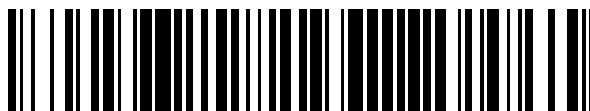


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 517**

51 Int. Cl.:

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01G 9/02 (2006.01)

H01G 11/52 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2011** **PCT/US2011/001274**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2012** **WO12011944**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2011** **E 11761412 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018** **EP 2596538**

54 Título: **Separadores para células electroquímicas**

30 Prioridad:

19.07.2010 US 399883 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.05.2019

73 Titular/es:

OPTODOT CORPORATION (50.0%)

31 MacArthur Ave.

Devens, MA 01801, US y

SIHL GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

XU, ZHONG y

CARLSON, STEVEN, ALLEN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 713 517 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

Separadores para células electroquímicas

5 Campo de la invención

La presente invención se encuadra de forma general en el campo de membranas porosas y a los campos de células que producen corriente eléctrica y separadores para su uso en células que producen células eléctricas. Más en particular, la presente invención se refiere a una membrana de separador porosa que comprende un óxido de aluminio y un polímero orgánico, en donde el óxido de aluminio ha sido modificado en su superficie por tratamiento con un ácido orgánico para proporcionar dispersabilidad en disolventes apróticos, en donde dicho ácido orgánico es ácido sulfónico. Asimismo, la presente invención se refiere a células que producen corriente eléctrica, como células de iones de litio y condensadores, que comprenden dichos separadores.

15 Antecedentes

Se hace referencia a un material electro-activo que se ha fabricado para dar una estructura para su uso en una célula electroquímica como electrodo. Entre el par de electrodos utilizados en una célula electroquímica, se hace referencia al electrodo en el lado de potencial electroquímicamente más alto como un electrodo positivo o cátodo, al mismo tiempo que se hace referencia al electrodo en el lado de potencial electroquímicamente más bajo como electrodo negativo o ánodo. Una batería puede contener una o más células electroquímicas.

Para prevenir un flujo de electrones no deseado en un cortocircuito internamente desde el ánodo al cátodo, se interpone un elemento de electrolito entre el cátodo y el ánodo. Dicho elemento de electrolito debe ser electrónicamente no conductor para prevenir cortocircuitos, pero debe permitir el transporte de iones entre el ánodo y el cátodo. El elemento de electrolito deberá ser también electroquímicamente y químicamente estable tanto hacia el ánodo como hacia el cátodo.

Normalmente, el elemento de electrolito contiene un material poroso, conocido como separador (dado que separa y aísla el ánodo y el cátodo uno de otro) y un electrolito acuoso o no acuoso, que comprende normalmente una sal de electrolito iónica y un material iónicamente conductor, en los poros del separador. Se han utilizado diversos materiales para la capa porosa o separador del elemento de electrolito en células electroquímicas. Entre dichos materiales de separador porosos se incluyen poliolefinas como polietilenos y polipropilenos, papeles de filtro de fibra de vidrio y materiales cerámicos. Normalmente, estos materiales de separador se suministran como membranas independientes porosas que se intercalan entre los ánodos y los cátodos en la fabricación de células electroquímicas.

Normalmente, se utiliza un electrolito orgánico líquido que contiene disolventes orgánicos y sales de litio como electrolito en los poros del separador en el elemento electrolito para células electroquímicas de ion litio recargables o secundarias y de litio no recargables o primarias. Alternativamente, podría utilizarse un electrolito de gel o de polímero sólido con contenido de un polímero iónicamente conductor y sales de litio y, opcionalmente, disolventes orgánicos, en lugar del electrolito orgánico líquido.

Además de ser poroso y químicamente estable para otros materiales de la célula que produce corriente eléctrica, el separador deberá ser flexible, fino y rentable y deberá tener propiedades de una buena resistencia mecánica y seguridad.

La alta porosidad del separador es importante para obtener la alta conductividad iónica necesaria para el rendimiento eficaz de la mayoría de las baterías, a excepción, por ejemplo, de las baterías que funcionan a velocidades de carga y descarga relativamente bajas y para la eficiencia en condensadores, como supercondensadores. Es deseable que un separador tenga una porosidad de al menos 30 por ciento, preferentemente 40 por ciento o más alta, en las baterías de iones de litio.

