

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 002 242**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 50/403 (2011.01)

H01M 50/414 (2011.01)

H01M 50/451 (2011.01)

H01M 50/457 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2018** **PCT/KR2018/012571**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2019** **WO19083257**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2018** **E 18869676 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024** **EP 3675228**

54 Título: **Separador para batería de litio-azufre, método de fabricación de tal separador, y batería de litio-azufre que comprende tal separador**

30 Prioridad:

25.10.2017 KR 20170138965

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIM, SUNJIN;
SHIN, DONGSEOK y
YANG, DOO KYUNG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 3 002 242 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

Separador para batería de litio-azufre, método de fabricación de tal separador, y batería de litio-azufre que comprende tal separador

La presente invención se refiere a un separador para baterías de litio-azufre, a un método de fabricación de tal separador, y a una batería de litio-azufre que incluye tal separador, véanse las reivindicaciones 1, 5 y 7.

Antecedentes de la técnica

En los últimos años, la tendencia hacia diseños ligeros y pequeños de productos electrónicos, dispositivos electrónicos, dispositivos de comunicación, y similares, ha avanzado rápidamente, y también hay una demanda creciente de mejora del rendimiento de las baterías secundarias usadas como fuentes de alimentación para coches eléctricos ya que ha surgido una gran necesidad de estos productos debido a los problemas medioambientales. Entre estas, las baterías secundarias de litio han entrado en el foco de atención como baterías de alto rendimiento porque tienen una alta densidad de energía y un alto potencial estándar de electrodo.

En particular, una batería de litio-azufre (Li-S) es una batería secundaria en la que se usa un material a base de azufre que tiene un enlace azufre-azufre (enlace S-S) como material activo de electrodo positivo y se usa un metal de litio como material activo de electrodo negativo. El azufre, que es un material principal del material activo de electrodo positivo, tiene ventajas porque es muy rico en recursos, no muestra toxicidad, y tiene un bajo peso por átomo. Además, debido a que la batería de litio-azufre tiene una capacidad de descarga teórica de 1.675 mAh/g de azufre y una densidad de energía teórica de 2.600 Wh/kg, cuyos valores son significativamente mayores que las densidades de energía teóricas (una batería de Ni-MH: 450 Wh/kg, una batería de Li-FeS: 480 Wh/kg, una batería de Li-MnO₂: 1.000 Wh/kg, y una batería de Na-S: 800 Wh/kg) de otros sistemas de baterías que están estudiándose actualmente, la batería de litio-azufre es una de las baterías más prometedoras que están desarrollándose actualmente.

Durante la respuesta de descarga de la batería de litio-azufre, se produce una reacción de oxidación del litio en un electrodo negativo, y se produce una reacción de reducción del azufre en un electrodo positivo. Antes de la descarga, el azufre tiene una estructura de S₈ cíclica. En este caso, la energía eléctrica se genera usando una reacción de oxidación-reducción en la que el número de oxidación del S se reduce a medida que se escinde un enlace S-S durante la reacción de reducción (descarga), y el número de oxidación del S aumenta a medida que se vuelve a formar el enlace S-S durante la reacción de oxidación (carga). Durante esta reacción, el azufre se convierte en polisulfuros de litio (Li₂S_x donde x = 8, 6, 4, 2) que tienen una estructura lineal por medio de la reacción de reducción en el S₈ cíclico. Finalmente, el sulfuro de litio (Li₂S) se genera mediante la reducción completa de tales polisulfuros de litio. En procedimientos en los que el azufre se reduce a los respectivos polisulfuros de litio, un comportamiento de descarga de la batería de litio-azufre se caracteriza por mostrar una tensión de descarga de una manera gradual a diferencia de las baterías de iones de litio.

En los polisulfuros de litio tales como Li₂S₈, Li₂S₆, Li₂S₄, Li₂S₂, y similares, los polisulfuros de litio (Li₂S_x en la que, típicamente, x > 4) que tienen un alto número de oxidación de azufre son, en particular, fácilmente solubles en una disolución de electrolito hidrófilo. Los polisulfuros de litio solubles en la disolución de electrolito se dispersan alejándose del electrodo positivo en el que se forman los polisulfuros de litio debido a una diferencia en la concentración. Los polisulfuros de litio eluidos del electrodo positivo de esta manera se pierden de una zona de reacción del electrodo positivo, imposibilitando de este modo la reducción gradual a sulfuro de litio (Li₂S). Es decir, debido a que los polisulfuros de litio, que escapan del electrodo positivo y el electrodo negativo y permanecen en una fase disuelta, no pueden participar en una respuesta de carga/descarga de las baterías, puede producirse una disminución en la cantidad de un material de azufre que participa en una reacción electroquímica en el electrodo positivo, lo que da como resultado principalmente una capacidad de carga disminuida y una energía reducida para las baterías de litio-azufre.

Debido a que generalmente se usa un material tal como polietileno (PE) o polipropileno (PP) para un separador en la batería de litio-azufre, una superficie del separador es hidrófoba debido a la naturaleza del material. Para mejorar el rendimiento de la batería de litio-azufre a través de una interacción con un electrolito soluble en agua, se ha analizado en la técnica relacionada un método de introducción de un material soluble en agua en un separador.

Para introducir el material soluble en agua en el separador hidrófobo, se han usado en la técnica un método de recubrimiento de un material soluble en agua después de aumentar la viscosidad del material soluble en agua, un método de uso de un disolvente orgánico en lugar de los disolventes existentes, y similares. Sin embargo, cuando se usan tales métodos, tienen problemas en cuanto a que el material no se disuelve logrando la viscosidad deseada, o una disolución de recubrimiento penetra en los poros del separador debido al disolvente orgánico, obstruyendo los poros después del secado.

El documento KR20170090294 A describe un separador para una batería de litio-azufre según el preámbulo de la reivindicación 1.

Por consiguiente, existe una demanda en la técnica relacionada de un método mejorado para introducir un material soluble en agua en un separador. Además, existe una demanda de un separador en el que se introduce el material soluble en agua por medio de un método de este tipo.

Divulgación

Problema técnico

Para resolver los problemas anteriores, un objeto de la presente invención es proporcionar un separador para baterías de litio-azufre capaz de mejorar el rendimiento de las baterías de litio-azufre mediante la introducción de una capa de recubrimiento de polidopamina entre un separador y una capa de recubrimiento soluble en agua y haciendo uso de una capa de recubrimiento soluble en agua que incluye un polímero soluble en agua sustituido con litio para mejorar una interacción entre una disolución de electrolito y el separador.

Solución técnica

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un separador para baterías de litio-azufre tal como se define en la reivindicación 1, que incluye:

un sustrato separador;

una primera capa de recubrimiento formada sobre al menos una superficie del sustrato separador; y

una segunda capa de recubrimiento formada sobre el primer recubrimiento, en el que

la primera capa de recubrimiento incluye una polidopamina, y la segunda capa de recubrimiento incluye un polímero soluble en agua sustituido con litio.

Según la presente invención, el polímero soluble en agua se forma mediante la polimerización de un monómero que contiene uno o más grupos carboxilo, y contiene los grupos carboxilo.

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el polímero soluble en agua es un poli(ácido acrílico).

Según la presente invención, al menos el 50 % de hidrógeno presente en los grupos carboxílicos del polímero soluble en agua está sustituido con litio.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de un separador para baterías de litio-azufre tal como se define en la reivindicación 5, que incluye:

(1) mezclar dopamina y un disolvente para preparar una primera composición;

(2) recubrir un sustrato separador con la primera composición para formar una primera capa de recubrimiento;

(3) mezclar un polímero soluble en agua y un precursor de litio para preparar una segunda composición; y

(4) recubrir la primera capa de recubrimiento con la segunda composición para formar una segunda capa de recubrimiento,

en el que, en la etapa (1), la dopamina en el disolvente se autopolimeriza para formar una polidopamina.

