

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 006 450**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2020** **PCT/KR2020/008651**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2021** **WO201010626**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2020** **E 20841043 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2024** **EP 3940823**

54 Título: **Batería secundaria de litio-azufre**

30 Prioridad:

18.07.2019 KR 20190086694

30.06.2020 KR 20200080086

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

18.03.2025

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

KIM, MINSU

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 3 006 450 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

Batería secundaria de litio-azufre

5 Campo técnico

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0086694 el 18 de julio de 2019 en la Oficina Coreana de Propiedad Intelectual, y la solicitud de patente coreana n.º 10-2020-0080086 el 30 de junio de 2020 en la Oficina Coreana de Propiedad Intelectual.

La presente invención se refiere a una batería secundaria de litio-azufre.

Antecedentes de la técnica

A medida que las áreas de aplicación de las baterías secundarias se expanden a los vehículos eléctricos (VE), sistemas de almacenamiento de energía (ESS) o similares, las baterías secundarias de iones de litio que tienen un peso relativamente bajo para la densidad de almacenamiento de energía (~250 Wh/kg) tienen límites en aplicaciones para tales productos. Por otro lado, una batería secundaria de litio-azufre tiene una alta densidad de energía teórica (~2.600 Wh/kg) y, por tanto, ha recibido atención como tecnología de batería secundaria de próxima generación.

Una batería secundaria de litio-azufre es un sistema de baterías que usa un material a base de azufre que tiene un enlace azufre-azufre como material activo de electrodo positivo, y metal de litio como material activo de electrodo negativo. Una batería secundaria de litio-azufre de este tipo tiene ventajas en que el azufre, un material principal del material activo de electrodo positivo, es muy abundante en los recursos globalmente, no tiene toxicidad y tiene un bajo peso atómico.

Durante la descarga de una batería secundaria de litio-azufre, el litio, un material activo de electrodo negativo, se oxida mientras libera electrones y se ioniza, y un material a base de azufre, un material activo de electrodo positivo, se reduce recibiendo los electrones. En este momento, la reacción de oxidación del litio es un proceso en el que el metal de litio libera electrones y cambia a una forma de catión de litio. Además, la reacción de reducción de azufre es un proceso en el que un enlace azufre-azufre recibe dos electrones y cambia a una forma de anión de azufre. El catión de litio producido a través de la reacción de oxidación de litio se transfiere a un electrodo positivo a través de un electrolito, y forma una sal mediante la unión con el anión de azufre producido a través de la reacción de reducción de azufre. Específicamente, el azufre antes de la descarga tiene una estructura cíclica de S_8 , y esto cambia a polisulfuro de litio (Li_2S_x , $x=8, 6, 4, 2$) a través de la reacción de reducción, y cuando dicho polisulfuro de litio se reduce completamente, finalmente se produce sulfuro de litio (Li_2S).

Debido a la baja conductividad eléctrica del azufre, un material activo de electrodo positivo, la reactividad con electrones y iones de litio es difícil de asegurar en una forma de estado sólido. Con el fin de mejorar tal reactividad del azufre, las baterías secundarias de litio-azufre convencionales producen polisulfuro intermedio en forma de Li_2S_x para inducir una reacción en estado líquido y mejorar la reactividad. En el presente documento, se usa un disolvente a base de éter tal como dioxolano o dimetoxietano que tiene alta solubilidad para polisulfuro de litio como disolvente de un líquido de electrolito. Además, las baterías secundarias de litio-azufre convencionales construyen un sistema de baterías secundarias de litio-azufre de tipo catolito para mejorar la reactividad y, en este caso, la reactividad del azufre y las propiedades de vida útil se ven afectadas por el contenido de líquido de electrolito debido a las propiedades del polisulfuro de litio fácilmente disuelto en el líquido de electrolito. Además, las condiciones de electrolito pobre son esenciales para una alta densidad de energía, sin embargo, una concentración de polisulfuro de litio aumenta en el líquido de electrolito a medida que disminuye el líquido de electrolito, lo que hace difícil la conducción normal de la batería debido a una disminución en la movilidad del material activo y un aumento en la reacción secundaria.

Tal elución de polisulfuro de litio afecta adversamente a la capacidad de la batería y a las propiedades de vida útil, y se han propuesto diversas tecnologías para suprimir la elución de polisulfuro de litio.

Como un ejemplo, la publicación de patente coreana n.º 2016-0037084 divulga que el uso de un agregado de nanotubos de carbono que tiene una estructura tridimensional recubierta con grafeno como material de carbono puede evitar que el polisulfuro de litio se eluya y mejorar la conductividad de un material compuesto de azufre-nanotubos de carbono.

Además, la patente coreana n.º 1379716 divulga que, mediante el uso de un material compuesto de grafeno que incluye azufre, que se prepara a través de un método de tratamiento de grafeno con ácido fluorhídrico para formar un poro sobre la superficie del grafeno, y el crecimiento de partículas de azufre en el poro, como material activo de electrodo positivo, se suprime la elución de polisulfuro de litio y, como resultado, puede minimizarse una disminución en la capacidad de la batería.

Variando las estructuras o materiales de un material compuesto de azufre-carbono usado como material activo de electrodo positivo, estas patentes han mejorado un problema de disminución del rendimiento en una batería secundaria de litio-azufre a través de la prevención de la elución de polisulfuro de litio, sin embargo, los efectos no son suficientes. Por consiguiente, para construir una batería secundaria de litio-azufre con alta densidad de energía, se requiere un sistema de baterías capaz de accionar un electrodo de alta carga y baja porosidad, y se han realizado estudios continuamente en la técnica sobre un sistema de baterías de este tipo.

Documentos de la técnica anterior

Bibliografía de patentes

Publicación de patente coreana n.º 2016-0037084 (05.04.2016), SULFUR-CARBON NANOTUBE COMPLEX, METHOD OF PREPARING THE SAME, CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY INCLUDING THE SAME, AND LITHIUM-SULFUR BATTERY INCLUDING THE SAME

Patente coreana n.º 1379716 (25.03.2014), LITHIUM-SULFUR SECONDARY BATTERY HAVING POSITIVE ELECTRODE WHICH IS CONSTRUCTED WITH GRAPHENE COMPOSITE INCLUDING SULFUR, AND A FORMING METHOD THEREOF

El documento CN 110 010 857 divulga materiales compuestos a base de compuestos de ftalocianina metálicos y carbono, así como su uso en baterías de litio-azufre.

El documento KR 2018-0133063 divulga un material activo de electrodo positivo con sitios catalíticos y una batería de litio-azufre que comprende el mismo.

Bibliografía no de patentes

Abbas Fotouhi *et al.*, Lithium-Sulfur Battery Technology Readiness and Applications-A Review, Energies 2017, 10, 1937

Divulgación

Problema técnico

Los inventores de la presente invención han realizado diversos estudios para resolver los problemas anteriores, y como resultado, han confirmado que se obtiene una batería secundaria de litio-azufre que tiene alta densidad de energía cuando se incluye azufre introducido en sitios catalíticos como material activo de electrodo positivo y se ajusta un electrodo positivo y un líquido de electrolito en condiciones específicas, y han completado la presente invención.

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio-azufre que tiene una excelente densidad de energía.

Solución técnica

El contenido de la presente invención se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

Según la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio-azufre que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador, y un líquido de electrolito, en la que el electrodo positivo incluye azufre introducido en sitios catalíticos, y tiene un valor del factor SC representado por la siguiente fórmula matemática 1 de 0,45 o mayor:

[Fórmula matemática 1]

$$\text{factor SC} = \alpha \times \frac{L}{P}$$

(en la fórmula matemática 1, P, L, y α siguen las descripciones proporcionadas en la presente memoria descriptiva);

en la que la batería secundaria de litio-azufre es tal como se define adicionalmente en la reivindicación 1.

El sitio catalítico puede comprender un material compuesto de metal de transición.

El sitio catalítico puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ftalocianina de hierro,

ftalocianina de níquel, ftalocianina de manganeso, ftalocianina de cobre, ftalocianina de cobalto, y ftalocianina de zinc.

5 El sitio catalítico puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total del azufre introducido en sitios catalíticos.

El sitio catalítico puede incluirse en una cantidad del 0,05 % en peso al 2,5 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

10 El sitio catalítico puede posicionarse sobre la superficie o el interior del azufre.

El electrodo positivo puede comprender un material compuesto de azufre-carbono que incluye un material de carbono y el azufre introducido en sitios catalíticos en al menos una parte del interior y la superficie del material de carbono.

15 El líquido de electrolito incluye un disolvente y una sal de litio, y el disolvente incluye un primer disolvente que tiene un valor del factor DV^2 representado por la siguiente fórmula matemática 2 de 1,75 o menos y un segundo disolvente que es un disolvente a base de éter fluorado:

[Fórmula matemática 2]

$$20 \quad \text{factor } DV^2 = \gamma \times \frac{\mu}{DV}$$

(en la fórmula matemática 2, DV, μ , y γ siguen las descripciones proporcionadas en la presente memoria descriptiva).

25 El primer disolvente puede tener un valor del factor DV^2 de 1,5 o menos.

La batería secundaria de litio-azufre puede tener un valor del factor NS representado por la siguiente fórmula matemática 3 de 3,5 o menos:

[Fórmula matemática 3]

$$30 \quad \text{factor } NS = \frac{\text{factor } DV^2}{\text{factor } SC}$$

(en la fórmula matemática 3, el factor SC, y el factor DV^2 siguen las descripciones proporcionadas en la presente memoria descriptiva).

35 La batería secundaria de litio-azufre puede tener un valor del factor ED representado por la siguiente fórmula matemática 4 de 950 o mayor:

[Fórmula matemática 4]

$$\text{factor } ED = V \times \text{factor } SC \times \frac{C}{D}$$

40 (en la fórmula matemática 4, V, el factor SC, C, y D siguen las descripciones proporcionadas en la presente memoria descriptiva).

45 El primer disolvente puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en propionitrilo, dimetilacetamida, dimetilformamida, gamma-butirolactona, trietilamina, y 1-yodopropano.

