

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 015 101**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2019** **PCT/KR2019/004385**
87 Fecha y número de publicación internacional: **07.11.2019** **WO19212162**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2019** **E 19796453 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2025** **EP 3709408**

54 Título: **Aglutinante para batería secundaria de litio-azufre y batería secundaria de litio-azufre que incluye el mismo**

30 Prioridad:

03.05.2018 KR 20180051171
03.05.2018 KR 20180051175

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.04.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIM, TAEK GYOUNG;
KIM, KYUNG OH;
YANG, DOO KYUNG;
YOON, SUNG SOO y
YOON, JEONGAE

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 3 015 101 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

Aglutinante para batería secundaria de litio-azufre y batería secundaria de litio-azufre que incluye el mismo

5 **Campo técnico**

Esta solicitud reivindica los beneficios de las prioridades basándose en las solicitudes de patente coreana n.ºs 10-2018-0051171 y 10-2018-0051175, presentadas el 3 de mayo de 2018.

- 10 La presente invención se refiere a una batería secundaria de litio-azufre que comprende un aglutinante para una batería secundaria de litio-azufre.

Antecedentes de la técnica

- 15 Como el área de aplicación de las baterías secundarias están ampliándose a vehículos eléctricos (VE) y el sistema de almacenamiento de energía (SAE), la batería secundaria de iones de litio con una densidad de almacenamiento de energía por peso relativamente baja (~ 250 Wh/kg) está enfrentándose a limitaciones en la aplicación a tales productos. Alternativamente, puesto que la batería secundaria de litio-azufre puede lograr la densidad de almacenamiento de energía por peso teóricamente alta (~ 2.600 Wh/kg), está atrayendo la atención como tecnología de batería secundaria de nueva generación.

- 20 La batería secundaria de litio-azufre significa un sistema de batería que usa un material a base de azufre que tiene un enlace S-S (enlace azufre-azufre) como material activo de electrodo positivo y que usa metal de litio como material activo de electrodo negativo. El azufre, que es el principal material del material activo de electrodo positivo tiene las ventajas de que es muy rico en recursos por todo el mundo, no es tóxico, y tiene un bajo peso atómico.

- 25 En la batería secundaria de litio-azufre, cuando se descarga la batería, se oxida el litio que es un material activo de electrodo negativo mientras se liberan electrones y, por tanto, se ioniza, y se reduce el material a base de azufre que es un material activo de electrodo positivo mientras se acepta el electrón. En ese caso, la reacción de oxidación del litio es un proceso mediante el cual el metal de litio libera electrones y se convierte en la forma de catión de litio. Además, la reacción de reducción de azufre es un proceso mediante el cual el enlace S-S acepta dos electrones y se convierte en una forma de anión de azufre. El catión de litio producido por la reacción de oxidación de litio se transfiere al electrodo positivo a través del electrolito y se combina con el anión de azufre generado por la reacción de reducción de azufre para formar una sal. Específicamente, el azufre antes de la descarga tiene una estructura de S_8 cíclica, que se transforma en polisulfuro de litio (LiS_x) mediante la reacción de reducción. Cuando se reduce completamente el polisulfuro de litio, se produce el sulfuro de litio (Li_2S).

- 30 Aunque la batería secundaria de litio-azufre tiene la ventaja de una alta densidad de almacenamiento de energía, hay muchos problemas en la aplicación real. Específicamente, puede haber un problema de la inestabilidad del metal de litio usado como electrodo negativo, un problema de la baja conductividad del electrodo positivo, un problema de la sublimación del material a base de azufre en la preparación del electrodo, y un problema de la pérdida del material a base de azufre en el proceso de carga/descarga repetitivas. En particular, el problema de la lixiviación de materiales a base de azufre en el electrodo positivo, que se produce cuando el polisulfuro de litio producido a partir del electrodo positivo durante el proceso de descarga migra a la superficie de metal de litio del electrodo negativo durante el proceso de carga y se reduce, es un problema que debe superarse para comercializar la batería secundaria de litio-azufre.

- 35 Ha habido varios intentos en la técnica para inhibir la lixiviación de tales materiales a base de azufre. Los ejemplos de los mismos pueden incluir un método de adición de un aditivo que tiene la propiedad de adsorber azufre en la mezcla de electrodo positivo, un método de tratamiento de la superficie de azufre con una sustancia que incluye un hidróxido del elemento de recubrimiento, un oxihidróxido del elemento de recubrimiento, un oxicarbonato del elemento de recubrimiento o un hidroxicarbonato del elemento de recubrimiento, y un método de preparación de los materiales de carbono para ser nanoestructuras y restricción de los polisulfuros de litio a los mismos.

- 40 Sin embargo, en el caso de añadir el aditivo, existe un problema de deterioro en la conductividad y un riesgo de reacción secundaria. En el caso de la técnica de tratamiento de superficie, existen desventajas de que se pierde el material activo durante el proceso de tratamiento y no se prefiere desde el punto de vista del coste. En el caso de las nanoestructuras de carbono, existe la desventaja de que el procedimiento de preparación es complicado.

- 45 Además, estas técnicas convencionales tienen el problema de que la capacidad y las características de vida útil de la batería secundaria de litio-azufre no pueden mejorarse en gran medida.

[Documento de la técnica anterior]

- 50 **[Documento de patente]**

(Documento de patentes 1) Publicación abierta a consulta por el público de patente coreana n.º 10-2002-0011563.

Los documentos US 2017/062828 A1, KR 2018 0033665 A, US 4 435 539 A y US 2004/082241 A1 divulgan aglutinantes.

[Divulgación]

[Problema técnico]

Con el fin de resolver los problemas anteriores, la presente invención proporciona un aglutinante para una batería secundaria de litio-azufre capaz de mejorar la fuerza adhesiva en el electrodo y el rendimiento de la batería usando un copolímero formado polimerizando un monómero de ácido acrílico o ácido metacrílico y un monómero que contiene un grupo funcional específico capaz de mejorar la solubilidad en agua.

[Solución técnica]

Según un primer aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio-azufre tal como se define en la reivindicación 1, que comprende un electrodo positivo, en la que el electrodo positivo comprende una capa de material activo de electrodo positivo formada aplicando una composición a un colector de corriente, en la que la composición comprende un aglutinante, comprendiendo el aglutinante un copolímero que tiene una primera unidad de polimerización derivada de un primer monómero y una segunda unidad de polimerización derivada de un segundo monómero,

en la que el primer monómero es acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo que tiene al menos un grupo funcional,

el segundo monómero es ácido acrílico o ácido metacrílico,

el segundo monómero es ácido acrílico o ácido metacrílico, el grupo funcional en el primer monómero es un grupo funcional que tiene una estructura única o repetida de un grupo hidroxilo, un grupo tiol, o un grupo amino sustituido o no sustituido con alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y

la segunda unidad de polimerización tiene una forma litiada.