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el precursor de litio en la etapa (3) se añade y se mezcla a del 50 al 200 % en mol basándose en los grupos carboxilo del polímero soluble en agua.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una batería de litio-azufre tal como se define en la reivindicación 7, que incluye el separador mencionado anteriormente, un electrodo positivo, un electrodo negativo, y una disolución de electrolito, en la que el separador se interpone entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

Efectos ventajosos

El separador para baterías de litio-azufre según la presente invención puede aplicarse a baterías de litio-azufre y, por tanto, tiene la ventaja de que puede mejorarse una interacción entre una disolución de electrolito y el separador para evitar una disminución en la capacidad de carga y una caída en la energía para las baterías de litio-azufre durante ciclos repetidos de carga/descarga.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en sección transversal de un separador para baterías de litio-azufre según una realización a modo de ejemplo de la presente invención.

La figura 2 es una vista en sección transversal de una batería de litio-azufre según una realización a modo de ejemplo de la presente invención.

La figura 3 es un gráfico que ilustra las capacidades específicas iniciales de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 de la presente invención.

La figura 4 es un gráfico que ilustra las capacidades específicas iniciales de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3 de la presente invención.

La figura 5 es un gráfico que ilustra las características de vida útil de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 de la presente invención.

La figura 6 es un gráfico que ilustra las características de vida útil de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 de la presente invención.

La figura 7 es un gráfico que ilustra las características de vida útil de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1 de la presente invención.

La figura 8 es un gráfico que ilustra las características de vida útil de las baterías de litio-azufre fabricadas en los ejemplos 1 y 3 a 6 y los ejemplos comparativos 1 y 2 de la presente invención.

La figura 9 es un gráfico que ilustra las características de vida útil de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 7 de la presente invención.

Mejor modo

Las realizaciones a modo de ejemplo proporcionadas según la presente invención pueden realizarse todas ellas por medio de la siguiente descripción. Por tanto, debe entenderse que la siguiente descripción se proporciona sólo con el propósito de ilustrar las realizaciones preferidas de la presente invención, pero no pretende ser limitativa de la presente invención.

Separador para baterías de litio-azufre

La presente invención proporciona un separador para baterías de litio-azufre, que incluye un sustrato separador, una primera capa de recubrimiento formada sobre al menos una superficie del sustrato separador, y una segunda capa de recubrimiento formada sobre la primera capa de recubrimiento. La al menos una superficie del sustrato separador se refiere a una superficie orientada hacia un electrodo positivo o un electrodo negativo, o a ambas superficies que incluyen la una superficie y una superficie opuesta a la una superficie. La figura 1 es una vista en sección transversal de un separador para baterías de litio-azufre según una realización a modo de ejemplo de la presente invención en el que una primera capa de recubrimiento y una segunda capa de recubrimiento se forman sobre una superficie de un sustrato separador.

El sustrato separador no está particularmente limitado siempre que tenga la capacidad de penetrar en electrolitos e iones y se use típicamente en la técnica relacionada. Sin embargo, como material poroso, no conductor o aislante, puede preferirse el sustrato separador, que tiene baja resistencia a la migración de iones en una disolución de electrolito y también tiene una excelente capacidad para mantener la humedad en la disolución de electrolito. Particularmente, una película polimérica porosa fabricada de un polímero a base de poliolefina puede usarse sola o como un apilamiento de la misma. Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, puede preferirse polietileno o polipropileno como polímero a base de poliolefina.

La primera capa de recubrimiento se forma sobre al menos una superficie del sustrato separador, e incluye una polidopamina.

La dopamina en forma de monómero de la polidopamina se conoce bien como neurotransmisor, y como molécula que imita a una molécula de 3,4-dihidroxifenilalanina (L-DOPA) encontrada en los mejillones que viven en el mar. En particular, debido a que las polidopaminas producidas por autopolimerizaciones inducidas por oxidantes y polimerizaciones electroquímicas de dopamina tienen grupos funcionales catecol e imina covalentes, las polidopaminas pueden formar enlaces muy fuertes sobre superficies sólidas tales como electrodos o separadores de baterías, así como productos orgánicos tales como un biomaterial, un polímero sintético, y similares, haciendo posible de este modo realizar reformación superficial y modificación superficial y formar multicapas autoensambladas, películas delgadas de nanocompuestos, y similares. El grupo funcional catecol de la dopamina se

oxida fácilmente en presencia de oxígeno, y se autopolimeriza para formar películas delgadas de polidopamina que tienen grosores variables.

La dopamina, que es una sustancia orgánica respetuosa con el medio ambiente y fácilmente disponible, se autopolimeriza en una disolución tampón de aproximadamente pH 8,5, y una polidopamina formada a través de este procedimiento es muy altamente reactiva, de modo que pueden formarse fácilmente nuevos enlaces sobre las superficies de la polidopamina. Además, debido a que la polidopamina puede autopolimerizarse a temperatura ambiente, la polidopamina tiene la ventaja de que el recubrimiento puede ser posible sin ningún reactivo o equipo adicional, dando como resultado costes de fabricación reducidos y una excelente eficiencia de procedimiento.

La polidopamina puede recubrirse fina y uniformemente como material que tiene una alta adhesión. Una capa de recubrimiento de polidopamina puede activar una reacción de electrodo y también evitar la difusión de un polisulfuro de litio porque los iones de litio se difunden fácilmente en una disolución de electrolito y la capa de recubrimiento de polidopamina tampoco penetra en un polisulfuro de litio. Además, debido a que la polidopamina tenía una fuerte adhesión a materiales hidrófilos o solubles en agua, así como al sustrato separador hidrófobo, el sustrato separador hidrófobo puede someterse a reformación superficial.

Teniendo en cuenta las funcionalidades de la polidopamina mencionada anteriormente, la primera capa de recubrimiento puede formarse hasta un grosor de 0,1 a 100 μm , preferiblemente de 0,5 a 50 μm , y más preferiblemente de 1 a 10 μm . Cuando un intervalo del grosor es menor que el límite inferior, los efectos sobre la difusión de iones de litio y la adsorción del polisulfuro de litio, y un efecto sobre la adhesión de la segunda capa de recubrimiento que incluye el material soluble en agua, pueden ser deficientes. Además, cuando un intervalo del grosor es mayor que el límite superior, pueden producirse problemas con respecto al rendimiento del electrodo debido a la escasa difusión de iones de litio, y el electrodo puede volverse innecesariamente más grueso.

La segunda capa de recubrimiento se forma sobre la primera capa de recubrimiento, e incluye un polímero soluble en agua sustituido con litio.

El polímero soluble en agua puede separarse fácilmente sin ninguna adhesión fuerte debido a diferentes propiedades cuando el sustrato separador hidrófobo se recubre directamente con el polímero soluble en agua. Una primera capa de recubrimiento que incluye la polidopamina sirve para compensar estos problemas, y el polímero soluble en agua puede adherirse fuertemente sobre la primera capa de recubrimiento. Debido a que el sustrato separador recubierto con el polímero soluble en agua puede ser fácilmente compatible con una disolución de electrolito, el sustrato separador puede reducir la resistencia que puede estar provocada por la adición de la capa de recubrimiento sobre el separador. Además, debido a que el polímero soluble en agua tiene un efecto de supresión de la difusión de polisulfuro, el polisulfuro generado en el electrodo positivo puede acumularse sobre una superficie del electrodo negativo para evitar un problema de elusión del azufre. El polímero soluble en agua no está particularmente limitado siempre que se recubre sobre el sustrato separador para tener la funcionalidad mencionada anteriormente. Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el polímero soluble en agua se forma mediante la polimerización de un monómero que contiene uno o más grupos carboxilo ($-\text{COOH}$), y contiene los grupos carboxilo. El monómero se polimeriza principalmente a través de enlaces múltiples distintos de los grupos carboxilo. Por tanto, el polímero soluble en agua puede contener varios grupos carboxilo en el polímero, dependiendo del grado de polimerización del mismo. Los grupos carboxilo contenidos en el polímero soluble en agua están, según la presente invención, sustituidos con litio. Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, puede preferirse un poli(ácido acrílico) como polímero soluble en agua.

