

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 270**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2019** **PCT/KR2019/007657**
87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2020** **WO20013482**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2019** **E 19834831 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024** **EP 3716366**

54 Título: **Método para preparar oxihidroxinitrato de hierro, cátodo que contiene oxihidroxinitrato de hierro preparado mediante el mismo para batería secundaria de litio, y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

10.07.2018 KR 20180079814
16.07.2018 KR 20180082531

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAN, SUENGHOON y
YE, SEONGJI

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 974 270 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 preparar oxihidroxinitrato de hierro, cátodo que contiene oxihidroxinitrato de hierro preparado mediante el mismo para batería secundaria de litio, y batería secundaria de litio que comprende el mismo

Campo técnico

Esta solicitud reivindica los beneficios de las prioridades basadas en la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0079814, presentada el 10 de julio de 2018 y la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0082531, presentada el 16 de julio de 2018

La presente invención se refiere a un método para preparar oxihidroxinitrato de hierro, a un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende oxihidroxinitrato de hierro preparado a partir del mismo como aditivo de electrodo positivo, y a una batería secundaria de litio con característica de descarga mejorada que comprende el mismo.

Antecedentes de la técnica

Las baterías secundarias se han convertido en componentes electrónicos importantes para dispositivos electrónicos portátiles desde la década de 1990 como un dispositivo de almacenamiento eléctrico capaz de cargarse y descargarse continuamente, a diferencia de la batería primaria que sólo puede descargarse una vez. En particular, desde que Sony comercializó una batería secundaria de iones de litio en Japón en 1992, ha liderado la era de la información como componente clave de dispositivos electrónicos portátiles tales como teléfonos inteligentes, cámaras digitales y ordenadores portátiles.

En los últimos años, la demanda de baterías secundarias de iones de litio está creciendo rápidamente, desde fuentes eléctricas de limpiadores y herramientas eléctricas, baterías de tamaño mediano para uso en campos tales como bicicletas eléctricas y escúteres eléctricos, hasta baterías de gran capacidad para aplicaciones tales como vehículos eléctricos (EV), vehículo eléctrico híbrido (HEV), vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV) y diversos robots y sistemas de almacenamiento de energía eléctrica (ESS), al tiempo que amplía aún más el área de aplicación.

Sin embargo, la batería secundaria de litio, que tiene las mejores características entre las baterías secundarias conocidas hasta la fecha, también tiene varios problemas para usarse activamente en vehículos de transporte tales como vehículos eléctricos y PHEV, y entre los mismos, el mayor problema es el límite de capacidad.

La batería secundaria de litio consiste básicamente en materiales tales como electrodo positivo, electrolito y electrodo negativo. Entre los mismo, puesto que la capacidad de la batería se determina mediante los materiales de electrodo positivo y negativo, la batería secundaria de iones de litio se limita en capacidad debido a las limitaciones de material de los electrodos positivo y negativo. En particular, puesto que la batería secundaria usada en aplicaciones tales como vehículos eléctricos y PHEV debería durar lo máximo posible después de cargarse una vez, la capacidad de descarga de la batería secundaria es muy importante. Una de las mayores limitaciones para la venta de vehículos eléctricos es que la distancia que puede recorrerse después de cargar una vez es mucho más corta que la de los vehículos normales con motor de gasolina.

La limitación de la capacidad de una batería secundaria de litio de este tipo es difícil de resolverse completamente debido a las limitaciones de estructura y material de la batería secundaria de litio a pesar de tanto esfuerzo. Por tanto, para resolver de manera fundamental el problema de la capacidad de la batería secundaria de litio, se requiere desarrollar un nuevo concepto de batería secundaria que vaya más allá del concepto existente de batería secundaria.

La batería secundaria de litio-azufre es un nuevo sistema de batería de alta capacidad y bajo coste que más allá de los límites de capacidad determinados por la reacción de intercalación/desintercalación de los iones de litio en la estructura en capas del óxido metálico y el grafito que es el principio básico de la batería secundaria de iones de litio existente, y que puede conducir al reemplazo de los metales de transición y al ahorro de costes.

La batería secundaria de litio-azufre tiene una capacidad teórica de 1.675 mAh/g derivada de una reacción de conversión del ion de litio y azufre ($S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightarrow 8Li_2S$) en el electrodo positivo y el electrodo negativo permite que el sistema de batería tenga una capacidad muy alta usando metal de litio (capacidad teórica: 3.860 mAh/g). Además, puesto que la tensión de descarga es de aproximadamente 2,2 V, la densidad de energía teórica es de 2.600 Wh/kg basándose en la cantidad del material activo del electrodo positivo y el electrodo negativo. Estos valores son de 6 a 7 veces mayores que la densidad de energía teórica de 400 Wh/kg de la batería secundaria de litio disponible comercialmente (LiCoO₂/grafito) que usa grafito y óxidos metálicos en capas.

Después de que se halló que la batería secundaria de litio-azufre podía mejorar drásticamente el rendimiento de batería a través de la formación de nanocompuestos alrededor de 2010, la batería secundaria de litio-azufre está

atrayendo la atención como una nueva batería secundaria de litio de alta capacidad, ecológica y de bajo coste y actualmente se está estudiando intensamente en todo el mundo como sistema de batería de nueva generación.

Uno de los principales problemas de la batería de litio-azufre secundaria revelado hasta la fecha es que puesto que el azufre tiene una conductividad eléctrica de aproximadamente $5,0 \times 10^{-14}$ S/cm y, por tanto, es prácticamente no conductor, la reacción electroquímica en el electrodo no es fácil, y debido a la sobretensión muy grande, la capacidad y tensión de descarga real están muy por debajo del valor teórico. Los primeros investigadores trataron de mejorar el rendimiento mediante métodos tales como molienda mecánica por bolas de azufre y carbono o recubrimiento superficial con carbono, pero no hubo ningún efecto sustancial.

Para resolver de manera eficaz el problema de limitación de la reacción electroquímica por la conductividad eléctrica, es necesario reducir el tamaño de partícula a un tamaño de varias decenas de nanómetros o menos y realizar un tratamiento superficial con un material conductor, como en el ejemplo de LiFePO_4 (conductividad eléctrica: de 10^{-9} a 10^{-10} S/cm) que es uno de los otros materiales activos de electrodo positivo, y para este propósito, se ha informado de diversos métodos químicos (impregnación por fusión en nanoestructuras de carbono porosas de tamaño nanométrico o estructuras de óxidos metálicos) y métodos físicos (molienda por bolas de alta energía) y similares.

Otro problema principal asociado con la batería de litio-azufre secundaria es la disolución de polisulfuro de litio en el electrolito, que es el producto intermedio de azufre generado durante la descarga. A medida que avanza la descarga, el azufre (S_8) reacciona de manera continua con iones de litio y, por tanto, las fases del mismo se cambian de manera continua en $\text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_8 \rightarrow (\text{Li}_2\text{S}_6) \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ o similares, y entre las mismas, Li_2S_8 y Li_2S_4 (polisulfuro de litio), que son cadenas largas de azufre, se disuelven fácilmente en un electrolito general usado en una batería de iones de litio. Cuando se produce esta reacción, no sólo se reduce en gran medida la capacidad reversible del electrodo positivo, sino que también el polisulfuro de litio disuelto se difunde en el electrodo negativo y provoca diversas reacciones secundarias.

El polisulfuro de litio provoca una reacción de lanzadera (*shuttle reaction*) especialmente durante el proceso de carga y, como resultado, aumenta de manera continua la capacidad de carga, y se deteriora rápidamente la eficiencia de carga/descarga. Recientemente, para resolver un problema de este tipo, se han propuesto diversos métodos, que pueden dividirse ampliamente en un método de mejorar el electrolito, un método de mejorar la superficie de un electrodo negativo, un método de mejorar las propiedades de un electrodo positivo y similares.

El método de mejorar el electrolito es un método para suprimir la reacción de lanzadera tanto como sea posible usando nuevos electrolitos, tales como un electrolito líquido funcional, un electrolito polimérico, y un líquido iónico, que tiene una nueva composición y, por tanto, controlar la disolución del polisulfuro en el electrolito o controlar la tasa de dispersión al electrodo negativo a través del ajuste de la viscosidad y similares.

Se han llevado a cabo de manera activa estudios sobre el control de la reacción de lanzadera mejorando las características de la SEI formada en la superficie del electrodo negativo. Normalmente, existe un método de añadir un aditivo de electrolito tal como LiNO_3 para formar una película de óxido de Li_xNO_y o Li_xSO_y sobre la superficie de un electrodo negativo de litio, un método de formación de una capa de SEI funcional gruesa sobre la superficie de metal de litio, o similares.

Finalmente, como método de mejorar las propiedades de un electrodo positivo, existe un método de formación de una capa de recubrimiento sobre las superficies de las partículas de electrodo positivo para impedir la disolución del polisulfuro, añadir un material poroso capaz de atrapar el polisulfuro disuelto o similar. Normalmente, se han propuesto un método de recubrimiento de la superficie de una estructura de electrodo positivo que contiene una partícula de azufre con un polímero conductor, un método de recubrimiento de la superficie de una estructura de electrodo positivo con un óxido metálico a través del cual se transfieren iones de litio, un método de añadir un óxido metálico poroso, que tiene una gran área de superficie específica y un gran tamaño de poro y es capaz de absorber una gran cantidad del polisulfuro de litio, a un electrodo positivo, un método de unir un grupo funcional capaz de adsorber el polisulfuro de litio en la superficie de una estructura de carbono, un método de envolver partículas de azufre usando grafeno, óxido de grafeno o similares.

Aunque tales esfuerzos están en marcha, estos métodos no sólo son algo complicados, sino que también tienen el problema de que la cantidad de azufre que puede añadirse, que es un material activo, está limitada. Por tanto, es necesario desarrollar nuevas tecnologías para resolver estos problemas complejos y mejorar el rendimiento de la batería de litio-azufre.

Schwertman *et al.*, Journal of Solid Chemistry 1996, vol. 126, pág. 336 describe un oxihidroxinitrato de hierro(III) $\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$, en la que $0,2 < x < 0,3$, que se prepara a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ disuelto en agua o acetona. Silvan *et al.*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2005, vol. 290-291, págs. 962-965 divulga la preparación de un polímero de oxihidroxinitrato de hierro(III) a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en una mezcla de etanol/agua o etanol/ácido acético. El documento WO 2017/109014 A1 divulga un material activo positivo para una batería de litio-azufre que comprende óxido-hidróxido de hierro (III) FeOOH obtenido a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Divulgación**Problema técnico**

Como resultado de diversos estudios para resolver los problemas anteriores, los inventores de la presente invención han confirmado que puede producirse de manera selectiva oxihidroxinitrato de hierro con alta pureza mediante secado de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como materia prima de oxihidroxinitrato de hierro, mientras se controla la clase de disolvente, la temperatura de secado y la duración del procedimiento.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar oxihidroxinitrato de hierro con alta pureza a través de un procedimiento simple.

Además, para resolver el problema de lixiviación del polisulfuro de litio en el lado del electrodo positivo de la batería secundaria de litio, y para inhibir la reacción secundaria con la disolución de electrolito, los inventores de la presente invención han introducido un oxihidroxinitrato de hierro específico en el electrodo positivo de la batería secundaria de litio, y como resultado, se ha confirmado que el rendimiento de batería de la batería secundaria de litio puede mejorarse resolviendo el problema anterior, completando de ese modo la presente invención.