En una realización de la presente invención, el grupo funcional se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo tiol, un grupo amino, un grupo metoxilo, un grupo etoxilo, un grupo propoxilo, un grupo butoxilo, un grupo metiltio, un grupo etiltio, un grupo propiltio, un grupo butiltio, un grupo dimetilamino, un grupo dimetilamino, un grupo etilamino, un grupo dietilamino, un grupo propilamino, un grupo dipropilamino, un grupo butilamino, un grupo dibutilamino, un grupo metoximetoxilo, un grupo 2-etoxietoxilo, un grupo 3-propoxipropoxilo y un grupo 4-butoxibutoxilo.

En una realización de la presente invención, el alquilo en el acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

En una realización de la presente invención, el copolímero comprende del 10 al 50 % en peso de la primera unidad de polimerización.

En una realización de la presente invención, el copolímero tiene una temperatura de transición vítrea de 30 a 120 °C.

En una realización de la presente invención, el copolímero tiene una solubilidad en agua del 10 al 70 % en peso y una solubilidad en un disolvente a base de éter del 0,001 al 1 % en peso.

En una realización de la presente invención, el copolímero tiene un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 5.000.000.

En una realización de la presente invención, el aglutinante tiene un diámetro de partícula de 0,1 a 10 nm.

Según un segundo aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio-azufre, en la que la composición para preparar la capa de material activo de electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre comprende además un material activo de electrodo positivo, y un material eléctricamente conductor.

En una realización de la presente invención, la composición comprende de 0,001 a 10 partes en peso del aglutinante; de 25 a 95 partes en peso del material activo de electrodo positivo; y de 2 a 70 partes en peso de un material eléctricamente conductor, basado en 100 partes en peso del contenido de sólidos en la composición.

En una realización de la presente invención, la composición comprende además de 0,1 a 20 partes en peso de un

agente dispersante para el material eléctricamente conductor, basado en 100 partes en peso del contenido de sólidos en la composición.

[Efectos ventajosos]

El aglutinante para la batería secundaria de litio-azufre tal como se describe en la presente invención tiene excelente rendimiento de adhesión a través de una fuerte interacción con un material activo de electrodo positivo y un material eléctricamente conductor durante la preparación del electrodo positivo. Además, el aglutinante puede ayudar en la dispersión uniforme de carbono usado como material eléctricamente conductor y en la formación de una estructura secundaria del mismo durante la preparación del electrodo positivo, y puede mantener una alta fuerza de adsorción sobre el material activo en el electrodo positivo preparado usando el mismo.

Puesto que el aglutinante tiene una baja solubilidad con respecto a un electrolito que comprende una mezcla a base de éter, el electrodo positivo preparado usando el aglutinante puede tener alta estabilidad.

Puesto que el aglutinante es un polímero soluble en agua y puede secarse de manera eficaz incluso a una baja temperatura de secado y un corto tiempo de secado en la etapa de secado durante la preparación del electrodo, es posible resolver el problema de disminución de la capacidad del electrodo debido a la sublimación del material a base de azufre que puede producirse durante la preparación del electrodo.

Por tanto, la batería secundaria de litio-azufre fabricada usando el aglutinante según la presente divulgación tiene excelentes características de ciclo.

[Mejor modo]

Las realizaciones proporcionadas según la presente invención pueden lograrse todas por la siguiente descripción. Ha de entenderse que la siguiente descripción es de una realización preferida de la presente invención y que la presente invención no se limita necesariamente a la misma.

El término de un compuesto que contiene “(met)” tal como se usa en el presente documento significa que el “met” se describe opcionalmente. Por ejemplo, (met)ácido acrílico significa ácido metacrílico o ácido acrílico, y (met)acrilato significa metacrilato o acrilato.

El término “solubilidad” tal como se usa en el presente documento significa una solubilidad medida mediante el siguiente método de medición de solubilidad, y la solubilidad es una solubilidad medida a temperatura ambiente (25 °C aunque no haya ninguna mención específica de la temperatura a continuación.

Aglutinante

La presente divulgación proporciona un aglutinante para una batería secundaria de litio-azufre capaz de formar un electrodo positivo estable con una fuerza adhesiva mejorada entre el aglutinante y un material activo de electrodo positivo y un colector de corriente y suprimir la lixiviación de materiales a base de azufre desde el electrodo positivo para mejorar características de vida útil de la batería.

El aglutinante que se usa según la presente invención comprende un copolímero que tiene una primera unidad de polimerización derivada de un primer monómero y una segunda unidad de polimerización derivada de un segundo monómero. La unidad de polimerización de un copolímero es una porción que constituye el copolímero y se distingue dependiendo de cuál de los monómeros antes de la polimerización forma esa porción. Por ejemplo, la primera unidad de polimerización derivada del primer monómero significa una porción que está presente en el copolímero usando el primer monómero durante la polimerización del copolímero. Particularmente, puesto que la polimerización por adición usando etileno o un polímero del mismo como monómero no tiene ningún cambio estructural excepto que el doble enlace del etileno se transforma en un enlace sencillo mediante la polimerización, las unidades de polimerización en el copolímero se distinguen fácilmente.

El primer monómero es un acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo que tiene al menos un grupo funcional, en el que el grupo funcional es un grupo funcional que tiene una estructura única o repetida de un grupo hidroxilo, un grupo tiol, o un grupo amino sustituido o no sustituido con alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. El término “sustituido con alquilo” significa que uno o más hidrógenos del grupo hidroxilo, grupo tiol, y grupo amino están sustituidos con alquilo, y por ejemplo, un grupo hidroxilo sustituido con alquilo que tiene 2 átomos de carbono es un grupo etoxilo. El término “estructura única” significa un grupo hidroxilo, un grupo tiol, o un grupo amino a su vez sustituido o no sustituido con alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y la “estructura repetida” significa una estructura formada mediante la repetición de un grupo hidroxilo, un grupo tiol, o un grupo amino sustituido o no sustituido con alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono al menos dos veces. Por ejemplo, la estructura única de un grupo hidroxilo sustituido con alquilo que tiene 2 átomos de carbono es un grupo etoxilo, y la estructura formada mediante la repetición del grupo hidroxilo sustituido con alquilo que tiene 2 átomos de carbono dos veces es un grupo 2-etoxietoxilo. Específicamente, el grupo funcional se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxilo,

