa, y se perjudica la uniformidad de la distribución de los poros. Por esta razón, esto no es preferible.

55 En el procedimiento de preparación de la presente invención, la suspensión mencionada anteriormente aplicada sobre el sustrato se puede secar para obtener una lámina. El método de secado no está particularmente limitado. En particular, se puede usar un método de secado que se use habitualmente, tal como uno cualquiera o tanto el secado con aire caliente como el secado con radiación de infrarrojo lejano. Por ejemplo, la temperatura del aire caliente
60 puede oscilar desde 30°C hasta 150°C, y preferiblemente oscila desde 60°C hasta 120°C. Es necesario ajustar la temperatura del aire caliente, la cantidad del aire caliente, las condiciones de radiación de la radiación del infrarrojo lejano, o similar, de manera que la estructura en la dirección del grosor de la lámina se seque tan uniformemente como sea posible, en las condiciones de la temperatura de aire caliente, la cantidad de aire caliente, y la temperatura de radiación del infrarrojo lejano. Además, a fin de mejorar la eficiencia del secado, también se puede
65 usar calentamiento por microondas.

- 5 El grosor de la lámina en la presente invención está comprendido preferentemente entre 10 y 40 μm . El grosor de la membrana porosa formada de celulosa es un factor que puede cambiar enormemente el comportamiento de la batería del dispositivo electroquímico. Si el grosor está por debajo de 10 μm , no se pueden mostrar suficientes propiedades de protección del litio, y la seguridad puede ser insuficiente. Por otro lado, si el grosor excede 40 μm , se incrementa la resistividad volumétrica de la membrana porosa formada de celulosa, y se puede degradar el comportamiento del rendimiento del dispositivo electroquímico. Por esta razón, no son preferibles. Una lámina que tiene un grosor que oscila de 15 a 30 μm es particularmente preferible a la vista del balance entre las propiedades de protección del litio y un valor de la resistividad volumétrica.
- 10 En el procedimiento de preparación de la presente invención, la lámina formada sobre el sustrato como se describe anteriormente se separa, y de ese modo se puede obtener una membrana porosa formada de celulosa, que se forma a partir de la lámina mencionada anteriormente. El método para separar una membrana porosa formada a partir de un sustrato no está particularmente limitado.
- 15 El procedimiento para preparar una membrana porosa de la presente invención puede incluir adicionalmente, además de las etapas de: aplicar una suspensión que incluye al menos un formador de poros hidrófilo, un aglutinante polimérico hidrófilo, y una mezcla de más de 50% en peso y 99% en peso o menos de una primera materia prima (1) de fibras de celulosa que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de 250 m^2/g o más y 500 m^2/g o menos; y 1% en peso o más y menos de 50% en peso de fibras de celulosa de una segunda materia prima (2) que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de 150 m^2/g o más y menos de 250 m^2/g , sobre un sustrato; y estando el aglutinante polimérico hidrófilo en una cantidad que oscila de 3 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicha mezcla; secar la suspensión mencionada anteriormente para formar una lámina sobre el sustrato; y separar la lámina del sustrato mencionado anteriormente para obtener una membrana porosa de celulosa formada a partir de la lámina mencionada anteriormente, una etapa para limpiar con un solvente orgánico la lámina mencionada anteriormente.
- 20
- 25
- Con respecto al solvente orgánico mencionado anteriormente, por ejemplo, se puede usar un tipo o dos o más tipos de solventes orgánicos que tienen una velocidad de evaporación relativamente elevada, tal como acetona, metil etil cetona, acetato de etilo, n-hexano, tolueno, o propanol, de una sola vez o en varias aplicaciones divididas. La manera de usar el solvente orgánico no está limitada a él. Con el fin de eliminar el formador de poros residual, es preferible un solvente con una compatibilidad elevada con el agua, tal como etanol o metanol. Sin embargo, la humedad en la lámina se mueve hacia el solvente o la humedad en el aire se absorbe para afectar a las propiedades físicas de la membrana porosa formada de celulosa o a la forma de la lámina. Por esta razón, tal solvente se debe de usar en las condiciones en las que se controle la cantidad de humedad. Un solvente que es muy hidrófobo, tal como n-hexano o tolueno, muestra efectos pobres de limpieza del formador de poros hidrófilo, pero es difícil que absorba humedad. Por esta razón, preferiblemente se puede usar tal solvente. A partir de las razones descritas anteriormente, por ejemplo, es preferible un método en el que la limpieza se lleva a cabo sucesivamente con algunos solventes, por ejemplo acetona, tolueno, y n-hexano, a fin de incrementar gradualmente las propiedades hidrófobas de los solventes, y la limpieza sucesiva se repite para sustituir el solvente.
- 30
- 35
- 40 La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención se puede usar como un elemento constitucional de un separador para un dispositivo electroquímico, o se puede usar como tal, como un separador para un dispositivo electroquímico.
- 45 El separador para un dispositivo electroquímico de la presente invención se puede usar, por ejemplo, en una batería tal como una batería secundaria de ion litio o una batería de litio polimérico, así como un condensador tal como un condensador electrolítico de aluminio, un condensador de doble capa eléctrica, o un condensador de ion litio.
- 50 La constitución del dispositivo electroquímico mencionado anteriormente puede ser exactamente la misma que la de un dispositivo electroquímico convencional, con la excepción de usar como separador el separador mencionado anteriormente para un dispositivo electroquímico de la presente invención. La estructura de celdas del dispositivo electroquímico no está particularmente limitada. Como sus ejemplos, se puede hacer mención de un tipo laminado, un tipo cilíndrico, un tipo cuadrado, un tipo de botón, y similar.
- 55 Por ejemplo, una batería secundaria de ion litio como el dispositivo electroquímico que comprende el separador de la presente invención tiene un electrodo positivo y un electrodo negativo, entre los cuales se coloca el separador mencionado anteriormente para un dispositivo electroquímico, y el separador mencionado anteriormente para un dispositivo electroquímico se impregna con una disolución electrolítica.
- 60 El electrodo positivo y el electrodo negativo mencionados anteriormente contienen materiales activos de electrodos. Como material activo de electrodo positivo, se puede usar aquel convencionalmente conocido. Como sus ejemplos, se puede hacer mención, por ejemplo, de un óxido de metal de transición con litio, tal como LiCoO_2 , LiNiO_2 , o LiMn_2O_4 ; un fosfato de metal con litio tal como LiFePO_4 ; y similar. Como material activo de electrodo negativo, se puede usar aquel convencionalmente conocido. Como sus ejemplos, se puede hacer mención, por ejemplo, de un material de carbono tal como grafito; una aleación de litio; y similar. Además, si es necesario, se pueden añadir en los electrodos materiales auxiliares o aglutinantes conductores convencionalmente conocidos.
- 65

