

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 045**

51 Int. Cl.:

C01B 32/21 (2007.01)

C01B 17/02 (2006.01)

C01B 17/00 (2006.01)

C01B 32/168 (2007.01)

C01B 32/174 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2018** **PCT/KR2018/014136**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2019** **WO19103409**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2018** **E 18880545 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024** **EP 3670449**

54 Título: **Método para la fabricación de material compuesto de azufre-carbono**

30 Prioridad:

21.11.2017 KR 20170155407

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
08.11.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

CHO, EUNKYUNG;
HAN, SUENGHOON;
SOHN, KWONNAM y
YANG, DOO KYUNG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 986 045 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

Método para la fabricación de material compuesto de azufre-carbono

5 [Campo técnico]

La presente invención se refiere a un método para fabricar un material compuesto de azufre-carbono.

10 [Técnica anterior]

Recientemente, ha habido un interés creciente en las tecnologías de almacenamiento de energía. A medida que se han ampliado los campos de aplicación a la energía de teléfonos móviles, videocámaras, y ordenadores portátiles, y además a vehículos eléctricos, se han materializado cada vez más los esfuerzos para la investigación y el desarrollo en dispositivos electroquímicos.

En este aspecto, el campo de los dispositivos electroquímicos está recibiendo la mayor atención y, entre estos, el desarrollo de baterías secundarias cargables y descargables se ha convertido en el centro de atención. Recientemente, en el desarrollo de tales baterías, están realizándose investigación y desarrollo para un nuevo diseño de electrodos y baterías para mejorar la densidad de capacidad y energía específica.

Entre las baterías secundarias aplicadas actualmente, se ha centrado la atención en una batería secundaria de litio desarrollada a principios de la década de 1990 debido a ventajas tales como una alta tensión de funcionamiento y una densidad de energía significativamente alta en comparación con las baterías convencionales que usan un electrolito acuoso tal como una batería de Ni-MH, una batería de Ni-Cd y una batería de ácido sulfúrico-Pb.

Particularmente, una batería de litio-azufre (Li-S) es una batería secundaria que usa un material a base de azufre que tiene enlaces azufre-azufre (S-S) como material activo de electrodo positivo, y que usa un metal de litio como material activo de electrodo negativo. El azufre, un material principal del material activo de electrodo positivo, tiene las ventajas de ser muy abundante en cuanto a recursos, no tener toxicidad y tener un bajo peso atómico. Además, una batería de litio-azufre tiene una capacidad de descarga teórica de 1675 mAh/g de azufre y una densidad de energía teórica de 2.600 Wh/kg, que es muy alta en comparación con la densidad de energía teórica de otros sistemas de batería (batería de Ni-MH: 450 Wh/kg, batería de Li-FeS: 480 Wh/kg, batería de Li-MnO₂: 1.000 Wh/kg, batería de Na-S: 800 Wh/kg) estudiados actualmente, y por tanto, es la batería más prometedora entre las baterías que se han desarrollado hasta ahora.

Durante una reacción de descarga de una batería de litio-azufre, se produce una reacción de oxidación del litio en un electrodo negativo (ánodo), y se produce una reacción de reducción del azufre en un electrodo positivo (cátodo). El azufre tiene una estructura de S₈ cíclica antes de la descarga, y se almacena y produce energía eléctrica usando una reacción de oxidación-reducción en la que disminuye el número de oxidación de S a medida que se rompen enlaces S-S durante una reacción de reducción (descarga), y aumenta el número de oxidación de S a medida que se forman enlaces S-S de nuevo durante una reacción de oxidación (carga). Durante una reacción de este tipo, el azufre se convierte en polisulfuro de litio estructurado lineal (Li₂S_x, x = 8, 6, 4, 2) del S₈ cíclico mediante la reacción de reducción, y como resultado, se produce finalmente sulfuro de litio (Li₂S) cuando dicho polisulfuro de litio se reduce completamente. Mediante el proceso de reducción a cada polisulfuro de litio, el comportamiento de descarga de una batería de litio-azufre muestra tensiones de descarga graduales a diferencia de las baterías de iones de litio.

Sin embargo, en el caso de la batería de litio-azufre, deben resolverse los problemas de baja conductividad eléctrica del azufre, elución y expansión de volumen del polisulfuro de litio durante la carga y descarga y los problemas resultantes de la baja eficiencia coulombica y la rápida reducción de capacidad.

En este sistema de batería de litio y azufre, cuando se usa un compuesto a base de azufre como material activo de electrodo positivo y un metal alcalino, tal como litio, como material activo de electrodo negativo, el polisulfuro de litio generado durante la carga y descarga en la batería se transfiere al electrodo negativo, reduciendo de ese modo la vida útil de la batería de litio-azufre, y disminuye la reactividad debido a una gran cantidad del polisulfuro de litio.

Por consiguiente, se han intentado diversos métodos para resolver tales problemas.

La capacidad de descarga inicial está influenciada fuertemente por el grado de la distribución uniforme y la cristalinidad del azufre contenido en el material compuesto. Para aumentar la capacidad de descarga inicial, preparar azufre con alta reactividad es una parte importante en los estudios para material activo de electrodo positivo de Li-S.

En el material compuesto de azufre-carbono usado para la batería de Li-S, hay una diferencia de reactividad según la fase de azufre. α -azufre, que se sabe que es el más estable, y β -azufre, que se forma cambiando la estructura cristalina del α -azufre mediante calentamiento, son las fases de azufre usadas lo más habitualmente, pero estas también tienen limitaciones en la reactividad. En particular, cuando se mezcla una gran cantidad de azufre, se

mezclan el azufre y un material de carbono poroso con un molino de bolas y después se calientan. El β -azufre contenido en el material compuesto de azufre-carbono así fabricado tiene el problema de reducir la capacidad de descarga.

- 5 Por tanto, para resolver tales problemas, es necesario introducir otra fase de azufre, rosickyíta, para reducir la aparición de sobretensión y para aumentar la reactividad interna.

[Documentos de la técnica anterior]

- 10 Publicación de patente coreana n.º KR 2014-0091293 enseña un electrodo que incluye materiales compuestos mixtos de nanotubos de carbono autoensamblados y azufre para una batería de litio y azufre, y el método de fabricación del mismo.

- 15 El documento US-A-2017/323735 enseña un material activo de cátodo que es un material compuesto preparado combinando azufre y un material de carbono poroso que permite que los iones y electrones migren activamente. El material compuesto de azufre-carbono poroso puede prepararse mezclando polvo de carbono poroso y polvo de azufre, por ejemplo, en un molino de bolas, y tratando térmicamente la mezcla bajo una atmósfera inerte.