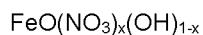
Por tanto, otro objeto de la presente invención es proporcionar un aditivo de electrodo positivo para la batería secundaria de litio capaz de resolver el problema provocado por el polisulfuro de litio.

Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar una batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo y, por tanto, que tiene una característica de vida útil mejorada de la batería.

Solución técnica

Para lograr los objetos anteriores, la presente invención proporciona un método para preparar oxihidroxinitrato de hierro que comprende las etapas de: (1) disolver $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en el disolvente mixto de un disolvente acuoso y un disolvente orgánico para preparar una disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; y (2) secar la disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula 1:

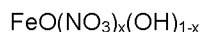
[Fórmula 1]



en la que $0,5 \leq x < 1$.

Además, la presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende oxihidroxinitrato de hierro representado por la siguiente fórmula 1:

[Fórmula 1]



en la que $0,5 \leq x < 1$.

Además, la presente invención se refiere a una batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo para la batería secundaria de litio; un electrodo negativo; un separador interpuesto entre los mismos; y un electrolito.

Efectos ventajosos

Según el método para preparar oxihidroxinitrato de hierro según la presente invención, puede prepararse oxihidroxinitrato de hierro con alta pureza mediante un procedimiento simple que comprende disolver $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en un disolvente selectivo para preparar una disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y secarla.

Además, si el oxihidroxinitrato de hierro según la presente invención se aplica al electrodo positivo de la batería secundaria de litio, es posible aumentar la reactividad del electrodo positivo de la batería secundaria de litio y suprime la reacción secundaria con la disolución de electrolito adsorbiendo el polisulfuro de litio generado durante la carga y descarga de la batería secundaria de litio.

Además, la batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo que contiene el oxihidroxinitrato de hierro es capaz de realizar una batería con alta capacidad porque no se reduce la capacidad del azufre, y aplicar de manera estable azufre con alta carga, también mejorando de ese modo la estabilidad de la batería porque se mejora la sobretensión de la batería y no existe un problema tal como el cortocircuito y la generación de calor de la batería. Además, la batería secundaria de litio tiene la ventaja de que la eficiencia de carga y descarga de la batería es alta y

se mejoran las características de vida útil.

Descripción de los dibujos

5 La figura 1 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de oxihidroxinitrato de hierro ($\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$) (en la que $0,5 \leq x < 1$) según el ejemplo 1 de la presente invención.

La figura 2 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de las partículas ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeOOH}$) preparadas según el ejemplo comparativo 3 de la presente invención.

10 La figura 3 muestra los resultados de difracción de rayos X (XRD) de oxihidroxinitrato de hierro ($\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$) preparado en el ejemplo 1 de la presente invención y las partículas ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeOOH}$) preparadas en el ejemplo comparativo 3.

15 La figura 4 muestra el cambio en la cromaticidad de la reacción de adsorción de polisulfuro de litio según el oxihidroxinitrato de hierro ($\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$) preparado en el ejemplo 1 de la presente invención y las partículas ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeOOH}$) preparadas en el ejemplo comparativo 3 como resultado de medición de la absorbancia UV.

20 La figura 5 muestra los resultados de la medición de las capacidades de descarga de las baterías secundarias de litio que contienen los materiales según los ejemplos de la presente invención y los ejemplos comparativos como aditivo para un electrodo positivo.

25 La figura 6 muestra los resultados de la medición de las características de vida útil de las baterías secundarias de litio que contienen los materiales según los ejemplos de la presente invención y los ejemplos comparativos como aditivo para un electrodo positivo.

Las figuras 7 y 8 muestran los resultados de la medición de las capacidades de descarga iniciales de las baterías secundarias de litio que contienen el electrodo positivo según los ejemplos de la presente invención y los ejemplos comparativos de la presente invención.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle con referencia a los dibujos adjuntos de modo que los expertos en la técnica pueden llevar a cabo fácilmente la presente invención. Sin embargo, la presente invención puede implementarse en diversas formas diferentes, y no se limita a las mismas.

40 Los términos y expresiones usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a los términos habituales o de diccionario, y deben interpretarse en un sentido y concepto consistentes 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.

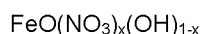
45 El término "material compuesto" tal como se usa en el presente documento se refiere a un material en el que dos o más materiales se combinan para expresar una función más eficaz mientras que forma física y químicamente fases diferentes entre sí.

50 La batería secundaria de litio se fabrica usando un material capaz de intercalar/desintercalar iones de litio como electrodo negativo y electrodo positivo, y cargar una disolución de electrolito orgánico o una disolución de electrolito polimérico entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y significa un dispositivo electroquímico que genera energía eléctrica por la reacción de oxidación/reducción cuando se intercalan y desintercalan iones de litio en los electrodos positivo y negativo. Según una realización de la presente invención, la batería secundaria de litio puede ser una batería de litio-azufre que comprende "azufre" como material activo de electrodo del electrodo positivo.

Método para preparar oxihidroxinitrato de hierro

55 El método para preparar oxihidroxinitrato de hierro según la presente invención comprende las etapas de: (1) disolver $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en el disolvente mixto de un disolvente acuoso y un disolvente orgánico para preparar una disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disolución; y (2) secar la disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula 1:

60 [Fórmula 1]



en la que $0,5 \leq x < 1$.

65 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ es un precursor del oxihidroxinitrato de hierro, que puede disolverse en un disolvente mixto para

preparar una disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. En este caso, el disolvente mixto puede ser una mezcla de un disolvente acuoso y un disolvente orgánico.

5 El disolvente acuoso puede ser agua, preferiblemente agua bidestilada (DW) o agua desionizada (DIW) tridestilada. El disolvente orgánico puede ser uno seleccionado del grupo que consisten metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, y combinaciones de los mismos, preferiblemente etanol.

10 El disolvente acuoso y el disolvente orgánico pueden mezclarse en una razón en peso de 30:70 a 70:30, específicamente, una razón en peso de 40:60 a 60:40, preferiblemente una razón en peso de 50:50.

Si la razón del disolvente acuoso supera el intervalo anterior, no puede producirse el oxihidroxinitrato de hierro representado mediante la fórmula 1 anterior. Por tanto, el disolvente acuoso y el disolvente orgánico deben mezclarse de manera apropiada en el intervalo anterior.

15 La concentración de la disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disolución puede ser de 0,5 a 2,5 M, preferiblemente de 1,5 a 2,0 M.

20 Si la concentración es menor de 0,5 M, la velocidad de evaporación de la disolución se vuelve más lenta y el cristal del oxihidroxinitrato de hierro preparado se vuelve más grande o puede reducirse el rendimiento de preparación. Si la concentración supera 2,5 M, el oxihidroxinitrato de hierro preparado puede aglomerarse y, por tanto, las propiedades físicas del oxihidroxinitrato de hierro pueden no ser adecuadas para la aplicación como aditivo de electrodo positivo para la batería de litio-azufre.

25 La presente invención comprende una etapa para preparar oxihidroxinitrato de hierro representado por la fórmula 1 secando la disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ preparada en la etapa (1). El "secado" se realiza en condiciones de una temperatura igual a o mayor de una temperatura predeterminada, y puede incluir un significado tal como "tratamiento térmico".

30 El secado puede llevarse a cabo a de 70 a 90 °C, preferiblemente a de 75 a 85 °C. Además, el secado puede llevarse a cabo durante de 18 a 36 horas, preferiblemente de 20 a 30 horas, en el intervalo de temperatura descrito anteriormente. Si la temperatura es menor que la temperatura mencionada anteriormente o el tiempo de secado es corto, la humedad del $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, que es un reactante, puede permanecer de manera excesiva, y entonces la humedad puede someterse a un procedimiento de secado y evaporarse de manera no uniforme, o puede quedar residuos de reacción, de modo que no puede sintetizarse el oxihidroxinitrato de hierro representado por la fórmula 1 según la presente invención.

35 Además, si la temperatura supera el intervalo mencionado anteriormente o el tiempo de secado es largo, después de evaporarse completamente la humedad del reactante $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, puede progresar parcialmente la reacción de oxidación mediante el secado. En este caso, la reacción de oxidación irregular puede producirse a través del procedimiento de secado, y puede aumentarse el tamaño de las partículas generadas y puede expresarse la forma aglomerada, de modo que no puede sintetizarse el oxihidroxinitrato de hierro que tiene las propiedades físicas deseadas en la presente invención.

45 Por ejemplo, cuando se prepara el oxihidroxinitrato de hierro según la presente invención, si se usa el disolvente acuoso que supera el intervalo anterior y el secado se lleva a cabo a una temperatura que supera el intervalo anterior (por ejemplo, de 140 a 160 °C), puede producirse Fe_xO_3 (en la que $1,7 < x < 2,0$) en lugar del oxihidroxinitrato de hierro representado por la fórmula 1 anterior. Además, si se usa el disolvente orgánico que supera el intervalo anterior y el secado se lleva a cabo a una temperatura que supera el intervalo anterior (por ejemplo, de 140 a 160 °C), puede producirse parcialmente Fe_2O_3 en lugar del oxihidroxinitrato de hierro representado por la fórmula 1 anterior. Por tanto, la temperatura de secado se ajusta de manera apropiada en el intervalo de temperatura de secado anterior.

50 La etapa de pretratamiento para el secado puede llevarse a cabo usando un horno de convección en un entorno donde se introduce aire suficiente.

55 El $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ genera la sustancia representada por la fórmula 1 anterior a través de la etapa de secado.

60 En la fórmula 1 anterior, x puede variar dependiendo del tiempo y la temperatura de secado, y es $0,5 \leq x < 1$, y preferiblemente puede ser $0,7 \leq x < 1$. Cuanto menor sea el valor de x en la fórmula 1 anterior, menor será la estabilidad del oxihidroxinitrato de hierro producido. Además, a medida que aumenta la temperatura en la etapa de secado, los grupos funcionales hidroxilo (OH) contenidos en el oxihidroxinitrato de hierro se descomponen térmicamente y se convierten en agua (H_2O), de modo que puede colapsarse la estructura del oxihidroxinitrato de hierro. Además, cuando se aplica la batería secundaria de litio, no es preferible porque el agua (H_2O) se electroliza durante la carga/descarga de la batería y, por tanto, puede generarse gas hidrógeno ($\text{H}_2(\text{g})$).

65 El diámetro de partícula del oxihidroxinitrato de hierro así preparado puede ser de 50 a 200 nm, preferiblemente de

100 a 150 nm. Como el diámetro de partícula disminuye dentro de este intervalo, es adecuado como material de electrodo positivo para la batería secundaria de litio. Si el diámetro de partícula supera el intervalo anterior, el diámetro de partícula puede ser demasiado grande para ser adecuado como aditivo para el electrodo positivo de la batería secundaria de litio. Por otro lado, el oxihidroxinitrato de hierro preparado mediante la reacción puede ser cristalino.

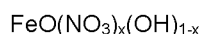
Si el oxihidroxinitrato de hierro producido mediante el método de preparación tal como se describió anteriormente se aplica a la batería secundaria de litio, el rendimiento de la batería secundaria de litio puede mejorarse porque puede adsorberse el polisulfuro de litio lixiviado durante la carga y descarga de la batería secundaria de litio.

