

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 840**

51 Int. Cl.:

H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2021 PCT/KR2021/002345**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.09.2021 WO21172879**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2021 E 21761351 (2)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2023 EP 3996170**

54 Título: **Método para fabricar electrodo negativo de metal de litio, electrodo negativo de metal de litio fabricado mediante el mismo y batería de litio-azufre que comprende el mismo**

30 Prioridad:

27.02.2020 KR 20200024005
23.02.2021 KR 20210024094

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.05.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JUNG, UNHO y
LEE, JAEGIL

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 970 840 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para fabricar electrodo negativo de metal de litio, electrodo negativo de metal de litio fabricado mediante el mismo y batería de litio-azufre que comprende el mismo

[Campo técnico]

Esta solicitud reivindica los beneficios de la solicitud de patente coreana n.º 10-2020-0024005 del 27 de febrero de 2020 ante la Oficina coreana de propiedad intelectual, y la solicitud de patente coreana n.º 10-2021-0024094 el 23 de febrero de 2021 ante la Oficina coreana de propiedad intelectual.

La presente invención se refiere a un método de fabricación de un electrodo negativo de metal de litio, a un electrodo negativo de metal de litio fabricado mediante el mismo y a una batería de litio-azufre que comprende el mismo.

[Antecedentes de la técnica]

Dado que el alcance de aplicación de las baterías secundarias de litio se extiende no sólo a dispositivos electrónicos portátiles sino también a vehículos eléctricos (EV) y a sistemas de almacenamiento eléctricos (ESS), la demanda de baterías secundarias de litio con alta capacidad, alta densidad de energía y larga vida útil está aumentando.

Entre diversas baterías secundarias de litio, una batería de litio-azufre es un sistema de batería que usa un material basado en azufre que contiene un enlace azufre-azufre como material activo de electrodo positivo, y usa metal de litio, un material basado en carbono capaz de intercalar/desintercalar iones de litio, o silicio, estaño o similar, que forma una aleación con litio, como material activo de electrodo negativo.

En la batería de litio-azufre, hay una ventaja ya que azufre, que es el material principal del material activo de electrodo positivo, tiene un bajo peso atómico, es muy rico en recursos y, por tanto, fácil de suministrar y recibir, y es económico, no tóxico y respetuoso con el medio ambiente.

Además, la batería de litio-azufre tiene una capacidad específica teórica de 1.675 mAh/g a partir de la reacción de conversión de iones de litio y azufre ($S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightarrow 8Li_2S$) en el electrodo positivo, y cuando se usa metal de litio como electrodo negativo, se muestra una densidad de energía teórica de 2.600 Wh/kg. Dado que la densidad de energía teórica de la batería de litio-azufre es mucho mayor que la densidad de energía teórica de otros sistemas de batería (batería de Ni-MH: 450 Wh/kg, batería de Li-FeS: 480 Wh/kg, batería de Li-MnO₂: 1.000 Wh/kg, batería de Na-S: 800 Wh/kg) y batería de iones de litio (250 Wh/kg) actualmente en estudio, la batería de litio-azufre está atrayendo atención como batería secundaria de litio de alta capacidad, respetuosa con el medio ambiente y económica entre las baterías secundarias desarrolladas hasta ahora.

Además, en el caso de una batería de litio-azufre, cuando se usa metal de litio como material activo de electrodo negativo, dado que la capacidad específica teórica es muy alta, de 3.860 mAh/g, y el potencial estándar de reducción (electrodo de hidrógeno estándar de hidrógeno; SHE) también es muy bajo de -3,045 V, es posible realizar una batería con alta capacidad y alta densidad de energía, de modo que están llevándose a cabo varios estudios como sistema de batería de nueva generación.

Sin embargo, dado que el metal de litio, que es un material activo de electrodo negativo, reacciona fácilmente con el electrolito debido a su alta reactividad química/electroquímica, se forma una capa de superficie de contacto de electrolito sólida (capa de SEI), que es una clase de capa de pasivación, sobre la superficie del electrodo negativo. Dado que la capa de superficie de contacto de electrolito sólida formada de esta manera puede garantizar un determinado nivel de estabilidad para el material activo de electrodo negativo que comprende metal de litio suprimiendo la reacción directa entre el electrolito y metal de litio, se intenta formar esta capa de superficie de contacto de electrolito sólida de manera estable y uniforme sobre la superficie de metal de litio en la técnica anterior.

Sin embargo, en el caso de una batería de litio-azufre, cuando el material activo de electrodo negativo es metal de litio, aunque la capa de superficie de contacto de electrolito sólida se forme tal como se describió anteriormente, dado que la reacción electroquímica de la batería se produce de manera continua sobre la superficie de metal de litio, resulta difícil mantener la capa de superficie de contacto de electrolito sólida constante. Además, dado que la capa de superficie de contacto de electrolito sólida formada mediante la reacción entre el electrolito y metal de litio tiene una resistencia mecánica débil, a medida que avanza la carga/descarga de la batería, la estructura se derrumba, provocando una diferencia local en la densidad de corriente, formando de ese modo dendritas de litio sobre la superficie de metal de litio. Además, las dendritas de litio formadas de esta manera provocan un cortocircuito interno y litio inerte (litio muerto) de la batería, provocando de ese modo problemas de aumento de la inestabilidad física y química de la batería secundaria de litio, así como reduciendo la capacidad de batería y reduciendo la vida útil de ciclos.

Debido a la alta inestabilidad de metal de litio y al problema de generar dendritas de litio tal como se describió

anteriormente, la batería de litio-azufre que usa metal de litio como electrodo negativo no ha llegado a estar comercialmente disponible.

5 Por consiguiente, están estudiándose diversos métodos tales como un método de introducir una capa protectora sobre la superficie de metal de litio o un método de hacer variar la composición de un electrolito.

10 Como ejemplo, la publicación de patente coreana n.º 2016-0034183 divulga que la pérdida del electrolito y la generación de dendritas pueden prevenirse formando una capa protectora como una matriz de polímero capaz de acumular el electrolito al tiempo que se protege el electrodo negativo sobre la capa activa de electrodo negativo que contiene metal de litio o aleación de litio.

15 Además, la publicación de patente coreana n.º 2016-0052351 divulga que las características de estabilidad y vida útil de la batería secundaria de litio pueden mejorarse incorporando un material absorbente para dendritas de litio en la película protectora de polímero formada sobre la superficie de metal de litio y suprimiendo de ese modo el crecimiento de dendritas de litio.

Además, las solicitudes europeas EP 3 179 539 A1 y EP 3 579 310 A2 divulgan la formación mediante pulverización reactiva de una capa de amortiguación de nitruro de litio sobre un electrodo negativo de metal de litio.

20 Además, Jiangfeng Qian *et al.* y la publicación de patente coreana n.º 2013-0079126 divulgan que las características de una batería que comprende metal de litio pueden mejorarse aumentando la concentración de cada sal de litio o incorporando un disolvente orgánico no acuoso que comprende 1,3,5-trioxano, 1,3-dioxolano y carbonato cíclico basado en flúor.

25 Estas técnicas anteriores suprimieron la reacción entre el electrolito y metal de litio o la formación de dendritas de litio hasta cierto punto, pero el efecto no fue suficiente. Además, hay un problema de degeneración tal como endurecimiento o expansión de la capa protectora a medida que avanza la carga/descarga de la batería. Además, cuando se usa un electrolito que incluye una composición específica, hay limitaciones en las baterías aplicables y pueden provocar un problema de deterioro del rendimiento de la batería. Por tanto, hay una necesidad de desarrollar un electrodo negativo de metal de litio que pueda fabricarse mediante un procedimiento sencillo al tiempo que se resuelva el problema de reactividad de metal de litio.

[Documentos de la técnica]

35 **[Documentos de patente]**

Publicación de patente coreana n.º 2016-0034183 (29 de marzo de 2016), NEGATIVE ELECTRODE FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY COMPRISING SAME.

40 Publicación de patente coreana n.º 2016-0052351 (12 de mayo de 2016), LITHIUM METAL ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY WITH SAFE PROTECTIVE LAYER AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME.

45 Publicación de patente coreana n.º 2013-0079126 (10 de julio de 2013), ELECTROLYTE FOR LITHIUM METAL BATTERY AND LITHIUM METAL BATTERY INCLUDING THE SAME.

Solicitud de patente europea n.º 3 179 539 A1 (14 de junio de 2017), MULTILAYER STRUCTURED LITHIUM METAL ELECTRODE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME.

50 Solicitud de patente europea n.º 3 579 310 A2 (11 de diciembre de 2019), ANODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME.

