

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 926 298**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36	(2006.01) H01M 4/02	(2006.01)
H01M 4/38	(2006.01)	
H01M 4/58	(2010.01)	
H01M 4/62	(2006.01)	
H01M 10/052	(2010.01)	
H01M 4/04	(2006.01)	
H01M 4/13	(2010.01)	
H01M 4/136	(2010.01)	
H01M 4/139	(2010.01)	
H01M 4/1397	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2018** **PCT/KR2018/002496**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2018** **WO18164413**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2018** **E 18764724 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2022** **EP 3435452**

54 Título: **Complejo de carbono-azufre, método para producir el mismo y cátodo y batería de litio-azufre que comprende el mismo**

30 Prioridad:

07.03.2017 KR 20170029004

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2022

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (50.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR y
SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION
(50.0%)

72 Inventor/es:

YANG, SEUNGBO;
CHO, EUNKYUNG;
MOON, JUN HYUK;
SOHN, KWONNAM;
YANG, DOO KYUNG y
GUEON, DONGHEE

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 926 298 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

Complejo de carbono-azufre, método para producir el mismo y cátodo y batería de litio-azufre que comprende el mismo

5 **Campo técnico**

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad basado en la solicitud de patente coreana n.º 10-2017-0029004, presentada el 7 de marzo de 2017.

10 La presente invención se refiere a un material compuesto de carbono-azufre que tiene azufre impregnado en un agregado de carbono, a un método para preparar el mismo, a un electrodo positivo y a una batería de litio-azufre que incluye el mismo.

Antecedentes de la técnica

15 Dado que los productos electrónicos, dispositivos electrónicos, dispositivos de comunicación y similares recientemente se han hecho rápidamente más pequeños y más ligeros, y ha surgido en gran medida la necesidad de vehículos eléctricos en relación con problemas medioambientales, han aumentado las demandas para mejorar el rendimiento de las baterías secundarias usadas como fuente de energía de estos productos. Entre estas, las baterías secundarias de litio han recibido una atención considerable como batería de alto rendimiento debido a su alta densidad de energía y alto potencial de electrodo convencional.

20 En particular, las baterías de litio-azufre (Li-S) son una batería secundaria que usa un material de la serie de azufre que tiene enlaces azufre-azufre como material activo de electrodo positivo y que usa metal de litio como material activo de electrodo negativo. El azufre, un material principal de un material activo de electrodo positivo, tiene las ventajas de ser muy abundante en recursos, no tener toxicidad y tener un bajo peso atómico. Además, una batería de litio-azufre tiene una capacidad de descarga teórica de 1.675 mAh/g-azufre y una densidad de energía teórica de 2.600 Wh/kg, que es muy alta en comparación con la densidad de energía teórica de otros sistemas de baterías (batería de Ni-MH: 450 Wh /kg, batería de Li-FeS: 480 Wh/kg, batería de Li-MnO₂: 1000 Wh/kg, batería de Na-S: 800 Wh/kg) estudiados actualmente y, por tanto, es la batería más prometedora entre las baterías que se han desarrollado hasta ahora.

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

35 Sin embargo, en una batería de litio-azufre de este tipo, es necesario resolver los problemas de baja conductividad eléctrica del azufre, elución de polisulfuro de litio y el problema de expansión de volumen durante la carga y descarga y la baja eficiencia coulombica provocada por ello, y una rápida disminución de capacidad provocada por la carga y descarga.

40 Se han desarrollado mucho materiales compuestos porosos de carbono-azufre como material de electrodo de una batería de litio-azufre en la técnica, y normalmente se ha preparado una estructura de poros de un material de carbono poroso como una estructura única de mesoporos ventajosa para impedir la elución de polisulfuro de litio en la técnica, sin embargo, cuando se usa en una batería real, una estructura de porosidad jerárquica que potencia las propiedades electroquímicas facilitando la composición de azufre y la utilización de azufre es ventajosa para una batería de litio-azufre.

45 Con el fin de preparar una estructura de carbono porosa de este tipo, se ha propuesto en la técnica el uso de un molde, y como tal molde se ha utilizado sílice globular o una matriz cristalina coloidal basada en un agregado ordenado de nanopartículas de polímero de látex. Además, se fabrica un material de sílice M41S mesoporoso ordenado usando una matriz micelar de moléculas tensioactivas como agente de dirección de estructura para la polimerización de sílice. Mientras tanto, a pesar de un intento reciente de sintetizar carbono que tenga una porosidad ordenada regularmente a través de una copia de molde usando zeolita, materiales mesoporosos y cristales coloidales, los poros en estas estructuras de carbono no se han distribuido de manera ordenada regularmente. Terrence Xu *et al* ("Mesoporous Carbon-Carbon Nanotube-Sulphur Composite Microspheres for High-Areal-Capacity Lithium-Sulphur Battery Cathodes", ACS applied materials & interfaces, vol. 5, n.º 21, 13 de noviembre de 2013, páginas 11355-11362) divulgan materiales compuestos esféricos de carbono-azufre de tamaño micrométrico diseñados para alcanzar una alta densidad de compactación y un alto contenido de azufre y para fabricar electrodos con una alta carga de azufre.

Patrick Strubel *et al.* ("ZnO Hard Templating for Synthesis of Hierarchical Porous Carbons with Tailored Porosity and High Performance in Lithium-Sulphur Battery", Advanced Functional Materials, vol. 25, n.º 2, 14 de enero de 2015, páginas 287-297 describen carbono poroso jerárquico con una estructura de poros adaptada.

La preparación de una estructura de porosidad jerárquica de este tipo requiere un procedimiento complicado, y la preparación de un material de carbono de tipo de porosidad jerárquica para una batería de litio-azufre a través de la producción en masa y un único procedimiento sencillo desde un punto de vista comercial todavía están en proceso de desarrollo.

Divulgación

Problema técnico

Tal como se describió anteriormente, un método para sintetizar material de estructura de porosidad jerárquica tiene la desventaja de que se prepara usando un método muy complicado y tiene un bajo rendimiento, lo que provoca un problema de productividad disminuida.

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención proporciona un material compuesto de carbono-azufre que tiene una estructura de porosidad jerárquica.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento simplificado para la composición de un agregado de carbono que tiene una estructura de porosidad jerárquica y azufre usando un único procedimiento.

Solución técnica

La invención se expone en el juego adjunto de reivindicaciones.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un material compuesto de carbono-azufre tal como se define en la reivindicación 1 que incluye un agregado de carbono que tiene una estructura de porosidad jerárquica compuesta por poros interconectados de manera tridimensional y ordenados; y azufre introducido en al menos una parte de una superficie externa y un interior del agregado de carbono.

Según otro aspecto de la presente invención, la reivindicación 5 proporciona un método para preparar un material compuesto de carbono-azufre que incluye i) preparar una dispersión en la que se mezclan partículas de molde y material de carbono cilíndrico; ii) preparar un material compuesto de carbono-partículas de molde mediante secado por pulverización de la dispersión; iii) preparar un agregado de carbono mediante tratamiento térmico del material compuesto de carbono-partículas de molde; y iv) preparar un material compuesto de carbono-azufre mediante impregnación de azufre en el agregado de carbono.

Según otro aspecto de la presente invención, la reivindicación 10 define un electrodo positivo que incluye el material compuesto de carbono-azufre.

Según otro aspecto de la presente invención, la reivindicación 11 proporciona una batería de litio-azufre que incluye el electrodo positivo.

Efectos ventajosos

Cuando se usa un material compuesto de carbono-azufre que tiene una estructura de porosidad jerárquica como material de electrodo positivo de una batería de litio-azufre según la presente invención, aumenta un área superficial específica debido a una estructura de porosidad jerárquica que incluye macroporos que aseguran una trayectoria de migración electrónica y que potencian la conductividad electrónica, y como resultado, se potencia la capacidad del electrodo.

Además, el azufre, un material activo de electrodo positivo, se carga uniformemente y también se expande un área de contacto del azufre y, por tanto, el carbono y el azufre no se separan ni siquiera cuando el azufre se hincha con un líquido de electrolito incluso con una alta cantidad de carga por área unitaria. Como resultado, puede reducirse el flujo de salida del azufre a un electrolito y puede potenciarse la estabilidad del electrodo y el rendimiento de la batería.

Además, cuando se prepara un material compuesto de carbono-azufre, existe la ventaja de que los tamaños de poro se controlan fácilmente y la producción en masa puede ser sencilla usando un procedimiento de una sola etapa a través de un método de secado por pulverización.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de flujo de un método para preparar un material compuesto de carbono-azufre según la

presente invención.

La figura 2 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de un agregado de nanotubos de carbono (CNT) que tiene una estructura de porosidad jerárquica preparado en el ejemplo 1 según la presente invención.

La figura 3 muestra datos de área superficial específica de agregados de CNT preparados en los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo 1 según la presente invención.

La figura 4 muestra datos de tamaño de poro promedio de agregados de CNT preparados en el ejemplo 1 y 2 y el ejemplo comparativo 1 según la presente invención.

La figura 5 muestra una imagen de SEM y una imagen de resultado de mapeo de elementos de azufre (S) de un análisis espectroscópico de rayos X (EDX) para un material compuesto de CNT-S que tiene una estructura de porosidad jerárquica preparado en el ejemplo 1 según la presente invención.

La figura 6 muestra una imagen de SEM de un material compuesto de CNT-S denso de manera simple preparado en el ejemplo comparativo 1 según la presente invención.

La figura 7 muestra una imagen de SEM de un material compuesto de CNT-S que tiene una estructura de porosidad jerárquica preparado en el ejemplo 1 según la presente invención.

La figura 8 muestra la propiedad de capacidad y datos de eficiencia culómbica de las baterías de litio-azufre de los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo 1 según la presente invención.

Mejor modo

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

Material compuesto de carbono-azufre

El material compuesto de carbono-azufre de la invención se define en la reivindicación 1. La presente invención proporciona un material compuesto de carbono-azufre que tiene azufre introducido en al menos una parte de una superficie externa y un interior de un agregado de carbono que tiene una estructura de porosidad jerárquica.

En la presente invención, la estructura de porosidad jerárquica significa una estructura que tiene tanto mesoporos (de 2 nm a 50 nm) como macroporos (> 50 nm), y que tiene poros con diferentes tamaños ordenados para estar interconectados tridimensionalmente.

En el presente documento, la estructura tridimensional puede significar puntos de intersección en los que dos o más hebras se cruzan distribuyéndose tridimensionalmente.

Además, la estructura tridimensional puede significar que cada una de las unidades básicas entrelazadas bidimensionalmente se entrelazan tridimensionalmente de nuevo para tener en última instancia una estructura tridimensional. El "entrelazado" puede significar dos o más hebras que se cruzan entre sí a través de un contacto físico.

En la presente invención, un material de carbono cilíndrico se agrega para formar un agregado que tiene una estructura de porosidad jerárquica, y el agregado tiene una estructura en la que se incluyen como requisito partículas de molde que tienen un tamaño determinado o mayor, preferiblemente macroporos, y los macroporos están bien ordenados e interconectados.

