

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 062**

51 Int. Cl.:

H01M 2/14 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2014 PCT/KR2014/009212**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15047034**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2014 E 14848353 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2894694**

54 Título: **Método para fabricar un separador para batería secundaria de litio**

30 Prioridad:

30.09.2013 KR 20130116745

29.09.2014 KR 20140130571

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

27.11.2017

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
128 Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, JOO-SUNG;
JIN, SUN-MI;
HAN, DA-KYUNG;
KIM, JI-EUN y
KA, KYUNG-RYUN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 644 062 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 para fabricar un separador para batería secundaria de litio

Campo técnico

5 La presente divulgación se refiere a un método de preparación de un separador para una batería secundaria de litio, más particularmente a un método de preparación de un separador que comprende formar una capa de adhesión de electrodo sobre la superficie del mismo a modo de impresión láser sin usar un disolvente, permitiendo de ese modo un manejo y almacenamiento fáciles para proporcionar un efecto de ahorro de coste; a un separador preparado a partir del mismo; y a una batería secundaria de litio que comprende el separador.

10 Esta solicitud reivindica prioridad sobre la solicitud de patente coreana n.º 10-2013-0116745 presentada en la República de Corea el 30 de septiembre de 2013, y la solicitud de patente coreana n.º 10-2014-0130571 presentada en la República de Corea el 29 de septiembre de 2014.

Técnica anterior

15 Recientemente, ha habido un interés creciente en la tecnología de almacenamiento de energía. Dado que los campos de aplicación de las tecnologías de almacenamiento de energía se han extendido a los teléfonos móviles, cámaras de vídeo, ordenadores portátiles, PC y vehículos eléctricos, cada vez se han realizado más esfuerzos hacia la investigación y el desarrollo de dispositivos electroquímicos. Con respecto a esto, los dispositivos electroquímicos son uno de los objetos de gran interés. En particular, el desarrollo de baterías secundarias recargables ha sido el centro de atención. Recientemente, la investigación y el desarrollo amplios de tales baterías se han centrado en los diseños de nuevos electrodos y baterías para mejorar la densidad de capacidad y la energía específica.

20 Actualmente se dispone de muchas baterías secundarias. Entre ellas, las baterías secundarias de litio desarrolladas a principios de los años 1990 han llamado particularmente la atención debido a sus ventajas de tensiones de funcionamiento mayores y densidades de energía mucho mayores que las baterías basadas en electrolitos acuosos convencionales, por ejemplo, baterías de Ni-MH, Ni-Cd y H₂SO₄-Pb.

25 Generalmente, las baterías secundarias de litio consisten en un ánodo que comprende una capa de material activo de ánodo, un cátodo que comprende un material activo de cátodo, un separador interpuesto entre el ánodo y el cátodo para aislarlos eléctricamente y una disolución de electrolito no acuoso que comprende una sal de electrolito y un disolvente orgánico.

30 Entre ellos, el separador debe satisfacer generalmente los requisitos de seguridad y resistencia al calor para los componentes de baterías, alta conductividad electrolítica y suficiente resistencia mecánica que puede mantener su forma original durante su preparación, procesamiento y aplicación en baterías para impedir el contacto entre ambos electrodos. Como separador de este tipo, se ha usado convencionalmente un sustrato poroso basado en poliolefina que tiene múltiples poros finos.

35 Mientras, el separador puede tener una capa para la adhesión con electrodos sobre la superficie del mismo para el fin de mejorar la adhesión del separador con los electrodos o para impedir la fusión y el apagado tempranos del separador durante una sobrecarga. Se han preparado separadores convencionales que aplican una capa de adhesión de electrodo de este tipo recubriendo una suspensión de polímero en un disolvente sobre un sustrato de polímero poroso, seguido por secado. En la suspensión usada en el recubrimiento, el disolvente es para obtener flexibilidad así como la dispersión y viscosidad apropiada de las partículas de polímero.

40 Sin embargo, el uso de un disolvente de este tipo incurre en costes que también pueden aumentar dependiendo de las necesidades del disolvente, y en el caso de que el disolvente sea perjudicial para el cuerpo humano, puede haber costes adicionales en el manejo y el almacenamiento, y también puede disminuir el rendimiento de producción puesto que el disolvente requiere secado tras el recubrimiento. Métodos de la técnica anterior de preparar un separador para una batería secundaria de litio se dan a conocer en los documentos KR 2013 0101459 A, KR 100 646 508 B1 y JP 2002 015773 A. El documento EP 2 819 232 A1 pertenece a la técnica anterior según el artículo 45 54(3) CPE.