El segundo disolvente puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1H,1H,2'H,3H-decafluorodipropil éter, difluorometil-2,2,2-trifluoroetil éter, 1,2,2,2-tetrafluoroetiltrifluorometil éter, 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropildifluorometil éter, pentafluoroetil-2,2,2-trifluoroetil éter, y 1H,1H,2'H-perfluorodipropil éter.

50 El disolvente puede incluir el primer disolvente en una cantidad del 1 % en peso al 50 % en peso basado en el peso total del disolvente.

El disolvente puede incluir el primer disolvente y el segundo disolvente en una razón en peso de 3:7 a 1:9.

Efectos ventajosos

Al ajustar un electrodo positivo y un líquido de electrolito para estar en condiciones específicas, una batería secundaria de litio-azufre según la presente invención presenta una alta densidad de energía que ha sido difícil de obtener con baterías secundarias de litio-azufre convencionales.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama mimético que ilustra el azufre introducido en sitios catalíticos según una realización de la presente invención.

La figura 2 es un gráfico que presenta resultados de evaluación de rendimiento en baterías secundarias de litio-azufre según el ejemplo experimental 1 de la presente invención.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención.

Los términos o palabras usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse de manera limitada a significados comunes o de diccionario, y deben interpretarse como significados y conceptos correspondientes a ideas tecnológicas de la presente invención basándose en un principio en el que los inventores pueden definir adecuadamente los conceptos de términos para describir la invención de la mejor manera posible.

Los términos usados en la presente invención son para describir realizaciones específicas únicamente y no pretenden limitar la presente invención. Las formas singulares usadas en el presente documento incluyen también formas plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. En la presente invención, términos tales como "incluir" o "tener" son para especificar la presencia de características, números, etapas, comportamientos, constituyentes, componentes o combinaciones de los mismos descritos en la memoria descriptiva, y deben interpretarse como que no excluyen la posibilidad de presencia o adición de una o más de otras características, números, etapas, comportamientos, constituyentes, componentes o combinaciones de los mismos por adelantado.

El término "material compuesto" usado en la presente memoria descriptiva significa un material que combina dos o más materiales, y que muestra funciones más eficaces mientras forma fases física y químicamente diferentes.

El término "polisulfuro" usado en la presente memoria descriptiva es un concepto que incluye tanto el "ion polisulfuro (S_x^{2-} ; $x=8, 6, 4, 2$)" y "polisulfuro de litio (Li_2S_x o LiS_x ; $x=8, 6, 4, 2$)".

Para las propiedades descritas en la presente memoria descriptiva, cuando las condiciones y el método de medición no están específicamente descritos, las propiedades se miden usando condiciones y métodos de medición generalmente usados por los expertos en la técnica.

Una batería secundaria de litio-azufre tiene alta capacidad de descarga y densidad de energía entre diversas baterías secundarias de litio, y ha recibido atención como una batería secundaria de próxima generación con la ventaja de que el azufre usado como material activo de electrodo positivo es abundante en recursos y de bajo precio, reduciendo los costes de fabricación de la batería, y es respetuoso con el medio ambiente.

Sin embargo, en sistemas de baterías secundarias de litio-azufre convencionales, la elución de polisulfuro de litio descrita anteriormente no puede suprimirse provocando pérdida de azufre y, como resultado, la capacidad de descarga teórica y la densidad de energía teórica no se obtienen completamente en la conducción real ya que la cantidad de azufre que participa en una reacción electroquímica disminuye rápidamente. Además, además de flotar o precipitarse en un líquido de electrolito, el polisulfuro de litio eluido como anteriormente reacciona directamente con litio, y se fija sobre la superficie del electrodo negativo en forma de Li_2S provocando un problema de corrosión de un electrodo negativo de metal de litio.

En la técnica anterior, se han propuesto métodos para introducir un material capaz de suprimir la elución de polisulfuro de litio en un electrodo positivo o un separador en forma de capa aditiva o protectora, cambiar una estructura o material de un material activo de electrodo positivo, cambiar una composición de electrolito y similares. Sin embargo, un efecto de mejorar la elución de polisulfuro de litio ha sido insignificante, y también hay desventajas de tener una limitación en la cantidad de azufre, un material activo de electrodo positivo, para introducir (es decir, cantidad de carga), y provocar un problema grave en la estabilidad de la batería o ser ineficiente en cuanto al procedimiento.

En vista de lo anterior, una batería secundaria de litio según una realización de la presente invención, que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador, y un líquido de electrolito, incluye un electrodo positivo que tiene baja porosidad de la capa de material activo de electrodo positivo y alta cantidad de carga de azufre usando azufre introducido en sitios catalíticos como material activo de electrodo positivo.

Cuando se reduce la porosidad del electrodo positivo y aumenta la cantidad de carga del azufre, generalmente aumenta la densidad de energía de una batería secundaria que incluye el mismo. Sin embargo, cuando se reduce la porosidad de un electrodo positivo hasta un mínimo y se aumenta la cantidad de carga hasta un máximo en una batería secundaria de litio-azufre, disminuye la razón de un líquido de electrolito por contenido unitario de azufre, y como resultado, el rendimiento objetivo es difícil de obtener cuando se usa el electrodo positivo descrito anteriormente en la batería secundaria de litio-azufre.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio-azufre que tiene mayor densidad de energía en comparación con las baterías secundarias de litio-azufre convencionales durante el funcionamiento real usando, para mejorar la velocidad de reacción (cinética) de una reacción electroquímica del azufre que es un material activo de electrodo positivo cuando se carga y descarga la batería secundaria de litio-azufre, azufre introducido en sitios catalíticos y especificando una condición relacionada con azufre en el electrodo positivo. Además, al ajustar un líquido de electrolito para satisfacer una condición específica además de la constitución descrita anteriormente, se mejora adicionalmente el efecto de mejorar la densidad de energía descrita anteriormente.

El electrodo positivo según la presente invención puede incluir un colector de corriente de electrodo positivo, y una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre una superficie o ambas superficies del colector de corriente de electrodo positivo.

El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que soporte una capa de material activo de electrodo positivo, y tenga alta conductividad sin inducir cambios químicos a la batería correspondiente. Por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, paladio, carbón cocido, cobre o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, plata o similares, aleaciones de aluminio-cadmio y similares.

El colector de corriente de electrodo positivo puede reforzar la fuerza de adhesión con el material activo de electrodo positivo formando microirregularidades sobre una superficie del mismo, y pueden usarse diversas formas tales como películas, láminas, hojas, mallas, redes, cuerpos porosos, espumas, o materiales textiles no tejidos.

El grosor del colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado, pero puede ser, por ejemplo, desde 3 μm hasta 500 μm .

La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir un material activo de electrodo positivo y, de manera selectiva, un aditivo conductor, y un aglutinante.

En la presente invención, el material activo de electrodo positivo incluye azufre introducido en sitios catalíticos, y el azufre introducido en sitios catalíticos incluye un sitio catalítico, que tiene un efecto catalítico sobre la reacción de reducción del azufre, en el azufre. El sitio catalítico incluye un material compuesto de metal de transición, y puede denominarse sitio catalítico puesto que la actividad catalítica para una velocidad de reacción de la reacción de reducción de azufre puede controlarse mediante el material compuesto de metal de transición.

A continuación en el presente documento, el azufre introducido en sitios catalíticos según la presente invención se describirá con más detalle con referencia a un dibujo.

La figura 1 es un diagrama mimético que ilustra el azufre introducido en sitios catalíticos según una realización de la presente invención.

Cuando se hace referencia a la figura 1, el azufre introducido en sitios catalíticos según una realización de la presente invención puede incluir una partícula 10 de azufre; y un sitio 20 catalítico añadido a la partícula de azufre.

El azufre (partícula 10 de azufre de la figura 1) puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en azufre inorgánico (S_8) y compuestos a base de azufre. El compuesto a base de azufre puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Li_2S_n ($n \geq 1$), compuestos de disulfuro tales como 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazol o ácido 1,3,5-tritiocianúrico, compuestos de organoazufre, y polímeros de carbono-azufre ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$, $x = \text{de } 2,5 \text{ a } 50$, $n \geq 2$). Preferiblemente, puede usarse azufre inorgánico (S_8).

El sitio 20 catalítico es un material compuesto de metal de transición formado por un átomo de nitrógeno que está unido a un metal de transición, y desempeña el papel de un catalizador para la reacción de reducción de azufre para mejorar la velocidad de reacción (cinética).

El sitio 20 catalítico incluye un material compuesto de metal de transición que incluye un enlace entre un metal de transición y un átomo de nitrógeno, y, además, el sitio 20 catalítico incluye un enlace entre un metal de transición y un átomo de nitrógeno y un enlace entre el átomo de nitrógeno y un átomo de carbono. En el sitio 20 catalítico, el material compuesto de metal de transición preferiblemente incluye un metal de transición y cuatro átomos de

nitrógeno que están unidos al metal de transición. Cuando el número de átomos de nitrógeno que están unidos al metal de transición es de menos de 4, puede reducirse la actividad como catalizador, y cuando el número es mayor de 4, la estabilidad estructural disminuye provocando preocupación por una disminución en la actividad catalítica. Cuando el nitrógeno se une a un metal de transición como anteriormente, se obtienen excelentes propiedades catalíticas, así como tiene una estructura estable y, como resultado, pueden obtenerse una estabilidad y un efecto catalítico muy altos en comparación con un sitio catalítico formado por átomos distintos del nitrógeno que están unidos a un metal de transición.

El sitio 20 catalítico puede incluir al menos uno de metales de transición seleccionados del grupo que consiste en hierro (Fe), níquel (Ni), manganeso (Mn), cobre (Cu), cobalto (Co), y zinc (Zn), pero no se limita a los mismos siempre que sea un metal de transición capaz de tener actividad catalítica para la reacción de reducción de azufre.

Específicamente, el sitio 20 catalítico es una ftalocianina metálica (MePc), y los ejemplos de la misma pueden incluir ftalocianina de hierro (FePc), ftalocianina de níquel (NiPc), ftalocianina de manganeso (MnPc), ftalocianina de cobre (CuPc), ftalocianina de cobalto (CoPc), ftalocianina de zinc (ZnPc) y similares.