un grupo tiol, un grupo amino, un grupo metoxilo, un grupo etoxilo, un grupo propoxilo, un grupo butoxilo, un grupo metiltio, un grupo etiltio, un grupo propiltio, un grupo butiltio, un grupo metilamino, un grupo dimetilamino, un grupo etilamino, un grupo dietilamino, un grupo propilamino, un grupo dipropilamino, un grupo butilamino, un grupo dibutilamino, un grupo metoximetoxilo, un grupo 2-etoxietoxilo, un grupo 3-propoxipropoxilo, y un grupo 4-butoxibutoxilo. El grupo funcional puede estar presente en el extremo de la rama del copolímero y puede controlarse la solubilidad del copolímero en agua o el disolvente para el electrolito dependiendo de la presencia del grupo funcional. Además, el grupo funcional confiere funcionalidad tal como adsorción para el polisulfuro al aglutinante. En el acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo, la longitud de la rama del copolímero está determinada por el número de átomos de carbono del alquilo y, por tanto, puede cambiarse la posición del grupo funcional. Según una realización de la presente invención, el alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Si el número de carbonos del alquilo es de más de 6, disminuye la proporción del grupo funcional en el copolímero, y se reduce la funcionalidad obtenida añadiendo el grupo funcional al aglutinante. Según una realización de la presente invención, el primer monómero se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de 3-metoxipropilo, (met)acrilato de 4-metoxibutilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de 3-etoxipropilo, (met)acrilato de 4-etoxibutilo, (met)acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo, (met)acrilato de 2-(metilamino)etilo, (met)acrilato de 3-(metilamino)propilo, (met)acrilato de 4-(metilamino)butilo, (met)acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, (met)acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, y (met)acrilato de 4-(N,N-dimetilamino)butilo. El primer monómero puede ser preferiblemente acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de etoxietoxietilo o metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, más preferiblemente acrilato de 4-hidroxibutilo. El segundo monómero es ácido acrílico o ácido metacrílico. Si se usa acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo aparte de ácido acrílico o ácido metacrílico como el segundo monómero, se reduce notablemente la solubilidad en agua del aglutinante y no puede lograrse el efecto deseado de la presente invención.

El copolímero comprende del 10 al 50 % en peso, preferiblemente del 15 al 40 % en peso, más preferiblemente del 20 al 30 % en peso de la primera unidad de polimerización. La primera unidad de polimerización tiene al menos un grupo funcional en la estructura de acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo tal como se describió anteriormente, confiriendo de ese modo funcionalidad al grupo funcional. Si el copolímero contiene menos del 10 % en peso de la primera unidad de polimerización, resulta difícil conferir la funcionalidad descrita anteriormente al aglutinante. Además, si el copolímero contiene más del 50 % en peso de la primera unidad de polimerización, el contenido de la segunda unidad de polimerización disminuye relativamente aunque pueda conferirse la funcionalidad descrita anteriormente al aglutinante y, por tanto, resulta difícil asegurar la funcionalidad requerida básicamente para el aglutinante mediante la segunda unidad de polimerización. En una realización, si el contenido de la primera unidad de polimerización en el copolímero es de menos del 10 % en peso o más del 50 % en peso, no puede lograrse la fuerza adhesiva hasta el nivel de los siguientes ejemplos, y particularmente, si el contenido es de más del 50 % en peso, existe una limitación de que se acelera la reacción secundaria del electrolito y el ciclo de carga/descarga se vuelve corto, mientras que aumenta el número de grupos hidroxilo. La segunda unidad de polimerización es una porción del copolímero excepto por la primera unidad de polimerización, y el copolímero comprende al menos el 50 % en peso de la segunda unidad de polimerización. Si el copolímero contiene la segunda unidad de polimerización en una cantidad del 50 % en peso o más, puesto que el aglutinante no deteriora la funcionalidad de cada uno del material activo de electrodo positivo y el material eléctricamente conductor mientras presenta una fuerte interacción con el material activo de electrodo positivo y el material eléctricamente conductor, puede mejorarse el rendimiento de la batería secundaria de litio-azufre.

El copolímero tiene una temperatura de transición vítrea de -50 a 150 °C, preferiblemente de 30 a 120 °C, más preferiblemente de 40 a 80 °C. Si se usa el copolímero que tiene la temperatura de transición vítrea descrita anteriormente, es posible garantizar una buena propiedad adhesiva al colector de corriente, una buena fuerza de adsorción física del electrodo, y una resistencia al electrolito.

El copolímero tiene una solubilidad en agua de 10 % en peso o más, preferiblemente del 10 al 70 % en peso. En este caso, la solubilidad en agua del 10 % en peso (o el 70 % en peso) significa que puede disolverse un máximo de 10 g (o 70 g) del copolímero en 100 g de agua. Puesto que es posible inducir una dispersión uniforme de carbono usando el aglutinante que comprende el copolímero que tiene la solubilidad descrita anteriormente durante la preparación del electrodo positivo junto con agua, y eliminar de manera eficaz la humedad incluso a una baja temperatura de secado y un corto tiempo de secado en la etapa de secado, puede mantenerse la capacidad del electrodo sin pérdida del material activo de electrodo positivo. Además, el copolímero tiene una solubilidad en un disolvente a base de éter del 5 % en peso o menos, preferiblemente el 1 % en peso o menos, más preferiblemente del 0,001 al 1 % en peso. En este caso, la solubilidad en el disolvente a base de éter del 0,001 % en peso (o el 1 % en peso) significa que puede disolverse un máximo de 0,001 g (o 1 g) del copolímero en 100 g del disolvente a base de éter. Puesto que el disolvente a base de éter se usa principalmente como electrolito en una batería, la solubilidad en el disolvente a base de éter puede interpretarse como solubilidad en una disolución de electrolito. Cuando el copolímero tiene una baja solubilidad con respecto al electrolito, la capa de material activo de electrodo positivo preparada usando el aglutinante que contiene el copolímero tiene excelente resistencia a la disolución de electrolito del electrodo, de modo que la batería puede presentar alta estabilidad de ciclo.

El copolímero tiene un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 5.000.000, preferiblemente de 500.000 a

4.000.000. El peso molecular promedio en peso es un valor convertido mediante poliestireno patrón medido mediante un cromatógrafo de permeación en gel (CPG). A menos que se defina de otro modo en el presente documento, el peso molecular promedio en peso para un compuesto particular significa el valor medido mediante el método anterior.

El aglutinante que comprende el copolímero tiene un diámetro de partícula de 0,1 a 10 nm.

Según las realizaciones de la presente invención, el copolímero puede ser un copolímero al azar. Mediante la preparación del copolímero como un copolímero al azar, pueden dispersarse los grupos funcionales presentes en diferentes monómeros de manera eficiente en el copolímero.