Descripción

Problema técnico

50 La presente divulgación está diseñada para resolver los problemas mencionados anteriormente, y por tanto la presente divulgación se refiere a proporcionar un método de preparación de un separador para una batería secundaria de litio formando una capa de adhesión de electrodo en forma de patrones favorables para transferir

iones de litio sin un disolvente, lo que permite un manejo y almacenamiento fáciles y no necesita etapa de secado del disolvente tras el recubrimiento para proporcionar un efecto de ahorro de coste y productividad eficaz debido a un procedimiento de recubrimiento rápido; así como a un separador preparado a partir del mismo; y a una batería secundaria de litio que comprende el separador.

5 Solución técnica

La presente invención se define por las características de la reivindicación 1 adjunta. Según un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método de preparación de un separador para una batería secundaria de litio, que comprende: (S1) cargar eléctricamente partículas de polímero para obtener partículas de polímero cargadas eléctricamente; (S2) transferir las partículas de polímero cargadas eléctricamente sobre al menos una superficie de un sustrato de polímero poroso a modo de impresión láser para formar una capa de adhesión de electrodo cuya área oscila entre el 1 y el 30% basado en el área total del sustrato de polímero poroso; y (S3) fijar la capa de adhesión de electrodo con calor y presión.

En la presente divulgación, el sustrato de polímero poroso puede estar compuesto por uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de peso molecular ultraalto, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetil, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéter éter cetona, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), poli(naftalato de etileno), y una mezcla de los mismos.

Las partículas de polímero pueden seleccionarse del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno (PVDF-HFP), poli(fluoruro de vinilideno)-co-clorotrifluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de butilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, polietileno, poli(óxido de etileno), poliariolato, acetato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, alcohol cianoetilpolivinílico, cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano, alginato, carboximetilcelulosa y una mezcla de los mismos.

La capa de adhesión de electrodo puede tener un grosor de 0,001 a 5 μm .

Además, la capa de adhesión de electrodo se forma en al menos uno de los patrones seleccionados de línea, onda, cruz y aleatorios.

Además, la capa de adhesión de electrodo se forma sobre cada una de ambas superficies del sustrato de polímero poroso, y las capas de adhesión de electrodo formadas tienen cada una patrones que son asimétricos entre sí.

Adicionalmente, la capa de adhesión de electrodo puede formarse sobre cada una de ambas superficies del sustrato de polímero poroso aplicando las partículas de polímero en diferentes cantidades.

Mientras, la etapa de fijación puede llevarse a cabo a una temperatura de 60 a 180°C y una presión de 1 a 300 kgf/cm^2 .

Además, la presente divulgación proporciona un método de preparación de un separador para una batería secundaria de litio, que comprende: (S1) formar una capa de recubrimiento poroso que comprende partículas inorgánicas sobre al menos una superficie de un sustrato de polímero poroso; (S2) cargar eléctricamente partículas de polímero para obtener partículas de polímero cargadas eléctricamente; (S3) transferir las partículas de polímero cargadas eléctricamente sobre la capa de recubrimiento poroso para formar una capa de adhesión de electrodo cuya área oscila entre el 1 y el 30% basado en el área total de la capa de recubrimiento poroso; y (S4) fijar la capa de adhesión de electrodo con calor y presión.

En la presente divulgación, las partículas inorgánicas pueden seleccionarse del grupo que consiste en partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o mayor, partículas inorgánicas que tienen la capacidad de transportar iones de litio, o una mezcla de los mismos.

Los ejemplos de las partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o mayor incluyen partículas inorgánicas de SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 , SiC , BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT, $0 < x < 1$), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT, $0 < x < 1$), HfO_2 y una mezcla de los mismos.

Además, los ejemplos de las partículas inorgánicas que tienen la capacidad de transportar iones de litio incluyen partículas inorgánicas de fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio y titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), fosfato de litio-aluminio-titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), vidrio de tipo $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ $0 < x < 4$, $0 < y < 13$), titanato de litio y lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), tiosulfato de litio y germanio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), nitruro de litio (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), vidrio de tipo SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), vidrio de tipo P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$,

$0 < y < 3$, $0 < z < 7$), y una mezcla de los mismos

Las partículas inorgánicas pueden tener un diámetro promedio de 0,001 a 100 μm .

Pueden tener un grosor de 1 a 100 μm .

5 Además, la capa de recubrimiento poroso puede formarse sobre cada una de ambas superficies del sustrato de polímero poroso y la capa de adhesión de electrodo puede formarse sobre cada una de las capas de recubrimiento poroso, y las capas de adhesión de electrodo formadas pueden tener cada una patrones que son asimétricos entre sí.

10 Además, la capa de recubrimiento poroso puede formarse sobre cada una de ambas superficies del sustrato de polímero poroso y la capa de adhesión de electrodo puede formarse sobre cada una de las capas de recubrimiento poroso aplicando las partículas de polímero en diferentes cantidades.

Mientras, la etapa de fijación puede llevarse a cabo a una temperatura de 60 a 180°C y una presión de 1 a 300 kgf/cm^2 .

Según otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un separador para una batería secundaria de litio, preparado mediante el método anterior.