En el sitio 20 catalítico, el metal de transición y el nitrógeno pueden tener una razón molar de 1:2 a 10, preferiblemente de 1:2 a 8 y más preferiblemente de 1:3 a 5. Cuando la razón molar es menor que el intervalo mencionado anteriormente, el sitio catalítico no es capaz de doparse suficientemente sobre la partícula 10 de azufre según sea necesario, y cuando la razón molar es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, aumenta la cantidad del nitrógeno por peso unitario de la partícula 10 de azufre, lo que puede reducir la actividad catalítica.

El sitio 20 catalítico es un material compuesto a nivel molecular que tiene un tamaño de 0,1 nm a 1 nm, preferiblemente de 0,1 nm a 0,9 nm y más preferiblemente de 0,1 nm a 0,8 nm, y permite mantener las propiedades naturales de la partícula 10 de azufre en sí mismas incluso cuando se añaden a la partícula 10 de azufre.

El sitio 20 catalítico puede posicionarse sobre la superficie o el interior de la partícula 10 de azufre. Preferiblemente, el sitio 20 catalítico puede añadirse al interior de la partícula 10 de azufre por atracción mutua con el azufre.

El sitio 20 catalítico puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso y preferiblemente en una cantidad del 0,2 % en peso al 1 % en peso basado en el peso total del azufre introducido en sitios catalíticos de la presente invención. Cuando el contenido de sitio 20 catalítico está fuera del intervalo mencionado anteriormente, se reduce el efecto de mejorar la velocidad de reacción de la reacción de reducción del azufre, y el efecto de mejora del rendimiento de la batería puede ser insignificante o no aumenta más.

Además, el sitio 20 catalítico puede incluirse en una cantidad del 0,05 % en peso al 2,5 % en peso y preferiblemente en una cantidad del 0,1 % en peso al 0,5 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo de la presente invención. Cuando el contenido de sitio 20 catalítico es menor que el intervalo mencionado anteriormente, puede disminuir una reacción catalítica. Por el contrario, cuando el contenido de sitio 20 catalítico es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, pueden producirse reacciones secundarias innecesarias.

Particularmente, usando el azufre introducido en sitios catalíticos descrito anteriormente como material activo de electrodo positivo en la presente invención, se mejora la velocidad de reacción de la reacción de reducción de azufre y, como resultado, puede lograrse un alto rendimiento de una batería secundaria de litio-azufre que incluye el mismo. Además, un sitio catalítico que incluye un metal de transición de precio relativamente bajo en lugar del platino (Pt) de alto precio que se ha usado como catalizador electroquímico convencional en la técnica se añade al azufre, lo que es ventajoso para la comercialización debido a los costes bajos. Además, asegurando la reactividad sólido-sólido (en estado sólido) entre el azufre y un líquido de electrolito en un sistema de baterías secundarias de litio-azufre que incluye líquido de electrolito que va a describirse a continuación, se obtienen propiedades de capacidad de descarga mejoradas en la batería secundaria de litio-azufre, y se logra una alta densidad de energía en la batería secundaria de litio-azufre.

El azufre introducido en sitios catalíticos usado como material activo de electrodo positivo en la presente invención no tiene conductividad eléctrica por sí mismo y, por tanto, se compone con un material de carbono, un material conductor. Preferiblemente, el material activo de electrodo positivo puede ser un material compuesto de azufre-carbono que incluye el azufre introducido en sitios catalíticos y un material de carbono.

El material compuesto de azufre-carbono puede incluir un material de carbono y el azufre introducido en sitios catalíticos en al menos una parte del interior y la superficie del material de carbono.

En el material compuesto de azufre-carbono, el material de carbono proporciona un esqueleto capaz de fijar de manera uniforme y estable el azufre introducido en sitios catalíticos descrito anteriormente, y permite que la reacción electroquímica progrese suavemente compensando la baja conductividad eléctrica del azufre.

El material de carbono puede prepararse generalmente carbonizando un precursor fabricado de diversos materiales

de carbono. El material de carbono incluye poros que no son constantes en el interior. Los poros tienen un diámetro promedio en un intervalo de 1 nm a 200 nm, y la porosidad puede estar en un intervalo del 10 % al 90 % del volumen poroso total. Cuando los poros tienen un diámetro promedio de menos que el intervalo mencionado anteriormente, el tamaño de poro es simplemente un nivel molecular que hace imposible la impregnación del azufre, y cuando los poros tienen un diámetro promedio de más que el intervalo mencionado anteriormente, el carbono poroso tiene una resistencia mecánica debilitada, que no es preferible usar en un procedimiento de preparación de electrodos.

El material de carbono se prepara carbonizando un precursor hecho de diversos materiales de carbono, y no está limitado siempre que se use habitualmente en la técnica. Por ejemplo, el material de carbono poroso puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito; grafeno; óxido de grafeno reducido (rGO); negro de carbono tal como negro de Denka, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; nanotubos de carbono (CNT) tal como nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNT) o nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT); fibras de carbono tales como nanofibras de grafito (GNF), nanofibras de carbono (CNF) o fibras de carbono activado (ACF); grafito tal como grafito natural, grafito artificial o grafito expandido, y carbono activado, pero no se limita a los mismos.

La forma del material de carbono puede ser un tipo globular, un tipo de varilla, un tipo de aguja, un tipo de placa, un tipo de tubo, o un tipo a granel, y puede usarse sin límite siempre que se use habitualmente en la técnica.

Los poros formados en el material de carbono se conforman para tener una forma parcialmente abierta, y en el interior de los poros, puede soportarse el material activo de electrodo positivo, específicamente, el azufre introducido en sitios catalíticos descrito anteriormente.

El material de carbono puede ser una partícula que tiene un diámetro de partícula promedio de 1 μm a 50 μm y preferiblemente de 5 μm a 30 μm . Cuando el diámetro de partícula promedio es menor que el intervalo mencionado anteriormente, puede reducirse la eficiencia de transferencia de iones de litio debido a la penetración y humectación de un líquido de electrolito, y cuando el diámetro de partícula promedio es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, el volumen puede aumentar aumentando los poros del electrodo con respecto al peso de electrodo.

demás, el material de carbono que tiene un área superficial específica aumentada es ventajoso en cuanto a reactividad con el azufre y un líquido de electrolito, y específicamente, el área superficial específica puede ser de desde 100 m^2/g hasta 1200 m^2/g y preferentemente desde 150 m^2/g hasta 500 m^2/g . Cuando el área superficial específica es menor que el intervalo mencionado anteriormente, la reactividad puede disminuir debido a una disminución en el área de contacto con el azufre, y el área superficial específica que es mayor que el intervalo mencionado anteriormente puede tener problemas de un aumento en la reacción secundaria provocado por el área superficial específica excesiva y un aumento de la cantidad añadida de un aglutinante requerida para preparar una suspensión de electrodo positivo.

En el material compuesto de azufre-carbono, el azufre introducido en sitios catalíticos y el material de carbono pueden mezclarse simplemente para componerse, o pueden tener una forma de recubrimiento estructurado de núcleo-cubierta o una forma soportada. La forma de recubrimiento estructurado de núcleo-cubierta significa uno cualquiera del azufre introducido en sitios catalíticos o el material de carbono que recubre el otro material, y puede ser, por ejemplo, la superficie del material de carbono que está cubierta por el azufre introducido en sitios catalíticos o viceversa. Además, la forma soportada puede ser una forma de soporte del azufre introducido en sitios catalíticos en el interior del poro del material de carbono. El material compuesto de azufre-carbono puede tener cualquier forma siempre que satisfaga la razón de contenido de azufre introducido en sitios catalíticos que va a describirse posteriormente y el material de carbono, y la forma no está limitada en la presente invención.

En el material compuesto de azufre-carbono, el azufre introducido en sitios catalíticos puede incluirse en una cantidad del 50 % en peso al 90 % en peso y preferiblemente en una cantidad del 60 % en peso al 80 % en peso basado en el peso total del material compuesto de azufre-carbono.

En el material compuesto de azufre-carbono, el material de carbono puede incluirse en una cantidad del 10 % en peso al 50 % en peso y preferiblemente en una cantidad del 20 % en peso al 40 % en peso basado en el peso total del material compuesto de azufre-carbono.

Por consiguiente, una razón en peso del material de carbono y el azufre introducido en sitios catalíticos puede ser de desde 1:1 hasta 1:9 y preferiblemente desde 1:1,5 hasta 1:4 en el material compuesto de azufre-carbono. Cuando la razón en peso es menor que el intervalo mencionado anteriormente, la cantidad añadida de un aglutinante requerido para preparar una suspensión de electrodo positivo aumenta a medida que aumenta el contenido de material de carbono. Un aumento de este tipo en la cantidad añadida de un aglutinante aumenta en consecuencia la resistencia de la lámina de un electrodo que desempeña el papel de aislante para impedir la migración de electrones (paso de electrones), y el rendimiento de la celda puede disminuir a partir de ello. Por el contrario, cuando la razón en peso es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, los azufres introducidos en sitios catalíticos se agregan entre sí, y la participación directa en una reacción en el electrodo puede resultar difícil puesto que el azufre es difícil que reciba

electrones.

A continuación, se describirá un método para preparar el material compuesto de azufre-carbono que incluye el azufre introducido en sitios catalíticos según la presente invención.

Específicamente, el método para preparar el material compuesto de azufre-carbono que incluye el azufre introducido en sitios catalíticos incluye (S1) preparar azufre introducido en sitios catalíticos mezclando azufre, un material compuesto de metal de transición, y un disolvente; (S2) añadir y mezclar un material de carbono al azufre introducido en sitios catalíticos obtenido en (S1); (S3) filtrar la mezcla obtenida en (S2); (S4) secar el polvo obtenido a partir de la filtración de la mezcla después de (S3), y (S5) componer el polvo obtenido en (S4).

En (S1), un material compuesto de metal de transición que incluye un metal de transición y nitrógeno, azufre, y un disolvente puede mezclarse para preparar azufre introducido en sitios catalíticos. Preferiblemente, el azufre introducido en sitios catalíticos puede prepararse mezclando el material compuesto de metal de transición, el azufre y el disolvente, y luego someter a molienda de bolas el resultado.