Para la preparación de una batería secundaria de ion litio, se aplican independientemente sobre colectores convencionalmente conocidos, en primer lugar una mezcla del electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo y, si es necesario, un material auxiliar conductor convencionalmente conocido y/o un aglutinante conductor convencionalmente conocido, y una mezcla del electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo y, si es necesario, un material auxiliar conductor convencionalmente conocido y/o un aglutinante conductor convencionalmente conocido. Para el colector del electrodo positivo, por ejemplo se usa aluminio o similar, y para el colector del electrodo negativo, se usa cobre, níquel, o similar. Después de que la mezcla del electrodo positivo y la mezcla del electrodo negativo se aplican sobre los colectores, se secan y se someten a conformado por presión. De ese modo, se puede obtener un electrodo positivo en el que se forma una capa de material activo sobre el colector, y un electrodo negativo en el que se forma una capa de material activo sobre el colector.

A continuación, el electrodo positivo y electrodo negativo y el separador para un dispositivo electroquímico de la presente invención obtenidos se laminan o se enrollan a fin de que el electrodo positivo, el separador para un dispositivo electroquímico, y el electrodo negativo construyan un dispositivo. A continuación, el dispositivo mencionado anteriormente se aloja en un material exterior, los colectores se conectan a electrodos externos, y se impregnan con una disolución electrolítica convencionalmente conocida. A continuación, el material exterior se cierra herméticamente. De ese modo, se puede obtener una batería secundaria de ion litio.

Además, un condensador de doble capa eléctrica como el dispositivo electroquímico que comprende el separador de la presente invención tiene un electrodo positivo y un electrodo negativo, entre los cuales se coloca el separador para un dispositivo electroquímico de la presente invención, y el separador mencionado anteriormente para un dispositivo electroquímico se impregna con una disolución electrolítica.

Los electrodos del electrodo positivo y del electrodo negativo mencionados anteriormente se pueden obtener, por ejemplo, aplicando una mezcla de electrodo que contiene polvo de carbón activado y un material auxiliar conductor convencionalmente conocido y/o un aglutinante conductor convencionalmente conocido sobre un colector convencionalmente conocido, secando y sometiendo a conformado mediante presión. Como colector, por ejemplo se usa aluminio o similar.

El condensador de doble capa eléctrica se puede obtener según lo siguiente: el electrodo positivo y electrodo negativo y el separador para un dispositivo electroquímico de la presente invención se laminan o se enrollan a fin de que el electrodo positivo, el separador para un dispositivo electroquímico, y el electrodo negativo construyan un dispositivo. A continuación, el dispositivo mencionado anteriormente se aloja en un material exterior, y los colectores se conectan a electrodos externos, y se impregnan con una disolución electrolítica convencionalmente conocida. A continuación, el material exterior se cierra herméticamente.

