

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 391**

51 Int. Cl.:

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C08J 3/24 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2018** **PCT/KR2018/013087**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2019** **WO19093709**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2018** **E 18876317 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024** **EP 3654434**

54 Título: **Material compuesto de electrolito para batería de litio-azufre, dispositivo electroquímico que comprende el mismo, y método de preparación para el mismo**

30 Prioridad:

08.11.2017 KR 20170148072

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.09.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (50.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR y
UNIST (ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF
SCIENCEAND TECHNOLOGY) (50.0%)

72 Inventor/es:

PARK, EUNKYUNG;
LEE, SANG-YOUNG;
CHO, SUNG-JU;
JANG, MINCHUL;
YANG, DOO KYUNG y
JUNG, BORA

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 978 391 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

Material compuesto de electrolito para batería de litio-azufre, dispositivo electroquímico que comprende el mismo, y método de preparación para el mismo

Campo técnico

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad basándose en la solicitud de patente coreana n.º 10-2017-0148072, presentada el 8 de noviembre de 2017.

La presente invención se refiere a un complejo de electrolito aplicable a un dispositivo electroquímico. Más específicamente, se refiere a un complejo de electrolito para una batería de litio-azufre, que puede mejorar las características de capacidad y vida útil de la batería aplicando diferentes electrolitos sólidos a cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo de un dispositivo electroquímico, y puede reducir la resistencia interfacial entre el electrolito y el electrodo integrando el electrolito sólido y el electrodo; a un dispositivo electroquímico que incluye el mismo; y a un método para preparar el dispositivo electroquímico.

Antecedentes de la técnica

A medida que el interés en las tecnologías de almacenamiento de energía continúa creciendo, los campos de aplicación de las tecnologías de almacenamiento de energía se han extendido a teléfonos móviles, tabletas, ordenadores portátiles y videocámaras, e incluso vehículos eléctricos (EV) y vehículos eléctricos híbridos (HEV) y, por tanto, la investigación y el desarrollo de dispositivos electroquímicos están aumentando gradualmente. En este aspecto, los dispositivos electroquímicos han llamado la mayor atención, y entre ellos, el desarrollo de baterías secundarias tales como una batería de litio-azufre capaz de cargarse y descargarse ha sido el foco de particular interés. En los últimos años, se han realizado extensas investigaciones y desarrollo para diseñar nuevos electrodos y baterías con el propósito de mejorar la densidad de capacidad y la energía específica de las baterías.

Entre tales dispositivos electroquímicos, una batería secundaria de litio-azufre tiene alta densidad de energía y, por tanto, está llamando la atención como una batería secundaria de nueva generación que puede reemplazar una batería de iones de litio, véase, por ejemplo, el documento KR101422311. Sin embargo, en la batería secundaria de litio-azufre, el azufre (azufre, S_8), que se usa como material de electrodo positivo, se caracteriza por convertirse en polisulfuro sólido (por ejemplo: Li_2S_2 , Li_2S) a través de polisulfuro intermedio líquido (por ejemplo: Li_2S_8 , Li_2S_6 , Li_2S_4). Como resultado, existe el problema de que el polisulfuro líquido se funde sobre la superficie del electrodo positivo, se mueve a un separador y el electrodo negativo, y luego se reduce a Li_2S sólido sobre la superficie del separador y el electrodo negativo.

Concretamente, para realizar una batería secundaria de litio-azufre que tiene alta capacidad y larga vida útil, se requiere un electrolito que facilite la disolución del polisulfuro. Sin embargo, en este caso, el polisulfuro líquido disuelto se mueve a un electrodo negativo y un separador y se reduce a polisulfuro sólido, desactivando eventualmente de ese modo el electrodo negativo y bloqueando los poros formados sobre la superficie del separador. Por lo tanto, existe un serio problema de reducir la capacidad y vida útil de la batería. Por consiguiente, en la técnica relacionada, con el fin de realizar una batería secundaria de litio-azufre que tenga alta capacidad y larga vida útil, se está estudiando y desarrollando un electrolito capaz de facilitar la disolución del polisulfuro, pero impedir la migración del polisulfuro a un electrodo negativo y un separador.

Divulgación

Problema técnico

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención proporciona un complejo de electrolito para una batería de litio-azufre, que puede mejorar las características de capacidad y vida útil de la batería aplicando diferentes electrolitos sólidos a cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo de un dispositivo electroquímico, un dispositivo electroquímico que incluye el mismo, y un método para preparar el dispositivo electroquímico.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un complejo de electrolito para una batería de litio-azufre, que puede reducir la resistencia interfacial entre el electrolito y el electrodo integrando el electrolito sólido y el electrodo, un dispositivo electroquímico que incluye el mismo, y un método para preparar el dispositivo electroquímico.

Solución técnica

Para lograr los objetos anteriores, la presente invención proporciona un complejo de electrolito para una batería de litio-azufre que comprende dos clases de electrolitos sólidos separados por fases, tal como define en las reivindicaciones adjuntas, en el que el primer electrolito posicionado en el lado de electrodo positivo y el segundo electrolito posicionado en el lado de electrodo negativo forman una estructura estratificada.

Además, la presente invención proporciona un dispositivo electroquímico que incluye un complejo de electrolito para una batería de litio-azufre, que comprende el complejo de electrolito y un electrodo orientada hacia el complejo de electrolito.

Además, la presente invención proporciona un método para preparar un dispositivo electroquímico que comprende un complejo de electrolito para una batería de litio-azufre, tal como se define en la reivindicación 13, que comprende las siguientes etapas de: (a) disolver una sal de litio en un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica de 30 o más para preparar la primera disolución de electrolito, y luego añadir secuencialmente un monómero reticulable y una partícula inorgánica a la primera disolución de electrolito seguido de agitación y dispersión de la misma para preparar la primera pasta de electrolito; (b) disolver una sal de litio en un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica de 20 o menos para preparar la segunda disolución de electrolito, y luego añadir secuencialmente un monómero reticulable y una partícula inorgánica a la segunda disolución de electrolito seguido de agitación y dispersión de la misma para preparar la segunda pasta de electrolito; (c) recubrir la primera pasta de electrolito sobre la superficie de un electrodo positivo seguido de polimerización de la misma para formar el primer electrolito en fase sólida; (d) recubrir la segunda pasta de electrolito sobre la superficie del primer electrolito así formado seguido de polimerización de la misma para formar el segundo electrolito en fase sólida; y (e) unir un electrodo negativo en el segundo electrolito.

Efectos ventajosos

El complejo de electrolito para una batería de litio-azufre según la presente invención, un dispositivo electroquímico que incluye el mismo, y un método para preparar el dispositivo electroquímico tiene las ventajas de mejorar las características de capacidad y vida útil de la batería aplicando diferentes electrolitos sólidos a cada uno de un electrodo positivo y un electrodo negativo del dispositivo electroquímico, y también de reducir la resistencia interfacial entre el electrolito y el electrodo integrando el electrolito sólido y el electrodo.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama mimético de la sección transversal lateral de la batería de litio-azufre que comprende el complejo de electrolito según un ejemplo de la presente invención.

La figura 2 es un diagrama mimético de un procedimiento para fabricar el complejo de electrolito según un ejemplo de la presente invención.

La figura 3 es una imagen (A) de la integración de un complejo de electrolito y un electrodo según un ejemplo de la presente invención observado con un microscopio electrónico de barrido (SEM), y una imagen (B) del complejo de electrolito simplemente laminado según un ejemplo comparativo observado mediante un microscopio electrónico de barrido.

La figura 4 es un gráfico que compara las características de capacidad y vida útil de las baterías de litio-azufre según un ejemplo de la presente invención y los ejemplos comparativos.

La figura 5 es un gráfico que muestra el valor de resistencia superficial de los electrodos positivos de las baterías de litio-azufre según un ejemplo de la presente invención y los ejemplos comparativos.

La figura 6 es un gráfico que muestra el resultado del análisis de XPS de la superficie de los electrodos negativos de las baterías de litio-azufre según un ejemplo de la presente invención y los ejemplos comparativos.

La figura 7 es un gráfico que compara la conductividad iónica de las baterías de litio-azufre según un ejemplo de la presente invención y un ejemplo comparativo.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos.

La figura 1 es un diagrama mimético de la sección transversal lateral de la batería de litio-azufre que comprende el complejo de electrolito según un ejemplo de la presente invención. Tal como se ilustra en la figura 1, el complejo de electrolito para una batería de litio-azufre según la presente invención comprende dos clases de electrolitos sólidos separados por fases, en el que el primer electrolito 20 posicionado en el lado de electrodo 10 positivo y el segundo electrolito 40 posicionado en el lado de electrodo 30 negativo forman una estructura estratificada.

