

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 146**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62	(2006.01)
H01M 4/13	(2010.01)
H01M 10/052	(2010.01)
H01M 4/38	(2006.01)
H01M 4/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2018 PCT/KR2018/010974**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2019 WO19066352**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2018 E 18861319 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024 EP 3671919**

54 Título: **Aglutinante para preparar electrodo positivo para batería secundaria de litio-azufre y método para preparar electrodo positivo usando el mismo**

30 Prioridad:

29.09.2017 KR 20170127682
14.09.2018 KR 20180110347

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LEE, CHOONGHYEON;
KIM, KYUNG OH;
YANG, DOO KYUNG y
YOON, SUNG SOO

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 985 146 T3

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

DESCRIPCIÓN

Aglutinante para preparar electrodo positivo para batería secundaria de litio-azufre y método para preparar electrodo positivo usando el mismo

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un aglutinante para preparar un electrodo positivo de una batería secundaria de litio-azufre y a un método para preparar el electrodo positivo usando el mismo. Más particularmente, la presente invención se refiere a un aglutinante para preparar un electrodo positivo de una batería secundaria de litio-azufre, que comprende un polímero acrílico que incluye una unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo o una unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro, y a un método para preparar el electrodo positivo usando el mismo.

10

Antecedentes de la técnica

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

20

El sistema de batería secundaria de litio-azufre es un sistema de batería que usa un material a base de azufre que tiene un enlace S-S (enlace azufre-azufre) como material activo de electrodo positivo y que usa metal de litio como material activo de electrodo negativo. El azufre, el material principal del material activo de electrodo positivo, es muy abundante en la naturaleza. Y también, el azufre tiene baja toxicidad, y tiene un bajo peso atómico.

25

En la batería secundaria de litio-azufre, cuando se descarga la batería, se oxida el litio que es un material activo de electrodo negativo mientras se liberan electrones y, por tanto, se ioniza, y se reduce el material a base de azufre que es un material activo de electrodo positivo mientras se acepta el electrón. En ese caso, la reacción de oxidación del litio es un proceso mediante el cual el metal de litio libera electrones y se convierte en la forma de catión de litio. Además, la reacción de reducción de azufre es un proceso mediante el cual el enlace S-S acepta dos electrones y se convierte en una forma de anión de azufre. El catión de litio producido por la reacción de oxidación de litio se transfiere al electrodo positivo a través del electrolito y se combina con el anión de azufre generado por la reacción de reducción de azufre para formar una sal. Específicamente, el azufre antes de la descarga tiene una estructura de S₈ cíclica, que se transforma en polisulfuro de litio (LiS_x) mediante la reacción de reducción. Cuando se reduce completamente el polisulfuro de litio, se produce el sulfuro de litio (Li₂S).

30

35

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

40

45

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

50

55

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

60

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

Documentos de la técnica anterior

65

Documentos de patentes

(Documento de patentes 1) Publicación abierta a consulta por el público de patente coreana n.º 10-2015-0093874.

5 (Documento de patentes 2) El documento US 2015/243996 describe un aglutinante polimérico de poli(metacrilato de 1-pirenometilo-co-metacrilamida de dopamina) PPyDMA y su uso para silicio (Si), grafito y materiales de ánodo de aleación metálica.

10 (Documento de patentes 3) El documento CN 103258990 describe un material de electrodo positivo de batería de litio-azufre y un método de preparación del mismo. El material de electrodo positivo puede incluir un material compuesto de azufre/óxido de grafeno, el material compuesto de azufre/óxido de grafeno se recubre secuencialmente con una capa de polímero funcionalizado y una capa de aglutinante, y al menos parte del aglutinante se reticula con al menos parte del material de polímero funcionalizado contenido en la capa de polímero funcionalizado.

15 (Documento de patentes 4) El documento WO2017/074551 describe un aglutinante acrílico para un electrodo positivo de batería secundaria de litio-azufre, una composición del mismo, un electrodo positivo de batería secundaria de litio-azufre y usos de los mismos.

20 **Documentos no de patentes**

(Documento no de patentes 1) Jun-Tao Li *et al.*, *Advanced Energy Materials*, 2017, vol. 7, n.º 24, 1701185, describe aglutinantes solubles en agua y su uso como refuerzo para materiales de electrodo con alta densidad de energía.

25 (Documento no de patentes 2) C. Erdelen *et al.*, *Langmuir*, 1994, vol. 10, n.º 4, págs. 1246-1250, describe métodos de síntesis para copolímeros acrílicos que comprenden disulfuro de 2-(metacriloiloxi)etilmetilo.