- 20 Journal of Materials Chemistry A, vol. 2, n.º 38, 2014, páginas 15889-15896 enseña un método para producir un material compuesto azufre/carbono poroso mediante:

secar un carbono activado,

- 25 poner en contacto el carbono activado secado con azufre mediante mezclado y molienda en un mortero de cuarzo, y tratar térmicamente la mezcla molida.

- 30 Energy and Environmental Science, vol. 4, n.º 3, 2011, páginas 736-740 enseña cómo preparar una suspensión de cátodo a partir de azufre elemental, negro de acetileno y gelatina como aglutinante mediante molienda en molino de bolas, y luego recubrimiento con la suspensión sobre una lámina de aluminio usando una rasqueta.

[Divulgación]

[Problema técnico]

- 35 Los presentes inventores han realizado diversos estudios y han confirmado que, para fabricar un material compuesto de azufre-carbono que contiene azufre de la fase rosickyíta con alta reactividad, se seca el material de carbono poroso y luego se mezcla con azufre para realizar molienda en molino de bolas en condiciones específicas para fabricar el material compuesto de azufre-carbono que contiene azufre de la fase rosickyíta, completando de ese modo la presente invención.

- 40 Por consiguiente, un aspecto de la presente invención proporciona un método para fabricar un material compuesto de azufre-carbono recubierto con un material capaz de reducir la aparición de sobretensión y mejorar la reactividad interna depositando el azufre de la fase rosickyíta con alta reactividad en un material de carbono poroso.

[Solución técnica]

- 45 Según la presente invención, se proporciona un método para fabricar un material compuesto de azufre-carbono, que comprende las etapas de:

- 50 (a) secar un material de carbono poroso a una temperatura de 100 °C a 150 °C durante de 6 horas a 36 horas,
- (b) añadir azufre al material de carbono poroso secado, siendo la razón en peso del azufre y el material de carbono poroso de 9:1 a 5:5, y mezclar el resultado mediante un proceso de molienda en molino de bolas
- 55 realizado a de 100 rpm a 500 rpm durante de 30 minutos a 5 horas, y
- (c) calentar el material mezclado a una temperatura de 130 °C a 170 °C,

- 60 en el que el azufre de la fase rosickyíta está contenido en el material compuesto de azufre-carbono resultante en una cantidad de más del 0 % en peso a menos del 10 % en peso.

[Efectos ventajosos]

- 65 La presente invención tiene como efecto que es posible mantener el área de superficie específica del material compuesto e inhibir la elución del polisulfuro de litio, así como reducir la aparición de sobretensión y mejorar la reactividad interna a diferencia de la técnica anterior, depositando el azufre de la fase rosickyíta con alta reactividad

en un material de carbono poroso.

[Descripción de los dibujos]

5 La figura 1 es un gráfico que muestra los resultados del análisis por XRD del material compuesto de azufre-carbono según el ejemplo de la presente invención y los ejemplos comparativos.

La figura 2 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga inicial de las baterías de litio-azufre fabricadas con los materiales compuestos de azufre-carbono del ejemplo de la presente invención y los ejemplos comparativos.

[Mejor modo]

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención con detalle, con referencia a los dibujos adjuntos, de modo que los expertos habituales en la técnica puedan implementar fácilmente la presente invención.

En los dibujos, con el fin de describir claramente la presente invención, se omiten las partes que no están relacionadas con la descripción y se indican elementos similares con números de referencia similares a lo largo de toda la memoria descriptiva. Además, los tamaños y tamaños relativos de los constituyentes mostrados en los dibujos no están relacionados con escalas reales, y pueden reducirse o exagerarse para mayor claridad de las descripciones.

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

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

Una batería de litio-azufre usa azufre como material activo de electrodo positivo y un metal de litio como material activo de electrodo negativo. Durante la descarga de la batería de litio-azufre, se produce la reacción de oxidación del litio en el electrodo negativo y se produce la reacción de reducción del azufre en el electrodo positivo. En este momento, el azufre reducido se convierte en polisulfuro de litio en combinación con el ion de litio transferido desde el electrodo negativo, y finalmente acompaña a la formación del sulfuro de litio.

La batería de litio-azufre tiene una densidad de energía teórica significativamente mayor que la batería secundaria de litio convencional, y el azufre usado como material activo de electrodo positivo tiene un coste bajo debido a sus abundantes recursos, de modo que puede reducirse el coste de fabricación de la batería. Debido a estas ventajas, está llamando la atención como la batería de nueva generación.

A pesar de estas ventajas, es difícil obtener toda la densidad de energía teórica en el funcionamiento real debido a las características de baja conductividad eléctrica y de conducción de iones de litio del azufre, que es un material activo de electrodo positivo.

Para mejorar la conductividad eléctrica del azufre, se han usado métodos, por ejemplo, formación de materiales compuestos con materiales conductores tales como carbono y polímero y recubrimiento. Entre los diversos métodos, se usa el material compuesto de azufre-carbono lo más habitualmente como material activo de electrodo positivo porque es eficaz en la mejora de la conductividad eléctrica del electrodo positivo, pero todavía es insuficiente en cuanto a capacidad y eficiencia de carga/descarga. La capacidad y eficiencia de la batería de litio-azufre pueden variar dependiendo de la cantidad de ion de litio transferido al electrodo positivo. Por tanto, la facilidad de transferencia del ion de litio al material compuesto de azufre-carbono es importante para la alta capacidad y la alta eficiencia de la batería.

Método para fabricar un material compuesto de azufre-carbono

Por consiguiente, con el fin de garantizar la reactividad de un material compuesto de azufre-carbono y un electrolito y un efecto de mejorar las características de capacidad y eficiencia de una batería de litio-azufre, la presente invención proporciona un método para fabricar un material compuesto de azufre-carbono depositando azufre de la fase rosickyíta en el material compuesto de azufre-carbono.

En primer lugar, el método para fabricar un material compuesto de azufre-carbono según la presente invención comprende las siguientes etapas:

(a) secar un material de carbono poroso a una temperatura de 100 °C a 150 °C durante de 6 horas a 36 horas,

(b) añadir azufre al material de carbono poroso secado, siendo la razón en peso del azufre y el material de carbono poroso de 9:1 a 5:5, y mezclar el resultado mediante un proceso de molienda en molino de bolas realizado a de 100 rpm a 500 rpm durante de 30 minutos a 5 horas, y

5 (c) calentar el material mezclado a una temperatura de 130 °C a 170 °C,

en el que el azufre de la fase rosickyíta está contenido en el material compuesto de azufre-carbono resultante en una cantidad de más del 0 % en peso a menos del 10 % en peso.

10 El método para fabricar un material compuesto de azufre-carbono según la presente invención comprende la etapa (a) de secar un material de carbono poroso.

El material de carbono poroso proporciona un esqueleto al que el azufre, un material activo de electrodo positivo, puede fijarse de manera uniforme y estable, y compensa la conductividad eléctrica del azufre para hacer que la reacción electroquímica avance de manera suave.

