

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 749**

51 Int. Cl.:

H01M 2/14 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2015 PCT/CN2015/078702**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2016 WO16179785**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2015 E 15891488 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3297063**

54 Título: **Diafragma de material compuesto y batería de iones de litio que lo usa**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.03.2021

73 Titular/es:

CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED (100.0%)
No. 1, Xingang Road, Zhangwan Town, Jiaocheng District, Ningde City Fujian 352100, CN

72 Inventor/es:

YUAN, CHENGLONG;
PENG, NING;
GUO, CHAO y
ZHANG, SHENGWU

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 813 749 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

Diafragma de material compuesto y batería de iones de litio que lo usa

Campo técnico

5 La presente solicitud tiene que ver con el campo de las tecnologías de baterías de iones de litio y, en particular, se refiere a un separador de material compuesto para una batería de iones de litio y a una batería de iones de litio que usa el separador de material compuesto

Antecedentes

10 Las baterías de iones de litio se han usado mucho en productos electrónicos de consumo y de comunicación portátil (por ejemplo, teléfonos móviles, ordenadores portátiles, etc) debido a sus ventajas únicas y a su alta densidad de energía. Las baterías de iones de litio de gran capacidad actualmente desarrolladas se han aplicado ampliamente como fuente de energía en vehículos eléctricos. Generalmente, las baterías de iones de litio incluyen un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador, un electrolito y piezas estructurales de la pila. El separador es un componente clave en la batería de iones de litio, que es aislante para los electrones, pero es conductor para los iones y puede separar el cátodo del ánodo de la batería de iones de litio, evitando de esta manera el cortocircuito provocado por el contacto directo de los dos electrodos de la pila. Sin embargo, generalmente el separador es una membrana porosa hecha de polímeros de tipo poliolefina y tales polímeros se contraen en medio ambientes de alta temperatura, lo que da como resultado un área de contacto grande entre el electrodo positivo y el electrodo negativo de la pila y genera rápidamente grandes cantidades de calor, provocando fugas o desbordamientos térmicos, quemaduras o explosiones en la batería. Tales problemas se han convertido en un asunto clave que debe resolverse. Tras investigaciones de años, se ha empleado extensamente en el campo de las baterías de suministro de energía un separador recubierto de cerámica inorgánica, debido a sus excelentes resistencia a altas temperaturas y rendimiento de seguridad.

25 El separador recubierto con cerámica inorgánica se forma aplicando un revestimiento de una capa de partículas de cerámica inorgánica sobre una sola superficie o sobre las dos superficies de un sustrato de poliolefina porosa. Puesto que el material en polvo cerámico inorgánico tiene una superficie hidrofílica con una mala compatibilidad superficial con un sustrato separador hidrofóbico, tal como el polietileno (PE), el polipropileno (PP), etc, ello provoca fácilmente problemas de calidad tales como una fuerza de cohesión baja durante el revestimiento con los polvos cerámicos, grietas en la superficie, envejecimiento y cambios en la porosidad, etc., que producen además el desprendimiento de los polvos durante el bobinado posterior del separador. Además, las partículas cerámicas desprendidas de la superficie del separador se intercalan entre el separador y el electrodo de tal forma que el separador será agujereado durante el ensayo de presión en caliente de la pila, lo que produce una baja tasa de productos acabados. Incluso si la pila supera el ensayo de presión en caliente, las partículas cerámicas intercaladas entre el separador y el electrodo producirán micro cortocircuitos en el separador, alta probabilidad de autodescarga posterior de la pila e incluso graves problemas de seguridad (por ejemplo, cortocircuitos internos). Con el fin de resolver este problema, un objeto de la presente solicitud es proporcionar un método de preparar un separador recubierto con cerámica, que pueda mejorar la fuerza de cohesión de la capa de revestimiento cerámico y la fuerza de adherencia interfacial del separador, resolviendo de esta forma, de manera eficaz, los problemas de desprendimiento del polvo y de desconchado de la capa cerámica revestida sobre la superficie del separador de poliolefina, y mejorando la calidad del producto y el rendimiento en cuanto a seguridad de la batería. En el documento de la patente CN103915591A se describe un diafragma para baterías de iones de litio con un revestimiento cerámico de base acuosa. El diafragma para baterías de iones de litio con un revestimiento cerámico de base acuosa comprende una membrana porosa de poliolefina y un revestimiento que consiste en de 20 a 60 por ciento en peso de material de base y de 40 a 80 por ciento de agua. El material de base comprende de 0,1 a 5 partes en peso de un espesante polimérico de cadena larga soluble en agua, de 0,1 a 5 partes en peso de un dispensador de base acuosa, de 0,1 a 10 partes de un adhesivo de base acuosa y de 80 a 99,7 partes de partículas de boehmita. En el documento de la patente CN104332578A, un diafragma de material compuesto adhesivo incluye una membrana porosa de poliolefina y uno o dos revestimientos híbridos aplicados sobre una o dos de las caras de la membrana porosa de poliolefina. Cada revestimiento híbrido contiene de 10 a 50 partes en masa de partículas de polímero y de 50 a 90 partes en masa de partículas cerámicas. El documento de la patente EP2835844A1 enseña un separador de batería secundario que incluye una capa de separador orgánico, una capa resistente al calor formada adyacente a al menos una superficie de la capa de separador orgánico y una capa adhesiva formada sobre la capa resistente al calor. La capa resistente al calor contiene partículas no conductoras y un aglutinante, y la capa adhesiva contiene un polímero en forma de partículas. Además, se sabe también a partir del documento de la patente WO2014104677A1 que la capa de revestimiento de la película híbrida microporosa puede incluir el polímero, un tipo de partícula inorgánica, un tipo de partícula orgánica, o un tipo de mezcla de partículas orgánicas e inorgánicas.

