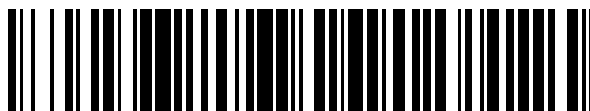


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 471**

51 Int. Cl.:

C08J 9/26 (2006.01)

C08L 1/02 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2012 PCT/JP2012/076447**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13054884**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2012 E 12839853 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2647662**

54 Título: **Membrana microporosa**

30 Prioridad:

13.10.2011 JP 2011226269

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.08.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**IMAI, MASANORI y
NEMOTO, SATOSHI**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 677 471 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.

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 a un procedimiento para preparar la misma.

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

15 **Técnica anterior**

20 Recientemente, la utilización de electricidad como fuente de energía ha aumentado para tratar problemas medioambientales tales como problemas relacionados con la reducción de CO₂, agotamiento de recursos de combustibles fósiles. Por tanto, por ejemplo, vehículos eléctricos que utilizan baterías secundarias se están desarrollando activamente en la industria automovilística. Adicionalmente, también se utilizan baterías secundarias con vistas a una utilización eficaz de energía natural tal como energía eólica o solar.

25 En general, se utilizan baterías secundarias de ion de litio como baterías secundarias para accionar vehículos eléctricos, actualmente, en vista de la relación entre potencia y densidad de energía. Por otro lado, diversas empresas se han centrado en el desarrollo de baterías de última generación especialmente en vista del aumento de la densidad de energía, la producción y la seguridad. Las baterías de última generación se encuentran en los campos con alto potencial en crecimiento futuro en el mercado.

30 Por otro lado, en baterías secundarias diferentes de baterías secundarias de ion de litio, se utilizan, por ejemplo, baterías principales, condensadores (capacitores) por ejemplo, separadores formados a partir de papel, materiales textiles no tejidos, películas porosas. Los rendimientos requeridos para los separadores son, por ejemplo, en general, protección frente a cortocircuitos entre electrodos positivo y negativo, estabilidad química con respecto a disoluciones electrolíticas, resistividad interna baja. Los rendimientos requeridos mencionados anteriormente son rendimientos universales requeridos en separadores independientemente de los tipos de los mismos, aunque difieren en grado según dispositivos.

40 Los separadores de casi todas las baterías secundarias de ion de litio utilizan membranas porosas formadas a partir de un compuesto de polímero orgánico tal como polipropileno y polietileno. Las membranas porosas mencionadas anteriormente poseen algunas características adecuadas para baterías secundarias de ion de litio. Por ejemplo, pueden mencionarse las siguientes características.

45 (1) Se muestra estabilidad química con respecto a disoluciones electrolíticas, y no se producen fallos destructivos por los separadores.

(2) El grosor de un separador puede diseñarse libremente, y por este motivo, pueden proporcionarse separadores que respondan a diversas demandas.

50 (3) El diámetro de poros puede diseñarse para ser reducido, y por este motivo, se muestran propiedades de protección de litio superiores, y casi no se producen cortocircuitos provocados por dendritas de litio.

(4) Cuando se produce desbordamiento térmico de baterías secundarias de ion de litio, el desbordamiento térmico inicial puede controlarse mediante la fusión de polipropileno o polietileno y de ese modo el estrechamiento de poros.

60 Sin embargo, la investigación convencional para baterías secundarias de ion de litio no puede identificar un motivo subyacente de que se produzca desbordamiento térmico. Diversas empresas han estudiado y propuesto medios para evitar riesgos de desbordamiento térmico de diversos materiales utilizados en baterías secundarias mediante herramientas empíricas, en las presentes circunstancias. A continuación en la presente memoria se tiene en cuenta el desarrollo de materiales adecuados para vehículos que han aumentado la seguridad mediante la aclaración del principio de desbordamiento térmico y el establecimiento de un método de evaluación común del mismo. Se espera que se superen problemas con respecto a la seguridad.

65 Por otro lado, el segundo problema en baterías secundarias para utilizarse en vehículos es el coste. Un separador es un material que representa el 20% del coste de batería, y se requiere una reducción de coste adicional en las

presentes circunstancias.

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 presente aumento de la cantidad de almacenamiento de energía eléctrica por unidad de volumen con el fin de ser funcional durante un periodo de tiempo prolongado incluso con un volumen reducido. Como ejemplo del dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica mencionado anteriormente, puede hacerse mención de un condensador de doble capa eléctrica en el que un electrolito disuelto en una disolución electrolítica se adsorbe mediante un electrodo, y se almacena energía eléctrica en la superficie de contacto (doble capa eléctrica) formada entre el electrolito y el electrodo.

Papeles principales de separadores en los condensadores de doble capa eléctrica son, por ejemplo, protección frente a cortocircuitos de electrodos (separabilidad), movimiento sin bloqueo de iones en la disolución electrolítica (resistividad interna baja). Sin embargo, las membranas porosas mencionadas anteriormente presentan alta densidad, y por este motivo, la resistividad interna tiende a aumentar. Por otro lado, se conoce que se utilizan materiales textiles no tejidos como separador de un condensador, pero existen problemas en cuanto a que cuando se reduce un diámetro de fibra o se aumenta una densidad de fibra con el fin de mantener la separabilidad, la resistividad interna aumenta. Por este motivo, es deseable el desarrollo de un separador con una resistividad interna reducida.

Existen dos procedimientos principales para preparar membranas porosas de polímero tal como polipropileno, polietileno, concretamente un procedimiento por vía húmeda y un procedimiento por vía seca. Los procedimientos de preparación mencionados anteriormente presentan características respectivas. En el procedimiento por vía húmeda, se añade un plastificante a un polímero tal como polietileno para formar una película, a continuación, se estira la película biaxialmente, se retira el plastificante limpiando con un disolvente, y de ese modo, se proporcionan poros. En este procedimiento, existen ventajas en cuanto a que el tamaño de poro o grosor de película pueden ajustarse de manera mejorada, y puede llevarse a cabo una respuesta a diversas demandas para todos los tipos individuales de baterías. Por otro lado, existe un problema en cuanto a que el procedimiento de preparación es complicado, y por este motivo, el coste aumenta. Por el contrario, en el procedimiento por vía seca, se disuelve un polímero tal como poliolefina, se extruye el polímero en una película, se somete la película con el polímero a recocido, se estira la película recocida a una temperatura baja para formar poros en la etapa inicial, y a continuación, se lleva a cabo el estiramiento a una temperatura alta para formar un producto poroso. En este procedimiento, existen ventajas en cuanto a que pueden laminarse polímeros que presentan diferentes puntos de fusión, y el procedimiento es fácil, y por este motivo, el producto puede producirse a un coste razonable. Por otro lado, existe un problema en cuanto a que no puede llevarse a cabo un ajuste delicado de poros o grosor.

También se ha propuesto un separador que utiliza materiales textiles no tejidos formados a partir de fibras tales como fibras sintéticas, fibras inorgánicas, diferentes de las películas porosas de polímero. Los materiales textiles no tejidos convencionales incluyen tipos secos de materiales textiles no tejidos y tipos húmedos de materiales textiles no tejidos, y ambos de los mismos también se han utilizado como separadores. Se cree que los tipos secos de materiales textiles no tejidos mediante los que no puede obtenerse uniformidad de distribución de fibras tiene un efecto bajo de aislar electrodos, y por este motivo, no pueden utilizarse para baterías secundarias de ion de litio. Por otro lado, tipos húmedos de materiales textiles no tejidos presentan características en cuanto a que la distribución de fibras es uniforme, en comparación con tipos secos de materiales textiles no tejidos. Adicionalmente, puede ajustarse una porosidad mayor, en comparación con películas porosas debido a las características del procedimiento de preparación, y por este motivo, puede producirse una lámina con impedancia reducida. Sin embargo, es sustancialmente difícil utilizar los tipos secos de materiales textiles no tejidos en baterías que utilizan electrodos negativos de grafito que se aplican de manera general a baterías secundarias de ion de litio actualmente. Esto se debe a las características de baterías secundarias de ion de litio que producen dendrita de litio en el lado de electrodo negativo. La dendrita de litio mencionada anteriormente presenta una propiedad en la que la dendrita de litio se produce fácilmente en la superficie de un electrodo negativo por el que pasan muchos iones de litio en un separador. Por este motivo, en materiales textiles no tejidos en los que se forma una rugosidad en un intervalo con un orden de varias docenas de μm en la propia lámina, las partes en las que se forma fácilmente la dendrita de litio son bastas. Por tanto, pueden reducirse las propiedades de protección de control de cortocircuito en el momento de producción de dendrita de litio, en comparación con uno de tipo película.

Con el fin de superar los problemas mencionados anteriormente, se lleva a cabo la especificación de un tamaño de poro a un intervalo específico, tal como se describe en el documento de patente 1 (solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación n.º H11-040130). Sin embargo, el tamaño de poro depende de un diámetro de fibra. Por este motivo, el diámetro de fibra necesita reducirse con el fin de controlar el tamaño de poro hasta un tamaño pequeño. En la presente tecnología, es difícil producir fibras con un tamaño de orden nanométrico a un coste razonable. Por este motivo, aunque se utilicen fibras sintéticas que se denominan fibras ultrafinas, es sustancialmente imposible controlar el tamaño de poro hasta un tamaño adecuado para una batería secundaria de ion de litio. Por tanto, no pueden mejorarse las propiedades de protección de litio.

Adicionalmente, se propone un método para producir un material textil no tejido utilizando un método de

centrifugación electrostática tal como se describe en el documento de patente 2 (patente japonesa nº 4425576). Sin embargo, el método mencionado anteriormente puede no ser un método realista, teniendo en cuenta la eficacia de producción y que es sustancialmente difícil preparar una lámina que presenta un grosor de varias docenas de micrómetros en instalaciones de producción actuales.

