

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 409**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/26** (2006.01)

**B29C 41/12** (2006.01)

**H01M 2/16** (2006.01)

**B29K 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2012 PCT/JP2012/076456**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13054889**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2012 E 12839481 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 2647661**

54 Título: **Membrana microporosa y procedimiento para producir la misma**

30 Prioridad:

**13.10.2011 JP 2011226272**

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

**11.01.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MACHII, YOSHIHARU;  
NEMOTO, SATOSHI y  
MORI, YOHTA**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 649 409 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Membrana microporosa y procedimiento para producir 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 a partir de celulosa adecuada para un separador para un dispositivo electroquímico y un procedimiento para prepararla.

10

En la memoria descriptiva de la presente solicitud, un dispositivo electroquímico significa un dispositivo electroquímico equipado con un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador. Como ejemplos del mismo, puede hacerse mención por ejemplo de diversos tipos de baterías secundarias tales como batería secundaria de ion litio y una batería de polímero de ion litio; diversos tipos de condensadores tales como un condensador electrolítico de aluminio, un condensador de doble capa eléctrico y un condensador de ion litio.

15

**Técnica anterior**

Recientemente, el uso de electricidad como una fuente de energía ha aumentado para atender problemas ambientales tales como problemas relacionados con la reducción del CO<sub>2</sub>, agotamiento de recursos de combustibles fósiles. Por lo tanto, por ejemplo vehículos eléctricos que usan baterías secundarias se desarrollan activamente en la industria automotriz. Además, las baterías secundarias se destacan también en vista del uso eficiente de energía natural tal como energía solar o eólica.

20

En general, las baterías secundarias de ion litio se usan como las baterías secundarias para impulsar vehículos eléctricos, en la actualidad, en vista de la relación entre potencia y densidad de energía. Por otra parte, diversas compañías se han enfocado en el desarrollo de baterías de siguiente generación en vista de la una mayor densidad de energía, producción y seguridad. Las baterías de siguiente generación están en los campos con alto crecimiento futuro en el mercado.

25

30

Por otra parte, en las baterías secundarias diferentes a las baterías secundarias de ion litio, se usan baterías primarias, condensadores (condensadores) por ejemplo, separadores formados de papel, telas no tejidas, películas porosas por ejemplo. Los comportamientos requeridos para los separadores en general son protección de cortocircuito entre electrodos positivo y negativo, estabilidad química respecto a disoluciones electrolíticas, y baja resistividad interna. Los comportamientos necesarios 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 de un compuesto orgánico de polímero tales como polipropileno, y polietileno. Las membranas porosas mencionadas anteriormente poseen ciertas características adecuadas para las baterías secundarias de ion litio. Por ejemplo, pueden mencionarse las siguientes características.

40

(1) Se exhibe estabilidad química respecto a disoluciones electrolíticas, y no ocurren fallos fatales por separadores.

45

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

50

(3) El diámetro de poros puede diseñarse para ser reducido y por esta razón, se exhiben superiores propiedades de blindaje de litio, y difícilmente ocurre cortocircuito provocado por dendritas de litio.

(4) Cuando ocurre fuga térmica de baterías secundarias de ion litio, la fuga térmica inicial puede ser controlada al fundir polipropileno o polietileno y de esta manera estrechar poros.

55

Sin embargo, la investigación convencional para baterías secundarias de ion litio no puede identificar una causa subyacente de una aparición de escape térmico. Diversas compañías han estudiado y propuesto un medio para evitar riesgos de escape térmico de diversos materiales usados en baterías secundarias por herramientas empíricas, bajo las presentes circunstancias. Los desarrollos de materiales adecuados para vehículos que tienen seguridad incrementada se consideran al clarificar el principio de fuga térmica y establecer un método de evaluación común posteriormente. Se espera que se superen los problemas respecto a seguridad.

60

Por otra parte, el segundo problema en las baterías secundarias para el uso en vehículos es el coste. Un separador es un material que representa 20% del coste de la batería, y se requiere una reducción adicional de costes bajo las presentes circunstancias.

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, se requiere un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica que tiene una cantidad incrementada de energía eléctrica almacenada por volumen unitario a fin de ser operacional por un largo período de tiempo, incluso con un volumen reducido. Como un ejemplo del dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica mencionado anteriormente, puede hacerse mención de un condensador de doble capa eléctrico 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 separadores en los condensadores de doble capa eléctricos son protección de cortocircuito de los electrodos (separabilidad), movimiento sin bloqueo de iones en la disolución electrolítica (baja resistividad interna). Sin embargo, las membranas porosas mencionadas anteriormente tienen alta densidad y por esta razón la resistividad interna tiende a aumentar. Por otra parte, se conoce que telas no tejidas se usan como un separador de un condensador, pero hay problemas por cuanto cuando se reduce un diámetro de fibras o se incrementa una densidad de fibras para mantener la separabilidad, aumenta la resistividad interna. Por esta razón, es conveniente el desarrollo de un separador con una resistividad interna reducida.

Existen dos procedimientos principales para preparar membranas porosas de polímero de polipropileno, polietileno, es decir, 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 retira al limpiar con un disolvente, y de esta manera se proporcionan poros. En este procedimiento, existen ventajas por cuanto el tamaño de poros o grosor de la película puede ser ajustado en forma superior, y puede llevarse a cabo la respuesta a diversas demandas para todos los tipos individuales de baterías. Por otra parte, existe un problema por cuanto el procedimiento de preparación es complicado y, por esta razón, aumenta el coste. En contraste, en el procedimiento seco, se disuelve un polímero tal como poliolefina, el polímero es extruido en una película, la película con el polímero se somete a recocido, la película recocida se estira a una baja temperatura para formar poros en la etapa inicial, y subsiguientemente se lleva a cabo el estirado a alta temperatura para formar un producto poroso. En este procedimiento, hay 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 puede producirse a un coste razonable. Por otra parte, existe el problema de que no puede llevarse a cabo ajuste sensible de los poros o el grosor.

También se ha propuesto un separador que usa telas no tejidas formadas de fibras, tales como fibras sintéticas, fibras inorgánicas, diferentes de las películas porosas de polímero. Telas no tejidas convencionales incluyen tipos secos de telas no tejidas y tipos húmedos de telas no tejidas, y estas dos también se han usado como separadores. Se considera que tipos secos de telas no tejidas con los cuales no se puede obtener uniformidad de la distribución de fibras tienen un bajo efecto para aislar electrodos, y por esta razón, no pueden usarse para baterías secundarias de ion litio. Por otra parte, tipos húmedos de telas no tejidas tienen características por cuanto la distribución de fibras es uniforme, en comparación con tipos secos de telas no tejidas. Además, puede ajustarse una mayor porosidad, en comparación con películas porosas, debido a las características del procedimiento de preparación, y por esta razón, puede producirse una lámina con impedancia reducida. Sin embargo, es sustancialmente difícil usar los tipos secos de telas no tejidas en baterías que usan electrodos negativos de grafito que se aplican ampliamente a baterías secundarias de ion litio en la actualidad. Esto se debe a las características de las baterías secundarias de ion litio que producen dendritas de litio en el lado del electrodo negativo. Las dendritas de litio mencionadas anteriormente tienen una propiedad en la que la dendrita de litio se produce fácilmente en la superficie de un electrodo negativo que pasan muchos iones litio en un separador. Por esta razón, en una tela no tejida en la que se forma en la propia lámina una rugosidad en un intervalo del orden de varias docenas de  $\mu\text{m}$ , las partes en las cuales se forma fácilmente la dendrita de litio son rugosas. Por lo tanto, pueden reducirse las propiedades de blindaje para controlar el cortocircuito en el momento de producir dendrita de litio, en comparación con una película tipo uno.

Para 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 de patente 1 (solicitud de patente no examinada japonesa, Primera Publicación Número H11-040130). Sin embargo, el tamaño de poros depende del diámetro de las fibras. Por esta razón, el diámetro de las fibras requiere ser reducido a fin de controlar el tamaño de poros a un tamaño pequeño. En la presente tecnología, es difícil producir fibras con un tamaño de orden nanométrico a un coste razonable. Por esta razón, incluso si se usan fibras sintéticas que se refieren como fibras ultrafinas, es sustancialmente imposible controlar el tamaño de poros a un tamaño conveniente para una batería secundaria de ion litio. Por lo tanto, no pueden mejorarse las propiedades de blindaje de litio.

Además, se propone un método para producir una tela no tejida usando un método de centrifugado electrostático como se describió en el Documento de Patente 2 (patente japonesa número 4425576). Sin embargo, el método mencionado anteriormente puede no ser un método realista considerando la eficiencia de producción, y que es sustancialmente difícil preparar una lámina que tiene un grosor de varias docenas de micrómetros en las presentes instalaciones de producción.

Por otra parte, se proponen muchos separadores de tipo de celulosa. Por ejemplo, el documento de patente 3 (patente japonesa número 4201308) describe que puesto que los grupos hidroxilo de celulosa no son electroquímicamente estables, se lleva a cabo un tratamiento de acetilación, y por lo tanto los grupos hidroxilo se estabilizan para tener una aptitud de batería secundaria de ion litio. Sin embargo, se ha usado un separador que tiene principalmente celulosa en pruebas de algunas baterías secundarias de ion litio. Por esta razón, la estabilidad electroquímica de celulosa per se en una batería secundaria de ion litio puede no ser un problema.

El documento de patente 4 (patente japonesa número 4628764) también propone un separador que usa nanofibras de celulosa. Solamente fibras de celulosa que tienen un grosor de 1000 nm o menos descritas en el documento de patente 4 se obtienen de forma fiable según un método que usa celulosa bacteriana como se describe en el documento de patente 4, por ejemplo. Sin embargo, no se establece un 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 efectivo para producir una lámina a un coste razonable. Además, el documento de patente 4 también describe medios para usar celulosa natural. Cuando se trata celulosa natural para que tenga uniformemente un grosor de 1000 nm o menos, procede la fibrilación. De esta manera, las propiedades para mantener agua se incrementan, la viscosidad se incrementa enormemente como materia prima para la elaboración de papel, y se exhibe una mala eficiencia de deshidratación. Por esta razón, el método mencionado anteriormente puede no ser un medio efectivo. Además, el documento de patente 4 también describe que la producción puede llevarse a cabo por un método de moldeo, pero el procedimiento de formar poros es diferente del de la elaboración de papel. Sin embargo, el documento de patente 4 no describe claramente medios para esto o proporciona una descripción suficiente para ello.