Resumen

Un objetivo de la presente solicitud es proporcionar un método para preparar un separador para una batería de iones de litio que puede mejorar la fuerza de cohesión de la capa de revestimiento de partículas inorgánicas. Asimismo, se aumenta la fuerza de adherencia interfacial del separador de material compuesto preparado mediante dicho método,

5 lo cual resuelve el problema del desprendimiento del polvo de partículas inorgánicas durante la preparación y el bobinado del separador de material compuesto. El separador de material compuesto de la presente solicitud combina un material de partículas inorgánicas con un grupo funcional específico y un aglutinante con un grupo funcional que se ajusta y combina con el grupo funcional específico del material de partículas inorgánicas, de tal forma que la interacción de los grupos funcionales (es decir, su unión mediante enlaces de hidrógeno) aumenta la fuerza de adherencia entre las partículas inorgánicas, disminuyendo de esta manera los problemas de desprendimiento de polvo y descascarillado debidos a la fuerza de adherencia débil de las partículas inorgánicas.

10 Un aspecto de la presente solicitud proporciona un separador de material compuesto para una batería de iones de litio que incluye un sustrato de poliolefina y una capa de revestimiento formada sobre una superficie del sustrato de poliolefina. La capa de revestimiento incluye un aglutinante y partículas inorgánicas, y se forman enlaces de hidrógeno entre el aglutinante y las partículas inorgánicas.

El aglutinante incluye un aglutinante acuoso que contiene grupos funcionales –CO- o –CN y las partículas inorgánicas contienen grupos funcionales –OH. El tamaño medio de partícula D50 de las partículas inorgánicas es $0,3 \mu\text{m} < D50 < 3 \mu\text{m}$ y el tamaño medio de partícula D100 de las partículas inorgánicas es $1 \mu\text{m} < D100 < 15 \mu\text{m}$.

15 El aglutinante se forma polimerizando uno o más monómeros escogidos entre los compuestos del grupo formado por acrilatos, carboxilatos de alqueno y alqueni nitrilos.

Los acrilatos son monómeros que tienen una fórmula estructural como la mostrada en la fórmula 1:



20 En la fórmula 1, R₁ puede ser, de forma independiente, H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; R₂ puede ser, de forma independiente, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y R₃ puede ser, de forma independiente, H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

Los carboxilatos de alqueno son monómeros que tienen una fórmula estructural como la mostrada en la fórmula 2:



25 En la fórmula 2, R₅ puede ser, de manera independiente, un grupo alqueno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y R₄ puede ser, de forma independiente, H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

Los alqueni nitrilos son monómeros que tienen una fórmula estructural como la mostrada en la fórmula 3:



En la fórmula 3, R₆ puede ser, de manera independiente, un grupo alqueno que tiene de 2 a 5 átomos de carbono.