El polímero soluble en agua tiene, según la presente invención, una estructura en la que los grupos carboxilo están sustituidos con litio. Cuando el sustrato separador se recubre directamente con el polímero soluble en agua, puede esperarse un efecto de supresión de la difusión del polisulfuro de litio tal como se describió anteriormente, pero se forman de manera compacta películas de polímero soluble en agua, lo que dificulta el paso de iones de litio a través del mismo. Cuando se sustituye litio en el polímero soluble en agua, el sustrato separador reduce la resistencia que se produce debido a los problemas mencionados anteriormente. El litio se sustituye por hidrógeno en el polímero soluble en agua. En este caso, debido a que el hidrógeno contenido en un grupo funcional ácido se desprende fácilmente de un polímero, se sustituye fácilmente por litio. Se prefiere el ácido carboxílico como grupo funcional ácido. Según la presente invención, el polímero soluble en agua tiene al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 70 %, de hidrógeno sustituido por litio con respecto a los grupos carboxilo. Cuando menos del 50 % de hidrógeno se sustituye por litio con respecto a los grupos carboxilo del polímero soluble en agua, los iones de litio pueden transportarse fácilmente a través de la segunda capa de recubrimiento, dando como resultado una resistencia aumentada por el separador.

Teniendo en cuenta las funcionalidades del polímero soluble en agua sustituido con litio mencionado anteriormente, la segunda capa de recubrimiento puede formarse hasta un grosor de 0,1 a 100 μm , preferiblemente de 0,5 a 50 μm , y más preferiblemente de 1 a 10 μm . Cuando un intervalo del grosor es menor que el límite inferior, un efecto de supresión de la difusión del polisulfuro de litio en el separador puede ser deficiente. Por otro lado, cuando un intervalo del grosor es mayor que el límite superior, la conductividad de los iones de litio en el separador puede reducirse significativamente.

Método de fabricación de un separador para baterías de litio-azufre

El separador mencionado anteriormente se fabrica mediante un método que incluye (1) mezclar dopamina y un disolvente para preparar una primera composición, (2) recubrir un sustrato separador con la primera composición para formar una primera capa de recubrimiento, (3) mezclar un polímero soluble en agua y un precursor de litio para preparar una segunda composición, y (4) recubrir la primera capa de recubrimiento con la segunda composición para formar una segunda capa de recubrimiento. En la etapa (1), la dopamina en el disolvente se autopolimeriza para formar una polidopamina. En este caso, la composición se usa para tener el significado más exhaustivo como un material que consiste en uno o más componentes. A continuación en el presente documento, se describirá en detalle el método de fabricación de un separador para baterías de litio-azufre.

En primer lugar, se mezclan dopamina y un disolvente para preparar una primera composición. El disolvente puede dispersar uniformemente la dopamina y, por tanto, como disolvente puede usarse un material que puede evaporarse fácilmente hasta sequedad. La dopamina disuelta en el disolvente puede autopolimerizarse de modo que la dopamina puede convertirse en una polidopamina. En este caso, debido a que la polidopamina formada a través de la autopolimerización es muy altamente reactiva y forma nuevos enlaces sobre una superficie de la misma, la polidopamina tiene una excelente adhesión. No se requiere un aglutinante adicional durante el recubrimiento con polidopamina debido a la adhesión de una polidopamina de este tipo en sí misma. Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, como disolvente puede usarse acetonitrilo, metanol, etanol, tetrahidrofurano, agua o alcohol isopropílico. Más particularmente, puede preferirse agua como disolvente. El agua puede usarse en forma de una disolución tampón. En este caso, puede usarse un oxidante tal como NaIO_4 , piperidina, o similares, para mejorar la formación de la capa de recubrimiento de polidopamina. Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, la concentración de la polidopamina en la primera composición puede estar preferiblemente en un intervalo de 1 a 100 mM. Además, el mezclado para preparar la primera composición puede realizarse mediante un método convencional usando una máquina de mezclado convencional, por ejemplo, una mezcladora de pasta, una mezcladora de alta cizalladura, una homomezcladora, y similares.

El sustrato separador se recubre con la primera composición preparada mediante el método mencionado anteriormente para formar una primera capa de recubrimiento. Como método de recubrimiento de la primera composición se usa un método de recubrimiento en húmedo, pero la presente invención no se limita particularmente al mismo. Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el método puede ser un método tal como recubrimiento con cuchilla raspadora, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por grabado, recubrimiento con boquilla ranurada, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento con coma, recubrimiento con barra, recubrimiento con rodillo inverso, recubrimiento con pantalla, o recubrimiento con tapa. Más particularmente, como método puede preferirse el recubrimiento por inmersión. Para eliminar el disolvente después del recubrimiento, puede realizarse un procedimiento de secado. En el procedimiento de secado, la temperatura y el tiempo de secado pueden variar dependiendo de los disolventes usados. Particularmente, el procedimiento de secado puede realizarse preferiblemente en el plazo de 24 horas en un horno de vacío a de 60 a 80 °C para evitar la deformación del separador y la capa de recubrimiento.

A continuación, se mezclan un polímero soluble en agua y un precursor de litio para preparar una segunda composición. El mezclado se realiza preferiblemente en un estado de disolución acuosa, y como precursor de litio se prefiere un compuesto que tenga alta solubilidad en agua para facilitar la sustitución de litio en el polímero soluble en agua. Cuando la solubilidad del precursor de litio no es significativa, la concentración de litio en la disolución puede ser muy baja. Para este propósito, puede usarse un método de sustitución de algunos de los iones de litio disueltos, secado de los iones de litio y redisolución de los iones de litio para sustituir los iones de litio. Cuando el litio se sustituye en el polímero soluble en agua, las condiciones de temperatura no están particularmente limitadas, pero es deseable realizar el mezclado en condiciones de temperatura en las que la disolución se calienta hasta una temperatura superior o igual a la temperatura ambiente teniendo en cuenta la eficiencia de la sustitución de litio. Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el mezclado puede realizarse en una condición de una temperatura de 50 a 80 °C. En este caso, el polímero soluble en agua es tal como se describió anteriormente, y el precursor de litio no está particularmente limitado siempre que sea un compuesto inorgánico que contenga átomos de litio, cuyos iones de litio pueden sustituir al hidrógeno en el polímero soluble en agua. Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el compuesto inorgánico puede ser Li_2O , Li_2O_2 , LiOH , LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , Li_2SO_4 , LiNO_3 , o una combinación de los mismos. Las cantidades del polímero soluble en agua y el precursor de litio que van a mezclarse pueden ajustarse adecuadamente dentro de un intervalo capaz de sustituir más del 50 % en mol del polímero soluble en agua con litio con respecto a los grupos carboxilo, tal como se describió anteriormente. Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el precursor de litio puede introducirse y mezclarse a del 50 al 200 % en mol, preferiblemente del 50 al 100 % en mol, con respecto a los grupos carboxilo del polímero soluble en agua. Cuando el precursor de litio se introduce al 100 % en mol o más, casi todos los iones de hidrógeno presentes en los grupos carboxilo del polímero soluble en agua pueden sustituirse por litio. Como resultado, el precursor de litio restante puede estar presente en forma de cristal en la segunda capa de recubrimiento. Sin embargo, cuando la cantidad del precursor de litio es mayor del 200 % en mol, el rendimiento de la batería puede degradarse más bien.

