

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 382**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2021 PCT/KR2021/013848**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2022 WO22080766**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2021 E 21880413 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2024 EP 4068432**

54 Título: **Composición de suspensión catódica para batería secundaria de litio, cátodo y batería secundaria de litio que comprende la misma**

30 Prioridad:

12.10.2020 KR 20200130788

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

14.11.2024

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, TAEK GYOUNG y
LEE, MIJIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 987 382 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

Composición de suspensión catódica para batería secundaria de litio, cátodo y batería secundaria de litio que comprende la misma

5 Campo técnico de la invención

La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad basado en la solicitud de patente coreana No. 2020-0130788 presentada el 12 de octubre de 2020.

10 La presente invención se refiere a una composición de suspensión para un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, y un electrodo positivo y una batería secundaria de litio que comprende la misma.

15 Antecedentes de la invención

Recientemente, con el rápido desarrollo en el campo de los dispositivos electrónicos y los vehículos eléctricos, la demanda de baterías secundarias está aumentando. En particular, con la tendencia de miniaturización y reducción de peso de los dispositivos electrónicos portátiles, está aumentando la demanda de baterías secundarias que tengan una alta densidad de energía capaz de responder a la misma.

20 Entre las baterías secundarias, una batería secundaria de litio-azufre es una batería secundaria que utiliza un compuesto a base de azufre que tiene un enlace azufre-azufre como material activo de electrodo positivo, y que utiliza un metal alcalino como el litio, un material a base de carbono en el que se produce la intercalación y desintercalación de iones metálicos como los iones de litio, o silicio o estaño que forma una aleación con litio, como material activo de electrodo negativo. Específicamente, la batería secundaria de litio-azufre almacena y genera energía eléctrica mediante el uso de la reacción de oxidación-reducción en la que, durante la descarga, que es una reacción de reducción, el número de oxidación del azufre se reduce mientras se rompen los enlaces azufre-azufre, y durante la carga, que es una reacción de oxidación, el enlace azufre-azufre se forma nuevamente mientras se aumenta el número de oxidación del azufre.

30 En particular, dado que el azufre utilizado como material activo de electrodo positivo en la batería secundaria de litio-azufre tiene una densidad de energía teórica de 1675 mAh/g, que es 5 veces mayor que el material activo de electrodo positivo utilizado en la batería secundaria de litio convencional, la batería secundaria de litio-azufre es una batería capaz de expresar alta potencia y alta densidad de energía. Además, dado que el azufre tiene las ventajas de bajo costo, reservas ricas, fácil suministro y respeto al medio ambiente, el azufre está atrayendo la atención como fuente de energía para dispositivos medianos y grandes, como vehículos eléctricos, así como dispositivos electrónicos portátiles.

40 Sin embargo, dado que el azufre tiene una conductividad eléctrica de 5×10^{-30} S/cm, que es un aislante sin conductividad eléctrica, existe el problema de que el movimiento de los electrones generados por la reacción electroquímica es difícil. Por consiguiente, el azufre se combina con un material eléctricamente conductor tal como carbono que puede proporcionar sitios de reacción electroquímica, y se utiliza el compuesto de azufre-carbono producido de este modo.

45 Para usar el compuesto de azufre-carbono como material de electrodo positivo, generalmente se usa un método para fabricar un electrodo positivo a través de un proceso de suspensión para preparar una suspensión usando el compuesto de azufre-carbono, un material eléctricamente conductor, un aglutinante y un agente espesante, y luego aplicar la suspensión a un colector de corriente.

50 Sin embargo, la suspensión convencional para el electrodo positivo para la batería secundaria de litio-azufre tenía baja tixotropía, por lo que no se garantizó una fluidez suficiente al aplicar la suspensión para el electrodo positivo al proceso de recubrimiento en solución. Por consiguiente, en el proceso de fabricación de la suspensión para electrodo positivo, a veces se usa un agente de dispersión y/o un modificador de reología que es compatible con el compuesto de azufre-carbono, que es un material activo de electrodo positivo, pero incluso si se usan, no hay un cambio significativo en la fluidez, y más bien el rendimiento de carga/descarga se debilitó debido al uso del agente de dispersión y/o el modificador de reología.

60 Por otro lado, recientemente, se han publicado resultados de investigación para mejorar la fluidez de la suspensión para electrodo positivo mediante la aplicación de un material a base de carboximetilcelulosa como aglutinante en la preparación de una composición para el electrodo positivo.