Otra característica altamente deseable del separador en el elemento de electrolito es que se pueda humectar fácilmente con materiales de electrolito para proporcionar la conductividad iónica. Cuando el material del separador es un material de poliolefina, que tiene propiedades superficiales no polares, los materiales de electrolito (que tienen normalmente propiedades polares superiores) por lo general, humedecen insuficientemente el material de separador. Esto tiene como resultado períodos de tiempo más prolongados para cargar la batería con electrolito y potencialmente una menor capacidad de las baterías como consecuencia de una distribución no uniforme de los materiales de electrolito en el elemento de electrolito.

Los separadores utilizados para las baterías de iones de litio son normalmente separadores de poliolefina, que se funden por debajo de 200 °C y son muy inflamables. En las baterías de iones de litio, así como las baterías primarias de litio y algunos condensadores, se utilizan disolventes orgánicos altamente inflamables en sus electrolitos. Un separador ignífugo y no fundible ayudaría a evitar la propagación de cualquier combustión del electrolito orgánico, causada por un cortocircuito interno, la fuga térmica o cualquier otro estado de falta de seguridad, que pudiera

extenderse hacia un área más grande de la batería o el condensador y causar una explosión importante. Dado que el uso de baterías de iones de litio está cada vez más extendido para aplicaciones de alta potencia, como los vehículos eléctricos, existe una creciente necesidad de una mayor seguridad, dado el gran tamaño y alta potencia de estas baterías para vehículos.

Un separador que se pueda aplicar para las células que producen corriente eléctrica de iones de litio y otras células que producen corriente eléctrica y que tenga propiedades ignífugas y no fundibles que proporcionen seguridad contra los cortocircuitos internos y la fuga térmica, al mismo tiempo que se mantiene la estabilidad química del electrolito y del separador sería de gran valor para la industria de las baterías y los condensadores.

Sumario de la invención

Para conseguir una mayor seguridad de los separadores para su uso en células que producen corriente eléctrica, como baterías y condensadores, la presente invención utiliza en los separadores óxidos inorgánicos no inflamables, como óxidos de aluminio y, preferentemente, polímeros orgánicos no inflamables que tienen grupos fluorados. La invención utiliza varios métodos de pretratamiento de partículas de óxido inorgánico, mezclado, revestimiento, secado y deslaminación para preparar dichos separadores.

Un aspecto de la presente invención se refiere a un separador para una célula que produce corriente eléctrica, en donde el separador comprende una capa microporosa que comprende (a) al menos 50 % en peso de un óxido de aluminio y (b) un polímero orgánico, en donde el óxido de aluminio está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico para formar un óxido de aluminio modificado. El ácido orgánico es un ácido sulfónico, preferentemente un ácido aril sulfónico y más preferentemente un ácido toluen sulfónico. En una realización el óxido de aluminio comprende un óxido de aluminio hidratado de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en donde x se encuentra en el intervalo de 1,0 a 1,5 y en donde el óxido de aluminio hidratado está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico para formar un óxido de aluminio hidratado modificado. En una realización, el óxido de aluminio modificado tiene un contenido de Al_2O_3 en el intervalo de 50 a 85 % en peso.

En una realización, el óxido de aluminio modificado tiene un contenido de Al_2O_3 en el intervalo de 65 a 80 % en peso. En una realización, el separador comprende de 60 a 90 % en peso del óxido de aluminio modificado. En una realización, el separador comprende de 70 a 85 % en peso del óxido de aluminio modificado. En una realización, la capa microporosa es una capa de xerogel. En una realización, el polímero orgánico comprende un polímero de polifluoruro de vinilideno. En una realización, el separador comprende un copolímero de un primer monómero orgánico fluorado y un segundo monómero orgánico. En una realización, el segundo monómero orgánico es a segundo monómero orgánico fluorado.