30 Ejemplos de grupos alquilo pueden ser grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo. Ejemplos de grupos alqueno pueden ser grupos vinilo, propenilo, alilo, isopropenilo, butenilo y pentenilo.

El acrilato es preferiblemente acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo o metacrilato de etilo.

El carboxilato de alqueno es preferiblemente acetato de vinilo.

El alqueni nitrilo es preferiblemente acrilonitrilo.

35 El aglutinante se puede polimerizar mediante un método habitual de polimerización, por ejemplo, el método de polimerización en masa y el método de polimerización en emulsión. Se pueden añadir en la polimerización reactivos y aditivos durante la polimerización según las necesidades reales. Entre los ejemplos de reactivos y aditivos en la polimerización se pueden incluir iniciadores, catalizadores, emulsionantes, dispersantes, reguladores de peso molecular, y acabadores, etc.

El aglutinante puede incluir además carboximetilcelulosa (CMC).

40 Las partículas inorgánicas se escogen entre las del grupo que consiste en partículas de boehmita, partículas de hidróxido de aluminio, partículas de hidróxido de magnesio y sus combinaciones.

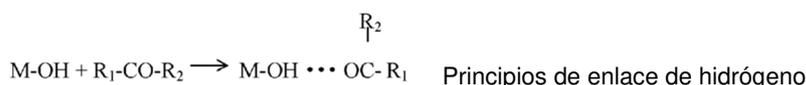
El espesor del separador de material compuesto está en el intervalo de $6 \mu\text{m}$ a $30 \mu\text{m}$.

El espesor de la capa de revestimiento está en el intervalo de $2 \mu\text{m}$ a $6 \mu\text{m}$.

La capa de revestimiento se forma sobre una única superficie o sobre las dos superficies del sustrato de poliolefina.

Otro aspecto de la presente solicitud proporciona un método para preparar un separador de material compuesto para una batería de iones de litio utilizando partículas de polvo inorgánico con una estructura cristalina que contiene grupos funcionales –OH con enlace covalente y un aglutinante acuoso que contiene grupos funcionales –CO- o –CN.

- 5 El separador de material compuesto de la presente solicitud se prepara usando partículas de polvo inorgánico con una estructura cristalina que contiene grupos funcionales –OH con enlace covalente y el correspondiente aglutinante acuoso que contiene grupos funcionales –CO- o –CN para formar una capa de revestimiento de partículas inorgánicas. Los grupos –OH con enlace covalente contenidos en la estructura cristalina y los grupos –CO- o –CN contenidos en el aglutinante forman uniones mediante enlaces de hidrógeno mostradas a continuación:



- 10 $M-OH + R_3-CN \rightarrow M-OH \cdots NC-R_3$ Principios de enlace de hidrógeno

Puesto que las partículas inorgánicas y el aglutinante forman una unión fuerte mediante enlaces de hidrógeno, la fuerza de adherencia de las partículas inorgánicas del separador de material compuesto de la presente solicitud es mayor que la de la capa de revestimiento del separador descrito en la bibliografía relacionada que usa cerámicas de tipo óxido, tales como óxido de aluminio, óxido de silicio, etc.

- 15 Por lo tanto, comprado con los separadores de material compuesto de las baterías de iones de litio existentes, el separador de material compuesto de la presente solicitud tiene al menos los siguientes efectos ventajosos:

20 El separador de material compuesto preparado en la presente solicitud incorpora un aglutinante y partículas inorgánicas con grupos funcionales específicos, de tal forma que se refuerza el acoplamiento mutuo entre el aglutinante y las partículas inorgánicas; los enlaces de hidrógeno mejoran la fuerza de adherencia de la capa de revestimiento, disminuyendo de esta forma los problemas de desprendimiento de las partículas inorgánicas debidos a una fuerza de adherencia baja de la capa de revestimiento y el agrietamiento de la superficie durante el proceso de revestimiento real. En la presente solicitud, se mejora la calidad de producto de la batería de iones de litio usando el separador de material compuesto y se disminuye el riesgo de influir en el rendimiento de seguridad del producto de la batería debido al desprendimiento de las partículas inorgánicas.