Divulgación

30 **Problema técnico**

Con el fin de resolver los problemas anteriores, la presente invención proporciona un aglutinante para preparar un electrodo positivo de una batería secundaria de litio-azufre, en el que el aglutinante comprende grupos funcionales hidroxifenilo o grupos funcionales disulfuro y, por tanto, se suprime la lixiviación del material a base de azufre a través de la adsorción de los polisulfuros de litio por los grupos funcionales y se aumenta la rigidez porque el aglutinante tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de temperatura ambiente o mayor y de este modo pueden mejorarse las características de ciclo de la batería.

40 **Solución técnica**

Según el primer aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona un aglutinante para preparar un electrodo positivo de una batería secundaria de litio-azufre que comprende un polímero acrílico, en el que el polímero acrílico incluye una unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo o una unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro, en el que el monómero a base de hidroxifenilo es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de 1,2-dihidroxifenil-etilo, metacrilato de 1,2-dihidroxifenil-butilo, metacrilato de 1,2-dihidroxifenil-dodecilo, metacrilato de (3,4-dihidroxifeniletilo), y combinaciones de los mismos y en el que el monómero a base de disulfuro es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en disulfuro de alilo, disulfuro-dimetacrilato, disulfuro de hidroxietil-piridilo, 2-(disulfuro de piridilo)-metacrilato de metilo, y combinaciones de los mismos.

50 En una realización de la presente invención, el polímero acrílico comprende del 1 al 20 % en peso de las unidades de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo.

55 En una realización de la presente invención, el polímero acrílico comprende del 1 al 20 % en peso de las unidades de polimerización de monómero a base de disulfuro.

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

60 Según el tercer aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona un electrodo positivo que comprende un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo positivo formada recubriendo con la composición anterior sobre el colector de corriente.

65 Según el cuarto aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio-azufre que incluye el electrodo positivo anterior.

Efectos ventajosos

5 El aglutinante para el electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre según la presente invención tiene grupos funcionales hidroxifenilo o grupos funcionales disulfuro en el interior del aglutinante y, por tanto, se suprime la lixiviación de los materiales a base de azufre a través de la adsorción de los polisulfuros de litio por los grupos funcionales.

10 Puesto que el aglutinante tiene los grupos funcionales hidroxifenilo o disulfuro en el mismo, el aglutinante tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de temperatura ambiente o mayor, aumentando de este modo la rigidez del electrodo positivo fabricado usando el aglutinante.

15 Por tanto, la batería secundaria de litio-azufre fabricada usando el aglutinante según la presente invención tiene un efecto de aumento de la estabilidad a largo plazo por el papel del aglutinante descrito anteriormente.

Mejor modo

Las realizaciones proporcionadas según la presente invención pueden lograrse todas por la siguiente descripción.

20 La presente invención proporciona un aglutinante para preparar el electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre que comprende un polímero acrílico que contiene una unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo o una unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro, como una manera de inhibir fundamentalmente la lixiviación de azufre desde el electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre.

25 El poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF), que tiene una excelente estabilidad electroquímica, se usa generalmente como aglutinante para el electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre en la técnica relacionada. Sin embargo, el poli(difluoruro de vinilideno) tiene una baja solubilidad con respecto a un disolvente común, y la elección de un disolvente disponible está limitada debido a esta propiedad. Aunque pueden usarse disolventes polares de alto punto de ebullición tales como N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente disponible para poli(difluoruro de vinilideno), cuando se considera el hecho de que si se usan los disolventes mencionados anteriormente, es necesario un secado a alta temperatura y durante largo tiempo para secar el electrodo de batería, por tanto, el uso de los disolventes anteriores es indeseable porque puede provocar una fuerte disminución de la capacidad del electrodo debido a la sublimación de azufre en el proceso de secado.

35 El aglutinante que comprende el polímero acrílico que incluye la unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo o la unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro según la presente invención tiene una baja solubilidad en la disolución de electrolito compuesta por la mezcla a base de éter. Debido a su baja solubilidad, el aglutinante puede adsorber físicamente el material de electrodo. Además, puesto que el aglutinante participa en la reacción redox de los polisulfuros y ayuda a cambiar de una forma líquida en la que es probable que se lixivie azufre a una forma sólida en la que es difícil que se lixivie azufre, puede impedir que se lixivie el material de electrodo en la disolución de electrolito, formándose de ese modo un electrodo estable. Puesto que el polímero es un polímero soluble en agua y hace que sea posible secar el electrodo a una temperatura menor que la temperatura de sublimación del azufre, si se usa el aglutinante que comprende el polímero acrílico que contiene la unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo o la unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro, la procesabilidad es excelente. La unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo o la unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro que constituye el polímero acrílico contiene esencialmente grupos funcionales polares que presentan solubilidad en agua. Estos grupos funcionales polares pueden inhibir químicamente la lixiviación de materiales a base de azufre mediante una interacción fuerte con el azufre.