15 En general, puede prepararse el material de carbono poroso carbonizando precursores de diversos materiales de carbono. El material de carbono poroso puede incluir poros no uniformes en el mismo, en el que el diámetro promedio de los poros está en el intervalo de 1 nm a 200 nm, y la porosidad o fracción de huecos puede estar en el intervalo del 10 % al 90 % del volumen total del carbono poroso. Si el diámetro promedio de los poros es menor que el intervalo anterior, el tamaño de poro es sólo un nivel molecular y, por tanto, puede ser difícil impregnar el azufre. Por el contrario, si el diámetro promedio de los poros está por encima del intervalo, se debilita la resistencia mecánica del carbono poroso y, por tanto, puede no ser preferible para la aplicación a un proceso de fabricación de electrodos.

25 El material de carbono poroso puede ser esférico, en forma de varilla, en forma de aguja, en forma de placa, en forma de tubo o forma voluminosa sin limitación, siempre que se use habitualmente en una batería de litio-azufre.

30 El material de carbono poroso puede ser una estructura porosa o un material que tiene una alta área de superficie específica, siempre que se use habitualmente en la técnica. Por ejemplo, el material de carbono poroso puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito; grafeno; negro de carbono tal como negro de Denka, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; nanotubos de carbono (CNT) tales como nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT); fibra de carbono tal como nanofibra de grafito (GNF), nanofibra de carbono (CNF) y fibra de carbono activado (ACF); y carbono activado, pero sin limitarse a los mismos.

35 En la etapa (a) del método para fabricar un material compuesto de azufre-carbono según la presente invención, secar el material de carbono poroso, puede depositarse el azufre de la fase rosickyíta con alta reactividad sobre la superficie del material de carbono poroso más tarde.

40 El secado puede llevarse a cabo mediante el método convencional usado habitualmente en la técnica, y se lleva a cabo a una temperatura de 100 °C a 150 °C durante de 6 horas a 36 horas. Secando de esta manera, se hace que el contenido de humedad en el material de carbono poroso sea de 50 ppm o menos, de modo que puede depositarse el azufre de la fase rosickyíta con alta reactividad sobre la superficie del material de carbono poroso.

45 Luego, el método para fabricar un material compuesto de azufre-carbono según la presente invención comprende la etapa de añadir azufre al material de carbono poroso, y mezclar el resultado mediante un proceso de molienda en molino de bolas y después calentar el mismo.

50 El azufre usado en la etapa (b) puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en azufre inorgánico (S_8), Li_2S_n ($n \geq 1$), compuesto de azufre orgánico y polímero de carbono-azufre $[(C_2S_x)_n]$, $x =$ de 2,5 a 50, $n \geq 2$. Preferiblemente, el azufre puede ser azufre inorgánico (S_8).

55 Además, el azufre está ubicado en la superficie así como en el interior de los poros del material de carbono poroso y, en este momento, puede estar presente en un área de menos del 100 %, preferiblemente del 1 % al 95 %, y más preferiblemente del 60 % al 90 % de toda la superficie exterior del material de carbono poroso. Cuando el azufre está presente en la superficie del material de carbono poroso dentro del intervalo anterior, puede presentar el efecto máximo en cuanto al área de transferencia de electrones y la humectabilidad del electrolito. Específicamente, dado que el azufre se impregna de manera delgada y uniforme sobre la superficie del material de carbono poroso dentro del intervalo anterior, puede aumentarse el área de contacto de transferencia de electrones en el proceso de carga y descarga. Si el azufre está ubicado en la región del 100 % de la superficie del material de carbono poroso, el material de carbono poroso está completamente cubierto con el azufre. Por tanto, dado que puede reducirse la humectabilidad del electrolito y disminuye el contacto con el material conductor contenido en el electrodo, el electrodo no puede recibir electrones y, por tanto, no puede participar en la reacción.

65 El material compuesto de azufre-carbono puede portar azufre en un alto contenido debido a poros interconectados

de manera tridimensional y dispuestos regularmente que tienen diversos tamaños en la estructura. Esto puede conducir a la formación de polisulfuro soluble mediante una reacción electroquímica, pero también puede ubicarse en el interior del material compuesto de azufre-carbono. Por tanto, cuando se eluye el polisulfuro, se mantiene una estructura entrelazada tridimensional, suprimiéndose de ese modo el colapso de una estructura de electrodo positivo. Como resultado, la batería de litio-azufre que incluye el material compuesto de azufre-carbono tiene la ventaja de que puede obtener una alta capacidad incluso a alta carga. La cantidad de carga del azufre en el material compuesto de azufre-carbono según la presente invención puede ser de 1 mg/cm² a 20 mg/cm².

En la etapa (b), cuando se mezclan el azufre y el material de carbono poroso, la razón en peso del azufre y el material de carbono poroso es de 9:1 a 5:5, preferiblemente de 8:2 a 7:3. Si la razón en peso es menor que el intervalo anterior, aumenta la cantidad del aglutinante requerida para preparar la suspensión de electrodo positivo a medida que aumenta el contenido del material de carbono poroso. El aumento de la cantidad de aglutinante aumenta finalmente la resistencia laminar del electrodo, y actúa como aislante para bloquear el paso de electrones, deteriorándose de ese modo el rendimiento de celda. Por el contrario, si la razón en peso está por encima del intervalo anterior, los azufres se agregan entre sí y puede ser difícil recibir electrones, lo que hace de ese modo que sea difícil participar directamente en la reacción entre electrodos.

En la etapa (b), cuando se mezclan el azufre y el material de carbono poroso, el peso de la mezcla del azufre y el material de carbono poroso puede ser de 10 g o más. En caso de mezclar en una pequeña cantidad de menos de 10 g, el azufre y el material de carbono poroso pueden mezclarse fácilmente con un mortero y similares, pero en caso de mezclar en una gran cantidad de 10 g o más, el azufre y el material de carbono poroso no pueden mezclarse fácilmente. Por tanto, el azufre y el material de carbono poroso deben mezclarse a través de un proceso de molienda en molino de bolas. Sin embargo, cuando se usa el proceso de molienda en molino de bolas en una gran cantidad, el azufre en el material compuesto de azufre-carbono se convierte en el azufre de la fase β , reduciéndose de ese modo la capacidad de descarga. Por consiguiente, la presente invención se caracteriza por mejorar la capacidad de descarga incluyendo el azufre de la fase rosickyíta en el material compuesto de azufre-carbono mediante un proceso de molienda en molino de bolas usando un material de carbono poroso secado hasta 50 ppm o menos.

En la etapa (b), cuando se mezclan el azufre y el material de carbono poroso, el mezclado puede realizarse mediante un proceso de molienda en molino de bolas.