En una realización de los separadores de la presente invención, la célula que produce corriente eléctrica es una célula de iones de litio secundaria. En una realización, la célula que produce corriente eléctrica es una célula de litio primaria. En una realización, la célula que produce corriente eléctrica es un condensador. En una realización, el separador no se funde a temperaturas por debajo de 300°C. En una realización, el separador es un separador ignífugo.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una célula electroquímica que comprende un ánodo, un cátodo, un electrolito orgánico que comprende una sal de litio y un separador interpuesto entre el ánodo y el cátodo, en donde el separador comprende una capa microporosa que comprende (a) al menos 50 % en peso de un óxido de aluminio y (b) un polímero orgánico, en donde el óxido de aluminio está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico. El ácido orgánico es un ácido sulfónico, preferentemente un ácido aril sulfónico y, más preferentemente, un ácido toluen sulfónico.

En una realización, el óxido de aluminio comprende un óxido de aluminio hidratado de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en donde x se encuentra en el intervalo de 1,0 a 1,5 y en donde el óxido de aluminio hidratado está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico para formar un óxido de aluminio hidratado modificado.

En una realización de la célula electroquímicas de la presente invención, la capa microporosa es una capa de xerogel. En una realización, el material del ánodo activo del ánodo es litio. En una realización, el óxido de aluminio modificado tiene un contenido de Al_2O_3 en el intervalo de 50 a 85 % en peso. En una realización, el óxido de aluminio modificado tiene un contenido de Al_2O_3 en el intervalo de 65 a 80 % en peso. En una realización, el polímero orgánico comprende un polímero de polifluoruro de vinilideno. En una realización, el polímero orgánico comprende un copolímero de un primer monómero orgánico fluorado y un segundo monómero orgánico. En una realización, el segundo monómero orgánico es un segundo monómero orgánico fluorado. En una realización, la sal de litio es hexafluorofosfato de litio.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un condensador que comprende dos electrodos, un electrolito orgánico que comprende una sal de tetra-alquil amonio y un separador interpuesto entre los dos electrodos, en donde el separador comprende una capa microporosa que comprende (a) al menos 50 % en peso de un óxido de aluminio y (b) un polímero orgánico, en donde el óxido de aluminio está modificado superficialmente por tratamiento

con un ácido orgánico para formar un óxido de aluminio modificado. En una realización, el óxido inorgánico comprende un óxido de aluminio hidratado de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en donde x se encuentra en el intervalo de 1,0 a 1,5, en donde el óxido de aluminio está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico para formar un óxido de aluminio modificado. El ácido orgánico es un ácido sulfónico. En una realización, la capa microporosa es una capa de xerogel. En una realización, el polímero orgánico comprende un polímero de polifluoruro de vinilideno. En una realización, el polímero orgánico comprende un copolímero de un primer monómero orgánico fluorado y un segundo monómero orgánico.

Descripción detallada de la invención

Los separadores de la presente invención proporcionan una seguridad superior, así como otras propiedades del rendimiento claves para su uso en células que producen corriente eléctrica, incluyendo, pero sin limitarse a ellas, baterías de litio y condensadores. En *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 8302-8305 de Min Kim et al. (XP028362057) y en la patente internacional WO 2007/095348 A2 se describen ejemplos de separadores de células electroquímicas que comprenden Al_2O_3 . En la patente estadounidense US 6 846 435 B1 se describe un método para producir óxidos de metal dispersables en disolventes orgánicos.

En las patentes estadounidenses No. 6.153.337 y 6.306.545 y en la solicitud de patente estadounidense 20020092155, todas ellas para Carlson et al., se describen métodos de preparación de separadores de xerogel microporosos para células electroquímicas. La mezcla líquida descrita en estas referencias para revestir separadores de xerogel comprende un óxido inorgánico, un aglutinante orgánico y, normalmente, agua como líquido volátil en la mezcla. Opcionalmente, la mezcla líquida comprende disolventes orgánicos, preferentemente, disolventes orgánicos próticos. Entre los ejemplos de disolventes orgánicos próticos se incluyen alcoholes y glicoles.