Los macroporos se forman a través de la formación de poros por el material de carbono que tiene una forma cilíndrica que se agregan entre sí, y la retirada de partículas de molde de seguimiento. Tales macroporos son preferiblemente de 50 nm o mayores, preferiblemente de desde 300 nm hasta 800 nm, más preferiblemente desde 400 nm hasta 700 nm, y lo más preferiblemente desde 500 nm hasta 600 nm. En el material compuesto de carbono-azufre de la invención, el agregado de carbono incluye mesoporos que tienen un tamaño de 2 a 50 nm y macroporos que tienen un diámetro de 500 nm a 600 nm. Particularmente, al estar ordenados los macroporos en una dirección, son posibles la tunelización electrónica y la trayectoria electrónica sobre la superficie y el interior de las partículas de material compuesto de carbono-azufre.

Además de tales macroporos, también pueden estar presentes mesoporos al mismo tiempo. Los mesoporos significan que son de 50 nm o menos, y preferiblemente de desde 3 nm hasta 50 nm. Por ejemplo, los poros formados entre nanotubos de carbono entre el material de carbono cilíndrico pueden corresponder a mesoporos de aproximadamente 4 nm, y los poros entre partículas de nanotubos de carbono pueden corresponder a mesoporos de aproximadamente 10 nm a 50 nm.

Además, los poros de la sección transversal del material de carbono cilíndrico y los vacíos formados entre una pluralidad de materiales de carbono cilíndricos debido a que estos se entrelazan pueden corresponder a mesoporos, sin embargo, los rangos numéricos de los mismos pueden controlarse a partir de las diferencias en el tamaño de cada material de carbono cilíndrico y de los procedimientos de preparación.

La presencia de estos macroporos y mesoporos al mismo tiempo facilita la carga de azufre y la penetración de electrolito, y al tener un efecto de carga de azufre uniforme y facilitar la penetración de electrolito, las propiedades de capacidad pueden asegurarse a una tasa de C alta.

El material de carbono cilíndrico significa un material de carbono que tiene un tipo de varilla o una estructura cilíndrica vacía en el interior que crece en una dirección en lugar de una partícula esférica o una forma de copo. A través de una estructura cilíndrica de este tipo en lugar de una partícula esférica, pueden formarse fácilmente macroporos ordenados en una dirección. Dicho de otro modo, puede considerarse un material de carbono esférico (por ejemplo, negro de carbono y similares) que no sea un material de carbono cilíndrico como materia prima para preparar el agregado de carbono, sin embargo, los macroporos unidos entre sí tridimensionalmente y bien ordenados no se forman fácilmente usando el material de carbono esférico en el presente documento. Según la invención, el material compuesto de carbono-azufre comprende un agregado de carbono que tiene una estructura en la que se selecciona uno o más tipos de material de carbono cilíndrico de nanotubos de carbono (CNT), nanofibras de grafito (GNF), nanofibras de carbono (CNF) y fibras de carbón activado (ACF), y preferiblemente pueden usarse nanotubos de carbono. Además, pueden usarse nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) como los nanotubos de carbono y, dependiendo del método de preparación, se obtiene cualquiera de una, dos o más formas seleccionadas del grupo que consiste en un tipo esférico, un tipo entrelazado y un tipo de haz.

El agregado de carbono indica partículas esféricas u ovaladas formadas en una estructura de red por varios de una pluralidad de materiales de carbono cilíndricos que se reticulan o se entrelazan entre sí, y el diámetro de la sección transversal de cada material de carbono cilíndrico que forma el agregado de carbono puede ser de desde 1 nm hasta 100 nm, específicamente de 1 nm a 50 nm, y más específicamente de 1 nm a 10 nm.

En el presente documento, el diámetro del agregado de carbono, un conjunto de una pluralidad de materiales de carbono cilíndricos, puede ser de desde 1 μm hasta 500 μm , específicamente desde 1 μm hasta 100 μm , más específicamente desde 1 μm hasta 50 μm , e incluso más específicamente desde 1 μm hasta 10 μm . El diámetro del agregado de carbono significa el mayor valor del diámetro de la sección transversal del agregado. El diámetro del agregado de carbono según una realización de la presente invención es de desde 4 μm hasta 7 μm . El diámetro del agregado de carbono que es menor de 1 μm tiene el problema de que es difícil asegurar un área superficial específica para impregnar azufre puesto que la distribución jerárquica de poros no es diversa, y cuando el diámetro es mayor de 500 μm , están presentes vacíos entre las partículas con lo que la uniformidad del electrodo disminuye, lo que conduce a una disminución en el contenido de azufre, y se da como resultado una disminución en el área de contacto con un colector de corriente. Por tanto, con el fin de proporcionar vacíos y uniformidad del electrodo adecuados, el agregado de carbono preferiblemente tiene un diámetro de 500 μm o menos.

En el agregado de carbono según la presente invención, los poros que tienen diferentes tamaños están interconectados tridimensionalmente y, en particular, al incluir macroporos bien ordenados, se obtiene una alta porosidad en comparación con tener solo mesoporos simplemente. De manera preferible, el agregado de carbono puede incluir del 10% al 70%, y más específicamente del 10% al 40% de porosidad basándose en el volumen total del agregado. Se prefiere usar el agregado de carbono que tiene una porosidad en el intervalo mencionado anteriormente para formar un material compuesto de carbono-azufre.

Además, un alto nivel de porosidad significa un aumento en el área superficial específica. Específicamente, el agregado de carbono de la presente invención tiene un área superficial específica, que se mide usando un método BET, de 50 m^2/g a 1000 m^2/g , preferiblemente de 100 m^2/g a 500 m^2/g , y más preferiblemente de 200 m^2/g a 300 m^2/g . Tal intervalo de área superficial específica es muy alto en comparación con un agregado de carbono simplemente denso, y esto se debe a que incluye macroporos y mesoporos al mismo tiempo.

El agregado de carbono descrito anteriormente forma un material compuesto de carbono-azufre al introducir azufre en al menos una parte de una superficie externa y un interior de la misma.

Como azufre que puede usarse, pueden usarse diversos azufres usados en baterías de litio-azufre, y se incluyen azufre elemental (S_8), compuestos de la serie del azufre o mezclas de los mismos. El compuesto de la serie del azufre puede seleccionarse específicamente del grupo que consiste en catolitos disueltos de Li_2S_n sólido ($n \geq 1$), compuestos de organoazufre y polímeros de carbono-azufre $[(\text{C}_2\text{S}_x)_n]$, $x = \text{de } 2,5 \text{ a } 50$, $n \geq 2$.

El material compuesto de carbono-azufre puede cargar azufre en un alto contenido debido a poros de diversos tamaños y poros interconectados tridimensionalmente y ordenados regularmente en la estructura. Por consiguiente, cuando se produce polisulfuro que tiene solubilidad a partir de una reacción electroquímica pero se coloca dentro del material compuesto de carbono-azufre, la estructura entrelazada tridimensional se mantiene incluso con la elución de

polisulfuro, y puede suprimirse el fenómeno de destrucción de una estructura de electrodo positivo. Como resultado, una batería de litio-azufre que incluye el material compuesto de azufre-carbono tiene la ventaja de mostrar una alta capacidad incluso con una carga alta. La cantidad de carga de azufre del material compuesto de carbono-azufre según la presente invención puede ser de desde 1 mg/cm² hasta 7 mg/cm².

En el material compuesto de carbono-azufre, la razón en peso del agregado de carbono y el azufre o el compuesto de azufre puede ser de desde 9:1 hasta 1:9, y preferiblemente de desde 5:5 hasta 1:9. Cuando el contenido de azufre o compuesto de azufre es menor que el intervalo mencionado anteriormente, el contenido de agregado de carbono aumenta y aumenta un área de superficie específica a medida que aumenta el contenido de carbono, y es necesario aumentar la cantidad de aglutinante añadido cuando se prepara la suspensión. El aumento en la cantidad de aglutinante añadido aumenta en última instancia la resistencia de la lámina de un electrodo y desempeña un papel de aislante que impide la migración de electrones, lo que puede disminuir el rendimiento de la celda. Cuando el contenido de azufre o compuesto de azufre es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, el azufre o compuesto de azufre que no se une con el agregado de carbono se agrega por sí mismo o se vuelve a eluir a la superficie del agregado de carbono, lo que dificulta la recepción de electrones y la participación directa en la reacción del electrodo puede volverse difícil.

En el material compuesto de carbono-azufre según la presente invención, la porosidad jerárquica del agregado de carbono desempeña un papel de una trayectoria de migración electrónica y, por tanto, aumenta la conductividad electrónica, mejora la capacidad del electrodo y puede desempeñar un papel como sitio de contacto del azufre y, por tanto, el carbono y el azufre no se separan ni siquiera cuando el azufre se hincha con un líquido de electrolito, lo que puede reducir el flujo de salida del azufre al electrolito, y puede potenciarse el rendimiento de la batería.

Método para preparar un material compuesto de carbono-azufre

Tal como se describió anteriormente, el material compuesto de carbono-azufre según la presente invención se prepara usando un método de preparación usando partículas de molde para formar poros interconectados tridimensionalmente y bien ordenados regularmente (en particular, macroporos). Se conoce la formación de estructuras de poros usando partículas de molde, sin embargo, en la presente invención, el material compuesto de carbono-azufre se prepara a través de un procedimiento de pulverización de modo que el procedimiento se realice fácilmente y se formen macroporos y mesoporos al mismo tiempo.

La figura 1 es un diagrama de flujo de un método para preparar el material compuesto de carbono-azufre según la presente invención. El material compuesto de carbono-azufre según la presente invención puede prepararse preparando una dispersión en la que se mezclan partículas de molde y material de carbono cilíndrico (s10); preparando un material compuesto de carbono-partículas de molde mediante secado por pulverización de la dispersión (s20); preparando un agregado de carbono mediante tratamiento térmico del material compuesto de carbono-partículas de molde (s30); y preparando un material compuesto de carbono-azufre mediante impregnación de azufre en el agregado de carbono (s40). A continuación en el presente documento se describirá cada etapa.

En primer lugar, se prepara una dispersión en la que se mezclan partículas de molde y material de carbono cilíndrico (s10).

El material de carbono cilíndrico puede ser una nanoestructura de tipo varilla o cilíndrica mencionada anteriormente, y puede ser preferiblemente nanotubos de carbono (CNT), y específicamente pueden usarse nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT).

Las partículas de molde funcionan como un tipo de molde que permite formar poros, particularmente macroporos en el agregado de carbono. Dicho de otro modo, las partículas de molde, las partículas de molde que tienen un diámetro de partícula de nivel nanométrico, se dispersan formando una dispersión y se autoensamblan debido a las propiedades únicas de las nanopartículas para alinearse en forma de red, y el espacio entre estas redes se llena con un material de carbono cilíndrico. Posteriormente, las partículas de molde se retiran a través de un procedimiento de tratamiento térmico de seguimiento y se forman poros en este sitio retirado. En el presente documento, debido a las propiedades de material particulado del material de carbono cilíndrico a lo largo en una dirección, los poros formados después de retirar las partículas molde forman una estructura de porosidad jerárquica que tiene una estructura interconectada tridimensionalmente mientras forman macroporos bien ordenados.