25 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra un gráfico de comparación de los resultados del ensayo de autodescarga de pilas montadas con diferentes separadores en realizaciones de la presente solicitud y en ejemplos de comparación.

Descripción de realizaciones

- 30 El separador de material compuesto, el método de preparación del separador de material compuesto y la batería de iones de litio que usa el separador de material compuesto de la presente solicitud se ilustran mediante referencia a las realizaciones.

Realización 1:

- 35 Se escogen como partículas inorgánicas partículas de hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$) (D50, 1,5 μm ; D100, 10 μm) y como aglutinante se escoge poli(metacrilato de metilo). En primer lugar, se añade agua desionizada en un depósito con agitación planetaria, luego se introducen las partículas de hidróxido de aluminio dentro del agua desionizada hasta alcanzar un contenido de sólidos del 60 %; a continuación, se remueve durante 60 minutos la mezcla de las composiciones descritas previamente; sucesivamente se añade el aglutinante poli(metacrilato de metilo) a la mezcla en dos veces y se raspan una vez las composiciones pegadas a las paredes del depósito y luego se agita de nuevo la mezcla durante 180 minutos a una temperatura de 25 a 35 $^{\circ}C$, de forma que se obtiene una pasta. A continuación,
- 40 se transfiere la pasta a una máquina de dispersión ultrafina y se dispersa. La pasta dispersada se aplica como revestimiento de manera uniforme sobre una única superficie de un separador de PE para formar una capa de revestimiento con un espesor de 3 μm . El separador revestido se seca luego en un horno y se bobina, de tal forma que se obtiene un separador de material compuesto con una capa de revestimiento de partículas de hidróxido de aluminio para una batería de iones de litio. El espesor del separador de material compuesto obtenido es de 15 μm .

- 45 Realización 2:

- Se escogen como partículas inorgánicas partículas de boehmita (D50, 1,6 μm ; D100, 12 μm) y como aglutinante se escoge poli(acetato de vinilo). Se obtiene una pasta según el procedimiento de agitación de la realización 1 y la pasta obtenida se aplica como revestimiento de manera uniforme sobre una única superficie de un separador de PE para formar una capa de revestimiento con un espesor de 3 μm . El separador revestido se seca luego en un horno y se bobina, de tal forma que se obtiene un separador de material compuesto con una capa de revestimiento de partículas de boehmita para una batería de iones de litio. El espesor del separador de material compuesto obtenido es de 15 μm .
- 50

Realización 3:

5 Se escogen como partículas inorgánicas partículas de boehmita (D50, 1,6 μm ; D100, 12 μm) y como aglutinante se escoge poli(acrilato de metilo). Se obtiene una pasta según el procedimiento de agitación de la realización 1 y la pasta obtenida se aplica como revestimiento de manera uniforme sobre una única superficie de un separador de PE para formar una capa de revestimiento con un espesor de 3 μm . El separador revestido se seca luego en un horno y se bobina, de tal forma que se obtiene un separador de material compuesto con una capa de revestimiento de partículas de boehmita para una batería de iones de litio. El espesor del separador de material compuesto obtenido es de 15 μm .

Realización 4:

10 Se escogen como partículas inorgánicas partículas de hidróxido de magnesio que contienen grupos -OH (D50, 1,4 μm ; D100, 10 μm) y como aglutinante se emplea una emulsión acrílica (fabricada por Qingdao Dike New Material Corporation Ltd.). Se obtiene una pasta según el procedimiento de agitación de la realización 1 y la pasta obtenida se aplica como revestimiento de manera uniforme sobre una única superficie de un separador de PE para formar una capa de revestimiento con un espesor de 3 μm . El separador revestido se seca luego en un horno y se bobina, de tal forma que se obtiene un separador de material compuesto con una capa de revestimiento de partículas de hidróxido de magnesio para una batería de iones de litio. El espesor del separador de material compuesto obtenido es de 15 μm .