En el complejo de electrolito para una batería de litio-azufre, el polisulfuro líquido (Li_2S_8 , Li_2S_6 , Li_2S_4 , etc.), que se disuelve a partir del electrodo positivo de azufre, se transfiere al separador y el electrodo negativo, y luego bloquea la reducción en el polisulfuro sólido (Li_2S_2 , Li_2S , etc.) sobre la superficie del separador y el electrodo negativo. Por consiguiente, se impiden la desactivación del electrodo negativo y la obstrucción de los poros sobre la superficie del

separador, mejorando de ese modo las características de capacidad y vida útil de la batería. Además, el complejo de electrolito para batería de litio-azufre es una fase sólida en la que se complejan de manera uniforme un electrolito orgánico y partículas inorgánicas que tienen un tipo en gel con alta conductividad iónica. Puede ser ventajoso inhibir de manera más eficaz la migración del polisulfuro sólido a través de un movimiento uniforme de iones y la complejación de partículas inorgánicas al mismo tiempo.

El primer electrolito 20 se recubre sobre la superficie de un electrodo positivo (material). El recubrimiento del primer electrolito sobre la superficie de una partícula de azufre como electrodo positivo facilita la disolución de polisulfuro y puede maximizar la capacidad de la batería. El primer electrolito 20 comprende un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica de 30 o más, una sal de litio, un monómero reticulable y una partícula inorgánica.

El disolvente orgánico (que tiene una constante dieléctrica de 30 o más) y la sal de litio son componentes usados para maximizar la capacidad de la batería. Es preferible usar un disolvente orgánico a base de sulfona tal como etilmetilsulfona y tetrametilsulfona, un disolvente orgánico a base de nitrilo tal como acetonitrilo, un disolvente orgánico a base de carbonato tal como carbonato de propileno y γ -butirolactona como disolvente orgánico, y lo más preferible es usar etilmetilsulfona que tiene una constante dieléctrica de 95. Por otro lado, en la batería de litio-azufre, el grado de disolución del polisulfuro se determina mediante la constante dieléctrica de un disolvente orgánico. Por consiguiente, el disolvente orgánico puede tener una constante dieléctrica de 30 o más, preferiblemente una constante dieléctrica de 30 a 200.

El contenido del disolvente orgánico puede variar dependiendo del tipo del disolvente orgánico u otros componentes y, por tanto, no es fácil especificar el contenido. Por ejemplo, el contenido puede ser del 20 % en peso al 90 % en peso basado en el peso total del primer electrolito. En este caso, si el contenido del disolvente orgánico es menor del 20 % en peso basado en el peso total del primer electrolito, puede existir el problema de que la conducción iónica puede no ser uniforme, y si el contenido está por encima del 90 % en peso, puede existir el problema de que no pueda mantenerse el estado sólido.

La sal de litio puede usarse sin ninguna limitación particular siempre que contenga metal de litio, y se disuelva en el disolvente orgánico y se mueva en forma de ion. La sal de litio puede ser, por ejemplo, al menos una seleccionada del grupo que consiste en bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI), bis(fluorosulfonil)imida de litio (LiFSI), perclorato de litio (LiClO₄), hexafluoroarseniato de litio (LiAsF₆), tetrafluoroborato de litio (LiBF₄), hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), hexafluoroantimoniato de litio (LiSbF₆), difluorometanosulfonato de litio (LiC₄F₉SO₃), aluminato de litio (LiAlO₂), tetracloroaluminato de litio (LiAlCl₄), cloruro de litio (LiCl), yoduro de litio (LiI), bis(oxalato)borato de litio (LiB(C₂O₄)₂), trifluorometanosulfonilimida de litio (LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂), (donde, x e y son números naturales)), derivados de los mismos y una mezcla de los mismos.

El contenido de la sal de litio puede variar dependiendo del tipo de la sal de litio u otros componentes y, por tanto, no es fácil especificar el contenido. Por ejemplo, el contenido puede ser del 1 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total del primer electrolito. En este caso, si el contenido de la sal de litio es de menos del 1 % en peso basado en el peso total del primer electrolito, puede existir el problema de que la conducción iónica puede no ser uniforme, y si el contenido está por encima del 30 % en peso, puede existir el problema de que no se disuelve la sal de litio.

El monómero reticulable se usa para reticular un electrodo positivo y un electrolito mediante fotopolimerización o polimerización térmica para formar una matriz polimérica, y puede ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en etoxilato-triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, etoxilato-triacrilato de trimetilolpropano, etoxilato-dimetacrilato de bisfenol A, derivados de los mismos y una mezcla de los mismos.

El contenido del monómero reticulable puede ser del 1 % en peso al 40 % en peso, preferiblemente del 5 % en peso al 20 % en peso basado en el peso total del primer electrolito. Si el contenido del monómero reticulable es menor del 1 % en peso basado en el peso total del primer electrolito, puede existir el problema de que el primer electrolito no mantenga el estado sólido debido a una reticulación y flujos insuficientes, y si el contenido está por encima del 40 % en peso, a medida que aumenta la proporción de polímero en el complejo de electrolito, se reduce significativamente la conductividad iónica y, por tanto, puede dificultarse una conducción iónica uniforme.

Las partículas inorgánicas son un componente que se dispersa de manera uniforme en el complejo de electrolito y se usan para asegurar la resistencia mecánica para mantener las condiciones de película sin soporte (autoportante), y puede ser, por ejemplo, al menos una seleccionada del grupo que consiste en alúmina (Al₂O₃), dióxido de silicio (SiO₂), dióxido de titanio (TiO₂), titanato de bario (BaTiO₃), óxido de litio (Li₂O), fluoruro de litio (LiF), hidróxido de litio (LiOH), nitruro de litio (Li₃N), óxido de bario (BaO), óxido de sodio (Na₂O), carbonato de litio (Li₂CO₃), carbonato de calcio (CaCO₃), aluminato de litio (LiAlO₂), titanato de estroncio (SrTiO₃), óxido de estaño (SnO₂), óxido de cerio (CeO₂), óxido de magnesio (MgO), óxido de níquel (NiO), óxido de calcio (CaO), óxido de zinc (ZnO), dióxido de zirconio (ZrO₂), carburo de silicio (SiC), derivados de los mismos y una mezcla de los mismos.

El tamaño de partícula promedio de las partículas inorgánicas no está particularmente limitado, pero puede ser preferiblemente de 1.000 nm o menos, y si el tamaño de partícula promedio de las partículas inorgánicas es

excesivamente grande, las partículas no pueden dispersarse de manera uniforme en el electrolito orgánico. Por otro lado, puesto que el electrolito finalmente producido incluye un disolvente orgánico y el tipo de partículas inorgánicas, que son sólidas, pueden variar dependiendo del tipo y el tamaño del material inorgánico, no es fácil especificar el contenido de las partículas inorgánicas. Sin embargo, por ejemplo, las partículas inorgánicas pueden incluirse en una cantidad de 30 partes en peso a 90 partes en peso basado en 100 partes en peso del primer electrolito.

Por otro lado, el primer electrolito 20 puede aplicarse, por ejemplo, a la superficie de cada una de las partículas de azufre, o sólo a la superficie del agregado de las partículas de azufre. Por consiguiente, el primer electrolito 20 no tiene ninguna limitación particular en cuanto a dónde se aplica si permite la disolución del polisulfuro del electrodo positivo. Además, el grosor del primer electrolito 20 está estrechamente relacionado con el rendimiento de transferencia de iones. Por consiguiente, el grosor puede variar dependiendo del tamaño de las partículas de electrodo positivo o la capacidad de la batería deseada, y el grosor es preferiblemente de 100 μm o menos (es decir, mejor cuanto más delgado).

Luego, el segundo electrolito 40 se interpone entre el primer electrolito 20 y el electrodo 30 negativo. Dicho de otro modo, se recubre sobre la superficie del electrodo 30 negativo (orientado hacia el electrodo positivo) y está ubicado correspondientemente en el primer electrolito 20. Debido a la diferencia de constantes dieléctricas del primer electrolito 20, puede impedirse que el polisulfuro que migra desde el electrodo positivo de azufre alcance el electrodo negativo o el separador, mejorando de ese modo las características de capacidad y vida útil de la batería.