La primera capa de recubrimiento se recubre con la segunda composición resultante para formar una segunda capa de recubrimiento. El recubrimiento de la segunda composición puede realizarse de la misma manera que en el método de recubrimiento de la primera composición mencionado anteriormente. Al igual que la primera capa de recubrimiento, puede realizarse un procedimiento de secado en un procedimiento de formación de la segunda capa de recubrimiento. En el procedimiento de secado, la temperatura y el tiempo de secado pueden variar dependiendo de los polímeros solubles en agua usados. Particularmente, el procedimiento de secado puede realizarse preferiblemente en el plazo de 24 horas en un horno de vacío a de 60 a 80 °C para evitar la deformación del separador y la capa de recubrimiento.

La capa de recubrimiento puede formarse sobre una o ambas superficies del sustrato separador.

Batería de litio-azufre

El separador para baterías de litio-azufre mencionado anteriormente se aplica a una batería de litio-azufre. La batería de litio-azufre incluye el separador, un electrodo positivo, un electrodo negativo, y una disolución de electrolito, y el separador se interpone entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. Cuando se forman una primera capa de recubrimiento y una segunda capa de recubrimiento sobre una superficie de un sustrato separador en el caso del separador, el separador está configurado de modo que la segunda capa de recubrimiento se interpone entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para orientarse hacia el electrodo negativo. La figura 2 es una vista en sección transversal de una batería de litio-azufre en la que la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento se forman sólo sobre una superficie del sustrato separador. A continuación en el presente documento, se describirán en detalle configuraciones respectivas de la batería de litio-azufre distintas del separador mencionado anteriormente.

El electrodo positivo incluye azufre elemental (S_8), un compuesto a base de azufre o una mezcla de los mismos como material activo de electrodo positivo. El compuesto a base de azufre puede ser particularmente Li_2S_n ($n \geq 1$), un compuesto de azufre orgánico, o un polímero de carbono-azufre $((C_2S_x)_n$ donde $x =$ de 2,5 a 50, y $n \geq 2$).

Debido a que un material de azufre usado como material activo de electrodo positivo no tiene conductividad eléctrica cuando se usa solo, el material de azufre se mezcla con un material conductor y se aplica. El material conductor puede ser poroso. Por tanto, como material conductor pueden usarse materiales conductores sin limitación siempre que puedan tener porosidad y conductividad. Por ejemplo, puede usarse un material a base de carbono que tiene porosidad. Como material a base de carbono puede usarse negro de carbono, grafito, grafeno, carbón activado, fibras de carbono, nanotubos de carbono (CNT), y similares. Además, también pueden usarse fibras metálicas tales como mallas metálicas, y similares; polvos metálicos tales como cobre, plata, níquel, aluminio, y similares; o materiales conductores orgánicos tales como derivados de polifenileno, y similares. Los materiales conductores pueden usarse solos o en una combinación de los mismos.

En el electrodo negativo, como material activo de electrodo negativo puede usarse un material capaz de intercalar o desintercalar reversiblemente iones de litio (Li^+), un material capaz de reaccionar con iones de litio para formar reversiblemente un compuesto que contiene litio, un metal de litio, o una aleación de litio. Por ejemplo, el material capaz de intercalar o desintercalar reversiblemente iones de litio (Li^+) puede ser carbono cristalino, carbono amorfo, o una mezcla de los mismos. El material capaz de reaccionar con iones de litio (Li^+) para formar reversiblemente un compuesto que contiene litio puede ser, por ejemplo, óxido de estaño, nitrato de titanio, o sílicona. La aleación de litio puede, por ejemplo, una aleación de litio (Li) y un metal seleccionado 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), silicio (Si), y estaño (Sn).

En un procedimiento de carga/descarga de la batería de litio-azufre, el azufre usado como material activo de electrodo positivo puede convertirse en un material inactivo, que puede unirse entonces a una superficie de un electrodo negativo de litio. Como tal, azufre inactivo se refiere a azufre que ya no puede participar en una reacción electroquímica del electrodo positivo porque se somete a diversas reacciones electroquímicas o químicas, y el azufre inactivo formado sobre la superficie del electrodo negativo de litio tiene la ventaja de que sirve como capa protectora del electrodo negativo de litio.

La disolución de electrolito incluye una sal de litio y un disolvente orgánico no acuoso. La sal de litio de la presente invención es un material que se disuelve fácilmente en el disolvente orgánico no acuoso, y puede incluir, por ejemplo, uno o más seleccionados del grupo que consiste en $LiCl$, $LiBr$, LiI , $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiB(Ph)_4$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, $LiSO_3CH_3$, $LiSO_3CF_3$, $LiSCN$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiNO_3$, $LiFSI$, cloroborano litio, carbonato de litio alifático inferior, tetrafenilborato de litio, e imida.

La concentración de la sal de litio puede estar en un intervalo de 0,2 a 4 M, particularmente de 0,3 a 2 M, y más particularmente de 0,3 a 1,5 M, dependiendo de diversos factores tales como la composición exacta de la mezcla de electrolito, la solubilidad de la sal, la conductividad de una sal que va a disolverse, las condiciones de carga/descarga de una batería, la temperatura de funcionamiento, y otros factores conocidos en el campo de las baterías de litio. Cuando la sal de litio se usa a una concentración de menos de 0,2 M, el rendimiento de un

electrolito puede degradarse debido a una caída en la conductividad del electrolito. Por otro lado, cuando la sal de litio se usa a una concentración mayor de 4 M, la movilidad de los iones de litio (Li^+) puede reducirse debido a un aumento de la viscosidad del electrolito.

El disolvente orgánico no acuoso debe servir para disolver suficientemente la sal de litio. Por ejemplo, como disolvente orgánico no acuoso de la presente invención pueden usarse disolventes orgánicos apróticos tales como N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, tetrahidroxifurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxeno, dietil éter, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de fosfito, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulforano, metilsulforano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éteres, propionato de metilo, propionato de etilo, y similares. En este caso, el disolvente orgánico puede ser un disolvente orgánico o una mezcla de dos o más disolventes orgánicos.

En lugar de la disolución de electrolito puede usarse un electrolito sólido orgánico o un electrolito sólido inorgánico. Por ejemplo, como electrolito sólido orgánico pueden usarse derivados de polietileno, derivados de poli(óxido de etileno), derivados de poli(óxido de propileno), polímeros de éster de fosfato, lisina de poliaagitación, sulfuro de poliéster, poli(alcoholes vinílicos), poli(fluoruro de vinilideno), y polímeros que contienen grupos de disociación iónica. Además, como electrolito sólido inorgánico pueden usarse, por ejemplo, nitruros, haluros, sulfatos, y similares, de Li, tales como Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, y similares.

Para mejorar las características de carga/descarga, también pueden añadirse a la disolución de electrolito de la presente invención retardantes de la llama, y similares, por ejemplo, piridina, trietilfosfito, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glina, triamida hexafosfórica, derivados de nitrobenzoceno, azufre, colorantes de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio, o similares. Cuando sea necesario, la disolución de electrolito puede incluir además un disolvente que contiene halógeno tal como tetracloruro de carbono, trifluoruro de etileno, o similares, con el fin de conferir incombustibilidad. Además, la disolución de electrolito puede incluir además un gas de dióxido de carbono, y también puede incluir además carbonato de fluoroetileno (FEC), propenosulfona (PRS), carbonato de fluoropropileno (FPC), y similares, con el fin de mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura.