Por otro lado, se proponen muchos separadores de tipo de celulosa. Por ejemplo, el documento de patente 3 (patente japonesa nº 4201308) describe que como los grupos hidroxilo de celulosa no son estables electroquímicamente, se lleva a cabo un tratamiento de acetilación, y de ese modo, los grupos hidroxilo se estabilizan para presentar una aptitud de una batería secundaria de ion de litio. Sin embargo, se ha utilizado un separador que presenta principalmente celulosa en ensayos de algunas baterías secundarias de ion de litio. Por este motivo, la estabilidad electroquímica de celulosa en sí misma en una batería secundaria de ion de litio puede no suponer un problema.

El documento de patente 4 (patente japonesa n.º 4628764) también propone un separador que utiliza nanofibras de celulosa. Solamente se obtienen de manera fiable fibras de celulosa que presentan un grosor de 1.000 nm o menos descritas en el documento de patente 4 según un método de utilización de celulosa bacteriana tal como se describe en el documento de patente 4, por ejemplo. Sin embargo, no se establece un método de obtener de manera industrial fibras de celulosa utilizando celulosa bacteriana, y no está claro el coste de producción. Por tanto, el método mencionado anteriormente puede no ser un medio eficaz para producir una lámina a un coste razonable. Adicionalmente, el documento de patente 4 también describe unos medios de utilización de celulosa natural. Cuando la celulosa natural se trata para presentar de manera uniforme un grosor de 1.000 nm o menos, se procede a la fibrilación. De ese modo, se aumentan las propiedades de mantener agua, la viscosidad aumenta en gran medida como material de partida para la fabricación de papel, y se muestra una eficacia de deshidratación deficiente. Por este motivo, el método mencionado anteriormente puede no ser un medio eficaz. Adicionalmente, el documento de patente 4 también describe que la producción también puede llevarse a cabo mediante un método de colada, pero el procedimiento de formación de poros es diferente del utilizado en la fabricación de papel. No obstante, el documento de patente 4 no logra describir claramente unos medios para ello o proporcionar una descripción suficiente para ello.

Adicionalmente, la fabricación de papel se lleva a cabo utilizando un material textil de filtro o rejilla en una etapa de formación de una lámina. Según este método, la cara de material textil de filtro se transfiere durante la deshidratación, y por este motivo, se forman irregularidades de varios micrómetros en el lado de cara transferida. Por tanto, cuando el separador se incorpora en una batería secundaria de ion de litio, se muestra una adhesión insuficiente entre el separador y los electrodos, y puede degradarse el rendimiento de batería. Por tanto, esto no es preferible.

El documento de patente 5 (solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación n.º 2010-090486) propone una lámina en la que un compuesto de base de aceite se emulsiona utilizando fibras finas de celulosa, y se controla la resistencia de aire dentro de un intervalo específico. En este método, un método en el que la apertura de poros se lleva a cabo emulsionando el compuesto de base de aceite, pero la emulsión se rompe cuando la humedad se evapora en una etapa de secado, y de ese modo, poros grandes que presentan un tamaño de 1 µm o más se forman de manera no uniforme en la lámina. Como resultado, las propiedades de protección de litio se degradan, y se produce fácilmente un cortocircuito provocado por dendrita de litio. Por este motivo, el método mencionado anteriormente no puede utilizarse en baterías secundarias de ion de litio.

Documentos de la técnica anterior

[Documentos de patente]

[Documento de patente 1] Solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación nº H11-040130

[Documento de patente 2] Patente japonesa nº 4425576

[Documento de patente 3] Patente japonesa nº 4201308

[Documento de patente 4] Patente japonesa nº 4628764

[Documento de patente 5] Solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación nº 2010-090486

Sumario de la invención

Problemas que debe resolver la invención

La presente invención se realizó teniendo en cuenta las circunstancias mencionadas anteriormente, y presenta como objetivo proporcionar una membrana porosa formada a partir de celulosa, que muestre un rendimiento superior como un separador, pueda prepararse a un coste razonable, muestre propiedades de resistencia superiores, y pueda utilizarse de manera adecuada como separador para un dispositivo electroquímico.

Medios para resolver los problemas

- 5 Como resultado de estudios laboriosos cuyo fin es lograr el objetivo mencionado anteriormente, los presentes inventores descubrieron que una membrana porosa formada a partir de celulosa con propiedades físicas específicas muestra rendimientos superiores como separador para un dispositivo electroquímico, completando por tanto la presente invención.
- 10 La presente invención se refiere a una membrana porosa que comprende fibras de celulosa según la reivindicación 1.
- Preferentemente, la membrana porosa de la presente invención presenta una porosidad que oscila entre 30 y 70%.
- 15 Preferentemente, la membrana porosa de la presente invención se obtiene 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, del 10% en peso o más.
- 20 Preferentemente, el formador de poros hidrófilo mencionado anteriormente es un éter de glicol.
- Preferentemente, la suspensión mencionada anteriormente contiene un aglutinante de polímero hidrófilo en una cantidad que oscila entre 3 y 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de fibras de celulosa.
- 25 La presente invención también se refiere a un separador para un dispositivo electroquímico, que comprende la membrana porosa mencionada anteriormente. Adicionalmente, 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.
- 30 El procedimiento para preparar la membrana porosa mencionada anteriormente comprende las etapas de:
- aplicar una suspensión que incluye al menos un formador de poros hidrófilo y fibras de celulosa que incluyen fibras de celulosa que presentan un diámetro de 1 μm o más, en una cantidad del 5% en peso o más y el 30% en peso o menos basándose en el peso total de las fibras de celulosa, sobre un sustrato;
- 35 secar la suspensión mencionada anteriormente para formar una lámina en el sustrato; y separar la lámina del sustrato mencionado anteriormente para obtener una membrana porosa de celulosa.
- Preferentemente, el procedimiento para producir una membrana porosa de la presente invención comprende además una etapa de limpiar la lámina o la membrana porosa mencionadas anteriormente con un disolvente orgánico.
- 40 Preferentemente, las fibras de celulosa mencionadas anteriormente se someten a un tratamiento previo de un tratamiento de microfibrilación de pasar una suspensión de pasta sometida previamente a un tratamiento de refinado a través de una parte de molienda de un aparato de placas de granos abrasivos para moler en el que varias placas abrasivas dotadas de granos abrasivos que presentan un tamaño de grano que oscila entre el n.º 16 y el n.º 120 están dispuestas para moler.
- 45 Preferentemente, las fibras de celulosa mencionadas anteriormente se someten a un tratamiento previo de un refinamiento de microfibrilación de someter a una suspensión de pasta sometida previamente a un tratamiento de refinado a un tratamiento con un homogeneizador de alta presión.
- 50

Efectos de la invención

- 55 La membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención muestra rendimientos superiores como separador para un dispositivo electroquímico. Por tanto, puede prepararse un separador para un dispositivo electroquímico que presenta propiedades de protección de litio altas que no pueden ejercerse por materiales textiles no tejidos o papel, por ejemplo, y al mismo tiempo, que presenta una resistividad de volumen baja a un coste razonable utilizando la membrana porosa mencionada anteriormente formada a partir de celulosa de la presente invención. Adicionalmente, la membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención presenta un aumento de resistencia a la tracción y/o un aumento de resistencia al desgarro, y presenta propiedades de resistencia superiores como separador para un dispositivo electroquímico.
- 60
- Adicionalmente, en el procedimiento para preparar una membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención, el tamaño de poro y cantidad de poros de la membrana porosa formada a partir de celulosa pueden diseñarse libremente. Por este motivo, puede obtenerse la membrana porosa formada a partir de celulosa
- 65

adecuada para un separador para un dispositivo electroquímico que presenta propiedades de protección de litio altas que no pueden ejercerse por materiales textiles no tejidos o papel, por ejemplo, y al mismo tiempo, que presenta una impedancia baja o una resistividad de volumen baja. Adicionalmente, la membrana porosa obtenida formada a partir de celulosa presenta propiedades de resistencia superiores, y una membrana porosa de este tipo formada a partir de celulosa puede prepararse a un coste razonable.

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

las fibras de celulosa comprenden fibras de celulosa que presentan un diámetro de 1 μm o más, en una cantidad del 5% en peso o más y el 30% en peso o menos basándose en el peso total de las fibras de celulosa, y

la membrana porosa presenta una resistencia a la tracción de 50 N•m/g o más, y/o presenta una resistencia al desgarro de 0,40 kN/m o más.

En la presente invención, las fibras de celulosa que pueden utilizarse no se limitan por tipos de celulosa tal como celulosa I y celulosa II. Son preferibles las fibras de celulosa naturales I representadas por algodón, línter de algodón o pasta de madera. Las fibras de celulosa II representadas por celulosa regenerada presentan un grado de cristalización menor, en comparación con fibras de celulosa I, y tienden a formar fibras cortas en el momento de someterse a un tratamiento de fibrilación. Por tanto, no es preferible la celulosa II.