El azufre usado en (S1) es el mismo que el azufre descrito anteriormente.

El material compuesto de metal de transición es un metal-ftalocianina (MePC), y los tipos específicos del mismo son tal como se describieron anteriormente.

La ftalocianina metálica es un tipo de compuesto macrocíclico que tiene una estructura en la que se cruzan los anillos de átomo de nitrógeno-átomo de carbono, y tiene una estructura química en la que un ion metálico se coordina en el centro. Puesto que la ftalocianina metálica se usa como sitio catalítico, puede prepararse un sitio catalítico que incluye un material compuesto de metal de transición que tiene una estructura estable con cuatro átomos de nitrógeno que están unidos a un metal de transición. Con el fin de unir cuatro átomos de nitrógeno a un metal de transición, se realiza un procedimiento de múltiples etapas tal como la reacción con un material precursor que incluye un átomo de nitrógeno y necesita realizarse generalmente la progresión de una reacción adicional bajo una atmósfera de amoníaco (NH_3). Sin embargo, usando una ftalocianina metálica que tiene la estructura química tal como se describió anteriormente como el material compuesto de metal de transición en la presente invención, puede prepararse un sitio catalítico que incluye un material compuesto de metal de transición que tiene una estructura estable con cuatro átomos de nitrógeno que están unidos a un metal de transición tal como se describió anteriormente.

El disolvente usado en (S1) puede ser al menos uno de los disolventes seleccionados del grupo que consiste en agua desionizada, carbonato de dimetilo, dimetilformamida, N-metilformamida, sulfolano (1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno), 3-metilsulfolano, N-butilsulfona, dimetilsulfóxido, pirrolidinona (HEP), dimetilpiperidona (DMPD), N-metilopirrolidinona (NMP), N-metilacetamida, dimetilacetamida (DMAc), N,N-dimetilformamida (DMF), dietilacetamida (DEAc) dipropilacetamida (DPAC), etanol, propanol, butanol, hexanol, etilenglicol, tetracloroetileno, propilenglicol, tolueno, trementina, acetato de metilo, acetato de etilo, éter de petróleo, acetona, cresol, y glicerol, y preferiblemente, el material compuesto de metal de transición puede tener una alta solubilidad cuando se usa al menos uno de los disolventes seleccionados del grupo que consiste en agua desionizada, etanol, N,N-dimetilformamida, y N-metilpirrolidinona como disolvente.

En el presente documento, las cantidades del sitio catalítico y el azufre pueden controlarse adecuadamente durante el procedimiento de preparación de modo que cada contenido de los mismos satisfaga el intervalo de peso tal como describió anteriormente en el azufre introducido en sitios catalíticos preparado.

Posteriormente, en (S2), puede añadirse un material de carbono y mezclarse con el azufre introducido en sitios catalíticos obtenido en (S1).

El material de carbono usado en (S2) es el mismo que el descrito anteriormente.

El mezclado en (S2) es para aumentar el grado de mezclado del azufre introducido en sitios catalíticos y el material de carbono, y pueden usarse métodos usados habitualmente en la técnica. Preferiblemente, el azufre introducido en sitios catalíticos y el material de carbono puede mezclarse usando un procedimiento de molienda de bolas. En el presente documento, el tiempo y la velocidad de mezclado también puede ajustarse de manera selectiva dependiendo del contenido y las condiciones de las materias primas.

En el presente documento, las cantidades del azufre introducido en sitios catalíticos y el material de carbono pueden controlarse adecuadamente durante el procedimiento de preparación de modo que cada contenido de los mismos satisfaga el intervalo de peso tal como se describió anteriormente en el material compuesto de azufre-carbono preparado.

Posteriormente, en (S3), la mezcla obtenida en (S2) puede filtrarse para eliminar impurezas. Como filtración, pueden aplicarse métodos de filtración generales tales como una bomba de vacío, y después de realizar el procedimiento de

filtración, puede realizarse adicionalmente un procedimiento de lavado usando un alcohol tal como etanol según sea necesario.

Posteriormente, en (S4), puede realizarse un procedimiento de secado de polvo de la mezcla obtenida a partir de la filtración de (S3).

Por ejemplo, el secado puede realizarse durante de 10 horas a 14 horas, preferiblemente durante de 10,5 horas a 13,5 horas, y más preferiblemente durante de 11 horas a 13 horas a una temperatura de 60 °C a 100 °C, preferiblemente de 65 °C a 95 °C, y más preferiblemente de 70 °C a 90 °C.

Posteriormente, en (S5), puede componer el polvo obtenido en (S4) y, como resultado, puede prepararse finalmente el material compuesto de azufre-carbono que incluye el azufre introducido en sitios catalíticos según la presente invención.

El método de composición no está particularmente limitado en la presente invención, y pueden usarse métodos usados habitualmente en la técnica. Por ejemplo, pueden usarse métodos usados habitualmente en la técnica tal como composición en seco o composición en húmedo tal como recubrimiento por pulverización.

El aditivo conductor incluido en la capa de material activo de electrodo positivo es un material que conecta un líquido de electrolito y el material activo de electrodo positivo para desempeñar un papel de un trayecto a través del cual migran electrones desde un colector de corriente hasta el material activo de electrodo positivo, y pueden usarse sin límite materiales que tengan conductividad.

Por ejemplo, como aditivo conductor, puede usarse negro de carbono tal como Super-P, negro de Denka, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico o negro de carbono; derivados de carbono tales como nanotubos de carbono, grafeno o fullereno; fibras conductoras tales como fibra de carbono o fibras de metal; fluorocarbono, polvos de aluminio y metálicos tales como polvo de níquel; o polímeros conductores tales como polianilina, politiofeno, poliacetileno, o polipirrol o bien solos o bien como una mezcla.

El aditivo conductor puede añadirse en una cantidad del 0,01 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

El aglutinante es para mantener el material activo de electrodo positivo sobre el colector de corriente de electrodo positivo, y unir de manera orgánica los materiales activos de electrodo positivo para aumentar adicionalmente la fuerza de unión entre los mismos, y pueden usarse todos los aglutinantes conocidos en la técnica.

El ejemplo del aglutinante puede incluir un tipo seleccionado del grupo que consiste en aglutinantes a base de resina de flúor que incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) o politetrafluoroetileno (PTFE); aglutinantes a base de caucho que incluyen caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno o caucho de estireno-isopreno; aglutinantes a base de celulosa que incluyen carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa o celulosa regenerada; aglutinantes a base de polialcohol; aglutinantes a base de poliolefina que incluyen polietileno o polipropileno; aglutinantes a base de poliimida; aglutinantes a base de poliéster; y aglutinantes a base de silano, o mezclas o copolímeros de dos o más tipos de los mismos.

El aglutinante puede añadirse en una cantidad del 0,5 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Cuando el contenido de aglutinante es menor del 0,5 % en peso, las propiedades físicas del electrodo positivo disminuyen eliminando el material activo y el aditivo conductor en el electrodo positivo, y cuando el contenido es mayor del 30 % en peso, la razón del material activo y el aditivo conductor disminuye relativamente en el electrodo positivo reduciendo la capacidad de la batería.

El electrodo positivo puede prepararse usando métodos habituales conocidos en la técnica. Por ejemplo, el electrodo positivo puede prepararse preparando una suspensión mezclando un disolvente, y, según sea necesario, aditivos tales como un aglutinante, un aditivo conductor y una carga a un material activo de electrodo positivo y agitando el resultado, luego recubrir la suspensión sobre un colector de corriente fabricado de un material metálico, y comprimiendo y secando el resultado.

Específicamente, en primer lugar, el aglutinante se disuelve en un disolvente para preparar una suspensión, y luego se dispersa un aditivo conductor en la misma. Como disolvente para preparar la suspensión, se usan preferiblemente aquellos capaces de dispersar de manera uniforme el material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el aditivo conductor y de evaporarse fácilmente, y los ejemplos típicos de los mismos pueden incluir acetonitrilo, metanol, etanol, tetrahidrofurano, agua, alcohol isopropílico y similares. A continuación, el material activo de electrodo positivo, o selectivamente junto con los aditivos, puede dispersarse de manera uniforme de nuevo en el disolvente dispersado con aditivo conductor para preparar la suspensión de electrodo positivo. Las cantidades del disolvente, el material activo de electrodo positivo, o, selectivamente, los aditivos incluidos en la suspensión no tienen un significado importante en la presente solicitud, y es suficiente que la suspensión tenga una viscosidad apropiada para que se recubra fácilmente. La suspensión preparada como se describió anteriormente puede

recubrirse sobre un colector de corriente, y secarse para formar un electrodo positivo. La suspensión puede recubrirse sobre un colector de corriente hasta un grosor apropiado dependiendo de la viscosidad de la suspensión y el grosor del electrodo positivo que va a formarse.

El recubrimiento puede llevarse a cabo usando métodos conocidos habitualmente en la técnica y, por ejemplo, la suspensión de material activo de electrodo positivo puede distribuirse sobre una superficie superior de un lado del colector de corriente de electrodo positivo y dispersar uniformemente la suspensión usando una rasqueta o similar. Además de esto, el recubrimiento puede realizarse usando un método tal como recubrimiento por troquel, recubrimiento de coma o serigrafía.

El secado no está particularmente limitado, pero puede realizarse en el plazo de 1 día en un horno de vacío de 50 °C a 200 °C.

El electrodo positivo de la presente invención preparado usando las composiciones y el método descritos anteriormente se clasifica mediante un valor del factor SC representado por la siguiente fórmula matemática 1.

[Fórmula matemática 1]

$$\text{factor SC} = \alpha \times \frac{L}{P}$$

(En la fórmula matemática 1,

P es porosidad (%) de la capa de material activo de electrodo positivo en el electrodo positivo,

L es la masa de azufre por área unitaria (mg/cm²) de la capa de material activo de electrodo positivo en el electrodo positivo, y

α es 10 (constante)).