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

El documento de patente 5 (solicitud de patente no examinada japonesa, Primera Publicación Número 2010-090486) propone una lámina en la que un compuesto basado en aceite se emulsiona usando fibras de celulosa finas, y se controla la resistencia al aire dentro de un intervalo especificado. En este método, un método en el que se lleva a cabo la apertura de poros emulsionando el compuesto a base de aceite, pero la emulsión se rompe cuando la humedad se evapora en una etapa de secado, y de esta manera se forman de manera no uniforme en la lámina grandes poros que tienen el tamaño de 1  $\mu\text{m}$  o más. Como resultado, se degradan las propiedades de blindaje de litio, y se produce fácilmente el cortocircuito provocado por dendritas de litio. Por esta razón, el método mencionado anteriormente no se puede usar en baterías secundarias de ion litio. El documento de patente 6 describe una lámina de celulosa porosa que tiene porosidad y diámetro de fibras diferentes de la membrana de la presente reivindicación 1.

#### Documentos de la técnica anterior

[Documentos de patente]

[Documento de patente 1] Solicitud de patente no examinada japonesa, Primera Publicación Número H11-040130

[Documento de patente 2] Patente japonesa número 4425576

[Documento de patente 3] Patente japonesa número 4201308

[Documento de patente 4] Patente japonesa número 4628764

[Documento de patente 5] Solicitud de patente no examinada japonesa, Primera Publicación Número 2010-090486

[Documento de patente 6] Solicitud de patente no examinada japonesa, Primera Publicación Número 2006-193858

#### Sumario de la invención

##### Problemas que debe resolver por la invención

La presente invención se elaboró considerando las circunstancias mencionadas anteriormente, y tiene como objetivo proporcionar una membrana porosa formada de celulosa que se usa adecuadamente como un separador para un dispositivo electroquímico, tiene un diámetro de poros mediante el cual se pueden obtener propiedades de blindaje de litio elevadas que no se pueden ejercer por telas no tejidas, o papel, por ejemplo,

exhibe un comportamiento superior como un separador, y puede prepararse a un coste razonable, y en particular tiene una baja resistividad interna.

Medios para resolver los problemas

5 Como resultado de estudios laboriosos a fin de lograr el objetivo mencionado anteriormente, los presentes inventores descubrieron que una membrana porosa formada de celulosa con propiedades físicas específicas exhibe comportamientos superiores como separador para un dispositivo electroquímico, completando así la presente invención.

10 La presente invención se refiere a una membrana porosa que comprende fibras de celulosa según la reivindicación 1.

15 La membrana porosa de la presente invención se obtiene preferentemente 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 a agua, es preferentemente 10% en peso o más.

20 La presión de vapor a 25°C del formador de poros hidrófilo mencionado anteriormente es preferentemente menor que 0,1 kPa.

25 El coeficiente de reparto de agua-octanol del formador de poros hidrófilo mencionado anteriormente oscila preferentemente de -1,2 a 0,8.

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

30 La suspensión mencionada anteriormente contiene preferentemente 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 celulósicas.

35 La presente invención también se refiere a un separador para un dispositivo electroquímico, que comprende la membrana porosa mencionada anteriormente. Además, la presente invención también se refiere a un dispositivo electroquímico, tal como una batería y un condensador, que comprende el separador mencionado anteriormente para un dispositivo electroquímico.

Además, la presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar la membrana porosa mencionada anteriormente formada de celulosa según la reivindicación 6.

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

Efectos de la invención

45 En la presente invención, el tamaño de poros y la cantidad de poros de la membrana porosa se pueden diseñar libremente. Por esta razón, se puede obtener la membrana porosa que tiene propiedades de blindaje de litio elevadas, que no se puede lograr por ejemplo mediante telas no tejidas o papel, y al mismo tiempo que tiene una resistencia suficiente y una baja resistividad volumétrica. Además, la membrana porosa mencionada anteriormente se puede producir a un coste razonable.

50 Además, el separador para un dispositivo electroquímico obtenido mediante el procedimiento de preparación de la presente invención exhibe comportamientos superiores como separador, y se produce a un coste relativamente razonable, en comparación con separadores convencionales que usan materiales celulósicos.

**Breve descripción de los dibujos**

[Figura 1] Fotografía analítica de CT por rayos X de un separador del Ejemplo 2.

60 [Figura 2] Fotografía aumentada de una superficie de un separador del Ejemplo 2.

[Figura 3] Gráfica que muestra los resultados de medir la distribución de poros según un método de penetración de mercurio.

**Modos de poner en práctica la invención**

La membrana porosa de la presente invención es una membrana porosa que comprende fibras de celulosa, en la que

5 las fibras de celulosa comprenden fibras de celulosa que tienen un diámetro de 1  $\mu\text{m}$  o más, en una cantidad de 5% en peso o más y 20% en peso o menos, basado en el peso total de las fibras de celulosa,

10 el diámetro modal (frecuencia máxima) de la distribución de poros determinada mediante el método de penetración de mercurio es menor que 0,3  $\mu\text{m}$ ,

15 la resistencia al aire por grosor de 10  $\mu\text{m}$  oscila de 20 a 600 segundos, y la membrana porosa tiene una resistividad volumétrica de 1500  $\Omega\text{ cm}$  o menos, determinada mediante corriente alterna con una frecuencia de 20 kHz, en el que la membrana porosa se impregna con una disolución de 1 mol/LiPF<sub>6</sub>/carbonato de propileno.

20 En la presente invención, las fibras de celulosa usables no están limitadas por los tipos de celulosa, tales como celulosa I y celulosa II. Se usan fibras naturales de celulosa I, representadas por algodón, borra de algodón, o pasta maderera. Las fibras de celulosa II representadas por celulosa regenerada tienen un grado menor de cristalización, en comparación con fibras de celulosa I, y II no es preferible.

25 En la presente invención, las fibras de celulosa se pueden someter a microfibrilación. El aparato para el tratamiento de microfibrilación de las 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 dispersor de Manton-Gaulin), un homogeneizador de presión tipo Ranie, un homogeneizador a presión ultraelevada, Altimizer (marca) (fabricado por Sugino Machine Co., Ltd.), un aparato de dispersión tal como un molino de perlas o un molino planetario o un colisionador de masas (aparato de placas de granos abrasivos para moler, en el que varias placas abrasivas provistas de granos abrasivos que tienen un tamaño de granos que oscila de n° 16 a n° 120 están dispuestas para la molienda, fabricado por Masuko Sangyo Co., Ltd.). Además, también se puede usar un refinador usado para fabricación de papel, tal como un refinador de disco doble o una batidora, para el pretratamiento antes de que se lleve a cabo el tratamiento de microfibrilación. Además, también se pueden usar nanofibras de celulosa obtenidas formando nanofibras por medio de un catalizador de oxidación TEMPO, aunque su cantidad de mezclamiento puede estar limitada.

35 Las fibras que tienen un diámetro de 1  $\mu\text{m}$  o más están contenidas en una cantidad de 5% en peso o más, y preferentemente 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 a continuación, se lleva a cabo una aplicación de moldeo sobre un sustrato, y por esta razón es difícil preparar y usar una suspensión solamente con fibras delgadas de celulosa que tienen un diámetro de fibra de menos de 1  $\mu\text{m}$ , que puede causar una viscosidad extremadamente elevada de la suspensión. Además, a fin de hacerla aplicable, la concentración de la suspensión se debe de reducir, y de ese modo aumenta el coste para secar el disolvente usado para ello. Por esta razón, el coste puede hacerse inadmisibles. Además, si se producen fibras delgadas de celulosa que tienen un diámetro reducido de la fibra al ejercer fuerza de cizallamiento en las fibras de celulosa mediante un método general, la longitud de la fibra también tiende a reducirse. Por lo tanto, la resistencia, tal como la resistencia al desgarrar de la lámina preparada, puede tender a reducirse. Por esta razón, la resistencia al desgarrar de la lámina preparada se puede mejorar por medio de la presencia de fibras que tienen un diámetro de 1  $\mu\text{m}$  o más en una cantidad de 5% en peso o más. Como fibras distintas de las fibras que tienen un diámetro de 1  $\mu\text{m}$  o más, también se pueden usar nanofibras delgadas que tienen un diámetro de varios nanómetros, en tanto que se puede llevar a cabo la aplicación de moldeo con la viscosidad en una concentración de la suspensión de 1% en peso o más. El límite superior de la cantidad de las fibras que tienen un diámetro de 1  $\mu\text{m}$  o más en las fibras de celulosa usadas en la presente invención es 20% en peso o menos. Si las fibras que tienen un diámetro de 1  $\mu\text{m}$  o más están presentes en una cantidad que excede la cantidad especificada, se reduce el número de puntos de contacto de fibras de celulosa individuales vía enlaces de hidrógeno. Por esta razón, se puede reducir la resistencia de la lámina obtenida.

60 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 de la superficie específica de las fibras de celulosa. Si las fibras de celulosa son más delgadas, la superficie específica de la celulosa aumenta, y por esta razón aumenta de forma natural la viscosidad de la suspensión. Además, a medida que la longitud de las fibras se hace más grande, aumenta la interacción entre las fibras. Se cree que esto también puede ser un factor para incrementar la viscosidad. El incremento de la viscosidad debido a las interacciones mencionadas anteriormente es un factor para inhibir 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.