Electrodo positivo para batería secundaria de litio

La presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que se mejora en el problema del deterioro continuo de la reactividad del electrodo, el problema de la reducción de la capacidad de descarga y similares debido a la disolución y el fenómeno de lanzadera del polisulfuro de litio complementando las desventajas del electrodo positivo convencional para la batería secundaria de litio.

Específicamente, la presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende un material activo, un material eléctricamente conductor y un aglutinante, en la que el electrodo positivo contiene un oxihidroxinitrato de hierro representado por la siguiente fórmula 1 (en la que la batería secundaria de litio puede ser una batería de litio-azufre que contiene azufre en el electrodo positivo como material activo de electrodo).

[Fórmula 1]



en la que $0,5 \leq x < 1$.

En particular, el oxihidroxinitrato de hierro está contenido en el electrodo positivo para la batería secundaria de litio en la presente invención para adsorber el polisulfuro de litio, siendo capaz de ese modo de reducir el problema de que el polisulfuro de litio se transfiera al electrodo negativo y, por tanto, reduce la vida útil de la batería secundaria de litio, y de inhibir la disminución de la reactividad debido al polisulfuro de litio, aumentando de ese modo la capacidad de descarga de la batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo y mejorando la vida útil de la batería.

El electrodo positivo para la batería secundaria de litio puede comprender un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo formada sobre al menos un lado del colector de corriente, y la capa de material activo de electrodo puede comprender un material sólido de base que contiene un material activo, un material eléctricamente conductor y un aglutinante. Como colector de corriente, es preferible usar aluminio, níquel o similares que tengan una excelente conductividad.

En una realización, el oxihidroxinitrato de hierro representado por la fórmula 1 anterior puede estar contenido en una cantidad de 0,1 a 15 partes en peso, específicamente, de 1 a 15 partes en peso, preferiblemente de 5 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso del material sólido de base que contiene el material activo, el material eléctricamente conductor y el aglutinante. Si el contenido es menor que el valor del límite inferior del intervalo numérico mencionado anteriormente, el efecto de adsorción para el polisulfuro puede ser insignificante. Si el contenido supera el valor del límite superior, se reduce la capacidad del electrodo, lo que no es preferible. Como oxihidroxinitrato de hierro, puede usarse el oxihidroxinitrato de hierro preparado mediante la presente invención.

El material activo en el material sólido de base que constituye el electrodo positivo de la presente invención puede comprender azufre elemental (S_8), un compuesto a base de azufre, o una mezcla de los mismos, y el compuesto a base de azufre puede ser específicamente Li_2S_n ($n \geq 1$), un compuesto de azufre orgánico o un polímero de carbono azufre ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$; $x = \text{de } 2,5 \text{ a } 50$, $n \geq 2$).

El electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la presente invención puede comprender preferiblemente un material activo de material compuesto de azufre-carbono, y el azufre solo no es eléctricamente conductor y, por tanto, puede usarse en combinación con un material eléctricamente conductor. La adición del oxihidroxinitrato de hierro según la presente invención no afecta al mantenimiento de esta estructura de material compuesto de azufre-carbono.

En una realización, el material compuesto de azufre-carbono puede contener de 60 a 80 partes en peso de azufre, preferiblemente de 70 a 75 partes en peso de azufre, basado en 100 partes en peso del material compuesto de azufre-carbono. Si el contenido de azufre es de menos de 60 partes en peso, aumenta relativamente el contenido del material de carbono del material compuesto de azufre-carbono, y el área de superficie específica aumenta con el aumento del contenido de carbono y, por tanto, cuando se prepara la suspensión, debe aumentarse la cantidad de adición del aglutinante. El aumento en la cantidad de adición del aglutinante puede aumentar eventualmente la

resistencia de lámina del electrodo y, por tanto, puede actuar como aislante para impedir el paso de electrones, deteriorando de ese modo el rendimiento de la batería. Si el contenido de azufre supera 80 partes en peso, el azufre o los compuestos de azufre que no están asociados con el material de carbono se aglomeran entre sí o se vuelven a lixiviar en la superficie del material de carbono y, por tanto, puede resultar difícil recibir electrones, dificultando de ese modo participar directamente en las reacciones en los electrodos. Por tanto, el contenido de azufre se ajusta de manera apropiada dentro del intervalo anterior.

El carbono del material compuesto de azufre-carbono según la presente invención puede tener una estructura porosa o una alta área de superficie específica, y puede ser cualquiera de los usados convencionalmente 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) tal como nanotubo de carbono de pared única (SWCNT) y nanotubo 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 carbono activado, y su forma puede usarse sin restricción siempre que se use habitualmente en la batería secundaria de litio en forma de esfera, varilla, aguja, chapa, tubo o a granel.

El material activo puede usarse preferiblemente en una cantidad de 50 a 95 partes en peso, más preferiblemente aproximadamente 70 partes en peso, basado en 100 partes en peso del material sólido de base. Si el material activo está comprendido en una cantidad menor que el intervalo anterior, es difícil que la reacción del electrodo se ejerza suficientemente. Incluso si el material activo está comprendido en una cantidad mayor que el intervalo anterior, el contenido de otros materiales eléctricamente conductores y aglutinantes es relativamente insuficiente y es difícil que presente una reacción en los electrodos suficiente. Por tanto, es preferible determinar un contenido apropiado dentro del intervalo anterior.

Entre los materiales sólidos de base que constituyen el electrodo positivo de la presente invención, el material eléctricamente conductor es un material que conecta eléctricamente un electrolito con un material activo de electrodo positivo y sirve como trayecto a través del cual los electrones se mueven desde el colector de corriente hasta el azufre, y no está particularmente limitado siempre que tenga porosidad y conductividad sin provocar cambios químicos en la batería. Por ejemplo, materiales a base de grafito tales como KS6; negros de carbono tales como Super P, negro de carbono, 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 fullereno; fibras eléctricamente conductoras tales como fibra de carbono y fibra de metal; fluoruro de carbono; polvos de metales tales como polvo de aluminio y níquel; o polímeros eléctricamente conductores tales como polianilina, politiofeno, poliacetileno y polipirrol se usan solos o en combinación.

El material eléctricamente conductor puede usarse preferiblemente en una cantidad de 1 a 10 partes en peso, preferiblemente aproximadamente 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de materiales sólidos de base. Si el contenido del material eléctricamente conductor contenido en el electrodo es menor que el intervalo anterior, se aumenta la porción no reaccionada del azufre en el electrodo y se reduce eventualmente la capacidad. Si el contenido supera el intervalo anterior, se ven afectadas de manera adversa la característica de descarga de alta eficiencia y la duración de la vida útil por ciclo de carga/descarga. Por tanto, es deseable determinar el contenido apropiado dentro del intervalo mencionado anteriormente.

El aglutinante como material sólido de base es un material que está comprendido para hacer que una composición de suspensión del material sólido de base que forma un electrodo positivo se adhiera bien al colector de corriente, que es una sustancia que se disuelve bien en un disolvente y que puede constituir una red eléctricamente conductora entre un material activo de electrodo positivo y un material eléctricamente conductor. A menos que se especifique lo contrario, pueden usarse todos los aglutinantes conocidos en la técnica, y pueden usarse preferiblemente poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(óxido de etileno), polivinilpirrolidona, poli(óxido de etileno) alquilado, poli(óxido de etileno) reticulado, polivinil éter, poli(metacrilato de metilo), poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), polihexafluoropropileno, copolímero (nombre de producto: Kynar) de poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilato de etilo), poli(cloruro de vinilo), politetrafluoroetileno, poliacrilonitrilo, polivinilpiridina, poliestireno, carboximetilcelulosa, aglutinante a base de siloxano tal como polidimetilsiloxano, aglutinante a base de caucho que comprende caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno y caucho de estireno-isopreno, aglutinante a base de etilenglicol tal como diacrilato de polietilenglicol y derivados de los mismos, combinaciones de los mismos, y copolímeros de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

El aglutinante puede usarse en una cantidad de 1 a 10 partes en peso, preferiblemente aproximadamente 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la composición de base contenida en el electrodo. Si el contenido de la resina de aglutinante es menor que el intervalo anterior, se degradan las propiedades físicas del electrodo positivo y, por tanto, pueden depositarse el material activo de electrodo positivo y el material eléctricamente conductor. Si el contenido de la resina de aglutinante supera el intervalo anterior, puede disminuirse relativamente la razón del material activo y el material eléctricamente conductor en el electrodo positivo, reduciendo de ese modo la capacidad de batería. Por tanto, es preferible que el contenido de la resina de aglutinante se determine a partir del contenido apropiado dentro del intervalo mencionado anteriormente.

Tal como se describió anteriormente, el electrodo positivo que comprende el oxihidroxinitrato de hierro y materiales sólidos de base puede prepararse mediante métodos convencionales. Por ejemplo, en un material activo de electrodo positivo, se mezclaron un disolvente, y si era necesario, un aglutinante, un material eléctricamente conductor y un dispersante y se agitaron para preparar una suspensión. Luego, la suspensión preparada puede aplicarse (recubrirse) sobre un colector de corriente de un material metálico, comprimirse, y luego secarse para producir un electrodo positivo.

Por ejemplo, en la preparación de la suspensión de electrodo positivo, en primer lugar, después de dispersarse el oxihidroxinitrato de hierro en un disolvente, se mezcla la disolución obtenida con un material activo, un material eléctricamente conductor y un aglutinante para obtener una composición de suspensión para formar un electrodo positivo. Después de eso, esta composición de suspensión se recubre sobre un colector de corriente y se seca para completar un electrodo positivo. En este momento, si es necesario, el electrodo puede fabricarse mediante moldeo por compresión sobre el colector de corriente para mejorar la densidad del electrodo. No existen limitaciones en el método de recubrimiento de la suspensión. Por ejemplo, es posible usar un método de recubrimiento tal como recubrimiento por rasqueta, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por huecogrado, recubrimiento con boquilla ranurada, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento de coma, recubrimiento con barra, recubrimiento con rodillo inverso, recubrimiento de pantalla, recubrimiento con tapa y similares.

En este momento, un disolvente capaz de no sólo dispersar de manera uniforme un material activo de electrodo positivo, un aglutinante y un material eléctricamente conductor, sino también de dispersar fácilmente el oxihidroxinitrato de hierro puede usarse como disolvente. Como disolvente de este tipo, el agua es el más preferible como disolvente acuoso, y el agua puede ser agua bidestilada (DW) o agua desionizada (DIW) tridestilada, pero no se limita necesariamente a las mismas, y si es necesario, puede usarse un alcohol inferior que puede mezclarse fácilmente con agua. Los ejemplos del alcohol inferior comprenden metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol, y pueden usarse preferiblemente en mezcla con agua.

Batería secundaria de litio

La presente invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre los mismos y un electrolito. En este momento, el electrodo negativo, el separador y el electrolito pueden fabricarse de materiales convencionales que pueden usarse en una batería secundaria de litio.

Específicamente, el electrodo negativo puede comprender un material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible un ion de litio (Li^+), un material capaz de reaccionar con un ion de litio para formar de manera reversible un compuesto que contiene litio, metal de litio o una aleación de litio como material activo.