Como partículas de molde que pueden usarse, puede usarse cualquiera que pueda usarse comúnmente en la técnica y, en particular, puede usarse cualquiera siempre que pueda retirarse mediante un procedimiento de tratamiento térmico.

Los ejemplos no limitativos de las partículas de molde que pueden usarse en la presente invención pueden seleccionarse del grupo que consiste en poliestireno, poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de fenilo), poli(acrilato, poli-alfa-metilestireno, poli(metacrilato de 1-metilciclohexilo), poli(metacrilato de ciclohexilo), poli(metacrilato de bencilo), poli(metacrilato de clorobencilo), poli(metacrilato de 1-fenilciclohexilo), poli(metacrilato de 1-feniletilo), poli(metacrilato de furfurilo), poli(metacrilato de 1,2-difeniletilo), poli(metacrilato de pentabromofenilo), poli(metacrilato

de difenilmetilo), poli(metacrilato de pentaclorofenilo), copolímeros de los mismos y combinaciones de los mismos, y preferiblemente, se usa poliestireno.

En particular, en cuanto a los tamaños de los macroporos formados en el agregado de carbono de la presente invención, los tamaños de poro pueden determinarse por los diámetros de partícula de las partículas de molde, en lo que se refiere a los macroporos que se forman retirando las partículas de molde. Por consiguiente, considerando los tamaños de macroporo, los que tienen un diámetro de partícula de 50 nm o mayor, preferiblemente de 300 nm a 800 nm, más preferiblemente de 400 nm a 700 nm y lo más preferiblemente de 500 nm a 600 nm se usan como partículas de molde.

Además, la porosidad y el área superficial específica del agregado de carbono se ven afectados por el contenido de partículas de molde, y por tanto, las partículas de molde se mezclan en de 120 partes en peso a 300 partes en peso y preferiblemente en de 135 partes en peso a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del material de carbono. Cuando el contenido es menor que el intervalo mencionado anteriormente, en la inversión de densidad, el 70% en peso o mayor de azufre puede no incluirse dentro del material de carbono cuando se vuelve a calcular la densidad, y cuando el contenido es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, la resistencia de la propia estructura incluyendo los poros excesivos se debilita, lo que conduce al problema de que es difícil mantener la estructura del electrodo.

Un medio de dispersión usado para preparar una dispersión del material de carbono cilíndrico y las partículas de molde puede ser uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en agua, alcohol, benceno, tolueno, piridina, acetona, tetrahidrofurano (THF) y dimetilformaldehído (DMF), y preferiblemente, se usa agua para preparar una dispersión acuosa.

En el presente documento, el centrado de la dispersión puede controlarse mediante diversos parámetros. Sin embargo, la dispersión contiene el material de carbono cilíndrico en una concentración de 10 g/litros a 50 con el fin de usarse fácilmente en un dispositivo de pulverización, y secarse fácilmente mientras se retira fácilmente el medio de dispersión. Más preferiblemente, la dispersión contiene el material de carbono cilíndrico en una concentración de 10 g/litro a 30 g/litro.

Después de eso, se prepara un material compuesto de carbono-partículas de molde mediante el secado por pulverización de la dispersión (s20).

El método de secado por pulverización usado según una realización de la presente invención puede llevarse a cabo formando una gota de líquido a través de pulverización suministrando la dispersión precursora en un dispositivo de pulverización, y luego secando la gota de líquido. En el presente documento, el dispositivo de secado por pulverización puede incluir un dispositivo de pulverización (dispositivo de generación de gotas de líquido), un reactor y una unidad de recogida, pero no se limita a ello.

En el presente documento, el secado por pulverización puede usar un método de pulverización a temperatura ambiente/presión atmosférica, pulverización a presión o pulverización electrostática, y no está limitado particularmente en la presente invención. Como ejemplo, la pulverización a presión es un método de preparación de partículas a través de un secador de difusión después de formar una gota de líquido mediante pulverización a presión de la dispersión a través de un pulverizador a presión, y luego. Además, la pulverización electrostática es un método de preparación de partículas a través de un secador de difusión después de formar una gota de líquido a través de una boquilla de pulverización electrostática usando un generador de alta tensión.

Cuando se prepara usando el método de secado por pulverización según la presente invención, puede prepararse una estructura de porosidad jerárquica usando un único procedimiento, y se controlan fácilmente el área superficial específica y el tamaño de poro promedio del agregado de carbono dependiendo de la condición del procedimiento.

Según una realización de la presente invención, puede formarse una gota de líquido que tiene un diámetro promedio de 0,5 μm a 100 μm mediante pulverización, y mediante secado puede retirarse un medio de dispersión incluido en la gota de líquido. El diámetro de la gota de líquido está preferiblemente en el intervalo de 0,5 μm a 100 μm , y más preferiblemente en el intervalo de 5 μm a 30 μm . Cuando el diámetro de la gota de líquido es menor de 0,5 μm , el tamaño del agregado de carbono producido puede volverse demasiado pequeño, y cuando el diámetro de la gota de líquido es mayor de 100 μm , el tamaño del agregado de carbono producido puede volverse demasiado grande, provocando un problema.

El procedimiento de secado no está limitado particularmente siempre que se lleve a cabo a una temperatura mayor que la temperatura para que los materiales que forman la gota de líquido se conviertan en partículas (es decir, el agregado), y se lleve a cabo preferiblemente mediante tratamiento térmico en un intervalo de temperatura preferiblemente de 50°C a 180°C, y más preferiblemente de 60°C a 150°C capaz de retirar suficientemente el medio de dispersión. En el presente documento, la temperatura de secado puede variar dependiendo del medio de dispersión usado.

El material compuesto de carbono-partículas de molde seco se obtiene en forma de partículas (polvo), y se recoge a través de un colector con el fin de retirar las partículas de molde.

5 A continuación, se prepara un agregado de carbono que tiene una estructura de porosidad jerárquica retirando las partículas de molde a través de tratamiento térmico del material compuesto de carbono-partículas de molde (s30).

10 La temperatura del tratamiento térmico puede seleccionarse en un intervalo de temperatura capaz de retirar las partículas de molde usadas, y aunque no se limita particularmente a ello, el tiempo del tratamiento térmico se selecciona de manera apropiada en un intervalo de tiempo suficiente para retirar todas las partículas de molde. Por ejemplo, la temperatura del tratamiento térmico puede estar en un intervalo de 600°C a 1200°C, específicamente de 700°C a 1100°C y más específicamente de 800°C a 1000°C, y el tiempo de tratamiento térmico puede estar en un intervalo de 1 hora o más, específicamente de 1 hora a 10 horas, sin embargo, la temperatura del tratamiento térmico y el tiempo de tratamiento térmico no se limitan a ello.

15 En el presente documento, el tratamiento térmico puede llevarse a cabo en atmósfera reducida que no incluye oxígeno, es decir, atmósfera que incluye gas inerte tal como helio, neón o argón, hidrógeno, nitrógeno, o gas SF₆, y puede ser para retirar las partículas de molde a través de tratamiento térmico bajo la atmósfera reducida, pero no se limita a ello.

20 Con el fin de uniformizar los tamaños de partícula antes de uniformizar los tamaños de partícula, el agregado de carbono preparado puede pasar, según sea necesario, por un método tal como un método de molino de bolas en seco, un método de molino de chorro seco o un método de molino Dyno-mill seco.

25 El diámetro del agregado de carbono proporcionado en la presente invención es como máximo de 500 µm, y la molienda puede llevarse a cabo una o más veces con el fin de mantener el intervalo mencionado anteriormente, y como método específico, pueden usarse métodos usados comúnmente en la técnica.

A continuación, un material compuesto de carbono-azufre se prepara mediante impregnación de azufre en el agregado de carbono (s40).

30 La impregnación de azufre no se limita particularmente en la presente invención, y pueden usarse métodos conocidos.

La impregnación de azufre o compuesto de azufre (S10) puede llevarse a cabo mezclando uniformemente el agregado de carbono y azufre o polvo de compuesto de azufre, calentando entonces la mezcla, e impregnando el azufre o compuesto de azufre fundido para dar el agregado de carbono.

35 En el presente documento, el azufre o compuesto de azufre pueden impregnarse fluyendo hacia el agregado de carbono cercano a través de un fenómeno de capilaridad.

40 La temperatura de calentamiento puede ser de 115°C a 180°C o inferior, y más específicamente de 150°C a 160°C o inferior. Según una realización, el azufre que se recubre uniformemente alrededor del agregado de carbono en lugar de los vacíos entre el agregado de carbono puede identificarse a través de un análisis de espectroscopía por dispersión de energía (EDS).

45 El tiempo de calentamiento puede controlarse dependiendo del contenido del azufre o el compuesto de azufre y el contenido del agregado de carbono, y por ejemplo, puede ser de 10 segundos o mayor o de 30 segundos o mayor, y de 2 horas o menor, de 1 hora o menor, de 30 minutos o menor o de 10 minutos o menor.

50 Cuando la temperatura de fusión es menor de 115°C, las partículas de azufre o compuesto de azufre no se funden, y el azufre o compuesto de azufre puede no impregnarse apropiadamente en el agregado de carbono.

La impregnación de azufre o compuesto de azufre (S10) puede llevarse a cabo disolviendo azufre o compuesto de azufre en un disolvente orgánico, y luego haciendo crecer el azufre o compuesto de azufre a través de la adición del agregado de carbono.

55 El disolvente orgánico puede seleccionarse del grupo que consiste en etanol, tolueno, benceno, N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), acetona, cloroformo, dimetilformamida, ciclohexano, tetrahidrofurano y cloruro de metileno, o un disolvente mixto de dos o más de los mismos.

60 La impregnación de azufre o compuesto de azufre (S10) puede llevarse a cabo mezclando el agregado de carbono y polvo de azufre o compuesto de azufre e impregnando mediante el uso de un método de molino de bolas.

65 El método de mezclado puede llevarse a cabo mediante la colocación en una mezcladora de polvo durante un determinado periodo de tiempo. En el presente documento, el tiempo de mezclado puede ser de 10 minutos o mayor o de 30 minutos o mayor, y de 10 horas o menor, de 5 horas o menor o de 2 horas o menor.

Electrodo positivo para batería de litio-azufre

El material compuesto de carbono-azufre proporcionado en la presente invención puede usarse preferiblemente como material activo de electrodo positivo de una batería de litio-azufre.

Una batería de litio-azufre incluye azufre como material activo de electrodo positivo, y esto tiene un problema de elución de polisulfuro de litio durante la carga y la descarga. El material compuesto de carbono-azufre según la presente invención puede cargar azufre en un alto contenido debido a poros con diversos tamaños y poros interconectados tridimensionalmente y ordenados regularmente en la estructura. Por consiguiente, se mantiene una estructura entrelazada de manera tridimensional incluso con elución de polisulfuro, y puede suprimirse un fenómeno de destrucción de una estructura de electrodo positivo. Como resultado, una batería de litio-azufre que incluye el material compuesto de azufre-nanotubos de carbono tiene la ventaja de obtener alta capacidad incluso con alta carga.