[Documentos no de patente]

55 Jiangfeng Qian *et al.*, High rate and stable cycling of lithium metal anode, Nature Communications 2015, 6, 6362.

[Divulgación]

60 **[Problema técnico]**

65 Como resultado de llevar a cabo diversos estudios para resolver los problemas anteriores, los inventores de la presente invención han confirmado que, cuando se fija polvo de nitruro de litio a la superficie de metal de litio mediante laminación para formar una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio, se suprime el crecimiento de dendritas de litio y se mejora la ionicidad de litio, mejorando de ese modo la capacidad y vida útil de una batería de litio-azufre y, de este modo, han completado la presente invención.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método de fabricación de un electrodo negativo de metal de litio capaz de formar una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio que tenga propiedades excelentes sobre un metal de litio.

- 5 Además, otro objetivo de la presente invención es proporcionar un electrodo negativo de metal de litio fabricado según el método de fabricación anterior y una batería de litio-azufre que comprende el mismo.

[Solución técnica]

- 10 Con el fin de lograr los objetivos anteriores, la presente invención proporciona un método de fabricación de un electrodo negativo de metal de litio, que comprende las etapas de,

(a) aplicar polvo de nitruro de litio sobre al menos una superficie de una capa de metal de litio; y

- 15 (b) laminar el polvo aplicado para formar una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio sobre la al menos una superficie de la capa de metal de litio.

El polvo de nitruro de litio comprende partículas de nitruro de litio que tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 0,1 a 100 μm .

- 20 La etapa de aplicación puede realizarse mediante aspersion.

La etapa de laminación puede realizarse colocando la capa de metal de litio recubierta con polvo de nitruro de litio entre placas de laminación, aplicando calor o presión durante la laminación y retirando las placas de laminación.

- 25 La etapa de laminación puede realizarse a una temperatura que oscila desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 120 °C.

La etapa de laminación puede realizarse a una presión que oscila desde 0,1 hasta 980 kN.

- 30 Además, la presente invención proporciona un electrodo negativo de metal de litio que comprende una capa de metal de litio fabricado mediante el método de fabricación anterior; y una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio fijada sin un aglutinante mediante laminación de polvo de nitruro de litio sobre al menos una superficie de la capa de metal de litio.

- 35 La capa protectora de nitruro de litio del lecho en polvo puede tener un grosor de 0,1 a 100 μm .

El electrodo negativo de metal de litio puede tener una resistencia de superficie de 10 a 500 Ω .

- 40 La capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio puede tener una conductividad de iones de litio de 0,0001 a 0,005 S/cm.

Además, la presente invención proporciona una batería de litio-azufre que comprende el electrodo negativo de metal de litio.

- 45 **[Efectos ventajosos]**

El método de fabricación de un electrodo negativo de metal de litio según la presente invención suprime la formación de dendritas de litio formando una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio sobre la superficie de metal de litio, y mejora la conductividad de iones de litio del electrodo negativo, permitiendo de ese modo una alta capacidad y larga vida útil de una batería de litio-azufre que comprende el mismo.

[Descripción de los dibujos]

- 55 La figura 1 es una fotografía que muestra las superficies de electrodos negativos de metal de litio según el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 ((a): ejemplo comparativo 1, (b): ejemplo 1).

La figura 2 es un gráfico que muestra resultados de evaluación de características de vida útil de baterías de litio-azufre según el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2.

- 60 La figura 3 es un gráfico que muestra resultados de evaluación de características de capacidad de una batería de litio-azufre según el ejemplo 2.

- 65 La figura 4 es un gráfico que muestra resultados de evaluación de características de capacidad de una batería de litio-azufre según el ejemplo comparativo 2.

[Mejor modo]

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

5 No debe interpretarse que los términos y las palabras usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones estén limitados a términos habituales o de diccionario, y deben interpretarse con un sentido y concepto compatibles con la idea técnica de la presente invención, basándose en el principio de que el inventor puede definir de manera apropiada el concepto de un término para describir su invención de la mejor manera posible.

10 La terminología usada en el presente documento es con el propósito únicamente de describir realizaciones particulares y no se pretende que sea limitativa de la invención. Las formas en singular "un", "una" y "el/la" comprenden referentes en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Debe entenderse que se pretende que los términos tales como "comprender" o "tener", tal como se usan en la presente memoria descriptiva, designen la presencia de características, números, etapas, operaciones, componentes, partes o combinaciones de los mismos mencionados, pero no que excluya la posibilidad de la presencia o adición de una o más de otras características, números, etapas, operaciones, componentes, partes o combinaciones de los mismos.

15 El término "material compuesto" tal como se usa en el presente documento se refiere a un material en el que dos o más materiales están combinados para expresar una función más eficaz al tiempo que se forman fases física y químicamente diferentes unas de otras.

20 El término "polisulfuro" tal como se usa en el presente documento es un concepto que comprende tanto "ion polisulfuro (S_x^{2-} , $x = 1\sim 8$)" como "polisulfuro de litio (Li_2S_x o LiS_x^- , $x = 1\sim 8$)".

25 La batería secundaria de litio, que ha permanecido en el mercado limitada para su uso en dispositivos electrónicos portátiles, está expandiéndose rápidamente en el mercado de vehículos eléctricos (EV) o sistemas de almacenamiento de energía y, por tanto, de acuerdo con su tendencia de tener peso ligero, ser cortos y pequeños, también se requiere la reducción de peso y miniaturización para la batería secundaria de litio, que es su fuente de energía de funcionamiento.

30 Entre varias baterías secundarias, la batería de litio-azufre muestra una alta capacidad de descarga teórica y densidad de energía teórica, y el metal de litio, que se usa principalmente como material activo de electrodo negativo, también tiene un peso atómico muy pequeño (6,94 g/u.a.) y densidad (0,534 g/cm³) y, por tanto, la batería de litio-azufre está en el foco de atención como batería de nueva generación debido a su facilidad de miniaturización y reducción de peso.

35 Sin embargo, tal como se describió anteriormente, el metal de litio tiene alta reactividad. Por consiguiente, cuando el electrolito y metal de litio entran en contacto, se forma una capa de pasivación denominada capa de superficie de contacto de electrolito sólida sobre la superficie de metal de litio debido a la descomposición espontánea del electrolito. La formación de una capa de superficie de contacto de electrolito sólida de este tipo reduce la eficiencia inicial y la capacidad de la batería debido a una reacción de consumo de litio irreversible. Además, dado que la capa de superficie de contacto de electrolito sólida se derrumba fácilmente durante la carga/descarga continua, la densidad de corriente sobre la superficie de metal de litio se vuelve no uniforme para formar dendritas de litio y litio inerte, deteriorando de ese modo el rendimiento global de la batería de litio-azufre. Además, en el caso de una batería de litio-azufre que usa un material basado en azufre como material activo de electrodo positivo, el polisulfuro de litio (Li_2S_x , habitualmente $x > 4$), que tiene el número de oxidación alto de azufre, entre polisulfuro de litio (Li_2S_x , $x = 1\sim 8$) formado en el electrodo positivo durante el funcionamiento de la batería, tiene una alta solubilidad en el electrolito y, por tanto, se disuelve de manera continua en el mismo y se libera al exterior de la zona de reacción del electrodo positivo, moviéndose de ese modo al electrodo negativo. En este momento, polisulfuro de litio lixiviado a partir del electrodo positivo provoca una reacción secundaria con metal de litio, provocando de ese modo que se adhiera sulfuro de litio a la superficie de metal de litio y provocando por tanto la pasivación del electrodo, y se reduce la tasa de uso de azufre debido a la lixiviación de polisulfuro de litio, de modo que puede obtenerse tan sólo hasta el 70 % de la capacidad de descarga teórica y, a medida que avanza el ciclo, hay un problema ya que se acelera el deterioro de la capacidad y vida útil.

40 Para ello, en la técnica anterior se usan métodos tales como introducción de una capa protectora sobre la superficie del electrodo negativo de metal de litio, cambio de la composición del disolvente de electrolito y el uso de aditivos en el electrolito. Sin embargo, el problema de generar dendritas de litio en el electrodo negativo de metal de litio no se ha mejorado de manera eficaz y no es adecuado para uso comercial ya que provoca graves problemas en el rendimiento y la estabilidad de funcionamiento de la batería debido a problemas de compatibilidad con otros elementos que constituyen la batería.

45 Por consiguiente, con el fin de suprimir la formación de dendritas de litio en un electrodo negativo de metal de litio y, por tanto, garantizar un efecto de mejora de las características de capacidad y vida útil de una batería de litio-azufre que incluye el mismo, la presente invención proporciona un método de fabricación de un electrodo negativo de metal

de litio, que forma de manera uniforme una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo sobre metal de litio mediante un procedimiento de aplicar directamente polvo de nitruro de litio (Li_3N) a la superficie de metal de litio, que es un material activo de electrodo negativo.