15 Además, la presente divulgación proporciona un separador para una batería secundaria de litio, que comprende un sustrato de polímero poroso; y una capa de adhesión de electrodo formada a partir de partículas de polímero sobre al menos una superficie del sustrato de polímero poroso y que tiene un área que oscila entre el 1 y el 30% basado en el área total del sustrato de polímero poroso.

20 Además, la presente divulgación proporciona un separador para una batería secundaria de litio, que comprende un sustrato de polímero poroso; una capa de recubrimiento poroso formada sobre al menos una superficie del sustrato de polímero poroso y que comprende partículas inorgánicas; y una capa de adhesión de electrodo formada a partir de partículas de polímero sobre la capa de recubrimiento poroso y que tiene un área que oscila entre el 1 y el 30% basado en el área total de la capa de recubrimiento poroso.

25 Adicionalmente, según todavía otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria de litio que comprende un cátodo, un ánodo, un separador interpuesto entre el cátodo y el ánodo y una disolución de electrolito no acuoso, en el que el separador se define en la presente divulgación.

En la presente divulgación, la disolución de electrolito no acuoso puede comprender un disolvente orgánico y una sal de electrolito.

30 El disolvente orgánico pueden seleccionarse del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno, carbonato de vinilileno, carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo, carbonato de etilpropilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona, ε -caprolactona y una
35 mezcla de los mismos.

La sal de electrolito puede comprender un anión seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ y una mezcla de los mismos.

40 Efectos ventajosos

Según la presente divulgación, en la preparación de un separador para una batería secundaria de litio, se aplica una capa de adhesión de electrodo usando carga eléctrica, más específicamente aplicando partículas de polímero a modo de impresión láser, sin la aplicación de una suspensión en un disolvente, permitiendo de ese modo un manejo y almacenamiento fáciles y no necesita etapa de secado del disolvente para proporcionar un efecto de ahorro de
45 coste así como una preparación rápida y eficaz del separador.

Adicionalmente, la capa de adhesión de electrodo se aplica en un área determinada, no en toda el área en el separador, impidiendo de ese modo una elevación excesiva de la resistencia en una batería secundaria de litio que usa el separador.

Mejor modo

A continuación en el presente documento se describirá en detalle la presente divulgación. Las realizaciones propuestas en el presente documento son sólo un ejemplo preferible para el fin de ilustración únicamente, que no pretenden limitar el alcance de la divulgación, por lo que debe entenderse que podrían realizarse otros equivalentes y modificaciones a las mismas sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Según una realización de la presente divulgación, un separador para una batería secundaria de litio puede prepararse tal como sigue:

En primer lugar, se carga eléctricamente partículas de polímero para obtener partículas de polímero cargadas eléctricamente (etapa de carga eléctrica).

La carga eléctrica puede llevarse a cabo colocando las partículas de polímero en un baño de almacenamiento y cargándolas con cargas eléctricas positivas o negativas, por ejemplo, mediante descarga de corona que usa alta tensión para aplicar fuerza electrostática a las partículas de polímero, descarga de arco o generación de electricidad estática por rozamiento que usa la capacidad de sustancias que tienen diferentes propiedades para intercambiar cargas cuando las sustancias entran en contacto entre sí. Sin embargo, la presente divulgación no se limita a esto. Mediante una carga eléctrica de este tipo, las partículas de polímero se accionan para unirse de manera instantánea o continua a un sustrato de polímero poroso o una capa de recubrimiento poroso que se describirá a continuación.

Las partículas de polímero usadas en la presente divulgación pueden ser una cualquiera seleccionada del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno (PVDF-HFP), poli(fluoruro de vinilideno)-co-clorotrifluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de butilo), poliacrilonitrilo, polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, polietileno, poli(óxido de etileno), poliariolato, acetato de celulosa, acetato-butarato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, alcohol cianoetilpolivinílico, cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano, alginato, carboximetilcelulosa y una mezcla de los mismos.

Posteriormente, las partículas de polímero cargadas eléctricamente se transfieren sobre al menos una superficie de un sustrato de polímero poroso a modo de impresión láser para formar una capa de adhesión de electrodo cuya área oscila entre el 1 y el 30% basado en el área total del sustrato de polímero poroso (etapa de transferencia).

Si las partículas de polímero se cargan con cargas eléctricas positivas o negativas, el sustrato de polímero poroso puede cargarse de manera inversa con cargas eléctricas negativas o positivas. Por consiguiente, cuando el sustrato de polímero poroso se ubica alrededor de las partículas de polímero cargadas eléctricamente, las partículas de polímero cargadas eléctricamente se unen sobre el sustrato de polímero poroso mediante fuerza electrostática para formar la capa de adhesión de electrodo.