Ejemplos

En la presente memoria en adelante, la presente invención se describe con mayor detalle haciendo referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos. Debe apreciarse que el alcance de la presente invención no está limitado a estos ejemplos.

(1) Medida de la longitud de las fibras

La longitud media numérica de las fibras se midió por medio de una máquina para medir la longitud de las fibras, FIBER TESTER (fabricada por L & W).

(2) Medida del grosor

El grosor de la muestra de separador con un tamaño de 50 mm x 50 mm se midió en cualquiera de 5 puntos por medio de un indicador de grosor TM600 (fabricado por Kumagai Riki Kogyo Co., Ltd.). Como grosor de la membrana, se usó un valor promedio obtenido a partir de los 5 valores del grosor medidos mencionados anteriormente.

(3) Medida de la resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción se midió por medio de un método según JIS C2151.

(4) Medida de la resistencia al desgarro

La resistencia al desgarro se midió por medio de un método de desgarro de pantalón según JIS K7128-1.

(5) Medida de la impedancia de la corriente alterna a una frecuencia de 20 kHz, y determinación de la resistividad volumétrica

Como celda para medir la impedancia, se usó un soporte de muestras para sólido de modelo SH2-Z (fabricado por Toyo Corporation). Un separador taladrado un tamaño de 20 mm de diámetro se secó durante 24 horas o más bajo la condición de 150°C. Subsiguientemente, se colocaron en aquél, de forma apilada, cinco separadores secos, y después se impregnaron suficientemente con una disolución electrolítica 1 mol/l de LiPF₆/carbonato de propileno. Después de que el aire que queda entre los separadores se eliminó a presión reducida, que se redujo hasta 0,8 MPa, los separadores se sujetaron entre electrodos de oro de dos caras, y la impedancia (Ω) de la corriente alterna se midió por medio de un analizador de respuesta de frecuencia VSP (fabricado por Bio-Logic) en el que se combinó un potencio/galvanostato bajo las condiciones de una frecuencia de barrido que oscila de 100 mHz a 1 MHz y una amplitud de 10 mV. La temperatura de medida fue 25°C. A partir del valor mencionado anteriormente se obtuvo una resistividad (resistividad volumétrica) por unidad de volumen, y el grosor se midió en el apartado (2) mencionado anteriormente.

(6) Redispersión de membrana porosa formada de celulosa

Una membrana porosa formada de celulosa se muestreó en una cantidad de 0,5 g, y se le añadieron 49,5 g de agua de iones intercambiados. La mezcla se calentó hasta que la temperatura del agua ascendió hasta 60°C. Subsiguientemente, la mezcla se agitó durante 10 minutos a 7.000 rpm por medio de una homomezcladora (CELL MASTER CM-100, fabricada por AS ONE Corporation). De ese modo, se llevó a cabo la redispersión de la membrana porosa formada de celulosa. La dispersión obtenida se limpió con un filtro de vidrio, y subsiguientemente se sometió a coloración con Rojo Congo.

(7) Medida del área de superficie mediante coloración con Rojo Congo

La medida del área de superficie mediante coloración con Rojo Congo se llevó a cabo según un método descrito en Hiroshi Ougiya et. al., Relationship between the physical properties y surface area of cellulose derived from adsorbates of various molecular sizes., Biosci. Biotechnol. Biochem., 62 (10), 1880-1884, 1998. Más particularmente, se dispersaron fibras microfibriladas en 50 ml de un tampón de fosfato (pH 6) de manera que la concentración de celulosa fue 0,1% en peso. Las dispersiones junto con diversas concentraciones de Rojo Congo se mantuvieron durante 12 horas a 30°C. Subsiguientemente, la suspensión se sometió a centrifugación durante 10 minutos a 3.000 rpm. La cantidad de Rojo Congo en el sobrenadante se obtuvo midiendo la absorbancia a 492 nm. La cantidad máxima de absorción de Rojo Congo se obtuvo de acuerdo con la siguiente ecuación (1) derivada de la teoría de 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 celulosa;

K_{ad}: Constante de equilibrio; y

[A]_{max}: Cantidad máxima de adsorción de Rojo Congo (g/g de celulosa) adsorbida sobre la superficie de celulosa.

El área de superficie S_s de celulosa microfibrilada se obtuvo a partir de [A]_{max} de acuerdo con la siguiente ecuación (2). El área de superficie de la celulosa se indicó como el valor numérico por 1 g del contenido de sólidos de celulosa.

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

S_s: Área de superficie de celulosa (m²/g de celulosa);

S_a: Área cubierta cuando una molécula de Rojo Congo se adsorbe sobre la superficie (1,73 nm²);

N: Número de Avogadro; y

M_w: Peso molecular de Rojo Congo.