Un conjunto de electrodos de tipo apilamiento puede fabricarse interponiendo un separador entre una placa de electrodo positivo y una placa de electrodo negativo y apilando el separador. En este caso, la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo se preparan cortando el electrodo positivo y el electrodo negativo mencionados anteriormente en tamaños predeterminados, respectivamente, y el separador se corta en un tamaño predeterminado correspondiente a los de la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo. Alternativamente, un conjunto de electrodos de tipo apilamiento y plegado puede fabricarse disponiendo dos o más placas de electrodo positivo y placas de electrodo negativo sobre una lámina separadora, o disponiendo dos o más celdas unitarias, que se apilan con separadores interpuestos entre las dos o más placas de electrodo positivo y placas de electrodo negativo, sobre una lámina separadora de modo que un electrodo positivo y un electrodo negativo se orientan uno hacia el otro con láminas separadoras interpuestas entre los mismos, y enrollando la lámina separadora, o doblando la lámina separadora hasta un tamaño correspondiente a un tamaño de una placa de electrodo o una celda unitaria.

Un bloque de baterías que incluye la batería de litio-azufre mencionada anteriormente puede usarse como fuente de alimentación para vehículos eléctricos (EV), vehículos híbridos eléctricos (HEV), vehículos híbridos eléctricos enchufables (PHEV), sistemas de almacenamiento de energía, y similares.

Modo para la invención

A continuación en el presente documento, se dan ejemplos preferidos para ayudar a entender la presente invención. Sin embargo, debe entenderse que los siguientes ejemplos se dan sólo con el propósito de entender la presente invención más fácilmente, pero no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

1. Formación de la primera capa de recubrimiento

Se disolvió dopamina (clorhidrato de dopamina disponible comercialmente de Sigma-Aldrich) en una disolución tampón básica (pH 8,5) para preparar una disolución de polidopamina (una primera composición) a una concentración de aproximadamente 10 mM. Se sumergió una película de polietileno que tenía un grosor de aproximadamente 20 μm en la disolución de polidopamina preparada de este modo, y luego se secó a

aproximadamente 60 °C para formar una primera capa de recubrimiento que tenía un grosor de aproximadamente 1 µm sobre la película de polietileno.

2. Formación de la segunda capa de recubrimiento

Se preparó una disolución acuosa que incluía aproximadamente el 1 % en peso de poli(ácido acrílico), y se disolvió LiOH en la disolución acuosa de poli(ácido acrílico) de modo que los COOH del poli(ácido acrílico) y el litio estuvieran presentes en una razón molar de 1:1, preparando de este modo una disolución para formar una segunda capa de recubrimiento (una segunda composición). La segunda composición mencionada anteriormente se preparó en una condición de una temperatura de aproximadamente 70 °C, y después se enfrió hasta temperatura ambiente después de preparar la segunda composición. La disolución se aplicó sobre una película de polietileno que tenía la primera capa de recubrimiento preparada mediante el método mencionado anteriormente usando una barra de Mayer, y luego se secó a aproximadamente 60 °C para formar una segunda capa de recubrimiento que tenía un grosor de aproximadamente 1 µm sobre la primera capa de recubrimiento. Se midió el grado de sustitución de litio por medio del pH. Los resultados de la determinación mostraron que casi todo el litio añadido sustituyó al hidrógeno presente en los COOH del poli(ácido acrílico).

3. Fabricación de batería de litio-azufre

Se prepararon un electrodo positivo, un electrodo negativo, y una disolución de electrolito tal como sigue, y se ensamblaron con el separador preparado mediante el método mencionado anteriormente para fabricar una batería de litio-azufre.

(1) Electrodo positivo

Se añadió una mezcla de electrodo positivo que tenía una composición que incluía el 85 % en peso de un material activo de electrodo positivo, que se preparó mezclando azufre y nanotubos de carbono (CNT) en una razón en peso de 7:3, el 5 % en peso de nanofibras de carbono como material conductor y el 10 % en peso de un aglutinante, a agua D.I para preparar una suspensión de electrodo positivo, y se recubrió un colector de corriente de aluminio con la suspensión de electrodo positivo para fabricar un electrodo positivo.

(2) Electrodo negativo

Se usó una lámina de litio que tenía un grosor de aproximadamente 35 µm como electrodo negativo.

(3) Disolución de electrolito

Como disolución de electrolito se usó una disolución de electrolito preparada añadiendo LiFSI 0,4 M y el 4 % en peso de LiNO₃ a un disolvente a base de éter. Para comprobar el rendimiento de las baterías de manera más exacta, se realizaron experimentos de manera dividida en una disolución de electrolito que tenía alta reactividad catódica y una disolución de electrolito que tenía alta estabilidad anódica con composiciones variables del disolvente en los siguientes ejemplos experimentales. Las baterías mostraron una alta capacidad en la disolución de electrolito que tenía una alta reactividad catódica, pero tenían características de vida útil corta. Por otro lado, la capacidad de la batería se mantuvo a un nivel bajo en la disolución de electrolito que tenía alta estabilidad anódica, pero las baterías tenían características de vida útil larga.

Ejemplo 2

Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que, al formar la segunda capa de recubrimiento, se disolvió LiOH en una disolución acuosa que incluía el 1 % en peso de poli(ácido acrílico) de modo que los COOH del poli(ácido acrílico) y el litio estuvieran presentes en una razón molar de 1:0,5, preparando de este modo una disolución para formar una segunda capa de recubrimiento.

Ejemplo 3

Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que, al formar la segunda capa de recubrimiento, se disolvió LiOH en una disolución acuosa que incluía el 1 % en peso de poli(ácido acrílico) de modo que los COOH del poli(ácido acrílico) y el litio estuvieran presentes en una razón molar de 1:2, preparando de este modo una disolución para formar una segunda capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 1

Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que como separador se usó una película de polietileno que tenía un grosor de aproximadamente 20 µm sin formar una primera capa de recubrimiento y una segunda capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 2

Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó un separador en el que sólo se formó una primera capa de recubrimiento sobre una película de polietileno que tenía un grosor de aproximadamente 20 μm sin formar una segunda capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 3

Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se formó una segunda capa de recubrimiento usando una disolución acuosa que incluía el 1 % en peso de poli(ácido acrílico) sin mezclar LiOH al formar la segunda capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 4

Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que, al formar la segunda capa de recubrimiento, se disolvió LiOH en una disolución acuosa que incluía el 1 % en peso de poli(ácido acrílico) de modo que los COOH del poli(ácido acrílico) y el litio estuvieran presentes en una razón molar de 1:3, preparando de este modo una disolución para formar una segunda capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 5

Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que, al formar la segunda capa de recubrimiento, se disolvió LiOH en una disolución acuosa que incluía el 1 % en peso de poli(ácido acrílico) de modo que los COOH del poli(ácido acrílico) y el litio estuvieran presentes en una razón molar de 1:4, preparando de este modo una disolución para formar una segunda capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 6

Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que, al formar la segunda capa de recubrimiento, se disolvió LiOH en una disolución acuosa que incluía el 1 % en peso de poli(ácido acrílico) de modo que los COOH del poli(ácido acrílico) y el litio estaban presentes en una razón molar de 1:5, preparando de este modo una disolución para formar una segunda capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 7

Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó heparina en lugar del poli(ácido acrílico) al formar la segunda capa de recubrimiento.

Ejemplo experimental 1: Evaluación de las características de primera descarga

1. Evaluación comparativa de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 (usando una disolución de electrolito que tiene alta reactividad catódica)

En la figura 3 se muestra un perfil de potenciales y capacidades específicas medidos descargando las respectivas baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 a 0,1 C. Con referencia a la figura 3, puede observarse que no hubo sobretensión en el ejemplo comparativo 1 en el que la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento no estaban recubiertas, así como en el ejemplo comparativo 2 en el que sólo la primera capa de recubrimiento estaba recubierta y en los ejemplos en los que la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento (un poli(ácido acrílico) sustituido con litio) estaban recubiertas juntas.