En la presente invención, las fibras de celulosa pueden someterse a microfibrilación. Un aparato para el tratamiento de microfibrilación de fibras de celulosa no está particularmente limitado. Como ejemplos del mismo, puede hacerse mención, por ejemplo, de un homogeneizador tal como un homogeneizador de alta presión (por ejemplo, tratamiento de dispersión de alta presión mediante un dispersador de Manton-Gaulin), un homogeneizador de presión de tipo Ranie, un homogeneizador de ultraalta presión, Altimizer (marca registrada) (fabricado por Sugino Machine Co., Ltd.), un aparato de dispersión tal como un molino de bolas o un molino planetario y un dispositivo coloidal de masas (aparato de placas de granos abrasivos para moler en el que varias placas abrasivas dotadas de granos abrasivos que presentan un tamaño de grano que oscila entre el n.º 16 y el n.º 120 están dispuestas para moler, fabricado por Masuko Sangyo Co., Ltd.). Adicionalmente, también pueden utilizarse un refinador utilizado para la fabricación de papel tal como un refinador de doble disco o un batidor para un tratamiento previo antes de que se lleve a cabo el tratamiento de microfibrilación. Adicionalmente, también pueden utilizarse nanofibras de celulosa obtenidas formando nanofibras por medio de un catalizador de oxidación TEMPO, aunque la cantidad de mezclado de las mismas puede verse limitada. Preferentemente, en particular, en la presente invención, las fibras de celulosa se someten a un tratamiento previo de un tratamiento de microfibrilación de hacer pasar una suspensión de pasta sometida previamente a un tratamiento de refinado a través de una parte de molienda de un aparato de placas de granos abrasivos para moler en el que varias placas abrasivas dotadas de granos abrasivos que presentan un tamaño de grano que oscila entre el n.º 16 y el n.º 120 están dispuestas para moler; o un tratamiento previo de un tratamiento de microfibrilación de someter una suspensión de pasta sometida previamente a un tratamiento de refinado a un tratamiento con un homogeneizador de alta presión.

Fibras que presentan un diámetro de 1 μm o más están contenidas en una cantidad del 5% en peso o más, y preferentemente el 10% en peso o más, con respecto al peso total de las fibras de celulosa utilizadas en la presente invención. En particular, en el procedimiento de preparación de la presente invención descrito a continuación, la aplicación de colada se lleva a cabo en un sustrato, y por este motivo, es difícil preparar y utilizar una suspensión solamente con fibras de celulosa delgadas que presentan un diámetro de fibra de menos de 1 μm lo que puede provocar una viscosidad extremadamente alta de la suspensión. Adicionalmente, con el fin de poder aplicarlo, la concentración de la suspensión debe reducirse, y de ese modo, el coste para secar un disolvente utilizado para ello aumenta. Por este motivo, el coste puede volverse poco razonable.

Adicionalmente, si se producen fibras de celulosa delgadas que presentan un diámetro de fibra reducido ejerciendo fuerza de cizalladura en las fibras de celulosa mediante un método general, la longitud de las fibras también tiende a reducirse. Por tanto, una resistencia al desgarro de la lámina preparada puede tender a reducirse. Por este motivo, la resistencia al desgarro de la lámina preparada puede mejorarse por medio de la presencia de fibras que presentan un diámetro de 1 μm o más en una cantidad del 5% en peso o más. Como fibras diferentes de las fibras que presentan un diámetro de 1 μm o más, también pueden utilizarse nanofibras delgadas que presentan un diámetro de varios nanómetros siempre y cuando la aplicación de colada pueda llevarse a cabo con la viscosidad en una concentración de suspensión del 1% en peso o más.

Adicionalmente, la cantidad de las fibras que presentan un diámetro de 1 μm o más en el peso total de las fibras de celulosa utilizadas en la presente invención es del 30% en peso o menos. Si las fibras que presentan un diámetro de 1 μm o más están presentes en una cantidad que excede el 30% en peso, el número de puntos de contacto de fibras

de celulosa individuales mediante enlaces de hidrógeno se reduce. Por este motivo, la resistencia a la tracción puede reducirse de manera notable, y esto no es preferible. Al establecer la cantidad de las fibras que presentan un diámetro de 1 μm o más en el intervalo del 5% en peso o más pero del 30% en peso o menos, pueden obtenerse tanto la resistencia a la tracción como la resistencia al desgarro.

Las fibras de celulosa pueden dispersarse de manera uniforme en agua en virtud de grupos hidroxilo que presentan las moléculas de celulosa, y la viscosidad de la suspensión depende de la longitud de fibra y área de superficie de las fibras de celulosa. Si las fibras de celulosa son más delgadas, el área de superficie de la celulosa aumenta, y por este motivo, la viscosidad de la suspensión aumenta de manera natural. Adicionalmente, a medida que la longitud de fibra se hace mayor, la interacción entre fibras aumenta. Se cree que esto también puede ser un factor de aumento de la viscosidad. El aumento de la viscosidad debido a las interacciones mencionadas anteriormente es un factor de inhibición de la formación de una lámina a una concentración alta. En el caso de utilizar nanocelulosa, generalmente se lleva a cabo un medio para reducir una concentración.

Adicionalmente, las fibras de celulosa presentan una propiedad en la que las fibras se unen por enlaces de hidrógeno durante la etapa de deshidratación en virtud de los grupos hidroxilo de las mismas. Esta característica no puede observarse en materiales textiles no tejidos preparados con fibras sintéticas diferentes de celulosa regenerada. Durante la etapa de formación de enlaces de hidrógeno mencionada anteriormente, se muestra resistencia. Por otro lado, la contracción de fibras de celulosa durante una etapa de secado debido a interacciones entre fibras es mayor que la de los materiales textiles no tejidos que utilizan fibras sintéticas. En particular, a medida que el diámetro de fibras se hace más delgado, la rigidez de las fibras disminuye. Por este motivo, la contracción mencionada anteriormente se observa de manera notable. Adicionalmente, se conoce que en una lámina preparada utilizando fibras en las que la fibrilación se produce extremadamente, las fibras se adhieren completamente, y por este motivo, se produce transparencia. Concretamente, es difícil controlar un diámetro de poro o producir una lámina porosa solamente reduciendo el diámetro de fibra (grosor). Por este motivo, el control de contracción durante secado y la inhibición de unión por enlaces de hidrógeno entre fibras son necesarios en la producción de la lámina porosa. Métodos convencionales particulares proponen que los materiales de partida sometidos a una formación de lámina por medio de un método de fabricación de papel o un método de colada se sequen sustituyendo el disolvente por un disolvente hidrófilo tal como acetona, y posteriormente, se sustituya el disolvente hidrófilo por un disolvente más hidrófobo tal como una mezcla de disolventes de tolueno y acetona. Sin embargo, los métodos mencionados anteriormente presentan dos problemas. El primer problema es la operación de sustitución de disolvente de agua del disolvente de dispersión por acetona. Las fibras de celulosa muestran una propiedad aumentada de mantener agua a medida que se reduce el diámetro de fibra. Por este motivo, la sustitución de agua por el disolvente es un trabajo extremadamente lento, y es un factor de reducción de productividad con vistas a una producción práctica. Adicionalmente, el diámetro de poro depende del diámetro de las fibras, y por este motivo, el diámetro de poro se controla de manera continuada por el grosor de las fibras. Por tanto, si no se utilizan fibras uniformes, no puede obtenerse el diámetro de poro deseable. La etapa de tratamiento de fibras de celulosa también requiere coste y tiempo.

La membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención presenta propiedades de resistencia superiores. Más particularmente, la resistencia a la tracción de la membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención es de 50 N·m/g o más, y la resistencia al desgarro de la misma es de 0,40 kN/m o más. La resistencia a la tracción puede medirse según la norma JIS C2151. La resistencia al desgarro puede medirse por medio de un método de desgarro de tipo pantalón según la norma JIS K7128-1. Preferentemente, la resistencia a la tracción es de 55 N·m/g o más, y más preferentemente de 60 N·m/g o más. Preferentemente, la resistencia al desgarro es de 0,5 kN/m o más, más preferentemente de 0,55 kN/g o más, y aún más preferentemente de 0,6 kN/m o más. En membranas de celulosa convencionales para un separador de un dispositivo electroquímico, es difícil que presenten tanto una resistencia a la tracción superior como una resistencia al desgarro superior. Por otro lado, en la presente invención, fibras de celulosa con un diámetro de 1 μm o más están contenidas en las fibras de celulosa para constituir la membrana porosa formada a partir de celulosa, en una cantidad del 5% en peso o más basándose en el peso total de las fibras de celulosa, y por este motivo, pueden mostrarse tanto una resistencia a la tracción superior como una resistencia al desgarro superior.

Preferentemente, el diámetro de poro de la membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención presenta el valor máximo del diámetro de poro medido por un método de penetración de mercurio, que es de 1,5 μm o menos. El tamaño de partícula del material activo de electrodo utilizado en un dispositivo electroquímico tal como una batería de ion de litio varía. Por este motivo, el diámetro de poro no tiene por qué ser siempre pequeño. Según un criterio aproximado, si el diámetro de poro es 1/4 del tamaño de partícula del material activo de electrodo utilizado en una batería, no puede producirse un cortocircuito. Por otro lado, en el caso de utilización en un dispositivo electroquímico que utiliza materiales activos que presentan un tamaño de partícula pequeño, el valor máximo debe reducirse para ser menor de 1,5 μm en algunos casos. Cuando una distribución de tamaño de partícula de la lámina preparada en la presente invención se mide por medio de un método de penetración de mercurio, también puede identificarse un pico a 1,5 μm o más. Este valor está provocado por las irregularidades de la superficie de la lámina, y no indica el diámetro de poro de la membrana porosa formada a partir de celulosa.

En la membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención, una resistencia de aire por 10 μm de un grosor de película oscila preferentemente entre 20 y 600 segundos (/100 cc), más preferentemente oscila entre 20 y 450 segundos, y más preferentemente oscila entre 30 y 250 segundos. La resistencia de aire mencionada anteriormente puede medirse basándose en la norma JIS P8117. Cuando la resistencia de aire mencionada anteriormente está por debajo de 20 segundos, las propiedades de protección de litio se reducen, y puede aumentar el riesgo de que se produzcan cortocircuitos debido a dendrita de litio para utilizarse en baterías secundarias de ion de litio. Por tanto, esto no es preferible con vistas a la seguridad. Por otro lado, cuando la resistencia de aire mencionada anteriormente excede 600 segundos, la resistividad de volumen aumenta particularmente, y las propiedades de producción del dispositivo electroquímico pueden degradarse. Por tanto, esto no es preferible.

La membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención presenta una resistividad de volumen de 1500 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos determinada por corriente alterna con una frecuencia de 20 kHz en la que la membrana porosa formada a partir de celulosa se impregna con una disolución 1 mol/l de LiPF_6 disuelto en carbonato de polipropileno. La resistividad de volumen se relaciona con la resistencia de aire y porosidad mencionadas anteriormente. Básicamente, a medida que una resistencia de aire disminuye y una porosidad aumenta, una resistividad de volumen tiende a disminuir. Un tamaño de poro de una membrana porosa y una distribución de poros en la membrana también presentan efectos sobre una resistividad de volumen. Por este motivo, una membrana porosa formada a partir de celulosa con una disminución de resistencia de aire y un aumento de porosidad no siempre muestra una resistividad de volumen baja. En este caso, la corriente alterna con una frecuencia de 20 kHz se utiliza con el fin de eliminar un elemento electroquímico tal como una reacción en la superficie de contacto de electrodo a partir del valor de medición de la resistividad de volumen. De ese modo, solamente el total de la resistencia del aparato de medición y la conducción de iones de la membrana porosa formada a partir de celulosa contribuyen al valor de medición. Por tanto, el valor de medición mencionado anteriormente puede reflejar la distribución de poros y el diámetro de poro de la membrana porosa formada a partir de celulosa. Preferentemente, en particular, la resistividad de volumen mencionada anteriormente es de 1.500 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos, y más preferentemente de 1.000 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos. Cuando la resistividad de volumen excede 1.500 $\Omega\cdot\text{cm}$, las características de ciclo pueden degradarse. Cuando la resistividad de volumen es de 1.500 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos, se muestran buenas características de ciclo. Por este motivo, una resistividad de volumen de este tipo puede ser adecuada para utilizarse como separador para un dispositivo electroquímico.

La medición de la resistividad de volumen con la corriente alterna de 20 kHz en la presente invención puede llevarse a cabo según los siguientes procedimientos: En primer lugar, se seca una membrana porosa formada a partir de celulosa perforada con un tamaño de 20 mm de diámetro durante 24 horas o más a 150°C. A continuación, cinco membranas porosas secadas formadas a partir de celulosa se colocan de manera apilada en un soporte de muestra para sólidos de modelo SH2-Z (fabricado por Toyo Corporation), y entonces se impregnan suficientemente con una disolución electrolítica de LiPF_6 /carbonato de polipropileno a la concentración de 1 mol/l. Adicionalmente, de manera preferida, después de desairear el aire restante entre membranas porosas formadas a partir de celulosa a presión reducida que es de tan sólo 0,8 MPa, las membranas porosas formadas a partir de celulosa se apoyan entre dos electrodos de oro enfrentados, y la impedancia de corriente alterna (Ω) se mide por medio de un analizador de respuesta de frecuencia VSP (fabricado por Bio-Logic) en el que un potenciostato/galvanostato se combinan en las condiciones de una frecuencia de barrido que oscila entre 100 mHz y 1 MHz y una amplitud de 10 mV. Una resistividad por unidad de volumen (resistividad de volumen) se obtiene a partir del valor mencionado anteriormente y el grosor medido de la membrana porosa formada a partir de celulosa. Es preferible que solamente la componente de resistencia, que presenta el aparato de medición, se mida o se cancele para no reflejarse en los resultados de medición.

Preferentemente, la porosidad de la membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención oscila entre el 30% y el 70%. La membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención mantiene la porosidad en el intervalo entre el 30% y el 70%, y de ese modo, la membrana porosa formada a partir de celulosa puede aplicarse correctamente a un dispositivo electroquímico. Aunque la porosidad esté por debajo del 30%, el dispositivo electroquímico con la membrana porosa formada a partir de celulosa puede hacerse funcionar, pero la producción disminuye debido a un valor de resistencia alto. Por tanto, puede no mostrarse un rendimiento suficiente como dispositivo electroquímico. Por otro lado, si la porosidad excede el 70%, el diámetro de modo de la distribución de poros aumenta, y la resistencia provocada por la membrana porosa formada a partir de celulosa disminuye. Por este motivo, se mejoran los rendimientos de producción del dispositivo electroquímico y las características de ciclo. Sin embargo, al utilizarse en baterías secundarias de ion de litio, las propiedades de protección de litio se deterioran, y puede aumentar el riesgo de que se produzcan cortocircuitos debidos a dendrita de litio. Por tanto, esto no es preferible con vistas a la seguridad.

La porosidad en la presente invención puede calcularse a partir del peso del disolvente absorbido en la membrana porosa formada a partir de celulosa después de que la membrana porosa formada a partir de celulosa se impregna con el disolvente mediante lo cual las fibras de celulosa no se hinchan. Más particularmente, una muestra preparada cortando un separador a un tamaño de 50 mm x 50 mm se humedece durante un día bajo una atmósfera de 23°C y el 50% de humedad relativa, y a continuación, se mide un grosor de la muestra. Adicionalmente, el peso de la muestra también se pesa por medio de una balanza que define un número de 4 dígitos o 5 dígitos. Después de

pesar la muestra, la muestra se impregna con un disolvente durante un minuto. A continuación, el disolvente superfluo presente sobre la superficie de la muestra se retira con papel absorbente, y el peso de la muestra se pesa de nuevo. Un valor obtenido restando el peso de la muestra antes de la impregnación con el disolvente menos el peso de la muestra después de la impregnación con el disolvente, se divide entre la densidad del disolvente. De ese modo, puede obtenerse un volumen del disolvente. El valor obtenido del volumen se divide entre el volumen total calculado a partir del grosor, y entonces se multiplica por 100 (%). El valor obtenido define la porosidad. Por tanto, la porosidad en este caso puede obtenerse a partir de la siguiente ecuación:

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

Un disolvente que puede utilizarse para la medición de una porosidad en la presente invención es un disolvente mediante el cual la celulosa no se hincha. Por este motivo, preferentemente, se utiliza un disolvente orgánico que presenta una polaridad baja. Adicionalmente, el disolvente debe seleccionarse de disolventes que no se evaporen durante un periodo de tiempo corto para la medición. Como ejemplos de disolventes particularmente preferidos, puede hacerse mención de polipropilenglicol, utilizado habitualmente en una disolución electrolítica o un disolvente con base de petróleo que presenta un punto de ebullición alto tal como keroseno.

La rugosidad de superficie Ra de lados tanto trasero como delantero de la membrana porosa formada a partir de celulosa para un dispositivo electroquímico preparada según la presente invención es, preferentemente, de 1,5 o menos. Se conoce que la rugosidad de superficie afecta a la impedancia de corriente alterna como resistencia de contacto del separador y el electrodo positivo en el momento de preparar el dispositivo electroquímico. La resistencia de contacto mencionada anteriormente puede calcularse a partir de la diferencia entre un valor de impedancia de corriente alterna a una frecuencia de 0,1 Hz y un valor de impedancia de corriente alterna a una frecuencia de 20.000 Hz, midiéndose ambos por medio de un dispositivo electroquímico tal como una celda laminada o una batería de botón. A medida que el valor de la rugosidad de superficie Ra aumenta, la diferencia entre el valor de impedancia de corriente alterna a 0,1 Hz y el valor de impedancia de corriente alterna a 20.000 Hz aumenta. El valor de impedancia de corriente alterna es inversamente proporcional a una zona enfrentada según la ley de Ohm. Cuando la zona enfrentada aumenta, el propio valor medido disminuye. Por este motivo, el valor medido tiende a verse afectado por los errores de medición, y las componentes de resistencia del electrodo positivo y electrodo negativo también se incluyen en el valor de impedancia de corriente alterna, a medida que la frecuencia disminuye. Por tanto, los valores no pueden asignarse solamente por la diferencia del separador. Si se utiliza una batería que presenta los mismos electrodos, la misma disolución electrolítica y el mismo tamaño, pueden observarse las diferencias afectadas por las propiedades de superficie de los separadores. Por ejemplo, el valor de impedancia de corriente alterna al valor Ra de 1,5 es de aproximadamente 1 Ω , en el caso de una celda laminada que presenta una zona enfrentada de 15 cm² preparada utilizando materiales de partida para utilizarse en una batería secundaria de ion de litio habitual, por ejemplo, un electrodo positivo con base de CoLiO₂, un electrodo negativo con base de grafito, y una disolución electrolítica de LiPF₆. Preferentemente, como una resistencia de contacto de una batería se reduce, son preferibles las condiciones en las que Ra es tan pequeña como sea posible. Cuando se prepara una batería y se mide una impedancia de corriente alterna, es preferible que la impedancia se mida después de que se lleven a cabo de 3 a 5 ciclos de carga y descarga a tasas bajas y, a continuación, se lleva a cabo la carga hasta una tensión eléctrica específica.

La rugosidad de superficie Ra varía según los efectos del tamaño de los materiales de partida, las condiciones de dispersión de las fibras, y las propiedades de superficie de los sustratos. En particular, la rugosidad de superficie Ra se ve afectada de manera más notable por la cara de transferencia de sustrato del separador, en comparación con el tamaño de los materiales de partida, o las condiciones de dispersión de las fibras. Por este motivo, la cara mencionada anteriormente puede utilizarse de manera adecuada en el lado de electrodo positivo. En el caso de utilizar un material textil de filtro o una rejilla de alambre en un método de fabricación de papel, la rejilla de alambre no es apropiada ya que la cara de transferencia del material textil de filtro aparece tal como es, y el valor de Ra no puede controlarse hasta un valor pequeño.

Preferentemente, la membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención se obtiene a partir de una suspensión que contiene un formador de poros hidrófilo junto con fibras de celulosa con un diámetro de 1 μm o más en una cantidad del 5% en peso o más basándose en el peso total de las fibras de celulosa.