El electrodo positivo se prepara recubriendo una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo sobre un colector de corriente de electrodo positivo y secando el resultado. La composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo puede prepararse mezclando el material compuesto de carbono-azufre descrito anteriormente, un conductor, un aglutinante y un disolvente.

Específicamente, con el fin de proporcionar adicionalmente conductividad al material compuesto de carbono-azufre preparado, puede añadirse adicionalmente un conductor a la composición de electrodo positivo. El conductor desempeña un papel para que los electrones migren suavemente en el electrodo positivo, y no está limitado particularmente siempre que tenga excelente conductividad y sea capaz de proporcionar una gran área superficial sin inducir cambios químicos en una batería, sin embargo, preferiblemente se usan materiales a base de carbono.

Como material a base de carbono, puede usarse un tipo seleccionado del grupo que consiste en a base de grafito tal como grafito natural, grafito artificial, grafito expandido o grafeno, a base de carbono activado, a base de negro de carbono tal como negro de canal, negro de horno, negro térmico, negro de contacto, negro de lámpara o negro de acetileno; nanoestructuras de carbono a base de fibras de carbono tales como nanotubos de carbono (CNT) o fullereno, y combinaciones de los mismos.

Además del material a base de carbono, también pueden usarse fibras metálicas tales como malla metálica; polvos metálicos tales como cobre (Cu), plata (Ag), níquel (Ni) y aluminio (Al); o materiales conductores orgánicos tales como derivados de polifenileno dependiendo del propósito. Los materiales conductores pueden usarse o bien solos o bien como una mezcla.

Además, con el fin de proporcionar adhesión para un colector de corriente al material activo de electrodo positivo, puede incluirse adicionalmente un aglutinante en la composición de electrodo positivo. Es necesario que el aglutinante se disuelva favorablemente en un disolvente y es necesario que tenga la capacidad de impregnación apropiada de un electrolito líquido así como que forme favorablemente una red conductora con el material activo de electrodo positivo y el conductor.

El aglutinante que puede usarse en la presente invención puede ser todos los aglutinantes conocidos en la técnica y, específicamente, puede ser un tipo seleccionado del grupo que consiste en aglutinantes basados en fluororresina incluyendo poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) o politetrafluoroetileno (PTFE); aglutinantes a base de caucho incluyendo caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno o caucho de estireno-isopreno; aglutinantes a base de celulosa incluyendo carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa o celulosa regenerada; aglutinantes a base de polialcohol; aglutinantes a base en poliolefinas incluyendo polietileno o polipropileno; aglutinantes a base de poliimida, aglutinantes a base de poliéster y aglutinantes a base de silano, o mezclas o copolímeros de dos o más tipos de los mismos, pero no se limita a ello.

El contenido de la resina de aglutinante puede ser desde el 0,5% en peso hasta el 30% en peso basándose en el peso total del electrodo positivo para una batería de litio-azufre, pero no se limita a ello. Cuando el contenido de resina de aglutinante es menor del 0,5% en peso, pueden disminuir las propiedades físicas del electrodo positivo eliminando el material activo de electrodo positivo y el conductor, y cuando el contenido es mayor del 30% en peso, las razones del material activo y el conductor disminuyen relativamente en el electrodo positivo reduciendo la capacidad de la batería.

Es necesario que el disolvente para preparar la composición de electrodo positivo para una batería de litio-azufre en un estado de suspensión se seque fácilmente, y lo más preferiblemente que mantenga el material activo de electrodo positivo y el conductor en un estado disperso sin disolución mientras disuelve favorablemente el aglutinante. Cuando el disolvente disuelve el material activo de electrodo positivo, el azufre se sumerge en la suspensión ya que el azufre tiene una densidad relativa alta ($D=2,07$) en la suspensión, y el azufre se acumula en el colector de corriente cuando se recubre provocando un problema en la red conductora, y el funcionamiento de la batería tiende a tener un problema.

Como disolvente según la presente invención, puede usarse agua o disolventes orgánicos, y como disolvente orgánico, pueden usarse disolventes orgánicos que incluyen uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en dimetilformamida, alcohol isopropílico, acetonitrilo, metanol, etanol y tetrahidrofurano.

En cuanto al mezclado de la composición de electrodo positivo, pueden usarse métodos comunes para la agitación usando mezcladoras comunes tales como una mezcladora de pasta, una mezcladora de alta cizalladura y una homomezcladora.

El electrodo positivo para una batería de litio-azufre puede formarse recubriendo la composición de electrodo positivo sobre un colector de corriente y secando a vacío el resultado. La suspensión puede recubrirse sobre el colector de corriente hasta lograr un grosor apropiado dependiendo de la viscosidad de la suspensión y del grosor del electrodo positivo que va a formarse, y preferiblemente, el grosor puede seleccionarse de manera adecuada en el intervalo de 10 μm a 300 μm .

En el presente documento, el método para recubrir la suspensión no está limitado y, por ejemplo, para la preparación pueden llevarse a cabo métodos de recubrimiento con rasqueta, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por huecogrado, recubrimiento por hendidura, recubrimiento por rotación, recubrimiento por coma, recubrimiento por barra, recubrimiento por rodillo inverso, recubrimiento por pantalla, recubrimiento por tapa o similares para la preparación.

El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que pueda prepararse para tener generalmente un grosor de 3 μm a 500 μm y que tenga una alta conductividad sin inducir cambios químicos en una batería. Por ejemplo, pueden usarse metales conductores tales como acero inoxidable, aluminio, cobre o titanio y, preferiblemente, puede usar un colector de corriente de aluminio. Un colector de corriente de electrodo positivo de este tipo puede tener diversas formas, tales como películas, hojas, láminas, redes, cuerpos porosos, espumas o materiales textiles no tejidos.

Batería de litio-azufre

Como realización de la presente invención, la batería de litio-azufre puede incluir el electrodo positivo para una batería de litio-azufre descrito anteriormente; un electrodo negativo que incluye metal de litio o una aleación de litio como material activo de electrodo negativo; un separador previsto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y un electrolito impregnado en el electrodo negativo, el electrodo positivo y el separador, y que incluye una sal de litio y un disolvente orgánico.

El electrodo negativo puede usar un material capaz de intercalar o desintercalar reversiblemente iones de litio (Li^+), un material capaz de formar reversiblemente un compuesto que contiene litio al reaccionar con iones de litio, metal de litio o una aleación de litio como material activo de electrodo negativo. Los ejemplos del material capaz de intercalar o desintercalar reversiblemente iones de litio pueden incluir carbono cristalino, carbono amorfo o una mezcla de los mismos. Los ejemplos del material capaz de formar reversiblemente un compuesto que contiene litio al reaccionar con iones de litio pueden incluir óxido de estaño, nitrato de titanio o silicio. Los ejemplos de la aleación de litio pueden incluir aleaciones de litio y metales seleccionados del grupo que consiste en Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al y Sn.

Además, durante la carga y descarga de una batería de litio-azufre, el azufre usado como material activo del electrodo positivo puede cambiarse a un material inactivo y unirse a una superficie del electrodo negativo de litio. Azufre inactivo significa azufre que ha pasado por varias reacciones electroquímicas o químicas y ya no puede participar en una reacción electroquímica de un electrodo positivo, y el azufre inactivo formado sobre la superficie del electrodo negativo de litio tiene la ventaja de desempeñar un papel de capa protectora del electrodo negativo de litio. Por consiguiente, el metal de litio y el azufre inactivo formado sobre este metal de litio, por ejemplo, sulfuro de litio, pueden usarse como electrodo negativo.

El electrodo negativo de la presente invención puede incluir además adicionalmente, además del material activo de electrodo negativo, una capa de pretratamiento formada con un material conductor de iones de litio y una capa protectora de metal de litio formada sobre la capa de pretratamiento.

El separador previsto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo separa o aísla el electrodo positivo y el electrodo negativo entre sí, y permite la transferencia de iones de litio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y puede estar formado por materiales aislantes o no conductores porosos. Como aislante que tiene alta permeabilidad a los iones y resistencia mecánica, un separador de este tipo puede ser un elemento independiente tal como una película delgada o una película, o una capa de recubrimiento añadida al electrodo positivo y/o al electrodo negativo. Además, cuando se usa un electrolito sólido tal como un polímero como electrolito, el electrolito sólido también puede usarse como separador.

El separador tiene preferiblemente un diámetro de poro generalmente de 0,01 μm a 10 μm y un grosor generalmente de 5 μm a 300 μm , y como tal separador puede usarse un electrolito de vidrio, un electrolito de polímero, un electrolito de cerámica o similares. Por ejemplo, se usan polímeros a base de olefinas que tienen resistencia química e hidrofobicidad tales como polipropileno, fibra de vidrio o láminas, materiales textiles no tejidos, papeles kraft y similares compuestos por polietileno y similares. Los ejemplos típicos disponibles comercialmente pueden incluir la serie Celgard (Celgard[®] 2400, 2300, producto de Hoechst Celanese Corp.), separador de polipropileno (producto de Ube Industries

Ltd. o producto de Pall RAI), serie de polietileno (Tonen o Entek) y similares.

El separador de electrolitos en estado sólido puede incluir un disolvente orgánico no acuoso en aproximadamente menos del 20% en peso y, en este caso, puede incluirse además un agente gelificante apropiado con el fin de reducir la fluidez del disolvente orgánico. Los ejemplos típicos de tal agente gelificante pueden incluir óxido de polietileno, poli(fluoruro de vinilideno), poliacrilonitrilo y similares.

El electrolito impregnado en el electrodo negativo, el electrodo positivo y el separador es, como electrolito no acuoso que contiene sal de litio, formado con una sal de litio y un electrolito líquido, y como electrolito líquido, disolventes orgánicos no acuosos, se utilizan electrolitos sólidos orgánicos, electrolitos sólidos inorgánicos y similares.

Los ejemplos de la sal de litio de la presente invención pueden incluir, como material disuelto favorablemente en un disolvente orgánico no acuoso, uno o más seleccionados del grupo que consiste en LiSCN, LiSCN, LiCl, LiBr, LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiCH₃SO₃, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiClO₄, LiAlCl₄, Li(Ph)₄, LiC(CF₃SO₂)₃, LiN(FSO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(SFO₂)₂, LiN(CF₃CF₂SO₂)₂, cloroborano-litio, ácido carboxílico alifático inferior-litio, tetrafenilborato de litio, imida de litio y combinaciones de los mismos.