El proceso de molienda en molino de bolas puede usar un aparato convencional para el proceso de molienda en molino de bolas, y puede usarse una bola de zircona que tiene un tamaño de 1 mm a 5 mm como bola usada para la molienda en molino de bolas. El proceso de molienda en molino de bolas se realiza en unas condiciones de molienda de 100 rpm a 500 rpm durante de 30 minutos a 5 horas.

En la etapa (b), después de la molienda en molino de bolas del azufre y el material de carbono poroso, se realiza calentamiento. El calentamiento se realiza a una temperatura de 130 °C a 170 °C, y el tiempo de calentamiento no está particularmente limitado, y el calentamiento puede realizarse durante de 15 minutos a 2 horas. Si el intervalo de temperatura supera los 170 °C, el azufre puede vaporizarse, y si la temperatura es menor de 130 °C, el azufre puede no fundirse y, por tanto, el azufre puede no distribuirse uniformemente. Además, si el tiempo de calentamiento es de menos de 15 minutos, el azufre puede fundirse insuficientemente y, por tanto, el azufre puede no impregnarse, y el tiempo de calentamiento supera las 2 horas, parte del azufre puede vaporizarse o impregnarse de manera no uniforme.

El material compuesto de azufre-carbono fabricado mediante el método descrito anteriormente contiene el azufre de la fase rosickyíta en el material compuesto de azufre-carbono.

El azufre de la fase rosickyíta es azufre monoclinico, conocido como una fase inestable, y tiene una mayor reactividad que el azufre de la fase estable. Además, cuando se forma un monocristal, se forman cristales en forma de placa y en forma de aguja, pero en la presente invención, no se mantiene el estado de monocristal ya que el azufre se calienta y después se impregna en el material de carbono. Por tanto, el azufre puede depositarse uniformemente sobre el material compuesto de azufre-carbono.

Según la invención convencional, cuando el azufre se mezcla con un material de carbono poroso no secado y después se calienta, como resultado del análisis por XRD, sólo se observa el azufre de la fase α o el azufre de la fase β . Sin embargo, según el método de fabricación de la presente invención, cuando un material de carbono poroso secado en condiciones específicas se mezcla en condiciones específicas y luego se calienta, el azufre se convierte en el azufre de la fase rosickyíta. Además, la razón en la que el azufre contenido en el material compuesto de azufre-carbono se convierte en el azufre de la fase rosickyíta es mayor del 0 % a menor del 10 % basado en la razón molar del azufre. Si la proporción del azufre de la fase rosickyíta en el azufre contenido en el material compuesto de azufre-carbono es del 10 % o más, existe el problema de que se deteriora la estabilidad del material compuesto, por ejemplo, la fase cambia en el proceso de fabricación del electrodo y a la temperatura de secado del electrodo debido a la morfología inestable de la fase rosickyíta.

Además, una parte del azufre contenido en el material compuesto de azufre-carbono se convierte en al menos uno del azufre de la fase α y el azufre de la fase β .

5 Material compuesto de azufre-carbono

Cuando se fabrica el material compuesto de azufre-carbono, el material de carbono poroso secado en condiciones específicas se mezcla en condiciones específicas y después se calienta. Por tanto, la fase del azufre contenido en al menos una de las superficies internas o externas del material compuesto de azufre-carbono se convierte en la fase rosickyíta y, por tanto, el material compuesto de azufre-carbono de la presente invención contiene el azufre de la fase rosickyíta.

El material compuesto de azufre-carbono contiene un material de carbono poroso; y azufre al menos una parte del interior y la superficie del material de carbono poroso.

El material de carbono poroso proporciona un esqueleto al que el azufre, un material activo de electrodo positivo, puede fijarse de manera uniforme y estable, y compensa la conductividad eléctrica del azufre para hacer que la reacción electroquímica avance de manera suave.

En general, puede prepararse el material de carbono poroso carbonizando precursores de diversos materiales de carbono. El material de carbono poroso puede incluir poros no uniformes en el mismo, en el que el diámetro promedio de los poros está en el intervalo de 1 nm a 200 nm, y la porosidad o fracción de huecos puede estar en el intervalo del 10 % al 90 % del volumen total del carbono poroso. Si el diámetro promedio de los poros es menor que el intervalo anterior, el tamaño de poro es sólo un nivel molecular y, por tanto, puede ser difícil impregnar el azufre. Por el contrario, si el diámetro promedio de los poros está por encima del intervalo, se debilita la resistencia mecánica del carbono poroso y, por tanto, puede no ser preferible para la aplicación a un proceso de fabricación de electrodos.

El material de carbono poroso puede ser esférico, en forma de varilla, en forma de aguja, en forma de placa, en forma de tubo o forma voluminosa sin limitación siempre que se use habitualmente en una batería de litio-azufre.

El material de carbono poroso puede ser una estructura porosa o un material que tiene una alta área de superficie específica, siempre que se use habitualmente en la técnica. Por ejemplo, el material de carbono poroso puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito; grafeno; negro de carbono tal como negro de Denka, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; nanotubos de carbono (CNT) tales como nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT); fibra de carbono tal como nanofibra de grafito (GNF), nanofibra de carbono (CNF) y fibra de carbono activado (ACF); y carbono activado, pero sin limitarse a los mismos.

El azufre puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en azufre inorgánico (S_8), Li_2S_n ($n \geq 1$), compuesto de azufre orgánico y polímero de carbono-azufre $[(C_2S_x)_n]$, $x = \text{de } 2,5 \text{ a } 50$, $n \geq 2$. Preferiblemente, puede usarse azufre inorgánico (S_8).

En el material compuesto de azufre-carbono, la razón en peso del azufre y el material de carbono poroso es de 9:1 a 5:5, preferiblemente de 8:2 a 7:3. Si la razón en peso es menor que el intervalo anterior, aumenta la cantidad del aglutinante requerida para preparar la suspensión de electrodo positivo a medida que aumenta el contenido del material de carbono poroso. El aumento de la cantidad de aglutinante aumenta finalmente la resistencia laminar del electrodo y actúa como aislante para bloquear el paso de electrones, deteriorándose de ese modo el rendimiento de celda. Por el contrario, si la razón en peso está por encima del intervalo anterior, los azufres se agregan entre sí y puede ser difícil recibir electrones, lo que hace de ese modo que sea difícil participar directamente en la reacción entre electrodos.

Además, el azufre está ubicado en la superficie así como en el interior de los poros del material de carbono poroso y, en este momento, puede estar presente en un área de menos del 100 %, preferiblemente del 1 % al 95 %, y más preferiblemente del 60 % al 90 % de toda la superficie exterior del material de carbono poroso. Cuando el azufre está presente en la superficie del material de carbono poroso dentro del intervalo anterior, puede presentar el efecto máximo en cuanto al área de transferencia de electrones y la humectabilidad del electrolito. Específicamente, dado que el azufre se impregna de manera delgada y uniforme sobre la superficie del material de carbono poroso dentro del intervalo anterior, puede aumentarse el área de contacto de transferencia de electrones en el proceso de carga y descarga. Si el azufre está ubicado en la región del 100 % de la superficie del material de carbono poroso, el material de carbono poroso está completamente cubierto con el azufre. Por tanto, dado que puede reducirse la humectabilidad del electrolito y disminuye el contacto con el material conductor contenido en el electrodo, el electrodo no puede recibir electrones y, por tanto, no puede participar en la reacción.