La batería secundaria de litio-azufre según la presente invención logra una alta densidad de energía mediante una unión orgánica de, así como el electrodo positivo descrito anteriormente, un electrodo negativo, un separador, un electrolito y similares, y según la presente invención, para que la batería secundaria de litio-azufre logre una alta densidad de energía, el valor del factor SC es de 0,45 o mayor y preferiblemente de 0,5 o mayor. Aunque el límite superior del valor del factor SC no está particularmente limitado en la presente invención, el valor del factor SC puede ser de 4,5 o menos cuando se considera el funcionamiento real de la batería secundaria de litio-azufre. En las baterías secundarias de litio-azufre convencionales, el rendimiento tal como la densidad de energía de la batería disminuye cuando el valor del factor SC es de 0,45 o mayor, sin embargo, en la batería secundaria de litio-azufre según la presente invención, el rendimiento de la batería se mantiene sin disminuir en el accionamiento real.

El electrodo negativo según la presente invención puede formarse con un colector de corriente de electrodo negativo, y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre una superficie o ambas superficies del mismo. Alternativamente, el electrodo negativo puede ser una placa de metal de litio.

La capa de material activo de electrodo negativo puede incluir un material activo de electrodo negativo, y selectivamente, un aditivo conductor, y un aglutinante.

Como material activo de electrodo negativo, puede usarse un material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible iones de litio, un material capaz de formar de manera reversible un compuesto que contiene litio haciéndolo reaccionar con iones de litio, metal de litio o una aleación de litio.

Los ejemplos del material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible iones de litio pueden incluir carbono cristalino, carbono amorfo o una mezcla de los mismos.

Los ejemplos del material capaz de formar de manera reversible un compuesto que contiene litio haciéndolo reaccionar con iones de litio pueden incluir óxido de estaño, nitrato de titanio o silicio.

Los ejemplos de la aleación de litio pueden incluir aleaciones de litio (Li) y metales seleccionados del grupo que consiste en sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), francio (Fr), berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), radio (Ra), aluminio (Al), y estaño (Sn).

En cuanto a las constituciones del colector de corriente, pueden usarse el aditivo conductor, el aglutinante y similares distintos del material activo de electrodo negativo y un método para preparar un electrodo negativo, los materiales, los métodos y similares usados en el electrodo positivo descrito anteriormente.

El separador según la presente invención es un separador físico que tiene una función de separar físicamente el electrodo positivo y el electrodo negativo, y no está particularmente limitado siempre que se use como separador habitual, y se prefieren particularmente aquellos que tienen una excelente capacidad de contener humedad del líquido de electrolito mientras que tienen baja resistencia para la migración de iones del líquido de electrolito.

Además, el separador permite el transporte de iones de litio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo mientras que separa o aísla el electrodo positivo y el electrodo negativo entre sí. Un separador de este tipo puede formarse con materiales porosos, es decir, del 30 % al 50 % de porosidad, y no conductores o aislantes.

Específicamente, pueden usarse películas poliméricas porosas, por ejemplo, películas poliméricas porosas preparadas con un polímero a base de poliolefina tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, o materiales textiles no tejidos fabricados con fibra de vidrio con alto punto de fusión o similares. Entre estos, se usa preferiblemente una película polimérica porosa.

Cuando se usa una película polimérica tanto como capa de amortiguamiento como separador, disminuyen la cantidad de impregnación de líquido de electrolito y las propiedades conductoras de iones, y los efectos de reducir un sobrepotencial y mejorar las propiedades de capacidad se vuelven insignificantes. Mientras tanto, cuando se usas un material textil no tejido como ambos, la resistencia mecánica no está asegurada provocando un problema de cortocircuito de batería. Sin embargo, cuando se usa un separador de tipo película y una capa de amortiguamiento de material textil no tejido polimérico juntos, la resistencia mecánica también puede asegurarse junto con un efecto de mejorar el rendimiento de la batería obtenido empleando la capa de amortiguamiento.

Preferiblemente, en la presente invención, una película polimérica de homopolímero de etileno (polietileno) usada como separador, y puede usarse un material textil no tejido de poliimida como capa de amortiguamiento. En el presente documento, la película polimérica de polietileno puede tener preferiblemente un grosor de 10 μm a 25 μm y una porosidad del 40 % al 50 %.

El líquido de electrolito según la presente invención se forma, como líquido de electrolito no acuoso que incluye una sal de litio, con una sal de litio y un disolvente. El líquido de electrolito tiene una densidad de menos de 1,5 g/cm³. Cuando el líquido de electrolito tiene una densidad de 1,5 g/cm³ o mayor, la batería secundaria de litio-azufre es difícil que logre una alta densidad de energía debido a un aumento de peso en el líquido de electrolito.

La sal de litio es un material que puede disolverse fácilmente en un disolvente orgánico no acuoso, y los ejemplos de la misma pueden incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiB(Ph)₄, LiC₄BO₈, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiSO₃CH₃, LiSO₃CF₃, LiSCN, LiC(CF₃SO₂)₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₃SO₂)₂, LiN(SO₂F)₂, cloroborano-litio, ácido carboxílico alifático inferior de litio, tetrafenilborato de litio, e imiduro de litio. En una realización de la presente invención, la sal de litio puede ser preferiblemente imiduro de litio tal como LiTFSI.

La concentración de la sal de litio puede ser de desde 0,1 M hasta 8,0 M, preferiblemente desde 0,5 M hasta 5,0 M y más preferiblemente desde 1,0 hasta 3,0 M dependiendo de diversos factores tales como una composición precisa de la mezcla de líquido de electrolito, la solubilidad de la sal, la conductividad de la sal disuelta, las condiciones de carga y descarga de una batería, la temperatura de trabajo, y otros factores conocidos en la batería secundaria de litio campo. Cuando la concentración de la sal de litio es menor que el intervalo mencionado anteriormente, la conductividad del líquido de electrolito puede disminuir provocando la disminución en el rendimiento de la batería, y cuando la concentración de la sal de litio es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, aumenta la viscosidad del líquido de electrolito conduciendo a una disminución en la movilidad de los iones de litio (Li⁺) y, por tanto, se selecciona preferiblemente una concentración adecuada en el intervalo mencionado anteriormente.

El disolvente incluye un primer disolvente y un segundo disolvente. El primer disolvente tiene el momento dipolar por volumen unitario más alto entre los constituyentes incluidos en una cantidad del 1 % en peso o mayor en el disolvente y, por consiguiente, tiene un momento dipolar alto y baja viscosidad. El uso de un disolvente con un momento dipolar alto es eficaz en la mejora de la reactividad en estado sólido del azufre, y un efecto de este tipo puede obtenerse de manera favorable cuando el propio disolvente tiene baja viscosidad. En la presente invención, el primer disolvente se clasifica mediante un factor DV² representado por la siguiente fórmula matemática 2.

[Fórmula matemática 2]

$$\text{factor } DV^2 = \gamma \times \frac{\mu}{DV}$$

(En la fórmula matemática 2,

DV es un momento dipolar por volumen unitario ($D \cdot \text{mol/l}$),

μ es la viscosidad del disolvente (cP, 25 °C), y

5 γ es 100 (constante)).

Según la presente invención, el valor del factor DV^2 es de 1,75 o menos, y preferiblemente 1,5 o menos. Aunque un límite inferior del valor del factor DV^2 no está particularmente limitado en la presente invención, el valor del factor DV^2 puede ser de 0,1 o mayor cuando se considera un funcionamiento real de la batería secundaria de litio-azufre.

10 Cuando se mezcla un disolvente que tiene un valor del factor DV^2 de 1,75 o menos tales como el primer disolvente, el rendimiento de la batería no disminuye incluso cuando se usa un electrodo positivo que tiene baja porosidad y que tiene una alta cantidad de carga de azufre, un material activo de electrodo positivo, en una batería de litio-azufre puede que pueda mantenerse la misma funcionalidad de un líquido de electrolito.

15 En la presente invención, el primer disolvente no está particularmente limitado en el tipo siempre que tenga el valor del factor DV^2 incluido en el intervalo mencionado anteriormente, pero puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en propionitrilo, dimetilacetamida, dimetilformamida, gamma-butirolactona, trietilamina y 1-yodopropano.

20 El primer disolvente puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 50 % en peso, preferiblemente en una cantidad del 5 % en peso al 40 % en peso y más preferiblemente en una cantidad del 10 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total del disolvente que forma el líquido de electrolito. Cuando el disolvente según la presente invención incluye el primer disolvente en el intervalo de % en peso descrito anteriormente, puede obtenerse un efecto de mejora del rendimiento de la batería incluso cuando se usa junto con un electrodo positivo que tiene baja porosidad y una alta cantidad de carga de azufre, un material activo de electrodo positivo.

La batería secundaria de litio-azufre de la presente invención se clasifica además mediante un factor NS que combina el factor SC y el factor DV^2 . El factor NS se representa mediante la siguiente fórmula matemática 3.

[Fórmula matemática 3]

$$30 \quad \text{factor NS} = \frac{\text{factor } DV^2}{\text{factor SC}}$$

(En la fórmula matemática 3,

el factor SC tiene el mismo valor que el definido en la fórmula matemática 1, y

35 el factor DV^2 tiene el mismo valor que el definido en la fórmula matemática 2).

En la presente invención, el valor del factor NS puede ser de 3,5 o menos, preferiblemente 3,0 o menos y más preferiblemente 2,7 o menos. Aunque el límite inferior del valor del factor NS no está particularmente limitado en la presente invención, el valor del factor NS puede ser de 0,1 o mayor cuando se considera el funcionamiento real de la batería secundaria de litio-azufre. Cuando el valor del factor NS se ajusta para que esté en el intervalo mencionado anteriormente, el efecto de mejora del rendimiento de la batería secundaria de litio-azufre puede ser más superior.

45 En la presente invención, el segundo disolvente es un disolvente a base de éter fluorado. Para controlar la viscosidad de un líquido de electrolito en la técnica anterior, se han usado disolventes tales como dimetoxietano y carbonato de dimetilo como diluyente, y cuando se usa un disolvente de este tipo como diluyente, no puede accionarse una batería que incluye un electrodo positivo de alta carga y baja porosidad como en la presente invención. Por consiguiente, en la presente invención, el segundo disolvente se añade con el primer disolvente en para accionar el electrodo positivo según la presente invención. El segundo disolvente no está particularmente limitado en el tipo siempre que sea un disolvente a base de éter fluorado generalmente usado en la técnica, pero puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1H,1H,2'H,3H-decafluorodipropil éter, difluorometil-2,2,2-trifluoroetil éter, 1,2,2,2-tetrafluoroetiltrifluorometil éter, 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropildifluorometil éter, pentafluoroetil-2,2,2-trifluoroetil éter, y 1H,1H,2'H-perfluorodipropil éter.