(8) Medida de la porosidad

Una muestra preparada cortando un separador en un tamaño de 50 mm x 50 mm se humedeció durante un día en una atmósfera de 23°C y 50% de humedad relativa, y subsiguientemente se midió el grosor de la muestra y se pesó un peso de la muestra por medio de una balanza que define un número de 4 dígitos o 5 dígitos. Tras pesar la muestra, la muestra se impregnó con queroseno durante un minuto. Subsiguientemente, el solvente superfluo presente sobre la superficie de la muestra se eliminó con papel absorbente, y el peso de la muestra se pesó

nuevamente. La porosidad se calculó mediante la ecuación mencionada anteriormente.

Ejemplo 1

5 Se dispersó NBKP en agua de iones intercambiados para tener una concentración de 2% en peso. La dispersión se sometió a un tratamiento de refinado mediante reciclado en las condiciones de manera que la longitud media numérica de las fibras fue 1,0 mm o menos, por medio de un refinador de doble disco. La dispersión de las fibras de celulosa que tienen una longitud media numérica de fibras de 1,0 mm o menos se trató cinco veces por medio de un homogeneizador de alta presión (fabricado como LAB-1000) bajo la condición de 800 bares. De ese modo, se
10 obtuvo una materia prima 1 de fibras de celulosa. Se obtuvo una materia prima 2 de fibras de celulosa llevando a cabo un tratamiento con un homogeneizador de alta presión dos veces en las mismas condiciones como las descritas anteriormente. Las superficies específicas de la materia prima 1 mencionada anteriormente de fibras de celulosa y de la materia prima 2 mencionada anteriormente de fibras de celulosa, determinadas mediante coloración con Rojo Congo, fueron respectivamente 320 m²/g y 170 m²/g. La materia prima 1 mencionada anteriormente de fibras de celulosa y la materia prima 2 mencionada anteriormente de fibras de celulosa se sometieron
15 independientemente a un tratamiento usando una máquina centrifugadora de fibras durante 5 minutos a 10.000 rpm, para lograr una concentración de alrededor de 10% en peso.

20 Una materia prima se preparó mezclando la materia prima 1 primera de fibras de celulosa (materia prima 1 de fibras de celulosa) en una cantidad de 90% en peso como un contenido de sólidos de las mismas y la materia prima 2 mencionada anteriormente de fibras de celulosa (materia prima 2 de fibras de celulosa) en una cantidad de 10% en peso como un contenido de sólidos de las mismas, con respecto a la cantidad total de fibras de celulosa. Con respecto a 100 partes en peso de la materia prima mencionada anteriormente, se añadieron 250 partes en peso de butil metil éter de trietilenglicol que tiene un punto de ebullición de 261°C y que tiene una solubilidad infinita con
25 respecto al agua como formador de poros hidrófilo, y 20 partes en peso de carboximetilcelulosa (nombre de producto: SUNROSE F800 MC, fabricado por Nippon Paper Industries Co., Ltd., Chemical Division) disuelta en agua de iones intercambiados para dar una concentración de 1% en peso como aglutinante, y se le añadió agua de manera que la concentración del contenido de sólidos de la mezcla fue finalmente 1,5% en peso. De ese modo, se preparó un material de revestimiento. El material de revestimiento se sometió a un tratamiento de dispersión por
30 medio de un molino de perlas con perlas de zirconia con un tamaño de 3 µm hasta que la mezcla se mezcló uniformemente.

El material de revestimiento preparado se aplicó sobre una película de PET que tiene un grosor de 100 µm por medio de un aplicador de manera que el grosor de la lámina húmeda fue 1,0 mm, y subsiguientemente se secó durante 12 minutos por medio de aire caliente a 80°C y un calentador de infrarrojos. La lámina de revestimiento obtenida se separó de la película de PET en tolueno, y subsiguientemente se evaporó de ella el tolueno. De ese modo, se obtuvo una lámina (membrana porosa formada de celulosa) que tiene un grosor de lámina de 20 µm.

Ejemplo 2

40 Una lámina que tiene un grosor de lámina de 21 µm se obtuvo de la misma manera como la del Ejemplo 1, con la excepción de usar 70% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 1 mencionada anteriormente de fibras de celulosa y 30% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 2 mencionada anteriormente de fibras de celulosa.

Ejemplo 3

50 Se dispersó NBKP en agua de iones intercambiados para tener una concentración de 2% en peso. La dispersión se sometió a un tratamiento de refinado mediante reciclado en las condiciones de manera que la longitud media numérica de las fibras fue 1,0 mm o menos, por medio de un refinador de doble disco. La dispersión de las fibras de celulosa que tienen una longitud media numérica de fibras de 1,0 mm o menos se trató tres veces por medio de un coagulador másico (fabricado por Masuko Sangyo Co., Ltd.). De ese modo, se obtuvo una materia prima 3 de fibras de celulosa. El área de superficie de la materia prima 3 mencionada anteriormente de fibras de celulosa, medida mediante coloración con Rojo Congo, fue 450 m²/g. Una lámina que tiene un grosor de lámina de 19 µm se obtuvo
55 de la misma manera como la del Ejemplo 1, con la excepción de usar 70% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 3 mencionada anteriormente de fibras de celulosa y 30% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 2 mencionada anteriormente de fibras de celulosa.

