

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 912**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.12.2017 PCT/KR2017/014351**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2018 WO18216866**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2017 E 17910613 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2024 EP 3547435**

54 Título: **Disolución de electrolito para batería de litio-azufre y batería de litio-azufre que comprende la misma**

30 Prioridad:

26.05.2017 KR 20170065508

06.12.2017 KR 20170166320

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

18.10.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)

**Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

YANG, SEUNG YOON y

YANG, DOO KYUNG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 982 912 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

Disolución de electrolito para batería de litio-azufre y batería de litio-azufre que comprende la misma

5 **Campo técnico**

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

10 **Antecedentes de la técnica**

10 Recientemente, los dispositivos electrónicos y los dispositivos de comunicación están volviéndose rápidamente más pequeños, ligeros y de mayor rendimiento, y la necesidad de vehículos eléctricos ha aumentado en gran medida en relación con los problemas ambientales. Según esto, existe una demanda creciente de mejoras de rendimiento en las baterías secundarias usadas como fuentes de energía para estos productos. Para que la batería secundaria satisfaga la demanda, se han realizado muchos estudios sobre una batería de litio-azufre usando materiales a base de azufre como material activo de electrodo positivo.

15 La batería de litio-azufre es una batería secundaria que usa un compuesto a base de azufre que incluye un enlace azufre-azufre como material activo de electrodo positivo y usa un material a base de carbono, que es capaz de intercalar o desintercalar un metal alcalino tal como litio o un ion metálico tal como ion de litio, como material activo de electrodo negativo.

20 En particular, la capacidad de descarga teórica de la batería de litio-azufre es de 1.675 mAh/g y su densidad de energía teórica es de 2.600 Wh/kg. Puesto que la densidad de energía teórica de la batería de litio-azufre es aproximadamente 5 veces mayor que la de la batería de iones de litio (aproximadamente 570 Wh/kg) actualmente en estudio, la batería de litio-azufre es una batería capaz de alta capacidad, alta densidad de energía y larga vida útil. Además, dado que el azufre, que es el material principal del material activo de electrodo positivo, tiene un bajo peso atómico, es rico en recursos, es fácil de suministrar, es barato, no es tóxico y es una sustancia respetuosa con el medio ambiente, la batería de litio-azufre ha recibido atención como fuente de energía para dispositivos de tamaño mediano a grande tales como vehículos eléctricos, así como dispositivos electrónicos portátiles.

25 Específicamente, se produce una reacción de oxidación del litio en el electrodo negativo de la batería de litio-azufre y se produce una reacción de reducción del azufre en el electrodo positivo. El azufre antes de la descarga tiene una estructura de S₈ cíclica. Durante la reacción de reducción (descarga), a medida que se rompe el enlace azufre-azufre, disminuye el número de oxidación del azufre, y durante la reacción de oxidación (carga), a medida que se forma de nuevo el enlace azufre-azufre, aumenta el número de oxidación de S. La energía eléctrica se almacena y genera usando esta reacción de oxidación-reacción. Durante esta reacción electroquímica, el azufre se convierte a partir del S₈ de estructura cíclica en polisulfuro de litio (Li₂S_x, x = 8, 6, 4, 2) de estructura lineal mediante la reacción de reducción. Cuando el polisulfuro de litio se reduce completamente, se produce finalmente el sulfuro de litio (Li₂S).
30 Mediante el procedimiento de reducción a cada polisulfuro de litio, el comportamiento de descarga de la batería de litio-azufre presenta una tensión de descarga gradual a diferencia de la batería de iones de litio.

35 Entre los polisulfuros de litio tales como Li₂S₈, Li₂S₆, Li₂S₄ y Li₂S₂ que son el producto intermedio de la reacción electroquímica en la batería de litio-azufre, el polisulfuro de litio (Li₂S_x, normalmente x > 4) que tiene un alto número de oxidación de azufre es una sustancia con una polaridad fuerte y se disuelve fácilmente en un electrolito que contiene disolvente orgánico hidrófilo. El polisulfuro disuelto en el electrolito se difunde lejos del electrodo positivo por la diferencia de concentración. El polisulfuro de litio eluido de este modo del electrodo positivo está fuera de la zona de reacción electroquímica del electrodo positivo y, por tanto, la reducción gradual a sulfuro de litio (Li₂S) es imposible. Es decir, dado que el polisulfuro de litio que está lejos del electrodo positivo y existe en un estado disuelto en el electrolito no puede participar en la reacción de carga y descarga de la batería, el azufre usado como material activo de electrodo positivo se pierde y la pérdida de azufre es un factor importante en la reducción de la capacidad y vida útil de la batería de litio-azufre.

40 Además, además de flotar o precipitarse en el electrolito, dado que el polisulfuro de litio eluido reacciona directamente con el litio metálico a medida que el electrodo negativo y el sulfuro de litio se pega a la superficie del litio metálico, la actividad de reacción disminuye y las características potenciales se deterioran, provocando así el problema de corrosión del electrodo negativo.

45 Con el fin de minimizar la elución del polisulfuro de litio, están estudiándose diversos métodos, que incluyen un método de adición de un aditivo que tiene la propiedad de adsorber azufre al complejo de electrodo positivo o al electrolito, un método de tratamiento en superficie de la superficie del material activo de electrodo positivo con una sustancia que contiene un grupo funcional específico, un método de uso de un material compuesto que contiene azufre en un material de carbono o un óxido metálico como material activo de electrodo positivo o similar.