El copolímero puede prepararse de diversas maneras. Después de combinar los monómeros necesarios para adaptarse a las condiciones anteriores, la mezcla de monómeros puede polimerizarse mediante polimerización en disolución, polimerización en masa, polimerización en suspensión, o polimerización en emulsión para formar el copolímero. Según una realización de la presente invención, el método de polimerización puede ser preferiblemente la polimerización en disolución. Las condiciones específicas para la polimerización en disolución no están limitadas particularmente siempre que sean condiciones conocidas en la técnica. Sin embargo, el disolvente para la polimerización en disolución puede ser preferiblemente un disolvente que tiene un punto de ebullición de 110 °C o menos para usar la disolución de polímero tal cual sin purificación adicional después de la polimerización en disolución. El disolvente puede seleccionarse del grupo que consiste en acetona, metanol, etanol, acetonitrilo, isopropanol, metil etil cetona y agua. Según una realización de la presente invención, el disolvente puede ser preferiblemente agua cuando se consideran el punto de ebullición y los efectos en el entorno mencionados anteriormente.

El copolímero puede litiarse mediante la adición de un material de suministro de litio después de la polimerización. Si se usa el copolímero litiado como aglutinante, el copolímero litiado puede ser una fuente adicional de litio en la batería secundaria de litio-azufre, lo que puede mejorar el rendimiento de la batería secundaria de litio-azufre. La segunda unidad de polimerización tiene una forma litiada, y la litiación del copolímero se produce principalmente en la segunda unidad de polimerización debido a la naturaleza del grupo funcional que constituye el copolímero. El hidrógeno del grupo carboxilo contenido en la segunda unidad de polimerización se sustituye por litio mediante litiación. Si se usa el aglutinante que contiene un grupo funcional en una forma de ácido tal como un grupo carboxilo, puesto que el grupo funcional puede sustituirse con litio en el electrolito para reducir la concentración de iones de litio en el electrolito y así sucesivamente y, por tanto, puede desempeñar un papel negativo en el rendimiento de la batería, puede ser preferible que el grupo funcional se litié al máximo, tanto como sea posible. Además, un electrodo que usa un aglutinante que no está litiado tiene un grupo funcional de tipo ácido y, por tanto, puede descomponer la disolución de electrolito y agua restante, generando de ese modo un gas en el interior de la batería y expandiendo la batería.

Durante la reacción de litiación, el material de suministro de litio puede ser un material básico tal como, por ejemplo, LiOH (o LiOH·H₂O). Si se usa el material básico, la reacción de litiación avanza mediante la reacción de neutralización. Puesto que la reacción de neutralización tiene una reactividad muy alta, casi todos los grupos funcionales ácidos pueden litiarse incluso cuando se añaden el grupo funcional ácido y el material de suministro de litio (material básico) en una razón molar de 1 : 1. Si se añade una cantidad excesiva del material de suministro de litio con relación al número molar de grupos funcionales ácidos, estará presente un material de suministro de litio sin reaccionar y el material de suministro de litio sin reaccionar puede afectar negativamente a la batería y, por tanto, se requiere un procedimiento independiente para retirar el material de suministro de litio sin reaccionar. Si se evalúa el rendimiento de la celda después de preparar el electrodo en el estado en el que no se retira el material de suministro de litio sin reaccionar, los resultados provocan una gran resistencia cuando se aumenta la tasa C.

Capa de material activo de electrodo positivo

La presente divulgación proporciona una capa de material activo de electrodo positivo formada a partir de una composición que comprende el aglutinante descrito anteriormente, un material activo de electrodo positivo, y un material eléctricamente conductor.

La proporción del aglutinante en la composición puede seleccionarse teniendo en cuenta el rendimiento deseado de la batería. Según una realización de la presente invención, la composición incluye de 0,001 a 10 partes en peso del aglutinante, basado en 100 partes en peso del contenido de sólidos en la composición. El sólido en la composición como base del contenido significa un componente sólido en la composición excepto por el disolvente y el monómero que pueden estar contenidos en el aglutinante y similares.

La proporción del material activo de electrodo positivo en la composición puede seleccionarse considerando el rendimiento deseado de la batería. Según una realización de la presente invención, la composición contiene de 25 a 95 partes en peso del material activo de electrodo positivo, basado en 100 partes en peso del contenido de sólidos en la composición. El material activo de electrodo positivo puede seleccionarse de azufre elemental (S₈), un material compuesto de azufre-carbono, un compuesto a base de azufre, o una mezcla de los mismos, pero no se limita a los

misimos. Específicamente, el compuesto a base de azufre puede ser Li_2S_n ($n \geq 1$), un compuesto de azufre orgánico o un polímero de carbono-azufre $((\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x=2,5 \sim 50$, $n \geq 2$). Se aplican en combinación con material eléctricamente conductor porque estos materiales de azufre no son eléctricamente conductores por sí mismos.

- 5 Además, el material compuesto de azufre-carbono es una realización de un material activo de electrodo positivo en que se mezclan carbono y azufre para reducir la lixiviación de azufre en el electrolito y aumentar la conductividad eléctrica del electrodo que contiene azufre.

10 El material de carbono que constituye el material compuesto de azufre-carbono puede ser carbono cristalino o amorfo, y puede ser un carbono eléctricamente conductor. Específicamente, el material de carbono puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en grafito, grafeno, Super P, negro de carbono, negro de Denka, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, fibra de carbono, nanofibra de carbono, nanotubo de carbono, nanohilo de carbono, nanoanillo de carbono, material textil de carbono, y fullereno (C_{60}).

15 Tal material compuesto de azufre-carbono puede incluir materiales compuestos de azufre-nanotubos de carbono y similares. Específicamente, el material compuesto de nanotubos de carbono-azufre incluye un agregado de nanotubos de carbono que tiene una estructura tridimensional y azufre o compuestos de azufre proporcionados por al menos una parte de una superficie interna y una superficie externa del agregado de nanotubos de carbono.

20 Puesto que el material compuesto de azufre-nanotubos de carbono según una realización de la presente invención contiene azufre existente en el interior de la estructura tridimensional del nanotubo de carbono, si el polisulfuro soluble puede estar ubicado en el interior del nanotubo de carbono aunque se genere el polisulfuro soluble por la reacción electroquímica, puede suprimirse el colapso de la estructura del electrodo positivo manteniendo la estructura entrelazada en tres dimensiones incluso cuando se lixivia el polisulfuro. Como resultado, la batería secundaria de litio-azufre que comprende el material compuesto de azufre-nanotubos de carbono tiene la ventaja de que puede implementarse una alta capacidad incluso a una alta carga. Además, el azufre o los compuestos a base de azufre pueden estar comprendidos en los poros internos del agregado de nanotubos de carbono.

30 El nanotubo de carbono se refiere a un carbono lineal eléctricamente conductor y, específicamente, el carbono eléctricamente conductor lineal puede ser un nanotubo de carbono (NTC), una nanofibra gráfica (NFG), una nanofibra de carbono (NFC) o una fibra de carbono activado (FCA). Pueden usarse tanto nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS) como nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM).