El material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible un ion de litio (Li^+) puede ser, por ejemplo, carbono cristalino, carbono amorfo, o mezclas de los mismos. Además, el material capaz de reaccionar con un ion de litio (Li^+) para formar de manera reversible el compuesto que contiene litio puede ser, por ejemplo, óxido de estaño, nitrato de titanio o silicio. Además, la aleación de litio puede ser, por ejemplo, una aleación de litio y el metal seleccionado del grupo que consiste en Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al y Sn.

Además, el electrodo negativo puede comprender además opcionalmente un aglutinante junto con un material activo de electrodo negativo. El aglutinante actúa para hacer que los materiales activos de electrodo negativo se conviertan en una pasta y creen una adhesión mutua entre los materiales activos, adhesión entre los materiales activos y el colector de corriente y un efecto de amortiguamiento para la expansión y la contracción de los materiales activos, etc. Específicamente, el aglutinante es el mismo que el descrito anteriormente.

Además, el electrodo negativo puede comprender además un colector de corriente para soportar una capa activa de electrodo negativo que comprende un material activo de electrodo negativo y un aglutinante. El colector de corriente puede seleccionarse del grupo que consiste en cobre, aluminio, acero inoxidable, titanio, plata, paladio, níquel, aleaciones de los mismos, y combinaciones de los. El acero inoxidable puede tratarse superficialmente con carbono, níquel, titanio o plata, y puede usarse una aleación de aluminio-cadmio como aleación. Además, puede usarse carbono sinterizado, un polímero no conductor tratado superficialmente con un material eléctricamente conductor o un polímero conductor. Además, el electrodo negativo puede ser una película delgada de metal de litio.

Como separador, se usa un material capaz de separar o aislar el electrodo positivo y el electrodo negativo entre sí mientras que permite que se transporte el ion de litio entre los mismos. El separador puede usarse como separador sin ninguna limitación particular siempre que se use como separador en la batería secundaria de litio. Particularmente, es deseable usar un separador que tenga excelente humectabilidad al electrolito mientras que tiene baja resistencia a la migración de iones del electrolito.

Más preferiblemente, como material para el separador, puede usarse un material poroso, no conductor o aislante y, por ejemplo, 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.

Específicamente, una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa fabricada de un polímero a base de poliolefina tal como homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno y copolímero de etileno/metacrilato, etc. puede usarse solo o en un laminado del mismo, o puede usarse un material textil no tejido poroso convencional, por ejemplo, un material textil no tejido fabricado de fibra de vidrio, fibra de poli(tereftalato de etileno) o similares con alto punto de fusión, pero no se limita a los mismos.

El electrolito es un electrolito no acuoso que contiene una sal de litio y está compuesto por una sal de litio y una disolución de electrolito, y como disolución de electrolito, se usan disolvente orgánico no acuoso, electrolito sólido orgánico y electrolito sólido inorgánico.

La sal de litio es una sustancia que puede disolverse fácilmente en un disolvente orgánico no acuoso y, por ejemplo, puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiB(Ph)₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiSO₃CH₃, LiSO₃CF₃, LiSCN, LiC(CF₃SO₂)₃, LiN(CF₃SO₂)₂, cloroborano de litio, carboxilato alifático inferior de litio e imida de litio.

La concentración de la sal de litio puede ser de 0,2 a 2 M, preferiblemente de 0,6 a 2 M, más preferiblemente de 0,7 a 1,7 M dependiendo de diversos factores tales como la composición exacta de la mezcla de electrolito, la solubilidad de la sal, la conductividad de la sal disuelta, las condiciones de carga y descarga de la batería, la temperatura de funcionamiento y otros factores conocido en el campo de las baterías de litio. Si la concentración de la sal de litio es menor que el intervalo anterior, puede reducirse la conductividad del electrolito y, por tanto, puede deteriorarse el rendimiento del electrolito. Si la concentración de la sal de litio supera el intervalo anterior, puede aumentar la viscosidad del electrolito y, por tanto, puede reducirse la movilidad del ion de litio (Li⁺). Por consiguiente, es preferible seleccionar una concentración apropiada de la sal de litio dentro del intervalo anterior.

El disolvente orgánico no acuoso es una sustancia capaz de disolver bien una sal de litio y, preferiblemente, disolventes orgánicos apróticos tales como 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 1,2-dibutoxietano, dioxolano (DOL), 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de etilpropilo, carbonato de dipropilo, carbonato de butiletilo, propanoato de etilo (EP), tolueno, xileno, dimetil éter (DME), dietil éter, monometil éter de trietilenglicol (TEGME), diglima, tetraglima, triamida hexametilfosfórica, gamma-butirolactona (GBL), acetonitrilo, propionitrilo, carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), N-metilpirrolidona, 3-metil-2-oxazolidona, éster del ácido acético, éster del ácido butírico y éster del ácido propiónico, dimetilformamida, sulfolano (SL), metilsulfolano, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, sulfato de dimetilo, diacetato de etilenglicol, sulfito de dimetilo o sulfito de etilenglicol pueden usarse solos o en forma de disolvente mixto de dos o más disolventes de los mismos.

Como electrolito sólido orgánico, preferiblemente, pueden usarse derivados de polietileno, derivados de poli(óxido de etileno), derivados de poli(óxido de propileno), polímeros de éster de fosfato, polialginato, lisina, sulfuro de poliéster, poli(alcohol vinílico), poli(fluoruro de vinilideno), y polímeros que comprenden grupos de disociación iónicos y similares.

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

La forma de la batería secundaria de litio tal como se describió anterior no está particularmente limitada y puede ser, por ejemplo, un tipo enrollado en espiral, un tipo apilable, un tipo apilable-plegable (incluyendo un tipo apilable-plegable en Z), o un tipo laminable-apilable, y preferiblemente un tipo apilable-plegable.

Se fabrica un conjunto de electrodos en el que el electrodo positivo tal como se describió anteriormente, el separador y el electrodo negativo se laminan sucesivamente y luego se coloca en una carcasa de batería. Después de eso, se fabrica una batería secundaria de litio inyectando una disolución de electrolito en la parte superior de la carcasa y sellándola con una placa de cierre y una junta.

La batería secundaria de litio puede clasificarse en una forma cilíndrica, una forma cuadrada, una forma de botón, una forma de bolsa, y similares dependiendo de la forma, y puede dividirse en un tipo a granel y un tipo de película delgada dependiendo del tamaño. La estructura y el método de fabricación de estas baterías se conocen bien en la técnica y, por tanto, se omitirá una descripción detallada de las mismas.

La batería secundaria de litio según la presente invención constituida tal como se describió anteriormente comprende el oxihidroxinitrato de hierro para adsorber el polisulfuro de litio generado durante la carga y descarga de la batería secundaria de litio, aumentando de ese modo la reactividad del electrodo positivo de la batería secundaria de litio, y aumentando la capacidad de descarga y la vida útil de la batería secundaria de litio.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los ejemplos y similares. Sin embargo, el alcance y contenido de la presente invención no puede interpretarse como una restricción o limitación de la invención por los ejemplos y similares. Además, resultará evidente basándose en las divulgaciones de la presente invención, que comprende los siguientes ejemplos que la presente invención, en la que no se muestran específicamente resultados experimentales, puede llevarse a cabo fácilmente por los expertos en la técnica y que tales modificaciones y variaciones se pretende que estén dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1: Preparación de oxihidroxinitrato de hierro

Se disolvieron 75 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich Company) en el disolvente mixto de 50 g de DIW (agua desionizada) y 50 g de etanol para preparar una disolución 1,8 M. Se colocó la disolución preparada en un baño de vidrio y se secó suficientemente en un horno de convección a 80 °C durante 24 horas para obtener un oxihidroxinitrato de hierro que tenía la fórmula $\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$ (en la que $0,5 \leq x < 1$).

Ejemplo comparativo 1: Preparación de oxihidroxinitrato de hierro

Se preparó un oxihidroxinitrato de hierro de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 100 g de etanol en lugar del disolvente mixto para preparar una disolución de oxihidroxinitrato de hierro.

Ejemplo comparativo 2: Preparación de oxihidroxinitrato de hierro

Se preparó un oxihidroxinitrato de hierro de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 100 g de agua desionizada (DIW) en lugar del disolvente mixto para preparar una disolución de oxihidroxinitrato de hierro.

Ejemplo comparativo 3: Preparación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + $\alpha\text{-FeOOH}$

Se realizó el ejemplo comparativo 3 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la temperatura de secado a 155 °C.

Ejemplo experimental 1: Análisis mediante microscopio electrónico de barrido (SEM)

Se realizó un análisis mediante SEM (S-4800 FE-SEM de Hitachi Company) para el oxihidroxinitrato de hierro ($\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$) preparado en el ejemplo 1 y las partículas ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + $\alpha\text{-FeOOH}$) preparadas en el ejemplo comparativo 3 anterior. La figura 1 muestra los resultados del análisis mediante SEM del oxihidroxinitrato de hierro preparado en el ejemplo 1 ((a) en la figura 1 es un aumento de 5k, y (b) en la figura 1 es un aumento de 100k), y la figura 2 es un gráfico que muestra los resultados de análisis mediante SEM de las partículas preparadas en el ejemplo comparativo 3. Como resultado del análisis mediante SEM a un aumento de 100 k, se identificaron las partículas que tenían un diámetro de partícula de 50 a 200 nm tal como se muestra en las figuras 1 y 2, respectivamente.

Ejemplo experimental 2: Análisis mediante difracción de rayos X (XRD)

Se realizó un análisis mediante XRD (D4 Endeavor de Bruker Company) en los materiales preparados, respectivamente, en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 3. La figura 3 muestra los resultados de análisis mediante difracción de rayos X del oxihidroxinitrato de hierro preparado en el ejemplo 1 y las partículas preparadas en el ejemplo comparativo 3 usando una línea de $\text{CuK}\alpha$. Haciendo referencia a la figura 3, los picos efectivos de XRD de los planos (310) y (520) fueron $2\theta = 35,2 \pm 0,2^\circ$ y $61,3 \pm 0,2^\circ$, respectivamente, confirmando que se preparó el oxihidroxinitrato de hierro con una fase pura según la presente invención.

El pico significativo o efectivo en la difracción de rayos X (XRD) se refiere a un pico que se detecta repetidamente en sustancialmente el mismo patrón sin verse afectado significativamente por las condiciones del análisis o los analistas en los datos de XRD y, dicho de otro modo, se refiere a un pico que tiene una altura, fuerza, intensidad o similares de al menos 1,5 veces, preferiblemente al menos 2 veces, y más preferiblemente al menos 2,5 veces el nivel de fondo.

Ejemplo experimental 3: Evaluación de la capacidad de adsorción de polisulfuro de litio del oxihidroxinitrato de hierro

Se confirmaron las capacidades de adsorción de polisulfuro de litio de los materiales preparados, respectivamente, en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 3 a través de análisis de absorbancia ultravioleta (UV, espectrofotómetro UV-visible Agilent 8453 de Agilent Company), y los resultados se muestran en la figura 4.

Tal como se muestra en la figura 4, se confirmó en el intervalo de longitud de onda de 300 a 950 nm que los materiales preparados, respectivamente, en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 3 de la presente invención absorbieron el polisulfuro de litio para reducir la intensidad de la absorbancia ultravioleta y, por tanto, se halló que el oxihidroxinitrato de hierro según la presente invención adsorbe bien el polisulfuro de litio.