El segundo electrolito 40 comprende un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica de 20 o menos, una sal de litio, un monómero reticulable y una partícula inorgánica. El disolvente orgánico (que tiene una constante dieléctrica de 20 o menos) es un componente usado para impedir la migración de polisulfuro. Puede ser, por ejemplo, un disolvente orgánico a base de éter tal como éter de tetraetilenglicol, éter de trietilenglicol y éter de dietilenglicol, tetrahidrofurano y dioxolano y lo más preferiblemente se usa éter de tetraetilenglicol que tiene una constante dieléctrica de 7,7. Por otro lado, el segundo electrolito 40 puede recubrirse en un grosor de 100 μm o menos, y si es de más de 100 μm , puede dificultar el suministro de iones de manera uniforme al electrodo porque se convierte en un elemento de resistencia de la trayectoria de transferencia de iones.

Además, la descripción de definición, tipo y contenido de cada uno de la sal de litio, el monómero reticulable y las partículas inorgánicas contenidos en el segundo electrolito 40 se basa en la descripción de la sal de litio, el monómero reticulable y las partículas inorgánicas contenidas en el primer electrolito 20. (Sin embargo, el monómero reticulable contenido en el segundo electrolito es para formar una matriz polimérica reticulando el electrodo negativo y el electrolito mediante fotopolimerización).

A continuación, se describirá el dispositivo electroquímico que incluye el complejo de electrolito para una batería de litio-azufre según la presente invención. El dispositivo electroquímico que comprende el complejo de electrolito para una batería de litio-azufre comprende el complejo de electrolito descrito anteriormente para una batería de litio-azufre y un electrodo orientado hacia el complejo de electrolito. Si es necesario, el complejo de electrolito y el electrodo pueden estar integrados y, en este caso, puede reducirse adicionalmente la resistencia interfacial entre el complejo de electrolito y el electrodo.

Luego, se describirá un método para preparar un dispositivo electroquímico que incluye el complejo de electrolito para una batería de litio-azufre según la presente invención. La figura 2 es un diagrama mimético de un procedimiento para fabricar el complejo de electrolito según un ejemplo de la presente invención. Haciendo referencia a la figura 1 y la figura 2, el método para fabricar un dispositivo electroquímico, preferiblemente una batería de litio-azufre comprende las siguientes etapas de (a) disolver una sal de litio en un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica de 30 o más para preparar la primera disolución de electrolito, y luego añadir secuencialmente un monómero reticulable y una partícula inorgánica a la primera disolución de electrolito seguido de agitación y dispersión de la misma para preparar la primera pasta de electrolito; (b) disolver una sal de litio en un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica de 20 o menos para preparar la segunda disolución de electrolito, y luego añadir secuencialmente un monómero reticulable y una partícula inorgánica a la segunda disolución de electrolito seguido de agitación y dispersión de la misma para preparar la segunda pasta de electrolito; (c) recubrir la primera pasta de electrolito sobre la superficie de un electrodo positivo seguido de polimerización de la misma para formar el primer electrolito en fase sólida; (d) recubrir la segunda pasta de electrolito sobre la superficie del primer electrolito así formado seguido de polimerización de la misma para formar el segundo electrolito en fase sólida; y (e) unir un electrodo negativo en el segundo electrolito.

En la etapa (a), no existe limitación particular en el contenido del disolvente orgánico y la sal de litio, y el contenido del monómero reticulable puede ser de 1 parte en peso a 50 partes en peso, preferiblemente de 5 partes en peso a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso de la primera disolución de electrolito. El contenido de las partículas inorgánicas puede variar dependiendo del tipo y tamaño de las partículas inorgánicas sin una limitación particular, pero cuando se usa alúmina con un tamaño de partícula de 300 nm, el contenido de las partículas inorgánicas puede ser de 100 partes en peso a 200 partes en peso basado en 100 partes en peso del contenido total del disolvente orgánico, la sal de litio y el monómero reticulable.

Además, en la etapa (a), el procedimiento de suministro del monómero reticulable a la disolución de electrolito no está particularmente limitado siempre que puedan mezclarse bien la disolución de electrolito y el monómero reticulable, pero el procedimiento puede realizarse a temperatura ambiente durante de 5 min a 30 min. El procedimiento posterior de suministro y dispersión de las partículas inorgánicas no está particularmente limitado siempre que puedan dispersarse bien las partículas inorgánicas, pero el procedimiento puede realizarse mediante molienda con bolas, agitación con vórtex o un método de mezclado planetario durante de 2 min a 30 min.

En la etapa (b), el contenido del disolvente orgánico y la sal de litio no está particularmente limitado, y el contenido del monómero reticulable es de 1 parte en peso a 50 partes en peso, preferiblemente de 5 partes en peso a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso de la segunda disolución de electrolito que contiene el disolvente orgánico y la sal de litio. El contenido de las partículas inorgánicas puede variar dependiendo del tipo y tamaño de las partículas inorgánicas sin una limitación particular, pero cuando se usa alúmina con un tamaño de partícula de 300 nm, el contenido de las partículas inorgánicas puede ser de 100 partes en peso a 200 partes en peso basado en 100 partes en peso del contenido total del disolvente orgánico, la sal de litio y el monómero reticulable.

Además, en la etapa (b), el procedimiento de suministro del monómero reticulable a la disolución de electrolito no está particularmente limitado siempre que puedan mezclarse bien la disolución de electrolito y el monómero reticulable, pero el procedimiento puede realizarse a una temperatura ambiente durante de 5 min a 30 min. El procedimiento posterior de suministro y dispersión de las partículas inorgánicas no está particularmente limitado siempre que puedan dispersarse bien las partículas inorgánicas, pero el procedimiento puede realizarse mediante molienda con bolas, agitación con vórtex o un método de mezclado planetario durante de 2 min a 30 min.

Además, la descripción de definición y el tipo de cada uno de los compuestos usados en las etapas (a) y (b) se basa en los contenidos descritos en la sección de complejo de electrolito para una batería de litio-azufre. Por otro lado, en el método de fabricación anterior, se describe que en primer lugar se prepara la primera pasta de electrolito y luego se prepara la segunda pasta de electrolito. Sin embargo, esto es para conveniencia de la descripción, y no existe ninguna limitación particular en el orden.

En las etapas (c) y (d), el método para aplicar la primera pasta de electrolito y la segunda pasta de electrolito no está particularmente limitado siempre que sea un método capaz de una aplicación uniforme, pero, por ejemplo, puede ser un método de rasqueta. Además, la cantidad de la primera pasta de electrolito y la segunda pasta de electrolito aplicada puede variar dependiendo de la capacidad de la batería de litio-azufre sin limitación, y es preferible aplicar la pasta a un grosor de 100 μm o menos.

Por otro lado, la primera pasta de electrolito puede aplicarse, por ejemplo, a la superficie de cada de las partículas de azufre, o sólo a la superficie del agregado de las partículas de azufre. Por consiguiente, la primera pasta de electrolito no tiene ninguna limitación particular en cuanto a dónde se aplica si permite la disolución del polisulfuro del electrodo positivo. Además, la polimerización (reacción) en las etapas (c) y (d) es un procedimiento para curar la primera pasta de electrolito y la segunda pasta de electrolito recubiertas, y puede realizarse mediante irradiación de una fuente de luz de fotopolimerización convencional tal como UV, halógeno y LED durante de 10 s a 600 s. Además, la polimerización puede ser, por ejemplo, fotopolimerización (fotorreticulación) y polimerización térmica (reticulación térmica), pero no se limita particularmente a las mismas. Por otro lado, el grosor del primer electrolito puede ser de 100 μm o menos para un papel de conducción iónica uniforme.

Por otro lado, la presente invención también puede proporcionar un módulo de batería que comprende un dispositivo electroquímico (batería de litio-azufre) como celda unitaria y un bloque de baterías que comprende el mismo. El módulo de batería o el bloque de baterías puede usarse como fuente de alimentación de al menos un dispositivo mediando a grande de una herramienta eléctrica; un automóvil eléctrico tal como un vehículo eléctrico (EV), un vehículo eléctrico híbrido y un vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV); y un sistema de almacenamiento de energía.

A continuación en el presente documento, se añadirán descripciones del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador aplicados al dispositivo electroquímico (batería de litio-azufre) que comprende el complejo de electrolito según la presente invención.