5 El método de fabricación del electrodo negativo de metal de litio según la presente invención comprende las etapas de,

(a) aplicar polvo de nitruro de litio sobre al menos una superficie de una capa de metal de litio; y

10 (b) laminar el polvo aplicado para formar una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio sobre al menos una superficie de la capa de metal de litio que incluye metal de litio.

En el caso de la presente invención, usando polvo de nitruro de litio, puede formarse una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo que contiene nitruro de litio en forma de partículas sobre la superficie de metal de litio. En la técnica anterior, cuando se forma una capa protectora de nitruro de litio sobre la superficie de metal de litio, se usaba un método de aplicar una composición de recubrimiento que contiene un polímero que actúa como aglutinante o un método de unión química de hacer reaccionar un precursor de nitruro de litio y metal de litio. En el caso de incorporar un material aglutinante polimérico en la capa protectora de nitruro de litio, puede formarse de manera estable una capa protectora sobre la superficie del metal de litio, pero, cuando se hace funcionar la batería, hay un problema de deteriorar el rendimiento de la batería debido a la acción de resistencia del polímero incluido en la capa protectora. Además, en el caso de formar una capa protectora de nitruro de litio mediante un precursor de nitruro de litio, resulta excelente en cuanto al grosor y cantidad de carga, pero, dado que se requieren varias etapas, pueden degradarse la eficiencia de reacción, eficiencia económica y productividad. En comparación, en la presente invención, dado que se aplica polvo de nitruro de litio directamente a la superficie de metal de litio y se lamina para formar una unión física entre polvo de nitruro de litio y metal de litio, la capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio se forma de manera uniforme, y la fuerza de unión con metal de litio también es muy buena. La capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio así formada puede suprimir eficazmente la formación de dendritas de litio al tiempo que se mejora la estabilidad del electrodo negativo de metal de litio y puede mejorar las características de capacidad y vida útil de una batería de litio-azufre que comprende el mismo. Además, dado que nitruro de litio en forma de partículas muestra conductividad de iones de litio, se logra el efecto de mejorar las características de capacidad de la batería de litio-azufre que comprende el electrodo de metal de litio según la presente invención. Además, el método de fabricación del electrodo negativo de metal de litio según la presente invención tiene la ventaja de que el procedimiento es muy sencillo y fácil de aplicar.

35 A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención en más detalle para cada etapa.

En primer lugar, la etapa (a) es una etapa de aplicar polvo de nitruro de litio sobre al menos una superficie de una capa de metal de litio.

40 El polvo de nitruro de litio puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 0,1 a 100 μm . En la presente invención, el término " D_{50} " es un índice para definir la distribución de diámetro de partícula, y la distribución de diámetro de partícula se denomina generalmente distribución de tamaño de partícula. En la distribución de diámetro de partícula, D_{50} se define como el diámetro de partícula en el punto en el que el volumen acumulativo a partir del lado de partículas pequeñas alcanza el 50 %, es decir, la frecuencia acumulativa de la distribución de volumen alcanza el 50 %. El diámetro de partícula promedio del polvo de nitruro de litio descrito anteriormente puede tener un límite inferior de 0,1 μm o más, 1 μm o más, o 10 μm o más, y un límite superior de 1 μm o menos, 10 μm o menos, o 100 μm o menos. El diámetro de partícula promedio del polvo de nitruro de litio puede establecerse mediante una combinación del límite inferior y el límite superior. Cuando el diámetro de partícula promedio del polvo de nitruro de litio es menor que el intervalo anterior, se bloquea el paso a través del cual los iones de litio o el electrolito pasan a través de la superficie de la capa de metal de litio, dando como resultado un sobrepotencial y, por tanto, no puede obtenerse el efecto deseado. Por el contrario, cuando el diámetro de partícula promedio del polvo de nitruro de litio supera el intervalo anterior, dado que aumenta el grosor de la capa protectora de nitruro de litio y también aumenta el paso de iones de litio, puede producirse pérdida de densidad de energía o acortamiento de la vida útil de la batería.

55 La capa de metal de litio puede comprender una película delgada de metal de litio o polvo de metal de litio.

60 La etapa de aplicación puede realizarse mediante un método conocido de manera general, por ejemplo, un método de aspersión.

En una realización de la presente invención, la etapa de aplicación puede realizarse mediante un método de aspersión de polvo de nitruro de litio.

65 Posteriormente, la etapa (b) es una etapa de formar una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio sobre al menos una superficie de la capa de metal de litio mediante laminación

del polvo aplicado en la etapa (a) descrita anteriormente.

La etapa de laminación en la etapa (b) incluye una etapa de formar una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio sobre al menos una superficie de la capa de metal de litio aplicando calor, presión o una combinación de los mismos para unir o fusionar polvo de nitruro de litio en forma de partículas a la superficie de metal de litio y fijarlo de ese modo sin un aglutinante.

En la etapa de laminación de la etapa (b), puede realizarse calentamiento a de temperatura ambiente (25 °C) a 120 °C, preferiblemente de 80 a 120 °C durante de 1 a 60 minutos. Durante el calentamiento, la temperatura y el tiempo pueden variar dependiendo de las condiciones de procedimiento. Cuando la temperatura de calentamiento es menor que el intervalo anterior, no se realiza una laminación suficiente y, por tanto, es imposible formar la capa protectora de nitruro de litio deseada del lecho en polvo. Por el contrario, cuando la temperatura de calentamiento supera el intervalo anterior, puede fundirse el metal de litio.

La presurización en la etapa de laminación de la etapa (b) puede realizarse usando un laminador, una prensa de rodillos o similares. La presurización puede realizarse durante de 1 a 60 minutos a un intervalo de presión de 0,1 a 980 kN, preferiblemente de 0,1 a 100 kN. La presión y el tiempo durante la presurización pueden variar dependiendo de materiales o condiciones de procedimiento.

En la etapa de laminación de la etapa (b), cuando se aplican calor y presión simultáneamente, puede realizarse usando una prensa de rodillos calientes o similar.

Según una realización de la presente invención, cuando se aplica polvo de nitruro de litio mediante aspersion en la etapa (a), la etapa de laminación puede realizarse colocando la capa de metal de litio recubierta con el polvo de nitruro de litio entre placas de laminación y calentando o prensando usando un dispositivo de prensa de rodillos calientes. En este momento, es preferible que las placas de laminación comprendan un material químicamente inerte. Por ejemplo, las placas de laminación pueden ser una película de polímero tal como polietileno, poli(tereftalato de etileno) o polipropileno, o una placa de metal tal como cobre o aleación de cobre. Las placas de laminación se retiran después del procedimiento de laminación.

Realizando secuencialmente las etapas (a) y (b) descritas anteriormente, se forma una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio. Tras formar en primer lugar una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio, es decir, en el estado en el que ya se ha formado una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio sobre metal de litio, se realizan de nuevo las etapas (a) y (b) para formar una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio de manera secundaria. Tal como se describió anteriormente, realizando de manera repetida las etapas (a) y (b), se apilan capas protectoras de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio para formar una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio que tiene una estructura de múltiples capas. Es decir, el grosor y la estructura de laminación de la capa protectora de nitruro de litio pueden controlarse fácilmente repitiendo el procedimiento.

Tal como se describió anteriormente, el método de fabricación del electrodo negativo de metal de litio según la presente invención puede fabricar fácilmente un electrodo negativo de metal de litio que incluye una capa protectora de nitruro de litio de un lecho en polvo uniforme aplicando y laminando polvo de nitruro de litio sobre la superficie de metal de litio para fijarlo con un aglutinante. La capa protectora de nitruro de litio preparada a partir del método de fabricación de la presente invención tiene una uniformidad excelente, mejorando de ese modo la estabilidad de metal de litio, y también es eficaz para mejorar las características de capacidad al comprender el lecho en polvo en forma de partículas y, por tanto, al tener un determinado nivel de conductividad de iones de litio. Por tanto, es posible mejorar el rendimiento de la batería de litio-azufre.

Además, la presente invención proporciona un electrodo negativo de metal de litio fabricado mediante el método de fabricación anterior.

El electrodo negativo de metal de litio comprende una capa de metal de litio; y una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio formada sobre al menos una superficie de la capa de metal de litio.

La capa de metal de litio puede comprender una película delgada de metal de litio o polvo de metal de litio o ser una película delgada de metal de litio formada sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo.

El colector de corriente de electrodo negativo es para soportar la capa de material activo de electrodo negativo, y no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad sin provocar cambios químicos en la batería. Por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, paladio, carbono sinterizado; cobre o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, plata o similares; aleación de aluminio-cadmio o

similares.