35 Según una realización de la presente invención, el material compuesto de azufre-carbono se prepara impregnando azufre o compuestos a base de azufre en la superficie exterior y el interior del carbono, y puede someterse opcionalmente a una etapa de ajuste del diámetro de carbono antes, después, o tanto antes como después de la etapa de impregnación. La etapa de impregnación puede llevarse a cabo mezclando carbono con un polvo de azufre o compuestos a base de azufre y luego calentando para impregnar el carbono con azufre o compuestos a base de azufre fundidos, y tal mezclado puede realizarse mediante un método de molino de bolas en seco, un método de molino de chorro en seco, o un método de molino Dynomill en seco.

45 La proporción del material eléctricamente conductor en la composición puede seleccionarse considerando el rendimiento deseado de la batería. Según una realización de la presente invención, la composición comprende de 2 a 70 partes en peso del material eléctricamente conductor, basado en 100 partes en peso del contenido de sólidos en la composición. El material eléctricamente conductor puede ser grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negros de carbono, tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras eléctricamente conductoras, tales como fibra de carbono o fibra de metal; fluoruro de carbono; polvo de metal, tal como polvo de aluminio o níquel; fibra corta monocristalina eléctricamente conductora, tal como óxido de zinc o titanato de potasio; óxidos de metal eléctricamente conductores, tales como óxido de titanio; o derivados de polifenileno, pero no se limita a los mismos.

55 La composición puede comprender además otros componentes, además del aglutinante, el material activo de electrodo positivo y el material eléctricamente conductor descritos anteriormente. Los componentes adicionales de la composición pueden incluir agentes de reticulación o agentes dispersantes para los materiales eléctricamente conductores. El agente de reticulación puede ser un agente de reticulación que tiene dos o más grupos funcionales capaces de reaccionar con el grupo funcional reticulable del polímero para que el polímero del aglutinante forme una red de reticulación. El agente de reticulación puede seleccionarse de, pero sin limitarse a, un agente de reticulación de isocianato, un agente de reticulación epoxídico, un agente de reticulación de aziridina, o un agente de reticulación de quelato de metal. Según una realización de la presente invención, el agente de reticulación puede ser preferiblemente el agente de reticulación de isocianato. El agente de reticulación puede añadirse a la composición en una cantidad de 0,0001 a 1 parte en peso basado en 100 partes en peso del contenido de sólidos en la composición.

65 El agente dispersante para el material eléctricamente conductor ayuda a la dispersión del material eléctricamente conductor a base de carbono apolar y, por tanto, a la formación de una pasta. El agente dispersante para el material

eléctricamente conductor no está limitado particularmente, pero puede seleccionarse de compuestos a base de celulosa que incluyen carboximetil-celulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, y celulosa regenerada. Según una realización de la presente invención, el agente dispersante para el material eléctricamente conductor puede ser preferiblemente carboximetil-celulosa (CMC). El agente dispersante para el material eléctricamente conductor puede añadirse en una cantidad de 0,1 a 20 partes en peso basado en 100 partes en peso del contenido de sólidos en la composición.

En la formación de la composición, puede usarse un disolvente. El tipo de disolvente puede ajustarse apropiadamente considerando el rendimiento deseado de la batería y similares. Según una realización de la presente invención, el disolvente puede seleccionarse de disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, formamida, dimetilformamida, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster-fosfato, trimetoximetano, sulfolano, metil-sulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, propionato de metilo o propionato de etilo, y agua. Puesto que el aglutinante de la presente invención tiene una solubilidad en agua del 10 % en peso o más, se usa preferiblemente agua como disolvente en la presente invención. Cuando se usa agua como disolvente, es ventajoso en cuanto a temperatura de secado y el entorno.

El grosor de la capa de material activo formada por la composición puede seleccionarse adecuadamente considerando el rendimiento deseado, y no está limitado particularmente. Según una realización de la presente invención, la capa de material activo puede tener preferiblemente un grosor de 1 a 200 μm .

Batería secundaria de litio-azufre

La presente invención proporciona una batería secundaria de litio-azufre que tiene un rendimiento de ciclo mejorado formando una capa de material activo sobre un colector de corriente para preparar un electrodo positivo, y luego añadiendo componentes de un electrodo negativo, un separador, y una disolución de electrolito.

El electrodo positivo que constituye la batería secundaria de litio-azufre según la presente invención incluye un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre el colector de corriente de electrodo positivo. La capa de material activo de electrodo positivo se prepara según la descripción anterior. El colector de corriente de electrodo positivo no está limitado particularmente siempre que se use generalmente en la preparación de un electrodo positivo. Según una realización de la presente invención, el colector de corriente de electrodo positivo puede ser al menos un material seleccionado de acero inoxidable, níquel, titanio, carbono sinterizado, y aluminio, y si es necesario, las superficies de los materiales descritos anteriormente pueden tratarse con carbono, níquel, titanio, o plata. Según una realización de la presente invención, el colector de corriente de electrodo positivo puede formarse en diversas formas, tales como película, hoja, lámina, red, cuerpo poroso, espuma, o material textil no tejido. El grosor del colector de corriente de electrodo positivo no está limitado particularmente y puede establecerse en un intervalo adecuado considerando la resistencia mecánica del electrodo positivo, la productividad, y la capacidad de la batería.

Un método de formación de la capa de material activo de electrodo positivo sobre el colector de corriente puede ser un método de recubrimiento conocido y no está limitado particularmente. Por ejemplo, el método de recubrimiento puede ser un método de recubrimiento con barra, un método de recubrimiento con pantalla, un método con rasqueta, un método de inmersión, un método con rodillo inverso, un método con rodillo directo, un método de grabado, o un método de extrusión. La cantidad de la capa de material activo de electrodo positivo que va a recubrirse sobre el colector de corriente no está limitada particularmente, y se ajusta considerando el grosor de la capa de material activo de electrodo positivo deseada finalmente. Además, antes o después del proceso de formación de la capa de material activo del electrodo positivo, puede realizarse un proceso conocido requerido para preparar el electrodo positivo, por ejemplo, un proceso de laminación o secado.