Electrodo positivo

Se describirá el electrodo positivo usado en la presente invención. Después de preparar una composición de electrodo positivo que comprende un material activo de electrodo positivo, un material conductor y un aglutinante, la composición se diluye en un disolvente predeterminado (medio de dispersión) para preparar una suspensión, y luego la suspensión se recubrió directamente sobre un colector de corriente de electrodo positivo y se secó para formar una capa de electrodo positivo. O, después de someterse a colada la suspensión en un soporte independiente, una película obtenida mediante despegamiento del soporte se lamina sobre el colector de corriente de electrodo positivo para preparar una capa de electrodo positivo. Además, un electrodo positivo puede prepararse en una variedad de maneras usando métodos bien conocidos por los expertos en la técnica.

El material conductor actúa como una trayectoria a través de la cual se mueven electrones desde el colector de corriente de electrodo positivo hasta el material activo de electrodo positivo, proporcionando de ese modo conductividad electrónica, y conectando eléctricamente el electrolito y el material activo de electrodo positivo. Por tanto, el material conductor también actúa como una trayectoria para el ion de litio (Li^+) en el electrolito para migrar hacia y reaccionar con el azufre al mismo tiempo. Por consiguiente, si la cantidad del material conductor no es suficiente o su papel no se realiza de manera apropiada, aumenta la porción que no reacciona del azufre en el electrodo y se reduce en última instancia la capacidad. Además, se ven adversamente afectadas las características de descarga de alta tasa y la duración de la vida útil por ciclo de carga/descarga, de modo que es necesario añadir un material conductor apropiado. Preferiblemente, el contenido del material conductor puede añadirse de manera apropiada en el intervalo del 0,01 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total de la composición de electrodo positivo.

El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico en una batería. Por ejemplo, puede ser grafito; negros de carbono tales como negro de Denka, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono y fibras metálicas; polvos metálicos tales como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como óxido de zinc y titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; y materiales conductores tales como derivados de polifenileno. Los ejemplos específicos de materiales conductores disponible comercialmente incluyen diversos productos de negro de acetileno (disponibles de la empresa Chevron Chemical) o negro de Denka (disponible de Denka Singapore Private Limited), productos disponibles de la empresa Gulf Oil, negro de Ketjen, productos de la serie EC (disponible de la empresa Armac), Vulcan XC-72 (disponible de la empresa Cabot) y Super P (disponible de la empresa Timcal).

El aglutinante se usa para proporcionar el material activo de electrodo positivo con adhesión al colector de corriente. El aglutinante debe disolverse bien en un disolvente, debe construirse bien la red conductora entre el material activo de electrodo positivo y el material conductor, y también tener una impregnación adecuada del electrolito. El aglutinante puede ser cualquier aglutinante conocido en la técnica. Específicamente, el aglutinante puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en aglutinante a base de resina de flúor tal como poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) y politetrafluoroetileno (PTFE); aglutinante a base de caucho tal como caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno y caucho de estireno-isopreno; aglutinante a base de celulosa tal como carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa y celulosa regenerada; aglutinante a base de polialcohol; aglutinante a base de poliolefina tal como polietileno y polipropileno; aglutinante a base de polimida; aglutinante a base de poliéster; y aglutinantes a base de silano; o una mezcla o copolímero de los mismos, pero no se limita a los mismos.

El contenido del aglutinante puede ser del 0,5 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total de la composición de electrodo positivo, pero no se limita al mismo. Si el contenido de la resina aglutinante es menor del 0,5 % en peso, pueden deteriorarse las propiedades físicas del electrodo positivo y pueden separarse el material activo de electrodo positivo y el material conductor, y si el contenido está por encima del 30 % en peso, puede reducirse relativamente la razón del material activo con respecto al material conductor en el electrodo positivo y puede reducirse la capacidad de la batería, y puede actuar como elemento de resistencia, deteriorando de ese modo la eficiencia.

La composición de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo, el material conductor y el aglutinante puede diluirse en un disolvente predeterminado y recubrirse sobre el colector de corriente de electrodo positivo usando un método convencional conocido en la técnica. En primer lugar, se prepara el colector de corriente de electrodo positivo. El colector de corriente de electrodo positivo generalmente tiene un grosor de 3 μm a 500 μm . Puede usarse cualquier colector de corriente de electrodo positivo siempre que no provoque ningún cambio químico en una batería y tenga alta conductividad. Por ejemplo, se usa acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, o aluminio o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio o plata. El colector de corriente puede tener irregularidades superficiales finas para aumentar la adhesión del material activo de electrodo positivo, y puede tener diversas formas, tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma o no tejido.

A continuación, la composición de electrodo positivo que comprende el material activo de electrodo positivo, el material conductor y el aglutinante se recubre sobre el colector de corriente de electrodo positivo. La composición de electrodo positivo que comprende el material activo de electrodo positivo, el material conductor y el aglutinante se mezcla en un disolvente predeterminado para preparar una suspensión. En este momento, el disolvente debe ser fácil de secar y puede disolver bien el aglutinante, pero mantener el material activo de electrodo positivo y el material conductor en un estado disperso sin disolver, lo más preferiblemente. Cuando el disolvente disuelve el material activo de electrodo positivo, porque el peso específico del azufre en la suspensión es alto ($D = 2,07$), el azufre se sumerge en la suspensión y luego el azufre se dirige al colector de corriente durante el recubrimiento. Por tanto, hay una tendencia a que haya un problema en la red conductora, provocando de ese modo un problema en el funcionamiento de la batería. El disolvente (medio de dispersión) puede ser agua o un disolvente orgánico, y el disolvente orgánico puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dimetilformamida, alcohol

isopropílico, acetonitrilo, metanol, etanol y tetrahidrofurano.

A continuación, no existe limitación particular en el método de recubrimiento de la composición de electrodo positivo en forma de suspensión. Por ejemplo, la suspensión puede recubrirse mediante los siguientes métodos: recubrimiento por rasqueta, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por huecogrado, recubrimiento con boquilla ranurada, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento de coma, recubrimiento con barra, recubrimiento con rodillo inverso, recubrimiento de pantalla, recubrimiento con tapa y similares. En la composición de electrodo positivo después de un procedimiento de recubrimiento de este tipo, la evaporación del disolvente (medio de dispersión), la densidad de la película de recubrimiento, y la adhesión entre la película de recubrimiento y el colector de corriente se logran a través de un procedimiento de secado. En este momento, el secado se lleva a cabo según un método convencional, y no está particularmente limitado.

Electrodo negativo

El electrodo negativo puede ser cualquier material que pueda absorber o liberar iones de litio y, por ejemplo, pueden ser materiales metálicos tales como metal de litio y aleación de litio y materiales carbonosos tales como carbono poco cristalino y carbono altamente cristalino. Los ejemplos del carbono poco cristalino pueden incluir carbono blando y carbono duro, y los ejemplos del carbono altamente cristalino pueden incluir grafito natural, grafito Kish; carbón pirolítico, fibras de carbono a base de brea de mesofase, micropelotas de mesocarbono, breas de mesofase, carbón calcinado a alta temperatura tal como coques derivados de brea de alquitrán de hulla o petróleo. Además, aleaciones que contienen silicio u óxidos tales como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ también se conocen bien como electrodo negativo.

En este momento, el electrodo negativo puede incluir un aglutinante, y puede ser varios polímeros aglutinantes tales como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo) y caucho de estireno-butadieno (SBR).

El electrodo negativo puede comprender de manera selectiva un colector de corriente de electrodo negativo para soportar la capa de activación de electrodo negativo que comprende el material activo de electrodo negativo y el aglutinante. Específicamente, el colector de corriente de electrodo negativo puede seleccionarse del grupo que consiste en cobre, acero inoxidable, titanio, plata, paladio, níquel, aleaciones del mismo y una combinación del mismo. La superficie del acero inoxidable puede tratarse con carbono, níquel, titanio o plata, y la aleación puede ser una aleación aluminio-cadmio. Además, puede usarse carbón calcinado, polímero no conductor tratado superficialmente con un material conductor, o un polímero conductor.

El aglutinante desempeña un papel en la formación de pasta del material activo, la adhesión entre los materiales activos, adhesión con el colector de corriente, y un efecto amortiguador sobre la expansión y la contracción del material activo, y similares. Específicamente, el aglutinante es el mismo tal como se describió anteriormente para el aglutinante del electrodo positivo. Además, el electrodo negativo puede ser un metal de litio o una aleación de litio. Como ejemplo no limitativo, el electrodo negativo puede ser una película delgada de un metal de litio, o una aleación de litio y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al y Sn.