El sustrato poroso usado en la presente divulgación puede ser uno cualquiera que se usa de manera convencional en los dispositivos electroquímicos, por ejemplo, una membrana basada en poliolefina o material textil no tejido, pero la presente divulgación no se limita particularmente a esto.

La membrana porosa basada en poliolefina puede obtenerse a partir de un polímero basado en poliolefina, por ejemplo, polietileno tal como polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de baja densidad y polietileno de peso molecular ultraalto, polipropileno, polibutileno, polipenteno o una mezcla de los mismos.

El material textil no tejido puede ser un material textil no tejido basado en poliolefina, o un material textil no tejido compuesto por un polímero seleccionado de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéter éter cetona, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), poli(naftalato de etileno) y una mezcla de los mismos. El material textil no tejido puede ser un material textil hilado de filamentos o ablandado por soplado que consiste en una estructura de fibras largas.

El sustrato poroso tiene preferiblemente un grosor de 5 a 50 μm , pero no se limita particularmente a esto. Además, el sustrato poroso tiene un tamaño de poro de 1 a 200 nm y una porosidad del 10 al 95%, pero no se limita particularmente a esto.

En la presente divulgación, la capa de adhesión de electrodo puede tener un grosor de 0,001 a 5 μm , y la capa de adhesión de electrodo se aplica de modo que su área oscila entre el 1 y el 30% basado en el área total del sustrato de polímero poroso, no se aplica en toda el área, impidiendo de ese modo una elevación excesiva de la resistencia en una batería secundaria de litio.

Si el área donde se forma la capa de adhesión de electrodo es menor que un intervalo numérico de este tipo, es difícil lograr buena adhesión con la capa de electrodos debido a la adhesividad insuficiente. Si el área supera tal intervalo numérico, la resistencia de una batería secundaria de litio puede elevarse en el funcionamiento de la

batería, deteriorando de ese modo los rendimientos de la batería. La capa de adhesión de electrodo se forma en un patrón que puede transferir iones de litio de manera favorable, es decir, uno cualquiera de los patrones seleccionados de línea, onda, cruz y aleatorios.

5 Además, la capa de adhesión de electrodo se forma sobre cada una de ambas superficies del sustrato de polímero poroso, y los patrones de las capas de adhesión de electrodo formadas son asimétricos entre sí y el área de aplicación de las mismas puede ser diferente entre sí, según la naturaleza de la adhesión con electrodos.

Entonces, la capa de adhesión de electrodo se fija sobre el sustrato de polímero poroso con calor y presión (etapa de fijación).

10 Por ejemplo, la capa de adhesión de electrodo puede pasar a través de rodillos de calentamiento y presión para su calentamiento y compresión. Esta etapa puede llevarse a cabo a una temperatura de 60 a 180°C y una presión de 1 a 300 kgf/cm² para la fijación uniforme de la capa de adhesión de electrodo.

Mientras, antes de la formación de la capa de adhesión de electrodo, puede formarse una capa de recubrimiento poroso que comprende partículas inorgánicas, tal como describe a continuación.

15 En primer lugar, se forma una capa de recubrimiento poroso que comprende partículas inorgánicas sobre al menos una superficie de un sustrato de polímero poroso.

El sustrato de polímero poroso es el mismo que se describió anteriormente.

Como partículas inorgánicas, pueden usarse partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica alta para aumentar la velocidad de disociación de una sal de electrolito, por ejemplo, una sal de litio, en un electrolito líquido, mejorando de ese modo la conductividad iónica del electrolito.

20 Por los motivos anteriores, las partículas inorgánicas usadas en la presente divulgación incluyen preferiblemente partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o mayor, preferiblemente de 10 o mayor, partículas inorgánicas que tienen la capacidad de transportar iones de litio, y una mezcla de los mismos.

25 Los ejemplos no limitativos de las partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o mayor incluyen partículas inorgánicas de SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, SiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, AlOOH, Al(OH)₃, TiO₂, SiC, BaTiO₃, Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O₃ (PZT, 0<x<1), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT, 0<x<1, 0<y<1), (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ (PMN-PT, 0<x<1), HfO₂ y una mezcla de los mismos

30 Entre ellas, las partículas inorgánicas tales como BaTiO₃, Pb(Zr_x,Ti_{1-x})O₃ (PZT, 0<x<1), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT, 0<x<1, 0<y<1), (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ (PMN-PT, 0<x<1) y hafnia (HfO₂) muestran una característica dieléctrica alta de una constante dieléctrica de 100 o mayor, así como una piezoelectricidad que se produce cuando se aplica presión constante para inducir una diferencia de potencial entre ambas superficies, impidiendo de ese modo la generación de un cortocircuito interno entre ambos electrodos debido a impacto externo y por tanto mejorando adicionalmente la seguridad de los dispositivos electroquímicos. Además, cuando se usa una mezcla de partículas inorgánicas que tiene una constante dieléctrica alta y partículas inorgánicas que tienen la capacidad de transportar iones de litio, puede obtenerse el efecto sinérgico de las mismas.