50 Como ejemplo, la publicación de solicitud de patente coreana n.º 2015-0032670 divulga que añadiendo un aditivo que contiene nitrógeno, un aditivo que contiene azufre o un peróxido orgánico al electrolito puede suprimirse la

elución del polisulfuro de litio y, por tanto, puede mejorarse el problema de la reducción del rendimiento de la batería.

Además, la publicación de solicitud de patente coreana n.º 2016-0046775 divulga que se proporciona una capa de recubrimiento de electrodo positivo elaborada de un polímero anfipático sobre la superficie de la parte activa de electrodo positivo que incluye el material compuesto de azufre-carbono para evitar que el polisulfuro de litio se eluya en el electrolito, mejorando así la capacidad y las características de ciclo de la batería.

Estas divulgaciones de patente inhiben la elución del polisulfuro de litio en cierta medida a través del aditivo o la capa de recubrimiento, pero el efecto no es suficiente. Además, existen desventajas de que cuando se usan los aditivos, se produce un problema de deterioro de la conductividad eléctrica o promoción de reacciones secundarias de la batería, y cuando se forma la capa de recubrimiento, el azufre se pierde en el procedimiento de tratamiento superficial y lleva mucho tiempo y coste. Por tanto, existe la necesidad adicional de desarrollar una batería de litio-azufre que pueda suprimir eficazmente la reducción de la capacidad y vida útil de la batería de litio-azufre debido a la elución de polisulfuro de litio en la batería de litio-azufre.

Bibliografía de la técnica anterior

Bibliografía de patentes

Publicación de solicitud de patente coreana n.º 2015-0032670 (27-03-2015), ELECTROCHEMICAL CELLS COMPRISING ELECTROLYTE ADDITIVES AND IONOMER ARTICLES, AND METHODS FOR MAKING AND USING THE SAME

Publicación de solicitud de patente coreana n.º 2016-0046775 (29-04-2016), CATHODE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND METHOD OF PREPARING THE SAME

Los documentos US 2014/272569 A1, US 2013/273436 A1, US 2010/255383 A1 y US 2015/171469 A1 divulgan composiciones que comprenden un polímero que contiene ion de metal alcalino.

Problema técnico

Como resultado de diversos estudios para resolver el problema anterior, los inventores de la presente invención han identificado que, cuando el electrolito para la batería de litio-azufre incluye un polímero que contiene ion de metal alcalino como aditivo, la conductividad del ion de litio se mejora para mejorar la estabilidad, el rendimiento y la vida útil de la batería, completando así la presente invención.

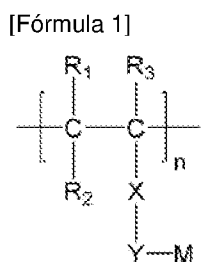
Por consiguiente, un aspecto de la presente invención es proporcionar una batería de litio-azufre que tiene excelente rendimiento y características de vida útil.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una batería de litio-azufre que comprende una sal de litio, un disolvente orgánico y un aditivo, en la que la sal de litio comprende al menos una de LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiC₄BO₈, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, (C₂F₅SO₂)₂NLi, (SO₂F)₂NLi, (CF₃SO₂)₃CLi, cloroborano de litio, carboxilato alifático inferior de litio que tiene 4 o menos átomos de carbono, tetrafenilborato de litio e imida de litio, y en la que el aditivo incluye un polímero que contiene ion de metal alcalino (también denominado ionómero de tipo sal de metal alcalino).

El polímero que contiene ion de metal alcalino puede comprender al menos un grupo iónico seleccionado del grupo que consiste en grupo carboxilato, grupo sulfonato, grupo sulfonilo, grupo sulfato, grupo sulfinato, grupo fosfato y grupo fosfonato.

El polímero que contiene ion de metal alcalino puede representarse por la siguiente fórmula 1:



en la que R₁ a R₃, X, Y, M y n son tal como se describen en la memoria descriptiva.

5 El polímero que contiene ion de metal alcalino puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(acrilato) de litio, poli(metacrilato) de litio, poli(sulfonato de estireno) de litio, poli(2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfonato) de litio y poli(sulfonato de vinilo) de litio.

El peso molecular promedio en número del polímero que contiene ion de metal alcalino puede estar en un intervalo de desde 1.000 hasta 10.000.

10 El polímero que contiene ion de metal alcalino puede incluirse en el electrolito en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 0,5 % en peso, basándose en el peso total del electrolito.

Efectos ventajosos

15 Cuando el electrolito en la batería de litio-azufre según la presente invención incluye un ionómero que incluye una sal de metal alcalino como aditivo, las características de migración de iones de litio pueden mejorarse para mejorar las características de capacidad y vida útil de la batería de litio-azufre.

Descripción de los dibujos

20 La figura 1 es un gráfico que muestra las características de vida útil de una batería según el ejemplo experimental 1 de la presente invención.

Mejor modo

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

30 Los términos y expresiones usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a términos ordinarios o de diccionario, y deben interpretarse en un sentido y concepto coherentes con la idea técnica de la presente invención, basándose en el principio de que el inventor puede definir adecuadamente el concepto de un término para describir su invención de la mejor manera posible.

35 Dado que la batería de litio-azufre tiene una densidad de energía teórica mucho mayor que la batería secundaria convencional y el azufre, que se usa como material activo de electrodo positivo, tiene la ventaja de ser abundante en reservas y de bajo precio y ser respetuoso con el medio ambiente, la batería de litio-azufre ha recibido atención como batería de próxima generación.