65

Además, las fibras de celulosa tienen una propiedad en la que las fibras se enlazan mediante hidrógeno durante la etapa de deshidratación en virtud de sus grupos hidroxilo. Esta característica no se puede observar en telas no tejidas preparadas con fibras sintéticas distintas de celulosa regenerada. Durante la etapa mencionada anteriormente de formación de enlaces de hidrógeno, se exhibe una resistencia. Por otro lado, la contracción de las fibras de celulosa durante una etapa de secado debido a interacciones entre fibras es mayor que aquella de telas no tejidas que usan fibras sintéticas. En particular, a medida que el diámetro de las fibras se hace más delgado, disminuye la rigidez de las fibras. Por esta razón, la contracción mencionada anteriormente se observa de forma notable. Además, se sabe que en una lámina preparada usando fibras en la que la fibrilación transcurre 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 es necesario 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 láminas por medio de un método de obtención de papel o el método de molde se sequen sustituyendo el disolvente por un disolvente hidrófilo tal como acetona, y subsiguientemente sustituyendo el disolvente hidrófilo por un disolvente más hidrófobo, tal como una mezcla de disolventes de tolueno y acetona. Sin embargo, los métodos mencionados anteriormente tienen dos problemas. El primer problema es la operación de la sustitución del disolvente de agua del disolvente de dispersión por acetona. Las fibras celulósicas exhiben una propiedad incrementada manteniendo el agua a medida que disminuye el diámetro de las fibras. Por esta razón, la sustitución de agua por el disolvente es un trabajo extremadamente lento, y es un factor que reduce la productividad a la hora de una producción práctica. Además, el diámetro de los poros depende del diámetro de las fibras, y por esta razón, el diámetro de los poros se controla de forma consistente mediante el grosor de las fibras. Por lo tanto, si no se usan fibras uniformes, no se puede obtener el diámetro de poros deseable. La etapa de tratar las fibras de celulosa también requiere un coste y tiempo.

El diámetro de poros del material poroso formado a partir de celulosa de la presente invención tiene preferentemente el diámetro modal (frecuencia máxima) de la distribución de poros determinada mediante el método de penetración de mercurio, que es menor que  $0,3\ \mu\text{m}$ , preferentemente  $0,25\ \mu\text{m}$  o menos, y más preferentemente  $0,2\ \mu\text{m}$  o menos. Si el diámetro modal mencionado anteriormente es  $0,3\ \mu\text{m}$  o más, se reducen las propiedades de blindaje de litio, y puede aumentar el riesgo de apariciones de cortocircuitos debido a dendrita de litio. Por lo tanto, en aras de la seguridad, esto no es preferible.

El diámetro de poros de la membrana porosa formada a partir de la celulosa de la presente invención tiene preferentemente el valor máximo del diámetro de poros medido mediante el método de penetración del mercurio, que es  $1,5\ \mu\text{m}$  o menos. El tamaño de partículas del material activo del electrodo usado en un dispositivo electroquímico tal como una batería de ion litio, varía. Por esta razón, el diámetro de poros 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 un 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  $1,5\ \mu\text{m}$  en algunos casos. Cuando la distribución de tamaño 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  $1,5\ \mu\text{m}$  o más. Este valor está causado por las irregularidades de la superficie de la lámina, y no indica el diámetro de poros de la membrana porosa formada a partir de celulosa.

La resistencia al aire y la porosidad apenas tienen una correlación con la resistencia de las membranas porosas formadas a partir de celulosa, esto es, la resistencia a la corriente directa y la resistencia a la corriente alterna. A medida que la resistencia al aire se hace baja y la porosidad se hace elevada, el valor de la resistencia tiende a disminuir. Por lo tanto, las propiedades de potencia de salida y las características del ciclo del dispositivo electroquímico se mejoran. Por otro lado, para uso en baterías secundarias de ion litio, se sabe que las propiedades de blindaje del litio se deterioran, y puede aumentar el riesgo de apariciones de cortocircuitos debido a dendrita de litio. En la membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención, una resistencia al aire por grosor de película de  $10\ \mu\text{m}$ , oscila preferentemente de 20 a 600 segundos ( $/100\ \text{cc}$ ), más preferentemente oscila de 20 a 450 segundos, y más preferentemente 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 blindaje del litio se deterioran, y el riesgo de apariciones de cortocircuitos debido a dendrita de litio puede aumentar para uso en baterías secundarias de ion litio. Por lo tanto, en aras de la seguridad, esto no es preferible. Por otro lado, cuando la resistencia al aire mencionada anteriormente excede 600 segundos, la resistividad volumétrica aumenta particularmente, y las propiedades de potencia de salida del dispositivo electroquímico se pueden degradar. Por lo tanto, esto no es preferible.

La resistencia al aire tiene una correlación con el diámetro de poros y con la cantidad de poros por unidad de área. Por ejemplo, cuando se mide una resistencia al aire de una lámina que tiene una estructura de doble capa en la que se lamina una capa que tiene un diámetro de poros incrementado en la dirección del grosor y que tiene una cantidad incrementada de poros por unidad de área, y otra capa que tiene un diámetro de poros pequeño y

que tiene una cantidad reducida de poros, la resistencia al aire se puede obtener mediante la suma de los valores medidos de las capas individuales mencionadas anteriormente. Por esta razón, si el grosor de la capa que tiene un diámetro pequeño de poros y que tiene un área de poros reducida por unidad de área es bajo, el valor de la resistencia al aire se hace pequeño.

5 La porosidad de la membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención oscila preferentemente de 30% a 70%. La membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención mantiene la porosidad en el intervalo de 30% a 70%, y de ese modo la membrana porosa formada a partir de  
10 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 a partir de celulosa se puede hacer funcionar, pero la potencia salida disminuye debido a un valor de resistencia elevado. Por lo tanto, puede que no se exhiba el comportamiento suficiente como el dispositivo electroquímico. Por otro lado, si la porosidad supera 70%, el diámetro modal de la distribución de poros aumenta, y disminuye la resistencia causada por la membrana porosa  
15 formada a partir de celulosa. Por esta razón, se mejoran los comportamientos de potencia de salida del dispositivo electroquímico y las características del ciclo. Sin embargo, para uso en baterías secundarias de ion litio, las propiedades de blindaje de litio se reducen, y puede aumentar el riesgo de apariciones de cortocircuito debido a dendrita de litio. Por lo tanto, en aras de la seguridad, esto no es preferible.

20 La porosidad en la presente invención se puede calcular a partir del peso del disolvente absorbido en la membrana porosa formada de celulosa después de que la membrana porosa formada de celulosa se impregna con el disolvente mediante el cual las fibras de celulosa no se hinchan. Más particularmente, una muestra preparada cortando en un tamaño de 50 mm x 50 mm se humedece durante un día en 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 o 5 dígitos. Tras pesar la muestra,  
25 ésta se impregna con el disolvente durante un minuto. Subsiguientemente, el disolvente superfluo presente sobre la superficie de la muestra se elimina con papel absorbente, y el peso de la muestra se pesa nuevamente. El valor obtenido restando el peso de la muestra antes de la impregnación con el disolvente del peso de la muestra tras la impregnación con el disolvente se divide entre la densidad del disolvente. De ese modo, se puede obtener un volumen del disolvente. El valor obtenido del volumen se divide entre el volumen total calculado a partir del  
30 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:

$$35 \text{ Porosidad (\%)} = 100 \times ((\text{peso de la lámina tras la impregnación con disolvente}) - (\text{peso de la lámina antes de la impregnación con disolvente})) / ((\text{densidad de disolvente usado en la impregnación}) \times 5 \times 5 \times (\text{grosor}) \text{ (cm)})$$

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

La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención tiene una resistividad volumétrica de 1500  $\Omega$  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  $\text{LiPF}_6$  disuelto en carbonato de propileno. La resistividad volumétrica se correlaciona con la resistencia al aire y con la porosidad mencionadas anteriormente. Básicamente, a medida que disminuye la resistencia al aire y aumenta la porosidad, la resistividad volumétrica tiende a reducirse. Un tamaño de poros de una membrana porosa y una distribución de poros en la membrana también tienen efectos sobre la resistividad volumétrica. Por esta razón, una membrana porosa formada de celulosa con una resistencia al aire disminuida y una porosidad incrementada no siempre exhibe una resistividad volumétrica baja. En la presente memoria, se utiliza la corriente alterna con una frecuencia de 20 kHz a fin de eliminar un elemento electroquímico, tal como una reacción en la interfaz del electrodo, del valor de medida 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 preferentemente 1500  $\Omega$  cm o menos, y más preferible 1000  $\Omega$  cm o menos. Cuando la resistividad volumétrica excede 1500  $\Omega$  cm, las características del ciclo se pueden degradar. Cuando la resistividad volumétrica es 1500  $\Omega$  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.  
60

La medida de la resistividad volumétrica con la corriente alterna de 20 kHz se puede llevar a cabo en la presente invención según los siguientes procedimientos: en primer lugar, una membrana porosa formada de celulosa perforada en un tamaño de 20 mm en diámetro se seca durante 24 horas o más a 150°C. Subsiguientemente, cinco membranas porosas secas formadas de celulosa se colocan de manera apilada en un soporte de muestras para sólido de modelo SH2-Z (fabricado por Toyo Corporation), y entonces se impregnan suficientemente con  
65

una disolución electrolítica de  $\text{LiPF}_6$ /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 colocan entre dos electrodos con caras de oro, y la impedancia de la corriente alterna ( $\Omega$ ) se mide por medio de un analizador de respuesta de frecuencia VSP (fabricado por Bio-Logic), en el que un se combina un potenciómetro/galvanómetro 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 del material poroso formado de celulosa se obtiene una resistividad por unidad de volumen (resistividad volumétrica). Es preferible que solamente se mida o se cancele el componente de resistencia, que tiene el aparato de medida, para no reflejarlo en los resultados de las medidas.

La rugosidad de la superficie  $R_a$  de los lados tanto frontal como trasero de la membrana porosa formada de celulosa según la presente invención es preferentemente 1,5 o menos. Se sabe que la rugosidad de la superficie 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 impedancia de la corriente alterna a una frecuencia de 0,1 Hz y un valor de impedancia de la corriente alterna a una frecuencia de 20 kHz, 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 de la superficie  $R_a$ , aumenta la diferencia entre el valor de impedancia de la corriente alterna a 0,1 Hz y el valor de impedancia de la corriente alterna a 20 kHz. El valor de impedancia de la corriente alterna es inversamente proporcional al área enfrentada, según la ley de Ohm. Cuando aumenta el área enfrentada, el propio valor medido disminuye. Por esta razón, el valor medido tiende a verse afectado por los errores de medida, y los componentes de la resistencia del electrodo positivo y del electrodo negativo también están incluidos en el valor de impedancia de la corriente alterna, a medida que se reduce la frecuencia. Por lo tanto, el valor no se puede 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 diferencias afectadas por las propiedades de superficie de los separadores. Por ejemplo, el valor de impedancia de la corriente alterna al valor de  $R_a$  de 1,5 es aproximadamente 1  $\Omega$ , en el caso de una celda de láminas que tiene un área enfrentada de 15  $\text{cm}^2$  preparada usando materias primas para uso en una batería secundaria de ion litio común, por ejemplo un electrodo positivo a base de  $\text{CoLiO}_2$ , un electrodo negativo a base de grafito, y una disolución electrolítica de  $\text{LiPF}_6$ . Puesto que la resistencia de contacto de una batería se reduce preferiblemente, son preferibles las condiciones en las que  $R_a$  es tan pequeño como sea posible. Cuando se prepara una batería y se mide una 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 velocidades bajas, y subsiguientemente se lleva a cabo la carga hasta un voltaje eléctrico específico.