La disolución de electrolito que constituye la batería secundaria de litio-azufre según la presente invención no está limitada particularmente siempre que sea un disolvente no acuoso que sirva como medio a través del cual puedan moverse los iones implicados en la reacción electroquímica de la batería. Según una realización de la presente invención, el disolvente puede ser un disolvente a base de carbonato, un disolvente a base de éster, un disolvente a base de éter, un disolvente a base de cetona, un disolvente a base de alcohol, o un disolvente aprótico. Los ejemplos del disolvente a base de carbonato pueden incluir específicamente carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metil-propilo (MPC), carbonato de etil-propilo (EPC), carbonato de metil-etilo (MEC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y carbonato de butileno (BC), etc. Los ejemplos del disolvente a base de éster pueden incluir específicamente acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de 1,1-dimetil-etilo, propionato de metilo, propionato de etilo, γ -butirolactona, decanolida, valerolactona, mevalonolactona, carpolactona, etc. Los ejemplos del disolvente a base de éter pueden incluir específicamente dietil éter, dipropil éter, dibutil éter, dimetoximetano, trimetoximetano, dimetoxietano, dietoxietano, diglima, triglima, tetraglima, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, o dimetil éter de polietilenglicol, etc. Los ejemplos del disolvente a base de cetona pueden ser específicamente ciclohexanona, etc. Los ejemplos del

disolvente a base de alcohol pueden incluir específicamente alcohol etílico, o alcohol isopropílico, etc. Los ejemplos del disolvente aprótico pueden incluir específicamente nitrilos tales como acetonitrilo, amidas tales como dimetilformamida, dioxolanos tales como 1,3-dioxolano (DOL), o sulfolano, etc. Los disolventes orgánicos no acuosos pueden usarse solos o en combinación de dos o más. La razón de mezclado cuando se usan en combinación de dos o más puede ajustarse apropiadamente dependiendo del rendimiento deseado de la batería, y particularmente, puede ser preferible un líquido mixto de una razón en volumen de 1:1 de 1,3-dioxolano y dimetoxietano.

El electrodo negativo de la batería secundaria de litio-azufre según la presente invención incluye un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo.

La capa de material activo de electrodo negativo incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante, y un material eléctricamente conductor. Los ejemplos del material activo de electrodo negativo pueden ser un material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible ion de litio (Li^+), un material capaz de reaccionar con ion de litio para formar de manera reversible un compuesto que contiene litio, metal de litio o una aleación de litio. El material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible ion de litio (Li^+) puede ser, por ejemplo, carbono cristalino, carbono amorfo o mezclas de los mismos. El material capaz de reaccionar con ion de litio (Li^+) para formar de manera reversible un compuesto que contiene litio puede 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 el 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).

El aglutinante no se limita a los aglutinantes descritos anteriormente, y puede ser cualquier aglutinante que pueda usarse como aglutinante en la técnica.

La constitución del colector de corriente y similares, excepto por el material activo de electrodo negativo y el material eléctricamente conductor, puede realizarse mediante los materiales y métodos usados en el electrodo positivo descrito anteriormente.

El separador para la batería secundaria de litio-azufre según la presente invención es un separador físico que tiene la función de separar físicamente electrodos. El separador puede usarse sin restricciones especiales, siempre que se use como separador convencional. Particularmente, se prefiere un separador con excelente capacidad de humidificación de la disolución de electrolito, mientras que muestra baja resistencia a la migración iónica de la disolución de electrolito.

Además, el separador permite transportar el ion de litio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo mientras separa o aísla el electrodo positivo y el electrodo negativo entre sí. Tal separador puede estar compuesto por un material poroso, no conductor, o aislante que tiene una porosidad del 30 al 50 %.

Específicamente, puede usarse una película de polímero porosa, por ejemplo, una película de polímero porosa compuesta por un polímero a base de poliolefina tal como homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno, copolímero de etileno/metacrilato, etc., y puede usarse un material textil no tejido compuesto por fibra de vidrio que tiene un alto punto de fusión o similar. Entre ellas, se usa preferiblemente la película de polímero porosa.

Si la película de polímero se usa tanto para la capa de amortiguación como para el separador, disminuyen la cantidad de impregnación y las características de conducción iónica de la disolución de electrolito y se vuelve insignificante el efecto de reducción de la sobretensión y de mejora de las características de capacidad. Por el contrario, si el material de material textil no tejido se usa tanto para la capa de amortiguación como para el separador, no puede garantizarse una resistencia mecánica y, por tanto, se produce un problema de cortocircuito de la batería. Sin embargo, si se usan juntos un separador de tipo película y una capa de amortiguación de material textil no tejido de polímero, también puede garantizarse la resistencia mecánica junto con el efecto de mejora del rendimiento de la batería debido a la adopción de la capa de amortiguación.

Según una realización preferida de la presente invención, la película de polímero de homopolímero de etileno (polietileno) se usa como separador, y el material textil no tejido de poliimida se usa como capa de amortiguación. En ese caso, la película de polímero de polietileno tiene preferiblemente un grosor de 10 a 25 μm y una porosidad del 40 al 50 %.

A continuación en el presente documento, se describirán ejemplos de la presente invención para facilitar la comprensión de la presente invención. Sin embargo, los siguientes ejemplos se proporcionan para facilitar la comprensión de la presente invención, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Ejemplos

1. Preparación de aglutinante

Ejemplo de preparación 1

En un matraz de fondo redondo de 100 ml, se cargaron 2,89 g de ácido acrílico (AA), 0,72 g de acrilato de 4-hidroxibutilo (HBA), y 32,50 g de agua y se selló la entrada. Se eliminó el oxígeno mediante burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos, y se sumergió el matraz en un baño de aceite calentado hasta 60 °C y luego se añadieron 4,00 mg de persulfato de sodio y 1,18 mg de 2-mercaptoetanol para iniciar la reacción. Después de 24 horas, se terminó la reacción y se obtuvo un copolímero acrílico (tasa de conversión: el 99 %, peso molecular promedio en peso (Mw): 3.140.000).

Ejemplos de preparación 2 a 5

Se preparó un copolímero mediante el mismo método que el ejemplo de preparación 1, excepto que se controlaron la clase y razón de los monómeros usados en la polimerización tal como se muestra en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

		Ejemplo de preparación 1	Ejemplo de preparación 2	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de preparación 4	Ejemplo de preparación 5
Primer monómero (% en peso)	HBA ¹⁾	20	40	20	-	-
	EOEOA ²⁾	-	-	-	20	-
	DMAEA ³⁾	-	-	-	-	20
Segundo monómero (% en peso)	MAA ⁴⁾	-	-	80	-	-
	AA ⁵⁾	80	60	-	80	80
Tasa de conversión (%)		99	99	99	99	99
Mw/10 ³		3140	1900	700	1600	900
Temperatura de transición vítrea (°C)		47	32	50	43	61
1) HBA : Acrilato de 4-hidroxibutilo 2) EOEOA: Acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo 3) DMAEMA: Metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo 4) MAA: Ácido metacrílico 5) AA: Ácido acrílico						

Ejemplo de preparación comparativo 1

Se adquirió poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF) que tenía un peso molecular de 530.000 de la empresa Sigma-Aldrich y se usó el mismo.