55 El segundo disolvente se incluye en una cantidad del 50 % en peso al 99 % en peso, preferiblemente en una cantidad del 60 % en peso al 95 % en peso y más preferiblemente en una cantidad del 70 % en peso al 90 % en peso basado en el peso total del disolvente que forma el líquido de electrolito. Cuando el disolvente según la presente invención incluye el segundo disolvente en el intervalo de % en peso descrito anteriormente, puede obtenerse un efecto de mejora del rendimiento de la batería incluso cuando se usa junto con un electrodo positivo que tiene baja porosidad y una alta cantidad de carga de azufre, un material activo de electrodo positivo, como el primer disolvente. Cuando se mezcla el primer disolvente y el segundo disolvente, el segundo disolvente puede incluirse en el líquido de electrolito en la misma cantidad o más en comparación con el primer disolvente

considerando un rendimiento de la batería que mejora el efecto. Según la presente invención, el disolvente puede incluir el primer disolvente y el segundo disolvente en una razón en peso de 1:1 a 1:9 y preferiblemente de 3:7 a 1:9 (primer disolvente:segundo disolvente).

- 5 El líquido de electrolito no acuoso para una batería de litio-azufre de la presente invención puede incluir además un compuesto a base de nitrato o nitrito como aditivo. El compuesto a base de nitrato o nitrito es eficaz en la formación de una película estable sobre el electrodo de litio y la mejora de la eficiencia de carga y descarga. Un compuesto a base de nitrato o nitrito de este tipo no está particularmente limitado en la presente invención, sin embargo, puede usarse un tipo seleccionado del grupo que consiste en compuestos de nitrato o nitrito de base inorgánica tales como
- 10 nitrato de litio (LiNO_3), nitrato de potasio (KNO_3), nitrato de cesio (CsNO_3), nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), nitrato de amonio (NH_4NO_3), nitrito de litio (LiNO_2), nitrito de potasio (KNO_2), nitrito de cesio (CsNO_2) y nitrito de amonio (NH_4NO_2); compuestos de nitrato o nitrito de base orgánica tales como nitrato de metilo, nitrato de dialquilimidazolio, nitrato de guanidina, nitrato de imidazolio, nitrato de piridinio, nitrito de etilo, nitrito de propilo, nitrito de butilo, nitrito de pentilo y nitrito de octilo; nitrocompuestos orgánicos tales como nitrometano, nitropropano, nitrobutano, nitrobenceno, dinitrobenceno, nitropiridina, dinitropiridina, nitrotolueno y dinitrotolueno, y combinaciones de los mismos, y preferiblemente, se usa nitrato de litio.
- 15

Además, el líquido de electrolito puede incluir además otros aditivos con el propósito de mejorar las propiedades de carga y descarga, retardancia de la llama y similares. Los ejemplos del aditivo pueden incluir piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida del ácido hexafosfórico, derivados de nitrobenceno, azufre, tintes de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio, carbonato de fluoroetileno (FEC), propenosultona (PRS), carbonato de vinileno (VC) y similares.

20

- 25 La batería secundaria de litio-azufre según la presente invención se clasifica mediante un valor del factor ED representado por la siguiente fórmula matemática 4.

[Fórmula matemática 4]

$$\text{factor ED} = V \times \text{factor SC} \times \frac{C}{D}$$

- 30 (En la fórmula matemática 4,

V es la tensión nominal de descarga (V) para Li/Li^+ ,

el factor SC tiene el mismo valor que el definido en la fórmula matemática 1,

- 35 C es la capacidad de descarga (mAh/g) cuando se descarga a una tasa de 0,1 C, y

D es la densidad (g/cm^3) del líquido de electrolito).

- 40 El factor ED puede lograr una alta densidad de energía en una batería secundaria de litio-azufre real ya que el valor es mayor. Según la presente invención, el valor del factor ED puede ser de 950 o mayor, preferiblemente de 1100 o mayor y más preferiblemente 1150 o mayor. Aunque un límite superior del valor del factor ED no está particularmente limitado en la presente invención, el valor del factor ED puede ser de 10000 o menos cuando se considera el funcionamiento real de la batería secundaria de litio-azufre. El intervalo del valor del factor ED significa
- 45 que la batería secundaria de litio-azufre según la presente invención es capaz de obtener una densidad de energía más mejorada en comparación con las baterías secundarias de litio-azufre convencionales.

La batería secundaria de litio-azufre de la presente invención puede fabricarse disponiendo un separador entre un electrodo positivo y un electrodo negativo para formar un conjunto de electrodos, colocando el conjunto de

50 electrodos en una carcasa cilíndrica de batería o una carcasa angular de batería, y luego inyectando un electrolito en la misma. Alternativamente, la batería secundaria de litio-azufre de la presente invención también puede fabricarse laminando el conjunto de electrodos, impregnando el conjunto de electrodos en un electrolito, y colocando el resultado obtenido en una carcasa de batería y sellando el resultado.

- 55 La batería secundaria de litio-azufre puede usarse como celda unitaria en un módulo de batería.

El módulo de batería puede usarse como suministro de potencia de dispositivos de tamaño mediano a grande que requieren estabilidad a alta temperatura, propiedades de ciclo largo y propiedades de alta capacidad.

- 60 Los ejemplos del dispositivo de tamaño mediano a grande pueden incluir herramientas eléctricas que se hacen funcionar al recibir potencia eléctrica por un motor de batería; vehículos eléctricos incluyendo vehículos eléctricos (VE), vehículos híbridos eléctricos (VHE), vehículos híbridos eléctricos enchufables (VHEE) y similares; vehículos

eléctricos de dos ruedas incluyendo bicicletas eléctricas (E-bike) y escúteres eléctricos (E-scooter); carritos de golf eléctricos; sistemas para almacenamiento de potencia y similares, pero no se limitan a los mismos.

Modo para la invención

A continuación en el presente documento, se proporcionarán ejemplos preferidos para aclarar la presente invención, sin embargo, el alcance de la protección se define en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo y ejemplo comparativo

[Ejemplo 1]

Después de mezclar etanol (200 ml), azufre (S_8) (38 g) y ftalocianina de hierro (FePc, producto de Sigma Aldrich) (150 mg), un sitio catalítico, se sometió a molienda de bolas el resultado durante 3 horas para preparar azufre que tenía ftalocianina de hierro (FePc) introducido como sitio catalítico (FePc-S).

Posteriormente, al azufre introducido en sitios catalíticos (FePc-S) preparado anteriormente, se le añadió un nanotubo de carbono (producto de CNano Technology) (13,5 g), y se sometió a molienda de bolas el resultado durante 3 horas para obtener una mezcla.

Luego, se filtró la mezcla preparada anteriormente usando una bomba de vacío y luego se lavó con etanol (1000 ml), y se secó el polvo de la capa superior de la mezcla obtenida a partir de la filtración y el lavado durante 12 horas a 80 °C para preparar una mezcla de azufre-carbono.

Posteriormente, se dejó reposar la mezcla de azufre-carbono preparada anteriormente en un horno a 155 °C durante 30 minutos para que se compusiera, y como resultado, se preparó un material compuesto de azufre-carbono (razón en peso de S/C de 70:30).

Se mezclaron el material compuesto de azufre-carbono preparado anteriormente, un aditivo conductor y un aglutinante para preparar una suspensión para formar una capa de material activo de electrodo positivo. En el presente documento, se usó fibra de carbono obtenida por vapor como aditivo conductor, y se usó caucho de estireno-butadieno/carboximetilcelulosa (SBR/CMC 7:3) como aglutinante. Se empleó la razón de mezclado en el presente documento de modo que el material compuesto de azufre-carbono:el aditivo conductor:el aglutinante estaban 90:5:5 en una razón en peso.

Se recubrió la suspensión preparada como anteriormente sobre un colector de corriente de lámina de aluminio que tenía un grosor de 20 μm , y luego se secó para preparar un electrodo positivo (densidad de energía de electrodo positivo: 4,3 mAh/cm²). En el electrodo positivo preparado, la porosidad de la capa de material activo de electrodo positivo calculada basándose en las mediciones de peso de electrodo y grosor de electrodo (usando un dispositivo TESA- μ HTE de TESA) fue del 60 %, y la masa de azufre por área unitaria de la capa de material activo de electrodo positivo fue de 3,0 mg/cm². El valor del factor SC calculado basándose en las mismas fue de 0,5.

Se colocaron uno orientado hacia el otro el electrodo positivo preparado usando el método descrito anteriormente y un electrodo negativo, y se interpuso entre los mismos un separador para preparar un conjunto de electrodos. En el presente documento, se usó una lámina de litio que tenía un grosor de 60 μm como electrodo negativo, y polietileno que tenía un grosor de 20 μm y una porosidad del 45 % como separador.

Posteriormente, se colocó en el interior de la carcasa un conjunto de electrodos, y se inyectó un líquido de electrolito en la misma para fabricar una batería secundaria de litio-azufre. En el presente documento, se preparó el líquido de electrolito disolviendo bis(trifluorometilsulfonil)imiduro de litio (LiTFSI) que tenía una concentración 3 M en un disolvente orgánico, y como disolvente orgánico en el presente documento, se usó un disolvente obtenido mezclando propionitrilo (primer disolvente) y 1H,1H,2'H,3H-decafluorodipropil éter (segundo disolvente) en una razón en peso de 3:7. El momento dipolar por volumen unitario fue de 97,1 D·mol/l en el primer disolvente, y la viscosidad del disolvente medida usando un viscosímetro LVDV2T-CP de BROOKFIELD AMETEK, Inc. fue de 0,38 cP (25 °C). El valor del factor DV² calculado basándose en los mismos fue de 0,39. Se cargó y descargó la batería fabricada a 25 °C.