Según la invención convencional, cuando el azufre se mezcla con un material de carbono poroso no secado y después se calienta, como resultado del análisis por XRD, sólo se observa el azufre de la fase α o el azufre de la

fase β . Sin embargo, según el método de fabricación de la presente invención, cuando un material de carbono poroso secado en condiciones específicas se mezcla en condiciones específicas y luego se calienta, el azufre se convierte en el azufre de la fase rosickyíta. Además, la razón en la que el azufre contenido en el material compuesto de azufre-carbono se convierte en el azufre de la fase rosickyíta puede ser mayor del a menor del 10 % basado en la razón molar del azufre. Si la proporción del azufre de la fase rosickyíta en el azufre contenido en el material compuesto de azufre-carbono es del 10 % o más, existe el problema de que se deteriora la estabilidad del material compuesto, por ejemplo, la fase cambia en el proceso de fabricación del electrodo y a la temperatura de secado del electrodo debido a la morfología inestable de la fase rosickyíta.

Además, una parte del azufre contenido en el material compuesto de azufre-carbono se convierte en al menos uno del azufre de la fase α y el azufre de la fase β .

El material compuesto de azufre-carbono puede portar azufre en un alto contenido debido a poros interconectados de manera tridimensional y dispuestos regularmente que tienen diversos tamaños en la estructura. Esto puede conducir a la formación de polisulfuro soluble mediante una reacción electroquímica, pero también puede ubicarse en el interior del material compuesto de azufre-carbono. Por tanto, cuando se eluye el polisulfuro, se mantiene una estructura entrelazada tridimensional, suprimiéndose de ese modo el colapso de una estructura de electrodo positivo. Como resultado, la batería de litio-azufre que incluye el material compuesto de azufre-carbono tiene la ventaja de que puede obtener una alta capacidad incluso con una carga alta. La cantidad de carga del azufre en el material compuesto de azufre-carbono según la presente invención puede ser de 1 mg/cm² a 20 mg/cm².

Electrodo positivo para batería secundaria de litio

El material compuesto de azufre-carbono puede usarse preferiblemente como material activo de electrodo positivo de una batería secundaria de litio. En particular, puede usarse como material activo de electrodo positivo para una batería de litio-azufre que contiene un compuesto de azufre en el electrodo positivo.

El electrodo positivo se fabrica recubriendo con una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo sobre un colector de corriente de electrodo positivo y luego secando el mismo. La composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo se prepara mezclando el material compuesto de azufre-carbono descrito anteriormente con un material conductor y un aglutinante, y luego secando el mismo a de 40 °C a 70 °C durante de 4 horas a 12 horas.

Específicamente, para proporcionar una conductividad adicional al material compuesto de azufre-carbono así fabricado, puede añadirse un material conductor a la composición de electrodo positivo. El material conductor desempeña un papel en permitir que los electrones se muevan suavemente en el electrodo positivo. El material conductor no está particularmente limitado, siempre que no provoque cambios químicos en la batería y pueda proporcionar una excelente conductividad y una gran área de superficie, pero preferiblemente, puede ser un material a base de carbono.

El material a base de carbono puede ser al menos uno seleccionado de grafitos tales como grafito natural, grafito artificial, grafito expandido; grafeno; carbonos activos; negros de carbono tales como negro de canal, negro de horno, negro térmico, negro de contacto, negro de lámpara y negro de acetileno; fibras de carbono; nanoestructuras de carbono tales como nanotubo de carbono (CNT) y fullereno; y una combinación de los mismos.

Además del material a base de carbono, según el propósito, también pueden usarse fibras metálicas tales como malla de metal; polvo metálico tal como cobre (Cu), plata (Ag), níquel (Ni) y aluminio (Al); o un material conductor orgánico tal como derivados de polifenileno. Los materiales conductores pueden usarse solos o en combinación.

Además, para proporcionar al material activo de electrodo positivo adhesión al colector de corriente, la composición de electrodo positivo puede comprender además un aglutinante. El aglutinante debe disolverse bien en un disolvente, debe construir 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 aplicable a la presente invención 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 fluorada 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, hidroxipropil-celulosa y celulosa regenerada; aglutinante a base de polialcohol; aglutinante a base de poliolefina tal como polietileno y polipropileno; aglutinante a base de poliimida; aglutinante a base de poliéster; y aglutinantes a base de silano; o una mezcla o copolímero de los mismos, pero sin limitarse a los mismos.

La cantidad de la resina aglutinante puede ser del 0,5 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total del electrodo positivo para una batería de litio-azufre, pero no se limita a esto. Si la cantidad de 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 la cantidad es superior al 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.

El disolvente para preparar la composición de electrodo positivo para una batería de litio-azufre en un estado de suspensión 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 disolverse, lo más preferiblemente. Cuando el disolvente disuelve el material activo de electrodo positivo, debido a que la densidad relativa del azufre en la suspensión es alta ($D = 2,07$), el azufre se sumerge en la suspensión y luego el azufre se conduce al colector de corriente durante el recubrimiento. Por tanto, existe la tendencia de que existe un problema en la red conductora, provocando de ese modo un problema en el funcionamiento de la batería.

El disolvente según la presente invención puede ser agua o disolvente orgánico, y el disolvente orgánico puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dimetil-formamida, alcohol isopropílico, acetonitrilo, metanol, etanol y tetrahidrofurano.

El mezclado de la composición de electrodo positivo puede llevarse a cabo mediante un método de agitación habitual que usa una mezcladora habitual, por ejemplo, una mezcladora de pasta, una mezcladora de cizalladura de alta velocidad, una homomezcladora, y similares.

El electrodo positivo para una batería de litio-azufre puede formarse recubriendo con la composición de electrodo positivo sobre el colector de corriente y luego secando a vacío el mismo. La suspensión puede recubrirse sobre el colector de corriente con un grosor apropiado según la viscosidad de la suspensión y el grosor del electrodo positivo que va a formarse, y el grosor puede seleccionarse adecuadamente dentro del intervalo de $10\text{ }\mu\text{m}$ a $300\text{ }\mu\text{m}$.

En este momento, no hay limitación en el método de recubrimiento con la suspensión. Por ejemplo, puede recubrirse con la suspensión mediante los siguientes métodos: recubrimiento con 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 con pantalla, recubrimiento con tapa, y similares.