Ejemplo 4

60 Se dispersó NBKP en agua de iones intercambiados para tener una concentración de 2% en peso. La dispersión se sometió a un tratamiento de refinado mediante reciclado en las condiciones de manera que la longitud media numérica de las fibras fue 1,0 mm o menos, por medio de un refinador de doble disco. La dispersión de las fibras de celulosa en las que la longitud media numérica de fibras fue 1,0 mm o menos se trató cuatro veces por medio de un homogeneizador de alta presión (fabricado como LAB-1000) bajo la condición de 800 bares. De ese modo, se
65

obtuvo una materia prima 4 de fibras de celulosa. El área de superficie de la materia prima 4 mencionada anteriormente de fibras de celulosa, medida mediante coloración con Rojo Congo, fue 260 m²/g. Una lámina que tiene un grosor de lámina de 20 μm se obtuvo de la misma manera como la del Ejemplo 1, con la excepción de usar 90% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 4 mencionada anteriormente de fibras de celulosa y 10% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 2 mencionada anteriormente de fibras de celulosa.

Ejemplo 5

Se dispersó NBKP en agua de iones intercambiados para tener una concentración de 2% en peso. La dispersión se sometió a un tratamiento de refinado mediante reciclado en las condiciones de manera que la longitud media numérica de las fibras fue 1,0 mm o menos, por medio de un refinador de doble disco. La dispersión de las fibras de celulosa en las que la longitud media numérica de fibras de 1,0 mm o menos se trató una vez por medio de un coagulador másico (fabricado por Masuko Sangyo Co., Ltd.). De ese modo, se obtuvo una materia prima 5 de fibras de celulosa. El área de superficie de la materia prima 5 mencionada anteriormente de fibras de celulosa, medida mediante coloración con Rojo Congo, fue 220 m²/g. Una lámina que tiene un grosor de lámina de 20 μm se obtuvo de la misma manera como la del Ejemplo 1, con la excepción de usar 90% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 3 mencionada anteriormente de fibras de celulosa y 10% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 5 mencionada anteriormente de fibras de celulosa.

Ejemplo 6

Una lámina que tiene un grosor de lámina de 19 μm se obtuvo de la misma manera como la del Ejemplo 1, con la excepción de usar 90% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 4 mencionada anteriormente de fibras de celulosa y 10% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 5 mencionada anteriormente de fibras de celulosa.

Ejemplo Comparativo 1

Una lámina que tiene un grosor de lámina de 23 μm se obtuvo de la misma manera como la del Ejemplo 1, con la excepción de usar solamente la materia prima 2 mencionada anteriormente de fibras de celulosa como materia prima.

Ejemplo Comparativo 2

Una lámina que tiene un grosor de lámina de 23 μm se obtuvo de la misma manera como la del Ejemplo 1, con la excepción de usar 50% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 1 mencionada anteriormente de fibras de celulosa y 50% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 2 mencionada anteriormente de fibras de celulosa.

Ejemplo Comparativo 3

Se dispersó NBKP en agua de iones intercambiados para tener una concentración de 2% en peso. La dispersión se sometió a un tratamiento de refinado mediante reciclado en las condiciones de manera que la longitud media numérica de las fibras fue 1,0 mm o menos, por medio de un refinador de doble disco. De ese modo, se obtuvo una materia prima 6 de fibras de celulosa. El área de superficie de la materia prima 6 mencionada anteriormente de fibras de celulosa, determinada mediante coloración con Rojo Congo, fue 120 m²/g. Una lámina que tiene un grosor de lámina de 30 μm se obtuvo de la misma manera como la del Ejemplo 1, con la excepción de usar 70% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 1 mencionada anteriormente de fibras de celulosa y 30% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 6 mencionada anteriormente de fibras de celulosa.