La rugosidad de la superficie  $R_a$  varía con los efectos del tamaño de las materias primas, las condiciones de dispersión de las fibras, y las propiedades de superficie de los sustratos. En particular, la rugosidad de la superficie  $R_a$  se ve afectada más notablemente por la carga 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 una tela 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 de la tela de filtro aparece tal como es, y el valor  $R_a$  no se puede controlar hasta un valor pequeño.

La membrana porosa formada de celulosa de la presente invención se prepara preferentemente a partir de una suspensión que incluye un formador de poros hidrófilo y fibras de celulosa que comprenden fibras de celulosa que tienen un diámetro de 1  $\mu\text{m}$  o más, en una cantidad de 5% en peso o más, basada en el peso total de las fibras de celulosa.

En particular, la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención se puede obtener según un procedimiento para preparar la membrana porosa mencionada anteriormente formada de celulosa, que comprende las etapas de:

aplicar sobre un sustrato una suspensión que incluye al menos un formador de poros hidrófilo y fibras de celulosa que comprenden fibras de celulosa que tienen un diámetro de 1  $\mu\text{m}$  o más, en una cantidad de 5% en peso o más, basada en el peso total de las fibras de celulosa;

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.

En el procedimiento de preparación de la presente invención, como medio para obtener una lámina formada de fibras de celulosa porosas, se aplica una suspensión que incluye un formador de poros hidrófilo sobre un sustrato, seguido del secado. De ese modo, se puede mejorar enormemente la eficiencia de producción.

Además, en la presente invención, se ajusta la solubilidad del formador de poros hidrófilo con respecto al agua, y de ese modo se puede controlar el tamaño de poros de la lámina. Además, en la presente invención, se ajusta la cantidad de mezclamiento del formador de poros hidrófilo, 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 preferentemente de 50 a 600 partes en peso, y más preferentemente que oscila de 100 a 400 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso 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 puede formar poros en la lámina formada de las fibras de celulosa. El formador de poros hidrófilo usado en la presente invención tiene una presión de vapor a 25°C que es preferentemente menor que 0,1 kPa. Se sabe que el enlazamiento de hidrógeno entre las fibras se produce 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 puede inhibir 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 una presión de vapor a 25°C que es 0,1 kPa o más, el formador de poros se evapora durante la etapa de secado incluso si se incrementa su cantidad de mezclamiento, y no se puede llevar a cabo una formación suficiente de una lámina porosa. La presión de vapor a 25°C es preferentemente menor que 0,1 kPa, más preferentemente menor que 0,05 kPa, y adicionalmente más preferentemente menor que 0,01 kPa. Por esta razón, un material tal como un alcohol primario, 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 agua durante la etapa de secado, y por esta razón, no se puede inhibir suficientemente el enlazamiento de hidrógeno. Por lo tanto, preferentemente 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 secado con aire lleno de vapor del formador de poros, o usando un secado de múltiples etapas con un disolvente que tiene una presión de vapor menor que la del agua, el formador de poros no tiene necesariamente una presión de vapor a 25°C que es menor que 0,1 kPa.

El formador de poros hidrófilo usado en la presente invención tiene una solubilidad con respecto al agua que es preferentemente 10% en peso o más, más preferentemente 20% en peso o más, y adicionalmente más preferentemente 30% en peso o más. En el caso de usar un formador de poros que tiene una solubilidad con respecto al agua menor que 10% 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, disminuye la cantidad del disolvente, y de ese modo se separa el formador de poros, que no se puede disolver. Por esta razón, puede ser difícil formar uniformemente poros en la dirección de la cara y en la dirección del grosor de la lámina. El formador de poros hidrófobo mencionado anteriormente se puede emulsionar con un emulsionante, por ejemplo, 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 10% en peso o más, el formador de poros se puede dispersar uniformemente en la suspensión, y como se exhibe una solubilidad elevada con respecto al agua, no se produce 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 un coeficiente de reparto de agua-octanol (Log Pow) que oscila preferentemente de -1,2 a 0,8, más preferentemente que oscila de -1,1 a 0,8, y aún más preferentemente, que oscila de -0,7 a 0,4. Como el octanol mencionado anteriormente, es preferible el n-octanol. Entre los formadores de poros hidrófilos, a medida que se hace hidrófobo, se puede inhibir el enlazamiento de hidrógeno entre celulosas con una cantidad de mezclamiento reducida de los mismos, y se pueden formar muchos poros. Si el coeficiente de reparto de agua-octanol mencionado anteriormente excede 0,8, a medida que transcurre el secado, los formadores de poros que no se pueden disolver se separan, de manera que es difícil formar uniformemente poros en la dirección de la cara y en la dirección del grosor, aumenta la impedancia de la corriente alterna, y se alteran las características del ciclo de las baterías. Por otro lado, si el coeficiente de reparto mencionado anteriormente es menor que -1,2, se incrementa la cantidad requerida para formar poros, la dispersabilidad de las fibras de celulosa se ve alterada, es difícil formar uniformemente poros en la dirección de la cara y en la dirección del grosor, aumenta la resistividad volumétrica, y se alteran las características del ciclo de las baterías.

Como ejemplos de formadores de poros hidrófilos que se pueden usar en la presente invención, se puede hacer mención, por ejemplo, de un alcohol superior tal como 1,5-pentanodiol, 1-metilamino-2,3-propanodiol; una lactona tal como  $\epsilon$ -caprolactona, o  $\alpha$ -acetil- $\gamma$ -butirolactona; un glicol tal como dietilenglicol, 1,3-butilenglicol o propilenglicol; y un éter de glicol, tal como éter dimetílico de trietilenglicol, éter dimetílico de tripropilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, butil metil éter 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 tripropilenglicol, metil etil éter de dietilenglicol, o éter dietílico de dietilenglicol, así como

compuestos tales como glicerol; carbonato de propileno; N-metilpirrolidona;. Los ejemplos de los mismos no están limitados a ellos. Entre estos, los éteres de glicol tienen presión de vapor baja, y son los más preferibles en el procedimiento de preparación de la presente invención.

5 La suspensión usada en la presente invención contiene preferiblemente, además de las fibras de celulosa y el 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 preferentemente 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 exhibir una función que mejora las propiedades de dispersión de la celulosa, además de la  
10 función como adhesivo. A fin de obtener una distribución uniforme de poros, son necesarias las fibras para dispersarlas uniformemente en la suspensión. El aglutinante polimérico hidrófilo se fija a la superficie de las fibras de celulosa para actuar con un papel como un coloide protector. Por esta razón, las propiedades de dispersión se mejoran. Si la cantidad de mezclado 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  
15 esta razón, es difícil obtener poros uniformes. Por otro lado, si la cantidad excede 80 partes en peso, el aglutinante se introduce en los poros, y se incrementa la resistividad volumétrica de la membrana porosa formada de celulosa. Por lo tanto, no son preferibles.

20 Como el aglutinante polimérico hidrófilo mencionado anteriormente, se puede usar un derivado de celulosa tal como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxialquilcelulosa; un derivado de un polisacárido tal como fosfato de almidón, almidón en forma catiónica, o almidón de maíz; o un aglutinante tal como emulsión de copolímero de estireno-butadieno, o polifluoruro de vinilideno, conocido como aglutinante para electrodos.

25 El sustrato usado en la presente invención no está particularmente limitado, y se puede usar para ello un sustrato tal como una película polimérica, una placa de vidrio, una placa metálica, un papel desprendible. Como un sustrato, es preferible aquel en el que el formador de poros hidrófilo en la suspensión gotea desde la cara posterior del sustrato, tal como un alambre, una tela de filtro o un filtro de papel. En el procedimiento de preparación de la presente invención, los poros se forman usando el formador de poros hidrófilo. Por esta razón,  
30 si el formador de poros hidrófilo se elimina de la cara posterior del sustrato durante la etapa de secado, pueden no formarse suficientemente poros sobre la lámina. Además, la lámina seca tiene características por cuanto se transfiere la propiedad de superficie del sustrato. Por esta razón, la superficie del sustrato es preferentemente tan lisa como sea posible. Considerando las descripciones mencionadas anteriormente, una película de politereftalato de etileno estirada biaxialmente tiene propiedades flexibles, y su temperatura de fusión es  
35 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 exhibe 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 de forma adecuada.

40 En el procedimiento de preparación de la presente invención, como método para aplicar la suspensión que contiene las fibras de celulosa y el formador de poros hidrófilo sobre el sustrato, 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 específico. Por ejemplo, la aplicación se puede llevar a cabo en un revestidor previamente medido, tal como un revestidor de boquilla de ranura o un revestidor de cortina, o incluso en un  
45 revestidor medido con posterioridad, tal como un revestidor MB, un revestidor inverso MB, o un revestidor coma,.

En la presente invención, si es necesario se puede añadir como aditivo un tensioactivo a la suspensión. Se puede usar un tensioactivo no iónico representado por acetilenglicol como desespumante, o un agente nivelador, en una cantidad que no tiene efectos sobre las propiedades de los dispositivos electroquímicos. Es preferible no  
50 usar tensioactivos iónicos, puesto que los tensioactivos iónicos pueden afectar a las propiedades de los dispositivos electroquímicos.

En la suspensión que contiene las fibras de celulosa y el formador de poros hidrófilo, puede estar contenido un material de carga, además del aglutinante mencionado anteriormente y del tensioactivo mencionado  
55 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. Estas partículas se pueden añadir en una cantidad que no tenga efectos sobre los poros de la membrana porosa formada de celulosa. Es preferible el uso de las partículas que tienen un tamaño promedio de partículas menor que 2  $\mu\text{m}$ . Si el tamaño promedio de partículas es 2  $\mu\text{m}$  o más, se forman poros con un diámetro de poros grande mediante intercalación  
60 entre las partículas, y por esta razón, esto no es preferible. Los materiales de carga mencionados anteriormente tienen efectos reductores de 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 excesiva de los mismos, se reduce la resistencia. Por esta razón, no es preferible una cantidad de mezclado de los mismos que sea mayor que 100 partes en peso con respecto a  
65 100 partes en peso de las fibras de celulosa.