40 A pesar de estas ventajas, tal como se describió anteriormente, el polisulfuro de litio formado en el electrodo positivo durante las reacciones de carga y descarga en la batería de litio-azufre se eluye del área de reacción del electrodo positivo y se produce un fenómeno de lanzadera del polisulfuro de litio que se mueve entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y así se pierde azufre, que es un material activo de electrodo positivo, dando como resultado así la reducción de la capacidad y vida útil de la batería. Además, debido a la reacción secundaria entre el polisulfuro de litio eluido del electrodo positivo y el metal de litio, existe el problema de que se acelera la reducción de la eficiencia y la vida útil del electrodo de metal de litio.

45 Con el fin de evitar esto, se usó en la técnica anterior un método para minimizar la pérdida de material activo de electrodo positivo usando una capa de aditivo o recubrimiento que adsorbe azufre o formando un complejo con la nanoestructura, restringiendo así el polisulfuro de litio. Sin embargo, los problemas de elución del polisulfuro de litio y, por tanto, la reducción del rendimiento y la vida útil no mejoraron de manera efectiva.

50 Por consiguiente, la presente invención proporciona una batería de litio-azufre que comprende un electrolito que comprende un polímero que contiene iones de metal alcalino como aditivo para garantizar el efecto de mejorar el rendimiento y la vida útil de la batería de litio-azufre y mejorar la estabilidad de reacción de la batería.

55 Específicamente, el electrolito para la batería de litio-azufre según la presente invención incluye una sal de litio, un disolvente orgánico y un aditivo, en el que el aditivo incluye un ionómero de tipo sal de metal alcalino.

60 El ionómero es un polímero que tiene una propiedad iónica, y es un copolímero que se compone de unidades de repetición no polares formadas por enlace covalente que no tiene propiedad iónica y unidades de repetición iónicas, en el que las unidades de repetición iónicas están contenidas dentro del 15 %, y los grupos iónicos contenidos en las unidades de repetición iónicas están neutralizados (o sustituidos) con iones metálicos. Por tanto, el ionómero de la presente invención se refiere a cualquier material polimérico que tenga iones metálicos introducidos en la cadena principal o cadena lateral del polímero. En ese caso, el grupo iónico del ionómero puede neutralizarse parcialmente o neutralizarse completamente con el ion de metal alcalino. Por ejemplo, puede neutralizarse hasta del 50 al 100 % basándose en los grupos iónicos totales contenidos en el ionómero.

65 En la presente invención, el ionómero puede incluir un grupo ácido como grupo iónico, y puede ser, por ejemplo,

- 5 El término "grupo cicloalquilo" tal como se usa en la presente invención se refiere a un anillo carbocíclico no aromático que consiste en al menos tres átomos de carbono. Tales grupos cicloalquilo incluyen, pero no se limitan a, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, y similares.
- 10 El término "grupo heterocicloalquilo" tal como se usa en la presente invención se refiere a un grupo cicloalquilo en el que al menos un carbono se reemplaza por un heteroátomo. El heteroátomo se refiere a al menos uno seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno (N), oxígeno (O), azufre (S), fósforo (P) y silicio (Si).
- 15 El término "grupo arilo" tal como se usa en la presente invención se refiere a un anillo carbocíclico aromático individual o múltiple que tiene de 6 a 30 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo arilo incluyen, pero no se limitan a, un grupo fenilo, un grupo bifenilo, un grupo fluoreno y similares.
- 20 El término "grupo ariloxilo" tal como se usa en la presente invención se refiere a, pero no se limita a, un grupo arilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono y que incluye un radical de oxígeno, a menos que se declare lo contrario.
- 25 El término "grupo heteroarilo" tal como se usa en la presente invención se refiere a un grupo arilo en el que al menos un carbono se reemplaza por un heteroátomo, y los heteroátomos son tal como se describieron anteriormente.
- 30 El término "heteroariloxilo" tal como se usa en la presente invención se refiere a un grupo ariloxilo en el que al menos un carbono se reemplaza por un heteroátomo, y los heteroátomos son tal como se describieron anteriormente.
- 35 El término "grupo alcanodílo" tal como se usa en la presente invención es un grupo atómico divalente obtenido sustrayendo dos átomos de hidrógeno de un alcano de cadena lineal o de cadena ramificada, y puede representarse por la fórmula general $-C_nH_{2n-}$.
- 40 El término "grupo alquenodílo" tal como se usa en la presente invención es un grupo atómico divalente obtenido sustrayendo dos átomos de hidrógeno de un de cadena lineal o de cadena ramificada alqueno, y puede representarse por la fórmula general $-C_nH_n-$.
- 45 El término "grupo alquinodílo" tal como se usa en la presente invención es un grupo atómico divalente obtenido sustrayendo dos átomos de hidrógeno de un de cadena lineal o de cadena ramificada alquino.
- 50 El término "grupo arileno" tal como se usa en la presente invención se refiere a un anillo a base de carbono aromático divalente y su número de carbono puede ser de 6 a 30, específicamente de 6 a 20. El grupo arileno puede incluir una estructura en la que dos o más anillos están condensados o unidos, y el otro anillo puede ser aromático, no aromático o una combinación de los mismos. Por ejemplo, el grupo arileno incluye, pero no se limita a, fenileno, bifenileno, naftileno, antracenileno, y similares.
- 55 El término "grupo heteroarileno" tal como se usa en la presente invención se refiere a un grupo arileno en el que al menos un carbono se reemplaza por un heteroátomo, y los heteroátomos son tal como se describieron anteriormente.
- 60 El término "metal alcalino" tal como se usa en la presente invención es litio (Li), sodio (Na) o potasio (K).
- 65 El término "sustituido" de "sustituido o no sustituido" tal como se usa en la presente invención significa que está sustituido por al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en, sin limitación, halógeno, un grupo amino, un grupo nitrilo, un grupo nitro, un grupo hidroxilo, un grupo carbonilo, un grupo oxilo, un grupo carboniloxilo, un grupo iminocarbonilo, un grupo iminosulfonilo, un grupo sulfanilo, un grupo sulfinito, un grupo sulfonilo, un grupo sulfoniloxilo, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo.
- En la fórmula 1 anterior, R_1 a R_3 son preferiblemente hidrógeno; grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; grupo alcoxilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente hidrógeno o grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- En la fórmula 1 anterior, X es preferiblemente un enlace sencillo; grupo alcanodílo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o grupo arileno sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 30 átomos de carbono.
- En la fórmula 1 anterior, Y es, tal como se describió anteriormente, un grupo iónico que incluye un grupo ácido, preferiblemente un grupo carboxilato, un grupo sulfonato o un grupo fosfonato, más preferiblemente un grupo carboxilato.
- En la fórmula 1 anterior, M puede ser ion de metal alcalino, preferiblemente ion de litio.