35 En la presente divulgación, la partícula inorgánica que tiene la capacidad de transportar iones de litio se refiere a partículas inorgánicas que contienen átomo de litio que pueden mover iones de litio sin almacenar el litio. La partícula inorgánica que tiene la capacidad de transportar iones de litio puede transferir y mover iones de litio debido a un tipo de defecto existente en la estructura de la partícula, por lo que es posible mejorar la conductividad del ion de litio en la batería y también mejorar el rendimiento de la batería. Los ejemplos no limitativos de las partículas inorgánicas que tienen la capacidad de transportar iones de litio incluyen partículas inorgánicas de fosfato de litio (Li₃PO₄), fosfato de litio y titanio (Li_xTi_y(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<3), fosfato de litio-aluminio-titanio (Li_xAl_yTi_z(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<1, 0<z<3), vidrio de tipo (LiAlTiP)_xO_y (0<x<4, 0<y<13), titanato de litio y lantano (Li_xLa_yTiO₃, 0<x<2, 0<y<3), tiosulfato de litio y germanio (Li_xGe_yP_zS_w, 0<x<4, 0<y<1, 0<z<1, 0<w<5), nitruro de litio (Li_xN_y, 0<x<4, 0<y<2), vidrio de tipo SiS₂ (Li_xSi_yS_z, 0<x<3, 0<y<2, 0<z<4), vidrio de tipo P₂S₅ (Li_xP_yS_z, 0<x<3, 0<y<3, 0<z<7), y una mezcla de los mismos.

40

45

Las partículas inorgánicas pueden tener un diámetro promedio de 0,001 a 100 μm, preferiblemente de 0,01 a 50 μm. Cuando se satisface un intervalo de diámetro de las partículas inorgánicas, el área superficial específica de las partículas inorgánicas aumenta de manera notable para resolver el problema de que se usa un aglutinante para aglutinar las partículas inorgánicas en exceso de cantidad, y también puede proporcionar un grosor apropiado de la capa de recubrimiento poroso, un tamaño de poro apropiado entre las partículas inorgánicas y una porosidad apropiada.

50

Además, la capa de recubrimiento poroso puede tener un grosor de 1 a 100 μm , preferiblemente de 1 a 40 μm , más preferiblemente de 2 a 15 μm .

5 Cuando se satisface un intervalo de grosor de este tipo de la capa de recubrimiento poroso, puede añadirse una trayectoria de transferencia adicional de iones de litio y puede mejorar la impregnación de una disolución de electrolito para potenciar los rendimientos y la seguridad térmica de las baterías.

Posteriormente, se carga eléctricamente las partículas de polímero para obtener partículas de polímero cargadas eléctricamente (etapa de carga eléctrica).

Las partículas de polímero que van a usarse y el procedimiento de carga eléctrica son los mismos que se describieron anteriormente.

10 Entonces, las partículas de polímero cargadas eléctricamente se transfieren a la capa de recubrimiento poroso para formar una capa de adhesión de electrodo de modo que el área de la capa de adhesión de electrodo oscila entre el 1 y el 30% basado en el área total de la capa de recubrimiento poroso (etapa de transferencia).

15 Si las partículas de polímero se cargan con cargas eléctricas positivas o negativas, la capa de recubrimiento poroso puede cargarse de manera inversa con cargas eléctricas negativas o positivas. Por consiguiente, cuando la capa de recubrimiento poroso se ubica alrededor de las partículas de polímero cargadas eléctricamente, las partículas de polímero cargadas eléctricamente se unen sobre la capa de recubrimiento poroso mediante fuerza electrostática para formar la capa de adhesión de electrodo.

20 Una capa de adhesión de electrodo de este tipo puede tener un grosor de 0,001 a 5 μm , y la capa de adhesión de electrodo se aplica de modo que su área oscila entre el 1 y el 30% basado en el área total de la capa de recubrimiento poroso, no se aplica en toda el área, impidiendo de ese modo una elevación excesiva de la resistencia en una batería secundaria de litio.

Además, la capa de adhesión de electrodo puede formarse en un patrón que puede transferir iones de litio de manera favorable, por ejemplo, uno cualquiera de los patrones seleccionados de línea, onda, cruz y aleatorios.

25 Además, cuando la capa de recubrimiento poroso puede formarse sobre cada una de ambas superficies del sustrato de polímero poroso, la capa de adhesión de electrodo puede formarse sobre cada una de las capas de recubrimiento poroso. En este caso, los patrones de las capas de adhesión de electrodo formadas pueden ser asimétricos entre sí y el área de aplicación de las mismas puede ser diferente entre sí, según la naturaleza de adhesión con electrodos.

30 Entonces, la capa de adhesión de electrodo se fija sobre la capa de recubrimiento poroso con calor y presión (etapa de fijación).