La concentración de la sal de litio puede ser de desde 0,2 M hasta 2 M, específicamente desde 0,6 M hasta 2 M y más específicamente desde 0,7 M hasta 1,7 M dependiendo de diversos factores tales como una composición precisa de la mezcla de electrolito y disolvente, solubilidad de la sal, conductividad de la sal disuelta, condiciones de carga y descarga de una batería, temperatura de funcionamiento y otros factores conocidos en el campo de las baterías de litio. Cuando se usa en menos de 0,2 M, la conductividad del electrolito puede disminuir, lo que provoca una disminución en el rendimiento del electrolito, y cuando se usa en más de 2 M, la viscosidad del electrolito aumenta, lo que provoca una disminución en la movilidad del ion de litio (Li⁺).

Es necesario que el disolvente orgánico no acuoso disuelva favorablemente la sal de litio, y los ejemplos del disolvente orgánico no acuoso de la presente invención pueden incluir disolventes orgánicos apróticos tales como N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, tetrahidroxifurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxeno, dietil éter, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de ácido fosfórico, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo o propionato de etilo que pueden usarse, y el disolvente orgánico puede usarse o bien solo o bien como una mezcla de dos o más disolventes orgánicos.

Como electrolito sólido orgánico, pueden usarse, por ejemplo, derivados de polietileno, derivados de óxido de polietileno, derivados de óxido de polipropileno, polímeros de éster de ácido fosfórico, lisina de poliagitación, sulfuro de poliéster, poli(alcohol vinílico), poli(fluoruro de vinilideno), polímeros que incluyen un grupo de disociación iónica y similares.

Como electrolito sólido inorgánico, por ejemplo, pueden usarse nitruros, haluros, sulfatos y similares de Li tal como Li₃N, LiI, Li₅Nl₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH o Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂.

Con el fin de mejorar las propiedades de carga y descarga y la capacidad de retardo de la llama, también pueden añadirse al electrolito de la presente invención, por ejemplo, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida de ácido hexafosfórico, derivados de nitrobenzono, azufre, colorantes de quinoneimina, oxazolidinona N,N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, éter dialquílico de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio o similares. En algunos casos, pueden incluirse adicionalmente disolventes que contienen halógeno, tales como tetracloruro de carbono y trifluoroetileno, con el fin de proporcionar capacidad de ausencia de inflamabilidad, puede incluirse además dióxido de carbono gaseoso adicionalmente con el fin de potenciar las propiedades de almacenamiento en alta temperatura, y puede incluirse adicionalmente carbonato de fluoroetileno (FEC), propenosultona (PRS), carbonato de fluoro-propileno (FPC) y similares.

El electrolito puede usarse como electrolito en estado líquido o como separador de electrolitos en estado sólido. Cuando se usa como electrolito en estado líquido, se incluye además un separador formado con vidrio poroso, plástico, cerámica o polímeros como separador físico que tiene la función de separar físicamente los electrodos.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, los ejemplos según la presente invención pueden modificarse para dar diversas formas diferentes, y el alcance de las reivindicaciones adjuntas no debe interpretarse como limitado a los ejemplos descritos a continuación. Los ejemplos de la presente invención se proporcionan a quienes tienen un conocimiento medio en la técnica con el fin de más describir más completamente la presente invención.

<Ejemplo 1>

Etapas 1. Preparación del material compuesto de nanotubos de carbono-azufre (CNT-S) que tiene estructura de

porosidad jerárquica

Se mezclaron una dispersión acuosa de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, diámetro: de 10 nm a 20 nm) y una disolución coloidal de poliestireno (PS, diámetro: de 500 nm a 600 nm) en una razón de CNT:PS = 1 g:1 g para preparar una dispersión acuosa.

Se secó por pulverización la dispersión (Labplant Ltd., SD-Basic) y luego se secó a 135°C para preparar un material compuesto de poliestireno-nanotubos de carbono (PS-CNT). Se recogió el material compuesto de PS-CNT, y luego se sometió a tratamiento térmico durante 2 horas a 500°C bajo atmósfera de argón (Ar) para retirar PS, y se preparó un agregado de CNT.

Se mezclaron 3 g de polvo de azufre (S) con 1 g del agregado de CNT obtenido, y se impregnó (difusión en estado fundido) durante 12 horas a 155°C para preparar un material compuesto de CNT-S.

Etapas 2. Preparación de electrodo positivo de batería de litio-azufre

Después de mezclar el material compuesto de CNT-S : negro Denka (DB-100) : carboximetilcelulosa (CMC) : caucho de estireno-butadieno (SBR) en una razón en peso de 80:10:5:5, se dispersó el resultado en N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar suspensión de material activo de electrodo positivo. La suspensión de material activo de electrodo positivo preparada se recubrió sobre una superficie de un colector de corriente de aluminio (20 µm) usando un método con rasqueta, y el resultado se secó durante 24 horas o más en un horno de convección a 65°C para preparar un electrodo positivo. Se cortó el electrodo seco para dar una forma de disco circular de 12 pi y se usó como electrodo positivo de una batería de litio-azufre.

Etapas 3. Fabricación de la batería de litio-azufre

Usando el electrodo positivo preparado, se fabricó una media celda de una celda de moneda CR2032. Como electrodo negativo, se usó un metal de litio de tipo disco que tenía un diámetro de 15 mm, se usó polipropileno (PP) que tenía un diámetro de 18 mm como separador, y se usó un electrolito que incluía 1,3-dioxolano (DOL):dimetil éter (DME)=1:1 (% v/v), LiTFSi 1 M y LiNO₃ 0,5 M.

<Ejemplo 2>

Se preparó un material compuesto de CNT-S de la misma manera que en la etapa 1 del ejemplo 1 excepto en que los CNT y el PS se mezclaron en una razón de 1 g:1,5 g para preparar el agregado de CNT.

Después de esto, se prepararon un electrodo positivo y una batería de litio-azufre de la misma manera que en la etapa 2 y la etapa 3 del ejemplo 1.

<Ejemplo comparativo 1>

Etapas 1. Preparación del material compuesto de CNT-S denso de manera simple

Se secó por pulverización una dispersión acuosa de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, diámetro: de 10 nm a 20 nm) en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, y después de eso, se trató térmicamente de la misma manera que en el ejemplo 1 para preparar un agregado de CNT denso de manera simple, y luego se impregnó con azufre para preparar un material compuesto de CNT-S denso de manera simple.

Etapas 2. Preparación de electrodo positivo de batería de litio-azufre

Se preparó un electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo 1.

Etapas 3. Fabricación de batería de litio-azufre

Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1.

<Ejemplo experimental 1> Análisis de estructura, componentes y forma del agregado de CNT

La figura 2 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) del agregado de CNT que tiene una estructura de porosidad jerárquica preparado en el ejemplo 1. A través de la imagen de SEM, se identificó que el agregado de CNT tiene un tamaño de 4 µm a 7 µm, y se identificó que los macroporos internos tienen un diámetro de aproximadamente 500 nm a 600 nm.

La figura 3 muestra datos que presentan una diferencia en el área superficial específica dependiendo de la presencia una estructura de porosidad jerárquica de los agregados de CNT preparados en los ejemplos 1 y 2 y en el ejemplo comparativo 1 a través de un análisis de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Se identificó que, mientras que el agregado

de CNT denso de manera simple del ejemplo comparativo 1 tenía un área superficial específica de aproximadamente 118 m²/g, las áreas superficiales específicas de los agregados de CNT que tenían una estructura de porosidad jerárquica del ejemplo 1 y el ejemplo 2 fueron de 172 m²/g y 227m²/g, respectivamente, lo que constituyó un aumento próximo a aproximadamente de 1,5 veces a 2 veces. Esto significa que el área superficial específica aumenta a medida que aumenta el contenido de PS, partículas de molde, cuando se forma un material compuesto con azufre, se proporcionan espacio y área en los que el azufre se impregna de manera estable.

La figura 4 muestra datos que presentan tamaños de poro promedio de los agregados de CNT preparados en los ejemplos 1 y 2 y en el ejemplo comparativo 1 a través de un análisis de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Se identificó que se desarrollaron poros de 4 nm y poros de entre 10 nm y 100 nm en los agregados de CNT que tenían una estructura de porosidad jerárquica del ejemplo 1 y el ejemplo 2, y particularmente, se identificó que se desarrollaron más poros de 4 nm en el agregado de CNT del ejemplo 2 que tenía un contenido relativamente más alto de PS, partículas de molde. Mediante tales resultados, se observó que se formaban mesoporos jerárquicamente junto con macroporos que tenían un diámetro de 500 a 600 nm identificable con la imagen de SEM de la figura 3, y se observó que las partículas de molde afectaban a la formación de mesoporos además de proporcionar macroporos.

<Ejemplo experimental 2> Análisis de la estructura, los componentes y la forma del material compuesto de CNT-S

La figura 5 muestra una imagen de SEM y una imagen de resultado de mapeo del elemento azufre de un análisis espectroscópico de rayos X (EDX) para el material compuesto de CNT-S que tiene una estructura de porosidad jerárquica preparado en el ejemplo 1. A través del EDX, se identificó que el azufre estaba distribuido uniformemente en el agregado de CNT que tenía una estructura de porosidad jerárquica.

La figura 6 muestra una imagen de SEM del material compuesto de CNT-S denso de manera simple preparado en el ejemplo comparativo 1, y la figura 7 muestra una imagen de SEM del material compuesto de CNT-S que tiene una estructura de porosidad jerárquica preparado en el ejemplo 1. Una vez combinado el azufre, las partículas de azufre que no se combinaron en las partículas se identificaron entre las partículas en el agregado de CNT denso de manera simple tal como se muestra en la figura 6, mientras que tal como se muestra en la figura 7, el azufre que no se combinó en las partículas no se identificó en el agregado de CNT que tenía una estructura de porosidad jerárquica. Dicho de otro modo, se observó que el azufre podía impregnarse de manera estable en la estructura de porosidad jerárquica.

<Ejemplo experimental 3> Análisis de las propiedades electroquímicas de la batería de litio-azufre

Para las baterías de litio-azufre fabricadas en los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo 1, se midieron las propiedades de capacidad y la eficiencia culómbica con un intervalo de tensión de carga y descarga de 1,5 V a 2,8 V, y con una tasa de 2 C de descarga y 2 C de carga, y los resultados se muestran en cada uno de la tabla 1 siguiente y la figura 8.

[Tabla 1]

	Capacidad inicial (Ah/g)	Capacidad de descarga (Ah/g)	Capacidad después de 150 ciclos (Ah/g)	Eficiencia culómbica (%)
Ejemplo 1	995	878	587	~100
Ejemplo 2	1034	917	681	~100
Ejemplo comparativo 1	415	363	232	96,8

Cuando se hace referencia a la tabla 1 y a la figura 8, se identificó que las baterías de litio-azufre que incluyen los materiales compuestos de CNT-S del ejemplo 1 y el ejemplo 2 que tienen una estructura de porosidad jerárquica como electrodo positivo tenían una capacidad inicial y una capacidad de descarga aumentada a de aproximadamente 2,4 veces a 2,5 veces en comparación con la batería de litio-azufre que incluye el material compuesto de CNT-S denso de manera simple del ejemplo comparativo 1 como electrodo positivo, y también se identificó una mejora en la capacidad después de 150 ciclos.