El proceso de secado para formar la capa de xerogel implica la eliminación del líquido de la mezcla líquida. Tal como se sabe en la técnica de los revestimientos con xerogel de óxido inorgánico, cuando se elimina el líquido, las partículas coloidales de sol de óxido inorgánico forman un gel que, tras la mayor pérdida de líquido, forma una red microporosa tridimensional de óxido inorgánico. Las expresiones "capa de xerogel" y "estructura de xerogel", tal como se utilizan en el presente documento significan respectivamente, una capa de un revestimiento o de la estructura de una capa de revestimiento en la que se han formado la capa y la estructura por secado de un sol líquido o una mezcla sol-gel para formar una matriz de gel sólida como por ejemplo, tal como se describe en *Chem. Mater.*, Vol. 9, páginas 1296 a 1298 (1997) de Ichinose et al. En cuanto al revestimiento de capas de xerogeles a base de óxido inorgánico.

Por tanto, si se elimina el líquido del gel formado en la mezcla de sol líquido -gel sustancialmente, por ejemplo, por formación de una fase límite líquido-vapor, la capa o película de gel resultante recibe el nombre de capa de xerogel, tal como se utiliza en el presente documento. Por tanto, las capas microporosas de xerogel de la presente invención comprenden una red sólida tridimensional microporosa deshidratada con poroso que están interconectados de una forma sustancialmente continua desde una de las superficies más exteriores de la capa hasta la otra superficie más exterior de la capa. Una capa de revestimiento de xerogel continuo tiene los materiales de xerogel en una estructura continua en la capa de revestimiento, es decir, los materiales, tales como partículas de óxido inorgánico, están en contacto y no tienen discontinuidades en la estructura, como una capa discontinua de partículas de pigmento sólido que están separadas entre sí.

En contraposición, las partículas de pigmento de xerogel pueden formarse a través de un proceso de xerogel que implica el secado de una solución líquida de un precursor adecuado para que el pigmento forme una masa deshidratada de partículas de pigmento de xerogel que, normalmente, se muele después en un polvo fino para proporcionar partículas de pigmento de xerogel. Las capas de óxido inorgánico microporoso de la presente invención pueden ser, sin limitarse a ellas, capas de xerogel. Las capas de óxido inorgánico de la presente invención pueden ser también capas discontinuas de partículas de pigmento sólidas que no son una capa de revestimiento de xerogel y tienen discontinuidades de las partículas de pigmento sólido que se separan entre sí en la estructura de la capa discontinua. Dicha separación implica normalmente el polímero orgánico interpuesto entre las partículas de pigmento. Las expresiones "revestimiento de xerogel" y "capa de revestimiento de xerogel", tal como se utilizan en el presente documento son sinónimas a la expresión "capa de xerogel."

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "microporoso" describe el material de una capa o revestimiento, en el que el material posee poro de un diámetro de aproximadamente 1 micrómetro o menos. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "nanoporoso" describe el material de una capa o revestimiento en el que el material tiene poros de un diámetro de aproximadamente 100 nanómetros o menos.

Preferentemente para las aplicaciones del separador de batería y condensador, estos poros están conectados de una manera sustancialmente continua desde la superficie más exterior de la capa microporosa hasta la otra superficie más exterior de la capa. Esta red de óxido inorgánico microporosa tridimensional sustancialmente continua es eficiente para permitir la difusión de iones, como por ejemplo iones litio, a través del separador durante la carga y descarga de la célula que produce corriente eléctrica.

La cantidad de poros en el separador puede caracterizarse por el porcentaje de porosidad y el porcentaje de volumen de poro, que consiste en los centímetros cúbicos de poros por centímetros cúbicos del separador. La porosidad puede medirse rellenando los poros con un líquido relativamente volátil que tiene una densidad conocida y calculándolo después según el aumento del peso del separador con el líquido presente dividido por la densidad conocida del líquido y dividiendo después este cociente por el volumen del separador, según se calcula a partir del área y el promedio de espesor del separador.

En una realización de los separadores de la presente invención, el diámetro de poro promedio de la capa de óxido inorgánico microporoso es de 2 nm a 70 nm. Normalmente, el diámetro de poro promedio de la capa de óxido orgánico microporosa es de 30 a 50 nm. Estos poros extremadamente pequeños que son aproximadamente 5 a 10 más pequeños que las dimensiones de poro promedio de los separadores de poliolefina, no presentan ninguna limitación para la alta conductividad con electrolitos de sal de litio. Por tanto, los tamaños de poro de los separadores de la presente invención pueden proporcionar una conductividad de transporte de iones con electrolitos de batería de iones de litio que es al menos igual a la de los separadores de poliolefina.