El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado, siempre que pueda formarse hasta el grosor de $3\text{ }\mu\text{m}$ a $500\text{ }\mu\text{m}$ y tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos en la batería. Por ejemplo, puede ser un metal conductor tal como acero inoxidable, aluminio, cobre y titanio, preferiblemente un colector de corriente de aluminio. Tal colector de corriente de electrodo positivo puede estar en diversas formas tales como película, hoja, lámina, red, cuerpo poroso, espuma y material textil no tejido.

Batería secundaria de litio

La batería secundaria de litio puede comprender: el electrodo positivo descrito anteriormente; un electrodo negativo que contiene metal de litio o aleación de litio como material activo de electrodo negativo; un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y electrolito que se impregna en el electrodo negativo, el electrodo positivo y el separador y contiene sal de litio y disolvente orgánico. En particular, la batería secundaria de litio puede ser una batería de litio-azufre que contiene un compuesto de azufre en el electrodo positivo.

El electrodo negativo puede usar un material que puede intercalar o desintercalar de manera reversible iones de litio (Li^+), un material que puede formar de manera reversible un compuesto que contiene litio haciéndolo reaccionar con iones de litio, metal de litio o aleación de litio, como material activo de electrodo negativo. El material que puede intercalar o desintercalar de manera reversible los iones de litio puede ser, por ejemplo, carbono cristalino, carbono amorfo y una mezcla de los mismos. El material que puede formar de manera reversible un compuesto que contiene litio haciéndolo reaccionar con iones de litio puede ser, por ejemplo, óxido de estaño, nitrato de titanio o silicio. La aleación de litio puede ser una aleación de litio y un metal seleccionado del grupo que consiste en Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al y Sn.

Además, en el proceso de carga o descarga de una batería de litio-azufre, el azufre usado como material activo de electrodo positivo puede convertirse en un material inactivo y puede adherirse a la superficie del electrodo negativo de litio. De este modo, azufre inactivo se refiere a azufre que ha experimentado diversas reacciones electroquímicas o químicas y ya no puede participar en reacciones electroquímicas del electrodo positivo. El azufre inactivo formado sobre la superficie del electrodo negativo de litio tiene la ventaja de que puede servir como capa protectora del electrodo negativo de litio. Por tanto, pueden usarse como electrodo negativo un metal de litio y azufre inactivo (por ejemplo, sulfuro de litio) formados en el metal de litio.

Además del material activo de electrodo negativo, el electrodo negativo de la presente invención puede comprender además una capa de pretratamiento compuesta por un material conductor de iones de litio y una capa protectora de metal de litio formada sobre la capa de pretratamiento.

El separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo es capaz de separar o aislar el electrodo positivo y el electrodo negativo, y transportar iones de litio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y puede estar compo- nerse de un material poroso no conductor o aislante. Tal separador puede ser un elemento independiente tal como una membrana o película delgada como aislante que tiene alta permeabilidad iónica y resistencia mecánica, y puede ser una capa de recubrimiento añadida al electrodo positivo y/o al electrodo negativo. Además, cuando se usa electrolito sólido tal como un polímero como electrolito, el electrolito sólido también puede servir como separador.

Generalmente, el separador puede tener un diámetro de poro de 0,01 μm a 10 μm y un grosor de 5 μm a 300 μm preferiblemente, y tal separador puede ser electrolito de vidrio, electrolito de polímero o electrolito de cerámica. Por ejemplo, como separador, se usan hojas o materiales textiles no tejidos, compuestos por un polímero a base de olefina tal como polipropileno o fibras de vidrio o polietileno, que tienen resistencia química e hidrofobia, o papel Kraft. Los ejemplos de separadores disponibles comercialmente incluyen la serie Celgard (Celgard[®] 2400, producto de 2300 Hoechst Celanese Corp.), separadores de polipropileno (producto de Ube Industries Ltd. o producto de Pall RA1), la serie de polietileno (Tonen o Entek), y similares.

El separador de electrolito sólido puede contener un disolvente orgánico no acuoso en una cantidad de menos de aproximadamente el 20 % en peso. En este caso, el electrolito sólido puede contener además un agente gelificante apropiado con el fin de reducir la fluidez del disolvente orgánico. Los ejemplos representativos de tal agente gelificante pueden incluir poli(óxido de etileno), poli(fluoruro de vinilideno), poliacrilonitrilo, y similares.

El electrolito impregnado en el electrodo negativo, el electrodo positivo y el separador puede ser un electrolito no acuoso que contiene sal de litio, que se compone de una sal de litio y electrolito. El electrolito puede ser un disolvente orgánico no acuoso, un electrolito sólido orgánico y un electrolito sólido inorgánico.

La sal de litio de la presente invención es un material que está bien disuelto en el disolvente orgánico no acuoso y los ejemplos del mismo incluyen al menos uno seleccionado del grupo que consiste en LiSCN , LiCl , LiBr , LiI , LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCH_3SO_3 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiClO_4 , LiAlCl_4 , Li(Ph)_4 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SFO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, cloroborano litio, litio de ácido carboxílico alifático inferior, tetrafenilborato de litio, imiduro de litio, y una combinación de los mismos.

La concentración de la sal de litio puede ser de 0,2 M a 2,0 M, específicamente de 0,6 M a 2 M, más específicamente de 0,7 M a 1,7 M según diversos factores tales como la composición exacta de la mezcla de electrolito, la solubilidad de la sal, la conductividad de la sal disuelta, las condiciones de carga y descarga de la batería, la temperatura de trabajo y otros factores conocidos públicamente en el campo de las baterías de litio. Si se usa la sal a la concentración de menos de 0,2 M, puede reducirse la conductividad del electrolito y puede deteriorarse el rendimiento del electrolito, y si se usa la sal a la concentración de más de 2 M, puede aumentar la viscosidad del electrolito y puede reducirse la movilidad del ion de litio (Li^+).

El disolvente orgánico no acuoso debe disolver bien la sal de litio, y el disolvente orgánico no acuoso de la presente invención puede ser, por ejemplo, disolvente orgánico aprótico tal como N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilo y metilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxi-etano, 1,2-dietoxi-etano, tetrahidroxi-furano, 2-metil-tetrahydrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxano, dietil éter, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de ácido fosfórico, trimetoxi-metano, derivados de dioxolano, sulfolano, metil-sulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahydrofurano, éter, propionato de metilo y propionato de etilo, y el disolvente orgánico puede usarse solo o en combinación de dos o más.

El electrolito sólido orgánico puede ser, por ejemplo, derivados de polietileno, derivados de poli(óxido de etileno), derivados de poli(óxido de propileno), polímeros de éster de ácido fosfórico, poli(lisina de agitación), poliéster-sulfuro, poli(alcoholes vinílicos), poli(fluoruro de vinilideno), y polímeros que contienen grupos de disociación iónica.

