

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 531**

51 Int. Cl.:

**H01M 2/16** (2006.01)

**C01B 33/32** (2006.01)

**H01M 2/14** (2006.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

**H01M 10/0566** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2013 PCT/KR2013/010518**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14077660**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2013 E 13854694 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2808924**

54 Título: **Método de fabricación para película de separador para dispositivo electroquímico.**

30 Prioridad:

**19.11.2012 KR 20120131036**

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

**03.08.2017**

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (50.0%)**

**128 Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu**

**Seoul 150-721, KR y**

**TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.**

**(50.0%)**

72 Inventor/es:

**KIM, JIN-WOO;**

**LEE, JOO-SUNG y**

**KIM, JONG-HUN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 628 531 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**

Método de fabricación para película de separador para dispositivo electroquímico

Campo técnico

5 La presente divulgación se refiere a un método de fabricación de un separador para un dispositivo electroquímico, y más particularmente a un método de fabricación del separador usando una emulsión con alto contenido en fase interna (HIPE).

Técnica anterior

10 Recientemente ha habido cada vez más interés en tecnologías de almacenamiento de energía en el campo de dispositivos electroquímicos. Dado que los campos de aplicación de las tecnologías de almacenamiento de energía se han extendido a teléfonos móviles, videocámaras, ordenadores portátiles e incluso coches eléctricos, se han realizado cada vez más esfuerzos hacia la investigación y desarrollo de baterías. En este aspecto, los dispositivos electroquímicos han atraído la mayor parte de la atención. El desarrollo de baterías secundarias recargables ha sido centro de interés particular.

15 Actualmente muchas empresas están produciendo baterías secundarias de litio debido a sus ventajas de una tensión de funcionamiento superior y una densidad de energía superior a las de una batería de Ni-MH tradicional que usa una disolución acuosa de electrolito; sin embargo, cada batería secundaria de litio muestra diferentes características de seguridad. Particularmente, un separador ha planteado un problema de que su daño provoca un cortocircuito interno, dando como resultado una explosión y similares. En un caso de una batería secundaria de litio que usa un material basado en poliolefina como material separador, debido a que el material basado en poliolefina tiene un punto de fusión igual o inferior a 200°C, se encuentra que un separador se contrae o se funde, provocando un cortocircuito entre ambos electrodos cuando la temperatura de la batería aumenta mediante un estímulo interno y/o externo.

20 En un intento por resolver el problema de la técnica, se ha propuesto un separador fabricado recubriendo partículas inorgánicas y un aglutinante sobre un sustrato poroso de poliolefina y similar; sin embargo, el rendimiento de la batería se degrada debido al aglutinante mientras que todavía existe una demanda de mejoras de las propiedades mecánicas del separador.

30 Un compuesto de polímero aglutinante orgánico comúnmente empleado como aglutinante en la técnica puede incluir, por ejemplo, poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno), poli(fluoruro de vinilideno-co-tricloroetileno), poli(metacrilato de metilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), poli(etileno-co-acetato de vinilo), poli(óxido de etileno), acetato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetil-pululano, cianoetil-poli(alcohol vinílico), cianoetil-celulosa, cianoetil-sacarosa, pululano, carboximetilcelulosa, copolímero de acrilonitrilo-estireno-butadieno, y poliimida, de manera individual o en combinación.

35 La publicación de solicitud de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2007-0083975A y la publicación de solicitud de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2007-0019958A propusieron un separador en el que se proporciona una capa de recubrimiento porosa formada a partir de una mezcla de partículas de carga aislantes y un polímero aglutinante sobre un sustrato poroso y se añade un material que tiene una función de apagado a la capa de recubrimiento poroso, para potenciar la seguridad de la batería, y se han realizado intentos de usar plásticos de ingeniería que tienen una alta resistencia térmica como material separador, sin embargo las técnicas anteriores no resultaron satisfactorias en cuanto a las propiedades mecánicas, simplificación de un procedimiento de fabricación y costes.

40 El documento US 2012/0100440 A1 da a conocer un método de fabricación de una película que consiste en partículas inorgánicas como separador para un dispositivo electroquímico.