65 Por ejemplo, la publicación de patente coreana abierta a consulta por el público No. 2016-0071740 comprende carboximetilcelulosa (CMC) como aglutinante al preparar la composición para el electrodo positivo con el fin de proporcionar la composición acuosa para el electrodo positivo para impartir propiedades estables y flexibles a la placa de electrodo. Sin embargo, si solo se usa carboximetilcelulosa como aglutinante, la suspensión con baja tixotropía no se extiende adecuadamente cuando se cambia la velocidad de recubrimiento en el proceso de

recubrimiento en suspensión, por lo que existe el problema de que no se puede formar uniformemente una capa de material activo de electrodo positivo.

5 Lei Qui et al., (Carbohydrate polymers, Vol.112, (2014) pp.532-538) describe una composición para electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que contiene carboximetilcelulosa litiada (LiCMC) como aglutinante. Sin embargo, si solo se usa la carboximetilcelulosa litiada como aglutinante, la tixotropía también es débil durante la preparación de la suspensión para el electrodo positivo y, por lo tanto, cuando se cambia la velocidad de recubrimiento en el proceso de recubrimiento de la capa de material activo del electrodo positivo, no puede corresponder adecuadamente a la composición para el electrodo positivo, por lo que existe el problema de que la
10 capa de material activo del electrodo positivo no puede formarse uniformemente.

Como tal, con el fin de mejorar la procesabilidad en la fabricación de un electrodo positivo para una batería secundaria de litio y para mejorar el rendimiento de carga/descarga de la batería secundaria de litio fabricada, se están llevando a cabo continuamente estudios para mejorar las propiedades físicas reológicas de la suspensión para electrodo positivo. Sin embargo, la suspensión para electrodo positivo desarrollada hasta ahora no muestra un efecto significativo en la mejora de la procesabilidad en la fabricación del electrodo positivo para la batería secundaria de litio y el rendimiento de la batería.

20 [Documento de la técnica anterior]

[Documento de patente]

(Documento de patente 1) Publicación de patente coreana No. 2016-0071740
(Documento no de patente 2) Lei Qui et al., (Carbohydrate polymers, Vol.112, (2014) pp.532-538)

25 [Divulgación]

[Problema técnico]

30 Como resultado de diversos estudios realizados por los inventores de la presente invención para resolver los problemas anteriores, los inventores de la presente invención han confirmado que cuando se mezcla la composición de suspensión para el electrodo positivo para la batería secundaria de litio con carboximetilcelulosa litiada (LiCMC), que es un agente espesante, y LiCMC a la que se une un grupo ácido aminobenzoico (LiCMC-ABA), que es un aditivo, dado que se mejora la fluidez de la composición de suspensión para el electrodo positivo,
35 es posible formar una capa de material activo de electrodo positivo con excelente calidad incluso si la velocidad de recubrimiento se cambia en el proceso de recubrimiento de la composición de suspensión para el electrodo positivo durante la fabricación del electrodo positivo.

40 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de suspensión para electrodo positivo para la batería secundaria de litio que tenga una excelente fluidez y, por lo tanto, pueda responder de manera flexible a condiciones de proceso variables durante el recubrimiento de la suspensión.

45 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un electrodo positivo preparado usando la composición de suspensión para electrodo positivo que tiene una excelente fluidez y un método para fabricarlo.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar una batería secundaria de litio que incluya un electrodo positivo preparado usando la composición de suspensión para electrodo positivo que tenga una excelente fluidez.

50 [Solución técnica]

Con el fin de lograr los objetos anteriores, la presente invención proporciona una composición de suspensión para electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que comprende un material activo de electrodo positivo, un material eléctricamente conductor, un aglutinante, un agente espesante, un aditivo y un disolvente, en donde el agente espesante comprende carboximetilcelulosa litiada (LiCMC), y en donde el aditivo comprende LiCMC al que se une un grupo ácido aminobenzoico (LiCMC-ABA).

55 La presente invención también proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que comprende un colector de corriente de electrodo positivo; y una capa de material activo de electrodo positivo formada en una superficie del colector de corriente de electrodo positivo, en donde la capa de material activo de electrodo positivo está formada por la composición de suspensión para electrodo positivo.

60 La presente invención también proporciona un método para fabricar un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende los pasos de (S1) recubrir la composición de suspensión para electrodo positivo sobre una superficie del colector de corriente de electrodo positivo; (S2) secar la capa de recubrimiento formada en el paso (S1); y (S3) presionar la capa de recubrimiento para formar una capa de material activo de electrodo
65 positivo.