Realización 5:

20 Se escogen como partículas inorgánicas partículas de boehmita (D50, 1,5 μm ; D100, 12 μm) y como aglutinante se emplea acrilonitrilo soluble en agua que contiene grupos funcionales -CN (LA132, fabricado por Xuzhou Zhuoyuan Chemical Corporation, Ltd). Se obtiene una pasta según el procedimiento de agitación de la realización 1 y la pasta obtenida se aplica como revestimiento de manera uniforme sobre una única superficie de un separador de PE para formar una capa de revestimiento con un espesor de 3 μm . El separador revestido se seca luego en un horno y se bobina, de tal forma que se obtiene un separador de material compuesto con una capa de revestimiento de partículas de boehmita para una batería de iones de litio. El espesor del separador de material compuesto obtenido es de 15 μm .

Realización 6:

25 Con el fin de mejorar adicionalmente la estabilidad de la pasta y la fuerza de adherencia del revestimiento, se añade además a la formulación de la realización 3 un 0,4 % de aglutinante CMC. La pasta obtenida se aplica como revestimiento y se seca, y el separador obtenido se bobina, para obtener un separador de material compuesto para una batería de iones de litio. El espesor del separador de material compuesto obtenido es de 15 μm .

Realización 7:

30 Se escogen como partículas inorgánicas partículas de boehmita (D50, 1,6 μm ; D100, 12 μm) y como aglutinante se escoge un copolímero de poli(acrilato de metilo). Se obtiene una pasta según el procedimiento de agitación de la realización 1 y la pasta obtenida se aplica como revestimiento de manera uniforme sobre las dos superficies de un separador de PE para formar dos capas de revestimiento sobre las superficies del separador de PE (cada capa de revestimiento tiene un espesor de 2 μm). El separador revestido se seca luego en un horno y se bobina, de tal forma que se obtiene un separador de material compuesto con dos capas de revestimiento de partículas de boehmita para una batería de iones de litio. El espesor del separador de material compuesto obtenido es de 6 μm .

Ejemplo de comparación 1:

40 Como aglutinante se escoge poli(acetato de vinilo) y se usan partículas inorgánicas convencionales de óxido de aluminio sin enlaces covalentes -OH para preparar las partículas cerámicas de óxido de aluminio. Se obtiene una pasta que contiene el aglutinante y las partículas cerámicas según el procedimiento de agitación de la realización 1 y la pasta obtenida se aplica como revestimiento de manera uniforme sobre una única superficie de un separador de PE para formar una capa de revestimiento con un espesor controlado en el intervalo de 2 a 4 μm . El separador revestido se seca luego en un horno y se bobina, de tal forma que se obtiene un separador de material compuesto con una capa de revestimiento cerámico para una batería de iones de litio.

Ejemplo de comparación 2:

45 Se emplean partículas de boehmita como partículas inorgánicas y como aglutinante se usa un polímero PVDF sin grupos -CO- o -CN. Se obtiene una pasta que contiene el aglutinante y las partículas inorgánicas según el procedimiento de agitación de la realización 1 y la pasta obtenida se aplica como revestimiento de manera uniforme sobre una única superficie de un separador de PE para formar una capa de revestimiento con un espesor controlado en el intervalo de 2 a 4 μm . El separador revestido se seca luego en un horno y se bobina, de tal forma que se obtiene un separador de material compuesto con una capa de revestimiento de partículas de boehmita para una batería de iones de litio.

Preparación de la batería de iones de litio:

Se emplea como material activo para el cátodo fosfato de hierro y litio (LFP por sus siglas en inglés). El material activo

LFP al 90% en peso se añade al disolvente N-metil-2-pirrolidona (NMP); luego se añaden 5 % en peso de negro de acetileno como agente conductor y 5 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante; se agita la mezcla y se dispersa para formar la pasta del cátodo. La pasta catódica obtenida se aplica en forma de revestimiento uniforme sobre un colector de corriente de lámina de aluminio, con un espesor de 20 µm, luego se seca y se presiona en frío para formar una placa catódica.