Ejemplo Comparativo 4

Se dispersó NBKP en agua de iones intercambiados para tener una concentración de 2% en peso. La dispersión se sometió a un tratamiento de refinado mediante reciclado en las condiciones de manera que la longitud media numérica de las fibras fue 1,0 mm o menos, por medio de un refinador de doble disco. La dispersión de las fibras de celulosa en las que la longitud media numérica de fibras fue 1,0 mm o menos se trató 25 veces por medio de un homogeneizador de alta presión (fabricado como LAB-1000) bajo la condición de 800 bares. De ese modo, se obtuvo una materia prima 7 de fibras de celulosa. El área de superficie de la materia prima 7 mencionada anteriormente de fibras de celulosa, medida mediante coloración con Rojo Congo, fue 530 m²/g. La producción de una lámina se intentó de la misma manera que la del Ejemplo 1, con la excepción de usar solamente la materia prima 7 mencionada anteriormente de fibras de celulosa como materia prima. Sin embargo, la suspensión se gelificó en la etapa de mezclado, y no se pudo llevar a cabo el moldeo uniforme de la suspensión sobre la película de PET. Por lo tanto, no se pudo llevar a cabo la formación de una lámina uniforme.

Ejemplo Comparativo 5

5 Una lámina que tiene un grosor de lámina de 16 μm se obtuvo de la misma manera como la del Ejemplo 1, con la excepción de usar 70% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 7 mencionada anteriormente de fibras de celulosa y 30% en peso del contenido de sólidos de la materia prima 2 mencionada anteriormente de fibras de celulosa, y usar la concentración del contenido de sólidos de la suspensión que fue 1,0%.

10 La lámina de cada uno de los Ejemplos 1 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 5 se agitó durante 10 minutos a 7.000 rpm por medio de una homomezcladora (CELL MASTER CM-100, fabricada por AS ONE Corporation). De ese modo, se obtuvo una suspensión redispersa que tiene 1% en peso de contenido de sólidos. El área de superficie de las fibras de celulosa microfibriladas en cada una de las suspensiones redispersas mencionadas anteriormente se determinó por medio de coloración con Rojo Congo según el método mostrado en el "(7) Medida del área de superficie mediante coloración con Rojo Congo" mencionado anteriormente.

15 En la Tabla 1 se muestran diversas propiedades físicas de las láminas formadas de celulosa que se prepararon en los Ejemplos 1 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 5. La "relación de mezclamiento" se describe solamente en el caso de mezclar dos tipos de materia prima de fibras.

20 Tabla 1

	Área de superficie de materia prima de fibras (g/g)		Área de superficie en el momento de la redispersión	Grosor de la membrana	Porosidad	Resistencia a la tracción	Resistencia al desgarro	Resistividad volumétrica
	Relación de mezclamiento (relación en peso)		g/g	μm	%	N·m/g	kN/m	$\Omega\cdot\text{cm}$
Ejemplo 1	320	170	150	20	45	63,4	0,50	740
	9	1						
Ejemplo 2	320	170	110	21	43	56,8	0,63	840
	7	3						
Ejemplo 3	450	170	170	19	41	60,2	0,47	890
	7	3						
Ejemplo 4	260	170	130	20	40	57,5	0,52	800
	9	1						
Ejemplo 5	450	220	250	20	45	66,5	0,43	750
	9	1						
Ejemplo 6	260	220	120	19	40	59,3	0,61	770
	9	1						
Ejemplo Comparativo 1	170		60	23	30	23,8	0,60	1070
	-	-						
Ejemplo Comparativo 2	320	170	80	23	35	33,3	0,73	940
	1	1						
Ejemplo Comparativo 3	320	120	90	30	26	13,6	0,52	1980
	7	3						
Ejemplo Comparativo 4	530		342	No se pudo formar una lámina uniforme.				
	-	-						
Ejemplo Comparativo 5	530	170	290	16	40	55,2	0,30	950
	7	3						

25 A partir de los resultados de los Ejemplos 1 a 6, se puede observar que se pueden preparar las membranas porosas formadas de celulosa que incluyen una mezcla de más de 50% en peso de una primera materia prima (1) de fibras de celulosa que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de 250 m^2/g o más y 500 m^2/g o menos, y menos de 50% en peso de la segunda materia prima (2) de fibras de celulosa que tienen un área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo de 150 m^2/g o más y menos de 250 m^2/g , exhiben una resistencia a la tracción de 50 N·m/g o más, y una resistencia al desgarro de 0,40 kN/m o más, y membranas porosas formadas de celulosa para un separador de un dispositivo electroquímico, que exhiben una

resistencia superior. En particular, en el Ejemplo 2, la relación de la primera materia prima (1) de fibras de celulosa mencionadas anteriormente es elevada, y por esta razón, aunque se puede mantener la resistencia a la tracción, se puede potenciar la resistencia al desgarro, en comparación con el Ejemplo 1.