Aglutinante

La presente invención proporciona un aglutinante para preparar un electrodo positivo de una batería secundaria de litio-azufre que comprende un polímero acrílico que contiene una unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo o una unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro, en el que el monómero a base de hidroxifenilo es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de 1,2-dihidroxifenil-etilo, metacrilato de 1,2-dihidroxifenil-butilo, metacrilato de 1,2-dihidroxifenil-dodecilo, metacrilato de (3,4-dihidroxifeniletilo), y combinaciones de los mismos y en el que el monómero a base de disulfuro es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en disulfuro de alilo, disulfuro-dimetacrilato, disulfuro de hidroxietil-piridilo, 2-(disulfuro de piridilo)-metacrilato de metilo, y combinaciones de los mismos. En este caso, una "unidad de polimerización de monómero" es una parte del polímero constituyente y se refiere a un resto derivado de un monómero particular en el polímero. Por ejemplo, la unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo se refiere a una parte derivada del monómero a base de hidroxifenilo en el polímero, y la unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro se refiere a una parte derivada del monómero a base de disulfuro en el polímero.

65 El polímero acrílico, que es un componente del aglutinante para preparar el electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre según la presente invención, puede contener del 1 al 20 % en peso, preferiblemente del 2

al 15 % en peso, más preferiblemente del 3 al 10 % en peso de la unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo. El monómero a base de hidroxifenilo en la unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo tiene un grupo fenilo en el mismo y significa un compuesto en el que al menos uno de los hidrógenos unidos al anillo de benceno del grupo fenilo se sustituye por un grupo hidroxilo. El monómero a base de hidroxifenilo tiene un grupo funcional polar. Por tanto, el polímero que contiene el monómero no sólo tiene una alta solubilidad en agua, sino que también tiene el efecto de ayudar a la reacción de reducción de polisulfuros a través de la interacción con polisulfuros de litio e inhibir la lixiviación de los materiales a base de azufre en la disolución de electrolito. Cuando el contenido de la unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo en el polímero es menor del 1 % en peso, tal efecto es insignificante. Cuando el contenido es de más del 20 % en peso, disminuye la tasa de aumento del efecto con el aumento del contenido y también se deterioran los efectos sinérgicos con la introducción de otros grupos funcionales. Según la presente invención, el monómero a base de hidroxifenilo, en el que dos de los hidrógenos unidos al anillo de benceno del grupo fenilo se sustituyen por grupos hidroxilo, es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de 1,2-dihidroxifenil-etilo, metacrilato de 1,2-dihidroxifenil-butilo, metacrilato de 1,2-dihidroxifenil-dodecilo, metacrilato de (3,4-dihidroxifeniletilo) y combinaciones de los mismos.

El polímero acrílico, que es un componente del aglutinante para preparar el electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre según la presente invención, puede contener del 1 al 20 % en peso, preferiblemente del 2 al 15 % en peso, más preferiblemente del 3 al 10 % en peso de la unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro. El monómero a base de disulfuro en la unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro se refiere a un compuesto que contiene un enlace S-S en el monómero. El enlace S-S en el monómero a base de disulfuro interacciona con la porción -S-S- del polisulfuro de litio lixiviado en la disolución de electrolito y, por tanto, adsorbe una molécula de polisulfuro de litio y tiene el efecto de inhibir el flujo de salida del material a base de azufre en el electrodo positivo a la disolución de electrolito. Cuando el contenido de la unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro en el polímero es menor del 1 % en peso, tal efecto es insignificante. Cuando el contenido es mayor del 20 % en peso, disminuye la tasa de aumento del efecto con el aumento del contenido y también se deterioran los efectos sinérgicos con la introducción de otros grupos funcionales. Según la presente invención, el monómero a base de disulfuro es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en disulfuro de alilo, disulfuro-dimetacrilato, disulfuro de hidroxietil-piridilo, 2-(disulfuro de piridilo)-metacrilato de metilo, y combinaciones de los mismos.

El polímero acrílico según la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea de temperatura ambiente (25 °C) o mayor, más específicamente de 25 a 50 °C. Tal temperatura de transición vítrea es mayor que la de un polímero acrílico convencional para un aglutinante, que tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C. Este alto valor de temperatura de transición vítrea significa que se aumenta la rigidez del aglutinante, mejorando de ese modo las características de ciclo de la batería.