Preferentemente, la membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención se prepara mediante un procedimiento de preparación que comprende las etapas de:

aplicar una suspensión que incluye, como componentes esenciales, un formador de poros hidrófilo y fibras de celulosa que incluyen fibras de celulosa que presentan un diámetro de 1 μm o más, en una cantidad que oscila entre el 5% en peso o más y preferentemente el 30% en peso o menos basándose en el peso total de las fibras de celulosa, sobre un sustrato;

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

separar la lámina del sustrato mencionado anteriormente para obtener una membrana porosa de celulosa que consiste en la lámina mencionada anteriormente.

En el procedimiento de preparación de la presente invención, como medios para hacer que una lámina formada a partir de fibras de celulosa sea porosa, se aplica una suspensión que incluye un formador de poros hidrófilo sobre un sustrato, seguido por secado. De ese modo, puede mejorarse en gran medida la eficacia de producción. Adicionalmente, en la presente invención, se ajusta la solubilidad del formador de poros hidrófilo con respecto al agua, y de ese modo, puede controlarse un tamaño de poro de la lámina. Adicionalmente, en la presente invención, se ajusta la cantidad de mezclado del formador de poros hidrófilo, y de ese modo, puede controlarse libremente la porosidad. Por ejemplo, en la presente invención, el formador de poros hidrófilo puede utilizarse en una cantidad que oscila, preferentemente, entre 50 y 600 partes en peso, más preferentemente que oscila entre 80 y 400 partes en peso, y aún más preferentemente que oscila entre 100 y 300 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso (masa) de las fibras de celulosa.

El formador de poros hidrófilo utilizado en la presente invención no está particularmente limitado siempre y cuando sea una sustancia hidrófila que puede formar poros en la lámina formada a partir de fibras de celulosa. El punto de ebullición del formador de poros hidrófilo es, preferentemente, de 180°C o más. Se conoce que la unión por enlaces de hidrógeno entre las fibras se produce cuando la humedad de la lámina oscila entre el 10 y el 20% en peso durante el secado. En el momento de la formación de los enlaces de hidrógeno mencionados anteriormente, el formador de poros está presente en la lámina, y se inhibe la unión por enlaces de hidrógeno entre fibras. De ese modo, puede producirse una lámina porosa. En el caso de utilizar un formador de poros que presenta un punto de ebullición de menos de 180°C, el formador de poros se evapora durante la etapa de secado aunque se aumente la cantidad de mezclado del mismo, y no puede llevarse a cabo una formación suficiente de una lámina porosa. Por este motivo, se prefiere un formador de poros que presenta un punto de ebullición de 180°C o más. Preferentemente, el formador de poros presenta un punto de ebullición de 200°C o más. Un material tal como un alcohol primario que presenta un peso molecular que es menor que el de hexanol es un material que presenta tanto solubilidad en agua como propiedades hidrófobas. Un material de este tipo se evapora fácilmente en comparación con el agua durante la etapa de secado, y por este motivo, no puede inhibirse lo suficiente la unión por enlaces de hidrógeno. Por tanto, no puede utilizarse en la presente invención. Con la condición de utilizar un método de secado en condiciones específicas diferentes de las condiciones de secado habituales, tal como el secado con aire cargado con vapor del formador de poros, o utilizar secado en múltiples etapas con un disolvente que presenta una presión de vapor más baja que la del agua, el formador de poros no necesita presentar un punto de ebullición de 180°C o más.

El formador de poros hidrófilo utilizado en la presente invención presenta una solubilidad con respecto al agua que es, preferentemente, del 20% en peso o más, y más preferentemente del 30% en peso o más. En el caso de utilizar un formador de poros que presenta una solubilidad con respecto al agua de menos del 20% en peso, se limita la cantidad de mezclado del formador de poros. Por este motivo, puede ser difícil controlar la porosidad deseada solamente mediante la cantidad de mezclado del formador de poros. Adicionalmente, a medida que avanza el secado, la cantidad del disolvente disminuye, y de ese modo, el formador de poros que no puede disolverse se separa. Por este motivo, puede ser difícil formar poros de manera uniforme en la dirección de cara y la dirección de grosor de la lámina. El formador de poros hidrófobo mencionado anteriormente puede emulsionarse con un emulsionante, por ejemplo, y de ese modo, pueden formarse poros de manera uniforme en cierta medida. Sin embargo, es difícil controlar el diámetro de poro. Por otro lado, en el caso de utilizar un formador de poros que presenta una solubilidad con respecto al agua del 20% en peso o más, el formador de poros puede dispersarse de manera uniforme en la suspensión, y como se muestra una solubilidad alta con respecto al agua, no se produce separación durante la etapa de secado. Por este motivo, mediante la inhibición uniforme de la unión por enlaces de hidrógeno en la etapa de secado, pueden producirse poros de manera uniforme.

El formador de poros hidrófilo utilizado en la presente invención presenta una presión de vapor a 25°C que, preferentemente, es menor de 0,1 kPa, más preferentemente menor de 0,09 kPa, y aún más preferentemente menor de 0,08 kPa. Un formador de poros hidrófilo que presenta una presión de vapor de 0,1 kPa o más presenta un aumento de volubilidad. Por este motivo, un formador de poros hidrófilo de este tipo tiende altamente a evaporarse antes de que el formador de poros contribuya a formar poros para una membrana de celulosa. Como resultado, puede ser difícil obtener una membrana de celulosa porosa.

El formador de poros hidrófilo utilizado en la presente invención presenta un coeficiente de reparto de agua-octanol (Log Pow) que oscila, preferentemente, entre -1,2 y 0,8, que oscila, más preferentemente, entre -1,1 y 0,8, y que oscila, aún más preferentemente, entre -0,7 y 0,4. Como octanol mencionado anteriormente, se prefiere n-octanol. Si se utiliza un formador de poros hidrófilo que presenta el coeficiente de reparto mencionado anteriormente de menos de -1,2, puede aumentar un valor de impedancia de la membrana porosa obtenida formada a partir de celulosa.

Como ejemplos de formadores de poros hidrófilos que pueden utilizarse en la presente invención, puede hacerse mención, por ejemplo, de un alcohol superior tales como 1,5-pentanodiol o 1-metilamino-2,3-propanodiol; una

lactona tal como ϵ -caprolactona o α -acetil- γ -butirolactona; un glicol tal como dietilenglicol, 1,3-butilenglicol o polipropilenglicol; y un éter de glicol tal como dimetil éter de trietilenglicol, dimetil éter de tripropilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol, monometil éter de trietilenglicol, butil metil éter de trietilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol, acetato de monoetil éter de dietilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, monobutil éter de trietilenglicol, monobutil éter de tetraetilenglicol, monometil éter de dipropilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monoisopropil éter de dietilenglicol, monoisobutil éter de etilenglicol, monometil éter de tripropilenglicol, metil etil éter de dietilenglicol o dietil éter de dietilenglicol, así como compuestos tales como glicerol; carbonato de polipropileno; N-metilpirrolidona. Ejemplos de los mismos no se limitan a lo anterior. Entre estos, éteres de glicol presentan una presión de vapor baja, y son los más preferidos en el procedimiento de preparación de la presente invención.

Preferentemente, la suspensión utilizada en la presente invención contiene, de manera adicional a las fibras de celulosa y el formador de poros hidrófilo, un aglutinante de polímero hidrófilo como un adhesivo para enlazar las fibras en una cantidad que oscila entre 3 y 80 partes en peso, y preferentemente que oscila entre 5 y 50 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las fibras de celulosa mencionadas anteriormente.

El aglutinante de polímero hidrófilo puede mostrar una función de mejora de propiedades de dispersión de celulosa, de manera adicional a la función como adhesivo. Con el fin de obtener una distribución de poros uniforme, es necesario que las fibras se dispersen uniformemente en la suspensión. El aglutinante de polímero hidrófilo se fija a la superficie de las fibras de celulosa para desempeñar un papel tal como un coloide de protección. Por este motivo, las propiedades de dispersión se ven mejoradas. Si la cantidad de mezclado del aglutinante es menor de 3 partes en peso, la resistencia de la lámina obtenida puede degradarse, y las propiedades de dispersión de las fibras de celulosa pueden verse afectadas. Por este motivo, es difícil obtener poros uniformes. Por otro lado, si la cantidad excede 80 partes en peso, el aglutinante se introduce en los poros, y la resistividad de volumen de la membrana porosa formada a partir de celulosa se ve aumentada. Por tanto, no son preferibles.

Como aglutinante de polímero hidrófilo mencionado anteriormente, puede utilizarse un derivado de celulosa tal como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa o hidroxialquilcelulosa; un derivado de un polisacárido tal como almidón de fosfato, almidón catiónico o almidón de maíz; o un aglutinante tal como una emulsión de copolímero de estireno-butadieno o poli(fluoruro de vinilideno), conocidos como aglutinantes para electrodos.

El sustrato utilizado en la presente invención no está particularmente limitado, y puede utilizarse para ello un sustrato tal como una película de polímero, una placa de vidrio, una placa de metal, un elemento desprendible. Como sustrato, se prefiere uno con el que el formador de poros hidrófilo en la suspensión no se desprenda de la cara trasera del sustrato, tal como un alambre, un material textil de filtro o un filtro de papel. En el procedimiento de preparación de la presente invención, se forman poros utilizando el formador de poros hidrófilo. Por este motivo, si el formador de poros hidrófilo se retira de la cara trasera del sustrato durante la etapa de secado, no pueden formarse suficientemente poros en la lámina. Adicionalmente, la lámina secada presenta características en cuanto a que se transfiere la propiedad de superficie del sustrato. Por este motivo, la superficie del sustrato es, preferentemente, tan lisa como sea posible. Teniendo en cuenta las descripciones mencionadas anteriormente, una película de poli(tereftalato de etileno) estirada biaxialmente presenta propiedades flexibles, y la temperatura de fusión de la misma es relativamente alta. Por tanto, pueden reducirse los efectos de estiramiento o contracción durante el secado. Adicionalmente, la película de poli(tereftalato de etileno) estirada biaxialmente muestra una polaridad mayor, en comparación con una película de polipropileno. Por este motivo, la película se aplica fácilmente incluso en una formulación de suspensión acuosa, y puede utilizarse de manera adecuada.