En la fórmula 1 anterior, n es un número entero de 100 a 1500, preferiblemente un número entero de 150 a 500.

El ionómero de tipo sal de metal alcalino representado por la fórmula 1 anterior contiene una gran cantidad de iones de litio en la molécula, aumentando así enormemente la conductividad iónica del electrolito incluso si sólo se añade una pequeña cantidad al electrolito. Cuando la concentración de la sal de litio se aumenta mediante el método convencional para aumentar la conductividad del ion de litio, la viscosidad del electrolito se aumentó y no se obtuvo un efecto suficiente debido al deterioro de la sal electrolítica y a la aparición de reacciones secundarias de la batería. Por el contrario, en la presente invención, la concentración de iones de litio en el electrolito puede aumentarse sin afectar a otras sales o aditivos electrolíticos usando el ionómero de tipo sal de metal alcalino, una sustancia de tipo polímero, como aditivo. Este método también puede combinarse con las ventajas de que puede compensarse el consumo de iones de litio debido al procedimiento de carga y descarga o la descomposición del electrolito por el avance del ciclo.

El ionómero de tipo sal de metal alcalino de fórmula 1 puede incluir, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(acrilato) de litio (PALi), poli(metacrilato) de litio (PMALi), poli(estireno sulfonato) de litio (PSSLi), poli(2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfonato) de litio (PAMPSLi) y poli(vinil sulfonato) de litio (PVSLi). El ionómero de tipo sal de metal alcalino puede ser preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(acrilato) de litio, poli(estireno sulfonato) de litio y poli(vinil sulfonato) de litio, más preferiblemente puede ser poli(acrilato) de litio.

El peso molecular promedio en número del ionómero de tipo sal de metal alcalino puede estar en un intervalo de desde 1.000 hasta 10.000, preferiblemente de desde 1.500 hasta 5.000. Cuando el peso molecular promedio en número es menor que el intervalo anterior, no puede obtenerse el efecto de mejora de la conductividad del ion de litio deseado. Cuando el peso molecular promedio en número supera el intervalo anterior, dado que es difícil preparar la disolución acuosa en el procedimiento de intercambio iónico, es difícil obtener un grado de sustitución deseado y la viscosidad del electrolito aumenta y, por tanto, no sólo es difícil la dispersión uniforme, sino que también pueden producirse problemas tales como deterioro del electrolito o reducción de la movilidad del ion de litio.

El ionómero de tipo sal de metal alcalino de la presente invención puede prepararse neutralizando el polímero que tiene el grupo iónico con un compuesto base que contiene un metal alcalino. En este caso, puede usarse un método convencional como método de neutralización. El compuesto base puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de litio e hidróxido de potasio.

El ionómero de tipo sal de metal alcalino puede incluirse en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 5 % en peso, preferiblemente de desde el 0,2 hasta el 2 % en peso, basándose en el electrolito total para la batería de litio-azufre. Cuando el contenido del ionómero de tipo sal de metal alcalino es menor que el intervalo anterior, el efecto de aumentar la conductividad del ion de litio es insuficiente. Por otro lado, si el contenido supera el intervalo anterior, el rendimiento de la batería puede deteriorarse debido a una reacción innecesaria cuando la batería está accionada.

El electrolito para la batería de litio-azufre de la presente invención incluye una sal de litio como sal de electrolito para aumentar la conductividad iónica. La sal de litio incluye al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiC₄BO₃, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, (C₂F₅SO₂)₂NLi, (SO₂F)₂NLi, (CF₃SO₂)₃CLi, cloroborano de litio, carboxilato alifático inferior de litio que tiene 4 o menos átomos de carbono, tetrafenilborato de litio e imida de litio. Preferiblemente, la sal de litio puede ser (SO₂F)₂NLi (bis(fluorosulfonil)imida de litio, LiFSI).

La concentración de la sal de litio puede determinarse teniendo en cuenta la conductividad iónica y similares, y puede ser, por ejemplo, de desde 0,1 hasta 4,0 M, preferiblemente de desde 0,5 hasta 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio es menor que el intervalo anterior, es difícil garantizar la conductividad iónica adecuada para accionar la batería. Por otro lado, cuando la concentración supera el intervalo anterior, la viscosidad del electrolito se aumenta para disminuir la movilidad del ion de litio y la reacción de descomposición de la propia sal de litio puede aumentar para deteriorar el rendimiento de la batería. Por tanto, la concentración se ajusta apropiadamente dentro del intervalo anterior.