Como material activo del cátodo se usa grafito (C). Se añade 92 % en peso de grafito sobre agua desionizada como disolvente y se añaden a continuación 3 % en peso de negro de carbono como agente conductor, y 1,5 % en peso de hidroximetilcelulosa (CMC) y 3,5 % en peso de caucho de estireno-butadieno (SBR por sus siglas en inglés) como aglutinantes; se agita la mezcla y se dispersa para formar la pasta del ánodo. La pasta anódica obtenida se aplica en forma de revestimiento uniforme sobre un colector de corriente de lámina de cobre, con un espesor de 8 µm, luego se seca y se presiona en frío para formar una placa anódica.

La placa catódica y la placa anódica preparadas tales como se explica previamente y los ocho separadores de material compuesto diferentes de las realizaciones 1 a 6 y los ejemplos de comparación 1 y 2 se bobinan para formar montajes de pilas, respectivamente. Cada montaje de pila se presiona en caliente, se empaqueta y se le inyecta una disolución de electrolito (electrolito: 1 mol/litro de hexafluorofosfato de litio; disolvente (proporción en volumen): carbonato de vinilo : carbonato de dimetilo = 1:2) para obtener una batería de iones de litio.

Ejemplo de prueba 1: se analiza la fuerza de cohesión de las capas de revestimiento de diferentes separadores de material compuesto recubiertos con las capas de revestimiento.

Las muestras de ensayo son los diferentes separadores de material compuesto con capas de revestimiento para baterías de iones de litio obtenidos según las realizaciones 1 a 7 y las muestras de contraste son el separador de material compuesto preparado utilizando partículas de óxido de aluminio sin enlaces covalentes –OH en el ejemplo de comparación 1 y el separador de material compuesto preparado usando partículas de boehmita y el aglutinante sin grupos –CO- o –CN en el ejemplo de comparación 2. La fuerza de cohesión de las capas de revestimiento se ensaya mediante un método como sigue: se adhiere sobre una superficie del separador de material compuesto un adhesivo verde, luego se usa un rodillo de compresión de 50 N para rodarlo tres veces sobre el adhesivo verde adherido sobre el separador de material compuesto y a continuación se usa un tensiómetro para desprender a 180° el adhesivo verde con una velocidad de 5 mm/min. Los resultados de los ensayos se muestran en la tabla 1. A partir de la tabla 1 se puede deducir que: la fuerza de adherencia de la capa de revestimiento en los separadores de material compuesto preparados mediante el método de la presente solicitud es mayor que la de los ejemplos de comparación 1 y 2, y que la mejora de la fuerza de cohesión de la capa de revestimiento puede reducir los problemas de despegado y desprendimiento del polvo de las partículas inorgánicas en un proceso posterior.

Tabla 1. Resultados de los ensayos de fuerza de cohesión de capas de revestimiento de diferentes separadores en las realizaciones y los ejemplos de comparación.

Objeto del ensayo	Realización 1	Realización 2	Realización 3	Realización 4	Realización 5	Realización 6	Realización 7	Ejemplo de comparación 1	Ejemplo de comparación 2
Fuerza de adherencia de la capa de revestimiento (N)	6,5	7,2	8,7	7,5	8,3	9,8	9,0	5,5	5,6

Ejemplo de prueba 2: comparación de la tasa de cortocircuitos durante el montaje y prensado en caliente de la batería.