El colector de corriente de electrodo negativo puede reforzar la fuerza de unión con la película delgada de metal de litio, que es un material activo de electrodo negativo, formando irregularidades finas sobre su superficie, y pueden usarse diversas formas tales como películas, hojas, láminas, mallas, redes, cuerpos porosos, espumas y materiales textiles no tejidos.

El método de formar la película delgada de metal de litio no está particularmente limitado, y puede usarse un método de formar una capa o película habitualmente usado en la técnica. Por ejemplo, puede usarse un método tal como método de compresión, método de recubrimiento o método de evaporación.

La capa protectora de nitruro de litio se forma según el método de fabricación descrito anteriormente, y puede tener un grosor en el intervalo de 0,1 a 100 μm . El grosor de la capa protectora de nitruro de litio del lecho en polvo puede tener un límite inferior de 0,1 μm o más, 1 μm o más o 10 μm o más, y un límite superior de 1 μm o menos, 10 μm o menos o 100 μm o menos. El grosor de la capa protectora de nitruro de litio puede establecerse mediante una combinación del límite inferior y el límite superior. Cuando el grosor de la capa protectora de nitruro de litio es menor que el intervalo anterior, hay una preocupación de que puede no realizarse la función prevista como capa protectora. Por el contrario, cuando el grosor supera el intervalo anterior, puede reducirse la conductividad de iones de litio, provocando de ese modo problemas en el funcionamiento de la batería.

Una conductividad de iones de litio de la capa protectora de nitruro de litio del lecho en polvo puede oscilar desde 0,0001 hasta 0,005 S/cm, preferiblemente desde 0,001 hasta 0,002 S/cm. El electrodo de metal de litio según la presente invención comprende una capa protectora que contiene partículas de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo y, por tanto, puede mostrar características de conducción de iones de litio superiores en comparación con un electrodo de metal de litio que comprende una capa protectora de nitruro de litio convencional.

Además, una resistencia de superficie en el electrolito del electrodo negativo de metal de litio sobre el que se forma la capa protectora de nitruro de litio es de 10 a 500 Ω , preferiblemente de 50 a 300 Ω , más preferiblemente de 100 a 250 Ω y no cambia durante de 1 a 240 horas, preferiblemente de 24 a 120 horas, y preferiblemente de 36 a 48 horas. Esto significa que, a diferencia de la convencional, se previene la reacción electroquímica continua de la batería sobre la superficie del metal de litio, y que la capa protectora de nitruro de litio según la invención no reacciona con el electrolito y se mantiene en un estado estable.

Además, la presente invención proporciona una batería de litio-azufre que comprende el electrodo negativo de metal de litio.

La batería de litio-azufre comprende un electrodo positivo; un electrodo negativo; y un electrolito interpuesto entre los mismos, en la que el electrodo negativo es el electrodo negativo de metal de litio según la presente invención.

El electrodo positivo puede comprender un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo aplicada sobre una o ambas superficies del colector de corriente de electrodo positivo.

El colector de corriente de electrodo positivo es para soportar el material activo de electrodo positivo y es tal como se describió en el colector de corriente de electrodo negativo.

La capa de material activo de electrodo positivo puede comprender un material activo de electrodo positivo y puede comprender además un material conductor, un aglutinante, un aditivo y similares.

El material activo de electrodo positivo comprende azufre, y específicamente puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en azufre elemental (S_8) y un compuesto de azufre. El material activo de electrodo positivo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en azufre inorgánico, Li_2S_n ($n \geq 1$), un compuesto de disulfuro, un compuesto de azufre orgánico y un polímero de carbono-azufre ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x=2,5$ a 50, $n \geq 2$). Preferiblemente, el material activo de electrodo positivo puede ser azufre inorgánico.

El azufre contenido en el material activo de electrodo positivo se usa en combinación con un material conductor tal como un material de carbono porque no tiene conductividad eléctrica por sí solo. Por consiguiente, el azufre está comprendido en forma de un material compuesto de azufre-carbono y, preferiblemente, el material activo de electrodo positivo puede ser un material compuesto de azufre-carbono.

El carbono contenido en el material compuesto de azufre-carbono es un material de carbono poroso y proporciona un entramado capaz de inmovilizar de manera uniforme y estable azufre y compensa la baja conductividad eléctrica de azufre de modo que la reacción electroquímica puede avanzar suavemente.

El material de carbono poroso puede prepararse generalmente carbonizando diversos precursores carbonosos. El material de carbono poroso puede comprender poros no uniformes en el mismo, el diámetro promedio de los poros está en el intervalo de 1 a 200 nm, y la porosidad puede oscilar desde el 10 hasta el 90 % del volumen total del

material de carbono poroso. Cuando el diámetro promedio de los poros es menor que el intervalo anterior, el tamaño de poro se encuentra únicamente a nivel molecular y la impregnación con azufre es imposible. Por el contrario, cuando el diámetro promedio de los poros supera el intervalo anterior, se debilita la resistencia mecánica del material de carbono poroso, lo cual no es preferible para la aplicación al procedimiento de fabricación del electrodo.

5 La forma del material de carbono poroso es en forma de esfera, vástago, aguja, placa, tubo o masa, y puede usarse sin limitación siempre que se use habitualmente en una batería de litio-azufre.

10 El material de carbono poroso puede tener una estructura porosa o una alta área de superficie específica, y puede ser cualquiera de los convencionalmente usados en la técnica. Por ejemplo, el material de carbono poroso puede ser, pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito; grafeno; negros de carbono tales como negro de Denka, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; nanotubos de carbono (CNT) tales como nanotubos de carbono de una única pared (SWCNT) y nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT); fibras de carbono tales como nanofibra de grafito (GNF), nanofibra de carbono (CNF) y fibra de carbono activado (ACF); y grafito tal como grafito natural, grafito artificial y grafito expandido, y carbono activado. Preferiblemente, el material de carbono poroso puede ser nanotubos de carbono.

20 El material compuesto de azufre-carbono puede contener de 60 a 90 partes en peso, preferiblemente de 65 a 85 partes en peso, más preferiblemente de 70 a 80 partes en peso de azufre, basándose en 100 partes en peso del material compuesto de azufre-carbono. Cuando el contenido de azufre es menor que el intervalo anteriormente descrito, ya que se aumenta relativamente el contenido del material de carbono poroso en el material compuesto de azufre-carbono, se aumenta el área de superficie específica y, por tanto, cuando se fabrica el electrodo positivo, se aumenta el contenido del aglutinante. Este aumento de la cantidad de uso del aglutinante aumenta eventualmente la resistencia laminar del electrodo positivo y actúa como aislante evitando que pasen los electrones, deteriorando de ese modo el rendimiento de la batería. Por el contrario, cuando el contenido de azufre supera el intervalo anteriormente descrito, el azufre, que no puede combinarse con el material de carbono poroso, se agrega entre sí o vuelve a lixiviarse a la superficie del material de carbono poroso y, por tanto, es difícil recibir electrones y no puede participar en reacciones electroquímicas, dando de ese modo como resultado una pérdida de capacidad de batería.

30 Además, el azufre en el material compuesto de azufre-carbono está ubicado en al menos una de las superficies interna y externa del material de carbono poroso anteriormente mencionado y, en este momento, puede existir en un área de menos del 100 %, preferiblemente del 1 al 95 %, más preferiblemente del 60 al 90 % de toda la superficie interna y externa del material de carbono poroso. Cuando el azufre tal como se describió anteriormente está presente sobre las superficies interna y externa del material de carbono poroso dentro del intervalo anterior, puede mostrarse el efecto máximo en cuanto a un área de transferencia de electrones y humectabilidad con un electrolito. Específicamente, dado que el azufre se impregna de manera delgada y uniforme sobre las superficies interna y externa del material de carbono poroso en el intervalo anterior, puede aumentarse el área de contacto de transferencia de electrones durante el procedimiento de carga/descarga. Cuando el azufre está ubicado en un área del 100 % de toda la superficie interna y externa del material de carbono poroso, el material de carbono se convierte completamente con azufre, de modo que tiene una mala humectabilidad con respecto al electrolito y un mal contacto con el material eléctricamente conductor incluido en el electrodo, de modo que no puede recibir electrones y, por tanto, no puede participar en la reacción electroquímica.

45 El método para preparar el material compuesto de azufre-carbono no está particularmente limitado en la presente invención, y puede usarse un método habitualmente usado en la técnica. Como ejemplo, puede usarse un método de mezclar simplemente azufre y el material de carbono poroso y después someterlos a tratamiento térmico para formar un material compuesto.