El electrolito para la batería de litio-azufre de la presente invención incluye un disolvente orgánico, y los usados comúnmente en el electrolito para la batería secundaria de litio pueden usarse en el electrolito para la batería de litio-azufre de la presente invención sin limitación. Por ejemplo, los éteres, ésteres, amidas, carbonatos lineales, carbonatos cíclicos, etc. pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

El disolvente a base de éter puede incluir éteres no cíclicos y éteres cíclicos.

Como ejemplo, el éter no cíclico puede incluir, pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metiletil éter, metilpropil éter, etilpropil éter, dimetoxietano, dietoxietano, metoxietoxietano, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, metiletil éter de dietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, dietil éter de trietilenglicol, metiletil éter de trietilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol, dietil éter de tetraetilenglicol, metiletil éter de tetraetilenglicol, dimetil éter de polietilenglicol, dietil éter de polietilenglicol, metiletil

éter de polietilenglicol.

- 5 Como ejemplo, el éter cíclico puede incluir, pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1,3-dioxolano, 4,5-dimetil-dioxolano, 4,5-dietil-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxolano, 4-etil-1,3-dioxolano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, 2,5-dimetoxitetrahidrofurano, 2-etoxitetrahidrofurano, 2-metil-1,3-dioxolano, 2-vinil-1,3-dioxolano, 2,2-dimetil-1,3-dioxolano, 2-metoxi-1,3-dioxolano, 2-etil-2-metil-1,3-dioxolano, tetrahidropirano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxibenceno, 1,3-dimetoxibenceno, 1,4-dimetoxibenceno, dimetil éter de isosorbida.
- 10 Los ejemplos del disolvente de éster del disolvente orgánico pueden incluir, pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona y ε -caprolactona, o una mezcla de dos o más de los mismos.
- 15 Los ejemplos específicos del disolvente de carbonato lineal pueden incluir, pero no se limitan a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo y carbonato de etilpropilo, o una mezcla de dos o más de los mismos.
- 20 Además, los ejemplos específicos del disolvente de carbonato cíclico pueden incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno, carbonato de vinilileno y haluros de los mismos, o una mezcla de dos o más de los mismos. Los ejemplos de tales haluros incluyen, pero no se limitan a, carbonato de fluoroetileno (FEC) y similares.
- 25 El electrolito para la batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir además aditivos usados comúnmente en la técnica relacionada además de los componentes mencionados anteriormente. Como ejemplo, el aditivo puede incluir nitrato de litio (LiNO_3), nitrato de potasio (KNO_3), nitrato de cesio (CsNO_3), nitrato de magnesio (MgNO_3), nitrato de bario (BaNO_3), nitrito de litio (LiNO_2), nitrito de potasio (KNO_2), nitrito de cesio (CsNO_2) y similares.
- 30 La batería de litio-azufre incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador y un electrolito interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, en la que el electrolito para la batería de litio-azufre según la presente invención se usa como electrolito.
- 35 El electrodo positivo puede incluir un colector de corriente de electrodo positivo y un material activo de electrodo positivo recubierto en uno o ambos lados del colector de corriente de electrodo positivo.
- 40 El colector de corriente de electrodo positivo soporta el material activo de electrodo positivo y no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos en la batería. Por ejemplo, cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, paladio, carbono sinterizado; cobre o acero inoxidable tratado en superficie con carbono, níquel, plata o similares; aleación de aluminio-cadmio o similares pueden usarse como el colector de corriente de electrodo positivo.
- 45 El colector de corriente de electrodo positivo puede potenciar la fuerza de unión con el material activo de electrodo positivo al tener finas irregularidades sobre su superficie, y puede formarse en diversas formas tales como película, lámina, hoja, malla, red, cuerpo poroso, espuma o material textil no tejido.
- 50 El material activo de electrodo positivo puede incluir un material activo de electrodo positivo y opcionalmente un material conductor y un aglutinante.
- 55 El material activo de electrodo positivo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en azufre inorgánico (S_8), Li_2S_n ($n \geq 1$), un compuesto de azufre orgánico o un polímero de carbono-azufre ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2,5-50$, $n \geq 2$). Preferiblemente, puede usarse azufre inorgánico (S_8).
- 60 El electrodo positivo puede incluir además al menos un aditivo seleccionado de un elemento de metal de transición, un elemento del grupo IIIA, un elemento del grupo IVA, un compuesto de azufre de estos elementos y una aleación de estos elementos y azufre, además del material activo de electrodo positivo.
- 65 El elemento de metal de transición puede incluir Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Hg y similares, y el elemento del grupo IIIA puede incluir Al, Ga, In, Tl y similares, y el elemento del grupo IVA puede incluir Ge, Sn, Pb y similares.
- El material conductor está destinado a mejorar la conductividad eléctrica y no está particularmente limitado siempre que sea un material conductor de electrones que no provoque cambios químicos en la batería secundaria de litio.