La placa del cátodo, la placa del ánodo y los varios separadores recubiertos de cerámica diferentes obtenidos en las realizaciones 1 a 7 y en los ejemplos de comparación 1 y 2 se bobinan para formar diferentes montajes de pilas. Cada montaje de pila se presiona en caliente con una fuerza de 9806,65 N (1000 kgf) y a una temperatura de 80 °C y luego se prueban para determinar cortocircuitos con un aparato de ensayos de alto voltaje Hi-pot (voltaje: 200 V; resistencia interna: 20 MΩ). Los resultados de cortocircuitos internos de las pilas con diferentes separadores cerámicos se dan en la tabla 2. Se puede ver a partir de los resultados de los ensayos que la tasa de cortocircuitos de las pilas que usan los separadores de material compuesto preparados con partículas cerámicas de boehmita que contienen grupos –OH y aglutinantes que contienen grupos –CO- o –CN en las realizaciones es significativamente más baja que la de las pilas de los ejemplos de comparación 1 y 2. Esto es así porque la fuerza de adherencia de la capa de revestimiento formada por las partículas cerámicas de boehmita que contienen el enlace covalente –OH y el aglutinante que contiene grupos –CO- o –CN aumenta debido al efecto de enlaces de hidrógeno durante la preparación del separador de material compuesto. Mientras que la fuerza de adherencia de la capa de revestimiento es relativamente pequeña, cuando se forma con óxido de aluminio sin enlaces covalentes –OH y el aglutinante contiene grupos –CO- o –CN, o se forma con partículas cerámicas de boehmita que contienen enlaces covalentes –OH y PVDF sin grupos –CO- o –CN, de este modo las partículas se desprenden fácilmente y se quedan intercaladas entre la placa del electrodo y el separador durante el corte y el bobinado del separador de material compuesto, lo que da como resultado que el separador se perfora por las partículas cerámicas bajo alta presión. Por eso, se pueden ver puntos negros de partículas cerámicas sobre la superficie del separador cuando se desmonta la pila.

Tabla 2. Resultados de cortocircuitos de las pilas formadas por separadores cerámicos.

Objeto del ensayo	Realización 1	Realización 2	Realización 3	Realización 4	Realización 5	Realización 6	Realización 7	Ejemplo de comparación 1	Ejemplo de comparación 2
Tasa de cortocircuitos	0,15 %	0,11 %	0,05 %	0,12 %	0,09 %	0,02 %	0,03 %	0,25 %	0,23 %

Ejemplo de prueba 3: comparación de tasas de autodescarga de baterías de iones de litio montadas con separadores diferentes.

5 Se prueban para comparación las tasas de autodescarga de las baterías de iones de litio previamente preparadas utilizando separadores recubiertos con cerámica obtenidos en diferentes realizaciones y ejemplos de comparación. Las baterías se cargan completamente hasta 3,65 V y se prueban y registran como V_0 los voltajes de las baterías ensayadas; luego se dejan las baterías en reposo durante 30 días en un medio ambiente de alta temperatura de 45 °C y se mide y registra de nuevo el voltaje, como V_1 . El resultado de autodescarga de la batería de iones de litio por unidad de tiempo (es decir, la tasa de autodescarga) se calcula utilizando la ecuación siguiente: tasa de autodescarga = $(V_0 - V_1)/(30 \cdot 24h)$, de tal forma que se obtienen así los resultados de autodescarga por unidad de tiempo de las baterías de iones de litio preparadas utilizando diferentes separadores, como se muestra en la figura 1. A partir de los resultados representados en la figura 1, se deduce que las tasas de autodescarga de las baterías de iones de litio montadas utilizando los separadores preparados en las realizaciones 1 a 6 son más bajas que las tasas de autodescarga de las baterías de iones de litio montadas usando los separadores preparados en los ejemplos de comparación 1 y 2. Los principios de ello se basan en lo siguiente: puesto que la fuerza de cohesión de las capas de revestimiento de los separadores preparados en los ejemplos de comparación 1 y 2 es pequeña durante la preparación completa de los separadores y las partículas cerámicas se desprenden fácilmente y se quedan intercaladas dentro de la pila y las partículas cerámicas intercaladas perforan el separador después del ensayo de carga y descarga, ello da como resultado micro-cortocircuitos dentro de la batería y provoca reacciones irreversibles, acelerando adicionalmente la tasa de autodescarga dentro de la batería.

En resumen, tomando como base de comparación los datos de los ensayos, podemos concluir que la fuerza de adherencia de la capa de revestimiento del separador de material compuesto preparado utilizando partículas cerámicas inorgánicas de boehmita, la tasa de cortocircuitos de las pilas que usan el separador de material compuesto y la tasa de autodescarga de las baterías que usan el separador de material compuesto son mejores que las de los separadores existentes revestidos con materiales cerámicos como óxido de aluminio; además, a partir de los datos de contraste de la realización 6, se puede ver que el separador preparado utilizando un aglutinante compuesto de poli(acrilato de metilo) y CMC presenta un rendimiento óptimo. Comparando los datos de la realización 7 y de la realización 3, se puede observar que la fuerza de cohesión de la capa de revestimiento y la situación de cortocircuitos de un separador revestido en dos superficies es mejor que las de un separador revestido en una única superficie.