El electrolito sólido inorgánico puede ser, por ejemplo, nitruros, haluros y sulfatos 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 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ y $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$.

Con el fin de mejorar las características de carga/descarga y el retardo de la llama, por ejemplo, pueden añadirse al electrolito de la presente invención piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilen-diamina, n-glima, triamida hexafosfórica, derivados de nitrobenzono, azufre, colorantes de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituída, imidazolidina N,N-sustituída, dialquil éter de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxi-etanol, tricloruro de aluminio, y similares. Si es necesario, para proporcionar incombustibilidad, pueden añadirse adicionalmente al mismo, disolventes que contienen halógeno tales como tetracloruro de carbono y trifluoruro de etileno, y para mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura, pueden añadirse adicionalmente al mismo gas dióxido de carbono, carbonato de fluoroetileno (FEC), propeno-sultona (PRS), carbonato de fluoropropileno, (FPC) y similares.

El electrolito puede usarse como electrolito líquido o separador de electrolito sólido. Cuando se usa como electrolito líquido, el electrolito incluye además un separador que es un separador físico para separar físicamente los electrodos, compuesto por vidrio poroso, plástico, cerámica o polímero.

- 5 A continuación en el presente documento, se describen ejemplos, ejemplos comparativos y ejemplos experimentales con el fin de ilustrar los efectos de la presente invención. Sin embargo, las siguientes descripciones son sólo un ejemplo con respecto al contenido y los efectos de la presente invención, y el alcance de un derecho y los efectos de la presente invención no se limitan a los mismos.

10 [Ejemplos]

Fabricación de un material compuesto de azufre-carbono

[Ejemplo 1]

- 15 Se calentaron 4,5 g de nanotubos de carbono en un horno de vacío a 130 °C durante 12 horas. Se midió el contenido de humedad del nanotubo de carbono secado usando un culombímetro METROHM 860 KF, y el contenido de humedad fue de 30 ppm.

- 20 Entonces se mezcló el nanotubo de carbono secado con 10,5 g de azufre (α -Sulfur de Aldrich) en una sala seca a través de un proceso de molienda en molino de bolas usando un aparato de molienda en molino de bolas (nombre del modelo: LM-BS750, fabricado por LK LABKOREA), y luego se calentó en un horno a 155 °C durante 30 minutos para fabricar un material compuesto de azufre-carbono. Se realizó el proceso de molienda en molino de bolas usando una bola de zircona de 3 mm en condiciones de molienda de 300 RPM durante 1 hora.

25 [Ejemplo comparativo 1]

- Se midió el contenido de humedad del nanotubo de carbono no secado mediante el mismo método que en el ejemplo 1, y el contenido de humedad fue de 200 ppm. Se mezclaron 4,5 g del nanotubo de carbono no secado con 10,5 g de azufre (α -Sulfur de Aldrich) a través del mismo proceso de molienda en molino de bolas con el ejemplo 1, y luego se calentó en un horno a 155 °C durante 30 minutos para fabricar un material compuesto de azufre-carbono.

[Ejemplo comparativo 2]

- 35 Se mezclaron 1,5 g del mismo nanotubo de carbono con el ejemplo comparativo 1 con 3,5 g de azufre (α -Sulfur de Aldrich) con un mortero, y luego se calentó en un horno a 155 °C durante 30 minutos para fabricar un material compuesto de azufre-carbono.

Método de cuantificación del contenido de humedad del nanotubo de carbono

- 40 En el ejemplo y en los ejemplos comparativos, el método para cuantificar el contenido de humedad del nanotubo de carbono fue el método culombimétrico. Este método se basa en la reacción de Karl Fischer, en la que se calcula el contenido de humedad en una muestra a partir del número de moles de los electrones usados para generar yodo. Según la ley de Faraday, la cantidad de electricidad necesaria para producir un mol de especies químicas mediante reacción electrolítica es de 96485 C/mol, lo que significa que se producen 1,03 μ mol de I_2 cuando se suministra 1 mA de electricidad durante 100 segundos. El I_2 así producido participa en la reacción de Karl Fischer y permite determinar una cantidad muy pequeña de humedad en unidades de μ mol del I_2 así producido. Por tanto, se midió la corriente utilizada para generar el yodo y se determinó la cantidad de humedad a partir de este valor de corriente.

50 Ejemplo de prueba 1: Resultado del análisis por difracción de rayos X (XRD) de material compuesto de azufre-carbono

- Para los materiales compuestos de azufre-carbono fabricados en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2, se realizó un análisis por espectroscopía de difracción de rayos X (Mettler-Toledo, TGA2), y se muestran los resultados en la figura 1.

- Tal como se muestra en la figura 1, puede hallarse que la fase del azufre contenido en el material compuesto de azufre-carbono fabricado en el ejemplo 1 se convirtió en una fase mixta que consistía en fase α , fase β y fase rosickyíta. Por el contrario, se confirmó que la fase del azufre contenido en el material compuesto de azufre-carbono fabricado en el ejemplo comparativo 1 era sólo fase β , y la fase del azufre contenido en el material compuesto de azufre-carbono fabricado en el ejemplo comparativo 2 era sólo fase α .

Ejemplo de prueba 2: Evaluación del rendimiento de la batería

- 65 Usando los materiales compuestos de azufre-carbono fabricados en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2,

se preparó una suspensión con una razón en peso de material compuesto de azufre-carbono: material conductor: aglutinante = 90:5:5 y se recubrió sobre un colector de corriente de lámina de aluminio que tenía un grosor de 20 μm para fabricar un electrodo. En este momento, se usaron negro de carbono como material conductor, y caucho de estireno-butadieno y carboximetil-celulosa como aglutinante. Se secó el electrodo así fabricado, en un horno a 50 °C durante la noche para fabricar un electrodo positivo para una batería de litio-azufre.

Se fabricó una celda de tipo botón de batería de litio-azufre usando el electrodo positivo para una batería de litio-azufre como electrodo positivo, polietileno como separador y una lámina de litio de 50 μm de grosor como electrodo negativo. En este momento, la celda de tipo botón usó electrolito preparado disolviendo LiFSI 1 M y LiNO_3 al 1 % en un disolvente orgánico constituido por dimetil éter de dietilenglicol y 1,3-dioxolano (relación volumétrica de DEGDME: DOL = 6:4).

Se cargó la celda de tipo botón así fabricada y se descargó tres veces hasta 0,1 °C usando un aparato de medición de carga-descarga, y después se sometió a una prueba de carga-descarga aplicando 0,3 °C. Se muestran los resultados en la tabla 1 y la figura 2.