Divulgación

Problema técnico

45 La presente divulgación se refiere a un método de fabricación de un separador para un dispositivo electroquímico que proporciona un separador para un dispositivo electroquímico que comprende partículas inorgánicas como componente, pero no comprende un compuesto de polímero aglutinante orgánico que provoca el deterioro del rendimiento de la batería, para prevenir el fenómeno de contracción térmica de resina basada en poliolefina o similar sin degradación del rendimiento de la batería.

50 Solución técnica

5 Según la invención, se proporciona un método de fabricación de un separador para un dispositivo electroquímico, que comprende formar una emulsión con alto contenido en fase interna (HIPE) que es una emulsión que tiene un contenido en fase interna superior o igual al 70% del volumen de la emulsión, en presencia de un tensioactivo, que contiene una dispersión de un precursor inorgánico como fase externa, recubrir la emulsión sobre un sustrato, gelificar la fase externa de la emulsión, y desprender una película que consiste en partículas inorgánicas formada sobre el sustrato.

El método puede comprender además calcinar el precursor inorgánico gelificado.

10 Un contenido en fase de aceite superior o igual al 70% en volumen puede estar contenido como fase interna, la disolución en dispersión del precursor inorgánico es una dispersión acuosa, y la fase interna contiene una perla de polímero. El tensioactivo puede seleccionarse del grupo que consiste en un tensioactivo no iónico, un tensioactivo catiónico y un tensioactivo aniónico.

El precursor inorgánico puede incluir óxido, alcóxido o hidróxido de un material inorgánico seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice, titania, circonia y mezclas de las mismas.

15 El precursor inorgánico puede estar presente en una cantidad del 1 al 100% en volumen basándose en una fase continua de la HIPE.

Uno o más tipos de cationes seleccionados del grupo que consiste en litio, sodio y amonio pueden estar contenidos en una fase acuosa junto con el precursor inorgánico.

#### Efectos ventajosos

20 Un separador para un dispositivo electroquímico consiste sustancialmente en tan sólo partículas inorgánicas y por tanto es resistente frente a impacto externo o aumentos de temperatura, y debido a una formación de poros apropiada, es ventajoso en cuanto a la impregnación con una disolución de electrolito y movimiento de un ion de litio. Además, dado que el separador está libre de un compuesto de polímero aglutinante orgánico, se evita la degradación del rendimiento de la batería provocada por un compuesto de polímero aglutinante orgánico. Como resultado, un dispositivo electroquímico que emplea el separador tiene una estabilidad y rendimiento notablemente mejorados.

25

#### Modo para la divulgación

30 A continuación en el presente documento, se describirán en detalle realizaciones preferidas de la presente divulgación con referencia a los dibujos adjuntos. Antes de la descripción, debe entenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a los significados generales y de diccionario, sino que deben interpretarse basándose en los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente divulgación en base al principio de que el inventor tiene derecho a definir términos de manera apropiada para proporcionar la mejor explicación posible.

35 Por tanto, la descripción propuesta en el presente documento son simplemente realizaciones únicamente con el fin de ilustraciones, no se pretende que limiten el alcance de la divulgación, por lo que debe entenderse que pueden realizarse otros equivalentes y modificaciones a las mismas sin apartarse del alcance de la divulgación.

Se entiende que los siguientes términos, tal como se usan en el presente documento, representan el siguiente significado.

El término "HIPE" o "emulsión con alto contenido en fase interna" representa una emulsión que tiene un contenido en fase interna superior o igual al 70% del volumen de la emulsión.

40 El término "emulsión de agua en aceite" tal como se usa en el presente documento representa una dispersión en la que una fase "interna" de aceite discontinua está dispersada en una fase "externa" acuosa continua, y el término "emulsión de aceite en agua" representa una dispersión en la que una fase "interna" acuosa discontinua está dispersada en una fase "externa" de aceite continua. A menos que se mencione lo contrario en la presente divulgación, se entiende que el término "emulsión" indica tanto una emulsión de agua en aceite como una emulsión de aceite en agua.

45

El término "tensioactivo" tal como se usa en el presente documento representa un tensioactivo que puede actuar como emulsionante que tiene suficiente reactividad como para provocar una reacción de polimerización de modo que pasa a ser una parte de una estructura principal de polímero.