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

Capa activa de electrodo positivo

La presente invención proporciona una capa activa de electrodo positivo formada a partir de una composición que incluye el aglutinante mencionado anteriormente, un material activo de electrodo positivo y un material eléctricamente conductor.

La proporción del aglutinante en la composición puede seleccionarse teniendo en cuenta el rendimiento deseado de la batería. Según una realización de la presente invención, la composición incluye de 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente de 1 a 8 partes en peso, más preferiblemente de 2 a 6 partes en peso del aglutinante basado en 100 partes en peso de contenido de sólidos en la composición. El sólido en la composición como base del contenido significa un componente sólido en la composición excepto por el disolvente y el monómero que pueden estar contenidos en el aglutinante y similares.

Además del aglutinante según la presente invención, pueden usarse adicionalmente aglutinantes usados generalmente en la técnica relacionada. El aglutinante adicional puede ser al menos un aglutinante seleccionado del grupo que consiste en aglutinantes a base de resina de flúor que incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) o politetrafluoroetileno (PTFE); aglutinantes a base de caucho que incluyen caucho de estireno-butadieno, caucho de

5 acrilonitrilo-butadieno y caucho de estireno-isopreno; aglutinantes a base de polialcohol; aglutinantes a base de poliolefina que incluyen polietileno y polipropileno; aglutinantes a base de poliimida; aglutinantes a base de poliéster; adhesivo de mejillón; y aglutinantes a base de silano. Según una realización de la presente invención, el aglutinante adicional puede incluirse adicionalmente en la composición en una cantidad de 0,01 a 10,0 partes en peso basado en 100 partes en peso del contenido de sólidos en la composición.

10 La proporción del material activo de electrodo positivo en la composición puede seleccionarse considerando el rendimiento deseado de la batería. Según una realización de la presente invención, la composición contiene de 30 a 95 partes en peso, preferiblemente de 50 a 93 partes en peso, más preferiblemente de 70 a 90 partes en peso de material activo de electrodo positivo con relación a 100 partes en peso de contenido de sólidos en la composición. El material activo de electrodo positivo puede seleccionarse de azufre elemental (S_8), un material compuesto de azufre-carbono, un compuesto a base de azufre, o una mezcla de los mismos, pero no se limita a los mismos. Específicamente, el compuesto a base de azufre puede ser Li_2S_n ($n \geq 1$), un compuesto de azufre orgánico o un polímero de carbono-azufre ($(C_2S_x)_n$: $x = 2,5 \sim 50$, $n \geq 2$). Se aplican en combinación con material eléctricamente conductor porque el azufre no es eléctricamente conductor por sí mismo.

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

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

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

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

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

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

50 La proporción del material eléctricamente conductor en la composición puede seleccionarse considerando el rendimiento deseado de la batería. Según una realización de la presente invención, la composición comprende de 2 a 60 partes en peso, preferiblemente de 3 a 40 partes en peso, más preferiblemente de 4 a 20 partes en peso del material eléctricamente conductor con relación a 100 partes en peso del contenido de sólidos en la composición. El material eléctricamente conductor puede ser grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono, tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras eléctricamente conductoras, tales como fibra de carbono o fibra de metal; fluoruro de carbono; polvo de metal, tal como polvo de aluminio o níquel; fibra corta monocristalina eléctricamente conductora, tal como óxido de zinc o titanato de potasio; óxidos de metal eléctricamente conductores, tales como óxido de titanio; o derivados de polifenileno, pero no se limita a los mismos.

65 La composición puede comprender además otros componentes, además del aglutinante, el material activo de

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

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

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

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

Batería secundaria de litio-azufre

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

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

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

La disolución de electrolito que constituye la batería secundaria de litio-azufre según la presente invención no está limitada particularmente siempre que sea un disolvente no acuoso que sirva como medio a través del cual puedan