Como resultado, se identificó que cuando se usa el material compuesto de CNT-S según la presente invención como material de electrodo positivo de una batería de litio-azufre, se aseguró una trayectoria de migración electrónica debido a una estructura de porosidad jerárquica, lo que aumentó la conductividad electrónica y potenció de ese modo la capacidad de carga y descarga de la batería.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto de carbono-azufre que comprende:

un agregado de carbono que tiene una estructura de porosidad jerárquica compuesta por poros interconectados de manera tridimensional y ordenados; y

azufre introducido en al menos una parte de una superficie externa y un interior del agregado de carbono,

y en el que el agregado de carbono tiene una estructura en la que uno o más tipos de materiales de carbono cilíndricos seleccionados del grupo que consiste en nanotubos de carbono (CNT), nanofibras de grafito (GNF), nanofibras de carbono (CNF) y fibras de carbono activado (ACF) se entrelazan entre sí,

y en el que el agregado de carbono incluye mesoporos que tienen un tamaño de 2 a 50 nm y macroporos que tienen un diámetro de 500 nm a 600 nm tal como se mide mediante el método definido en la descripción.

2. Material compuesto de carbono-azufre según la reivindicación 1, en el que el agregado de carbono tiene un diámetro de partícula promedio de 1 μm a 500 μm y tiene una porosidad del 10% al 70%, y un área superficial específica BET total de 50 m^2/g a 1000 m^2/g .

3. Material compuesto de carbono-azufre según la reivindicación 1, en el que el azufre incluye uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en azufre elemental y compuestos de la serie del azufre,

y en el que los compuestos de la serie del azufre seleccionados del grupo que consiste en catolitos disueltos de Li_2S_n sólido ($n \geq 1$), compuestos de organoazufre y polímeros de carbono-azufre $[(\text{C}_2\text{S}_x)_n]$, $x = \text{de } 2,5 \text{ a } 50$, $n \geq 2$.

4. Material compuesto de carbono-azufre según la reivindicación 1, que comprende el agregado de carbono y el azufre en una razón en peso de 9: 1 a 1:9.

5. Método para preparar un material compuesto de carbono-azufre que comprende:

i) preparar una dispersión en la que se mezclan partículas de molde y material de carbono cilíndrico;

ii) preparar un material compuesto de carbono-partículas de molde mediante secado por pulverización de la dispersión;

iii) preparar un agregado de carbono mediante tratamiento térmico del material compuesto de carbono-partículas de molde; y

iv) preparar un material compuesto de carbono-azufre mediante impregnación de azufre en el agregado de carbono,

en el que el material de carbono cilíndrico es un material de carbono que tiene un tipo de varilla o una estructura cilíndrica vacía en el interior;

en el que las partículas de molde se mezclan en de 120 partes en peso a 300 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del material de carbono;

y en el que el agregado de carbono incluye mesoporos que tienen un tamaño de 2 a 50 nm y macroporos que tienen un diámetro de 500 nm a 600 nm tal como se mide mediante el método definido en la descripción.

6. Método para preparar un material compuesto de carbono-azufre según la reivindicación 5, en el que las partículas de molde son de un tipo seleccionado del grupo que consiste en poliestireno, poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de fenilo), poli(acrilato), poli-alfa-metilestireno, poli(metacrilato de 1-metilciclohexilo), poli(metacrilato de ciclohexilo), poli(metacrilato de bencilo), poli(metacrilato de clorobencilo), poli(metacrilato de 1-fenilciclohexilo), poli(metacrilato de 1-feniletilo), poli(metacrilato de furfurilo), poli(metacrilato de 1,2-difeniletilo), poli(metacrilato de pentabromofenilo), poli(metacrilato de difenilmetilo), poli(metacrilato de pentaclorofenilo), copolímeros de los mismos y combinaciones de los mismos.

7. Método para preparar un material compuesto de carbono-azufre según la reivindicación 5, en el que las partículas de molde tienen un diámetro de partícula promedio de 50 nm o mayor.

8. Método para preparar un material compuesto de carbono-azufre según la reivindicación 5, en el que un medio de dispersión de la dispersión puede ser uno o más tipos seleccionados de entre agua, alcohol, benceno, tolueno, piridina, acetona, tetrahidrofurano (THF) y dimetilformaldehído (DMF).

9. Método para preparar un material compuesto de carbono-azufre según la reivindicación 5, en el que el tratamiento térmico se lleva a cabo a de 400°C a 1200°C.
- 5 10. Electrodo positivo para una batería de litio-azufre que comprende el material compuesto de carbono-azufre según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
11. Batería de litio-azufre que comprende:
- 10 un electrodo positivo;
- un electrodo negativo; y
- 15 un electrolito,
- en el que el electrodo positivo es el electrodo positivo según la reivindicación 10.