Las realizaciones se usan simplemente para explicar el concepto de la invención de la presente solicitud, antes que para limitar la presente solicitud. Debería entenderse que la presente solicitud puede incluir también además muchas otras realizaciones y las personas expertas en la técnica pueden hacer también diversos cambios y modificaciones a la presente solicitud sin salirse de la esencia de la presente solicitud y todos esos cambios y modificaciones caerán dentro del alcance de la protección de las reivindicaciones de la presente solicitud.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un separador de material compuesto para una batería de iones de litio, que comprende un sustrato de poliolefina y una capa de revestimiento formada sobre una superficie del sustrato de poliolefina, comprendiendo la capa de revestimiento un aglutinante y partículas inorgánicas, en donde se forman enlaces de hidrógeno entre el aglutinante y las partículas inorgánicas;
- el aglutinante comprende un aglutinante acuoso que contiene grupos funcionales -CO- o -CN y las partículas inorgánicas contienen grupos funcionales -OH, y
- el tamaño medio de partícula D50 de las partículas inorgánicas es mayor de 0,3 μm y menor de 3 μm y el tamaño medio de partícula D100 de las partículas inorgánicas es mayor de 1 μm y menor de 15 μm .
- 10 2. El separador de material compuesto para una batería de iones de litio según la reivindicación 1, en el que el aglutinante se forma polimerizando uno o más monómeros escogidos entre los del grupo que consiste en acrilatos, carboxilatos de alqueno y alquilnitrilos.
3. El separador de material compuesto para una batería de iones de litio según la reivindicación 1, en el que el aglutinante comprende además carboximetilcelulosa.
- 15 4. El separador de material compuesto para una batería de iones de litio según la reivindicación 1, en el que las partículas inorgánicas se escogen entre los materiales del grupo que consiste en partículas de boehmita, partículas de hidróxido de aluminio, partículas de hidróxido de magnesio y sus combinaciones.
5. El separador de material compuesto para una batería de iones de litio según la reivindicación 1, que tiene un espesor en el intervalo de 6 μm a 30 μm .
- 20 6. El separador de material compuesto para una batería de iones de litio según la reivindicación 1, en el que el espesor de la capa de revestimiento está en el intervalo de 2 a 6 μm .
7. El separador de material compuesto para una batería de iones de litio según la reivindicación 1, en el que la capa de revestimiento se forma sobre una única superficie o sobre las dos superficies del sustrato de poliolefina.
- 25 8. Una batería de iones de litio, que comprende el separador de material compuesto para baterías de iones de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

1/1

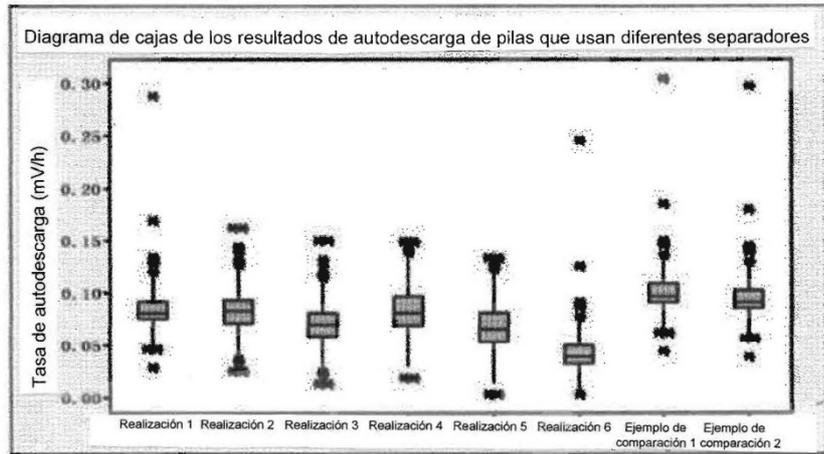


FIG.1