Por ejemplo, la capa de adhesión de electrodo puede pasar a través de rodillos de calentamiento y presión para su calentamiento y compresión. Esta etapa puede llevarse a cabo a una temperatura de 60 a 180°C y una presión de 1 a 300 kgf/cm^2 para la fijación uniforme de la capa de adhesión de electrodo.

35 Además, la presente divulgación proporciona una batería secundaria de litio que comprende un cátodo, un ánodo, un separador interpuesto entre el cátodo y el ánodo y una disolución de electrolito no acuoso, preparándose el separador mediante el método mencionado anteriormente de la presente divulgación.

En la batería secundaria de litio según una realización de la presente divulgación, los electrodos no están particularmente limitados, y pueden fabricarse uniendo un material activo de electrodo a una toma de corriente de electrodo según un método convencional conocido en la técnica.

40 Como materiales activos usados en cada electrodo, un material activo de cátodo puede ser cualquiera de los usados habitualmente en cátodos de dispositivos electroquímicos convencionales. Los ejemplos no limitativos del material activo de cátodo incluyen óxidos de litio y manganeso, óxidos de litio y cobalto, óxidos de litio y níquel, óxidos de hierro y litio y óxidos compuestos de litio de los mismos.

45 Además, un material activo de ánodo puede ser cualquiera de los que se usan habitualmente en ánodos de los dispositivos electroquímicos convencionales. Los ejemplos no limitativos del material activo de ánodo incluyen litio, aleaciones de litio y materiales de intercalación de litio tales como carbono, coque de petróleo, carbón activado, grafito y otros materiales carbonosos.

Los ejemplos no limitativos de una toma de corriente de cátodo incluyen láminas de aluminio, láminas de níquel y

una combinación de las mismas. Los ejemplos no limitativos de una toma de corriente de ánodo incluyen láminas de cobre, láminas de oro, láminas de níquel, láminas de aleación de cobre y una combinación de las mismas.

5 La disolución de electrolito no acuoso puede comprender un disolvente orgánico y una sal de electrolito, es decir, una sal de litio. La sal de litio puede ser una cualquiera que se usa convencionalmente en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, un anión de la sal de litio puede ser una cualquiera seleccionada del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- , $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ y una mezcla de los mismos.

10 El disolvente orgánico usado en la disolución de electrolito no acuoso puede ser uno que se usa convencionalmente en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, pueden usarse un éter, un éster, una amida, un carbonato lineal y un carbonato cíclico solos o como mezcla de dos o más.

Entre ellos, se usa de manera representativa un carbonato lineal, un carbonato cíclico, o una mezcla de los mismos.

15 El compuesto de carbonato cíclico puede seleccionarse del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno, carbonato de viniletileno, un haluro de los mismos y una mezcla de los mismos. Los ejemplos del haluro incluyen carbonato de fluoroetileno (FEC) y similares, pero no se limitan al mismo.

20 El compuesto de carbonato lineal puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo, carbonato de etilpropilo y una mezcla de los mismos, pero no se limita a los mismos.

25 En particular, entre los disolventes orgánicos basados en carbonato anteriores, los carbonatos cíclicos tales como carbonato de etileno y carbonato de propileno tienen alta viscosidad y alta constante dieléctrica para disociar más fácilmente una sal de litio en un electrolito. Un carbonato cíclico de este tipo puede mezclarse con un carbonato lineal con baja viscosidad y baja constante dieléctrica tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo en una razón adecuada para proporcionar una disolución de electrolito con alta conductividad eléctrica.

30 Además, el éter que puede usarse como disolvente orgánico es uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metil etil éter, metil propil éter, etil propil éter y una mezcla de los mismos, pero no se limita a los mismos. Además, el éster que puede usarse como disolvente orgánico es uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona, ϵ -caprolactona y una mezcla de los mismos, pero no se limita a los mismos.

35 La disolución de electrolito puede introducirse en cualquier etapa adecuada durante la fabricación del dispositivo electroquímico dependiendo de los procedimientos de fabricación y de las propiedades físicas deseadas del producto final. Específicamente, el electrolito puede introducirse antes de montar una batería o en la etapa final del montaje.

40 En la batería secundaria de litio de la presente divulgación, el separador y los electrodos pueden procesarse mediante laminación o apilado de un separador y los electrodos, y plegamiento. Además, en la presente divulgación, la batería secundaria de litio no está limitada particularmente a su forma. Por ejemplo, la batería secundaria de litio puede prepararse en forma cilíndrica tal como una lata, en forma prismática, en forma de bolsa o en forma de moneda.

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle ejemplos preferidos de la presente divulgación para una mejor comprensión. Sin embargo, los ejemplos de la presente divulgación pueden modificarse de varias formas, y no deben interpretarse como limitativos del alcance de la invención. Los ejemplos de la presente divulgación son sólo para que personas expertas habituales en la técnica comprendan mejor la invención.