50 El material activo de electrodo positivo puede comprender además al menos un aditivo seleccionado de un elemento de metal de transición, un elemento del grupo IIIA, un elemento del grupo IVA, un compuesto de azufre de estos elementos, y una aleación de estos elementos y azufre, además de los componentes anteriormente descritos.

55 El elemento de metal transición puede comprender Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Hg y similares, y el elemento del grupo IIIA puede comprender Al, Ga, In, Tl y similares, y el elemento del grupo IVA puede comprender Ge, Sn, Pb y similares.

60 El material activo de electrodo positivo puede estar contenido en una cantidad del 40 al 95 % en peso, preferiblemente del 50 al 90 % en peso, más preferiblemente del 60 al 85 % en peso, basándose en un total del 100 % en peso de la capa de material activo de electrodo positivo que constituye el electrodo positivo. Cuando el contenido del material activo de electrodo positivo es menor que el intervalo anterior, es difícil mostrar de manera suficiente la reacción electroquímica del electrodo positivo. Por el contrario, cuando el contenido supera el intervalo anterior, el contenido del material eléctricamente conductor y el aglutinante que va a describirse a continuación es relativamente insuficiente y, por tanto, hay un problema de que aumenta la resistencia del electrodo positivo y disminuyen las propiedades físicas del electrodo positivo.

65

La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir de manera adicionalmente selectiva un material conductor que permite que los electrones se muevan suavemente dentro del electrodo positivo (específicamente, el material activo de electrodo positivo) y un aglutinante para unir correctamente el material activo de electrodo positivo al colector de corriente.

5 El material conductor es un material que actúa como trayecto, a través del cual se transfieren electrones desde el colector de corriente hasta el material activo de electrodo positivo, conectando eléctricamente el electrolito y el material activo de electrodo positivo. El material conductor puede usarse sin limitación siempre que tenga conductividad eléctrica.

10 Por ejemplo, como material conductor, puede usarse grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negros de carbono tales como Super-P, negro de Denka, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; derivados de carbono tales como nanotubos de carbono y fullerenos; fibras eléctricamente conductoras tales como fibras de carbono y fibras de metal; fluoruro de carbono; polvos de metal
15 tales como polvo de aluminio y níquel; o polímeros eléctricamente conductores tales como polianilina, politiofeno, poliacetileno y polipirrol, solos o en combinación.

El material conductor puede estar contenido en una cantidad del 0,01 al 30 % en peso basándose en un total del 100 % en peso de la capa de material activo de electrodo positivo que constituye el electrodo positivo. Cuando el contenido del material eléctricamente conductor es menor que el intervalo anterior, es difícil transferir electrones entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente, reduciendo de ese modo la tensión y capacidad. Por el contrario, cuando el contenido supera el intervalo anterior, se reduce relativamente la proporción de material activo de electrodo positivo y, por tanto, puede reducirse la energía total (cantidad de carga) de la batería. Por tanto, es preferible que se determine que el contenido del material eléctricamente conductor es un contenido apropiado dentro del intervalo anteriormente descrito.

El aglutinante mantiene el material activo de electrodo positivo en el colector de corriente de electrodo positivo, y conecta de manera orgánica los materiales activos de electrodo positivo para aumentar la fuerza de unión entre los mismos, y puede usarse cualquier aglutinante conocido en la técnica.

30 Por ejemplo, el aglutinante puede ser uno cualquiera seleccionado de aglutinantes basados en fluororresina que comprenden poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) o politetrafluoroetileno (PTFE); aglutinantes basados en caucho que comprenden caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno y caucho de estireno-isopreno; aglutinantes basados en celulosa que comprenden carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxilpropilcelulosa y celulosa regenerada; aglutinantes basados en polialcohol; aglutinantes basados en poliolefina que comprenden polietileno y polipropileno; aglutinantes basados en poliimida; aglutinantes basados en poliéster; y aglutinantes basados en silano o mezclas o copolímeros de dos o más de los mismos.

El contenido del aglutinante puede ser del 0,5 al 30 % en peso basándose en un total del 100 % en peso de la capa de material activo de electrodo positivo que constituye el electrodo positivo. Cuando el contenido del aglutinante es de menos del 0,5 % en peso, pueden degradarse las propiedades físicas del electrodo positivo y, por tanto, puede desprenderse el material activo de electrodo positivo y material conductor. Cuando el contenido supera el intervalo anterior, puede reducirse relativamente la razón del material activo de electrodo positivo y el material conductor en el electrodo positivo, de modo que puede reducirse la capacidad de la batería. Por tanto, es preferible que se determine que el contenido del aglutinante es un contenido apropiado dentro del intervalo anteriormente descrito.

En la presente invención, el método de fabricación del electrodo positivo no está particularmente limitado, y puede ser un método conocido por un experto en la técnica o diversos métodos modificados del mismo.

50 Como ejemplo, el electrodo positivo puede prepararse preparando una composición en suspensión para un electrodo positivo que comprende los componentes anteriormente descritos y después aplicándola a al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo.

La composición en suspensión para un electrodo positivo comprende el material activo de electrodo positivo, un material conductor y un aglutinante tal como se describió anteriormente, y puede comprender además un disolvente distinto del anterior.

60 Como disolvente, se usa uno que puede dispersar de manera uniforme un material activo de electrodo positivo, un material conductor y un aglutinante. Un disolvente de este tipo es un disolvente acuoso, y lo más preferido es agua y, en este caso, el agua puede ser agua destilada o agua desionizada. Sin embargo, no se limita necesariamente a lo mismo y, si es necesario, puede usarse un alcohol inferior que puede mezclarse fácilmente con agua. Los ejemplos del alcohol inferior incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol y, preferiblemente, pueden usarse en combinación con agua.

65 El disolvente puede estar contenido a un nivel que tiene una concentración que permite un fácil recubrimiento y el contenido específico varía dependiendo del método y aparato de aplicación.

La composición en suspensión para un electrodo positivo puede contener adicionalmente, si es necesario, materiales habitualmente usados con el propósito de mejorar su función en el campo técnico relevante según sea necesario. Por ejemplo, se mencionan un modificador de la viscosidad, un agente fluidizante, una carga, etc.

El método de aplicar la composición en suspensión para un electrodo positivo no está particularmente limitado en la presente invención y pueden usarse, por ejemplo, métodos tales como un método de rasqueta, un método de colada en molde, un método de recubrimiento de coma, y un método de serigrafía. Además, después de moldearse sobre un sustrato independiente, la suspensión para el electrodo positivo puede aplicarse sobre el colector de corriente de electrodo positivo mediante un método de prensado o laminación.

Tras la aplicación, puede realizarse un procedimiento de secado para retirar el disolvente. El procedimiento de secado se realiza a una temperatura y tiempo a un nivel capaz de retirar de manera suficiente el disolvente, y las condiciones pueden variar dependiendo del tipo del disolvente y, por tanto, no están particularmente limitadas en la presente invención. Los ejemplos del método de secado pueden comprender un método de secado mediante aire templado, aire caliente o aire a baja humedad, un método de secado a vacío, y un método de secado mediante irradiación con radiación de infrarrojo (lejano) o haz de electrones. La tasa de secado se ajusta habitualmente de modo que el disolvente puede retirarse lo más rápidamente posible dentro de un intervalo de velocidad que no provoca grietas en la capa de material activo de electrodo positivo debido a la concentración de esfuerzo y no deslaminada la capa de material activo de electrodo positivo a partir del colector de corriente de electrodo positivo.

Adicionalmente, la densidad del material activo de electrodo positivo en el electrodo positivo puede aumentarse presionando el colector de corriente después del secado. Se mencionan métodos, tales como una prensa de moldeo y una prensa de rodillos, como método de prensado.

La porosidad del electrodo positivo, específicamente, la capa de material activo de electrodo positivo preparada mediante la composición y el método de fabricación anteriormente descritos puede ser del 50 al 80 %, y preferiblemente del 60 al 75 %. Cuando la porosidad del electrodo positivo es de menos del 50 %, dado que el grado de llenado de la composición en suspensión para el electrodo positivo que comprende un material activo de electrodo positivo, un material eléctricamente conductor y un aglutinante se vuelve alto, hay problemas de que no puede mantenerse electrolito suficiente para mostrar la conducción iónica y/o conducción eléctrica entre materiales activos de electrodo positivo y, por tanto, pueden deteriorarse las características de salida o características de ciclo de la batería, la sobretensión y la reducción de la capacidad de descarga se vuelven graves. Por el contrario, cuando la porosidad del electrodo positivo supera el 80 % y tiene una porosidad excesivamente alta, hay un problema de que se reduce la conexión física y eléctrica con el colector de corriente y, por tanto, se reduce la adhesión y la reacción se vuelve difícil, y hay un problema de que la porosidad aumentada se llena mediante el electrolito y, por tanto, se reduce la densidad de energía de la batería. Por tanto, la porosidad del electrodo positivo se ajusta de manera apropiada dentro del intervalo anterior.