Ejemplo experimental 4: Evaluación de capacidad de descarga de una batería secundaria de litio

Para someter a prueba las capacidades de descarga de las baterías secundarias de litio (con precisión, las baterías de litio-azufre) según el tipo del material de electrodo positivo, se midieron las capacidades de descarga después de construir los electrodos positivos y los electrodos negativos para las baterías secundarias de litio tal como se muestra en la tabla 1 a continuación.

Se construyó el electrodo positivo del ejemplo experimental 1 para comprender los materiales compuestos de azufre-carbono y el oxihidroxinitrato de hierro del ejemplo 1, se construyó el electrodo positivo del ejemplo experimental comparativo 1 para comprender los materiales compuestos de azufre-carbono, y se construyó el electrodo positivo del ejemplo experimental comparativo 2 para comprender los materiales compuestos de azufre-carbono y el oxihidroxinitrato de hierro preparado en el ejemplo comparativo 1. Se construyó el electrodo positivo del ejemplo experimental comparativo 3 para comprender los materiales compuestos de azufre-carbono y el oxihidroxinitrato de hierro preparado en el ejemplo comparativo 2, y se construyó el electrodo positivo del ejemplo experimental comparativo 4 para comprender los materiales compuestos de azufre-carbono y las partículas preparadas en el ejemplo comparativo 3. La razón de azufre/carbono del material compuesto de azufre-carbono usado como material de electrodo positivo activo en la tabla 1 era de 70:30, la corriente de medición era de 0,1 C, el intervalo de tensión era de 1,8 a 2,5 V, y los resultados se muestran en la figura 5.

Tabla 1:

	Batería de litio-azufre	
	Electrodo negativo	Electrodo positivo
Ejemplo experimental 1	Litio metálico	material compuesto de azufre-carbono + material eléctricamente conductor (negro de Denka) + aglutinante (caucho de estireno-butadieno (SBR)/carboximetilcelulosa (CMC) 7:3) + oxihidroxinitrato de hierro del ejemplo 1 (10 partes en peso) (90:5:5:10, razón en peso)
Ejemplo experimental comparativo 1	Litio metálico	material compuesto de azufre-carbono + material eléctricamente conductor (negro de Denka) + aglutinante (SBR/CMC 7:3) (90:5:5, razón en peso)
Ejemplo experimental comparativo 2	Litio metálico	material compuesto de azufre-carbono + material eléctricamente conductor (negro de Denka) + aglutinante (SBR/CMC 7:3) + oxihidroxinitrato de hierro del ejemplo comparativo 1 (10 partes en peso) (90:5:5:10, razón en peso)
Ejemplo experimental comparativo 3	Litio metálico	material compuesto de azufre-carbono + material eléctricamente conductor (negro de Denka) + aglutinante (SBR/CMC 7:3) + oxihidroxinitrato de hierro del ejemplo comparativo 2 (10 partes en peso) (90:5:5:10, razón en peso)
Ejemplo experimental comparativo 4	Litio metálico	material compuesto de azufre-carbono + material eléctricamente conductor (negro de Denka) + aglutinante (SBR/CMC 7:3) + material del ejemplo comparativo 3 (10 partes en peso) (90:5:5:10, razón en peso)

Tal como se muestra en la figura 5, en el caso del ejemplo experimental 1, se confirmó que la capacidad de descarga y el efecto de mejora de la sobretensión se mejoraron en comparación con los ejemplos experimentales comparativos 1 a 4 y, por tanto, se halló que el oxihidroxinitrato de hierro según la presente invención mejora la sobretensión del electrodo positivo de la batería de litio-azufre y es eficaz en aumentar la capacidad de descarga de la batería. En el caso del ejemplo experimental comparativo 2, como resultado de la preparación del oxihidroxinitrato de hierro usando sólo etanol en lugar del disolvente mixto, se confirmó que se produjo el fenómeno de sobretensión de la batería y era difícil aplicarlo a la batería de litio-azufre. En el caso del ejemplo experimental comparativo 3, como resultado de la preparación del oxihidroxinitrato de hierro usando sólo DIW (agua desionizada) en lugar del disolvente mixto, se confirmó que se redujo notablemente la capacidad de descarga de la batería y, por tanto, se halló que el efecto de mejora del rendimiento de la batería de litio-azufre incluyendo esto es insuficiente y el efecto sobre el aumento de la densidad de energía es bajo.

Ejemplo experimental 5: Evaluación de característica de vida útil de una batería secundaria de litio

Después de construir los electrodos positivos y los electrodos negativos para las baterías secundarias de litio (exactamente, baterías de litio-azufre) tal como se muestra en la tabla 1 anterior, se midieron las características de

vida útil según el ciclo de las baterías, y los resultados se muestran en la figura 6. Se llevó a cabo la medición repitiendo una descarga de 0,1 C/carga de 0,1 C de 3 ciclos, descarga de 0,2 C/carga de 0,2 C de 3 ciclos, y luego descarga de 0,5 C/carga de 0,3 C en el intervalo de tensión de 1,8 a 2,5V.

En el caso de la batería según el ejemplo experimental 1, se confirmó que la mayor capacidad de descarga en comparación con el ejemplo experimental comparativo 1 y el ejemplo experimental comparativo 4 se obtuvo incluso cuando se aumentó la tasa C. Como resultado, se halló que en el caso de la batería secundaria de litio que contiene oxihidroxinitrato de hierro según la presente invención en el electrodo positivo, las características de vida útil que dependían de los ciclos eran excelentes.

Ejemplo 2: Fabricación de una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo al que se le añadió oxihidroxinitrato de hierro (1)

En primer lugar, basándose en el peso total (100 partes en peso) del material sólido de base (el material activo, el material eléctricamente conductor y el aglutinante) al que se le añadió el oxihidroxinitrato de hierro, se añadieron 10 partes en peso del oxihidroxinitrato de hierro preparado en el ejemplo 1 y se disolvieron en agua como disolvente. Después de eso, se añadieron 100 partes en peso del material sólido de base en relación con la disolución obtenida, es decir, 90 partes en peso de material compuesto de azufre-carbono (S/C 70:30 partes en peso) como material activo, 5 partes en peso de negro de Denka como material eléctricamente conductor, y 5 partes en peso de caucho de estireno-butadieno/carboximetilcelulosa (SBR/CMC 7:3) como aglutinante y se mezclaron para preparar una composición de suspensión para un electrodo positivo.

Posteriormente, la composición de suspensión preparada anteriormente se recubrió sobre un colector de corriente (lámina de Al), se secó a 50 °C durante 12 horas, y se comprimió con una máquina de prensado con rodillo para producir un electrodo positivo. En este momento, se ajustó la cantidad de carga a 3,5 mAh/cm², y se ajustó la porosidad del electrodo al 65 %.

Después de eso, se fabricó una batería secundaria de litio (celda de tipo botón) que comprende el electrodo positivo preparado tal como se describió anteriormente, un electrodo negativo, un separador y una disolución de electrolito de la siguiente manera. Específicamente, se fabricó el electrodo positivo mediante troquelado para dar un electrodo circular de 14-fi, se fabricó el separador de polietileno (PE) mediante troquelado para dar un separador de 19 fi y se fabricó el electrodo negativo mediante troquelado de metal de litio de 150 um para dar 16 fi.

Ejemplo 3: Fabricación de una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo al que se le añadió oxihidroxinitrato de hierro (2)

Se fabricó una batería secundaria de litio (celda de tipo botón) de la misma manera que en el ejemplo 2 anterior, excepto porque la razón de azufre con respecto a carbono (S/C) del material compuesto de azufre-carbono se cambia a 75:25, y la cantidad de entrada de oxihidroxinitrato de hierro se cambia a 1 parte en peso en relación con el material sólido de base.

Ejemplo 4: Fabricación de una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo al que se le añadió oxihidroxinitrato de hierro (3)

Se fabricó una batería secundaria de litio (celda de tipo botón) de la misma manera que en el ejemplo 2 anterior, excepto porque la razón de azufre con respecto a carbono (S/C) del material compuesto de azufre-carbono se cambia a 75:25, y la cantidad de entrada de oxihidroxinitrato de hierro se cambia a 3 partes en peso en relación con el material sólido de base.

Ejemplo 5: Fabricación de una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo al que se le añadió oxihidroxinitrato de hierro (4)

Se fabricó una batería secundaria de litio (celda de tipo botón) de la misma manera que en el ejemplo 2 anterior, excepto porque la razón de azufre con respecto a carbono (S/C) del material compuesto de azufre-carbono se cambia a 75:25, y la cantidad de entrada de oxihidroxinitrato de hierro se cambia a 5 partes en peso en relación con el material sólido de base.

Ejemplo comparativo 4: Fabricación de una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo al que no se le añadió oxihidroxinitrato de hierro (1)

A agua como disolvente, se añadieron 100 partes en peso del material sólido de base, es decir, 90 partes en peso del material compuesto de azufre-carbono (S/C 70:30 partes en peso) como material activo, 5 partes en peso de negro de Denka como material eléctricamente conductor, y 5 partes en peso de caucho de estireno-butadieno/carboximetilcelulosa (SBR/CMC 7:3) como aglutinante y se mezclaron para preparar una composición de suspensión para un electrodo positivo.

Posteriormente, la composición de suspensión preparada anteriormente se recubrió sobre un colector de corriente (lámina de Al), se secó a 50 °C durante 12 horas para producir un electrodo positivo. En este momento, se ajustó la cantidad de carga a 3,5 mAh/cm², y se ajustó la porosidad del electrodo al 60 %.

Después de eso, se fabricó una batería secundaria de litio (celda de tipo botón) que comprende el electrodo positivo preparado tal como se describió anteriormente, un electrodo negativo, un separador y una disolución de electrolito de la siguiente manera. Específicamente, se fabricó el electrodo positivo mediante troquelado para dar un electrodo circular de 14-fi, se fabricó el separador de polietileno (PE) mediante troquelado para dar un separador de 19 fi y se fabricó el electrodo negativo mediante troquelado de metal de litio de 150 um para dar 16 fi.

Ejemplo comparativo 5: Fabricación de una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo al que no se le añadió oxihidroxinitrato de hierro (2)

Se fabricó una batería secundaria de litio (celda de tipo botón) de la misma manera que en el ejemplo comparativo 4 anterior, excepto porque la razón de azufre con respecto a carbono (S/C) del material compuesto de azufre-carbono se cambia a 75:25.

Ejemplo experimental 6: Prueba de comparación de capacidad de descarga de batería secundaria de litio

Para someter a prueba la capacidad de descarga de la batería secundaria de litio dependiendo del tipo del material de electrodo positivo, se midieron las capacidades de descarga después de construir los electrodos positivos y los electrodos negativos para baterías secundarias de litio tal como se muestra en la tabla 2 a continuación. En este momento, se ajustó la corriente de medición a 0,1 C, se ajustó el intervalo de tensión a de 1,8 a 2,5 V, y los resultados se muestran en las figuras 5 y 6.