En el procedimiento de preparación de la presente invención, como método para aplicar la suspensión que contiene las fibras de celulosa y el formador de poros hidrófilo sobre el sustrato, puede utilizarse cualquier medio siempre y cuando la suspensión pueda aplicarse de manera uniforme de modo que el grosor de película de la capa aplicada esté dentro de un intervalo específico. Por ejemplo, la aplicación puede llevarse a cabo en una recubridora con dosificación previa tal como una recubridora de boquilla ranurada o una recubridora de cortina, o incluso en una recubridora con dosificación posterior tal como una recubridora MB, una recubridora inversa MB o una recubridora de coma.

En la presente invención, puede añadirse un tensioactivo a la suspensión como aditivo, si es necesario. Un tensioactivo aniónico representado por acetilenglicol como agente antiespumante o un agente de nivelado pueden utilizarse en una cantidad que no tenga efectos sobre las propiedades de dispositivos electroquímicos. Es preferible no utilizar tensioactivos iónicos ya que los tensioactivos iónicos pueden afectar a las propiedades de dispositivos electroquímicos.

En la suspensión que contiene las fibras de celulosa y el formador de poros hidrófilo, puede contenerse un material de carga adicionalmente en el aglutinante mencionado anteriormente y el tensioactivo mencionado anteriormente. Por ejemplo, puede utilizarse un material de carga inorgánico tal como partículas de sílice o partículas de alúmina, un material de carga orgánico tal como polvo de silicona. Estas partículas pueden añadirse en una cantidad que no tiene efectos sobre los poros de la membrana porosa formada a partir de celulosa. Es preferible la utilización de las partículas que presentan un tamaño de partícula promedio de menos de 2 μm . Si el tamaño de partícula promedio es

de 2 μm o más, se forman poros con un diámetro de poro grande mediante el espacio intermedio entre las partículas, y por este motivo, esto no es preferible. Los materiales de carga mencionados anteriormente presentan efectos de reducción de la viscosidad de la suspensión. Por este motivo, puede aumentarse una concentración del material de revestimiento, y esto es adecuado para aumentar la eficacia de producción. Por otro lado, si se utiliza una cantidad excesiva del mismo, se reduce la resistencia. Por este motivo, no es preferible una cantidad de mezclado del mismo que es mayor de 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las fibras de celulosa.

El disolvente de la suspensión utilizado en la presente invención necesita, básicamente, la utilización de agua. Con el fin de mejorar la eficacia de secado, puede añadirse un disolvente que presenta una presión de vapor mayor que la del agua, tal como un alcohol tal como metanol, etanol o alcohol t-butilico, una cetona tal como acetona o metil etil cetona, un éter tal como dietil éter o etil metil éter en una cantidad de hasta el 50% en peso de la cantidad total del disolvente. Si los disolventes mencionados anteriormente se añaden en una cantidad del 50% en peso o más, las propiedades de dispersación de las fibras de celulosa se ven afectadas, y la uniformidad de distribución de poros se ve afectada. Por este motivo, esto no es preferible.

En el procedimiento de preparación de la presente invención, la suspensión mencionada anteriormente aplicada sobre el sustrato puede secarse para obtener una lámina. El método de secado no está particularmente limitado. En particular, puede utilizarse un método de secado que se utiliza habitualmente, tal como cualquiera o ambos de secado con aire caliente y secado con radiación infrarroja lejana. Por ejemplo, la temperatura de aire caliente puede oscilar entre 30°C y 150°C, y preferentemente oscila entre 60°C y 120°C. Es necesario ajustar condiciones tales como la temperatura de aire caliente, la cantidad de aire caliente, condiciones de radiación de radiación infrarroja lejana de modo que la estructura en la dirección de grosor de la lámina se seca de manera tan uniforme como sea posible, en las condiciones de la temperatura de aire caliente, la cantidad de aire caliente y la temperatura de radiación infrarroja lejana. Adicionalmente, con el fin de mejorar una eficacia de secado, también puede utilizarse calentamiento por microondas.

Preferentemente, el grosor de la lámina en la presente invención oscila entre 10 y 40 μm . El grosor de la membrana porosa formada a partir de celulosa es un factor que puede cambiar en gran medida el rendimiento del dispositivo electroquímico. Si el grosor está por debajo de 10 μm , no pueden mostrarse suficientes propiedades de protección de litio, y la seguridad puede ser insuficiente. Por otro lado, si el grosor excede 40 μm , la resistividad de volumen de la membrana porosa formada a partir de celulosa aumenta, y el rendimiento de producción del dispositivo electroquímico puede degradarse. Por este motivo, no son preferibles. Una lámina que presenta un grosor que oscila entre 15 y 30 μm se prefiere particularmente con vistas a un equilibrio entre propiedades de protección de litio y un valor de resistividad de volumen.

En el procedimiento de preparación de la presente invención, se separa la lámina formada sobre el sustrato tal como se describió anteriormente, y de ese modo, puede obtenerse una membrana porosa formada a partir de celulosa, que se forma a partir de la lámina mencionada anteriormente. Un método de separación de una membrana porosa formada a partir de un sustrato no está particularmente limitado.

El procedimiento de preparación de la presente invención puede presentar adicionalmente una etapa de limpieza de la lámina mencionada anteriormente con un disolvente orgánico, de manera adicional a las etapas de aplicar una suspensión que incluye al menos un formador de poros hidrófilo y fibras de celulosa que incluyen fibras de celulosa con un diámetro de 1 μm o más, en una cantidad del 5% en peso o más y preferentemente del 30% en peso o menos basándose en el peso total de las fibras de celulosa, sobre un sustrato; secar la suspensión para formar una lámina en el sustrato; y separar la lámina del sustrato para obtener una membrana porosa formada a partir de celulosa que consiste en la lámina mencionada anteriormente. La etapa de limpieza mencionada anteriormente se lleva a cabo con el fin de eliminar componentes que inhiben los rendimientos del dispositivo electroquímico en el caso de utilizar un tensioactivo, si es necesario, y llevar a cabo fácilmente la separación de la lámina mencionada anteriormente del sustrato. El disolvente orgánico no está limitado siempre y cuando el disolvente orgánico pueda utilizarse en la etapa de limpieza. Es preferible un disolvente hidrófobo con una solubilidad reducida con respecto al agua con el fin de evitar efectos de contracción de la lámina debido al movimiento de la humedad residual en el disolvente orgánico.

Con respecto al disolvente orgánico mencionado anteriormente, por ejemplo, pueden utilizarse uno o dos o más tipos de disolventes orgánicos que presentan una tasa de evaporación relativamente alta tales como acetona, metil etil cetona, acetato de etilo, n-hexano, tolueno o propanol una vez o en varias aplicaciones divididas. La manera de utilización del disolvente orgánico no se limita a lo anterior. Con el fin de eliminar el formador de poros residual, se prefiere un disolvente con una compatibilidad alta con agua, tal como etanol o metanol. Sin embargo, la humedad en la lámina se mueve hacia el disolvente o la humedad en el aire se absorbe para afectar a las propiedades físicas de la membrana porosa formada a partir de celulosa o la forma de la lámina. Por este motivo, debe utilizarse un disolvente de este tipo en las condiciones en las que la cantidad de humedad está controlada. Un disolvente que es altamente hidrófobo tal como n-hexano o tolueno muestra efectos de limpieza deficientes en el formador de poros hidrófilo, pero es difícil de absorber humedad. Por este motivo, preferentemente, se utiliza un disolvente de este tipo.

A partir de los motivos descritos anteriormente, por ejemplo, se prefiere un método en el que se lleva a cabo la limpieza de manera sucesiva con algunos disolventes, por ejemplo, acetona, tolueno y n-hexano con el fin de aumentar de manera gradual las propiedades hidrófobas de los disolventes, y la limpieza sucesiva se repite para sustituir el disolvente.

5 La membrana porosa formada a partir de celulosa de la presente invención puede utilizarse como un elemento de constitución de un separador para un dispositivo electroquímico, o puede utilizarse tal cual, como separador para un dispositivo electroquímico.

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

15 La constitución del dispositivo electroquímico mencionado anteriormente puede ser exactamente la misma que la de un dispositivo electroquímico convencional, con la excepción de utilizar el separador mencionado anteriormente para un dispositivo electroquímico de la presente invención como separador. La estructura de celdas del dispositivo electroquímico no está particularmente limitada. Como ejemplos de la misma, puede hacerse mención de una estructura de celdas tal como de tipo laminado, de tipo cilíndrico, de tipo cuadrado y de tipo de botón.

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

25 El electrodo positivo y electrodo negativo mencionados anteriormente contienen materiales activos de electrodo. Como material activo de electrodo positivo, puede utilizarse uno conocido de manera convencional. Como ejemplos del mismo, puede hacerse mención, por ejemplo, de un óxido de metal de transición y litio tal como LiCoO_2 , LiNiO_2 o LiMn_2O_4 ; y un fosfato de metal y litio tal como LiFePO_4 . Como material activo de electrodo negativo, puede utilizarse uno conocido de manera convencional. Como ejemplos del mismo, puede hacerse mención, por ejemplo, de un material de carbono tal como grafito; y una aleación de litio. Adicionalmente, pueden añadirse aglutinantes o materiales auxiliares conductores conocidos de manera convencional en los electrodos, si es necesario.