Además, la cantidad de carga de azufre en el electrodo positivo según la presente invención, es decir, la masa de azufre por unidad de área de la capa de material activo de electrodo positivo en el electrodo positivo puede ser de 0,5 a 15 mg/cm², preferiblemente de 1 a 10 mg/cm².

El electrodo negativo es tal como se describió anteriormente.

El electrolito incluye iones de litio y está destinado a provocar una reacción de oxidación o reducción electroquímica en el electrodo positivo y el electrodo negativo a través de los mismos.

El electrolito puede ser una disolución de electrolito no acuoso o un electrolito sólido que no reacciona con metal de litio, pero es preferiblemente un electrolito no acuoso, y comprende una sal de electrolito y un disolvente orgánico.

La sal electrolítica que está comprendida en la disolución de electrolito no acuoso es sal de litio. La sal de litio puede usarse sin limitación siempre que se use habitualmente en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, la sal de litio puede ser LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, LiN(SO₂F)₂, cloroborano de litio, carboxilato alifático inferior de litio, borato de tetra-fenil-litio, imida de litio, etc.

La concentración de la sal de litio puede ser de 0,2 a 2 M, específicamente de 0,4 a 2 M, más específicamente de 0,4 a 1,7 M, dependiendo de diversos factores tales como la composición exacta de la mezcla de disolvente de electrolito, la solubilidad de la sal, la conductividad de la sal disuelta, las condiciones de carga y descarga de la batería, la temperatura de funcionamiento y otros factores conocidos en el campo de las baterías de litio. Cuando la concentración de la sal de litio es de menos de 0,2 M, puede reducirse la conductividad del electrolito y, por tanto, puede deteriorarse el rendimiento del electrolito. Cuando la concentración de la sal de litio es de más de 2 M, puede aumentar la viscosidad del electrolito y, por tanto, puede reducirse la movilidad del ion de litio.

Como disolvente orgánico contenido en la disolución de electrolito no acuoso, pueden usarse sin limitación los

habitualmente usados en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio y, por ejemplo, puede usarse éter, éster, amida, carbonato lineal, carbonato cíclico, etc., solos o en combinación de dos o más. Entre los mismos, pueden estar comprendidos, de manera representativa, compuestos basados en éter.

5 El compuesto basado en éter puede comprender éteres acíclicos y éteres cíclicos.

Por ejemplo, el éter acíclico puede ser, pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metil etil éter, metil propil éter, etil propil éter, dimetoxietano, dietoxietano, etil metil éter de etilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, metil etil éter de dietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, dietil éter de trietilenglicol, metil etil éter de trietilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol, dietil éter de tetraetilenglicol, metil etil éter de tetraetilenglicol, dimetil éter de polietilenglicol, dietil éter de polietilenglicol y metil etil éter de polietilenglicol.

15 Como ejemplo, el éter cíclico puede ser, pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1,3-dioxolano, 4,5-dimetil-dioxolano, 4,5-dietil-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxolano, 4-etil-1,3-dioxolano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, 2,5-dimetoxitetrahidrofurano, 2-etoxitetrahidrofurano, 2-metil-1,3-dioxolano, 2-vinil-1,3-dioxolano, 2,2-dimetil-1,3-dioxolano, 2-metoxi-1,3-dioxolano, 2-etil-2-metil-1,3-dioxolano, tetrahidropirano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxibenceno, 1,3-dimetoxibenceno, 1,4-dimetoxibenceno y dimetil éter de isosorbida.

20 Los ejemplos del éster del disolvente orgánico pueden ser, pero no se limitan a, uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona y ϵ -caprolactona, y una mezcla de dos o más de los mismos.

25 Los ejemplos específicos del compuesto de carbonato lineal pueden ser de manera representativa, pero no se limitan a, uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo y carbonato de etilpropilo, o una mezcla de dos o más de los mismos.

30 Además, los ejemplos específicos del compuesto de carbonato cíclico pueden ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno, carbonato de viniletileno y haluros de los mismos, o una mezcla de dos o más de los mismos. Los ejemplos de tales haluros comprenden, pero no se limitan a, carbonato de fluoroetileno (FEC) y similares.

35 El electrolito puede incluir además un compuesto basado en ácido nítrico o ácido nitroso como aditivo además de la sal de electrolito y el disolvente orgánico descritos anteriormente. El compuesto basado en ácido nítrico o nitrito tiene un efecto de formar una película estable sobre un electrodo de metal de litio, que es un electrodo negativo, y mejorar la eficiencia de carga/descarga.

40 El compuesto basado en ácido nítrico o ácido nitroso no está particularmente limitado en la presente invención, pero puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos de ácido nítrico o ácido nitroso inorgánicos tales como nitrato de litio (LiNO_3), nitrato de potasio (KNO_3), nitrato de cesio (CsNO_3), nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), nitrato de amonio (NH_4NO_3), nitrito de litio (LiNO_2), nitrito de potasio (KNO_2), nitrito de cesio (CsNO_2) y nitrito de amonio (NH_4NO_2); compuestos de ácido nítrico o ácido nitroso orgánicos tales como nitrato de metilo, nitrato de dialquilimidazolio, nitrato de guanidina, nitrato de imidazolio, nitrato de piridinio, nitrito de etilo, nitrito de propilo, nitrito de butilo, nitrito de pentilo y nitrito de octilo; compuestos de nitro orgánicos tales como nitrometano, nitropropano, nitrobutano, nitrobenceno, dinitrobenceno, nitropiridina, dinitropiridina, nitrotolueno, dinitrotolueno y combinaciones de los mismos y, preferiblemente, se usa nitrato de litio.

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

50 Un separador puede estar adicionalmente comprendido entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

55 El separador puede estar realizado de un material poroso aislante o no conductor que separa o aísla el electrodo positivo y el electrodo negativo uno de otro y permite el transporte de iones de litio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. El separador puede usarse sin limitación especial siempre que se use como separador en una batería de litio-azufre convencional. El separador puede ser un elemento independiente tal como una película, o puede comprender una capa de recubrimiento añadida a los electrodos positivo y/o negativo.

60 Es preferible que el separador tenga humectabilidad excelente frente al electrolito al tiempo que tenga una baja resistencia frente a la migración de iones del electrolito.

El separador puede estar realizado de un sustrato poroso, y el sustrato poroso puede usarse siempre que sea un sustrato poroso habitualmente usado para una batería de litio-azufre, y pueden usarse películas porosas de polímero solas o laminándolas y, por ejemplo, puede usarse un material textil no tejido o una membrana porosa basada en poliolefina realizada de fibras de vidrio, fibras de poli(tereftalato de etileno), etc., que tiene un alto punto de fusión, pero no se limita a lo mismo.

El material del sustrato poroso no está particularmente limitado en la presente invención y puede usarse cualquier material siempre que sea un sustrato poroso habitualmente usado en un dispositivo electroquímico. Por ejemplo, el sustrato poroso puede comprender al menos un material seleccionado del grupo que consiste en poliolefina tal como polietileno y polipropileno, poliéster tal como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno), poliamida, poliacetil, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), poli(naftalato de etileno), politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo), poli(acrilonitrilo), celulosa, poli(p-fenilen-benzobisoxazol) y poliarilato.

El grosor del sustrato poroso no está particularmente limitado, pero puede ser de 1 a 100 μm , preferiblemente de 5 a 50 μm . Aunque el intervalo de grosor del sustrato poroso no está particularmente limitado al intervalo anteriormente mencionado, cuando el grosor es excesivamente más delgado que el límite inferior descrito anteriormente, se deterioran las propiedades mecánicas y, por tanto, puede dañarse fácilmente el separador durante el uso de la batería.

El diámetro promedio y la porosidad de los poros presentes en el sustrato poroso tampoco están particularmente limitados, pero pueden ser de 0,001 μm a 50 μm y del 10 al 95 %, respectivamente.

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

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

Además, la presente invención proporciona un módulo de batería que comprende la batería de litio-azufre descrita anteriormente como batería unitaria.

El módulo de batería puede usarse como fuente de potencia para dispositivos de tamaño medio a grande que requieren alta estabilidad frente a la temperatura, largas características de ciclo, altas características de capacidad y similares.

Los ejemplos de tales dispositivos de tamaño medio a grande pueden comprender, pero no se limitan a, una herramienta eléctrica alimentada y movida por un motor eléctrico; un coche eléctrico incluyendo un vehículo eléctrico (EV), un vehículo eléctrico híbrido (HEV), un vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV) y similares; un vehículo eléctrico de dos ruedas incluyendo una bicicleta eléctrica (E-bike) y un escúter eléctrico (E-scooter); un carro de golf eléctrico; un sistema de almacenamiento de potencia, etc.