5 moverse los iones implicados en la reacción electroquímica de la batería. Según una realización de la presente invención, el disolvente puede ser un disolvente a base de carbonato, un disolvente a base de éster, un disolvente a base de éter, un disolvente a base de cetona, un disolvente a base de alcohol o un disolvente aprótico. Los ejemplos del disolvente a base de carbonato pueden incluir específicamente carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metil-propilo (MPC), carbonato de etil-propilo (EPC), carbonato de metil-etilo (MEC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y carbonato de butileno (BC), etc. Los ejemplos del disolvente a base de éster pueden incluir específicamente acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de 1,1-dimetil-etilo, propionato de metilo, propionato de etilo, γ -butirolactona, decanolida, valerolactona, mevalonolactona y carprolactona, etc. Los ejemplos del disolvente a base de éter pueden incluir específicamente dietil éter, dipropil éter, dibutil éter, dimetoximetano, trimetoximetano, dimetoxietano, dietoxietano, diglima, triglima, tetraglima, tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano y dimetil éter de polietilenglicol, etc. Los ejemplos del disolvente a base de cetona pueden ser específicamente ciclohexanona, etc. Los ejemplos del disolvente a base de alcohol pueden incluir específicamente alcohol etílico y alcohol isopropílico, etc. Los ejemplos del disolvente aprótico pueden incluir específicamente nitrilos tales como acetonitrilo, amidas tales como dimetilformamida, dioxolanos tales como 1,3-dioxolano (DOL) y sulfolano, etc. Los disolventes orgánicos no acuosos pueden usarse solos o en combinación de uno o más. La razón de mezclado cuando se usa en combinación de uno o más puede ajustarse apropiadamente dependiendo del rendimiento deseado de la batería.

20 La disolución de electrolito puede incluir además una sal de litio. La sal de litio puede usarse sin limitación siempre que sea un compuesto capaz de proporcionar ion de litio usado en la batería secundaria de litio. Específicamente, la sal de litio puede ser LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (bis(perfluoroetil-sulfonil)imiduro de litio, BETI), $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (bis(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio, LiTFSI), $\text{LiN}(\text{C}_a\text{F}_{2a+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_b\text{F}_{2b+1}\text{SO}_2$) (en la que a y b son números naturales, preferiblemente $1 \leq a \leq 20$ y $1 \leq b \leq 20$), poli[4,4'-(hexafluoroisopropilideno)difenoxi]sulfonilimiduro de litio (LiPHFIPSI), LiCl, LiI o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Entre ellos, puede preferirse más un compuesto de imiduro de litio que contiene grupo sulfonilo tal como LiTFSI, BETI o LiPHFIPSI.

25 La disolución de electrolito puede incluir además LiNO_3 . Cuando la disolución de electrolito incluye LiNO_3 , puede mejorarse el efecto de supresión del cortocircuito electroquímico "shuttle". La disolución de electrolito puede contener del 1 al 50 % en peso de LiNO_3 - con respecto al peso total de la disolución de electrolito.

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

35 La capa de material activo de electrodo negativo incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante y un material eléctricamente conductor. Los ejemplos del material activo de electrodo negativo pueden ser un material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible ion de litio (Li^+), un material capaz de reaccionar con ion de litio para formar de manera reversible un compuesto que contiene litio, metal de litio o una aleación de litio. El material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible ion de litio (Li^+) puede ser, por ejemplo, carbono cristalino, carbono amorfo o mezclas de los mismos. El material capaz de reaccionar con ion de litio para formar de manera reversible un compuesto que contiene litio puede ser, por ejemplo, óxido de estaño, nitrato de titanio o silicio. La aleación de litio puede ser, por ejemplo, una aleación de litio (Li) y el metal seleccionado del grupo que consiste en sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), francio (Fr), berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), radio (Ra), aluminio (Al) y estaño (Sn).

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

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

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

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

65 Específicamente, puede usarse una película de polímero porosa, por ejemplo, una película de polímero porosa compuesta por un polímero a base de poliolefina tal como homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno y copolímero de etileno/metacrilato, etc., y puede usarse

un material textil no tejido compuesto por fibra de vidrio que tiene un alto punto de fusión o similar. Entre ellas, se usa preferiblemente la película de polímero porosa.

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

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

A continuación en el presente documento, se describirán ejemplos de la presente invención para facilitar la comprensión de la presente invención. Sin embargo, los siguientes ejemplos se proporcionan para facilitar la comprensión de la presente invención, pero la presente invención no se limita a los mismos.
20

Ejemplos

1. Preparación de aglutinante

25 Ejemplo de preparación 1: aglutinante de polímero que contiene la unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo (A1)

30 A un matraz de fondo redondo de 250 ml, se le añadieron 9,375 g de metacrilato de metil éter de poli(óxido de etileno) (PEOMA), 6,875 g de N-vinil-2-pirrolidona (VP), 5,000 g de acrilonitrilo (AN), 2,500 g de N,N-dimetilacrilamida (DMAA), 1,250 g de metacrilato de (3,4-dihidroxifeniletilo) (DMA) y 86 g de agua, y se selló la entrada. Se eliminó el oxígeno mediante burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos, y se sumergió el matraz de reacción en un baño de aceite calentado hasta 60 °C y luego se añadieron 0,03 g de VA-057 (Wako Chemical), y se inició la reacción. Después de 24 horas, se terminó la reacción y se obtuvo un copolímero acrílico (tasa de conversión: 99 %, peso molecular promedio en peso: 248.000).
35

Ejemplo de preparación 2: aglutinante de polímero que contiene la unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo (A2)

40 Se preparó un polímero de la misma manera que en el ejemplo de preparación 1, excepto que se ajustan el monómero usado en la polimerización y la razón en peso del mismo tal como se muestra en la tabla 1 a continuación.