Separador

Un separador habitual puede interponerse entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. El separador es un separador físico que tiene una función de separar físicamente y de electrodo. Cualquier separador puede usarse sin limitación siempre que se use como separador habitual y, particularmente, es preferible tener una baja resistencia al movimiento de los iones del electrolito y una excelente capacidad de impregnación de electrolito. Además, el separador permite que los iones de litio se transporten entre el electrodo positivo y el electrodo negativo mientras que separan o aíslan el electrodo positivo y el electrodo negativo entre sí. Tal separador puede estar fabricado de un material poroso y no conductor o aislante. El separador puede ser un elemento independiente tal como una película, o una capa de recubrimiento añadida a al menos uno del electrodo positivo y el electrodo negativo. Específicamente, puede ser una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina tal como homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, copolímero de etileno-buteno, copolímero de etileno-hexeno y copolímero de etileno-metacrilato, en una única capa o en forma de material laminado. Alternativamente, el separador puede ser un material textil no tejido poroso usado habitualmente tal como un material textil no tejido fabricado de fibra de vidrio de alto punto de fusión, fibra de poli(tereftalato de etileno), etc., pero no se limita a los mismos.

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos preferidos. Sin embargo, estos ejemplos se proporcionan únicamente con propósitos ilustrativos.

[Ejemplo 1] Preparación de complejo de electrolito

Se disolvió 1 mol de bisimida de litio (LiTFSI) en etilmetilsulfona que tenía una constante dieléctrica de 95 para preparar la primera disolución de electrolito. Se suministró etoxilato-triacrilato de trimetilolpropano (monómero

reticulable) a la misma y se agitó a temperatura ambiente durante 20 min. Luego, se suministró alúmina (partícula inorgánica) que tenía un tamaño de partícula promedio de 300 nm a la misma y se dispersó mediante molienda con bolas (THINKY SUPER MIXER, ARE-310, THINKY CORPORATION, JAPÓN) durante 10 min para preparar la primera pasta de electrolito. En este momento, la razón en peso de primera disolución de electrolito:monómero reticulable era de 85:15, y la razón en peso de (primera disolución de electrolito + monómero reticulable):partícula inorgánica era de 1 : 1,5.

A continuación, se mezclaron éter de tetraetilenglicol que tenía una constante dieléctrica de 7,7 y bisimida de litio (LiTFSI) a una razón molar de 1:1, y luego se disolvió la bisimida de litio en el disolvente resultante para preparar la segunda disolución de electrolito. Se suministró etoxilato-triacrilato de trimetilolpropano (monómero reticulable) a la misma y se agitó a temperatura ambiente durante 20 min. Luego, se suministró alúmina (partícula inorgánica) que tenía un tamaño de partícula promedio de 300 nm a la misma y se dispersó mediante molienda con bolas durante 10 min para preparar la segunda pasta de electrolito. En este momento, la razón en peso de segunda disolución de electrolito:monómero reticulable era de 85:15, y la razón en peso de (segunda disolución de electrolito + monómero reticulable):partícula inorgánica era de 1:1,5.

Luego, después de recubrir la primera pasta de electrolito sobre el electrodo positivo de azufre preparado, se irradió con luz UV a la misma durante 30 s para formar el primer electrolito de tipo película de 50 μm de grosor. Luego, después de recubrir la segunda pasta de electrolito sobre el primer electrolito, se irradió con luz UV a la misma durante 30 s para formar el segundo electrolito de tipo película de 50 μm de grosor. Por consiguiente, se preparó un complejo de electrolito en fase sólida con una estructura estratificada.

[Ejemplo 2] Preparación de complejo de electrolito

Se disolvieron 5 moles de bisimida de litio en carbonato de propileno que tenía una constante dieléctrica de 64,97 para preparar la primera disolución de electrolito. Se suministró etoxilato-triacrilato de trimetilolpropano (monómero reticulable) a la misma y se agitó a temperatura ambiente durante 20 min. Luego, se suministró alúmina (partícula inorgánica) que tenía un tamaño de partícula promedio de 300 nm a la misma y se dispersó mediante molienda con bolas (THINKY SUPER MIXER, ARE-310, THINKY CORPORATION, JAPÓN) durante 10 min para preparar la primera pasta de electrolito. En este momento, la razón en peso de primera disolución de electrolito:monómero reticulable era de 85:15, y la razón en peso de (primera disolución de electrolito + monómero reticulable):partícula inorgánica era de 1:1,5.

A continuación, se mezclaron dioxolano que tenía una constante dieléctrica de 7,0 y bisimida de litio a una razón molar de 1:1, y luego se disolvió la bisimida de litio en el disolvente resultante para preparar la segunda disolución de electrolito. Se suministró etoxilato-triacrilato de trimetilolpropano (monómero reticulable) a la misma y se agitó a temperatura ambiente durante 20 min. Luego, se suministró alúmina (partícula inorgánica) que tenía un tamaño de partícula promedio de 300 nm a la misma y se dispersó mediante molienda con bolas durante 10 min para preparar la segunda pasta de electrolito. En este momento, la razón en peso de segunda disolución de electrolito:monómero reticulable era de 85:15, y la razón en peso de (segunda disolución de electrolito + monómero reticulable):partícula inorgánica era de 1:1,5.

Luego, después de recubrir la primera pasta de electrolito sobre el electrodo positivo de azufre preparado, se irradió con luz UV a la misma durante 30 s para formar el primer electrolito de tipo película de 50 μm de grosor. Luego, después de recubrir la segunda pasta de electrolito sobre el primer electrolito, se irradió con luz UV a la misma durante 30 s para formar el segundo electrolito de tipo película de 50 μm de grosor. Por consiguiente, se preparó un complejo de electrolito en fase sólida con una estructura estratificada.

[Ejemplo comparativo 1] Preparación de electrolito que tiene una estructura de capa única

Después de preparar una disolución de electrolito disolviendo 1 mol de bisimida de litio en etilmetilsulfona, se suministró la disolución entre el electrodo positivo de azufre y el electrodo negativo de litio, y luego se irradió con luz UV a la misma durante 30 s para preparar un electrolito que tenía una estructura de capa única.

[Ejemplo comparativo 2] Preparación de electrolito que tiene una estructura de capa única

Después de mezclar éter de tetraetilenglicol y bisimida de litio a una razón molar de 1:1, se disolvió bisimida de litio en el disolvente resultante para preparar una disolución de electrolito. Luego, se suministró la disolución entre el electrodo positivo de azufre y el electrodo negativo de litio, y luego se irradió con luz UV a la misma durante 30 s para preparar un electrolito que tenía una estructura de capa única.

[Ejemplo comparativo 3] Preparación de complejo de electrolito laminado con estructuras de capa única

Después de preparar un electrolito que tenía una estructura de capa única según el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 2, respectivamente, se superpusieron simplemente los dos electrolitos para preparar un complejo de electrolito.

[Ejemplos 1 y 2, ejemplos comparativos 1 y 3] Preparación de batería de litio-azufre

Se preparó un metal de litio (electrodo negativo) que se unió en el segundo electrolito en los complejos de electrolito preparados en los ejemplos 1 y 2, y se instaló un separador entre el primer electrolito y el segundo electrolito para preparar una batería de litio-azufre con forma de botón (celda de tipo botón) que incluía los complejos de electrolito. Además, se instaló un separador en cada electrolito preparado en los ejemplos comparativos 1 a 3 para preparar una batería de litio-azufre con forma de botón (celda de tipo botón). Por otro lado, la figura 3 es una imagen (A) de la integración de un complejo de electrolito y un electrodo según un ejemplo de la presente invención observada con microscopio electrónico de barrido (SEM), y una imagen (B) del complejo de electrolito simplemente laminado según el ejemplo comparativo observada mediante microscopio electrónico de barrido. La figura 3(A) corresponde al ejemplo 1 y la figura 3(B) corresponde al ejemplo comparativo 3.

[Ejemplo de prueba 1] Evaluación de las características de capacidad y vida útil de la batería de litio-azufre

Se observaron las características de carga y descarga de las baterías de litio-azufre preparadas en el ejemplo 1, los ejemplos comparativos 1 y 2 después de ajustar la tasa de corriente de carga/descarga a 0,2 C / 0,2 C. La figura 4 es un gráfico que compara características de capacidad y vida útil de las baterías de litio-azufre según un ejemplo de la presente invención y los ejemplos comparativos. En el caso del ejemplo comparativo 1 usando el electrolito que contenía un disolvente orgánico a base de sulfona, tal como se ilustra en la figura 4, se confirmó que la alta capacidad de la batería puede realizarse debido a excelentes características de disolución de azufre, pero la transferencia de polisulfuro (fenómeno de lanzadera) provoca la desactivación de la superficie del electrodo negativo de litio y la obstrucción de la estructura de poros del separador y, por tanto, la duración de la vida útil por ciclo característica se hace muy corta. Además, en el caso del ejemplo comparativo 2 usando el electrolito que contiene un disolvente orgánico a base de glima, se halló que la capacidad de la batería es baja debido a las características de disolución deficiente de azufre, pero las características de ciclo son excelentes debido a la prevención de la transferencia de polisulfuro.