La presente invención también proporciona una batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo descrito anteriormente, un electrodo negativo, un separador y una solución de electrolito.

[Efectos ventajosos]

5 Dado que la composición de suspensión para electrodo positivo de acuerdo con la presente invención tiene fluidez en una medida capaz de responder de manera flexible a la velocidad de recubrimiento cambiante durante el proceso de recubrimiento, es posible fabricar un electrodo positivo en el que se forma una capa de material activo de electrodo positivo uniforme en el colector de corriente de electrodo positivo usando la composición de suspensión para electrodo positivo.

Además, la batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo preparado usando la composición de suspensión para el electrodo positivo que tiene una excelente fluidez muestra el efecto de un rendimiento de carga/descarga mejorado.

15 Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una gráfica que muestra el cambio en la tensión de cizallamiento de las composiciones de suspensión para el electrodo positivo de los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 1 dependiendo de la tasa de cizallamiento.

La FIG. 2 es una gráfica que muestra las características de carga/descarga de las baterías secundarias de litio-azufre del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1.

La FIG. 3 es una gráfica que muestra las características de carga/descarga de las baterías secundarias de litio-azufre del Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 1.

25 Descripción detallada de la invención

Conversión de unidades no pertenecientes al SI a unidades del SI:

30 1 Poise corresponde a 0,1 Pa.s.

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con más detalle con el fin de facilitar la comprensión de la presente invención.

35 Los términos y palabras utilizados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a términos ordinarios o de diccionario, y deben interpretarse en un sentido y concepto coherente con la idea técnica de la presente invención, basado en el principio de que el inventor puede definir adecuadamente el concepto de un término para describir su invención de la mejor manera posible.

40 Tal como se usa en la presente, el término "tixotropía" se refiere a la propiedad de aumentar la viscosidad cuando no se aplica tensión de cizallamiento a un material y reducir la viscosidad cuando se aplica tensión de cizallamiento al material.

45 Tal como se usa en la presente, "sólidos" se refiere al material activo del electrodo positivo, el material eléctricamente conductor, el aglutinante, el agente espesante y el aditivo, excluyendo el disolvente en la composición de suspensión para el electrodo positivo para la batería secundaria de litio.

Composición de la suspensión para electrodo positivo para batería secundaria de litio

50 La presente invención se refiere a una composición de suspensión para electrodo positivo que tiene fluidez en una medida capaz de responder de manera flexible al cambio de velocidad de recubrimiento durante el proceso de recubrimiento para formar una capa de material activo de electrodo positivo, cuando se fabrica un electrodo positivo para una batería secundaria de litio. En este caso, el término "responder" significa que cuando se aumenta la velocidad de recubrimiento, dado que la tensión de cizallamiento aplicada a la composición de suspensión para electrodo positivo entre el colector de corriente, sobre el que se recubre el material de recubrimiento, y se aumenta la barra de recubrimiento, la viscosidad de la composición de suspensión para electrodo positivo se reduce para formar un recubrimiento uniforme mientras se iguala la velocidad de recubrimiento rápida, y cuando se reduce la velocidad de recubrimiento, dado que se reduce la tensión de cizallamiento aplicada a la composición de suspensión para electrodo positivo entre el colector de corriente y la barra de recubrimiento, la viscosidad de la composición de suspensión para electrodo positivo se aumenta para formar un recubrimiento uniforme mientras se iguala la velocidad de recubrimiento lenta.

65 La composición de suspensión para electrodo positivo para la batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención incluye un material activo de electrodo positivo, un material eléctricamente conductor, un aglutinante, un agente espesante, un aditivo y un disolvente, en donde el agente espesante comprende carboximetilcelulosa litiada (LiCMC) y el aditivo comprende LiCMC al que se une un grupo ácido aminobenzoico (LiCMC-ABA).

La composición de suspensión para electrodo positivo para batería secundaria de litio contiene LiCMC al que se une un grupo ácido aminobenzoico (LiCMC-ABA) como aditivo y, por lo tanto, exhibe propiedades físicas de tixotropía mejorada y, por lo tanto, buenas propiedades de almacenamiento. Teniendo en cuenta el efecto de mejorar la propiedad de almacenamiento al mejorar la tixotropía de la composición de suspensión para el electrodo positivo, el grupo de ácido aminobenzoico puede ser un grupo de ácido meta-aminobenzoico. En el caso de que la suspensión tenga la tixotropía aumentada, la capacidad de mantener la viscosidad aumenta incluso durante el almacenamiento sin tensión de cizallamiento, lo que resulta en menos cambio en la composición en la parte superior/inferior de la suspensión a lo largo del tiempo y, por lo tanto, se puede mejorar la propiedad de almacenamiento. Si se produce un cambio en la composición en la parte superior/inferior de la suspensión, la composición interior en la parte superior/inferior de la suspensión es diferente, el recubrimiento puede proceder de manera no uniforme durante el recubrimiento de la suspensión.