En una realización de los separadores de la presente invención, el óxido inorgánico es un óxido de aluminio. Pueden utilizarse otros óxidos inorgánicos, como óxidos de circonio y sílices, tal como se conoce en la técnica de los elementos de electrolito y separadores para células electroquímicas, ya sea en solitario o en combinación con otros óxidos inorgánicos, incluyendo óxidos de aluminio. Entre los óxidos de aluminio preferentes se incluyen bohemitas de aluminio. El término "pseudo-boehmita", tal como se utiliza en el presente documento se refiere a óxidos de aluminio hidratados que tienen la fórmula química, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en donde x se encuentra en el intervalo de 1,0 a 1,5. Los términos utilizados en el presente documento, que son sinónimos a "pseudo-boehmita" incluyen "boehmita de aluminio", "boehmita", "AlOOH" y "alúmina hidratada". Los materiales a los que se hace referencia en el presente documento como "pseudo-boehmita" son diferentes de óxidos de aluminio anhidros o alúminas (Al_2O_3 como alfa-alúmina y gamma-alúmina) y óxidos de aluminio hidratados de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en donde x es menos de 1,0 o más de 1,5. En una realización de los separadores de la presente invención, el porcentaje en peso del óxido de aluminio en el separador es más de 50%. Esta carga del óxido de aluminio ayuda a proporcionar la porosidad del separador necesaria para la conductividad y la rápida humectación mediante el electrolito cuando se fabrica la célula que produce corriente eléctrica.

Un aspecto de la presente invención se refiere a un separador para una célula que produce corriente eléctrica, en donde el separador comprende una capa microporosa que comprende (a) al menos 50 % en peso de un óxido de aluminio y (b) un polímero orgánico, en donde el óxido de aluminio está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico para formar un óxido de aluminio modificado. El separador puede contener solamente la capa microporosa de la presente invención o puede contener capas microporosas adicionales, como por ejemplo capas de poliolefina porosas como las utilizadas normalmente en las baterías de iones de litio. Por ejemplo, la capa microporosa de la presente invención puede revestir uno o ambos lados por una capa de poliolefina microporosa, como Celgard 2500, el nombre comercial para una membrana de separador de poliolefina distribuido por Polypore, Inc., de Charlotte, NC. Si bien un espesor de 5 a 20 micrómetros es típico para los separadores de la presente invención que contienen solamente la capa microporosa de la presente invención, el espesor de un revestimiento de la capa microporosa de la presente invención sobre un separador microporoso de poliolefina se encuentra normalmente, pero sin limitarse a él, en el intervalo de 1 a 4 micrómetros.

El ácido orgánico es un ácido sulfónico, preferentemente un ácido aril sulfónico y más preferentemente un ácido toluen sulfónico. Un fin de la modificación superficial del óxido de aluminio es hacer que las partículas de óxido de aluminio sean dispersables en disolventes orgánicos, especialmente en disolventes orgánicos apróticos. Este mayor alcance de dispersabilidad es ventajoso para permitir el uso de un abanico más amplio de polímeros orgánicos que son solubles en disolventes orgánicos apróticos, pero no en agua ni alcoholes. Es posible emplear en la presente invención otros tipos de modificaciones superficiales de óxidos inorgánicos, tal como se conoce en la técnica de la modificación superficial de óxidos inorgánicos para conseguir una dispersabilidad excelente en disolventes orgánicos apróticos.

En una realización de los separadores de la presente invención, el óxido de aluminio comprende un óxido de aluminio hidratado de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en donde x se encuentra en el intervalo de 1,0 a 1,5 y en donde el óxido de aluminio hidratado está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico para formar un óxido de aluminio hidratado modificado. En una realización, el óxido de aluminio modificado tiene un contenido de Al_2O_3 en el intervalo de 50 a 85 % en peso. En una realización, el óxido de aluminio modificado tiene un contenido de Al_2O_3 en el intervalo de 65 a 80 % en peso. En una realización, el separador comprende de 60 a 90 % en peso del óxido de aluminio modificado. En una realización, el separador comprende de 70 a 85 % en peso del óxido de aluminio modificado. En una realización, la capa microporosa es una capa de xerogel. En una realización, el polímero orgánico comprende un polímero de polifluoruro de vinilideno (PVDF), como KYNAR HSV 900, el nombre comercial de un polímero de PVDF para batería de litio y otras aplicaciones distribuido por Arkema, Inc. En una realización, el separador comprende un copolímero de un primer monómero orgánico fluorado y un segundo monómero orgánico. En una realización, el segundo monómero orgánico es un segundo monómero orgánico fluorado.