5 El disolvente de la suspensión usado en la presente invención necesita usar básicamente agua. Para los fines de mejorar la eficiencia del secado, se puede añadir un disolvente 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 metiletilcetona, un éter tal como éter dietílico o etil metil éter, en una cantidad de hasta 50% en peso de la cantidad total del disolvente. Si los disolventes mencionados anteriormente se añaden en una cantidad de 50% en peso o más, las propiedades dispersantes de las fibras de celulosa se ven alteradas, y la uniformidad de la distribución de poros se ve alterada. Por esta razón, esto no es preferible.

10 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 usa normalmente, tal como uno cualquiera o ambos de secado con aire caliente y secado con radiación del infrarrojo lejano. Por ejemplo, la temperatura del aire caliente puede oscilar de 30°C a 150°C, y preferentemente oscila de 60°C a 120°C. Es necesario ajustar las condiciones tales como la temperatura del aire caliente, la cantidad de aire caliente, las condiciones de radiación de la radiación del infrarrojo lejano, de manera que la estructura en la dirección del grosor de la lámina se seque de la manera más uniforme como sea posible, en las condiciones de la temperatura del aire caliente, la cantidad de aire caliente, y la temperatura de la radiación del infrarrojo lejano. Además, a fin de mejorar la eficiencia del secado, también se puede usar calentamiento de microondas.

20 El grosor de la lámina en la presente invención oscila preferentemente de 10 a 40  $\mu\text{m}$ . El grosor de la membrana porosa formada de celulosa es un factor que puede cambiar enormemente el comportamiento del dispositivo electroquímico. Si el grosor está por debajo de 10  $\mu\text{m}$ , puede que no se exhiban suficientes propiedades de blindaje del litio, y la seguridad puede ser insuficiente. Por otro lado, si el grosor excede 40  $\mu\text{m}$ , se incrementa la resistividad volumétrica de la membrana porosa formada de celulosa, y se puede degradar el comportamiento de potencia de salida del dispositivo electroquímico. Por esta razón, no son preferibles. Una lámina que tiene un grosor que oscila de 15 a 30 mm es particularmente preferible a la vista del balance entre las propiedades de blindaje del litio y un valor de la resistividad volumétrica.

30 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 limitado particularmente.

35 El procedimiento de preparación de la presente invención puede tener además una etapa de limpiar la lámina mencionada anteriormente con un disolvente orgánico, además de las etapas de aplicar una suspensión que incluye al menos un formador de poros hidrófilo y fibras de celulosa que comprenden fibras de celulosa que tienen un diámetro de 1  $\mu\text{m}$  o más, en una cantidad de 5% en peso o más basada en el peso total de las fibras de celulosa, sobre un sustrato; 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. La etapa de limpieza mencionada anteriormente se lleva a cabo a fin de eliminar componentes que inhiben los comportamientos del dispositivo electroquímico en el caso de usar un tensioactivo, si es necesario, y llevar a cabo de forma suave la separación de la lámina mencionada anteriormente del sustrato. El disolvente orgánico no está limitado en tanto que se pueda usar en la etapa de limpieza el disolvente orgánico. Es preferible un disolvente hidrófobo con una solubilidad reducida con respecto al agua, a fin de evitar efectos de contracción de la lámina debido al movimiento de la humedad residual en el disolvente orgánico.

50 Con respecto al disolvente orgánico mencionado anteriormente, por ejemplo, se puede usar uno o dos o más tipos de disolventes orgánicos que tienen una velocidad relativamente elevada de evaporación, tal como acetona, metil etil cetona, acetato de etilo, n-hexano, tolueno, o propanol, una vez o en varias aplicaciones divididas. La manera de uso del disolvente orgánico no está limitada a ellos. Con el fin de eliminar el formador de poros residual, es preferible un disolvente con una elevada compatibilidad con agua, tal como etanol o metanol. Sin embargo, la humedad en la lámina se mueve hacia el disolvente, o se absorbe la humedad en el aire, para afectar a las propiedades físicas de la membrana porosa formada de celulosa, o la forma de la lámina. Por esta razón, tal disolvente debe de usarse en las condiciones en las que se controle la cantidad de humedad. Un disolvente que es muy hidrófobo, tal como n-hexano o tolueno, exhibe pocos efectos de limpieza del formador de poros hidrófilo, pero es difícil que absorba humedad. Por esta razón, preferentemente se usa tal disolvente. 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 disolventes, por ejemplo acetona, tolueno, y n-hexano, a fin de incrementar gradualmente las propiedades hidrófobas de los disolventes, y la limpieza sucesiva se repite para sustituir el disolvente.

65 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 tal cual, como un separador para un dispositivo electroquímico.

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 polimérica, así como un condensador, tal como un condensador electrolítico de aluminio, un condensador de doble capa eléctrico, o un condensador de ion litio.

5

La constitución del dispositivo electroquímico mencionado anteriormente puede ser exactamente la misma que la de un dispositivo electroquímico convencional, con la excepción de que se usa 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 la estructura de celdas tal como un tipo de láminas, un tipo cilíndrico, un tipo cuadrado y un tipo de botón.

10

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 dispone el separador mencionado anteriormente para un dispositivo electroquímico, y el separador mencionado anteriormente para un dispositivo electroquímico se impregna con una disolución electrolítica.

15

El electrodo positivo y el electrodo negativo mencionados anteriormente contienen materiales activos de electrodo. Como material activo del electrodo positivo, se puede usar aquel conocido convencionalmente. Como sus ejemplos, se puede hacer mención, por ejemplo, de un óxido de litio con metal de transición, tal como  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , y un fosfato de metal con litio, tal como  $\text{LiFePO}_4$ . Como material activo del electrodo negativo, se puede usar uno conocido convencionalmente. Como sus ejemplos, se puede hacer mención, por ejemplo, de un material de carbono, tal como grafito, y una aleación de litio. Además, si es necesario, en los electrodos se pueden añadir materiales auxiliares o aglutinantes conductores convencionalmente conocidos.

20

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

25

30

35

Subsiguientemente, el electrodo positivo y el electrodo negativo obtenidos, y el separador para un dispositivo electroquímico de la presente invención, se laminan o enrollan a fin de que el electrodo positivo, el separador para un dispositivo electroquímico, y el electrodo negativo construyan un dispositivo. Subsiguientemente, 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. Subsiguientemente, el material exterior se cierra herméticamente. De ese modo, se puede obtener una batería secundaria de ion litio.

40

Además, un condensador de doble capa eléctrico como el dispositivo electroquímico que comprende el separador de la presente invención tiene un electrodo positivo y un electrodo negativo, entre los cuales se dispone 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.

45

Los electrodos del electrodo positivo y electrodo negativo mencionados anteriormente se pueden obtener, por ejemplo, aplicando una mezcla de electrodos 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 formación de presión. Como colector, por ejemplo, se usa aluminio.

50

El condensador de doble capa eléctrico se puede obtener como sigue: el electrodo positivo y electrodo negativo y el separador para un dispositivo electroquímico de la presente invención, se laminan o enrollan a fin de que el electrodo positivo, el separador para un dispositivo electroquímico, y el electrodo negativo construyan un dispositivo. Subsiguientemente, 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. Subsiguientemente, el material exterior se cierra herméticamente.

55

60

### Ejemplos

En la presente memoria en adelante, la presente invención se describe con detalle con referencia a los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Se debería entender que el alcance de la presente invención no está limitado a estos Ejemplos.

65

(1) Medida de la longitud de la fibra

5 La longitud promedio en número de las fibras se midió por medio de una máquina medidora de la longitud de las fibras, FIBER TESTER (fabricada por L & W).

(2) Medida de la velocidad a la que se incluyen las fibras que tienen un diámetro de 1  $\mu\text{m}$  o más

10 Se usó el siguiente método de cálculo. El dato de difracción de rayos X obtenido usando un analizador de CT de rayos X se ajustó al nivel umbral en el que se pudo observar un diámetro de 1  $\mu\text{m}$  o más. Se extrajeron las partes de las fibras, y se calculó una cantidad de fibras a partir de su velocidad, contenida en la cantidad total. La muestra se cortó en un tamaño de alrededor de 1 mm de anchura. La muestra cortada con un tamaño de alrededor de 1 mm de anchura se fijó mediante una plantilla de retención de muestras, y se sometió a un barrido de CT por medio de TDM 1000H-S $\mu$ . La medida de la cantidad de fibras se llevó a cabo extrayendo cualquier intervalo de 27,89  $\mu\text{m}$  x 448,70  $\mu\text{m}$  x 432,26  $\mu\text{m}$  en la parte central, a fin de que no contuviese partes de aire de la periferia exterior de la muestra.

(3) Medida de la porosidad

20 Una muestra preparada cortando una membrana porosa 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 el peso de la muestra por medio de una balanza que define un número de 4 dígitos o 5 dígitos. Después de pesar la muestra, ésta se impregnó con queroseno durante un minuto. Subsiguientemente, el disolvente superfluo presente sobre la superficie de la muestra se eliminó con papel absorbente, y nuevamente se midió el peso de la muestra. La porosidad se calculó mediante la ecuación mencionada anteriormente.

(4) Medida del diámetro modal (frecuencia máxima) de la distribución de poros por medio de un método de penetración de mercurio

30 Se midió una curva de distribución de poros por medio de Autopore IV modelo 9510 (fabricado por Micromeritics Instrument Corporation) en las condiciones de un intervalo de medida de  $\phi$  415 a 0,0003  $\mu\text{m}$ , un ángulo de contacto del mercurio de 130 grados, y una tensión superficial del mercurio de 485 dinas/cm. El tamaño de los poros a la frecuencia máxima se determinó a partir de la curva de distribución de poros obtenida, y se usó como el diámetro modal.

(5) Medida de grosor

40 El grosor de la muestra de membrana porosa con un tamaño de 50 mm x 50 mm se midió en 5 puntos cualesquiera, 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 mencionados anteriormente.