Un separador para un dispositivo electroquímico consiste en partículas inorgánicas. Es decir, el separador para el dispositivo electroquímico está libre de un compuesto de polímero aglutinante orgánico que se ha usado en la técnica.

5 En la presente divulgación, la "partícula inorgánica" no se limita a un tipo específico de partícula inorgánica si puede formar una película a partir de una HIPE y puede usarse como material separador para un dispositivo electroquímico.

10 Un ejemplo no limitativo de un precursor inorgánico puede incluir óxido, alcóxido o hidróxido de un material inorgánico seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice, titania, circonia y mezclas de las mismas. Preferiblemente, el precursor inorgánico puede dispersarse en una dispersión acuosa, y su cantidad puede ser de desde el 1 hasta el 100% en volumen basándose en una fase continua de una HIPE.

Se forman poros que tienen un diámetro en un intervalo de 0,01 a 10  $\mu\text{m}$  mediante volúmenes intersticiales entre las partículas inorgánicas. Los poros del intervalo numérico anterior permiten un movimiento fluido de un ion de litio. En la memoria descriptiva, el "volumen intersticial" representa una "estructura con empaquetamiento compacto o con empaquetamiento denso de partículas inorgánicas".

15 La porosidad de las partículas inorgánicas puede ajustarse de diversas maneras dentro de un intervalo del 30 al 95% o del 50 al 90%, y cuando la porosidad de las partículas inorgánicas porosas es inferior al 30%, la penetración de una disolución de electrolito al interior de los poros es inadecuada y por consiguiente la mejora del rendimiento de la batería es insignificante, y cuando la porosidad es superior al 95%, la resistencia mecánica de las partículas puede verse reducida. Esta estructura porosa sirve como canal de iones de litio adicional y un espacio para la impregnación con una disolución de electrolito, contribuyendo a la mejora del rendimiento de la batería.

20 El separador para el dispositivo electroquímico está sustancialmente libre de un compuesto de polímero aglutinante orgánico. De ese modo, no se necesita una etapa de aplicar un compuesto de polímero aglutinante orgánico y no surge un problema con la reducción de la conductividad eléctrica provocada por un compuesto de polímero aglutinante orgánico. En el caso de realizar un procedimiento de calcinación, se forma un enlace entre las partículas inorgánicas mediante el procedimiento de calcinación, y aunque no se lleve a cabo un procedimiento de calcinación, puede formarse un enlace entre las partículas inorgánicas mediante un procedimiento de sol-gel de las partículas inorgánicas durante el secado.

30 Las partículas inorgánicas porosas tienen un aumento significativo del área superficial mediante los múltiples poros presentes en las propias partículas, conduciendo a una reducción de la densidad. En realidad, en el caso de usar partículas inorgánicas que tienen una alta densidad, las partículas inorgánicas son difíciles de dispersar tras el recubrimiento y tienen de manera desfavorable un aumento del peso en la fabricación de la batería, y por consiguiente, se prefiere una densidad lo más baja posible. Por ejemplo, la densidad de las partículas inorgánicas porosas puede estar en un intervalo de 1 a 4  $\text{g}/\text{cm}^3$  y el área superficial específica de a Brunauer, Emmett y Teller (BET) puede estar en un intervalo de 10 a 50  $\text{m}^2/\text{g}$ .

35 El tamaño de las partículas inorgánicas no está especialmente limitado, sino que puede estar en un intervalo de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,2 a 0,8  $\mu\text{m}$ . Cuando se satisface el intervalo anterior, resulta fácil ajustar la estructura y las propiedades físicas del separador debido a una dispersión apropiada, y un separador fabricado usando el mismo contenido en sólido tiene un grosor adecuado de modo que se previene un fenómeno en el que se deterioran las propiedades mecánicas y similares, y se logra un tamaño de poro apropiado.

40 Además, las partículas inorgánicas pueden tener un diámetro de poro en un intervalo de 0,05 a 1  $\mu\text{m}$ . Cuando el diámetro de poro de las partículas inorgánicas porosas es inferior a 0,05  $\mu\text{m}$ , la penetración de una disolución de electrolito al interior de los poros puede no ser fluida, y cuando el diámetro de poro es superior a 1  $\mu\text{m}$ , el volumen del separador puede aumentar de manera innecesaria.