5 Por otro lado, a partir de los resultados mostrados en los Ejemplos Comparativos 1 a 5, se puede observar que las membranas porosas formadas de celulosa sin usar la mezcla mencionada anteriormente exhiben una resistencia a la tracción reducida o una resistencia al desgarro reducida. En particular, a partir de los resultados mostrados en el Ejemplo Comparativo 2, se puede observar que cuando la relación de mezclado de la primera materia prima (1) de fibras de celulosa mencionadas anteriormente y la segunda materia prima (2) de fibras de celulosa mencionadas anteriormente no está en el intervalo de la presente invención, se exhibe una resistencia a la tracción reducida. Además, a partir de los resultados mostrados en el Ejemplo Comparativo 3, se puede observar que cuando se usan fibras que tienen un área de superficie reducida determinada mediante coloración con Rojo Congo, en comparación con la de la segunda materia prima de fibras de celulosa mencionadas anteriormente, la resistencia a la tracción se reduce extremadamente. Además, a partir de los resultados mostrados en el Ejemplo Comparativo 5, se puede observar que cuando se usan fibras que tienen una mayor área de superficie determinada mediante coloración con Rojo Congo, en comparación con la de la primera materia prima de fibras de celulosa mencionadas anteriormente, la resistencia a la tracción y la resistencia al desgarro se reducen. Además, a partir de los resultados mostrados en el Ejemplo Comparativo 4, se puede observar que no se puede preparar una membrana porosa formada de celulosa que está formada de fibras de celulosa que tienen una superficie específica, determinada mediante coloración con Rojo Congo, que excede $500 \text{ m}^2/\text{g}$.

Como ejemplo de un dispositivo electroquímico, se verificaron los comportamientos de una batería secundaria de ion litio.

25 **Ejemplo 7**

Preparación de una batería secundaria de ion litio

30 Se preparó un electrodo positivo preparando una combinación obtenida mezclando LiCoO_2 , negro de acetileno y una disolución de PvdF-NMP (polifluoruro de vinilideno-N-metilpirrolidona) en una relación másica de contenidos de sólidos de 89:6:5, aplicando la combinación sobre una hoja metálica de aluminio y secándola, moldeándola a presión, y sometiéndola subsiguientemente a un tratamiento térmico. Se preparó un electrodo negativo preparando una combinación obtenida mezclando grafito a base de microperlas de mesocarbono, negro de acetileno, y una disolución de PvdF-NMP en una relación másica de contenido de sólidos de 90:5:5, aplicando la combinación sobre una hoja metálica de cobre y secándola, moldeándola a presión, y sometiéndola subsiguientemente a un tratamiento térmico.

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

45 Evaluación de la batería secundaria de ion litio

50 Con respecto a la batería secundaria de ion litio preparada en el Ejemplo 7, la resistividad interna de la batería se evaluó midiendo la impedancia de la corriente alterna. La impedancia (Ω) de la corriente alterna se midió usando un analizador de respuesta de frecuencia modelo 1260 (fabricado por Solartron Metrology) en las condiciones de frecuencia de barrido que oscila de 10 mHz a 500 kHz y amplitud de 5 mV. A partir de los valores de medida mencionados anteriormente, se preparó una gráfica de Cole-Cole, y se leyó el valor de la parte real cuando el valor de la parte imaginaria fue 0. El valor leído se usó como resistividad interna (Ω). La resistividad interna fue 0,125 Ω .

55 Como ejemplo del dispositivo electroquímico distinto de la batería secundaria de ion litio, se verificaron los comportamientos de un condensador de doble capa eléctrica.

Ejemplo 8

Preparación de condensador de doble capa eléctrica

60 Se preparó un electrodo preparando una combinación obtenida mezclando una mezcla de carbón activado, negro de acetileno y tetrafluoroetileno en una relación másica del contenido de sólidos de 10:1:1, aplicando la combinación sobre una hoja metálica de aluminio y secándola, moldeándola a presión, y sometiéndola subsiguientemente a un tratamiento térmico.

65 La membrana porosa formada de celulosa obtenida en el Ejemplo 1 se usó como un separador, y el separador se

cortó en un tamaño que es más grande en alrededor de 0,5 mm que el tamaño del electrodo. El electrodo se formó para tener el área de sección transversal de 15 cm^2 . El separador se interpuso entre dos electrodos, y se introdujo entre ellos una disolución 1 mol/l de sal de BF_4 de tetraetilamonio (electrolito orgánico) en carbonato de propileno. De ese modo, se preparó un condensador de doble capa eléctrica.

5

Evaluación de condensador de doble capa eléctrica

Se evaluaron los comportamientos del condensador de doble capa eléctrica preparado en el Ejemplo 8. La resistividad interna de la batería se evaluó midiendo la impedancia de la corriente alterna. La impedancia (Ω) de la corriente alterna se midió usando un analizador de respuesta de frecuencia modelo 1260 (fabricado por Solartron Metrology) en las condiciones de frecuencia de barrido que oscila de 10 mHz a 500 kHz y amplitud de 5 mV. A partir de los valores de medida mencionados anteriormente, se preparó una gráfica de Cole-Cole, y se leyó el valor de la parte real cuando el valor de la parte imaginaria fue 0. El valor leído se usó como resistividad interna (Ω). La resistividad interna fue 0,058 Ω .