En una realización de los separadores de la presente invención, la célula que produce corriente eléctrica es una célula de iones de litio secundaria. En una realización, la célula que produce corriente eléctrica es una célula de litio primaria. En una realización, la célula que produce corriente eléctrica es un condensador. En una realización, el separador no se funde a temperaturas por debajo de 300°C. El óxido de aluminio u otro material de óxido inorgánico es el principal responsable de proporcionar esta propiedad no fundente y dimensionalmente estable a altas temperaturas. En una realización, el separador es un separador ignífugo. El óxido de aluminio u otro óxido inorgánico es un material ignífugo y, en combinación con un polímero orgánico altamente fluorado que también es ignífugo proporciona un separador ignífugo.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una célula electroquímica que comprende un ánodo, un cátodo, un electrolito orgánico que comprende una sal de litio y un separador interpuesto entre el ánodo y el cátodo, en donde el separador comprende una capa microporosa que comprende (a) al menos 50 % en peso de un óxido de aluminio y (b) un polímero orgánico, en donde el óxido de aluminio está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico. El ácido orgánico es un ácido sulfónico, preferentemente un ácido aril sulfónico y más preferentemente un ácido toluen sulfónico. En una realización, el óxido de aluminio comprende un óxido de aluminio hidratado de fórmula $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, en donde x se encuentra en el intervalo de 1,0 a 1,5 y en donde el óxido de aluminio hidratado está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico para formar un óxido de aluminio hidratado modificado.

En una realización de las células electroquímicas de la presente invención, la capa microporosa es una capa de xerogel. En una realización, el material del ánodo activo del ánodo es litio. En una realización, el óxido de aluminio modificado tiene un contenido en el intervalo del 50 al 85 % en peso. En una realización, el óxido de aluminio modificado tiene un contenido de Al_2O_3 en el intervalo del 65 al 80 % en peso. En una realización, el polímero orgánico comprende un polímero de polifluoruro de vinilideno. En una realización, el polímero orgánico comprende un copolímero de un primer monómero orgánico fluorado y un segundo monómero orgánico. En una realización, el segundo monómero orgánico es un segundo monómero orgánico fluorado. En una realización, la sal de litio es hexafluorofosfato de litio.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un condensador que comprende dos electrodos, un electrolito orgánico que comprende una sal de tetra-alkil amonio y un separador interpuesto entre los dos electrodos, en donde el separador comprende una capa microporosa que comprende (a) al menos 50 % en peso de un óxido de aluminio y (b) un polímero orgánico, en donde el óxido de aluminio está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico para formar un óxido de aluminio modificado. En una realización, el óxido inorgánico comprende un óxido de aluminio hidratado de fórmula $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ en donde x se encuentra en el intervalo de 1,0 a 1,5, en donde el óxido de aluminio está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico para formar un óxido de aluminio modificado. El ácido orgánico es un ácido sulfónico. En una realización, la capa microporosa es una capa de xerogel. En una realización, el polímero orgánico comprende un polímero de polifluoruro de vinilideno. En una realización, el polímero orgánico comprende un copolímero de un primer monómero orgánico fluorado y un segundo monómero orgánico.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, que se ofrecen a modo ilustrativo sin limitarla en absoluto, se describen varias realizaciones de la presente invención.