Ejemplo de preparación comparativo 2

Se adquirió poli(ácido acrílico) que tenía un peso molecular de 1.250.000 de la empresa Sigma-Aldrich y se usó el mismo.

2. Evaluación del rendimiento del aglutinante

(1) Método experimental

Método de medición de la solubilidad

Se cargó 1 g del soluto (monómero o polímero) en 5 g de un disolvente (agua o electrolito), y se agitó a temperatura ambiente (25 °C) durante 30 minutos, y luego se retiró el soluto residual sin disolver. Se midió la cantidad del soluto disuelto en el disolvente midiendo la cantidad del soluto residual retirado, y se convirtió la cantidad medida en un valor para 100 g del disolvente para medir la solubilidad.

Método de medición de la tasa de conversión de polímero

Se diluyeron los reactantes con un disolvente hasta una concentración de 20 mg/ml y se añadió 5 mg/ml de acetona como material patrón, seguido por que se realizó la cromatografía de gases (PerkinElmer). Se calculó la tasa de conversión a partir del cambio de la razón del tamaño del pico de monómero con relación al área del pico de

acetona.

<Condiciones de análisis>

- 5 - Disolvente: agua
- Temperatura inicial: 3 min a 50 °C, rampa: elevación hasta 200 °C a 30v/min
- 10 - Volumen de inyección: 0,5 ul

<Cálculo de la tasa de conversión>

Tasa de conversión (%) = $(A_{ini} - A_{fin}) / A_{ini} \times 100$

A_{ini} : razón relativa del área del pico de monómero con relación al pico de acetona al inicio de la reacción

A_{fin} : razón relativa del área del pico de monómero con relación al pico de acetona en la terminación de la reacción

Método de medición del peso molecular del polímero

Se midieron el peso molecular promedio en peso (Mw) y la distribución de peso molecular (PDI) usando CPG en las siguientes condiciones, y se convirtieron los resultados de la medición usando el poliestireno patrón del sistema Agilent en la construcción de la curva de calibración.

<Condiciones de medición>

Instrumento de medición: CPG Agilent (serie Agilent 1200, U.S.)

Columna: conexión en serie de PLGel-M y PLGel-L

Temperatura de columna: 40 °C

Eluyente: N,N-dimetilformaldehído

Caudal: 1,0 ml/min

Concentración: ~1 mg/ml (inyección de 100 µl)

Preparación de electrodo positivo

Se hizo difundir en estado fundido una mezcla que tenía una razón en peso de polvo de carbono : azufre de 30 : 70 para obtener un material compuesto de carbono-azufre. Se añadió la mezcla de electrodo positivo (el 88,0 % en peso del material compuesto de carbono-azufre, el 7,0 % en peso de la fibra de carbono de crecimiento en fase de vapor (VGCF, material eléctricamente conductor), el 5,0 % en peso del aglutinante) a agua como disolvente para preparar una suspensión de electrodo positivo, y luego se recubrió con la suspensión preparada sobre un colector de corriente de aluminio con un grosor de 20 µm, se secó a 50 °C durante un mínimo de 2 horas y luego se secó adicionalmente a 80 °C durante 12 horas para obtener un electrodo positivo que tenía una cantidad de carga de 5,5 mAh/cm². Si el disolvente era N-metilpirrolidona, se secó a 80 °C durante 24 horas para preparar un electrodo positivo que tenía una cantidad de carga de 5,0 mAh/cm².

Método de medición de la fuerza adhesiva

Se preparó el electrodo positivo preparado perforándolo en un tamaño de 2 cm × 12 cm. Se fijó cinta de doble cara sobre un portaobjetos de vidrio, y se fijó el lado posterior de la cinta de 3M sobre el mismo, de modo que la cara adhesiva estuviese orientada hacia arriba. Se fijó la superficie de la capa de material activo de electrodo positivo preparada anteriormente sobre la superficie adhesiva para preparar una muestra de medición. Se tiró de un extremo del electrodo negativo fijado al vidrio y se desprendió aproximadamente 0,5 cm, y se sujetó a la mordaza en la parte inferior de un analizador de textura y se sujetó la otra parte colgante del electrodo positivo a la mordaza inferior y se tiró de la misma con una fuerza de 2 gf para medir la fuerza a la que se cae la suspensión de electrodo negativo del colector de corriente.

Fabricación de la batería

Para la construcción de una batería, se usaron el electrodo positivo descrito anteriormente, una lámina metálica de

litio que tenía un grosor de 45 μm , y una membrana de poliolefina (CelgardR 2400) como separador. Se usó una disolución de electrolito preparada disolviendo 0,38 M de $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ y 0,31 M de LiNO_3 en una disolución mixta de 1,3-dioxolano y dimetoxietano, como la disolución electrolítica, completándose de ese modo la preparación de la batería.

- 5 Método de evaluación de las características de ciclo
- Instrumento: unidad de carga/descarga de grado de 100 mA
- 10 Carga: 0,3 C, modo de corriente constante/tensión constante
- Descarga: 0,5 C, modo de corriente constante, 1,8 V
- Temperatura de ciclo: 25 °C
- 15 (2) Evaluación del aglutinante
- Ejemplo 1: Evaluación del aglutinante según el ejemplo de preparación 1
- 20 Se preparó un electrodo positivo usando el aglutinante preparado según el ejemplo de preparación 1, y se preparó una batería que comprendía el electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador, y un electrolito según la descripción descrita anteriormente. Se midieron la fuerza adhesiva y similares durante el procedimiento de fabricación de la batería. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.
- 25 Ejemplos 2 a 5: Evaluación del aglutinante según los ejemplos de preparación 2 a 5
- Se midieron la fuerza adhesiva y similares de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó un electrodo positivo usando el aglutinante preparado según los ejemplos de preparación 2 a 5. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.
- 30 Ejemplos comparativos 1 y 2: Evaluación del aglutinante según los ejemplos de preparación comparativos 1 y 2
- Se midieron la fuerza adhesiva y similares de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó un electrodo positivo usando el aglutinante preparado según los ejemplos de preparación comparativos 1 y 2. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.
- 35

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Disolvente aglutinante	agua	agua	agua	agua	agua	NMP	agua
Solubilidad en electrolito (% en peso)	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,2	>10	<0,1
Fuerza adhesiva (gf/cm)	9,8	6,5	8,1	8,9	7,6	4,9	1,5
Estado del electrodo ¹⁾	○	○	Δ	○	○	Δ	X

1) Estado del electrodo: superficie de electrodo uniforme (○), superficie de electrodo uniforme pero enrollada (Δ), aparición de separación del electrodo (X)