35 Para la preparación de una batería secundaria de ion de litio, en primer lugar, una mezcla de electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo y, si es necesario, un material auxiliar conductor conocido de manera convencional y/o un aglutinante conductor conocido de manera convencional, y una mezcla de electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo y, si es necesario, un material auxiliar conductor conocido de manera convencional y/o un aglutinante conductor conocido de manera convencional, se aplican independientemente en colectores conocidos de manera convencional. Para el colector del electrodo positivo, por ejemplo, se utiliza aluminio, y para el colector del electrodo negativo, por ejemplo, se utilizan cobre, níquel. Después de aplicar la mezcla de electrodo positivo y la mezcla de electrodo negativo sobre los colectores, se secan y se someten a formación de presión. De ese modo, pueden obtenerse un electrodo positivo en el que se forma una capa de material activo en el colector, y un electrodo negativo en el que se forma una capa de material activo en el colector.

45 A continuación, el electrodo positivo y el electrodo negativo obtenidos y el separador para un dispositivo electroquímico de la presente invención se laminan o enrollan en el orden del electrodo positivo, el separador para un dispositivo electroquímico y el electrodo negativo para construir un dispositivo. A continuación, el dispositivo mencionado anteriormente se aloja en un material exterior, los colectores se conectan a electrodos externos, y se impregnan con una disolución electrolítica conocida de manera convencional. A continuación, el material exterior se sella. De ese modo, puede obtenerse una batería secundaria de ion de litio.

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

60 Los electrodos del electrodo positivo y electrodo negativo mencionados anteriormente pueden obtenerse, por ejemplo, aplicando una mezcla de electrodo que contiene polvo de carbono activado y un material auxiliar conductor conocido de manera convencional y/o aglutinante conductor conocido de manera convencional sobre un colector conocido de manera convencional, secando y sometiendo a formación de presión. Como colector, por ejemplo, se utiliza aluminio.

65 El condensador de doble capa eléctrica puede obtenerse de la siguiente manera: el electrodo positivo y electrodo negativo y el separador para un dispositivo electroquímico de la presente invención se laminan o enrollan en el orden del electrodo positivo, el separador para un dispositivo electroquímico y el electrodo negativo para construir un

dispositivo. A continuación, el dispositivo mencionado anteriormente se aloja en un material exterior, y los colectores se conectan a electrodos externos y se impregnan con una disolución electrolítica conocida de manera convencional. A continuación, se sella el material exterior.

5 Ejemplos

A continuación en la presente memoria, la presente invención se describe en detalle haciendo referencia a unos ejemplos y ejemplos comparativos. Debe apreciarse que el alcance de la presente invención no se limita a esos ejemplos.

10 (1) Medición de longitud de fibra

Se midió la longitud de fibra promedio en número por medio de una máquina de medición de longitud de fibra, FIBER TESTER (fabricado por L & W).

15 (2) Medición de una tasa en la que se incluyen las fibras que presentan un diámetro de 1 μm o más

Se utilizó el siguiente método de cálculo. Se establecieron los datos de difracción de rayos X obtenidos utilizando un analizador de TAC de rayos X al nivel umbral en el que podía observarse un diámetro de 1 μm o más. Se extrajeron las partes de fibra, y se calculó una cantidad de fibra a partir de una tasa de la misma contenida en la cantidad total. Se cortó la muestra en un tamaño de aproximadamente 1 mm de anchura. Se fijó la muestra cortada con un tamaño de aproximadamente 1 mm de anchura mediante una plantilla de soporte de muestra, y se sometió a una exploración de TAC por medio de un dispositivo TDM 1000H-Sm. Se llevó a cabo la medición de la cantidad de fibra extrayendo cualquier proporción de 27,89 μm x 448,70 μm x 432,26 μm en la parte central con el fin de no contener partes de aire de la periferia exterior de la muestra.

25 (3) Medición de grosor

Se midió el grosor de la muestra de separador con un tamaño de 50 mm x 50 mm en 5 puntos cualesquiera por medio de un indicador de grosor TM600 (fabricado por Kumagai Riki Kogyo Co., Ltd.). Se utilizó como grosor de membrana un valor promedio obtenido a partir de los 5 valores de grosor mencionados anteriormente medidos.

30 (4) Medición de resistencia a la tracción

Se midió la resistencia a la tracción por medio de un método según la norma JIS C2151.

35 (5) Medición de resistencia al desgarro

Se midió la resistencia al desgarro por medio de un método de desgarro de tipo pantalón según la norma JIS K7128-1.

40 (6) Medición de impedancia de corriente alterna a una frecuencia de 20 kHz y determinación de resistividad de volumen

Se utilizó un soporte de muestra para sólidos de modelo SH2-Z (fabricado por Toyo Corporation) como una celda para medir la impedancia. Se secó un separador perforado con un tamaño de un diámetro de 20 mm durante 24 horas o más en la condición de 150°C. A continuación, se colocaron cinco separadores secados en el mismo de manera apilada, y entonces se impregnaron suficientemente con una disolución electrolítica 1 mol/l de LiPF_6 /carbonato de polipropileno. Después de desairear el aire restante entre separadores a presión reducida que era de tan sólo 0,8 MPa, los separadores se apoyaron entre dos electrodos de oro enfrentados, y se midió una impedancia de corriente alterna (Ω) por medio de un analizador de respuesta de frecuencia VSP (fabricado por Bio-Logic) en el que un potencióstato/galvanostato se combinan en las condiciones de una frecuencia de barrido que oscilaba entre 100 mHz y 1 MHz y una amplitud de 10 mV. La medición temperatura fue de 25°C. Se obtuvo una resistividad (resistividad de volumen) por unidad de volumen a partir del valor mencionado anteriormente y el grosor medido en el apartado (3) mencionado anteriormente.

55 (7) Medición de porosidad

Se humedeció una muestra preparada cortando un separador a un tamaño de 50 mm x 50 mm durante un día bajo una atmósfera de 23°C y el 50% de humedad relativa, y a continuación, se midió un grosor de la muestra y se pesó un peso de la muestra por medio de una balanza que definía un número de 4 dígitos o 5 dígitos. Después de pesar la muestra, se impregnó la muestra con keroseno durante un minuto. A continuación, se retiró el disolvente superfluo presente sobre la superficie de la muestra con papel absorbente, y se pesó de nuevo el peso de la muestra. Se calculó la porosidad mediante la ecuación mencionada anteriormente.

65 Ejemplo 1

Se dispersó NBKP en agua sometida a intercambio iónico para presentar una concentración del 2% en peso. Se sometió la dispersión a un tratamiento de refinado mediante ciclos en las condiciones de modo que la longitud de fibra promedio en número fue de 1,0 mm o menos, por medio de un refinador de doble disco. La dispersión de las fibras de celulosa en las que la longitud de fibra promedio en número fue de 1,0 mm o menos se trató diez veces por medio de un homogeneizador de alta presión (fabricado como LAB-1000) en la condición de 800 bar. De ese modo, se obtuvo un material de partida 1 de fibras de celulosa microfibriladas. De la misma manera tal como se describió anteriormente, se obtuvo un material de partida 2 de fibras de celulosa microfibriladas llevando a cabo un tratamiento con un homogeneizador de alta presión tres veces. Los materiales de partida 1 y 2 mencionados anteriormente se sometieron de manera independiente a un tratamiento utilizando una máquina de centrifugación de fibras durante 5 minutos en la condición de 10.000 rpm para presentar una concentración de aproximadamente el 10% en peso.

Se preparó un material de partida mezclando el material de partida 1 mencionado anteriormente de fibras de celulosa en una cantidad del 90% en peso como contenido sólido del mismo y el material de partida 2 mencionado anteriormente de fibras de celulosa en una cantidad del 10% como peso en contenido sólido del mismo, con respecto a la cantidad total de las fibras de celulosa. Con respecto a 100 partes en peso del material de partida mencionado anteriormente, se añadieron 250 partes en peso de butil metil éter de trietilenglicol que presenta un punto de ebullición de 261°C y que presenta una solubilidad infinita con respecto a agua como formador de poros hidrófilo, y 20 partes en peso de carboximetilcelulosa (nombre de producto: MAC-500 LC, fabricado por Nippon Papel Industries Co., Ltd., Chemical Division) disuelta en agua sometida a intercambio iónico para presentar una concentración del 1% en peso como aglutinante, y se añadió agua a lo anterior de modo que una concentración del contenido sólido de la mezcla fue, finalmente, el 1,5% en peso. De ese modo, se preparó un material de revestimiento. Se sometió el material de revestimiento a un tratamiento de dispersión por medio de un molino de bolas con bolas de zircona con un tamaño de 3 μm hasta que se mezcló la mezcla de manera uniforme.

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

Ejemplo 2

Se obtuvo una lámina que presentaba un grosor de 20 μm de la misma manera que la del ejemplo 1, con la excepción de utilizar el 80% en peso del contenido sólido del material de partida 1 mencionado anteriormente de fibras de celulosa y el 20% en peso del contenido sólido del material de partida 2 mencionado anteriormente de fibras de celulosa.

Ejemplo 3

Se obtuvo una lámina que presentaba un grosor de lámina de 21 μm de la misma manera que la del ejemplo 1, con la excepción de utilizar el 50% en peso del contenido sólido del material de partida 1 mencionado anteriormente de fibras de celulosa y el 50% en peso del contenido sólido del material de partida 2 mencionado anteriormente de fibras de celulosa.