2. Evaluación comparativa de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3 (usando una disolución de electrolito que tiene alta estabilidad anódica)

En la figura 4 se muestra un perfil de potenciales y capacidades específicas medidos descargando las respectivas baterías de litio-azufre preparadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3 a 0,1 C. Con referencia a la figura 4, puede observarse que las celdas no se accionaron debido a la alta resistencia de la capa de recubrimiento en el caso del ejemplo comparativo 3 en el que el poli(ácido acrílico) no sustituido con litio se usó como segunda capa de recubrimiento.

Ejemplo experimental 2: Evaluación de las características de vida útil

1. Evaluación comparativa de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 (usando una disolución de electrolito que tiene alta reactividad catódica)

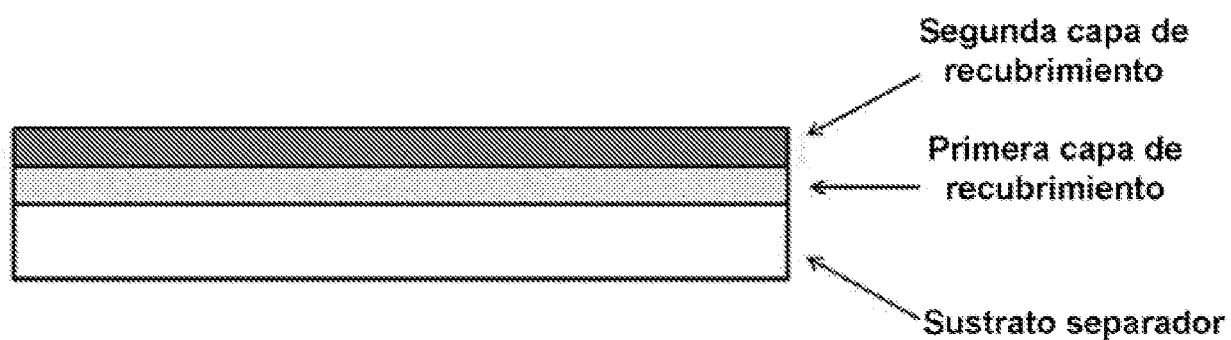
Cada una de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se

- cargó/descargó durante 2,5 ciclos a 0,1 C/0,1 C (carga/descarga) y 3 ciclos a 0,2 C/0,2 C (carga/descarga), y luego se cargó/descargó repetidamente durante ciclos a 0,3 C/0,3 C (carga/descarga) para medir la capacidad de descarga y la eficiencia coulombica de cada una de las baterías por ciclo. Los resultados se muestran en la figura 5. Con referencia a la figura 5, puede observarse que el ejemplo comparativo 2 en el que sólo se formó la primera capa de recubrimiento mostró características de vida útil similares al ejemplo comparativo 1 en el que la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento no estaban recubiertas, pero que el ejemplo 1 que incluía la totalidad de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento tenía características de vida útil notablemente mejoradas, en comparación con los ejemplos comparativos 1 y 2.
2. Evaluación comparativa de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 (usando una disolución de electrolito que tiene alta estabilidad anódica)
- Cada una de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se cargó/descargó durante 2,5 ciclos a 0,1 C/0,1 C (carga/descarga) y 3 ciclos a 0,2 C/0,2 C (carga/descarga), y luego se cargó/descargó repetidamente durante ciclos a 0,3 C/0,5 C (carga/descarga) para medir la capacidad de descarga y la eficiencia coulombica de cada una de las baterías por ciclo. Los resultados se muestran en la figura 6. Con referencia a la figura 6, a diferencia de los resultados de la figura 5, puede observarse que el ejemplo comparativo 2 en el que sólo se formó la primera capa de recubrimiento mostró características de vida útil significativamente más bajas que el ejemplo comparativo 1 en el que la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento no estaban recubiertas, pero que el ejemplo 1 que incluía la totalidad de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento todavía tenía características de vida útil notablemente mejoradas, en comparación con los ejemplos comparativos 1 y 2.
3. Evaluación comparativa de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1 (usando una disolución de electrolito que tiene alta estabilidad anódica)
- Cada una de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1 se cargó/descargó durante 2,5 ciclos a 0,1 C/0,1 C (carga/descarga) y 3 ciclos a 0,2 C/0,2 C (carga/descarga), y luego se cargó/descargó repetidamente durante ciclos a 0,3 C/0,5 C (carga/descarga) para medir la capacidad de descarga y la eficiencia coulombica de cada una de las baterías por ciclo. Los resultados se muestran en la figura 7. Con referencia a la figura 7, puede observarse que el ejemplo 2, en el que como segunda capa de recubrimiento se usó una segunda capa de recubrimiento recubierta con el poli(ácido acrílico) con el que se sustituyeron aproximadamente el 50 % de los iones de litio, tenía características de vida útil mejoradas, en comparación con el ejemplo comparativo 1 en el que la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento no estaban recubiertas.
4. Evaluación comparativa de las baterías de litio-azufre fabricadas en los ejemplos 1 y 3 a 6 y los ejemplos comparativos 1 y 2 (usando una disolución de electrolito que tiene alta estabilidad anódica)
- Cada una de las baterías de litio-azufre fabricadas en los ejemplos 1 y 3 a 6 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se cargó/descargó durante 2,5 ciclos a 0,1 C/0,1 C (carga/descarga), y luego se cargó/descargó repetidamente durante ciclos a 0,3 C/0,5 C (carga/descarga) para medir la capacidad de descarga y la eficiencia coulombica de cada una de las baterías por ciclo. Los valores de resultado calculados limitando las capacidades medidas a 650 mAh/g se muestran en la figura 8. Con referencia a la figura 8, puede observarse que las características de vida útil de las baterías se degradaron bastante cuando el precursor de litio se introdujo en una razón molar de 3 veces o más con respecto a los COOH del poli(ácido acrílico) (ejemplos comparativos 4 a 6).
5. Evaluación comparativa de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 7 (usando una disolución de electrolito que tiene alta estabilidad anódica)
- Cada una de las baterías de litio-azufre fabricadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 7 se cargó/descargó durante 2,5 ciclos a 0,1 C/0,1 C (carga/descarga), y luego se cargó/descargó repetidamente durante ciclos a 0,3 C/0,5 C (carga/descarga) para medir la capacidad de descarga y la eficiencia coulombica de cada una de las baterías por ciclo. Los valores de resultado calculados limitando las capacidades medidas a 650 mAh/g se muestran en la figura 9. Con referencia a la figura 9, puede observarse que las características de vida útil de las baterías aplicadas mejoraron notablemente cuando se formó la segunda capa de recubrimiento que incluía el poli(ácido acrílico) sobre la primera capa de recubrimiento de la polidopamina (ejemplo 1), en comparación con cuando se formó la segunda capa de recubrimiento que contenía heparina (ejemplo comparativo 7).
- Todos los cambios y modificaciones sencillos realizados a la presente invención se encuentran dentro del alcance de la presente invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