Tabla 2:

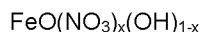
	Batería secundaria de litio	
	Electrodo negativo	Electrodo positivo
Ejemplo comparativo 4	Litio metálico	material compuesto de azufre-carbono (S/C 70:30) + material eléctricamente conductor + aglutinante (90:5:5, razón en peso)
Ejemplo comparativo 5	Litio metálico	material compuesto de azufre-carbono (S/C 75:25) + material eléctricamente conductor + aglutinante (90:5:5, razón en peso)
Ejemplo 2	Litio metálico	material compuesto de azufre-carbono (S/C 70:30) + material eléctricamente conductor + aglutinante + oxihidroxinitrato de hierro del ejemplo 1 (10 partes en peso) (90:5:5:10, razón en peso)
Ejemplo 3	Litio metálico	material compuesto de azufre-carbono (S/C 75:25) + material eléctricamente conductor + aglutinante + oxihidroxinitrato de hierro del ejemplo 1 (1 parte en peso) (90:5:5: 1 razón en peso)
Ejemplo 4	Litio metálico	material compuesto de azufre-carbono (S/C 75:25) + material eléctricamente conductor + aglutinante + oxihidroxinitrato de hierro del ejemplo 1 (3 partes en peso) (90:5:5:3, razón en peso)
Ejemplo 5	Litio metálico	material compuesto de azufre-carbono (S/C 75:25) + material eléctricamente conductor + aglutinante + oxihidroxinitrato de hierro del ejemplo 1 (5 partes en peso) (90:5:5:5, razón en peso)

Tal como se muestra en la figura 7, se confirmó que en el caso de la batería según el ejemplo 2 que contenía oxihidroxinitrato de hierro, se mejoró la sobretensión de la batería y se aumentó adicionalmente la capacidad de descarga en comparación con el ejemplo comparativo 4. Especialmente, tal como se muestra en la figura 8. en el caso del ejemplo comparativo 5 usando el material compuesto de azufre-carbono que tenía un contenido de azufre de 75 partes en peso, la descarga inicial no se realizó de manera apropiada debido a un aumento en el contenido de azufre, un aislante y, por tanto, se redujo la capacidad de descarga de la batería debido a la aparición de una gran sobretensión. Sin embargo, en el caso de contener oxihidroxinitrato de hierro según la presente invención, se confirmó que la capacidad de descarga se aumentó incluso aunque se usó el material compuesto de azufre-carbono que tenía un contenido de azufre de 75 partes en peso. En particular, se halló que en el caso del ejemplo 5, que contiene 5 partes en peso de oxihidroxinitrato de hierro, puede aumentarse la densidad de energía de la batería secundaria de litio. Por tanto, se halló que el oxihidroxinitrato de hierro según la presente invención es eficaz en aumentar la capacidad de descarga inicial de la batería secundaria de litio.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende un oxihidroxinitrato de hierro representado por la siguiente fórmula 1:

[Fórmula 1]



en la que $0,5 \leq x < 1$.

2. Electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el contenido del oxihidroxinitrato de hierro es de 0,1 a 15 partes en peso en relación con 100 partes en peso del material sólido de base contenido en el electrodo positivo para la batería secundaria de litio.

3. Electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que las partículas de oxihidroxinitrato de hierro tienen un diámetro de partícula de 50 a 200 nm.

4. Electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el oxihidroxinitrato de hierro es cristalino.

5. Electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el oxihidroxinitrato de hierro muestra los picos de XRD de los planos (310) y (520) a $2\theta = 35,2 \pm 0,2^\circ$ y $61,3 \pm 0,2^\circ$, respectivamente, en el que los picos de XRD se obtienen usando la línea de $\text{CuK}\alpha$.

6. Electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el electrodo positivo para la batería secundaria de litio comprende un material activo, un material eléctricamente conductor y un aglutinante, y el material activo es un material compuesto de azufre-carbono.

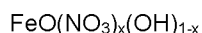
7. Electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 6, en el que el material compuesto de azufre-carbono tiene un contenido de azufre de 60 a 80 partes en peso basado en 100 partes en peso del material compuesto de azufre-carbono.

8. Método para preparar un oxihidroxinitrato de hierro que comprende las etapas de:

(1) disolver $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en el disolvente mixto de un disolvente acuoso y un disolvente orgánico para preparar una disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; y

(2) secar la disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula 1:

[Fórmula 1]



en la que $0,5 \leq x < 1$.

9. Método para preparar el oxihidroxinitrato de hierro según la reivindicación 8, en el que la concentración de la disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en la etapa (1) es de 0,5 a 2,5 M.

10. Método para preparar el oxihidroxinitrato de hierro según la reivindicación 8, en el que el secado en la etapa (2) se lleva a cabo a una temperatura de 70 a 90 °C durante de 18 a 36 horas.

11. Método para preparar el oxihidroxinitrato de hierro según la reivindicación 8, en el que el disolvente acuoso y el disolvente orgánico se mezclan en una razón en peso de 30:70 a 70:30.

12. Método para preparar el oxihidroxinitrato de hierro según la reivindicación 8, en el que el tamaño de partícula del oxihidroxinitrato de hierro es de 50 a 200 nm.

13. Batería secundaria de litio que comprende: el electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1; un electrodo negativo; un separador interpuesto entre los mismos; y un electrolito.

14. Batería secundaria de litio según la reivindicación 13, en la que la batería secundaria de litio contiene azufre en el electrodo positivo.