45 Ejemplo de preparación 3: aglutinante de polímero que contiene la unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro (A3)

50 A un matraz de fondo redondo de 250 ml, se le añadieron 9,375 g de metacrilato de metil éter de poli(óxido de etileno) (PEOMA), 6,875 g de N-vinil-2-pirrolidona (VP), 5,000 g de acrilonitrilo (AN), 2,500 g de N,N-dimetilacrilamida (DMAA), 1,250 g de 2-(disulfuro de piridilo)-metacrilato de metilo (SSMA) y 86 g de agua, y se selló la entrada. Se eliminó el oxígeno mediante burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos, y se sumergió el matraz de reacción en un baño de aceite calentado hasta 60 °C y luego se añadieron 0,03 g de VA-057 (Wako Chemical), y se inició la reacción. Después de 24 horas, se terminó la reacción y se obtuvo un copolímero acrílico (tasa de conversión: 99 %, peso molecular promedio en peso: 129.000).

55 Ejemplo de preparación 4: aglutinante de polímero que contiene la unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro (A4)

60 Se preparó un polímero de la misma manera que en el ejemplo de preparación 3, excepto que se ajustan el monómero usado en la polimerización y la razón en peso del mismo tal como se muestra en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1:

	A1	A2	A3	A4
PEOMA	37,5	35	37,5	35

VP	27,5	25	27,5	25
AN	20	20	20	20
DMAA	10	10	10	10
DMA	5	10	-	-
SSMA	-	-	5	10
M _w /10 ³	248	201	129	125

PEOMA: metacrilato de metil éter de poli(óxido de etileno)

VP: N-vinil-2-pirrolidona

5 AN: acrilonitrilo

DMAA: N,N-dimetilacrilamida

10 DMA: metacrilato de (3,4-dihidroxifeniletilo)

SSMA: 2-(disulfuro de piridilo)-metacrilato de metilo

Ejemplo de preparación comparativo 1: aglutinante de polímero acrílico (B1)

15 A un matraz de fondo redondo de 250 ml, se le añadieron 6,0 g de acrilonitrilo, 8,0 g de acrilato de butilo y 60 g de N-metil-2-pirrolidona (NMP) y se selló la entrada. Se eliminó el oxígeno mediante burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos, y se sumergió el matraz de reacción en un baño de aceite calentado hasta 60 °C y luego se añadieron 0,015 g de azobisisobutironitrilo (AIBN), y se inició la reacción. Después de 48 horas, se terminó la reacción y se obtuvo un copolímero acrílico (tasa de conversión: 93 %, peso molecular promedio en peso: 220.000).

20 Ejemplo de preparación comparativo 2: aglutinante de mezcla de caucho de estireno-butadieno (SBR) y carboximetil-celulosa (CMC) (B2)

25 El caucho de estireno-butadieno (SBR) y la carboximetil-celulosa (CMC) eran reactivos de Sigma-Aldrich y Daicel, respectivamente, y se preparó un aglutinante mezclando caucho de estireno-butadieno (SBR) y carboximetil-celulosa (CMC) en una razón en peso de 7:3.

2. Evaluación del rendimiento del aglutinante

30 (1) Método experimental

Método de medición de la conversión de polímero

35 Se determina la tasa de conversión mediante cromatografía de gases (PerkinElmer) después de diluir con un disolvente en una concentración de 20 mg/ml y añadir 5 mg/ml de tolueno como material patrón. Se calcula la tasa de conversión a partir del cambio en la razón del tamaño del pico de monómero con respecto al área del pico de tolueno.

<Condiciones de análisis>

- 40 – Disolvente: Tetrahidrofurano
- Temperatura inicial: 3 minutos a 50 °C, rampa: elevación hasta 200 °C en 30 °C/min
- 45 – Volumen de inyección: 0,5 µl

<Cálculo de la tasa de conversión>

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

50 en la que A_{ini}: razón relativa de la superficie del pico de monómero con respecto al pico del tolueno al inicio de la reacción, y

A_{fin}: razón relativa del área del pico de monómero con respecto al pico del tolueno al final de la reacción.