[Modo para la invención]

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

Ejemplo y ejemplo comparativo

[Ejemplo 1]

Se pulverizó nitruro de litio (fabricado por Sigma-Aldrich Co.) para preparar polvo de nitruro de litio que tenía un diámetro de partícula promedio de 1 μm .

Tras aplicar por aspersión el polvo de nitruro de litio preparado anteriormente sobre una película delgada de metal de litio que tenía un grosor de 45 μm , se puso entre películas de poli(tereftalato de etileno), se laminó con un dispositivo de prensa de rodillos calientes a 100 °C y después se retiraron las películas de poli(tereftalato de etileno) para fabricar un electrodo negativo de metal de litio que tenía una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio con un grosor de 5 μm formado sobre la superficie de metal de litio.

[Ejemplo 2]

Se mezclaron el 87,5 % en peso de material compuesto de azufre-carbono (S:C=75:25 (razón en peso)) como material activo de electrodo positivo, el 5,0 % en peso de negro de Denka como material eléctricamente conductor, el 7,5 % en peso de caucho de estireno-butadieno/carboximetilcelulosa (SBR:CMC=70:30 (razón en peso)) como aglutinante para preparar una composición en suspensión para un electrodo positivo.

Se aplicó la composición en suspensión preparada para un electrodo positivo sobre un colector de corriente de aluminio que tenía un grosor de 20 μm , se secó a 100 °C durante 12 horas y se prensó con una prensa de rodillos (prensa de rodillos) para preparar un electrodo positivo. En este momento, la cantidad de carga del material activo de electrodo positivo era de 5,6 mAh/cm² o menos y la porosidad del electrodo positivo era del 68 %.

Se posicionaron el electrodo positivo preparado y el electrodo negativo de metal de litio preparado en el ejemplo 1 para estar enfrentados entre sí y se interpuso entre los mismos un separador de polietileno que tenía un grosor de 16 μm y una porosidad del 45 %, y se inyectaron 70 μl de electrolito para fabricar una batería de litio-azufre.

En este momento, se usó como electrolito una disolución mixta en la que se disolvió bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio 1 M (LiTFSI) y el 1 % en peso de nitrato de litio (LiNO₃) en un disolvente orgánico que consiste en 1,3-dioxolano y 1,2-dimetoxietano (DOL:DME=1:1 (razón en volumen)).

[Ejemplo comparativo 1]

Se preparó un electrodo negativo de metal de litio como una película delgada de metal de litio que tenía un grosor de 45 μm sin formar una capa protectora de nitruro de litio.

[Ejemplo comparativo 2]

Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se usó el electrodo negativo de metal de litio del ejemplo comparativo 1 en lugar del electrodo negativo de metal de litio del ejemplo 1.

[Ejemplo comparativo 3]

Se preparó una película delgada de metal de litio que tenía un grosor de 45 μm .

Se preparó una composición de recubrimiento mezclando el 90 % en peso de nitruro de litio (fabricado por Sigma-Aldrich Co.) y el 10 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) en tetrahidrofurano (THF).

Se aplicó la composición de recubrimiento sobre la película delgada de metal de litio y después se secó a vacío a 70 °C durante 2 horas para preparar un electrodo negativo de metal de litio recubierto con una capa protectora de nitruro de litio hasta un grosor de 5 μm sobre la superficie del metal de litio.

[Ejemplo comparativo 4]

Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se usó el electrodo negativo de metal de litio del ejemplo comparativo 3 en lugar del electrodo negativo de metal de litio del ejemplo 1.

Ejemplo experimental 1: evaluación de la superficie de electrodo negativo de metal de litio

Se evaluaron visualmente las superficies de los electrodos negativos de metal de litio preparados en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1. Los resultados obtenidos en este momento se muestran en la figura 1.

Haciendo referencia a la figura 1, dado que puede observarse polvo de nitruro de litio en el electrodo negativo de metal de litio (b) según el ejemplo 1 en comparación con el ejemplo comparativo 1 (a), puede observarse que el electrodo negativo de metal de litio (b) según el ejemplo 1 comprende una capa protectora de nitruro de litio que comprende polvo de nitruro de litio.

Ejemplo experimental 2: evaluación de rendimiento de batería

Para las baterías producidas en el ejemplo 2, el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo comparativo 4, se evaluó el rendimiento usando un dispositivo de medición de carga/descarga (LAND CT-2001A, fabricado por Wuhan company).

Específicamente, tras establecer la tasa de corriente de descarga a 0,5C a 25 °C, se repitió la carga/descarga durante 50 ciclos para medir características de capacidad y vida útil. Los resultados obtenidos en este momento se muestran en la tabla 1 y en las figuras 2 a 4.

ES 2 970 840 T3

Tabla 1:

	Capacidad de descarga por unidad de peso de material activo de electrodo positivo (mAh/g _{azufre} a 30)
Ejemplo 2	781
Ejemplo comparativo 2	586
Ejemplo comparativo 4	213

Tal como se muestra en las figuras 2 a 4 y la tabla 1, puede observarse que, en el caso de la batería según los ejemplos, el rendimiento global es superior al de los ejemplos comparativos.

- 5 Específicamente, haciendo referencia a la tabla 1, puede observarse que, en el caso de la batería del ejemplo 2 que usa un electrodo negativo de metal de litio que contiene una capa protectora de nitruro de litio, la diferencia en la capacidad de descarga en el ciclo 30 con respecto al ejemplo comparativo 2 que usa un electrodo negativo de metal de litio convencional sin una capa protectora de nitruro de litio fue de 195 mAh/g_{azufre} y muestra características de capacidad aproximadamente un 33 % superiores en comparación con el ejemplo comparativo 2. Además, puede
10 observarse que, cuando un aglutinante está comprendido en la capa protectora de nitruro de litio, se produce una disminución de la capacidad debido a la sobretensión.

Además, puede observarse a partir de las figuras 2 a 4 que la batería del ejemplo 2 tiene una capacidad superior a la batería del ejemplo comparativo 2 y, al mismo tiempo, tiene una retención de capacidad excelente durante el ciclo
15 de carga/descarga.

A partir de estos resultados, puede observarse que la batería de litio-azufre de la presente invención puede mejorar las características de capacidad y vida útil de una batería de litio-azufre incluyendo un electrodo de metal de litio que comprende una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio.
20

REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de un electrodo negativo de metal de litio, que comprende las etapas de
 - (a) aplicar polvo de nitruro de litio sobre al menos una superficie de una capa de metal de litio; y
 - (b) laminar el polvo aplicado para formar una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio sobre la al menos una superficie de la capa de metal de litio.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el polvo de nitruro de litio tiene un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 0,1 a 100 μm .
3. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de aplicación se realiza mediante aspersion.
4. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de laminación se realiza colocando la capa de metal de litio recubierta con polvo de nitruro de litio entre placas de laminación, aplicando calor o presión durante la laminación y retirando las placas de laminación.
5. Método según la reivindicación 4, en el que las placas de laminación son una película de polímero o una placa de metal.
6. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de laminación se realiza a una temperatura de 25 °C a 120 °C.
7. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de laminación se realiza a una fuerza de presurización de 0,1 a 980 kN.
8. Método según la reivindicación 1, en el que la capa de metal de litio es una película delgada de metal de litio, y en el que el electrodo negativo de metal de litio es adecuado para su uso en una batería de litio-azufre.
9. Electrodo negativo de metal de litio que puede obtenerse mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 1-8 y que comprende
 - una capa de metal de litio, y
 - una capa protectora de nitruro de litio en forma de un lecho en polvo de partículas de nitruro de litio fijada sin un aglutinante mediante laminación de polvo de nitruro de litio sobre al menos una superficie de la capa de metal de litio.
10. Electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 9, en el que la capa de metal de litio es una película delgada de metal de litio, y en el que el electrodo negativo de metal de litio es adecuado para su uso en una batería de litio-azufre.
11. Electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 9, en el que la capa protectora de nitruro de litio tiene un grosor de 0,1 a 100 μm .
12. Electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 9, que tiene una resistencia de superficie de 10 a 500 Ω .
13. Electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 9, en el que la capa protectora de nitruro de litio tiene una conductividad de iones de litio de 0,0001 a 0,005 S/cm.
14. Batería de litio-azufre que comprende
 - un electrodo positivo que comprende un material activo de electrodo positivo;
 - el electrodo negativo de metal de litio según la reivindicación 9; y
 - un electrolito entre el electrodo positivo y el electrodo negativo de metal de litio.
15. Batería de litio-azufre según la reivindicación 14, en la que el material activo de electrodo positivo comprende al menos uno de azufre inorgánico, Li_2S_n donde $n \geq 1$, un compuesto de disulfuro, un compuesto de azufre orgánico y un polímero de carbono-azufre $(\text{C}_2\text{S}_x)_n$ donde $x = 2,5$ a 50 y $n \geq 2$.