[Ejemplo comparativo 1]

Se mezclaron de manera uniforme azufre común no tratado (S_8) y un nanotubo de carbono en una razón en peso de 70:30 para preparar una mezcla de azufre-carbono, y se dejó reposar el resultado en un horno a 155 °C durante 30 minutos para preparar un material compuesto de azufre-carbono.

Se mezclaron el material compuesto de azufre-carbono preparado anteriormente, un aditivo conductor y un aglutinante para preparar una suspensión para formar una capa de material activo de electrodo positivo. En el presente documento, se usó fibra de carbono obtenida por vapor como aditivo conductor, y se usó caucho de

estireno-butadieno/carboximetilcelulosa (SBR/CMC 7:3) como aglutinante. Se empleó la razón de mezclado en el presente documento de modo que el material compuesto de azufre-carbono:el aditivo conductor:el aglutinante estaban 90:5:5 en una razón en peso.

Se recubrió la suspensión preparada como anteriormente sobre un colector de corriente de lámina de aluminio que tenía un grosor de 20 μm , y luego se secó para preparar un electrodo positivo (densidad de energía de electrodo positivo: 4,3 mAh/cm²). En el electrodo positivo preparado, la porosidad de la capa de material activo de electrodo positivo calculada basándose en las mediciones de peso de electrodo y grosor de electrodo (usando un dispositivo TESA- μ HTE de TESA) fue del 60 %, y la masa de azufre por área unitaria de la capa de material activo de electrodo positivo fue de 3,0 mg/cm². El valor del factor SC calculado basándose en las mismas fue de 0,5.

Se colocaron uno orientado hacia el otro el electrodo positivo preparado usando el método descrito anteriormente y un electrodo negativo, y se interpuso entre los mismos un separador para preparar un conjunto de electrodos. En el presente documento, se usó una lámina de litio hoja que tenía un grosor de 60 μm como electrodo negativo, y se usó polietileno que tenía un grosor de 20 μm y una porosidad del 45 % como separador.

Posteriormente, se colocó en el interior de la carcasa el conjunto de electrodos, y se inyectó un líquido de electrolito en la misma para fabricar una batería secundaria de litio-azufre. En el presente documento, se preparó el líquido de electrolito disolviendo bis(trifluorometilsulfonil)imiduro de litio (LiTFSI) que tenía una concentración de 3 M en un disolvente orgánico, y como disolvente orgánico en el presente documento, se usó un disolvente obtenido mezclando propionitrilo (primer disolvente) y 1H,1H,2H,3H-decafluorodipropil éter (segundo disolvente) en una razón en peso de 3:7. El momento dipolar por volumen unitario fue de 97,1 D·mol/l en el primer disolvente, y la viscosidad del disolvente medida usando un viscosímetro LVDV2T-CP de BROOKFIELD AMETEK, Inc. fue de 0,38 cP (25 °C). El valor del factor DV² calculado basándose en los mismos fue de 0,39. Se cargó y descargó la batería fabricada a 25 °C.

[Ejemplo comparativo 2]

Después de dispersar ftalocianina de hierro (FePc, producto de Sigma Aldrich) (60 mg), un sitio catalítico, en N,N-dimetilformamida (DMF) (500 ml), un disolvente, se sometió a un baño de sonicación el resultado durante 10 minutos para preparar un líquido en dispersión de ftalocianina de hierro (FePc).

Posteriormente, al líquido en dispersión de ftalocianina de hierro (FePc), se le añadió un nanotubo de carbono (producto de CNano Technology) (940 mg), y se sometió a un baño de sonicación el resultado durante 10 minutos y se agitó a una velocidad de 500 rpm durante 4 horas a temperatura ambiente para obtener una disolución de mezcla.

Luego, se filtró la disolución de mezcla preparada anteriormente usando una bomba de vacío y se lavó con etanol (1000 ml), y se secó el polvo de la capa superior de la disolución de mezcla obtenido a partir de la filtración y el lavado durante 12 horas a 80 °C para preparar un nanotubo de carbono (FePc-CNT) que tenía ftalocianina de hierro (FePc) introducida como sitio catalítico.

Se preparó una mezcla de azufre-carbono mezclando de manera uniforme azufre (S₈) y el nanotubo de carbono introducido en el sitio catalítico (FePc-CNT) preparado anteriormente en una razón en peso de 70:30, y se dejó reposar la mezcla de azufre-carbono en un horno a 155 °C durante 30 minutos para preparar un material compuesto de azufre-carbono.

Se mezclaron el material compuesto de azufre-carbono preparado anteriormente, un aditivo conductor y un aglutinante para preparar una suspensión para formar una capa de material activo de electrodo positivo. En el presente documento, se usó la fibra de carbono obtenida por vapor como aditivo conductor, y se usó caucho de estireno-butadieno/carboximetilcelulosa (SBR/CMC 7:3) como aglutinante. Se empleó la razón de mezclado en el presente documento de modo que el material compuesto de azufre-carbono:el aditivo conductor:el aglutinante estaban 90:5:5 en una razón en peso.

Se recubrió la suspensión preparada como anteriormente sobre un colector de corriente de lámina de aluminio que tenía un grosor de 20 μm , y luego se secó para preparar un electrodo positivo (densidad de energía de electrodo positivo: 4,3 mAh/cm²). En el electrodo positivo preparado, la porosidad de la capa de material activo de electrodo positivo calculada basándose en las mediciones de peso de electrodo y grosor de electrodo (usando un dispositivo TESA- μ HTE de TESA) fue del 60 %, y la masa de azufre por área unitaria de la capa de material activo de electrodo positivo fue de 3,0 mg/cm². El valor del factor SC calculado basándose en las mismas fue de 0,5.

Se colocaron uno orientado hacia el otro el electrodo positivo preparado usando el método descrito anteriormente y un electrodo negativo, y se interpuso entre los mismos un separador para preparar un conjunto de electrodos. En el presente documento, se usó una lámina de litio que tenía un grosor de 60 μm como electrodo negativo, y se usó polietileno que tenía un grosor de 20 μm y una porosidad del 45 % como separador.

Posteriormente, se colocó en el interior de la carcasa el conjunto de electrodos, y se inyectó en la misma un líquido de electrolito para fabricar una batería secundaria de litio-azufre. En el presente documento, se preparó el líquido de electrolito disolviendo bis(trifluorometilsulfonil)imiduro de litio (LiTFSI) que tenía una concentración de 3 M en un disolvente orgánico, y como disolvente orgánico en el presente documento, se usó un disolvente obtenido mezclando propionitrilo (primer disolvente) y 1H,1H,2'H,3H-decafluorodipropil éter (segundo disolvente) en una razón en peso de 3:7. El momento dipolar por volumen unitario fue de 97,1 D·mol/l en el primer disolvente, y la viscosidad del disolvente medida usando un viscosímetro LVDV2T-CP de BROOKFIELD AMETEK, Inc. fue de 0,38 cP (25 °C). El valor del factor DV² calculado basándose en los mismos fue de 0,39. Se cargó y descargó la batería fabricada a 25 °C.

[Ejemplo comparativo 3]

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó un líquido de electrolito que incluía una segunda composición de líquido de electrolito. Se preparó el líquido de electrolito que incluía una segunda composición de líquido de electrolito disolviendo bis(trifluorometilsulfonil)imiduro de litio (LiTFSI) que tenía una concentración de 1 M y el 1 % en peso de nitrato de litio en un disolvente orgánico, y como disolvente orgánico en el presente documento, se usó un disolvente obtenido mezclando 1,3-dioxolano (primer disolvente) y dimetoxietano (segundo disolvente) en una razón en peso de 5:5. En el primer disolvente, el momento dipolar por volumen unitario fue de 97,1 D · mol/l, y la viscosidad del disolvente medida usando un viscosímetro LVDV2T-CP fabricado por BROOKFIELD AMETEK Inc. fue de 0,38 cP (25 °C). El valor del factor DV² calculado basándose en los mismos fue de 1,77. Se cargó y descargó la batería fabricada a 25 °C.

Las condiciones del ejemplo y los ejemplos comparativos se resumen y muestran en la siguiente tabla 1.

[Tabla 1]

	Composición de líquido de electrolito	Factor SC	Factor DV ²	Factor NS	Factor ED (0,1 C)
Ejemplo 1	Primera composición de líquido de electrolito ¹⁾	0,5	0,39	0,78	1258
Ejemplo comparativo 1		0,5	0,39	0,78	1218
Ejemplo comparativo 2		0,5	0,39	0,78	1254
Ejemplo comparativo 3	Segunda composición de líquido de electrolito ²⁾	0,42	1,77	4,21	914
1) Primera composición de líquido de electrolito=disolvente propionitrilo:1H,1H,2'H,3H-decafluorodipropil éter (3:7, p/p), LiTFSI 3,0 M					
2) Segunda composición de líquido de electrolito= disolvente 1,3-dioxolano (DOL):dimetil éter (DME) (5:5, v/v), LiTFSI 1,0 M, LiNO ₃ al 1 % en peso					

Ejemplo experimental 1. Evaluación del rendimiento de una batería secundaria de litio-azufre

Se evaluó el rendimiento de cada una de las baterías secundarias de litio-azufre fabricadas en el ejemplo y los ejemplos comparativos usando un dispositivo de medición de carga y descarga (LAND CT-2001A, Wuhan, China).

Para cada una de las baterías secundarias de litio-azufre, se realizaron mediciones a lo largo de 3 veces a 25 °C en condiciones de 2,5 ciclos de carga a 0,1 C (0,55 mA · cm⁻²)/descarga a 0,1 C (0,55 mA · cm⁻²), luego 3 ciclos de carga a 0,2 C (1,1 mA · cm⁻²)/descarga a 0,2 C (1,1 mA · cm⁻²), y luego carga a 0,3 C (1,65 mA · cm⁻²)/descarga a 0,5 C (2,65 mA · cm⁻²). Los resultados obtenidos en el presente documento se muestran en la tabla 2 y la figura 2.

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Tensión de descarga (V) 25 °C	1,91	1,85	1,90	2,13
ΔV _n (%)	3,3	-	2,7	-
Cantidad de soporte de sitio catalítico (%) en peso)	0,3	-	1	0,3

Tal como se muestra en la figura 2, se identificó que la batería secundaria de litio-azufre que incluye el electrodo positivo según la presente invención tenía una capacidad de descarga y propiedades de sobretensión excelentes en comparación con el ejemplo comparativo 1.