45 1. Preparación del conjunto de electrodo

(1) Ejemplo 1

50 Con el fin de formar una capa de adhesión de electrodo, se mezclaron nanopartículas de PVdF-HFP (Kynar2751, Arkema) y sílice (Aerosil R805, Degusa) en una razón en peso de 98:2 usando la mezcladora Henschel durante 5 minutos para obtener polvos para formar una capa de adhesión de electrodo con fluidez, y se colocaron los polvos en un tambor.

Posteriormente, se sometieron los polvos obtenidos a impresión selectiva (el 4% del área total) sobre el borde de un sustrato de poliolefina poroso de 12 μm de grosor (F12BMS, Toray) en una anchura de 2 mm a modo de impresión láser, seguido por laminación con un cátodo basado en NMC a 70°C y 90 kgf/cm².

5 De manera similar, se llevó a cabo la misma impresión de patrón sobre la superficie opuesta del sustrato de poliolefina poroso, seguido por laminación con un ánodo basado en grafito en las mismas condiciones de laminación. De ese modo, se preparó un conjunto de electrodo.

(2) Ejemplo 2

10 Se mezclaron AlOOH de 500 nm de tamaño (AOH60, Nabaltec) como partículas inorgánicas y AD-S01 (LG Chem.) como dispersante en una razón en peso de 97:3 y se dispersaron en acetona como disolvente a modo de molienda de bolas durante 12 horas, para obtener una suspensión cuyo contenido en sólidos es de aproximadamente el 20%.

Se recubrió la suspensión obtenida sobre una superficie de un sustrato de poliolefina poroso de 12 μm de grosor (F12BMS, Toray) en una anchura de 4 mm, para obtener un separador de material compuesto orgánico/inorgánico que tenía una capa de recubrimiento poroso.

15 Entonces, con el fin de formar una capa de adhesión de electrodo, se mezclaron nanopartículas de PVdF-HFP (Kynar2751, Arkema) y sílice (Aerosil R805, Degusa) en una razón en peso de 98:2 usando la mezcladora Henschel durante 5 minutos para obtener polvos para formar una capa de adhesión de electrodo con fluidez, y se colocaron los polvos en un tambor.

20 Posteriormente, se sometieron los polvos obtenidos a impresión selectiva (el 4% del área total) sobre el borde de la capa de recubrimiento poroso en el separador de material compuesto orgánico/inorgánico en una anchura de 2 mm a modo de impresión láser, seguido por laminación con un cátodo basado en NMC a 100°C y 100 kgf/cm².

De manera similar, se llevó a cabo la misma impresión de patrón sobre la superficie opuesta del sustrato de poliolefina poroso, seguido por laminación con un ánodo basado en grafito en las mismas condiciones de laminación. De ese modo, se preparó un conjunto de electrodo.

(3) Ejemplo 3

25 Se repitieron los procedimientos del ejemplo 2 excepto porque los polvos para una capa de adhesión de electrodo se sometieron a impresión selectiva (el 10% del área total) en patrones lineales que tenían una separación de 18 mm y una anchura de 2 mm, preparando de ese modo un conjunto de electrodo.

(4) Ejemplo 4

30 Se repitieron los procedimientos del ejemplo 2 excepto porque los polvos para una capa de adhesión de electrodo se sometieron a impresión selectiva en una anchura de 0,5 mm sobre el borde de la capa de recubrimiento poroso que estaba orientada hacia el cátodo y se llevó a cabo la impresión de patrón lineal del ejemplo 3 sobre el lado que estaba orientado hacia el ánodo de la misma manera, de modo que el área de impresión llega a ser del 5,5% del área total, preparando de ese modo un conjunto de electrodo.

(5) Ejemplo comparativo 1

35 Se repitieron los procedimientos del ejemplo 2 excepto porque los polvos para una capa de adhesión de electrodo se sometieron a impresión selectiva (el 0,8% del área total) en una anchura de 0,4 mm sobre el borde de la capa de recubrimiento poroso, preparando de ese modo un conjunto de electrodo.

En este caso, el conjunto de electrodo no continuó con el procedimiento siguiente debido a escasa adhesividad con el ánodo.

40 (6) Ejemplo comparativo 2

Se repitieron los procedimientos del ejemplo 2 excepto porque los polvos para una capa de adhesión de electrodo se sometieron a impresión selectiva (el 50% del área total) en patrones lineales que tenían una separación de 18 mm y una anchura de 2 mm, preparando de ese modo un conjunto de electrodo.