Por el contrario, en el caso del ejemplo 1 usando un complejo de electrolito, debido al primer electrolito formado en el electrodo positivo de azufre para facilitar la disolución de polisulfuro y la forma del segundo electrolito en el electrodo negativo de litio para impedir la disolución y migración de polisulfuro, a diferencia de los ejemplos comparativos 1 y 2, fue posible realizar simultáneamente alta capacidad y excelentes características de duración de la vida útil por ciclo de la batería. Por otro lado, la batería preparada en el ejemplo 2 también mostró resultados similares al ejemplo 1.

[Ejemplo de prueba 2] Evaluación de la superficie del electrodo positivo y el electrodo negativo de la batería de litio-azufre

Se observaron las características de carga y descarga de las baterías de litio-azufre preparadas en el ejemplo 1, los ejemplos comparativos 1 y 2 después de ajustar la tasa de corriente de carga/descarga a 0,2 C / 0,2 C tal como se describe en el ejemplo de prueba 1, y luego se observaron la resistencia de la superficie del electrodo positivo de azufre y la cantidad de polisulfuro presente sobre la superficie del electrodo negativo de litio. La figura 5 es un gráfico que muestra el valor de resistencia superficial de los electrodos positivos de las baterías de litio-azufre según un ejemplo de la presente invención y los ejemplos comparativos, y la figura 6 es un gráfico que muestra el resultado del análisis de XPS de la superficie de los electrodos negativos de las baterías de litio-azufre según un ejemplo de la presente invención y los ejemplos comparativos.

En primer lugar, como resultado de analizar las características de vida útil de carga/descarga de cada batería durante 200 ciclos y luego analizar la superficie del electrodo positivo de azufre a través de la impedancia, tal como se ilustra en la figura 5, se confirmó que la resistencia superficial del ejemplo 1 era pequeña, en comparación con los ejemplos comparativos 1 y 2, debido a la prevención de la transferencia de polisulfuro (fenómeno de lanzadera). Además, como resultado de analizar las características de vida útil de carga/descarga de cada batería durante 200 ciclos y luego analizar la superficie del electrodo negativo de litio mediante XPS, tal como se ilustra en la figura 6, debido a la prevención de la transferencia de polisulfuro, no se observó polisulfuro en fase sólida (Li_2S_2 , Li_2S) sobre la superficie del electrodo negativo del ejemplo 1. A partir de los resultados anteriores, puede hallarse que las características de capacidad y vida útil de la batería se mejoraron notablemente usando el complejo de electrolito para una batería de litio-azufre según la presente invención. Por otro lado, la batería preparada en el ejemplo 2 también mostró resultados similares al ejemplo 1.

[Ejemplo de prueba 3] Evaluación de la conductividad iónica de la batería de litio-azufre

La figura 7 es un gráfico que compara la conductividad iónica de las baterías de litio-azufre según un ejemplo de la presente invención (ejemplo 1) y el ejemplo comparativo (ejemplo comparativo 3). Como resultado de someter a prueba la conductividad iónica de las baterías de litio-azufre preparadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 3, tal como se ilustra en la figura 7, se confirmó que la conductividad iónica del ejemplo 1 era superior a la del ejemplo comparativo 3. Esto es porque en el complejo de electrolito del ejemplo 1, el segundo electrolito se recubrió

directamente sobre el primer electrolito, mientras que en el ejemplo comparativo 3, se laminaron simplemente electrolitos que tenían una única capa. Por tanto, puede hallarse que en el caso del ejemplo comparativo 3, la resistencia interfacial entre los dos electrolitos era grande debido al hueco formado entre los electrolitos, pero en el caso del ejemplo 1 en el que no se formó o se minimizó el hueco, la conductividad iónica era excelente debido a la