Ejemplo 1

Se preparó una dispersión al 20 % en peso de DISPAL 10SR, el nombre comercial de un óxido de aluminio superficialmente modificado distribuido por SASOL North America, Houston, TX, en metil etil cetona. De acuerdo con la Hoja de Datos de Seguridad de Materiales (MSDS) de SASOL para DISPAL 10SR, el óxido de aluminio es una boehmita de aluminio y la modificación superficial comprende ácido p-toluen sulfónico (PTSA). Por separado, se preparó una solución al 10 % en peso de KYNAR HSV 900 en N-metil pirrolidona (NMP). Se añadió una dispersión del óxido de aluminio a la solución de fluoropolímero en agitación para preparar una solución que contenía el óxido de aluminio y fluoropolímero en una relación en peso en seco de 5:1. El % de sólidos en esta dispersión fue aproximadamente 17%.

Se revistió con esta dispersión una película de poliéster (PET) tratada con silicona de 0,076 mm (3 mil) de espesor en el lado de liberación de silicona para dar un espesor de revestimiento seco de aproximadamente 20 micrómetros y, a continuación, se deslaminó desde el sustrato de liberación para proporcionar un separador de óxido de aluminio microporoso independiente con una porosidad de aproximadamente 43 %. La evaluación de este separador de óxido de aluminio microporoso en una célula de botón de ion litio típica con un ánodo con contenido de grafito, un electrolito con contenido de hexafluorofosfato de litio en disolventes de carbonato orgánicos y un cátodo con contenido de óxido de cobalto presentó una estabilidad química a 55 °C, ciclos de carga-descarga y conductividad iónica a una carga de 1C y 5C, iguales o mejores en comparación con una célula de botón de control con un separador de poliolefina Ube del mismo espesor en lugar del separador de óxido de aluminio.

El separador de óxido de aluminio no se fundió a temperaturas por debajo de 300 °C y fue ignífugo, tal como lo demuestra el hecho de que no se quemó al ser expuesto a llama abierta.

Ejemplo 2

Se revistió con la dispersión de óxido de aluminio y fluoropolímero del Ejemplo 1 un separador de poliolefina de 20 micrómetros de espesor de Ube y se secó a 90 °C para evitar la contracción y la fusión del separador de poliolefina. El espesor del revestimiento varió de 1 a 4 micrómetros seco y sirvió para vestir uno o ambos lados del separador de poliolefina. Se prepararon las células de botón descritas en el Ejemplo 1 recubriendo con un revestimiento de óxido de aluminio microporoso de 2 micrómetros de espesor uno o ambos lados del separador de poliolefina para dar una estabilidad a 55 °C, ciclo de carga y descarga y conductividad comparables a los de las células de botón de control con el separador de poliolefina solamente.

Ejemplo comparativo 1

Se mezcló una dispersión al 20 % en peso de DISPAL 10F4, el nombre comercial para una boehmita de aluminio tratada superficialmente distribuida por SASOL North America, Houston, TX, en metil etil cetona a 2200 rpm agitando durante 40 minutos. No se obtuvo ninguna dispersión satisfactoria y prácticamente todo el pigmento se sedimentó en el fondo del recipiente de mezcla. De acuerdo con la Hoja de Datos de Seguridad de Materiales (MSDS) de SASOL para DISPAL 10F4, la modificación superficial comprendió ácido fórmico. Por separado, se preparó una solución al 10 % en peso de KYNAR HSV 900 en NMP. Se añadió la mezcla de DISPAL 10F4 no dispersada en metil etil cetona a la solución de fluoropolímero en agitación en una relación en peso en seco de 3:1 de la boehmita de aluminio y el fluoropolímero continuando la agitación a 2200 rpm durante 40 minutos. No se obtuvo ninguna dispersión satisfactoria y prácticamente todo el pigmento se sedimentó en el fondo del recipiente de mezcla. La mezcla no fue adecuada para revestir una capa de separador en un sustrato de liberación.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó una solución al 7,5 % en peso de KYNAR HSV 900 en NMP. Se añadió lentamente a esta solución de fluoropolímero con agitación a 2200 rpm, DISPAL 10F4 en una relación en peso seco de 5:1 de la boehmita de aluminio y el fluoropolímero con agitación continua a 2200 rpm durante 40 minutos. No se obtuvo ninguna dispersión satisfactoria y prácticamente todo el pigmento se sedimentó en el fondo del recipiente de mezcla. La mezcla no fue adecuada para revestir una capa de separador sobre un sustrato de liberación.