2. Evaluación del conjunto de electrodo para determinar la resistencia

45 Se midieron baterías monocelulares preparadas finalmente introduciendo una disolución de electrolito para

ES 2 644 062 T3

determinar su resistencia, y los resultados de las mismas se muestran en la tabla 1. Se confirmó que la batería monocelular que usaba el conjunto de electrodo del ejemplo comparativo 2 mostraban una resistencia mayor que las de las baterías monocelulares que usaban los conjuntos de electrodo de los ejemplos.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 2
Resistencia (mOhm)	1,44	1,46	1,50	1,48	1,67

- 5 Por tanto, la elevación de resistencia de la batería secundaria de litio se produjo en el conjunto de electrodo del ejemplo comparativo 2 en el que se formó una capa de adhesión de electrodo de manera excesiva, y una elevación de resistencia de este tipo puede deteriorar los rendimientos de la batería.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un separador para una batería secundaria de litio, que comprende:
- (S1) cargar eléctricamente partículas de polímero para obtener partículas de polímero cargadas eléctricamente;
- (S2) transferir las partículas de polímero cargadas eléctricamente sobre al menos una superficie de un sustrato de polímero poroso a modo de impresión láser para formar una capa de adhesión de electrodo cuya área oscila entre el 1 y el 30% basado en el área total del sustrato de polímero poroso; y
- (S3) fijar la capa de adhesión de electrodo con calor y presión,
- en el que la capa de adhesión de electrodo se forma en al menos uno de los patrones seleccionados de línea, onda, cruz y aleatorios, y
- 10 en el que la capa de adhesión de electrodo se forma sobre cada una de ambas superficies del sustrato de polímero poroso, y las capas de adhesión de electrodo formadas tienen cada una patrones que son asimétricos entre sí.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el sustrato de polímero poroso se selecciona del grupo que consiste en polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de peso molecular ultraalto, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetil, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéter éter cetona, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), poli(naftalato de etileno), y una mezcla de los mismos.
- 15 3. Método según la reivindicación 1, en el que las partículas de polímero se seleccionan del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno (PVDF-HFP), poli(fluoruro de vinilideno)-co-clorotrifluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de butilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, polietileno, poli(óxido de etileno), poli(arilato, acetato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, alcohol cianoetilpolivinílico, cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano, alginato, carboximetilcelulosa y una mezcla de los mismos.
- 20 4. Método según la reivindicación 1, en el que la capa de adhesión de electrodo tiene un grosor de 0,001 a 5 μm .
- 25 5. Método según la reivindicación 1, en el que la capa de adhesión de electrodo se forma sobre cada una de ambas superficies del sustrato de polímero poroso aplicando las partículas de polímero en diferentes cantidades.
6. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de fijación se lleva a cabo a una temperatura de 60 a 180°C y una presión de 1 a 300 kgf/cm^2 .
7. Método según la reivindicación 1, que comprende además una etapa (S0) antes de la etapa (S1):
- 30 (S0) formar una capa de recubrimiento poroso que comprende partículas inorgánicas sobre al menos una superficie de un sustrato de polímero poroso;
- en el que la capa de recubrimiento poroso es el sustrato de polímero poroso.
8. Método según la reivindicación 7, las partículas inorgánicas se seleccionan del grupo que consiste en partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o mayor, partículas inorgánicas que tienen la capacidad de transportar iones de litio, o una mezcla de los mismos.
- 35 9. Método según la reivindicación 8, en el que las partículas inorgánicas que tienen una constante dieléctrica de 5 o mayor se seleccionan del grupo que consiste en partículas inorgánicas de SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 , SiC , BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT, $0 < x < 1$), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT, $0 < x < 1$), HfO_2 y una mezcla de los mismos.
- 40 10. Método según la reivindicación 8, en el que las partículas inorgánicas que tienen la capacidad de transportar iones de litio se seleccionan del grupo que consiste en partículas inorgánicas de fosfato de litio (Li_3PO_4), fosfato de litio y titanio ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), fosfato de litio-aluminio-titanio ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), vidrio de tipo ($\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), titanato de litio y lantano ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), tiosulfato de litio y germanio ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), nitruro de litio (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), vidrio de tipo SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), vidrio de tipo P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$), y una mezcla de los mismos.
- 45

11. Método según la reivindicación 7, en el que las partículas inorgánicas tienen un diámetro promedio de 0,001 a 100 μm .
12. Método según la reivindicación 7, en el que la capa de recubrimiento poroso tiene un grosor de 1 a 100 μm .
- 5 13. Método según la reivindicación 7, en el que la capa de recubrimiento poroso se forma sobre cada una de ambas superficies del sustrato de polímero poroso y la capa de adhesión de electrodo se forma sobre cada una de las capas de recubrimiento poroso, y las capas de adhesión de electrodo formadas tienen cada una patrones que son asimétricos entre sí.
- 10 14. Método según la reivindicación 7, en el que la capa de recubrimiento poroso se forma sobre cada una de ambas superficies del sustrato de polímero poroso y la capa de adhesión de electrodo se forma sobre cada una de las capas de recubrimiento poroso aplicando las partículas de polímero en diferentes cantidades.