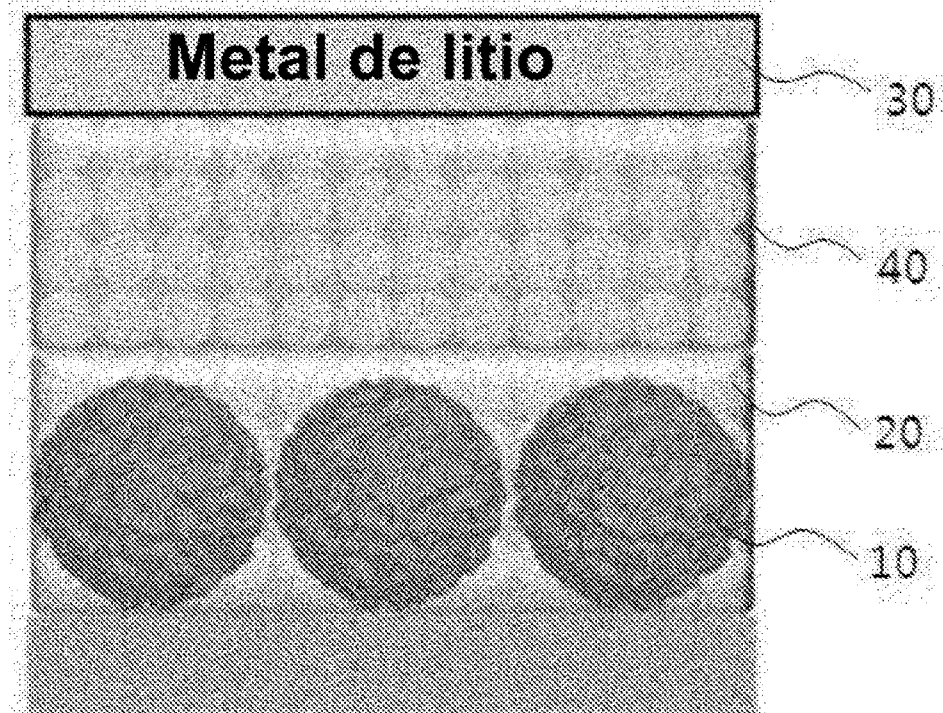
5

REIVINDICACIONES

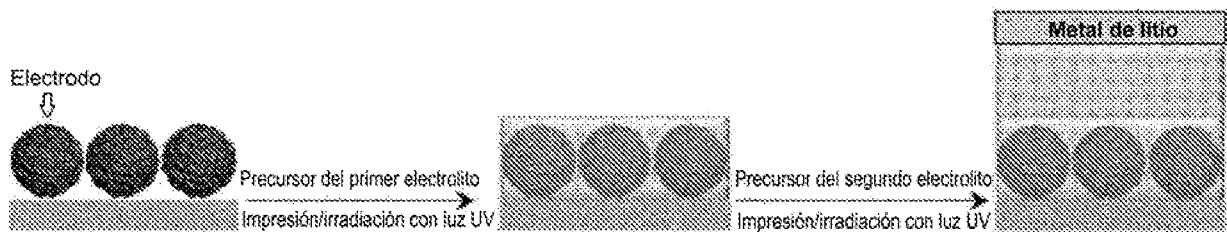
1. Complejo de electrolito para una batería de litio-azufre, comprendiendo el complejo de electrolito dos clases de electrolitos sólidos separados por fases en forma de una estructura estratificada, siendo estos un primer electrolito sólido capaz de estar posicionado en el lado de electrodo positivo y un segundo electrolito sólido capaz de estar posicionado en el lado de electrodo negativo;
 5 en el que el primer electrolito sólido comprende un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica de 30 o más, una sal de litio, un polímero formado mediante polimerización de un monómero reticulable y una partícula inorgánica; y
 10 en el que el segundo electrolito sólido comprende un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica de 20 o menos, una sal de litio, un polímero formado mediante polimerización de un monómero reticulable y una partícula inorgánica.
2. Complejo de electrolito según la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica de 30 o más se selecciona de un disolvente orgánico a base de sulfona, un disolvente orgánico a base de nitrilo, un disolvente orgánico a base de carbonato y gamma-butirolactona.
3. Complejo de electrolito según la reivindicación 1, en el que la sal de litio contenida en el primer electrolito sólido es al menos una de bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, bis(fluorosulfonil)imida de litio, perclorato de litio, hexafluoroarseniato de litio, tetrafluoroborato de litio, hexafluorofosfato de litio, hexafluoroantimoniato de litio, difluorometanosulfonato de litio, aluminato de litio, tetracloroaluminato de litio, cloruro de litio, yoduro de litio, bis(oxalato)borato de litio y trifluorometanosulfonilimida de litio.
4. Complejo de electrolito según la reivindicación 1, en el que el monómero reticulable a partir del cual se produce el polímero contenido en el primer electrolito sólido es al menos uno de etoxilato-triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol y etoxilato-dimetacrilato de bisfenol A.
5. Complejo de electrolito según la reivindicación 1, en el que la partícula inorgánica contenida en el primer electrolito sólido es al menos una de alúmina (Al_2O_3), dióxido de silicio (SiO_2), dióxido de titanio (TiO_2), titanato de bario (BaTiO_3), óxido de litio (Li_2O), fluoruro de litio (LiF), hidróxido de litio (LiOH), nitruro de litio (Li_3N), óxido de bario (BaO), óxido de sodio (Na_2O), carbonato de litio (Li_2CO_3), carbonato de calcio (CaCO_3), aluminato de litio (LiAlO_2), titanato de estroncio (SrTiO_3), óxido de estaño (SnO_2), óxido de cerio (CeO_2), óxido de magnesio (MgO), óxido de níquel (NiO), óxido de calcio (CaO), óxido de zinc (ZnO), dióxido de zirconio (ZrO_2) y carburo de silicio (SiC).
6. Complejo de electrolito según la reivindicación 1, en el que el grosor del primer electrolito sólido es de 100 μm o menos.
7. Complejo de electrolito según la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica de 20 o menos se selecciona de un disolvente orgánico a base de éter, tetrahidrofurano y dioxolano.
8. Complejo de electrolito según la reivindicación 1, en el que la sal de litio contenida en el segundo electrolito sólido es al menos una de bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, bis(fluorosulfonil)imida de litio, perclorato de litio, hexafluoroarseniato de litio, tetrafluoroborato de litio, hexafluorofosfato de litio, hexafluoroantimoniato de litio, difluorometanosulfonato de litio, aluminato de litio, tetracloroaluminato de litio, cloruro de litio, yoduro de litio, bis(oxalato)borato de litio y trifluorometanosulfonilimida de litio.
9. Complejo de electrolito según la reivindicación 1, en el que el monómero reticulable a partir del cual se produce el polímero contenido en el segundo electrolito sólido es al menos uno de etoxilato-triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol y etoxilato-dimetacrilato de bisfenol A.
10. Complejo de electrolito según la reivindicación 1, en el que la partícula inorgánica contenida en el segundo electrolito sólido es al menos una de alúmina (Al_2O_3), dióxido de silicio (SiO_2), dióxido de titanio (TiO_2), titanato de bario (BaTiO_3), óxido de litio (Li_2O), fluoruro de litio (LiF), hidróxido de litio (LiOH), nitruro de litio (Li_3N), óxido de bario (BaO), óxido de sodio (Na_2O), carbonato de litio (Li_2CO_3), carbonato de calcio (CaCO_3), aluminato de litio (LiAlO_2), titanato de estroncio (SrTiO_3), óxido de estaño (SnO_2), óxido de cerio (CeO_2), óxido de magnesio (MgO), óxido de níquel (NiO), óxido de calcio (CaO), óxido de zinc (ZnO), dióxido de zirconio (ZrO_2) y carburo de silicio (SiC).
11. Complejo de electrolito según la reivindicación 1, en el que el grosor del segundo electrolito sólido es de 100 μm o menos.

12. Dispositivo electroquímico que comprende el complejo de electrolito según la reivindicación 1 y un electrodo orientado hacia el complejo de electrolito.
- 5 13. Método para preparar un dispositivo electroquímico que incluye un complejo de electrolito, que comprende las siguientes etapas de:
- 10 (a) disolver una sal de litio en un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica de 30 o más para preparar una primera disolución de electrolito, y luego añadir secuencialmente un monómero reticulable y una partícula inorgánica a la primera disolución de electrolito seguido de agitación y dispersión de la misma para preparar una primera pasta de electrolito;
- 15 (b) disolver una sal de litio en un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica de 20 o menos para preparar una segunda disolución de electrolito, y luego añadir secuencialmente un monómero reticulable y una partícula inorgánica a la segunda disolución de electrolito seguido de agitación y dispersión de la misma para preparar una segunda pasta de electrolito;
- 20 (c) recubrir la primera pasta de electrolito sobre la superficie de un electrodo positivo, seguido de polimerización de la misma para formar un primer electrolito en fase sólida;
- (d) recubrir la segunda pasta de electrolito sobre la superficie del primer electrolito así formado, seguido de polimerización de la misma para formar un segundo electrolito en fase sólida; y
- 25 (e) unir un electrodo negativo en el segundo electrolito.