45 Según un aspecto de la presente divulgación, uno o más tipos de cationes seleccionados del grupo que consiste en litio, sodio y amonio pueden constituir un sustrato poroso junto con las partículas inorgánicas.

El separador de la presente divulgación consiste únicamente en las partículas inorgánicas. En una capa de partículas inorgánicas gelificadas formada durante un procedimiento de fabricación, el tensioactivo puede eliminarse mediante un procedimiento de lavado quedando una cantidad residual, y puede eliminarse de manera sustancialmente completa mediante un procedimiento de calcinación.

50 Por consiguiente, debe entenderse que "que consiste en partículas inorgánicas" tal como se usa en el presente documento implica que, aunque se incluyan impurezas, las impurezas están incluidas en una cantidad tal que puede considerarse como un contenido en impurezas no intencionado y el resto consiste en partículas inorgánicas.

El grosor del separador puede ajustarse según el objeto, y por ejemplo, el separador puede fabricarse para tener un grosor en un intervalo de 1 a 100  $\mu\text{m}$ .

El método puede comprender además secar el precursor inorgánico gelificado. Además, el método puede comprender además calcinar el precursor inorgánico gelificado o el precursor inorgánico secado.

5 La HIPE puede estabilizarse usando el tensioactivo. Por ejemplo, el tensioactivo que puede usarse en la presente divulgación puede incluir, pero no se limita a, un tensioactivo no iónico, por ejemplo, éster de sorbitano que incluye monooleato de sorbitano y monolaurato de sorbitano; éster de glicerol, por ejemplo, monooleato de glicerol; monooleato de diglicerol; dioleato de PEG 200, un éster parcial de ácido graso de poliglicerol; un tensioactivo catiónico, por ejemplo, una sal de amonio; y un tensioactivo aniónico, por ejemplo, un sulfato orgánico particular y un compuesto de sulfonato.

No hay ninguna limitación especial en cuanto a la cantidad de uso del tensioactivo, pero el tensioactivo se usa en una cantidad suficiente para formar una emulsión, y generalmente, la cantidad está en un intervalo del 0,1 al 25% en peso o del 0,1 al 15% en peso basándose en el peso de la fase de aceite.

15 La perla de polímero incluida en una fase diferente a la del precursor inorgánico, por ejemplo, una fase de aceite, se usa para formar el separador como un tipo poroso. La perla de polímero puede formarse, por ejemplo, a partir de poliacrilamida, pero no se limita a la misma.

Un ejemplo no limitativo del aceite usado en la presente divulgación puede incluir, pero no se limita a, estireno, divinilbenceno y similares.

20 La HIPE descrita anteriormente se recubre sobre el sustrato. En este caso, el "sustrato" representa un sustrato sobre el que se recubre la emulsión durante el procedimiento, y puede ser un material comúnmente usado en la técnica. Un ejemplo no limitativo de un método de recubrimiento de la HIPE sobre el sustrato puede incluir pulverización, impresión por chorro de tinta, impresión por láser, serigrafía, dispensación y similares, y su método de aplicación se realiza mediante métodos generales conocidos en la técnica según el objeto de la presente divulgación.

25 Posteriormente, se gelifica la fase continua de la emulsión, y como método de gelificación, puede usarse un agente de gelificación o un método de curado natural, sin embargo el método de gelificación no se limita a los mismos.

Posteriormente, pueden secarse y calcinarse las partículas inorgánicas gelificadas.

El secado puede realizarse mediante secado natural, o puede realizarse dentro de un intervalo de temperatura en el que la fase no se descompone, por ejemplo, un intervalo de 20 a 100°C.

30 La calcinación garantiza un enlace más firme entre las partículas inorgánicas así como elimina el tensioactivo y la perla de polímero presente en la capa de partículas inorgánicas gelificadas. La calcinación puede realizarse dentro de un intervalo de 350 a 700°C, pero la temperatura de calcinación específica puede cambiarse basándose en las partículas inorgánicas usadas.