- 5 Generalmente, pueden usarse negro de carbono, grafito, fibra de carbono, nanotubos de carbono, polvo metálico, óxido metálico conductor, material conductor orgánico y similares. Los productos que se comercializan actualmente como materiales conductores pueden incluir la serie del negro de acetileno (productos de Chevron Chemical Company o Gulf Oil Company), la serie Ketjen Black EC (productos de Armac Company), Vulcan XC-72 (un producto de Cabot Company) y Super P (un producto de MMM). Los ejemplos de los mismos pueden incluir negro de acetileno, negro de carbono, grafito y similares.
- 10 Además, el material activo de electrodo positivo puede incluir además un aglutinante que tiene una función de mantener el material activo de electrodo positivo en el colector de corriente de electrodo positivo y conectar entre materiales activos. Como aglutinante, por ejemplo, pueden usarse diversos tipos de aglutinantes tales como poli(fluoruro de vinilideno hexafluoropropileno) (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poliacrilonitrilo, metacrilato de polimetilo, caucho de estireno-butadieno (SBR), carboximetilcelulosa (CMC) y similares.
- 15 El electrodo negativo puede incluir un colector de corriente de electrodo negativo y un material activo de electrodo negativo en el colector de corriente de electrodo negativo, o el electrodo negativo puede ser una placa de metal de litio.
- 20 El colector de electrodo negativo es para soportar un material activo de electrodo negativo y no está particularmente limitado siempre que sea electroquímicamente estable en el intervalo de tensión de la batería secundaria de litio mientras tiene una excelente conductividad. Por ejemplo, cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, paladio, carbono sinterizado; cobre o acero inoxidable tratado en superficie con carbono, níquel, plata o análogos; aleación de aluminio-cadmio o análogos pueden usarse como el colector de corriente de electrodo negativo.
- 25 El colector de corriente del electrodo negativo puede potenciar la fuerza de unión con el material activo de electrodo negativo al tener finas irregularidades formadas en su superficie, y puede formarse en diversas formas tales como película, lámina, hoja, malla, red, cuerpo poroso, espuma o material textil no tejido.
- 30 El material activo de electrodo negativo puede incluir un material capaz de intercalar o desintercalar reversiblemente ion de litio (Li^+), un material capaz de formar reversiblemente compuestos que contienen litio por reacción con ion de litio, o litio metálico o aleación de litio. El material capaz de intercalar o desintercalar reversiblemente ion de litio (Li^+) puede ser, por ejemplo, carbono cristalino, carbono amorfo o una mezcla de los mismos. El material capaz de reaccionar con ion de litio (Li^+) para formar reversiblemente compuestos que contienen litio pueden ser, por ejemplo, óxido de estaño, nitrato de titanio o silicio. La aleación de litio puede ser, por ejemplo, una aleación de litio (Li) y un metal seleccionado del grupo que consiste en sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), francio (Fr), berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), radio (Ra), aluminio (Al) y estaño (Sn). Preferiblemente, el material activo de electrodo negativo puede ser litio metálico, y específicamente puede estar en forma de una película delgada de litio metálico o polvo de litio metálico.
- 40 El método para formar el material activo de electrodo negativo no está particularmente limitado, y puede usarse un método de formación de capa o película comúnmente usado en la técnica. Por ejemplo, pueden usarse métodos tales como compresión, recubrimiento o deposición. Además, una película delgada de metal litio formada sobre una placa metálica por carga inicial después de ensamblar la batería sin la película delgada de litio en el colector de corriente también se incluye en el electrodo negativo de la presente invención.
- 45 El separador se usa para separar físicamente ambos electrodos en la batería de litio-azufre de la presente invención, y puede usarse sin ninguna limitación particular siempre que se use comúnmente como separador en la batería de litio-azufre. Particularmente, es deseable usar un separador que tenga excelente humectabilidad para el electrolito, mientras que tenga baja resistencia a la migración iónica del electrolito.
- 50 El separador puede estar formado por un sustrato poroso, y el sustrato poroso puede ser cualquier sustrato poroso comúnmente usado en un dispositivo electroquímico. Por ejemplo, puede usarse una membrana porosa a base de poliolefina o un material textil no tejido como sustrato poroso, pero no se limita particularmente a los mismos.
- 55 Los ejemplos de la membrana porosa a base de poliolefina pueden incluir una membrana formada por polímero a base de poliolefina tal como polietileno tal como polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad y polietileno de peso molecular ultraalto, polipropileno, polibutileno y polipenteno solos o una mezcla de los mismos.
- 60 El material textil no tejido puede incluir, además del material textil no tejido a base de poliolefina, por ejemplo, un material textil no tejido formado por poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, polietersulfona, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno y poli(naftalato de etileno) solos o una mezcla de los mismos. La estructura del material textil no tejido puede ser un material textil no tejido unido por hilado o un material textil no tejido hilado que se compone de fibras largas.
- 65 El grosor del sustrato poroso no está particularmente limitado, pero puede ser de 1 a 100 μm , preferiblemente de 5 a 50 μm .

El tamaño y porosidad de los poros presentes en el sustrato poroso tampoco están particularmente limitados, pero pueden ser de desde 0,001 hasta 50 μm y de desde el 10 hasta el 95 %, respectivamente.

5 El electrolito incluye ion de litio, a través del cual se produce la reacción electroquímica de oxidación o reducción entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. El electrolito es el mismo que el descrito anteriormente.

10 La inyección del electrolito puede realizarse en la etapa apropiada del procedimiento de fabricación del dispositivo electroquímico, dependiendo del procedimiento de fabricación y las propiedades requeridas del producto final. Es decir, la inyección puede realizarse antes de ensamblar el dispositivo electroquímico o en la etapa final de ensamblar el dispositivo electroquímico.

15 La batería de litio-azufre según la presente invención puede fabricarse mediante procedimientos de laminación, apilamiento y plegado del separador y los electrodos, además del procedimiento de bobinado habitual.

La forma de la batería de litio-azufre no está particularmente limitada, y puede ser de diversas formas, tales como una forma cilíndrica, una forma laminada y una forma de botón.

20 Además, la presente invención proporciona un módulo de batería que incluye la batería de litio-azufre como una batería unitaria.

El módulo de batería puede usarse como fuente de alimentación para dispositivos de tamaño mediano a grande que requieren estabilidad a alta temperatura, características de ciclo largo y características de alta capacidad.