[Tabla 1]

	Capacidad de descarga (mAh/g)
Ejemplo 1	1.087
Ejemplo comparativo 1	1.019
Ejemplo comparativo 2	1.069

Tal como se muestra en la tabla 1, se halló que la capacidad de descarga inicial del ejemplo 1 es la mejor. Haciendo referencia al perfil de carga/descarga de la figura 2, cuando se comparan las baterías que usan los materiales compuestos del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, que usaron la misma cantidad de azufre, el gráfico que usa el material compuesto del ejemplo 1 avanza más hacia la derecha. Por tanto, puede hallarse que se aumenta la capacidad de descarga en comparación con la misma cantidad de azufre, y también puede hallarse que se mejoró la reactividad del ejemplo a la misma carga. Esto se debe a la diferencia de fase del azufre entre el material compuesto de azufre-carbono preparado en el ejemplo 1, que contiene una fase mixta con el azufre de la fase α , el azufre de la fase β y el azufre de la fase rosickyíta, y el material compuesto de azufre-carbono preparado en el ejemplo comparativo 1, que contiene sólo el azufre de la fase β .

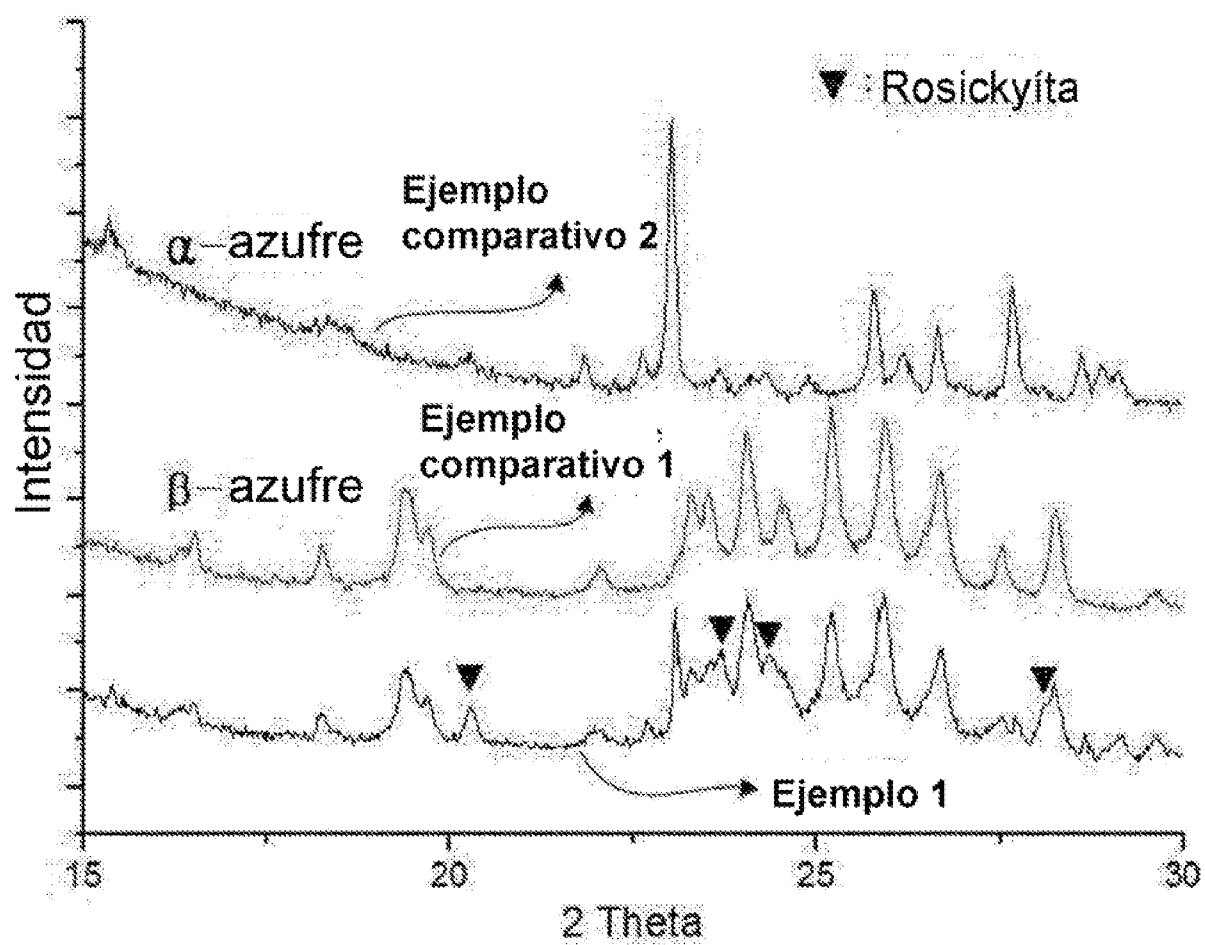
Además, en el caso del ejemplo comparativo 2, que usó mezclado en mortero, si se usa el proceso de molienda en molino de bolas del ejemplo comparativo 1 para la producción en masa, puede hallarse que existe el problema de que la reducción de la capacidad de descarga es inevitable tal como se muestra en los resultados mencionados anteriormente del ejemplo comparativo 1.

Por tanto, puede hallarse que la capacidad de descarga, que se reduce inevitablemente cuando aumenta el tamaño del proceso de fabricación para la producción en masa mediante el proceso de molienda en molino de bolas como en el ejemplo comparativo 1, en lugar de la producción de pequeño volumen mediante el mezclado en mortero como en el ejemplo comparativo 2, puede mejorarse introduciendo el azufre de la fase rosickyíta como en el ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar un material compuesto de azufre-carbono, que comprende las etapas de:
 - 5 (a) secar un material de carbono poroso a una temperatura de 100 °C a 150 °C durante de 6 horas a 36 horas,
 - 10 (b) añadir azufre al material de carbono poroso secado, siendo la razón en peso del azufre y el material de carbono poroso de 9:1 a 5:5, y mezclar el resultado mediante un proceso de molienda en molino de bolas realizado a de 100 rpm a 500 rpm durante de 30 minutos a 5 horas, y
 - 15 (c) calentar el material mezclado a una temperatura de 130 °C a 170 °C,
en el que está contenido azufre de la fase rosickyíta en el material compuesto de azufre-carbono resultante en una cantidad de más del 0 % en peso a menos del 10 % en peso.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el material de carbono poroso es al menos uno de grafito, grafeno, negro de carbono, nanotubos de carbono, fibra de carbono y carbono activo.
- 20 3. Método según la reivindicación 1, en el que el azufre y el material de carbono poroso se mezclan en la etapa (b) en una razón en peso de 8:2 a 7:3.
4. Método según la reivindicación 1, en el que el peso de la mezcla del azufre y el material de carbono poroso mezclados en la etapa (b) es de 10 g o más.
- 25 5. Método según la reivindicación 1, en donde el material compuesto de azufre-carbono contiene azufre en fase α y/o azufre en fase β .

[Figura 1]



【 Figura 2】