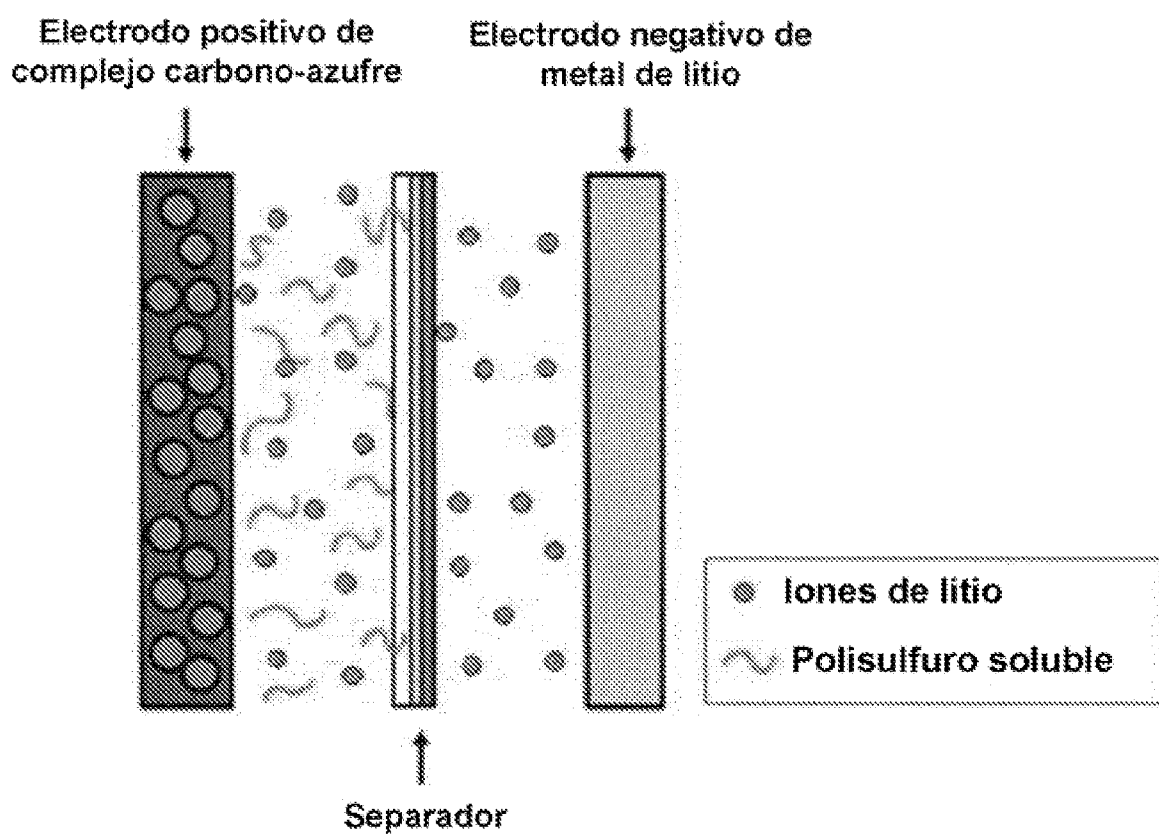
REIVINDICACIONES

1. Separador para una batería de litio-azufre, que comprende:
5 un sustrato separador;
una primera capa de recubrimiento sobre al menos una superficie del sustrato separador, comprendiendo dicha primera capa de recubrimiento una polidopamina; y
10 que se caracteriza por:
una segunda capa de recubrimiento sobre la primera capa de recubrimiento, comprendiendo dicha segunda capa de recubrimiento un polímero soluble en agua sustituido con litio;
15 en el que el polímero soluble en agua contiene uno o más grupos carboxilo y se forma mediante polimerización de un monómero que contiene uno o más grupos carboxilo; y
en el que al menos el 50 % de hidrógeno presente en los grupos carboxilo del polímero soluble en agua está sustituido con litio.
20
2. Separador según la reivindicación 1, en el que el polímero soluble en agua es un poli(ácido acrílico).
3. Separador según la reivindicación 1, en el que la primera capa de recubrimiento tiene un grosor de 0,1 a 100 μm .
25
4. Separador según la reivindicación 1, en el que la segunda capa de recubrimiento tiene un grosor de 0,1 a 100 μm .
5. Método de fabricación del separador según la reivindicación 1, que comprende:
30 (1) mezclar dopamina y un disolvente para preparar una primera composición;
(2) recubrir un sustrato separador con la primera composición para formar una primera capa de recubrimiento;
35 (3) mezclar un polímero soluble en agua y un precursor de litio para preparar una segunda composición; y
(4) recubrir la primera capa de recubrimiento con la segunda composición para formar una segunda capa de recubrimiento;
40 en el que, en la etapa (1), la dopamina en el disolvente se autopolimeriza para formar una polidopamina;
en el que el polímero soluble en agua en la etapa (3) se forma mediante polimerización de un monómero que contiene uno o más grupos carboxilo, y el polímero soluble en agua contiene los grupos carboxilo.
45
6. Método según la reivindicación 5, en el que el precursor de litio en la etapa (3) es un compuesto inorgánico que contiene un átomo de litio.
7. Batería de litio-azufre que comprende el separador según la reivindicación 1, un electrodo positivo, un electrodo negativo, y una disolución de electrolito, en la que el separador se interpone entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.
50
8. Batería de litio-azufre según la reivindicación 7, en la que, en el separador, la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento se forman sobre una superficie de un sustrato separador, y el separador se interpone entre el electrodo positivo y el electrodo negativo de modo que la segunda capa de recubrimiento se orienta hacia el electrodo negativo.
55