Ejemplo 4

Se dispersó NBKP en agua sometida a intercambio iónico para presentar una concentración del 2% en peso. Se sometió la dispersión a un tratamiento de refinado mediante ciclos en las condiciones de modo que la longitud de fibra promedio en número fue de 1,0 mm o menos, por medio de un refinador de doble disco. La dispersión de las fibras de celulosa en las que la longitud de fibra promedio en número fue de 1,0 mm o menos se trató tres veces por medio de un dispositivo coloidal de masas (fabricado por Masuko Sangyo Co., Ltd.). De ese modo, se obtuvo un material de partida 3 de fibras de celulosa microfibriladas. A continuación, se obtuvo una lámina que presentaba un grosor de lámina de 21 μm de la misma manera que la del ejemplo 1, con la excepción de utilizar el 50% en peso del contenido sólido del material de partida 3 mencionado anteriormente de fibras de celulosa y el 50% en peso del contenido sólido del material de partida 2 mencionado anteriormente de fibras de celulosa.

Ejemplo comparativo 1

Se obtuvo una lámina que presentaba un grosor de lámina de 23 μm de la misma manera que la del ejemplo 1, con la excepción de utilizar el 40% en peso del contenido sólido del material de partida 1 mencionado anteriormente de fibras de celulosa y el 60% en peso del contenido sólido del material de partida 2 mencionado anteriormente de fibras de celulosa.

Ejemplo comparativo 2

Se dispersó NBKP en agua sometida a intercambio iónico para presentar una concentración del 2% en peso. Se sometió la dispersión a un tratamiento de refinado mediante ciclos en las condiciones de modo que la longitud de fibra promedio en número fue de 1,0 mm o menos, por medio de un refinador de doble disco. La dispersión de las fibras de celulosa en las que la longitud de fibra promedio fue de 1,0 mm o menos se trató 15 veces por medio de un homogeneizador de alta presión (fabricado como LAB-1000) en la condición de 800 bar. De ese modo, se obtuvo un material de partida 4 de fibras de celulosa microfibriladas. El material de partida 4 mencionado anteriormente se sometió a un tratamiento utilizando una máquina de centrifugación de fibras durante 5 minutos en la condición de 10.000 rpm para presentar una concentración de aproximadamente el 6% en peso. Se obtuvo una lámina que presentaba un grosor de lámina de 19 μm preparando una membrana porosa formada a partir de celulosa de la misma manera que la del ejemplo 1, con la excepción de utilizar el material de partida 4 mencionado anteriormente de fibras de celulosa microfibriladas.

Ejemplo comparativo 3

Se obtuvo una lámina que presentaba un grosor de lámina de 20 μm de la misma manera que la del ejemplo 1, con la excepción de utilizar el 95% en peso del contenido sólido del material de partida 1 mencionado anteriormente de fibras de celulosa y el 5% en peso del contenido sólido del material de partida 2 mencionado anteriormente de fibras de celulosa.

Las propiedades físicas de las láminas formadas a partir de celulosa que se prepararon en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 3 se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

	Grosor de lámina μm	Porosidad %	Razón de fibras gruesas %	Resistencia a la tracción $\text{N}\cdot\text{m/g}$	Resistencia al desgarro kN/m	Resistividad de volumen $\Omega\cdot\text{cm}$
Ejemplo 1	20	45	5	63,4	0,42	740
Ejemplo 2	20	45	11	62,5	0,47	780
Ejemplo 3	21	43	28	52,8	0,63	840
Ejemplo 4	21	42	28	54,2	0,57	890
Ejemplo comparativo 1	23	35	35	33,3	0,73	940
Ejemplo comparativo 2	19	42	0	60,7	0,23	620
Ejemplo comparativo 3	20	43	3	65,2	0,31	670

Los resultados mostrados en los ejemplos 1 a 4 indican que al utilizar materiales de partida de fibras de celulosa microfibriladas preparadas por medio de un homogeneizador de tipo de presión o un aparato de placas de granos abrasivos para moler, y establecer la razón de fibras gruesas que presentan un diámetro de 1 μm o más al intervalo específico, pueden prepararse membranas porosas formadas a partir de celulosa adecuadas para separadores electroquímicos, que presentan una resistencia a la tracción de 50 $\text{N}\cdot\text{m/g}$ o más, y una resistencia al desgarro de 0,40 kN/m o más.

Por otro lado, el ejemplo comparativo 1 indica que en el caso de exceder la razón específica de fibras gruesas que presentan un diámetro de 1 μm o más, la resistencia a la tracción se reduce en gran medida. Adicionalmente, el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo comparativo 3 indican que en el caso de estar por debajo la razón específica de fibras gruesas que presentan un diámetro de 1 μm o más, la resistencia al desgarro se reduce en gran medida.

Como ejemplo de un dispositivo electroquímico, se verificó el rendimiento de una batería secundaria de ion de litio.

Ejemplo 5

Preparación de una batería secundaria de ion de litio

Se preparó un electrodo positivo preparando una combinación obtenida mezclando LiCoO_2 , negro de acetileno y una disolución de PvdF-NMP (poli(fluoruro de vinilideno)-N-metilpirrolidona) en una razón en masa de contenidos sólidos de 89:6:5, aplicando la combinación sobre lámina de aluminio y secándola, colándola bajo presión, y a continuación sometiéndola a un tratamiento térmico. Se preparó un electrodo negativo preparando una combinación obtenida mezclando grafito en microesferas de mesocarbono, negro de acetileno y una disolución de PvdF-NMP en una razón en masa de contenidos sólidos de 90:5:5, aplicando la combinación sobre una lámina de cobre y secándola, colándola bajo presión, y a continuación sometiéndola a un tratamiento térmico.

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

membrana porosa formada a partir de celulosa obtenida en el ejemplo 1 como separador, interponiendo el separador mencionado anteriormente entre un electrodo negativo y un electrodo positivo para formar un grupo de electrodos, y cargando un paquete de aluminio con el grupo de electrodos mencionado anteriormente y una disolución electrolítica no acuosa 1 mol/l obtenida disolviendo LiPF_6 en una mezcla de disolventes obtenida mezclando carbonato de etileno y carbonato de dietilo en una razón en volumen de 3:7.

Evaluación de batería secundaria de ion de litio

Con respecto a la batería secundaria de ion de litio preparada en el ejemplo 5, se evaluó la resistividad interna de la batería mediante la medición de impedancia de corriente alterna. Se midió la impedancia de corriente alterna (Ω) utilizando un analizador de respuesta de frecuencia modelo 1260 (fabricado por Solartron Metrology) en las condiciones de frecuencia de barrido que oscilaba entre 10 mHz y 500 kHz y amplitud de 5 mV. Se preparó una gráfica de Cole-Cole a partir de los valores de medición mencionados anteriormente, y se leyó un valor de una parte real cuando un valor de una parte imaginaria era 0. Se utilizó el valor leído una resistividad interna (Ω). La resistividad interna fue de 0,125 Ω .

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

Ejemplo 6

Preparación de condensador de doble capa eléctrica

Se preparó un electrodo preparando una combinación obtenida mezclando una mezcla carbono activado, negro de acetileno y tetrafluoroetileno en una razón en masa del contenido sólido de 10:1:1, aplicando la combinación sobre una lámina de aluminio y secándola, colándola bajo presión, y a continuación sometiéndola a un tratamiento térmico.

Se utilizó la membrana porosa formada a partir de celulosa obtenida en el ejemplo 1 como separador, y se cortó el separador a un tamaño que era aproximadamente 0,5 mm mayor que el tamaño del electrodo. Se formó el electrodo para presentar el área enfrentada de 15 cm². Se interpuso el separador entre dos electrodos, y se llenó en el mismo una disolución 1 mol/l de sal de BF_4 de tetraetilamonio (electrolito orgánico) en carbonato de polipropileno. De ese modo, se preparó un condensador de doble capa eléctrica.

Evaluación de condensador de doble capa eléctrica

Se evaluó el rendimiento del condensador de doble capa eléctrica preparado en el ejemplo 6. Se evaluó la resistividad interna de la batería mediante la medición de impedancia de corriente alterna. La impedancia de corriente alterna (Ω) se midió utilizando un analizador de respuesta de frecuencia modelo 1260 (fabricado por Solartron Metrology) en las condiciones de frecuencia de barrido que oscilaba entre 10 mHz y 500 kHz y amplitud de 5 mV. Se preparó una gráfica de Cole-Cole a partir de los valores de medición mencionados anteriormente, y se leyó un valor de una parte real cuando un valor de una parte imaginaria era 0. Se utilizó el valor leído como resistividad interna (Ω). La resistividad interna fue de 0,058 Ω .

Tal como se describe anteriormente, a partir de los resultados del ejemplo 5 y el ejemplo 6, puede apreciarse que la batería y el condensador provistos de las membranas porosas formadas a partir de celulosa de la presente invención presentan una resistividad interna reducida, y pueden utilizarse de manera adecuada como una batería o un condensador.

REIVINDICACIONES

1. Membrana porosa que comprende unas fibras de celulosa,
5 en la que

las fibras de celulosa comprenden fibras de celulosa que presentan un diámetro de 1 μm o más, en una cantidad de 5% en peso o más y 30% en peso o menos, sobre la base del peso total de las fibras de celulosa, y
10 la membrana porosa presenta una resistencia a la tracción de 50 N•m/g o más medida según JIS C2151, y presenta una resistencia al desgarro de 0,40 kN/m o más medida según JIS K7128-1,

y la membrana porosa presenta una resistividad de volumen de 1.500 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos determinada por una corriente alterna con una frecuencia de 20 kHz en la que la membrana porosa se impregna con una disolución de
15 1 mol/LiPF₆/carbonato de polipropileno.
2. Membrana porosa según la reivindicación 1, que presenta una porosidad comprendida entre 30 y 70%.
3. Separador para un dispositivo electroquímico que comprende la membrana porosa según cualquiera de las
20 reivindicaciones 1 a 2.
4. Dispositivo electroquímico que comprende el separador para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 3.
- 25 5. Dispositivo electroquímico según la reivindicación 4, que es una batería o un condensador.