25 Los ejemplos de tales dispositivos de tamaño mediano a grande pueden incluir, pero no se limitan a, una herramienta motorizada accionada por un motor eléctrico; un vehículo eléctrico que incluye un vehículo eléctrico (EV), un vehículo eléctrico híbrido (HEV), un vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV) y similares; una motocicleta eléctrica que incluye una bicicleta eléctrica (bicicleta E) y un scooter eléctrico (scooter E); un carrito de golf eléctrico; un sistema de almacenamiento de energía, etc.

30

Ejemplos

35 A continuación en el presente documento, se describirán ejemplos preferidos de la presente invención con el fin de facilitar la comprensión de la presente invención. Será evidente para los expertos en la técnica, sin embargo, que los siguientes ejemplos son ilustrativos de la presente invención y que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones dentro del alcance y espíritu de la presente invención. Tales variaciones y modificaciones están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

40 Ejemplos y ejemplos comparativos: Preparación de electrolito

Se prepararon electrolitos que tenían las composiciones mostradas en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

| | Sal de litio | Disolvente orgánico (razón en volumen) | Aditivo |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Ejemplo 1 | (SO ₂ F ₃) ₂ NLi M 1,0 | DOL ¹):DME ²) (1:1) | 1 % en peso de LiNO ₃ 0,5 % en peso de PALi ³) |
| Ejemplo 2 | (SO ₂ F ₃) ₂ NLi M 1,0 | DOL ¹):DME ²) (1:1) | 1 % en peso de LiNO ₃ 0,2 % en peso de PALi |
| Ejemplo comparativo 1 | (SO ₂ F ₃) ₂ NLi M 1,0 | DOL ¹):DME ²) (1:1) | 1 % en peso de LiNO ₃ |
| Ejemplo comparativo 2 | (SO ₂ F ₃) ₂ NLi M 1,0 | DOL ¹):DME ²) (1:1) | 1 % en peso de LiNO ₃ 0,5 % en peso de succinato de litio |
| Ejemplo comparativo 3 | (SO ₂ F ₃) ₂ NLi M 1,0 | DOL ¹):DME ²) (1:1) | 1 % en peso LiNO ₃ 0,5 % en peso de oxalato de litio |
| 1) 1,3-dioxolano 2) 1,2-dimetoxietano | | | |

| |
|---------------------------------------------------|
| 3) PALi: poli(acrilato) de litio ($M_n = 1800$) |
|---------------------------------------------------|

Ejemplo experimental 1: Evaluación de las características de vida útil

- 5 Se mezcló azufre con un material conductor y un aglutinante en acetonitrilo usando un molino de bolas para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo. En ese caso, se usó negro de carbono como material conductor, y se usó óxido de polietileno (peso molecular: 5.000.000 g/mol) como aglutinante. Se ajustó la razón de mezclado en peso a 90:5:5 de azufre: material conductor: aglutinante. Se recubrió la suspensión del material activo de electrodo positivo sobre un colector de corriente de aluminio y se secó para producir un electrodo positivo.
- 10 Se usó una película delgada de metal litio con un grosor de 40 μm como electrodo negativo.
- 15 Se colocaron el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados uno frente al otro, y se interpuso un separador de polietileno entre ellos, y luego, se inyectó el electrolito preparado en los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores para preparar baterías de tipo botón.
- 20 Se descargaron y cargaron las baterías preparadas mediante el método anterior repetidamente 2,5 veces a una densidad de corriente de 0,1 C, y se descargaron y cargaron luego 3 veces a una densidad de corriente de 0,2 C. Después de eso, se confirmaron las características de vida útil de las baterías mientras las baterías se sometían a 150 ciclos a una densidad de corriente de 0,5 C respectivamente. Los resultados obtenidos en este momento se muestran en la figura 1.
- Con referencia a la figura 1, se identificó que las características de vida útil de las baterías que incluían el electrolito según los ejemplos eran superiores a las de los ejemplos comparativos.
- 25 Específicamente, tal como se muestra en la figura 1, se identificó que la capacidad cae bruscamente antes de 60 ciclos en el caso del ejemplo comparativo 1 que no incluye un aditivo, y las capacidades irreversibles se mantuvieron hasta 80 ciclos en el caso de los ejemplos comparativos 2 y 3 usando el compuesto monomolecular existente, mientras que las tasas de mantenimiento de las capacidades sin descarga se mantuvieron de manera estable hasta 110 ciclos en el caso del electrolito de los ejemplos 1 y 2 según la presente invención. Como resultado, se identificó
- 30 que, en el caso del electrolito según la presente invención, los iones de litio se transfirieron fácilmente y se retrasó el agotamiento de los iones de litio.
- Aplicabilidad industrial**
- 35 El electrolito para la batería de litio-azufre según la presente invención incluye un polímero que contiene iones de metal alcalino como aditivo para mejorar las características de migración del ion de litio, permitiendo así que la batería de litio-azufre tenga alta capacidad, alta estabilidad y larga vida útil.

REIVINDICACIONES

1. Batería de litio-azufre que comprende un electrolito que comprende una sal de litio, un disolvente orgánico y un aditivo;

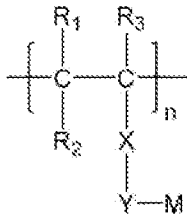
5 en la que la sal de litio comprende al menos una de LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiC₄BO₈, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, (C₂F₅SO₂)₂NLi, (SO₂F)₂NLi, (CF₃SO₂)₃CLi, cloroborano de litio, carboxilato alifático inferior de litio que tiene 4 o menos átomos de carbono, tetrafenilborato de litio e imida de litio; y

10 en la que el aditivo comprende un polímero que contiene ion de metal alcalino.