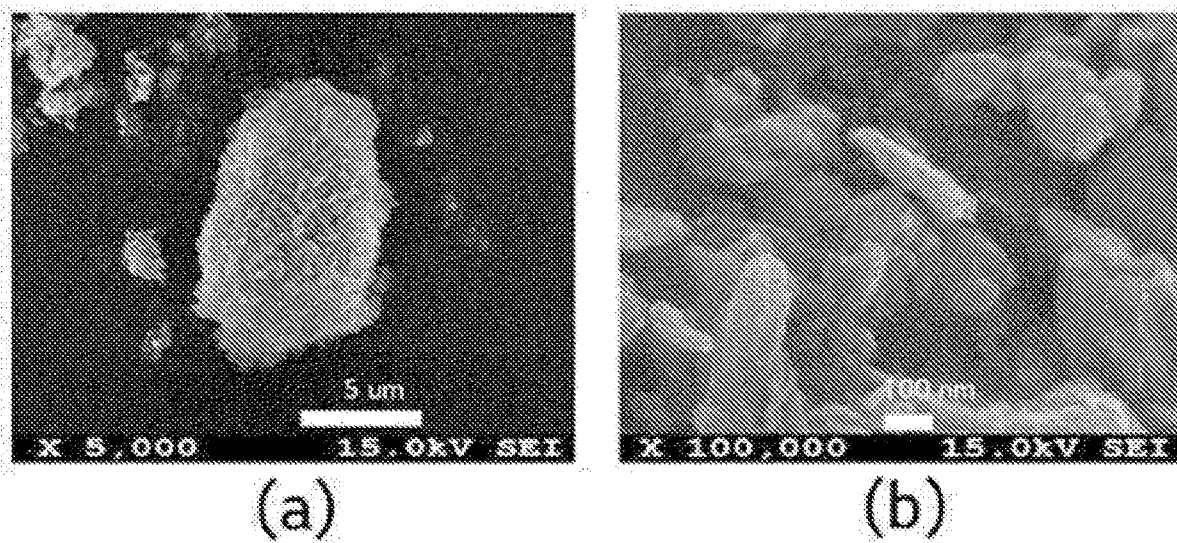


FIG. 1

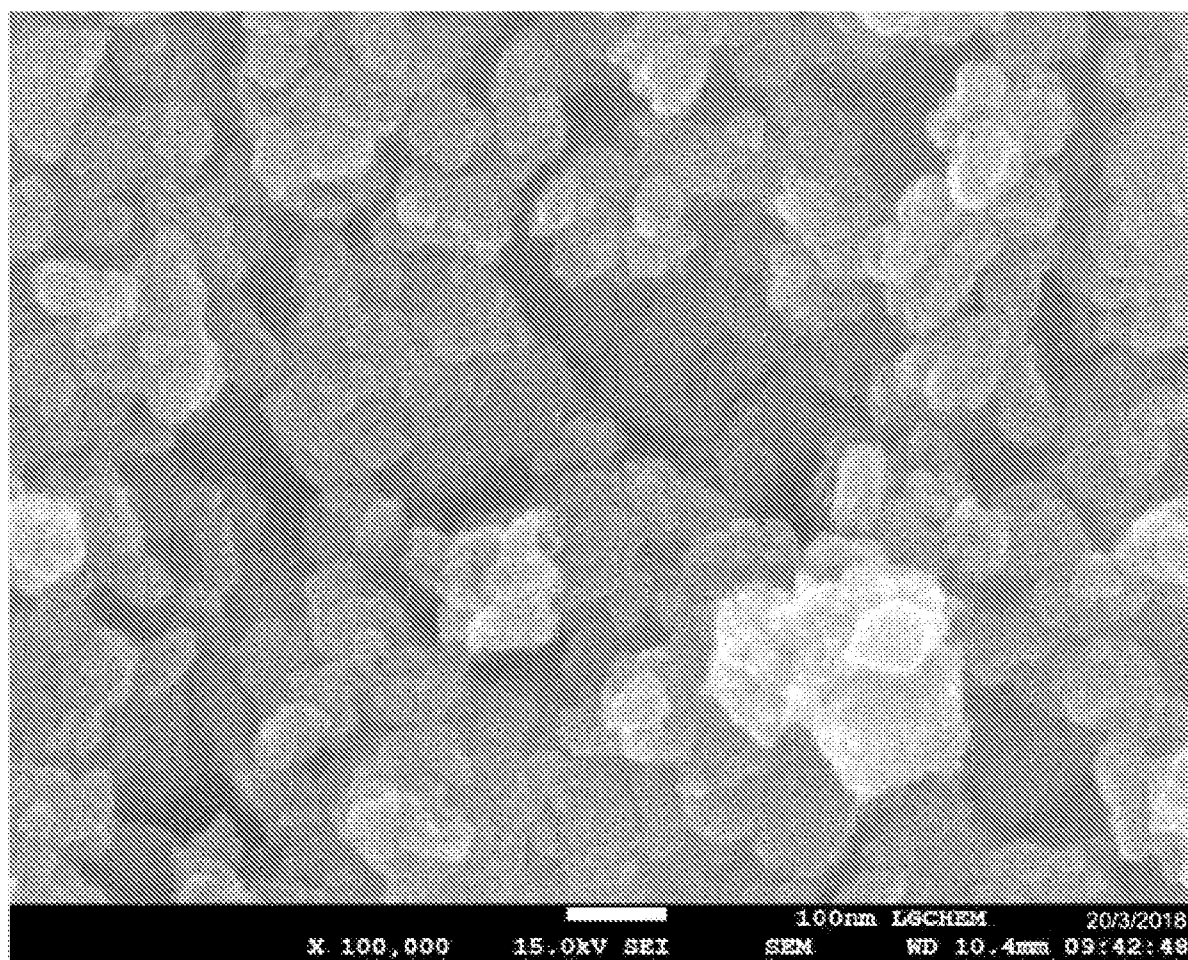


FIG. 2

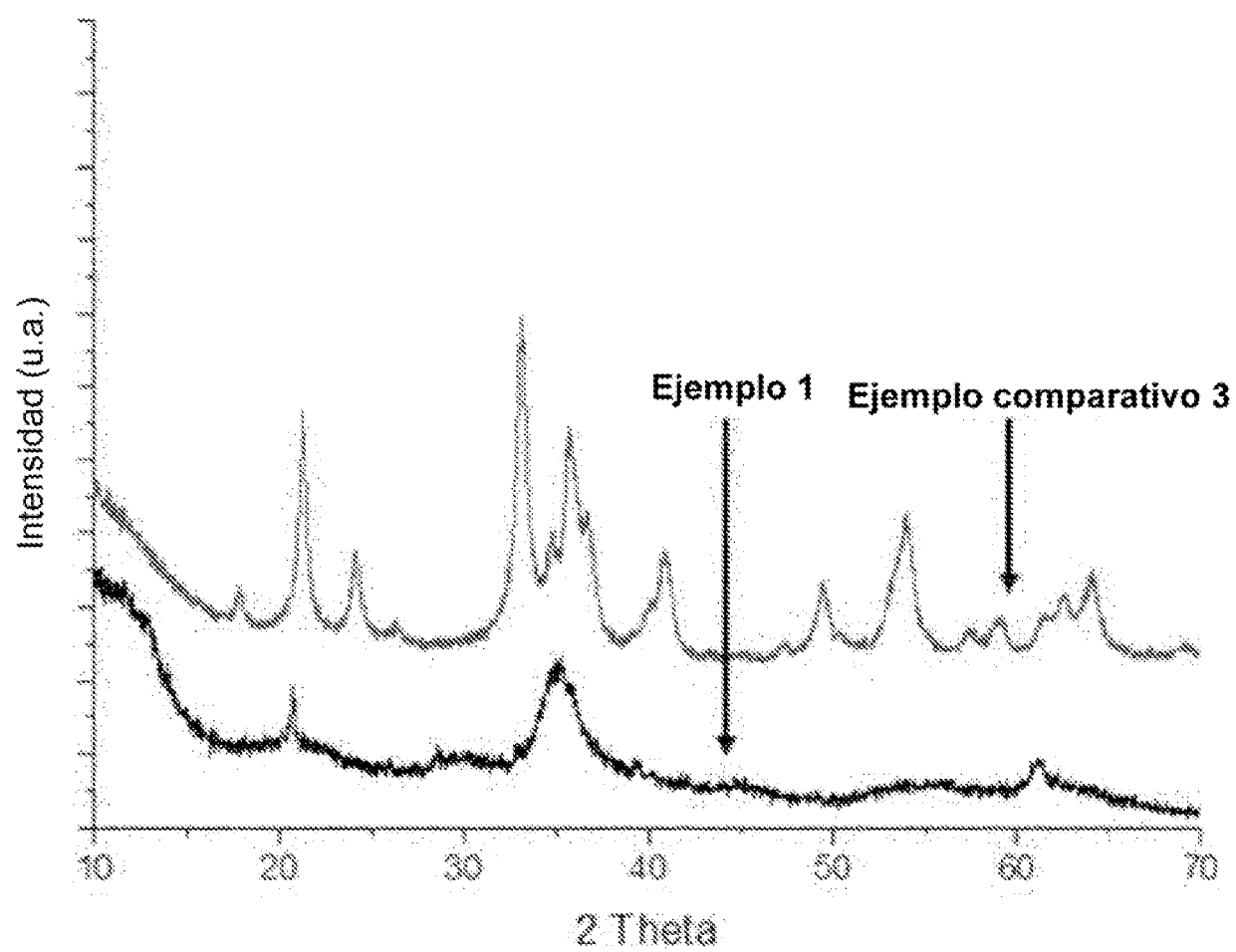


FIG. 3

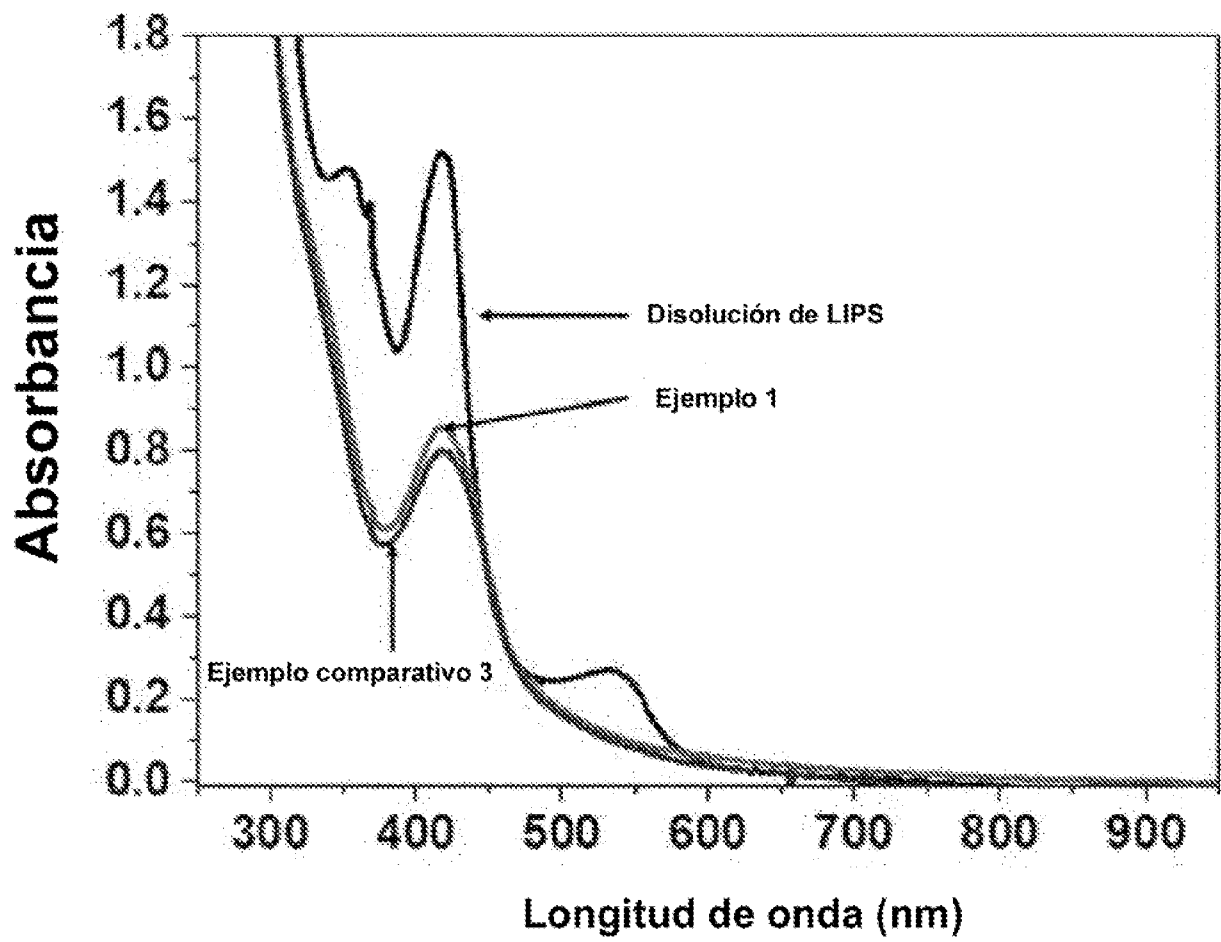


FIG. 4