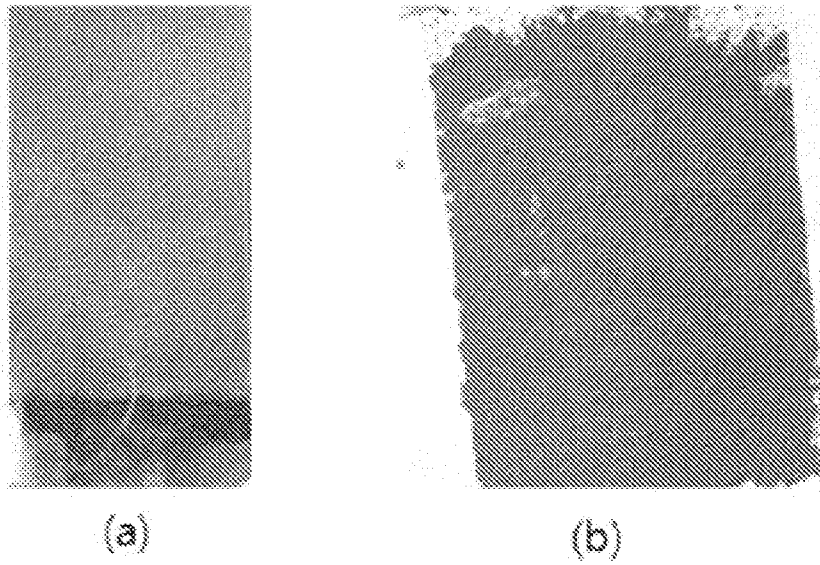


FIG. 1

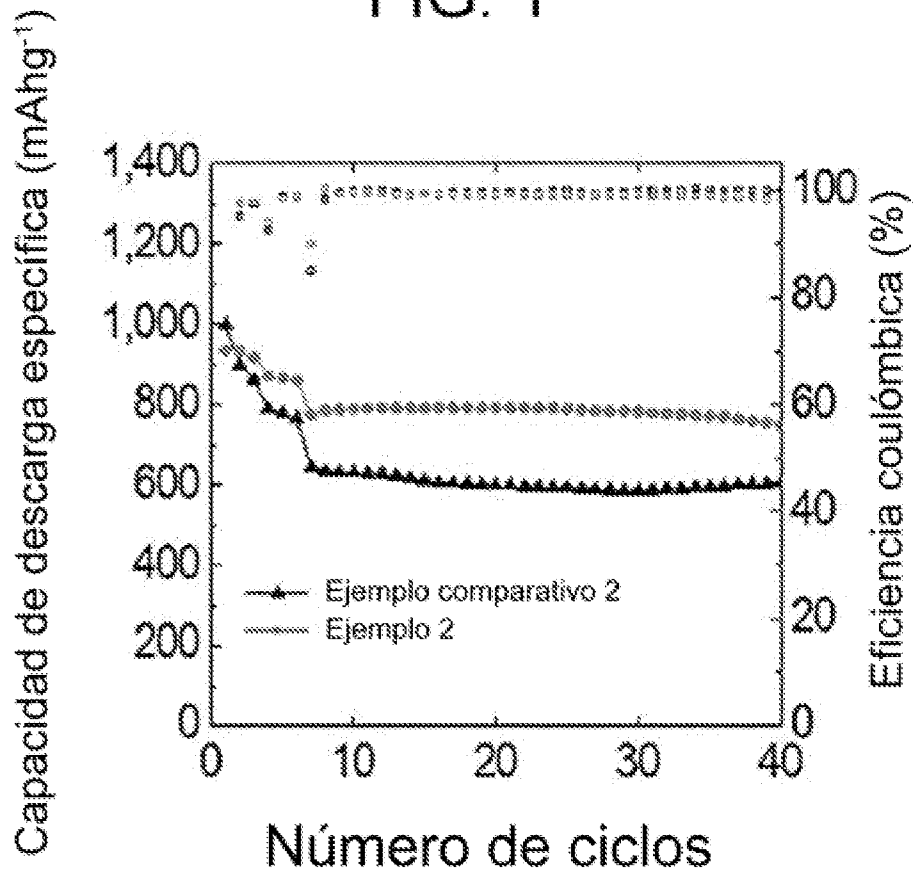


FIG. 2

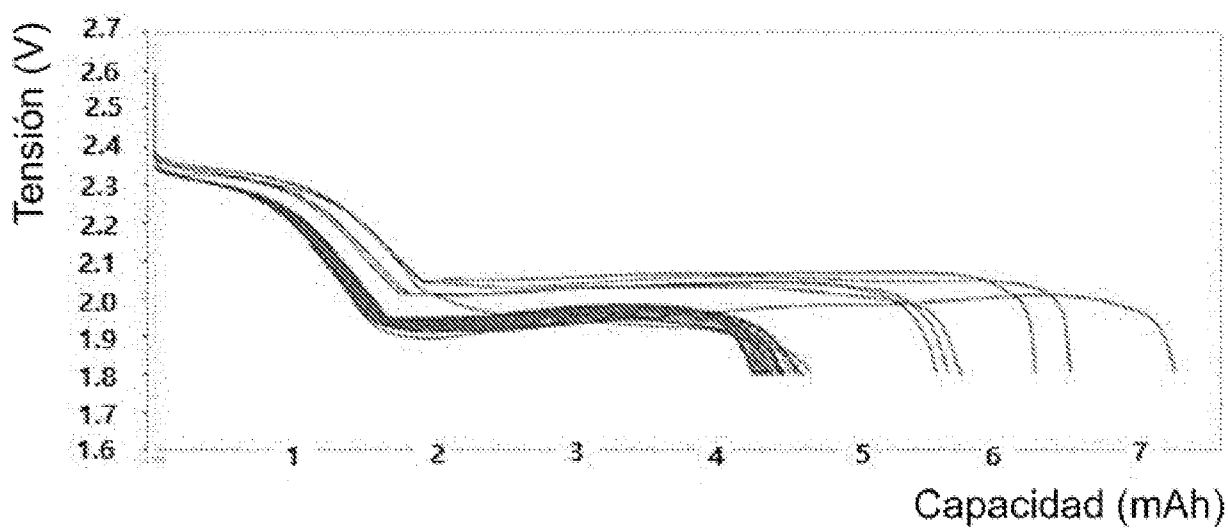


FIG. 3

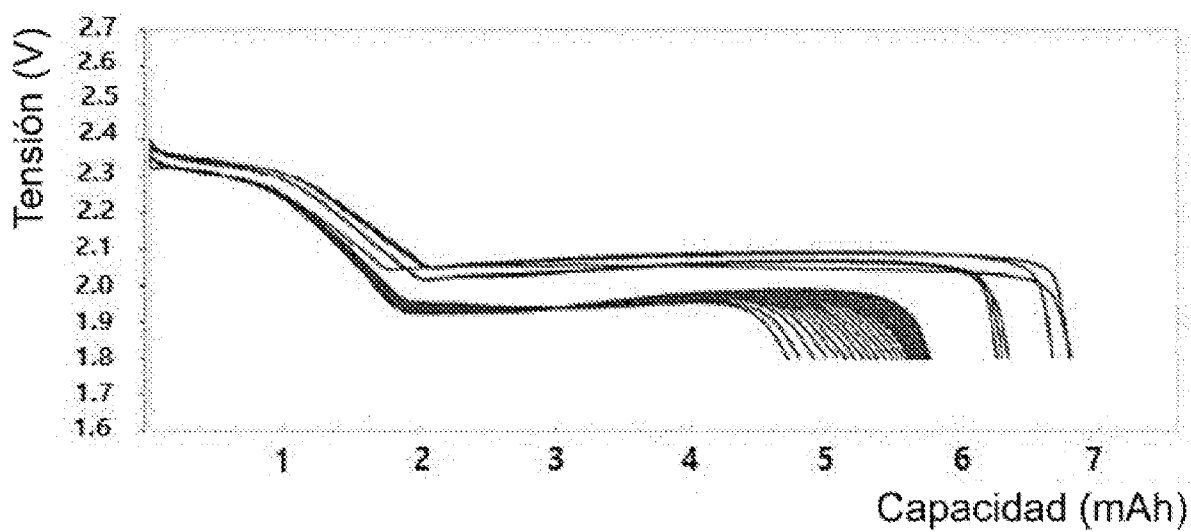


FIG. 4