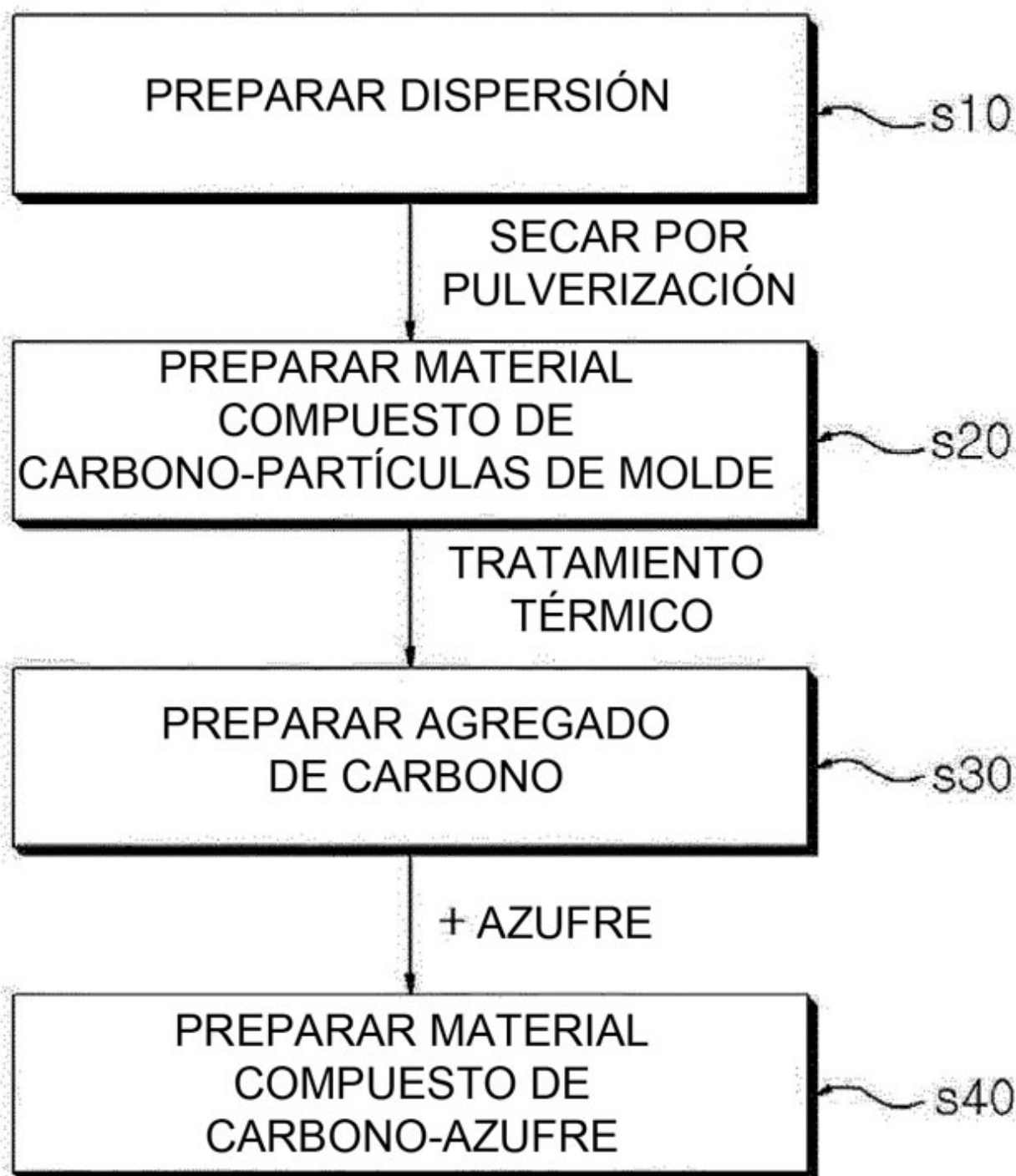


FIG. 1

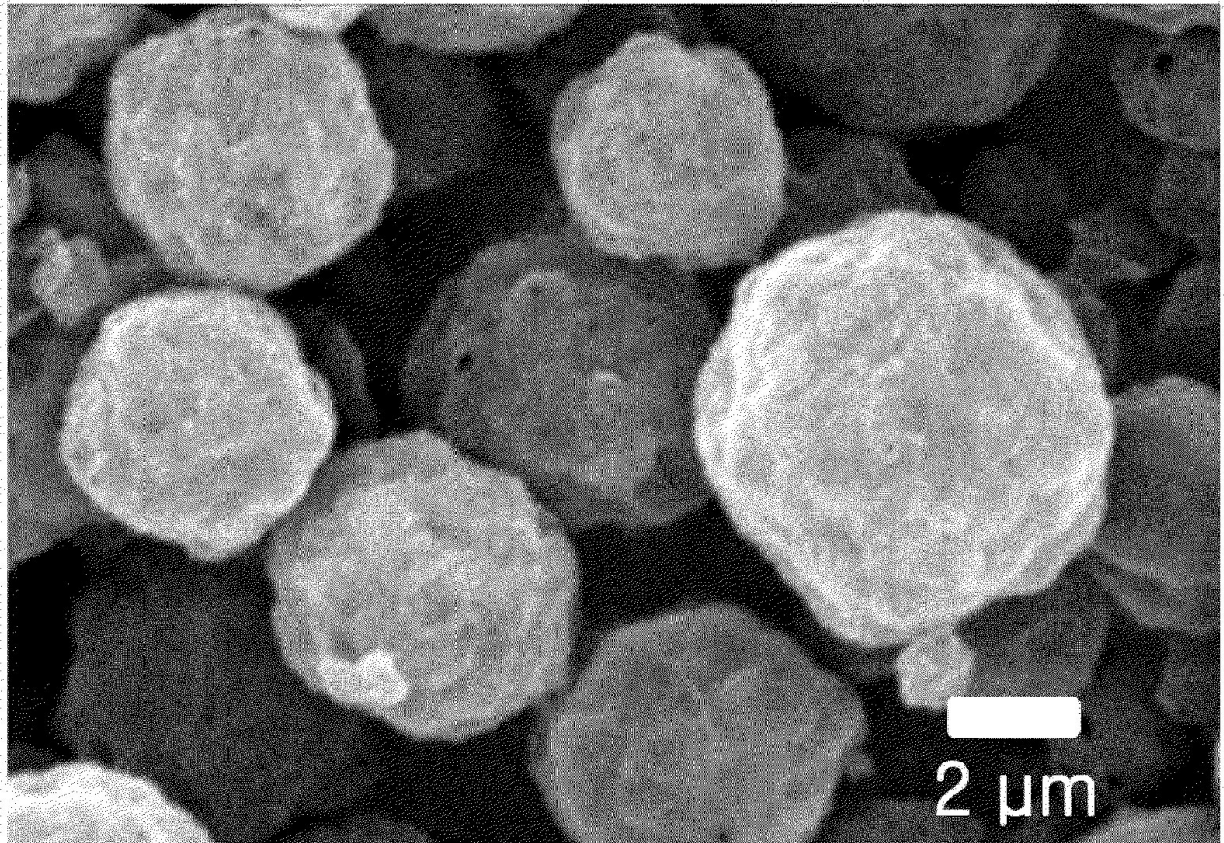


FIG. 2

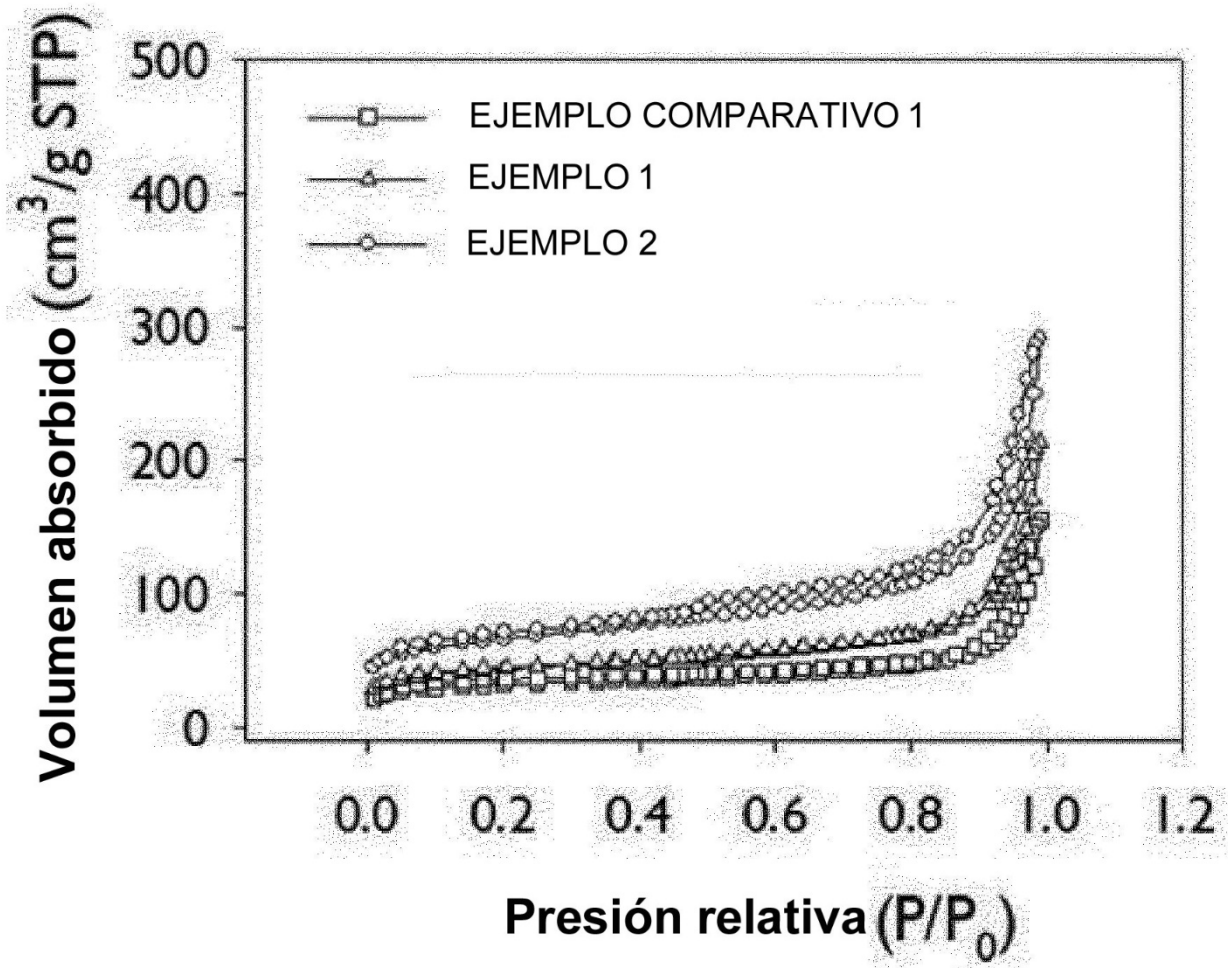


FIG. 3

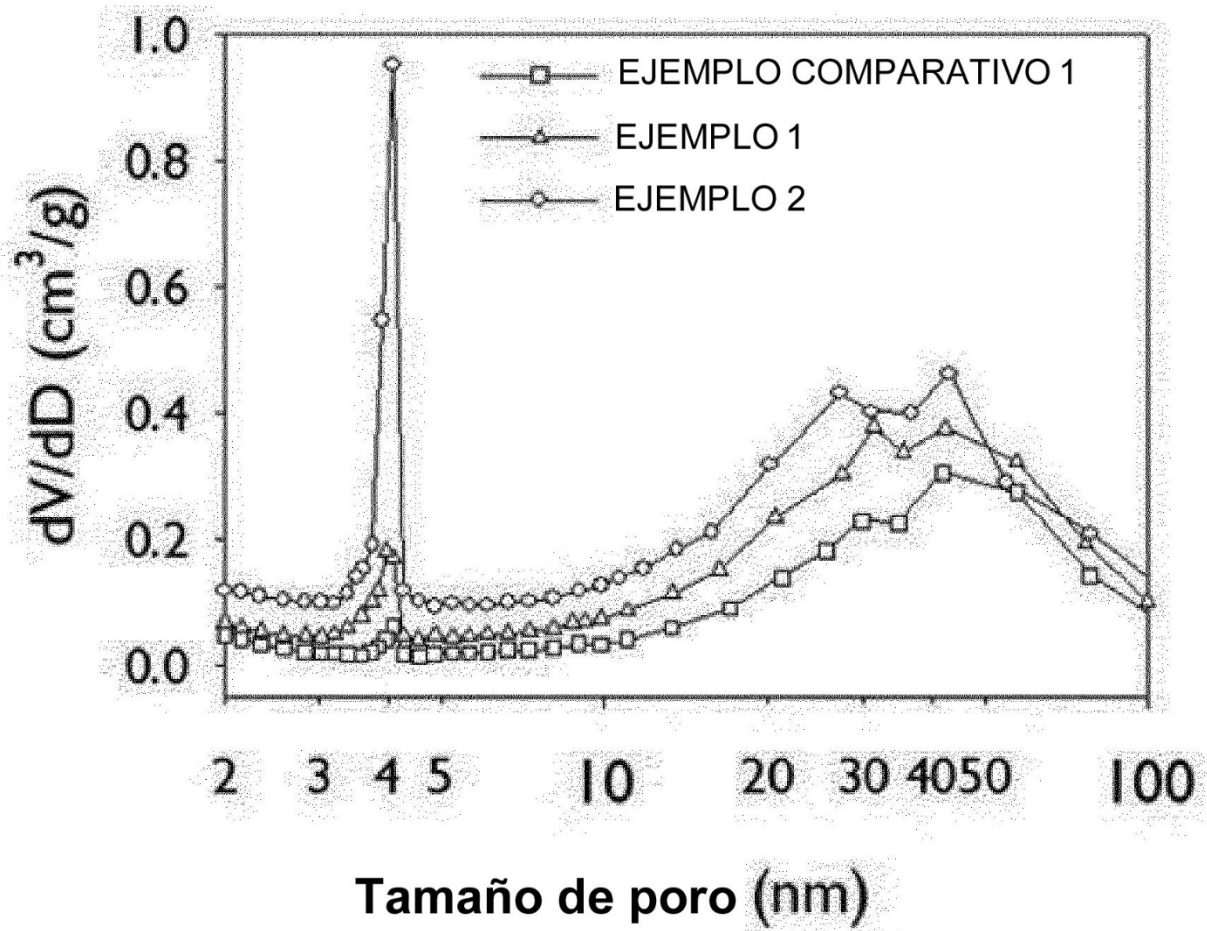


FIG. 4