- 40 Según la tabla 2, se confirmó que el uso del aglutinante según la presente invención mejora la fuerza adhesiva al colector de corriente en comparación con el caso de usar el aglutinante del ejemplo comparativo. Se considera que esto se debe a que el copolímero comprendido en el aglutinante según el ejemplo de la presente invención se combina física y químicamente con componentes en la capa de material activo de electrodo y, por tanto, es posible formar un electrodo estable que tiene alta resistencia a la disolución de electrolito. Adicionalmente, mediante la introducción de un monómero que tiene una baja temperatura de transición vítrea en el aglutinante, se mejora la flexibilidad del electrodo y se aumenta la fuerza adhesiva del electrodo, lo que puede conducir a la mejora de la procesabilidad y la mejora del rendimiento de la batería.
- 45

(3) Evaluación del rendimiento de la batería a la que se aplica el aglutinante

- 50 Se evaluaron las baterías según el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 durante 150 ciclos entre 1,5 V y 2,8 V en el orden de 2,5 ciclos de carga/descarga a 0,1 C, 3 ciclos de carga/descarga a 0,2 C, y carga a 0,3 C/descarga a 0,5 C, y se midió la tasa de retención de capacidad mediante el cálculo de la capacidad restante en el 7° ciclo y la capacidad restante en el 125° ciclo con relación a la capacidad inicial. Se muestran los resultados en la tabla 2 a

continuación.

[Tabla 3]

	Capacidad restante en el 7º ciclo (mAh/g)	Capacidad restante en el 125º ciclo (mAh/g)	Tasa de retención de capacidad (%)
Ejemplo 1	780	718	92
Ejemplo comparativo 1	787	692	88

Según la tabla 3 anterior, puede confirmarse que la batería que usa el aglutinante (ejemplo de preparación 1) según la presente invención tiene características de vida útil mejoradas de la batería en comparación con la batería que usa el aglutinante (ejemplo de preparación comparativo 1) conocido en la técnica. Se considera que esto se debe a que el aglutinante según la presente invención no sólo tiene un efecto de mejorar la estabilidad del electrodo debido a la mejora de la fuerza adhesiva, sino que también interacciona intensamente con el polisulfuro para inhibir además químicamente la lixiviación del material activo de electrodo positivo.

(4) Evaluación del rendimiento de la batería a la que se aplica el aglutinante litiado

Después de litiación al 100 % de los ácidos carboxílicos en el aglutinante según el ejemplo 1, se aplicó el aglutinante obtenido a la batería y se evaluó el rendimiento de la batería. Para evaluar el rendimiento de la batería, se evaluó la batería durante 150 ciclos entre 1,5 V y 2,8 V en el orden de 2,5 ciclos de carga/descarga a 0,1 C, 3 ciclos de carga/descarga a 0,2 C, y carga a 0,3 C/descarga a 0,5 C, y se midió la tasa de retención de capacidad mediante el cálculo de la capacidad restante en el 7º ciclo y la capacidad restante en el 125º ciclo con relación a la capacidad inicial.

Como resultado, se confirmó que la capacidad restante en el 7º ciclo es de 775 mAhg⁻¹, y la capacidad restante en el 125º ciclo es de 736 mAhg⁻¹, y a través de esto, la tasa de retención de capacidad calculada fue del 95%. Según los resultados experimentales, puede confirmarse que cuando los ácidos carboxílicos en el aglutinante se litian al 100%, se mejora significativamente la vida útil de la batería. Esto se considera que es el resultado de minimizar efectos secundarios tales como la reacción con la disolución electrolítica del grupo funcional de ácido carboxílico mediante litiación y aumentar el suministro de litio en la batería sistema.

REIVINDICACIONES

1. Bateria secundaria de litio-azufre que comprende un electrodo positivo, en la que el electrodo positivo comprende una capa de material activo de electrodo positivo formada aplicando una composici3n a un colector de corriente, en la que la composici3n comprende un aglutinante, y
5 en la que el aglutinante comprende un cop3l3mero que tiene una primera unidad de polimerizaci3n derivada de un primer mon3mero y una segunda unidad de polimerizaci3n derivada de un segundo mon3mero,
10 en la que el primer mon3mero es acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo que tiene al menos un grupo funcional,
el segundo mon3mero es 3cido acr3lico o 3cido metacr3lico,
15 el grupo funcional en el primer mon3mero es un grupo funcional que tiene una estructura 3nica o repetida de un grupo hidroxilo, un grupo tiol, o un grupo amino sustituido o no sustituido con alquilo que tiene de 1 a 4 3tomos de carbono, y
la segunda unidad de polimerizaci3n tiene una forma litiada.
20 2. Bateria secundaria de litio-azufre seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el grupo funcional se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo tiol, un grupo amino, un grupo metoxilo, un grupo etoxilo, un grupo propoxilo, un grupo butoxilo, un grupo metiltio, un grupo etiltio, un grupo propiltio, un grupo butiltio, un grupo metilamino, un grupo dimetilamino, un grupo etilamino, un grupo dietilamino, un grupo propilamino, un grupo dipropilamino, un grupo butilamino, un grupo dibutilamino, un grupo metoximetoxilo, un grupo 2-etoxietoxilo, un grupo 3-propoxipropoxilo y un grupo 4-butoxibutoxilo.
25 3. Bateria secundaria de litio-azufre seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el alquilo en el acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo tiene de 1 a 6 3tomos de carbono.
30 4. Bateria secundaria de litio-azufre seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el cop3l3mero comprende del 10 al 50 % en peso de la primera unidad de polimerizaci3n.
5. Bateria secundaria de litio-azufre seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el cop3l3mero tiene una solubilidad en agua del 10 al 70 % en peso y una solubilidad en un disolvente a base de 3ter del 0,001 al 1 % en peso.
35 6. Bateria secundaria de litio-azufre seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el cop3l3mero tiene un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 5.000.000, en la que el peso molecular promedio en peso se mide seg3n la descripci3n.
40 7. Bateria secundaria de litio-azufre seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el aglutinante tiene un di3metro de part3cula de 0,1 a 10 nm.
8. Bateria secundaria de litio-azufre seg3n la reivindicaci3n 1, en la que la composici3n comprende adem3s un material activo de electrodo positivo y un material el3ctricamente conductor.
45 9. Bateria secundaria de litio-azufre seg3n la reivindicaci3n 9, en la que la composici3n comprende,
50 de 0,001 a 10 partes en peso del aglutinante;
de 25 a 95 partes en peso del material activo de electrodo positivo; y
de 2 a 70 partes en peso del material el3ctricamente conductor,
55 basado en 100 partes en peso del contenido de s3lidos en la composici3n.
10. Bateria secundaria de litio-azufre seg3n la reivindicaci3n 10, en la que la composici3n comprende adem3s,
60 de 0,1 a 20 partes en peso de un agente dispersante para el material el3ctricamente conductor,
basado en 100 partes en peso del contenido de s3lidos en la composici3n.