10

Como se describe anteriormente, a partir de los resultados del ejemplo 7 y ejemplo 8, se puede apreciar que la batería y el condensador provistos de las membranas porosas formadas a partir de celulosa de la presente invención presentan una resistividad interna reducida, y se pueden utilizar adecuadamente como batería o condensador.

15

20

REIVINDICACIONES

1. Membrana porosa que comprende fibras de celulosa,
 5 en la que dichas fibras de celulosa comprenden una mezcla de:
 más de 50% en peso y 99% en peso o menos de una primera materia prima (1) de fibras de celulosa que
 presenta un área de superficie determinada mediante coloración de Rojo Congo de 250 m²/g o más y 500 m²/g o
 10 menos; y
 1% en peso o más y menos de 50% en peso de una segunda materia prima (2) de fibras de celulosa que
 presenta un área de superficie determinada mediante coloración de Rojo Congo de 150 m²/g o más y menos de
 250 m²/g
 15 y un aglutinante polimérico hidrófilo en una cantidad comprendida entre 3 y 80 partes en peso con respecto a 100
 partes en peso de dicha mezcla.
2. Membrana porosa según la reivindicación 1, en la que dicha primera materia prima (1) de fibras de celulosa está
 20 contenida en una cantidad de 70% en peso o más y 99% en peso o menos de dicha mezcla.
3. Membrana porosa según la reivindicación 1 o 2, en la que el área de superficie determinada mediante coloración
 con Rojo Congo de las fibras de celulosa redispersas obtenidas después de que las fibras de celulosa de la
 membrana porosa se redispersen según un procedimiento de redispersión para muestras de papel normal según JIS
 P 8120, está comprendida entre 100 y 300 m²/g.
 25
4. Membrana porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que presenta una resistencia a la tracción de
 50 N·m/g o superior, y/o una resistencia al desgarro de 0,40 kN/m o superior.
5. Membrana porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que presenta una porosidad comprendida
 30 entre 30 y 70%.
6. Membrana porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que se obtiene a partir de una suspensión que
 contiene un formador de poros hidrófilo junto con dicho aglutinante polimérico hidrófilo y dicha mezcla.
- 35 7. Membrana porosa según la reivindicación 6, en la que dicho formador de poros hidrófilo presenta una solubilidad
 con respecto al agua de 10% en peso o más.
8. Membrana porosa según la reivindicación 6 o 7, en la que dicho formador de poros hidrófilo es un éter glicólico.
- 40 9. Membrana porosa según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en la que dicha suspensión contiene dicho
 aglutinante polimérico hidrófilo en una cantidad comprendida entre 3 y 80 partes en peso con respecto a 100 partes
 en peso de dicha mezcla.
10. Membrana porosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que presenta una resistividad volumétrica de
 45 1.500 Ω cm o inferior determinada mediante corriente alterna con una frecuencia de 20 kHz en la que la membrana
 porosa se impregna con una disolución 1 mol/LiPF₆/carbonato de propileno.
11. Separador para un dispositivo electroquímico que comprende la membrana porosa según cualquiera de las
 50 reivindicaciones 1 a 10.
12. Dispositivo electroquímico que comprende el separador para un dispositivo electroquímico según la
 reivindicación 11.
- 55 13. Dispositivo electroquímico según la reivindicación 12, que es una batería o un condensador.
14. Procedimiento para preparar una membrana porosa que comprende fibras de celulosa y un aglutinante
 polimérico hidrófilo, que comprende las etapas de:
 60 aplicar una suspensión que incluye por lo menos un formador de poros hidrófilo, un aglutinante polimérico
 hidrófilo, y una mezcla de: más de 50% en peso y 99% en peso o menos de una primera materia prima (1) de
 fibras de celulosa que presenta un área de superficie determinada mediante coloración de Rojo Congo de 250
 m²/g o más y 500 m²/g o menos; y 1% en peso o más y menos de 50% en peso de una segunda materia prima
 (2) de fibras de celulosa que presenta un área de superficie determinada mediante coloración de Rojo Congo de
 65 150 m²/g o más y menos de 250 m²/g, sobre un sustrato; y
 encontrándose dicho aglutinante polimérico hidrófilo en una cantidad comprendida entre 3 y 80 partes en peso

con respecto a 100 partes en peso de dicha mezcla,

secar dicha suspensión para formar una lámina sobre el sustrato; y

- 5 separar dicha lámina de dicho sustrato para obtener una membrana porosa de celulosa formada a partir de dicha lámina.

15. Procedimiento para preparar la membrana porosa de celulosa según la reivindicación 14, que comprende además la etapa de limpiar dicha lámina o membrana porosa con un solvente orgánico.