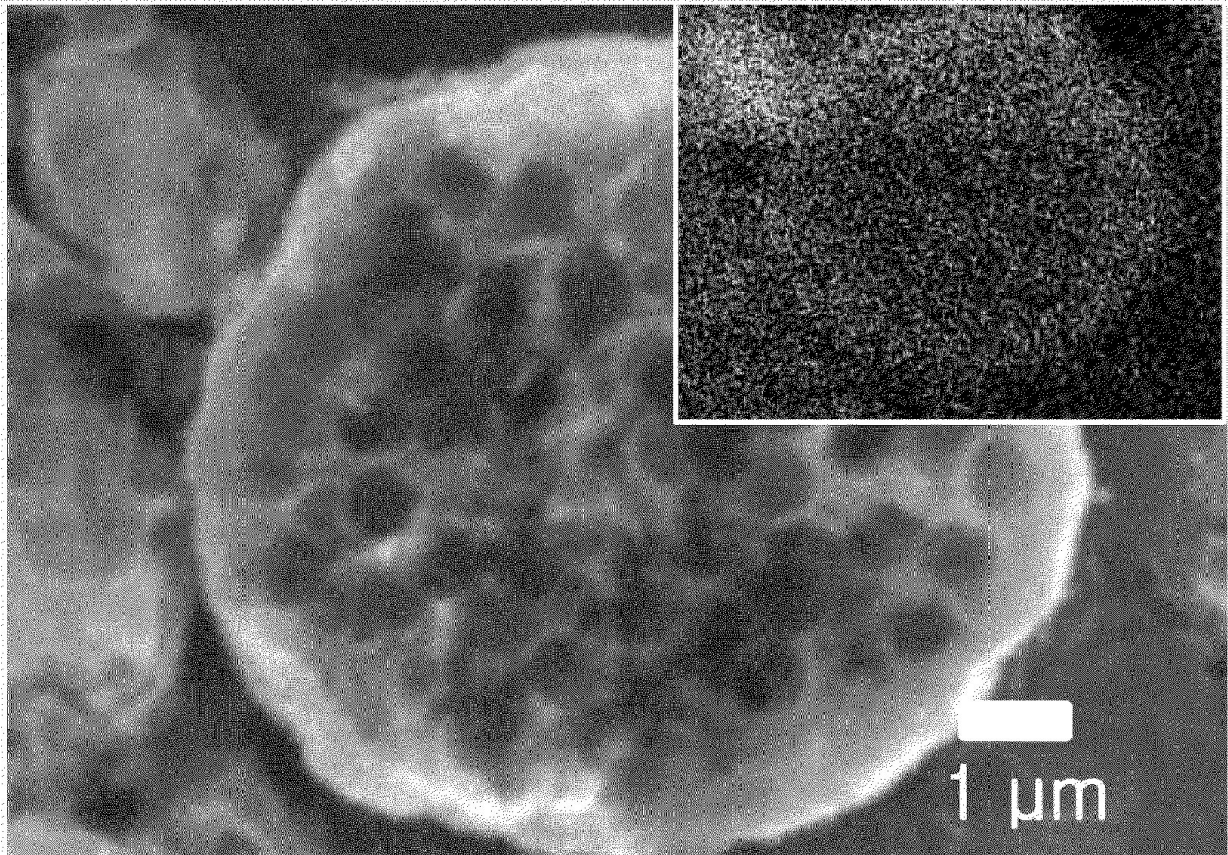


FIG. 5

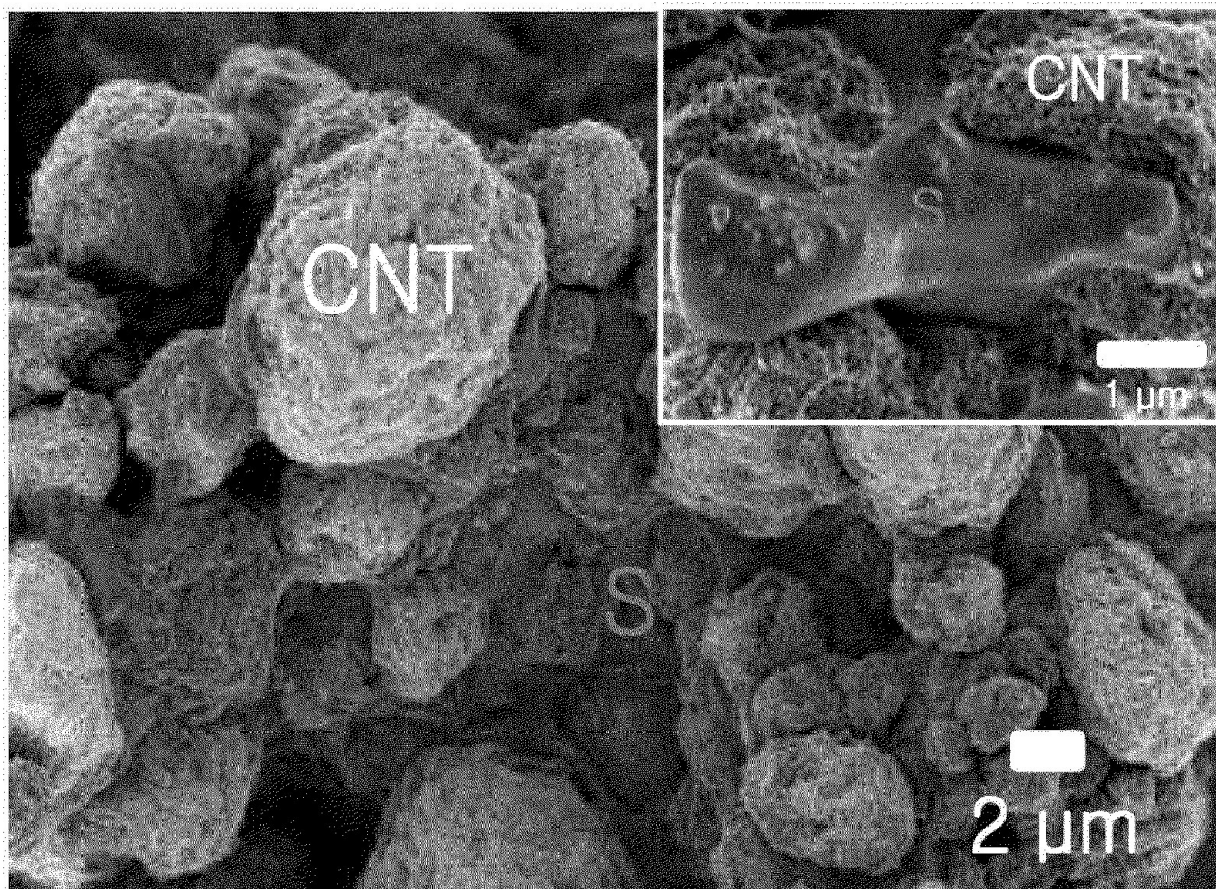


FIG. 6

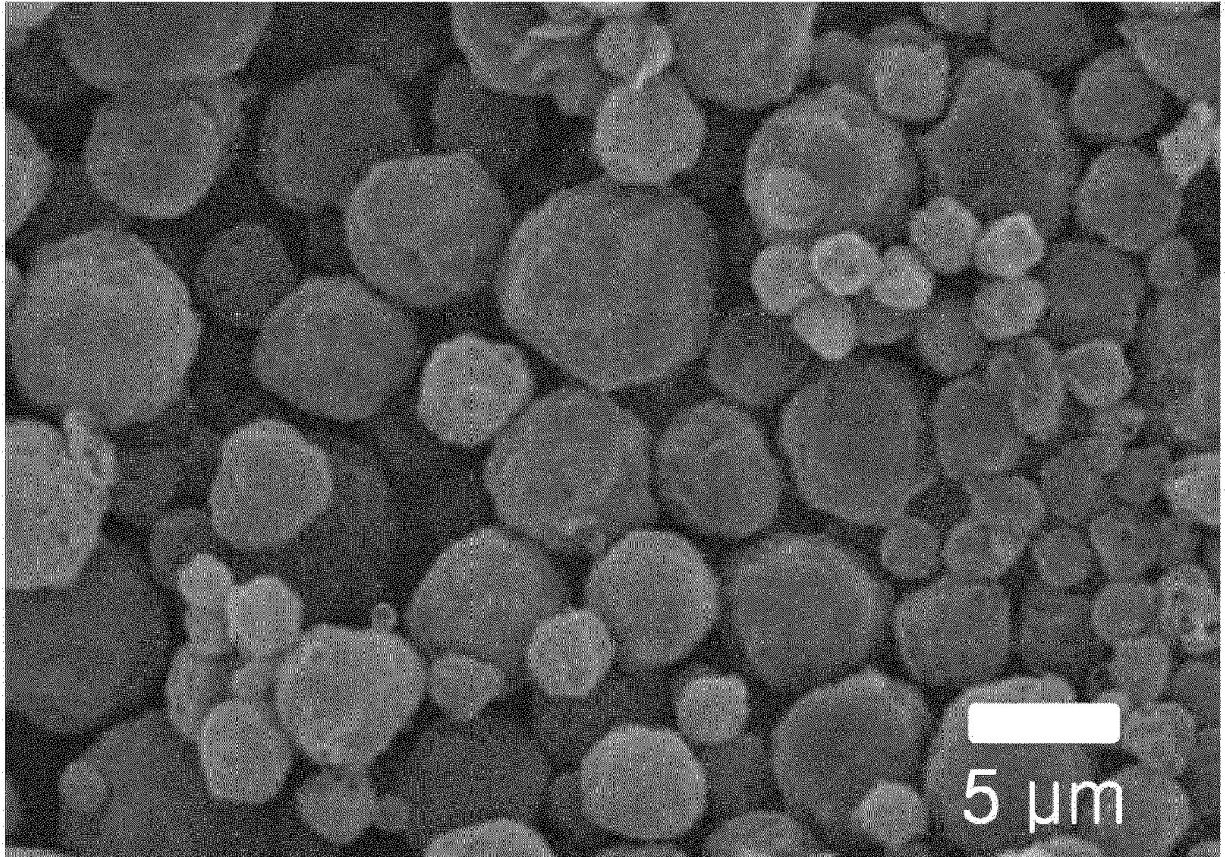


FIG. 7

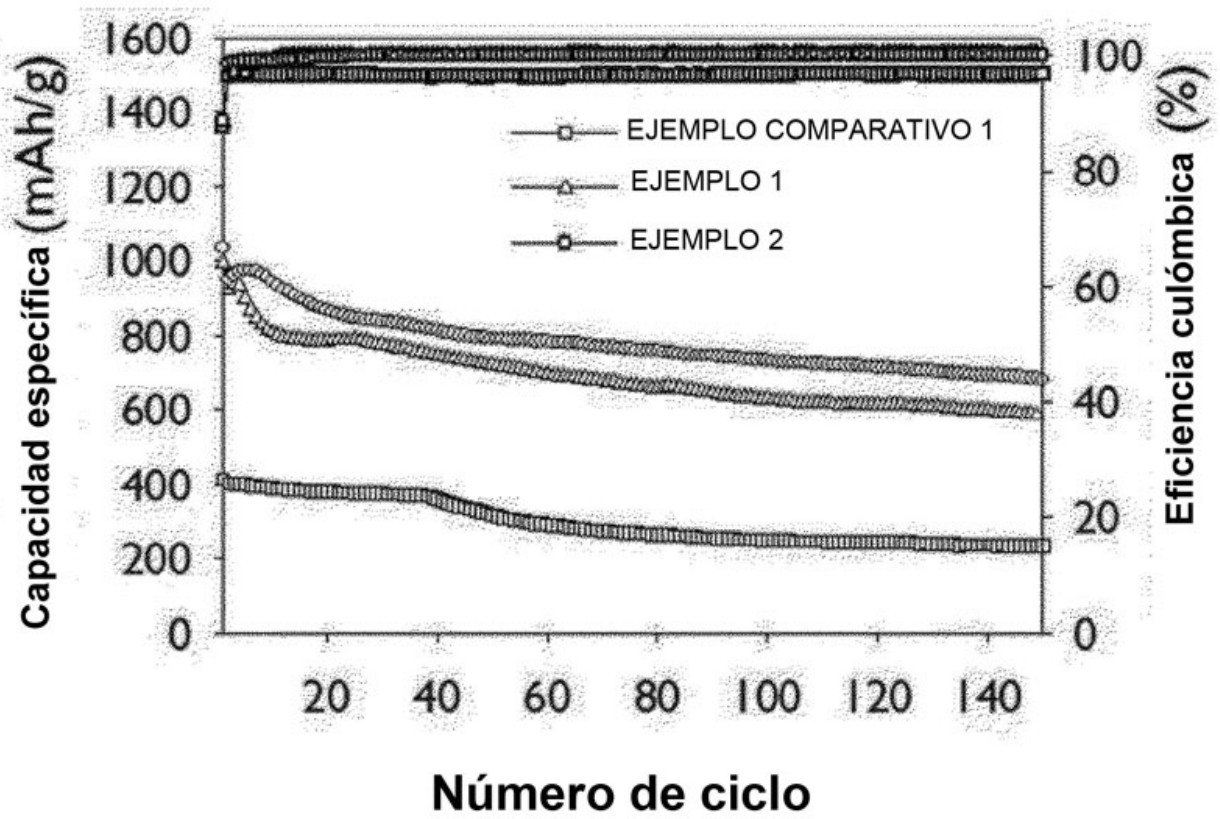


FIG. 8