55 Método de medición del peso molecular del polímero

Se midieron el peso molecular promedio en peso (M_w) y la distribución de peso molecular (PDI) usando CPG en las

siguientes condiciones, y se convirtieron los resultados de la medición usando el poliestireno patrón del sistema Agilent para la curva de calibración.

<Condiciones de medición>

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

Columna: PLGel-M, conexión en serie PLGel-L

10 Temperatura de columna: 40 °C

Eluyente: N,N-dimetilformaldehído

15 Caudal: 1,0 ml/min

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

Preparación del electrodo positivo y evaluación de la batería

20 Se mezcló azufre (Sigma-Aldrich) con NTC (nanotubos de carbono) usando un molino de bolas y luego se trató térmicamente a 155 °C para preparar un material compuesto de azufre-carbono. El material compuesto de azufre-carbono preparado, el material eléctricamente conductor y el aglutinante se añadieron a agua como disolvente y se mezclaron con una mezcladora para preparar una suspensión para formar la capa de material activo de electrodo positivo. En ese caso, se usó FCCFV (fibra de carbono de crecimiento en fase de vapor) como material eléctricamente conductor, y los polímeros preparados en los ejemplos de preparación anteriores se usaron como aglutinante. La razón de mezclado fue material compuesto de azufre-carbono:material eléctricamente conductor:aglutinante de 90:5:5 en razón en peso. Se recubrió con la composición para formar la capa de material activo de electrodo positivo sobre un colector de corriente de lámina de aluminio y se secó a 50 °C durante 2 horas para formar un electrodo positivo (la densidad de energía del electrodo positivo: 5,5 mAh/cm²). Cuando se usó N-metil-2-pirrolidona como disolvente, se preparó el electrodo positivo secando a 80 °C durante 24 horas.

Además, se preparó una película delgada de metal de litio como electrodo negativo.

35 Después de situarse el electrodo positivo preparado para que se enfrentase al electrodo negativo, se interpuso el separador de polietileno entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

Después de esto, se fabricó una batería de litio-azufre inyectando el electrolito en la carcasa. En ese caso, se preparó el electrolito añadiendo LiTFSI a un disolvente mixto de dioxolano (DOL) y dimetil éter (DME) a una concentración de 0,1 moles y añadiendo LiNO₃ en una cantidad del 1 % en peso con relación a la disolución de electrolito.

Método de evaluación de las características de ciclo

45 Dispositivo: dispositivo de carga/descarga de grado de 100 mA

Carga: 0,3 C, modo de corriente constante/tensión constante

Descarga: 0,5 C, modo de corriente constante/tensión constante, 1,5 V

50 Temperatura de ciclo: 25 °C

(2) Evaluación del rendimiento del aglutinante

Ejemplo 1: Evaluación del rendimiento del aglutinante (A1) según el ejemplo de preparación 1

55 Se preparó un electrodo positivo usando el aglutinante (A1) preparado según el ejemplo de preparación 1, y se preparó una batería que incluía el electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y una disolución de electrolito según la descripción mencionada anteriormente. Después de la evaluación durante 100 ciclos entre 1,5 V y 2,6 V con carga/descarga de 0,3 C/0,5 C, se calcularon la capacidad restante en el segundo ciclo y la capacidad restante en el ciclo 50 con respecto a la capacidad inicial para medir la tasa de retención de capacidad. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

Ejemplos 2 a 4: Evaluación del rendimiento del aglutinante (A2 a A4) según los ejemplos de preparación 2 a 4

65 Se midieron las tasas de retención de capacidad de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se

prepararon electrodos positivos usando los aglutinantes (A2 a A4) preparados según los ejemplos de preparación 2 a 4 anteriores, y se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

5 Ejemplos comparativos 1 y 2: evaluación del rendimiento del aglutinante (B1 y B2) según los ejemplos de preparación comparativos 1 y 2

Se midieron las tasas de retención de capacidad de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se prepararon electrodos positivos usando los aglutinantes (B1 y B2) preparados según los ejemplos de preparación comparativos 1 y 2 anteriores, y se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

10

Tabla 2:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Aglutinante	A1	A2	A3	A4	B1	B2
Disolvente aglutinante	Agua	Agua	Agua	Agua	NMP	Agua
Temperatura de transición vítrea (Tg)	45	45	29	29	-6	-65
Tasa de retención de capacidad (%)	64	66	63	59	60	22