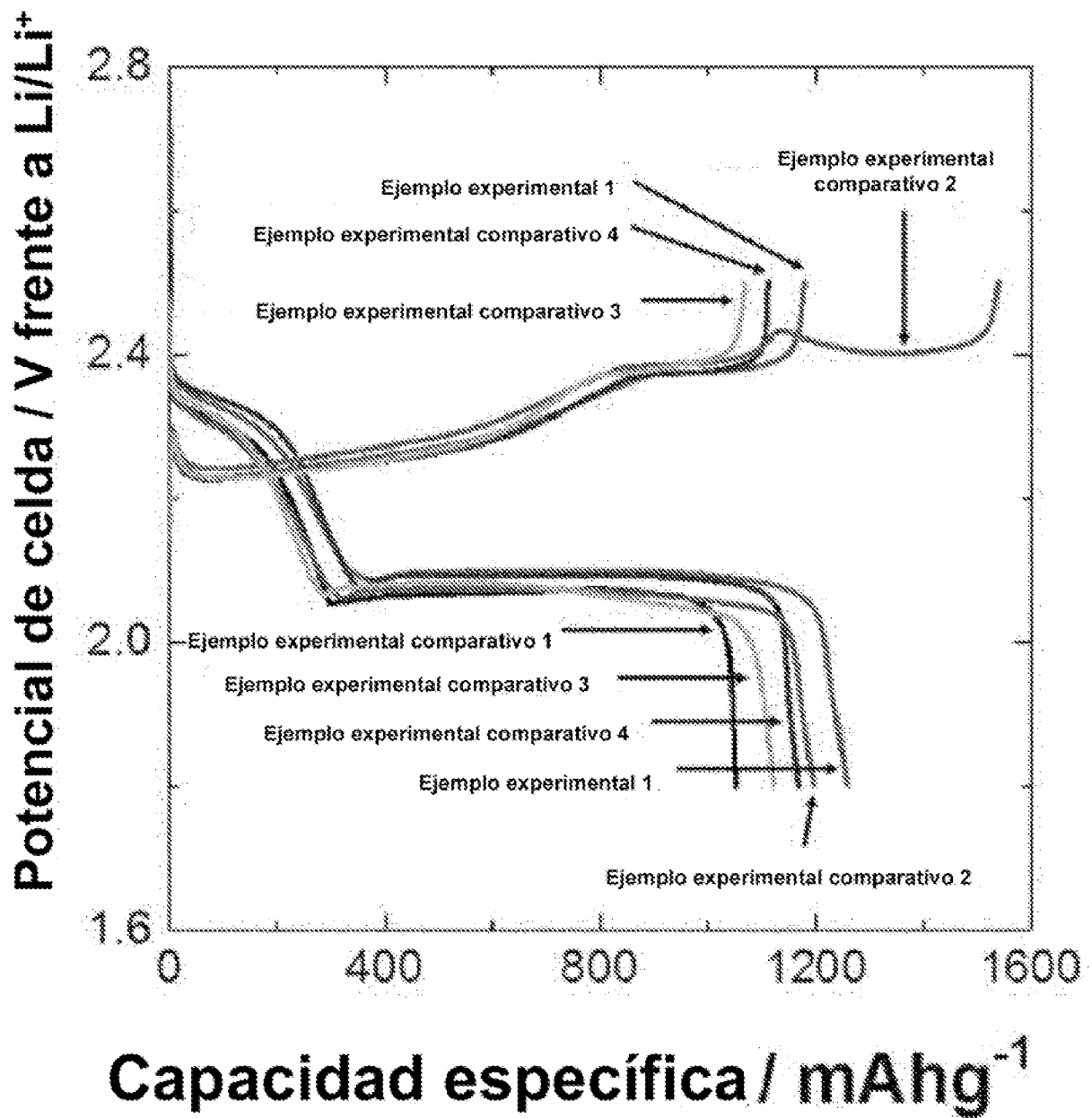


FIG. 5

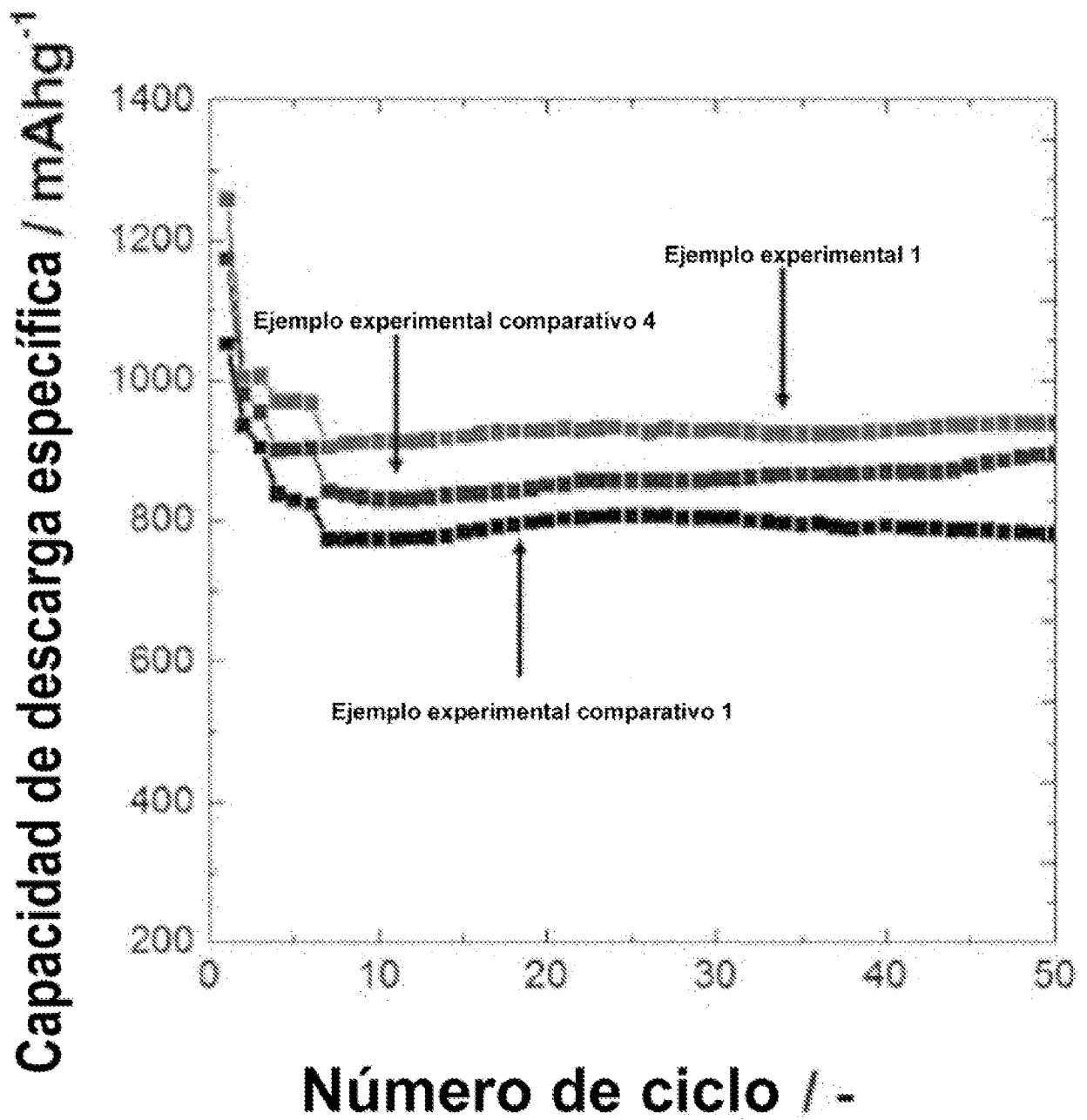


FIG. 6

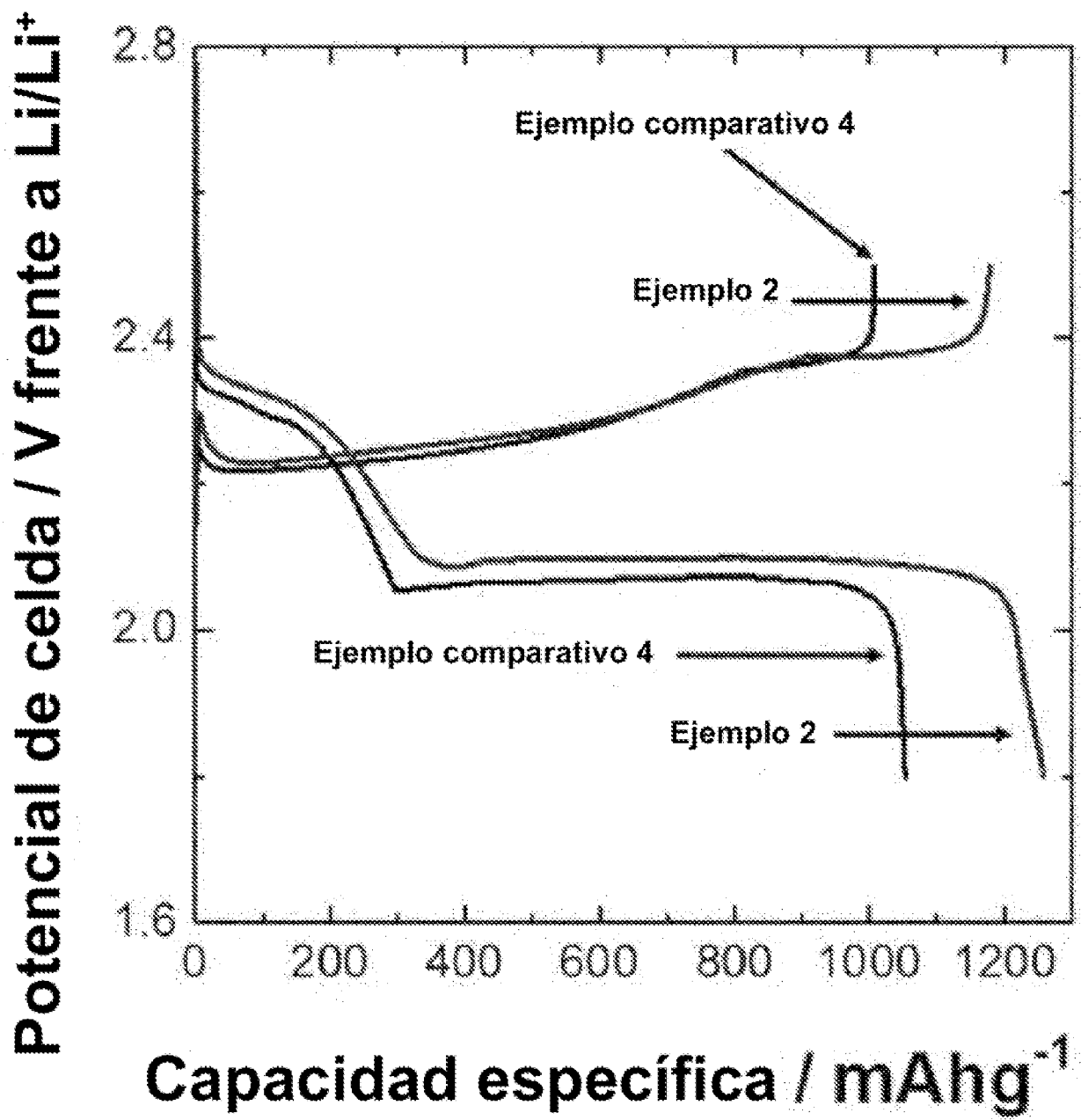


FIG. 7

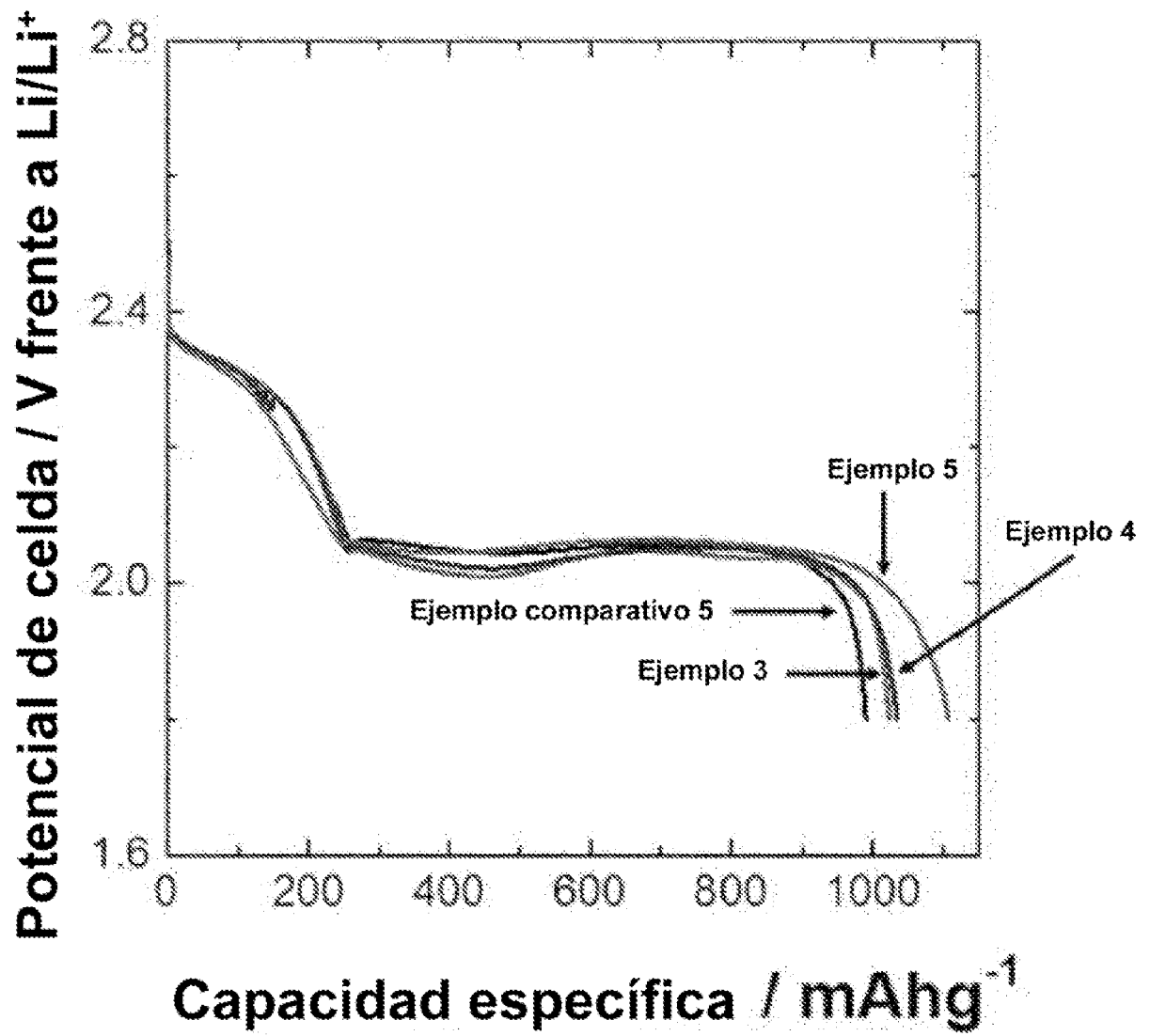


FIG. 8