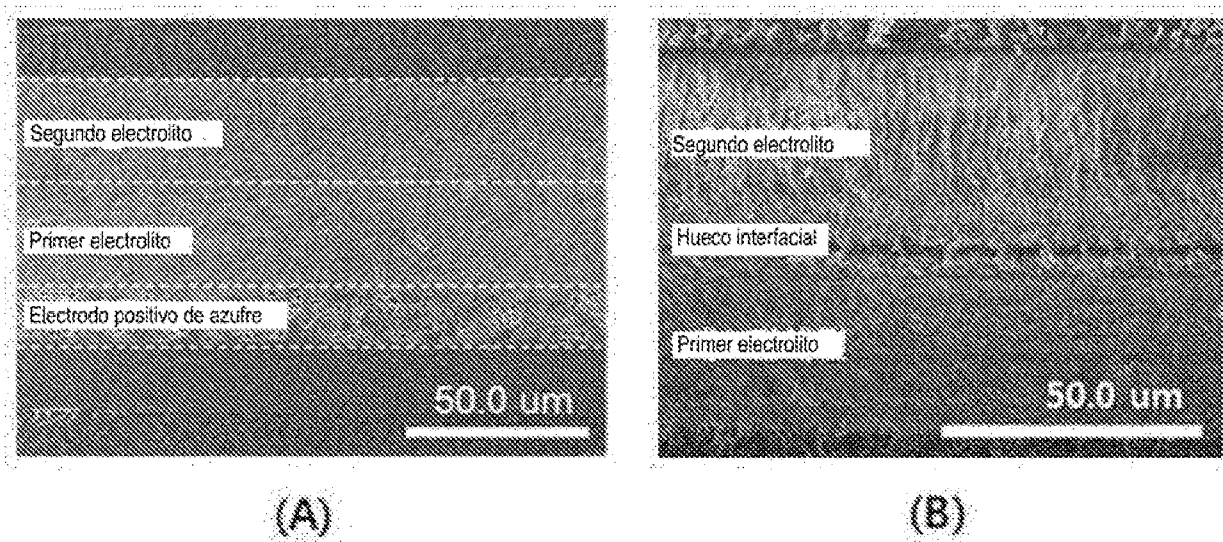
【Figura 1】



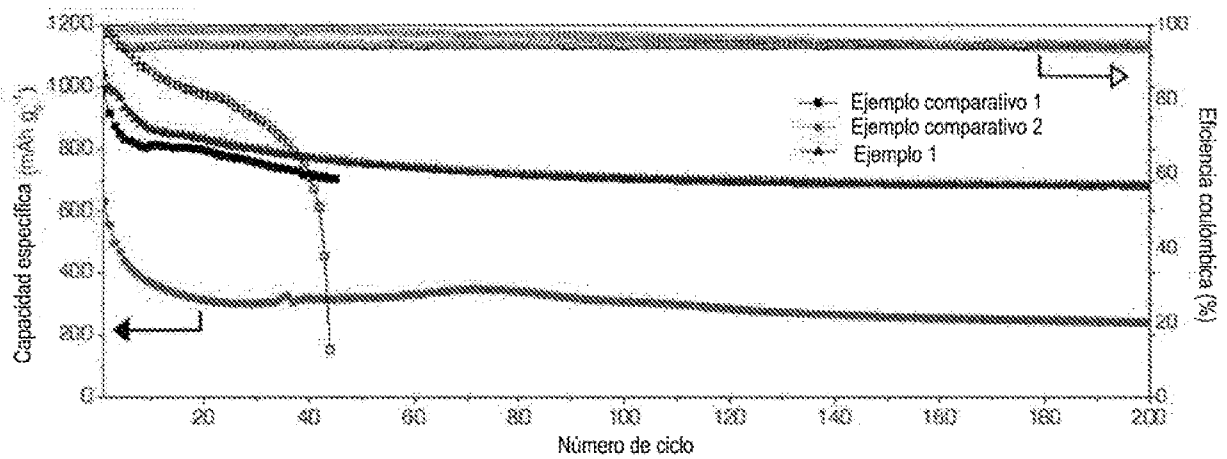
【Figura 2】



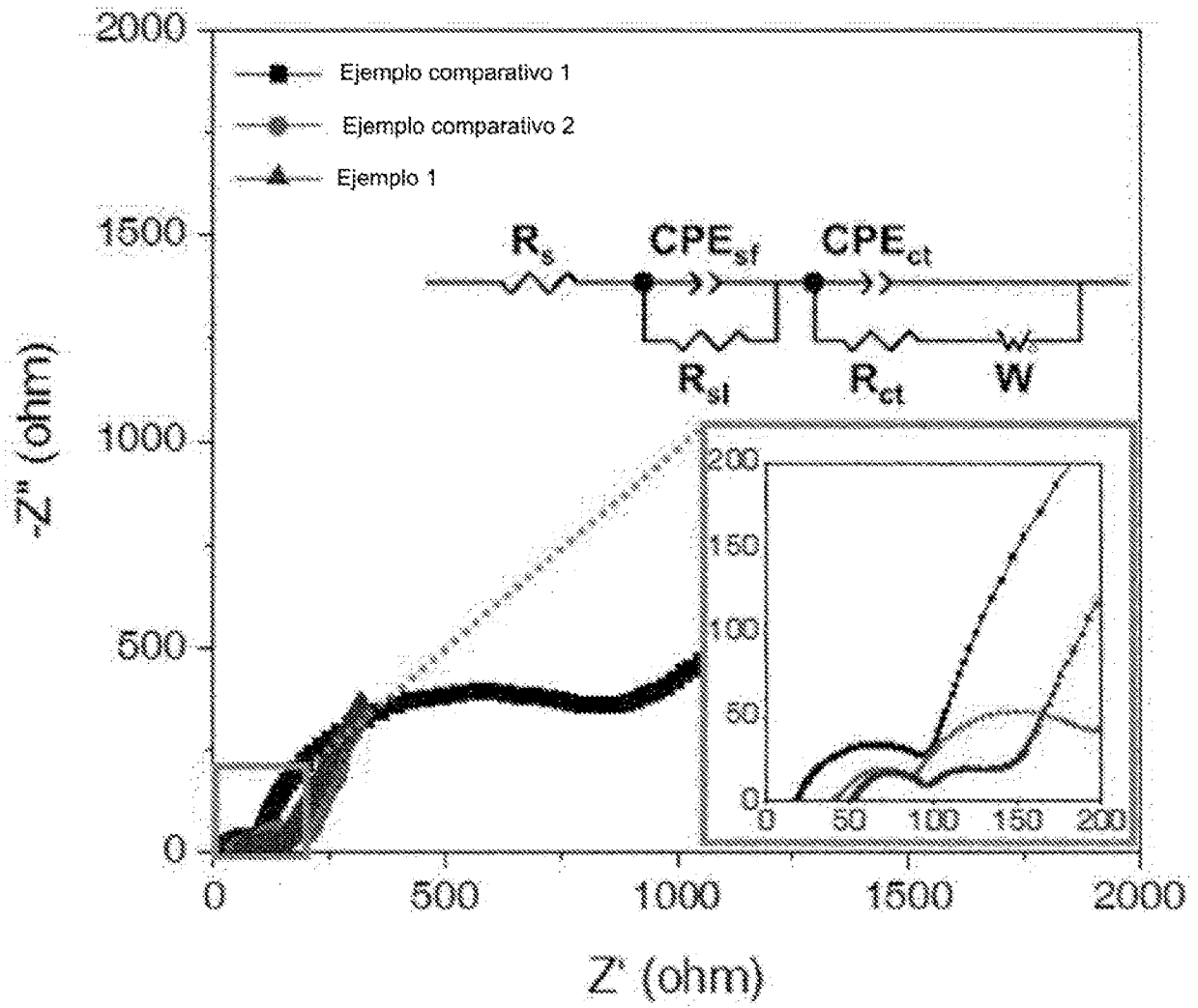
【 Figura 3 】



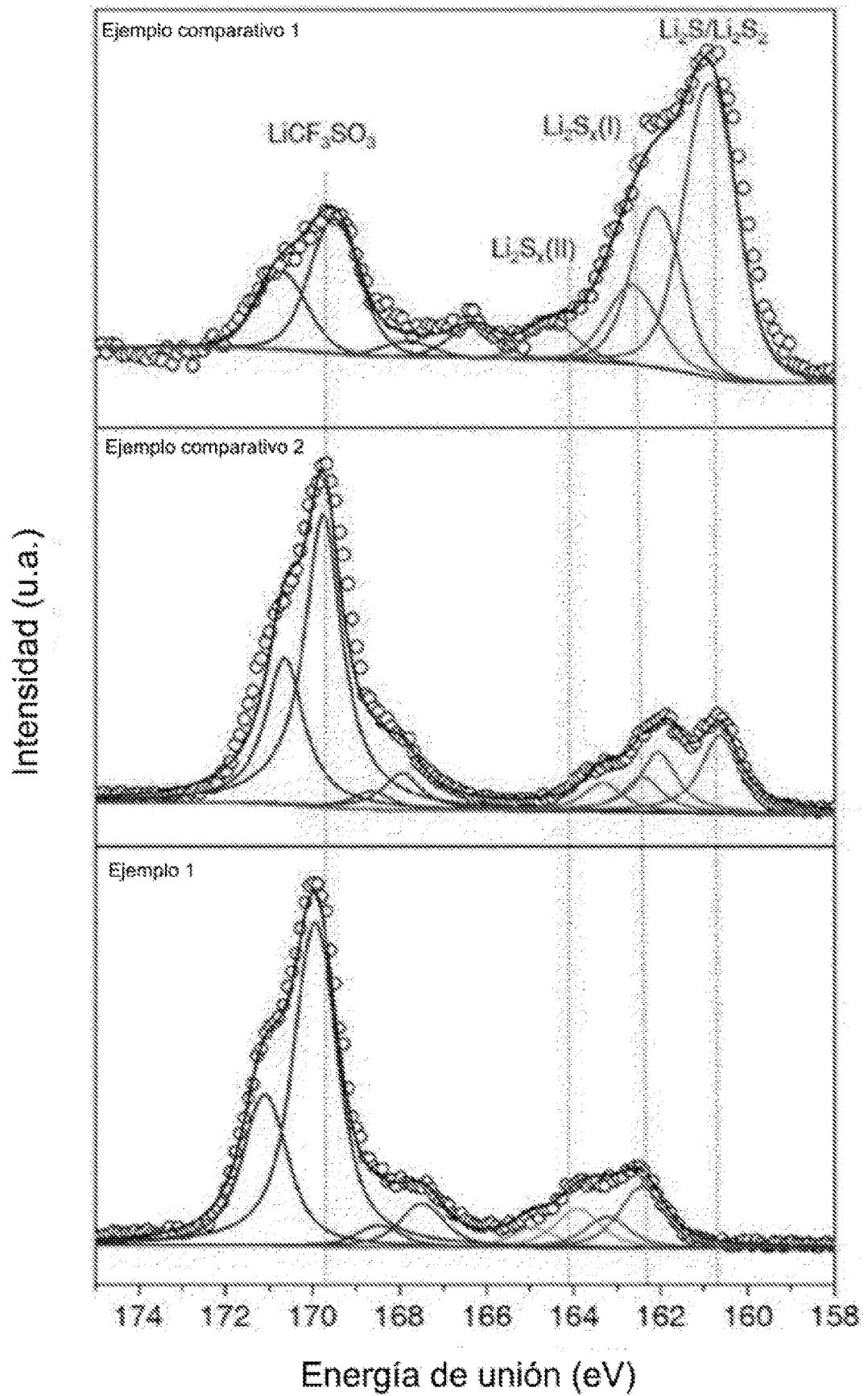
【 Figura 4 】



【 Figura 5 】



【Figura 6】



【Figura 7 】