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

45 Como celda para medir la impedancia, se usó un soporte de muestras para sólido de modelo SH2-Z (fabricado por Toyo Corporation). Un separador, perforado en un tamaño de 20 mm de diámetro, se secó durante 24 horas o más bajo la condición de 150°C. Subsiguientemente, se colocaron en él cinco separadores secos en forma de apilamiento, y entonces se impregnaron suficientemente con una disolución electrolítica 1 mol/l de LiPF<sub>6</sub>/carbonato de propileno. Después de que el aire que queda entre los separadores se desaireó a presión reducida, que se redujo hasta 0,8 MPa, los separadores se colocaron entre dos electrodos de oro enfrentados, y se midió una impedancia de corriente alterna ( $\Omega$ ) por medio de un analizador de respuesta de frecuencia VSP (fabricado por Bio-Logic), en el que se combinó un potenciómetro/galvanómetro en 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 55 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 (5) mencionado anteriormente.

(7) Medida de la resistencia al aire

60 La resistencia al aire (unidad: segundos/100 cc) se midió por medio de un método según JIS P8117.

(8) Evaluación de las propiedades de blindaje del litio

65 Se preparó un tipo laminado de batería secundaria de ion litio que tiene un área superficial de 15 cm<sup>2</sup> usando como electrodos un electrodo positivo de LiCoO<sub>2</sub> y un electrodo negativo de MCMB, y usando como disolución electrolítica 1 M de LiPF<sub>6</sub>/carbonato de etileno:carbonato de metilo y etilo = 3:7 (relación en volumen). En la

batería obtenida, la carga se llevó a cabo mientras se monitoriza el voltaje eléctrico a una velocidad de 0,2 C hasta 250% de un índice de tiempo de carga. En el caso de confirmar la caída del voltaje a 5 V o más, esta se determinó como no aceptable, y en el caso de confirmar que no cayó el voltaje, esto se determinó como aceptable.

5

#### (9) Ensayo del ciclo

Se preparó un tipo laminado de batería secundaria de ion litio que tiene una área superficial de 2,8 cm<sup>2</sup> usando como electrodos un electrodo positivo de LiCoO<sub>2</sub> y un electrodo negativo de MCMB, y usando como disolución electrolítica 1 M de LiPF<sub>6</sub>/carbonato de etileno:carbonato de metilo y etilo = 3:7 (relación en volumen). En la batería obtenida, la carga de CC-CV se llevó a cabo mediante carga de voltaje constante cuando se alcanza 4,2 V a una velocidad de 0,2 C. La descarga se llevó a cabo hasta 3 V a una velocidad de 0,2 C. En el caso de que la eficiencia de la carga-descarga en el tercer ciclo sea menor que 98,5%, se determinó que esto es no aceptable, y en el caso de que la eficiencia de la carga-descarga en el tercer ciclo sea 98,5% o más, se determinó que esto es aceptable.

10

15

#### (10) 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.

20

#### **Ejemplo 1**

Se dispersó NBKP en agua de iones intercambiados, para tener una concentración de 3% en peso. La dispersión se sometió a un tratamiento de refinado al someter a sucesivos ciclos en las condiciones de manera que la longitud promedio en número de las fibras osciló de 1,0 a 1,2 mm, por medio de un refinador de disco doble. La dispersión de las fibras de celulosa, en la que la longitud promedio en número de las fibras osciló de 1,0 mm a 1,2 mm, se trató tres veces por medio de un colisionador másico (fabricado por Masuko Sangyo Co., Ltd.). De ese modo, se obtuvo una materia prima 1 de fibras de celulosa que tienen una longitud promedio en número de fibras que oscila de 0,3 a 0,4 mm. De la misma manera como se describió anteriormente, se obtuvo una materia prima 2 de fibras de celulosa que tienen una longitud promedio en número de fibras que oscila de 0,7 a 0,8 mm, mediante tratamiento con un colisionador másico una vez. Las materias primas 1 y 2 mencionadas anteriormente de fibras de celulosa se sometieron independientemente a un tratamiento usando un aparato de deshidratación para obtener una concentración de alrededor de 5% en peso.

25

30

Se preparó una materia prima mezclando la materia prima 1 mencionada anteriormente de fibras de celulosa en una cantidad de 90% en peso como un contenido en sólidos de la misma y la materia prima 2 mencionada anteriormente de fibras de celulosa en una cantidad de 10% en peso como un contenido en sólidos de la misma, con respecto a la cantidad total de las fibras de celulosa. Con respecto a 100 partes en peso de la materia prima mencionada anteriormente, se añadieron 250 partes en peso de un formador de poros a base de éter de glicol (nombre del producto: Hisolve MTEM, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) y 15 partes en peso de carboximetilcelulosa (nombre del producto: SUNROSE MAC-500 LC, fabricado por Nippon Paper Industries Co., Ltd. Chemical Division) disuelta en agua de iones intercambiados para obtener 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 1,8% en peso. De ese modo, se preparó un material de revestimiento. El material de revestimiento se sometió a un tratamiento de dispersión por medio de una homomezcladora (fabricada por AS ONE Corporation) hasta que la mezcla se mezcló uniformemente.

35

40

45

El material de revestimiento preparado se aplicó sobre una película de PET que tiene un grosor de 125 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 120°C y un calentador de infrarrojos. La membrana de revestimiento obtenida se separó de la película de PET en tolueno, y subsiguientemente, el tolueno se evaporó de ella. De ese modo, se obtuvo una membrana porosa formada de celulosa que tiene un grosor de membrana de 28 µm y que tiene porosidad de 45%.

50

#### **Ejemplo 2**

Se obtuvo una membrana porosa formada de celulosa, que tiene un grosor de membrana de 28 µm y una porosidad de 45%, de la misma manera que la del Ejemplo 1, exceptuando que se sustituyó el formador de poros a base de éter de glicol mencionado anteriormente por otro formador de poros a base de éter de glicol (nombre de producto: Hisolve DB, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) y añadiéndolo en una cantidad de 150 partes en peso. En la figura 1 se muestra una fotografía del análisis de CT de rayos X del separador (membrana porosa) obtenido mediante el Ejemplo 2; en la figura 2 se muestra una fotografía aumentada, fotografía de FE-SEM, de la superficie del separador (membrana porosa) del Ejemplo 2; y los resultados de la medida de la distribución de poros según el método de penetración de mercurio se muestran en la figura 3.

60

65

**Ejemplo 3**

5 Se obtuvo una membrana porosa formada de celulosa, que tiene un grosor de membrana de 26  $\mu\text{m}$  y una porosidad de 43%, de la misma manera que la del Ejemplo 2, con la excepción de que se sustituyó el formador de poros a base de éter de glicol mencionado anteriormente por carbonato de propileno.

**Ejemplo 4**

10 Se obtuvo una membrana porosa formada de celulosa, que tiene un grosor de membrana de 26  $\mu\text{m}$  y una porosidad de 36%, de la misma manera que la del Ejemplo 2, con la excepción de que se sustituyó el formador de poros a base de éter de glicol mencionado anteriormente por otro formador de poros a base de éter de glicol (nombre del producto: Hisolve BTM, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) y añadiéndolo en una cantidad de 150 partes en peso.

**Ejemplo 5**

15 Se obtuvo una membrana porosa formada de celulosa, que tiene un grosor de membrana de 26  $\mu\text{m}$  y una porosidad de 67%, de la misma manera que la del Ejemplo 2, con la excepción de que se cambió la cantidad añadida del formador de poros a base de éter de glicol mencionado anteriormente de 150 partes en peso a 350 partes en peso, y formando el grosor de la membrana húmeda de 0,8 mm.

**Ejemplo 1 Comparativo**

25 Se obtuvo una membrana porosa formada de celulosa, que tiene un grosor de membrana de 18  $\mu\text{m}$  y una porosidad de 26%, de la misma manera que la del Ejemplo 1, con la excepción de que se sustituyó el formador de poros a base de éter de glicol mencionado anteriormente por otro formador de poros a base de éter de glicol (nombre del producto: Himol TM, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) en una cantidad de 1000 partes en peso, y formando el grosor de la membrana húmeda de 0,6 mm.

**Ejemplo 2 Comparativo**

30 Se obtuvo una membrana de celulosa, que tiene un grosor de membrana de 17  $\mu\text{m}$  y una porosidad de 2%, de la misma manera que la del Ejemplo 1, con la excepción de que se sustituyó el formador de poros a base de éter de glicol mencionado anteriormente por otro formador de poros a base de éter de glicol (nombre del producto: Hisolve MDPOM, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) en una cantidad de 300 partes en peso.

**Ejemplo 3 Comparativo**

35 Se obtuvo una membrana porosa formada de celulosa, que tiene un grosor de membrana de 24  $\mu\text{m}$  y una porosidad de 36%, de la misma manera que la del Ejemplo 2, con la excepción de que se sustituyó el formador de poros a base de éter de glicol mencionado anteriormente por otro formador de poros a base de éter de glicol (nombre de producto: Hisolve BDM, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) en una cantidad de 200 partes en peso.

**Ejemplo 4 Comparativo**

40 Se obtuvo una membrana porosa formada de celulosa, que tiene un grosor de membrana de 20  $\mu\text{m}$  y una porosidad de 26%, de la misma manera que la del Ejemplo 1, con la excepción de que se sustituyó la cantidad de mezclado de carbonato de propileno por 80 partes en peso.

**Ejemplo 5 Comparativo**

45 Se obtuvo una membrana porosa formada de celulosa, que tiene un grosor de membrana de 20  $\mu\text{m}$  y una porosidad de 72%, de la misma manera que la del Ejemplo 2, con la excepción de que se sustituyó la cantidad de mezclado del formador de poros a base de éter de glicol mencionado anteriormente (nombre del producto: Hisolve DB, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) por 450 partes en peso, y formando el grosor de la membrana húmeda de 0,6 mm.

**Ejemplo 6 Comparativo**

50 Se obtuvo una membrana porosa formada de celulosa, que tiene un grosor de membrana de 20  $\mu\text{m}$  y una porosidad de 50%, de la misma manera que la del Ejemplo 1, con la excepción de que se sustituyó el formador de poros a base de éter de glicol mencionado anteriormente por tridecano en una cantidad de 200 partes en peso, se añadió además un tensioactivo (nombre del producto: Tween 80, fabricado por Kanto Chemical Co., Inc.) en una cantidad de 0,1% con respecto al peso total, y se formó el grosor de la membrana húmeda de 0,8 mm.