2. Batería de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que el polímero que contiene ion de metal alcalino comprende al menos un grupo iónico seleccionado de un grupo carboxilato, un grupo sulfonato, un grupo sulfonilo, un grupo sulfato, un grupo sulfinato, un grupo fosfato y un grupo fosfonato.

- 15 3. Batería de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que el polímero que contiene ion de metal alcalino se representa por la siguiente fórmula 1:

20 [Fórmula 1]



25 en la que R₁ a R₃ son iguales o diferentes entre sí y son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo alquino sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, un grupo ariloxilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, un grupo heteroariloxilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo heterocicloalquilo sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 20 átomos de carbono;

35 X es un enlace sencillo, un grupo alcanodílo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenodílo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo alquinodílo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, -C(=O)NH-R₄, un grupo arileno sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 30 átomos de carbono o un grupo heteroarileno sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, en la que R₄ es un grupo alcanodílo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono;

40 Y es al menos uno de un grupo sulfonato, un grupo sulfonilo, un grupo sulfato, un grupo sulfinato, un fosfato y un grupo fosfonato;

45 M es metal alcalino; y

n es un número entero de 100 a 1500.

4. Batería de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que el polímero que contiene ion de metal alcalino comprende al menos uno de poli(acrilato) de litio, poli(metacrilato) de litio, poli(sulfonato de estireno) de litio, poli(2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfonato) de litio y poli(sulfonato de vinilo) de litio.

- 50 5. Batería de litio-azufre según la reivindicación 1, en la que el polímero que contiene ion de metal alcalino se incluye en el electrolito en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 5 % en peso, basándose en el peso total del electrolito.

55

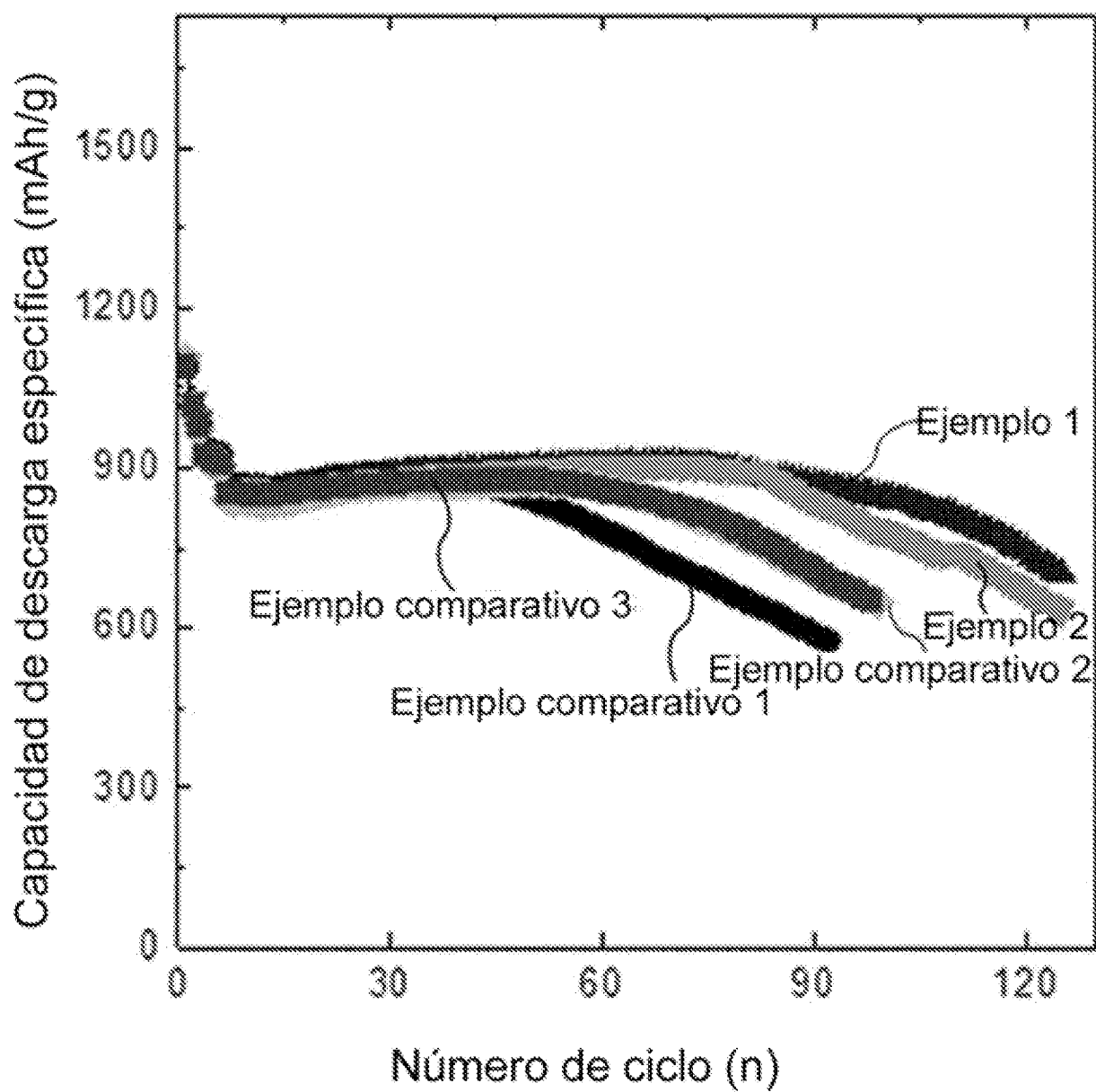


FIG. 1