Los ejemplos comparativos 1 y 2 demuestran que la modificación superficial de un óxido de aluminio con ácido fórmico no proporciona dispersabilidad en disolventes apróticos, representados por NMP y metil etil cetona y, en consecuencia, no es adecuada para separadores de revestimiento con polifluoruro de vinilideno (PVdF) y otros fluoropolímeros que requieren disolventes apróticos como NMP para solubilidad y para su uso en revestimientos, como por ejemplo un revestimiento de separador o de electrodo de batería.

REIVINDICACIONES

1. Un separador para una célula que produce corriente eléctrica, en donde dicho separador comprende una capa microporosa que comprende (a) al menos un 50 % en peso de un óxido de aluminio y (b) un polímero orgánico, en donde dicho óxido de aluminio está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico para formar un óxido de aluminio modificado y en donde dicho tratamiento proporciona dispersabilidad de dicho óxido de aluminio en disolventes apróticos y dicho polímero orgánico comprende un primer monómero orgánico fluorado y un segundo monómero orgánico o dicho polímero orgánico comprende un polímero de polifluoruro de vinilideno y en donde dicho ácido orgánico es un ácido sulfónico.
2. El separador de la reivindicación 1, en donde dicho separador comprende del 60 al 90 % en peso de dicho óxido de aluminio modificado.
3. El separador de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha célula que produce corriente eléctrica es una célula de iones de litio secundaria, una célula de litio primaria o un condensador.
4. Una célula electroquímica que comprende un ánodo, un cátodo, un electrolito orgánico que comprende una sal de litio y un separador interpuesto entre dicho ánodo y dicho cátodo, en donde dicho separador comprende una capa microporosa que comprende (a) al menos un 50 % en peso de un óxido de aluminio y (b) un polímero orgánico, en donde dicho óxido de aluminio está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico para formar un óxido de aluminio modificado y en donde dicho tratamiento proporciona dispersabilidad de dicho óxido de aluminio en disolventes apróticos y dicho polímero orgánico comprende un primer monómero orgánico fluorado y un segundo monómero orgánico o dicho polímero orgánico comprende un polímero de polifluoruro de vinilideno y en donde dicho ácido orgánico es un ácido sulfónico.
5. La célula de la reivindicación 4, en donde el material del ánodo activo de dicho ánodo es litio.
6. La célula de las reivindicaciones 4 o 5, en donde dicha sal de litio es hexafluorofosfato de litio.
7. Un condensador que comprende dos electrodos, un electrolito orgánico que comprende una sal de tetra-alquil amonio y un separador interpuesto entre dichos dos electrodos, en donde dicho separador comprende una capa microporosa que comprende (a) al menos un 50 % en peso de un óxido de aluminio y (b) un polímero orgánico, en donde dicho óxido de aluminio está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico para formar un óxido de aluminio modificado y en donde dicho tratamiento proporciona dispersabilidad de dicho óxido de aluminio en disolventes apróticos y dicho polímero orgánico comprende un primer monómero orgánico fluorado y un segundo monómero orgánico o dicho polímero orgánico comprende un polímero de polifluoruro de vinilideno y en donde dicho ácido orgánico es un ácido sulfónico.
8. El separador de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, la célula de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 o el condensador de la reivindicación 7, en donde dicho ácido sulfónico es un ácido aril sulfónico, preferentemente un ácido toluensulfónico.
9. El separador, la célula o el condensador de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho óxido de aluminio comprende un óxido de aluminio hidratado de fórmula $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ en donde x está en el intervalo de 1,0 a 1,5 y en donde dicho óxido de aluminio está modificado superficialmente por tratamiento con un ácido orgánico para formar un óxido de aluminio hidratado modificado.
10. El separador, la célula o el condensador de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha capa microporosa es una capa de xerogel con un diámetro de poro promedio de 2 nm a 70 nm.
11. El separador, la célula o el condensador de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha capa microporosa está revestida en uno de sus lados de al menos una capa de poliolefina microporosa.
12. Uso del separador de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 8 a 11 en una célula que produce corriente eléctrica.
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la célula que produce corriente eléctrica es una célula de iones de litio secundaria, una célula de litio primaria o un condensador.