**Ejemplo 7 Comparativo**

5 Se dispersó NBKP en agua de iones intercambiados, para tener una concentración de 3% en peso. La dispersión se sometió a un tratamiento de refinado al someter a sucesivos ciclos en las condiciones de manera que la longitud promedio en número de las fibras osciló de 0,8 a 1,0 mm, por medio de un refinador de disco doble. La dispersión de las fibras de celulosa, en la que la longitud promedio en número de las fibras osciló de 0,8 mm a 1,0 mm, se trató diez veces por medio de un colisionador másico (fabricado por Masuko Sangyo Co., Ltd.). De ese modo, se obtuvo una materia prima 3 de fibras de celulosa que tiene una longitud promedio en número de 10 fibras de 0,1 mm. La materia prima obtenida se sometió a tratamiento usando un aparato de deshidratación para obtener una concentración de alrededor de 5% en peso. Se obtuvo una membrana porosa formada de celulosa, que tiene un grosor de membrana de 27 µm y una porosidad de 44%, de la misma manera que la del Ejemplo 2, con la excepción de que se usó la materia prima 3 mencionada anteriormente y se usó la concentración del contenido de sólidos del material de revestimiento de 1,0% en peso.

15 En la Tabla 1 se muestran la presión de vapor, la solubilidad y el coeficiente de reparto de agua-octanol de cada uno de los formadores de poros usados en los Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos 1 a 7 Comparativos.

20 Tabla 1

	Presión de vapor (kPa)	Solubilidad (%)	Coficiente de reparto
Ejemplo 1	< 0,01	∞	-1,03
Ejemplo 2	< 0,01	∞	0,29
Ejemplo 3	0,02	20	0,08
Ejemplo 4	< 0,01	∞	0,72
Ejemplo 5	< 0,01	∞	0,29
Ejemplo 1 comparativo	< 0,01	∞	-1,46
Ejemplo 2 comparativo	0,18	∞	0,50
Ejemplo 3 comparativo	0,02	9	0,99
Ejemplo 4 comparativo	0,02	20	0,08
Ejemplo 5 comparativo	< 0,01	∞	0,29
Ejemplo 6 comparativo	<0,01	<0,01	6,73
Ejemplo 7 comparativo	< 0,01	∞	0,29

En la Tabla 2 se muestran las propiedades físicas de las láminas formadas de celulosa preparadas en los Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos 1 a 6 Comparativos.

Tabla 2

	Peso (g/m <sup>2</sup> )	Grosor (µm)	Porosidad (%)	Tasa de fibras gruesas (%)	Diámetro modal (µm)	Resistencia al aire (segundos)	Resistividad volumétrica (Q·cm)	Ensayo de sobrecarga	Ensayo del ciclo
Ejemplo 1	11,2	28	45	5	0,05	150	960	o	o
Ejemplo 2	11,4	28	45	5	0,06	120	760	o	o
Ejemplo 3	11,0	26	43	5	0,08	132	820	o	o
Ejemplo 4	11,5	26	36	5	0,06	233	1320	o	o
Ejemplo 5	10,0	26	67	5	0,25	48	330	o	o
Ejemplo 1 comparativo	7,8	18	26	5	0,09	361	1950	o	x
Ejemplo 2 comparativo	12,0	17	2	5	-	N.A.	N.A.	o	N.A.
Ejemplo 3 comparativo	10,5	24	36	5	0,08	618	2320	o	x
Ejemplo 4 comparativo	11,1	20	26	5	0,03	783	1650	o	x
Ejemplo 5 comparativo	7,1	20	72	5	0,35	15	250	x	o
Ejemplo 6 comparativo	9,5	20	50	5	0,38	76	2360	x	x

\*N.A.: no medible

En la Tabla 3 se muestran las propiedades físicas de las membranas porosas preparadas en el Ejemplo 2 y en el Ejemplo 7 Comparativo.

Tabla 3

	Peso (g/m <sup>2</sup> )	Grosor (µm)	Porosidad (%)	Tasa de fibras gruesas (%)	Resistencia al desgarro (kN/m)
Ejemplo 2	11,2	28	45	5	0,66
Ejemplo 7 comparativo	12,0	24	44	0	0,34

A partir de los resultados mostrados en los Ejemplos 1 a 5, se puede observar que las membranas porosas formadas de celulosa de la presente invención tienen una resistividad volumétrica baja, que es 1500 Ω cm o menos, y se pueden usar adecuadamente como un separador de un dispositivo electroquímico.

Por otro lado, en el Ejemplo 1 Comparativo, la porosidad de la lámina obtenida es baja, y por esta razón, la resistividad volumétrica es 1950 Ω cm, que es elevada. Además, se exhiben malas características del ciclo, y por esta razón, la membrana porosa obtenida no se usa preferentemente como separador para un dispositivo electroquímico.

En el Ejemplo 2 Comparativo, se usa el formador de poros que tiene una presión de vapor de 0,18 kPa, y por esta razón, se obtiene la membrana de celulosa que tiene unos pocos poros, que no es preferible como separador para un dispositivo electroquímico. En el Ejemplo 3 Comparativo, se usa el formador de poros que tiene un coeficiente de reparto de agua-octanol que excede 0,8, y por esta razón, la membrana porosa obtenida formada de celulosa tiene una resistencia al aire excesivamente incrementada, una resistividad volumétrica incrementada, y unas malas características del ciclo. Por lo tanto, la membrana porosa obtenida no es preferible como separador para un dispositivo electroquímico.

En el Ejemplo 4 Comparativo, la membrana porosa obtenida formada de celulosa tiene una porosidad de menos de 30%, una resistencia al aire excesivamente incrementada, una resistividad volumétrica incrementada, y malas características del ciclo. Por esta razón, la membrana porosa obtenida es preferible como separador para un dispositivo electroquímico.

En el Ejemplo 5 Comparativo, la membrana porosa obtenida formada de celulosa tiene una porosidad de 72%, y por esta razón, la resistencia al aire está excesivamente reducida. Además, el diámetro modal está incrementado, y por esta razón, la membrana porosa obtenida no es aceptable a la vista de la evaluación de las propiedades de blindaje del litio. Por lo tanto, la membrana porosa obtenida no es preferible para uso como separador para un dispositivo electroquímico, y en particular para uso como una batería secundaria de ion litio.

En el Ejemplo 6 Comparativo, el formador de poros hidrófobo que tiene un coeficiente de reparto de agua/octanol que excede 0,8 se emulsiona con el tensioactivo y después se usa. Por esta razón, la membrana porosa formada de celulosa tiene un diámetro modal incrementado, y no es aceptable en vista de la evaluación de las propiedades de blindaje del litio. Además, la resistividad volumétrica es elevada, y se muestran características pobres del ciclo. Por esta razón, la membrana porosa obtenida no es preferible para uso como un separador para un dispositivo electroquímico, y en particular, para uso como una batería secundaria de ion litio.

Cuando el Ejemplo 2 se compara con el Ejemplo 7 Comparativo, en el Ejemplo 7 Comparativo, en virtud de que no contiene fibras de un grosor de 1 µm o más, se exhibe una resistencia disminuida al desgarro, y se exhiben malas propiedades de manipulación.

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

### Ejemplo 6

#### Preparación de una batería secundaria de ion litio

Se preparó un electrodo positivo preparando una combinación obtenida mezclando LiCoO<sub>2</sub>, negro de acetileno y 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 lámina metálica de aluminio y secándola, moldeándola a presión, y sometiénola subsiguientemente a un tratamiento térmico. Se preparó un electrodo negativo preparando una combinación obtenida mezclando grafito en forma de microperlas de mesocarbono, negro de acetileno, y una disolución de PvdF-NMP, en una relación másica de contenidos de sólidos de 90:5:5, aplicando la combinación sobre una lámina metálica de cobre y secándola, moldeándola a presión, y sometiénola subsiguientemente a un tratamiento térmico.

Se preparó una batería secundaria de ion litio (tamaño de la celda: 30 x 50 mm, capacidad: 180 mAh) usando

5 como separador la membrana porosa formada de celulosa obtenida en el Ejemplo 2, 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 mencionado anteriormente de electrodos y una disolución electrolítica no acuosa 1 mol/l obtenida disolviendo  $\text{LiPF}_6$  en una mezcla de disolventes obtenida mezclando carbonato de etileno y carbonato de dietilo en una relación en volumen de 3:7.

#### Evaluación de la batería secundaria de ion litio

10 Con respecto a la batería secundaria de ion litio preparada en el Ejemplo 6, se evaluó la resistividad interna de la batería mediante la medida de la impedancia de corriente alterna. La impedancia de corriente alterna ( $\Omega$ ) se midió usando un analizador de respuesta de frecuencia modelo 1260 (fabricado por Solartron Metrology) bajo las condiciones de frecuencia barrida que oscila de 10 mHz a 500 kHz y una amplitud de 5 mV. A partir de los valores de medida mencionados anteriormente, se preparó una gráfica de Cole-Cole, y se leyó un valor de una parte real cuando un valor de una parte imaginaria fue 0. El valor leído se usó como una resistividad interna ( $\Omega$ ).  
15 La resistividad interna fue 0,177  $\Omega$ .

#### **Ejemplo 8 Comparativo**

20 Se preparó una batería secundaria de ion litio de la misma manera que la del Ejemplo 6, con la excepción de que se usó la membrana porosa formada de celulosa del Ejemplo 6 Comparativo. Se llevó a cabo la medida mencionada anteriormente de la impedancia de corriente alterna. Como resultado, la resistividad interna fue 0,944  $\Omega$ .