35 El separador de tipo película fabricado mediante el procedimiento anterior puede incluir residuos de tensioactivo y similares, pero dado que su contenido es simplemente de trazas, el separador de la presente divulgación consiste sustancialmente en las partículas inorgánicas.

El separador resultante puede ser un separador para un dispositivo electroquímico, preferiblemente, una batería secundaria de litio.

Además, la presente divulgación proporciona un dispositivo electroquímico que incluye un cátodo, un ánodo, el separador interpuesto entre el cátodo y el ánodo, y una disolución de electrolito.

40 El dispositivo electroquímico incluye todos los dispositivos que facilitan reacciones electroquímicas, específicamente, todos los tipos de baterías primarias y secundarias, células de combustible, células solares, condensadores y similares. Particularmente, entre las baterías secundarias, se prefieren baterías secundarias de litio, y los ejemplos de las baterías secundarias de litio incluyen baterías secundarias de metal de litio, baterías secundarias de ion de litio, baterías secundarias de polímero de litio, baterías secundarias de polímero de ion de litio y similares.

45 El dispositivo electroquímico puede fabricarse mediante un método común conocido en la técnica, y, por ejemplo, el dispositivo electroquímico puede fabricarse interponiendo el separador entre el cátodo y el ánodo para formar un conjunto de electrodo, colocando el conjunto de electrodo en una cubierta de batería, y, posteriormente, inyectando una disolución de electrolito en la cubierta de batería.

No hay ninguna limitación especial en cuanto al ánodo, al cátodo, a la disolución de electrolito que van a aplicarse junto con el separador de la presente divulgación, y pueden usarse los comunes que pueden usarse en un dispositivo electroquímico convencional.

**Ejemplo de fabricación**

- 5 Se obtuvo una dispersión de silicato dispersando silicato neutro y una sal de litio,  $\text{LiPF}_6$ , en agua.

Se añadió un tensioactivo, bromuro de cetil-trimetil-amonio, a estireno, y se añadió la dispersión de silicato al mismo, formando así una HIPE. Se recubrió la HIPE formada sobre un sustrato, seguido por secado natural y calcinación a  $550^\circ\text{C}$ , proporcionando así un separador de tipo película.

**REIVINDICACIONES**

1. Método de fabricación de un separador para un dispositivo electroquímico, estando el método caracterizado por comprender:
- 5 formar una emulsión con alto contenido en fase interna (HIPE), que es una emulsión que tiene un contenido en fase interna superior o igual al 70% del volumen de la emulsión, en presencia de un tensioactivo, que contiene una disolución en dispersión de un precursor inorgánico como fase externa;
- recubrir la emulsión sobre un sustrato;
- gelificar la fase externa de la emulsión; y
- desprender una película que consiste en partículas inorgánicas formada sobre el sustrato.
- 10 2. Método de fabricación del separador para el dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que un contenido en fase de aceite superior o igual al 70% en volumen está contenido como fase interna, y la disolución en dispersión del precursor inorgánico es una dispersión acuosa.
3. Método de fabricación del separador para el dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, que comprende además:
- 15 calcinar el precursor inorgánico gelificado.
4. Método de fabricación del separador para el dispositivo electroquímico según la reivindicación 3, en el que un contenido en fase de aceite superior o igual al 70% en volumen está contenido como fase interna, la disolución en dispersión del precursor inorgánico es una dispersión acuosa, y la fase interna contiene una perla de polímero.
- 20 5. Método de fabricación del separador para el dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que el tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en un tensioactivo no iónico, un tensioactivo catiónico y un tensioactivo aniónico.
6. Método de fabricación del separador para el dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que el precursor inorgánico incluye óxido, alcóxido o hidróxido de un material inorgánico seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice, titania, circonia y mezclas de las mismas.
- 25 7. Método de fabricación del separador para el dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que el precursor inorgánico está presente en una cantidad del 1 al 100% en volumen basándose en una fase continua de la HIPE.
- 30 8. Método de fabricación del separador para el dispositivo electroquímico según la reivindicación 1, en el que uno o más tipos de cationes seleccionados del grupo que consiste en litio, sodio y amonio están contenidos en una fase acuosa junto con el precursor inorgánico.