15 Según la tabla 2 anterior, cuando se usó el polímero que contiene el grupo funcional a base de hidroxifenilo o a base de disulfuro según la presente invención como aglutinante soluble en agua, como en los ejemplos 1 a 4, se confirmó que la tasa de retención de capacidad con el progreso de los ciclos era considerablemente mayor que la del ejemplo comparativo 2 que usa el disolvente aglutinante de la misma agua. Estos resultados se consideran debidos al hecho de que el grupo funcional a base de hidroxifenilo o a base de disulfuro según la presente invención se combinó con los componentes en la capa activa de electrodo para formar un electrodo estable con alta resistencia física y químicamente a la disolución de electrolito e inhibió efectivamente la lixiviación del material a base de azufre en la disolución de electrolito ayudando a la reacción de adsorción y reducción del polisulfuro.

20

Particularmente, puesto que el polímero que contiene un grupo funcional a base de hidroxifenilo o a base de disulfuro de la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea de temperatura ambiente (25 °C) o mayor, se considera que la rigidez del aglutinante aumenta en el momento de la evaluación de estabilidad a temperatura ambiente y, por tanto, también aumentan las características de ciclo a largo plazo. Aunque los ejemplos 1 a 4 presentaron tasas de retención de capacidad similares o ligeramente mejores en comparación con el ejemplo comparativo 1, puesto que los polímeros a base de hidroxifenilo y a base de disulfuro según la presente invención pueden usarse con agua como disolvente dispersante, se reduce mucho el tiempo de secado del electrodo y disminuye la temperatura de secado, en comparación con el caso de usar NMP, de modo que puede obtenerse una alta productividad en cuanto a tiempo y energía.

25

30

Tal como puede observarse a partir de la descripción anterior, el polímero que contiene un grupo funcional a base de hidroxifenilo o a base de disulfuro de la presente invención tiene un excelente efecto en la mejora de las características de ciclo de la batería secundaria de litio-azufre. La batería que usa el electrodo positivo así preparado presenta excelentes características de ciclo, y hace posible garantizar una alta productividad de fabricación.

35

Se pretende que la presente invención cubra las modificaciones y variaciones de esta invención, y el alcance de protección específico de la presente invención se aclarará mediante las reivindicaciones adjuntas.

40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aglutinante para preparar un electrodo positivo de una batería secundaria de litio-azufre que comprende un polímero acrílico,
- 10 en el que el polímero acrílico incluye una unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo o una unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro,
- 15 en el que el monómero a base de hidroxifenilo es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de 1,2-dihidroxifenil-etilo, metacrilato de 1,2-dihidroxifenil-butilo, metacrilato de 1,2-dihidroxifenil-dodecilo, metacrilato de (3,4-dihidroxifeniletilo), y combinaciones de los mismos, y en el que
- 20 el monómero a base de disulfuro es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en disulfuro de alilo, disulfuro-dimetacrilato, disulfuro de hidroxietil-piridilo, 2-(disulfuro de piridilo)-metacrilato de metilo, y combinaciones de los mismos.
- 25 2. Aglutinante para preparar el electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre según la reivindicación 1,
- 30 en el que el polímero acrílico incluye del 1 al 20 % en peso de la unidad de polimerización de monómero a base de hidroxifenilo.
- 35 3. Aglutinante para preparar el electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre según la reivindicación 1,
- 40 en el que el polímero acrílico incluye del 1 al 20 % en peso de la unidad de polimerización de monómero a base de disulfuro.
- 45 4. Composición para preparar un electrodo positivo de una batería secundaria de litio-azufre que comprende el aglutinante según la reivindicación 1, un material activo de electrodo positivo y un material eléctricamente conductor.
- 50 5. Composición para preparar el electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre según la reivindicación 4,
- 55 en la que la composición incluye de 0,01 a 10 partes en peso del aglutinante basado en 100 partes en peso del contenido de sólidos en la composición.
6. Composición para preparar el electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre según la reivindicación 4,
- en la que la composición incluye de 30 a 95 partes en peso del material activo de electrodo positivo basado en 100 partes en peso del contenido de sólidos en la composición.
7. Composición para preparar el electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre según la reivindicación 4,
- en la que la composición comprende de 2 a 60 partes en peso del material eléctricamente conductor basado en 100 partes en peso del contenido de sólidos en la composición.
8. Electrodo positivo que incluye un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo positivo formada recubriendo con la composición según la reivindicación 4 sobre el colector de corriente.
9. Batería secundaria de litio-azufre que incluye el electrodo positivo según la reivindicación 8.