5 Cuando se hace referencia a la figura 2, se identificó que, cuando se evaluó el rendimiento de cada una de las baterías secundarias de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 a 25 °C, la batería secundaria de litio-azufre del ejemplo 1 tenía una sobretensión significativamente mejorada en la descarga inicial en comparación con la batería secundaria de litio-azufre del ejemplo comparativo 1, y también se mejoró la capacidad de descarga. Particularmente, se identificó que un sobrepotencial que se produjo cerca de 100 mAh/g se mejoró significativamente en comparación con la batería secundaria de litio-azufre del ejemplo comparativo 1.

10 Además, cuando se hace referencia a la tabla 2, se identificó que el ejemplo 1 que tenía el sitio catalítico presente en el interior del azufre presentaba un alto efecto de mejora de sobrepotencial con una cantidad más pequeña del sitio catalítico en comparación con el ejemplo comparativo 2 que tenía el sitio catalítico presente sobre la superficie del carbono.

15 A partir de tales resultados, se observó que, mediante la batería secundaria de litio-azufre de la presente invención que incluye un material compuesto de azufre-carbono que incluye un azufre introducido en sitios catalíticos en un electrodo positivo, y mediante el electrodo positivo y el líquido de electrolito que satisface condiciones específicas, el efecto de mejora de sobretensión fue significativamente superior, y se ha podido obtener de manera estable una densidad de energía mayor que no se había podido obtener en las baterías secundarias de litio-azufre convencionales.

20 **Números de referencia**

25 10: Azufre

20: Sitio catalítico

REIVINDICACIONES

1. Batería secundaria de litio-azufre que comprende:

un electrodo positivo;

un electrodo negativo;

un separador; y

un líquido de electrolito,

en la que el electrodo positivo incluye azufre introducido en sitios catalíticos; y

el electrodo positivo tiene un valor del factor SC representado por la siguiente fórmula matemática 1 de 0,45 o mayor:

[Fórmula matemática 1]

$$\text{factor SC} = \alpha \times \frac{L}{P}$$

en la fórmula matemática 1,

P es porosidad (%) de una capa de material activo de electrodo positivo en el electrodo positivo;

L es la masa de azufre por área unitaria (mg/cm²) de la capa de material activo de electrodo positivo en el electrodo positivo; y

α es 10;

en la que el líquido de electrolito comprende un disolvente y una sal de litio; y

el disolvente comprende un primer disolvente que tiene un valor del factor DV² representado por la siguiente fórmula matemática 2 de 1,75 o menos y un segundo disolvente que es un disolvente a base de éter fluorado:

[Fórmula matemática 2]

$$\text{factor DV}^2 = \gamma \times \frac{\mu}{DV}$$

en la fórmula matemática 2,

DV es el momento dipolar por volumen unitario (D·mol/l);

μ es la viscosidad del disolvente (cP, 25 °C); y

γ es 100;

en la que el segundo disolvente está presente en el disolvente en una cantidad del 50 % en peso al 99 % en peso basado en el peso total del disolvente;

en la que la porosidad de la capa de material activo de electrodo positivo se calcula basándose en las mediciones del peso de electrodo y el grosor de electrodo usando un dispositivo TESA- μ HTE;

en la que la viscosidad del disolvente se mide usando un viscosímetro LVDV2T-CP.

2. Batería de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que el sitio catalítico comprende un material compuesto de metal de transición.

3. Batería de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que el sitio catalítico comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ftalocianina de hierro, ftalocianina de níquel, ftalocianina de manganeso, ftalocianina de cobre, ftalocianina de cobalto, y ftalocianina de zinc.

4. Batería de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que el sitio catalítico está presente en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total del azufre introducido en sitios catalíticos.
- 5 5. Batería de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que el sitio catalítico está presente en una cantidad del 0,05 % en peso al 2,5 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.
- 10 6. Batería de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que el electrodo positivo comprende un material compuesto de azufre-carbono que comprende un material de carbono y el azufre introducido en sitios catalíticos en al menos una parte del interior y la superficie del material de carbono.
7. Batería secundaria de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que el primer disolvente tiene un valor del factor DV² de 1,5 o menos.
- 15 8. Batería secundaria de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que la batería secundaria de litio-azufre tiene un valor del factor NS representado por la siguiente fórmula matemática 3 de 3,5 o menos:

[Fórmula matemática 3]

$$factor\ NS = \frac{factor\ DV^2}{factor\ SC}$$

- 20 en la fórmula matemática 3,
- el factor SC tiene el mismo valor que el definido en la fórmula matemática 1; y
- 25 el factor DV² tiene el mismo valor que el definido en la fórmula matemática 2.
9. Batería secundaria de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que el primer disolvente comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en propionitrilo, dimetilacetamida, dimetilformamida, gamma-butirolactona, trietilamina, y 1-yodopropano.
- 30 10. Batería secundaria de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que el segundo disolvente comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1H,1H,2'H,3H-decafluorodipropil éter, difluorometil-2,2,2-trifluoroetil éter, 1,2,2,2-tetrafluoroetiltrifluorometil éter, 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropildifluorometil éter, pentafluoroetil-2,2,2-trifluoroetil éter, y 1H,1H,2'H-perfluorodipropil éter.
- 35 11. Batería secundaria de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que el primer disolvente está presente en el disolvente en una cantidad del 1 % en peso al 50 % en peso basado en el peso total del disolvente.
- 40 12. Batería secundaria de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que el primer disolvente y el segundo disolvente están presentes en el disolvente en una razón en peso de 3:7 a 1:9.

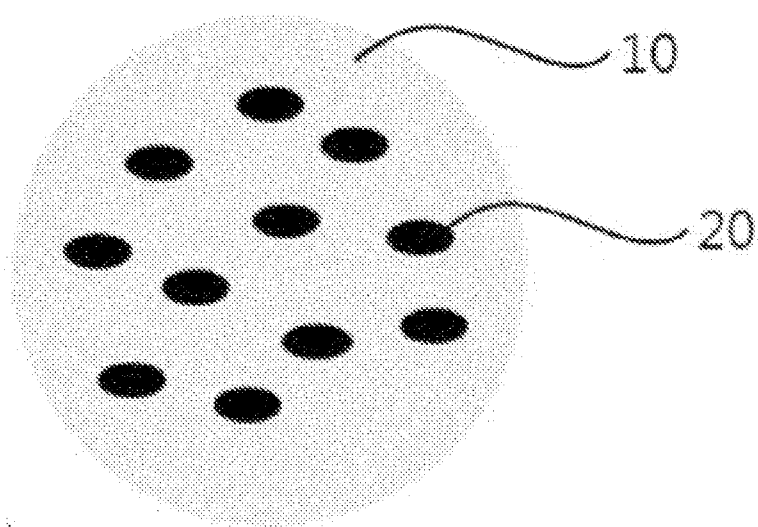


FIG. 1

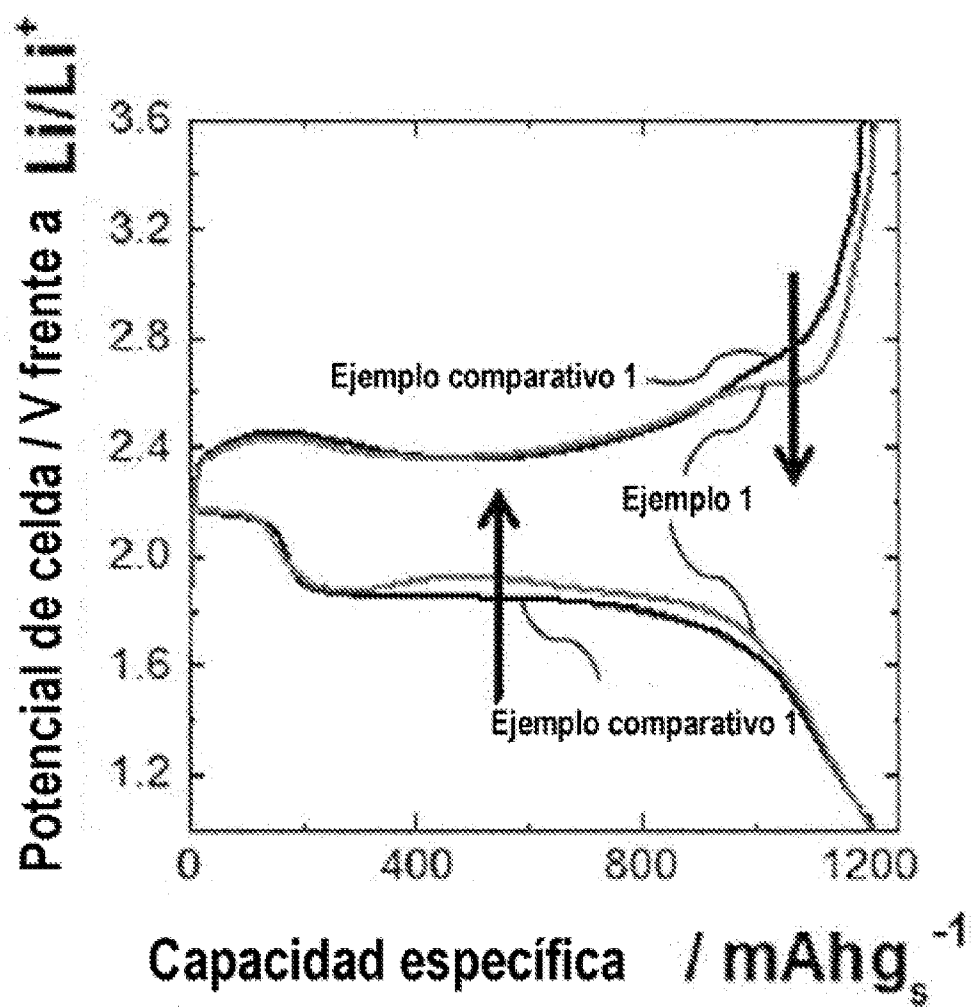


FIG. 2