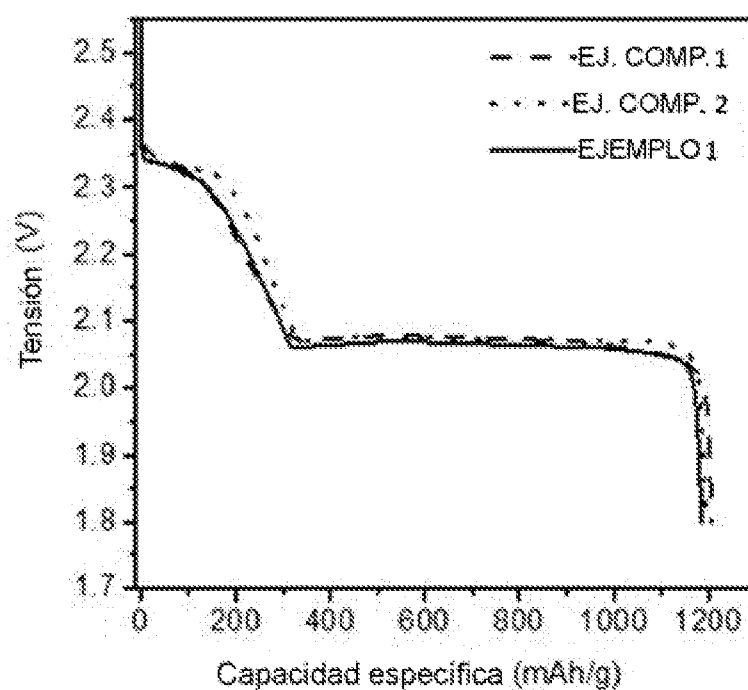
【 Figura 1】



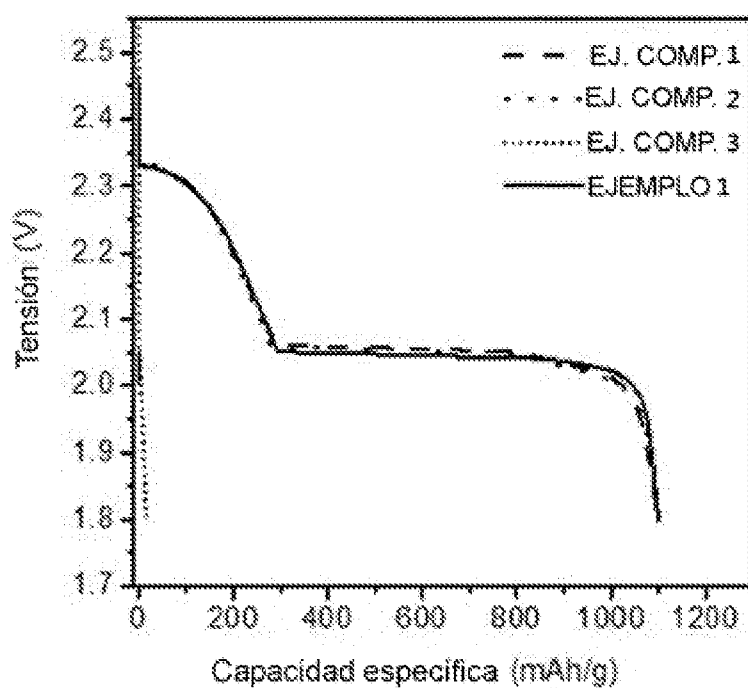
【 Figura 2】



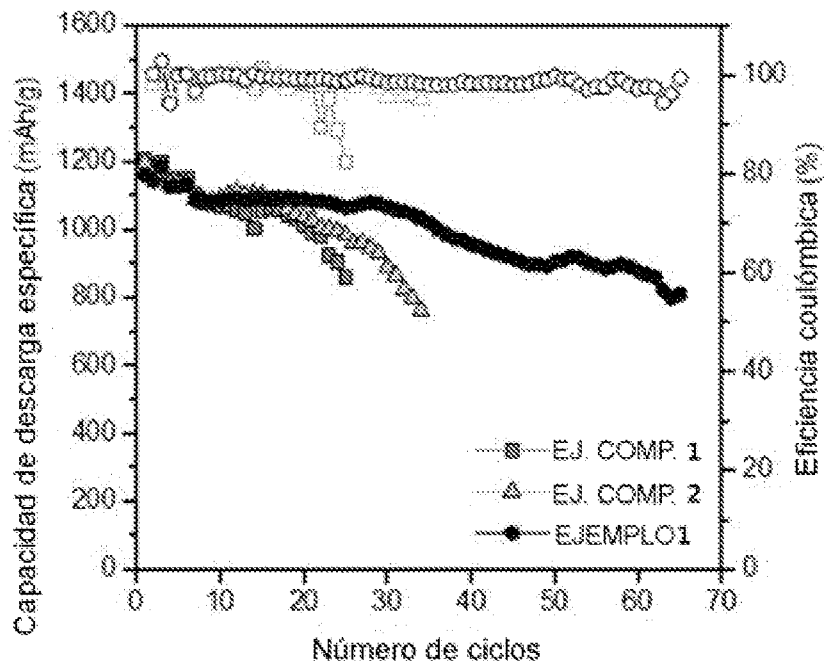
[Figura 3]



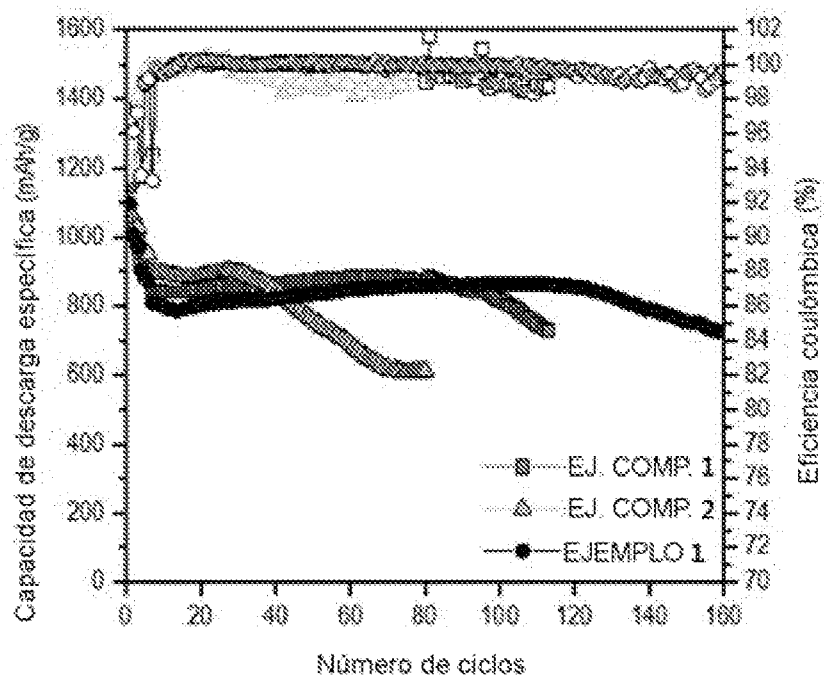
[Figura 4]



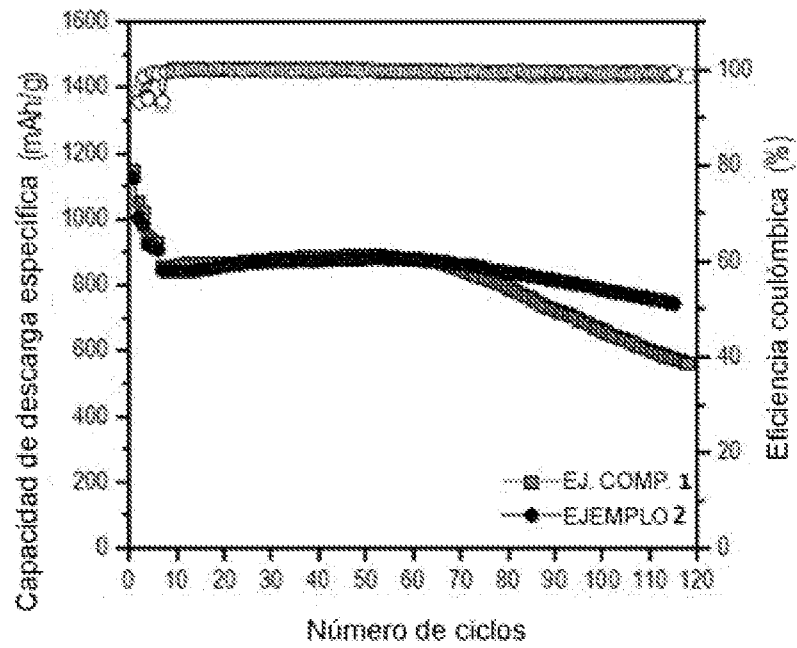
[Figura 5]



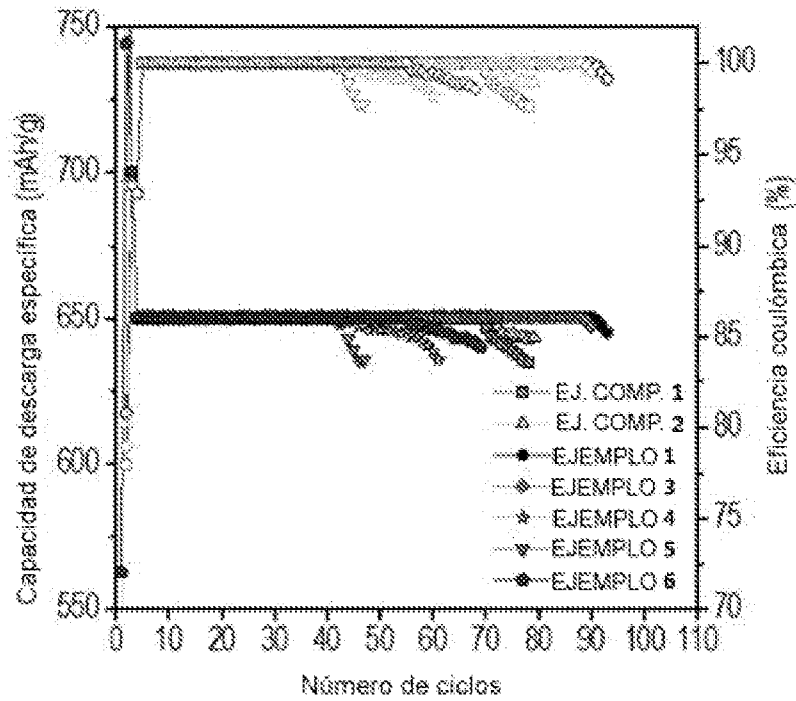
[Figura 6]



【Figura 7】



【Figura 8】



【Figura 9】