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

#### **Ejemplo 7**

##### Preparación de condensador de doble capa eléctrico

30 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 en sólidos de 10:1:1, aplicando la combinación sobre una lámina metálica de aluminio y secándola, moldeándola a presión, y sometiéndola subsiguientemente a un tratamiento térmico.  
35

La membrana porosa formada de celulosa obtenida en el Ejemplo 5 se usó como separador, y el separador se cortó en un tamaño que fue más grande en alrededor de 0,5 mm que el tamaño del electrodo. El electrodo se formó para que tuviese el área superficial de 15  $\text{cm}^2$ . El separador se interpuso entre los dos electrodos, y se introdujo allí una disolución 1 mol/l de sal de  $\text{BF}_4$  de tetraetilamonio (electrolito orgánico). De ese modo, se preparó un condensador de doble capa eléctrico.  
40

##### Evaluación del condensador de doble capa eléctrico

45 Se evaluaron los comportamientos del condensador de doble capa eléctrico preparado en el Ejemplo 7. La resistividad interna de la batería se evaluó mediante la medida de la impedancia de corriente alterna. La impedancia de corriente alterna ( $\Omega$ ) se midió usando un analizador de respuesta de frecuencia modelo 1260 (fabricado por Solartron Metrology) en condiciones de frecuencia barrida que oscila de 10 mHz a 500 kHz y una amplitud de 5 mV. A partir de los valores de medida mencionados anteriormente, se preparó una gráfica de Cole-Cole, y se leyó un valor de una parte real cuando un valor de una parte imaginaria fue 0. El valor leído se usó como una resistividad interna ( $\Omega$ ). La resistividad interna fue 0,117  $\Omega$ .  
50

#### **Ejemplo 9 Comparativo**

55 Se preparó un condensador de doble capa eléctrico de la misma manera que la del Ejemplo 7, con la excepción de que se usó la membrana porosa formada de celulosa preparada en el Ejemplo 6 Comparativo, y se evaluó la resistividad interna. Como resultado, la resistividad interna del condensador de doble capa eléctrico fue 0,829  $\Omega$ .

60 Como se describe anteriormente, a partir de los resultados del Ejemplo 6 y del Ejemplo 8 Comparativo, se puede observar que la batería equipada con la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención tiene una resistividad interna reducida, y se puede usar de forma adecuada como una batería. Además, de los resultados del Ejemplo 7 y Ejemplo 9 Comparativo, se puede observar que el condensador equipado con la membrana porosa formada de celulosa de la presente invención tiene una resistividad interna reducida, y se puede usar de forma adecuada como condensador.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Membrana porosa que comprende fibras de celulosa que son fibras naturales seleccionadas de entre el grupo que consiste en algodón, borra de algodón y pasta papelera, en la que
- 10 dichas fibras de celulosa comprenden fibras de celulosa que presentan un diámetro de 1  $\mu\text{m}$  o más en una cantidad de 5% en peso o más y 20% en peso o menos basada en el peso total de dichas fibras de celulosa,
- un diámetro modal de una distribución de poros que se determina mediante un método de penetración de mercurio es inferior a 0,3  $\mu\text{m}$ ,
- una resistencia al aire por grosor de 10  $\mu\text{m}$  está comprendida entre 20 y 600 segundos, y dicha membrana porosa presenta una porosidad comprendida entre 30 y 70%.
- 15 2. Membrana porosa según la reivindicación 1, que presenta una resistencia al aire por grosor de 10  $\mu\text{m}$  comprendida entre 30 segundos y 250 segundos.
- 20 3. Separador para un dispositivo electroquímico que comprende la membrana porosa como se menciona en la reivindicación 1 o 2.
4. Dispositivo electroquímico que comprende el separador para un dispositivo electroquímico como se menciona en la reivindicación 3.
- 25 5. Dispositivo electroquímico según la reivindicación 4, que es una batería o un condensador.
6. Procedimiento para preparar una membrana porosa formada a partir de fibras de celulosa que son fibras naturales seleccionadas de entre el grupo que consiste en algodón, borra de algodón y pasta papelera según la reivindicación 1 o 2, que comprende las etapas de:
- 30 aplicar una suspensión que incluye por lo menos un formador de poros hidrófilo y fibras de celulosa que comprenden fibras de celulosa que presentan un diámetro de 1  $\mu\text{m}$  o más, en una cantidad de 5% en peso o más y 20% en peso o menos, basada en el peso total de dichas fibras de celulosa, sobre un sustrato;
- 35 secar dicha suspensión para formar una lámina sobre dicho sustrato; y
- separar dicha lámina de dicho sustrato para obtener una membrana porosa de celulosa formada a partir de dicha lámina.
- 40 7. Procedimiento para preparar una membrana porosa según la reivindicación 6, que comprende además una etapa de limpiar dicha lámina o dicha membrana porosa con un disolvente orgánico.
8. Procedimiento para preparar una membrana porosa según la reivindicación 6 o 7, en el que dicho formador de poros hidrófilo presenta una solubilidad con respecto a agua de 10% en peso o más.
- 45 9. Procedimiento para preparar una membrana porosa según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que dicho formador de poros hidrófilo presenta una presión de vapor a 25°C que es inferior a 0,1 kPa.
- 50 10. Procedimiento para preparar una membrana porosa según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que un coeficiente de reparto de agua-octanol de dicho formador de poros hidrófilo está comprendido entre -1,2 y 0,8.
11. Procedimiento para preparar una membrana porosa según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que dicho formador de poros hidrófilo es un éter de glicol.
- 55 12. Procedimiento para preparar una membrana porosa según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que dicha suspensión contiene un aglutinante polimérico hidrófilo en una cantidad comprendida entre 3 y 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dichas fibras de celulosa.

FIG. 1

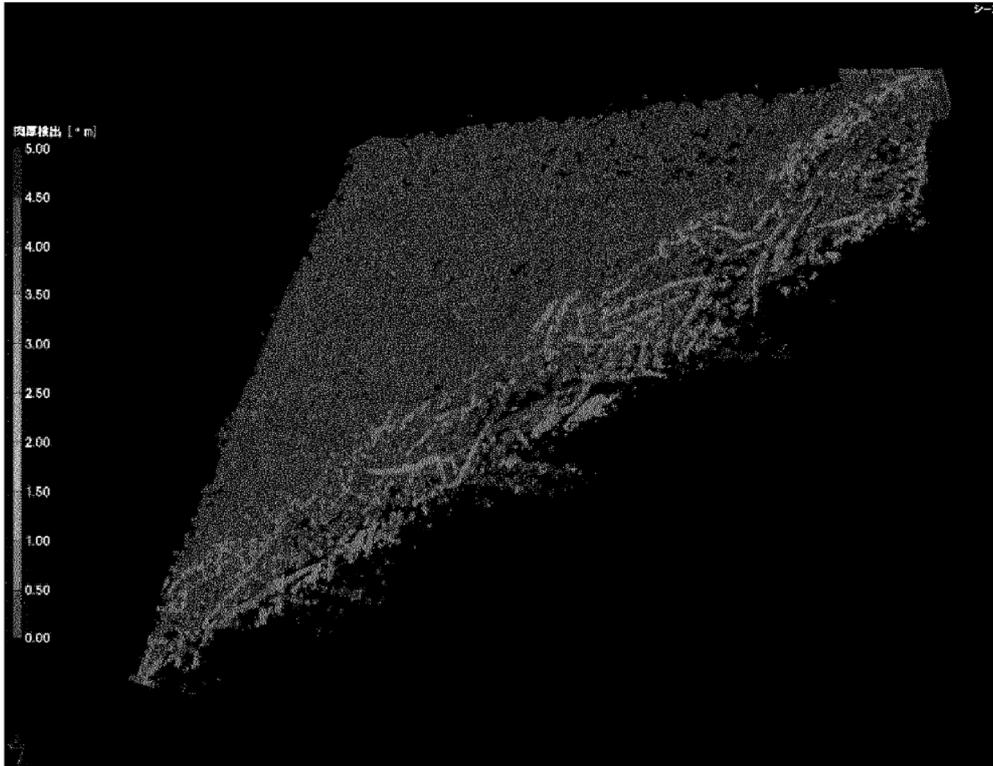


FIG. 2

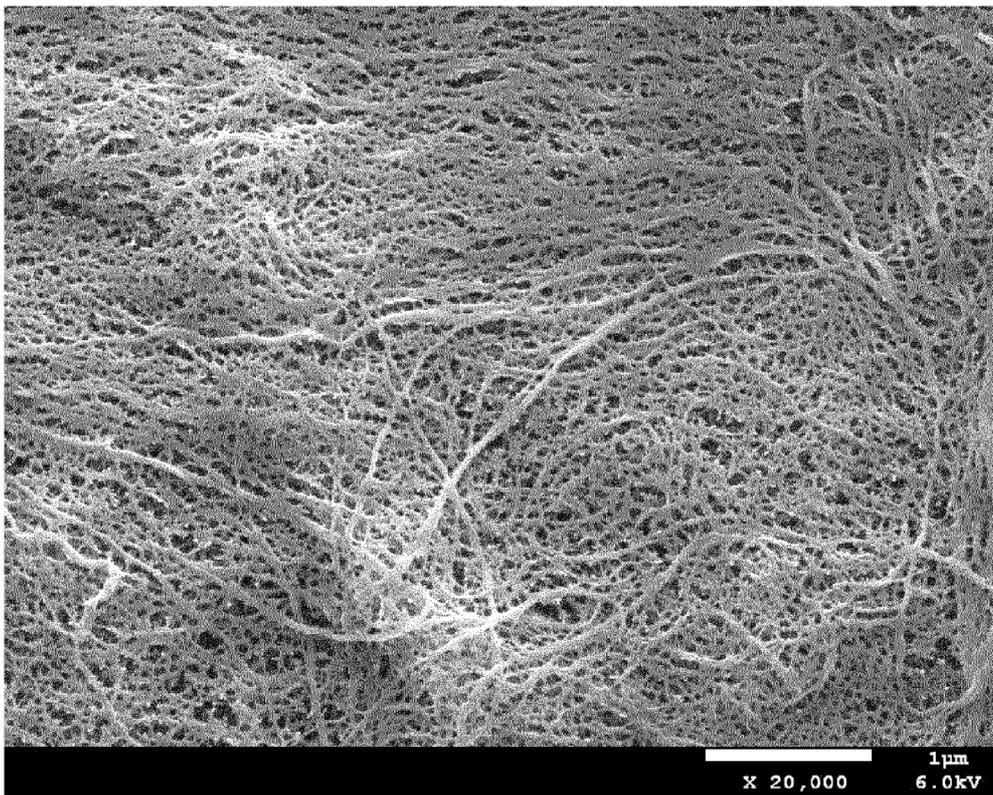


FIG. 3