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con más detalle centrándose en cada componente de la composición de suspensión para electrodo positivo para la batería secundaria de litio.

En la presente invención, el material activo de electrodo positivo puede incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en azufre elemental (S_8), Li_2S_n ($n \geq 1$, n es un número entero), compuesto de azufre orgánico y polímero de carbono-azufre [$(C_2S_x)_n$, $2.5 \leq x \leq 50$, $n \geq 2$, x y n son números enteros]. Preferentemente, el material activo del electrodo positivo puede comprender azufre elemental.

Además, el material activo de electrodo positivo puede estar contenido en una cantidad de 60 % en peso a 97 % en peso con base en el peso total de los sólidos en la composición de suspensión para electrodo positivo. Específicamente, el contenido del material activo de electrodo positivo puede ser 60 % en peso o más, 70 % en peso o más, u 80 % en peso o más, y 91 % en peso o menos, 93 % en peso o menos, o 97 % en peso o menos. Si el contenido del material activo del electrodo positivo es inferior al 60 % en peso, la capacidad de la batería de toda la celda puede reducirse. Si el contenido es más del 97 % en peso, el contenido de uno o más del material eléctricamente conductor, el aglutinante, el agente espesante y el aditivo, excepto para el material activo del electrodo positivo, disminuye relativamente y, por lo tanto, se puede reducir la fluidez, la conductividad o las propiedades físicas de la composición de suspensión para el electrodo positivo.

Además, el material eléctricamente conductor es para mejorar la conductividad eléctrica, y no hay ninguna limitación particular siempre que sea un material eléctricamente conductor que no cause cambios químicos en una batería secundaria de litio.

El material eléctricamente conductor puede comprender uno o más seleccionados del grupo que consiste en negro de humo, grafito, fibra de carbono, nanotubos de carbono, polvo metálico, un óxido metálico eléctricamente conductor y un material orgánico eléctricamente conductor. El negro de humo puede comprender uno o más seleccionados del grupo que consiste en negro de Ketjen, super P, negro de Denka, negro de acetileno y negro de horno.

El material eléctricamente conductor puede estar contenido en una cantidad de 0,01 a 30 % en peso con base en el peso total de sólidos en la composición de suspensión para electrodo positivo. Específicamente, el contenido del material eléctricamente conductor puede ser 0,01 % en peso o más, 2 % en peso o más, o 4 % en peso o más, y puede ser 10 % en peso o menos, 20 % en peso o menos, o 30 % en peso o menos. Si el contenido del material eléctricamente conductor es inferior al 0,01 % en peso, se puede reducir la conductividad del electrodo positivo. Si el contenido es superior al 30 % en peso, se puede reducir la flexibilidad del electrodo positivo.

Además, el aglutinante mantiene el material activo del electrodo positivo en el colector de corriente del electrodo positivo, y se conecta orgánicamente entre los materiales activos del electrodo positivo para aumentar la fuerza de unión entre ellos, y todos los aglutinantes conocidos en la técnica se pueden usar como aglutinante.

El aglutinante puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en aglutinantes a base de resina de flúor que comprenden fluoruro de polivinilideno (PVdF) y/o politetrafluoroetileno (PTFE); aglutinantes a base de caucho que comprenden uno o más de caucho de estireno butadieno (SBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno y caucho de estireno-isopreno; aglutinantes a base de celulosa que comprenden uno o más de carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa y celulosa regenerada; aglutinantes a base de polialcohol; aglutinantes a base de poliolefina que comprenden uno o más de polietileno y polipropileno; aglutinantes a base de poliimida; aglutinante a base de poliéster; aglutinantes a base de acrílico que comprenden un monómero acrílico; y aglutinantes a base de silano, o una mezcla o copolímero de dos o más de los mismos. De acuerdo con una realización de la presente invención, el aglutinante puede ser preferentemente una combinación de aglutinantes a base de caucho. Además, el aglutinante puede comprender SBR y/o aglutinantes a base de acrílico cuando se considera la compatibilidad con el agente espesante a base de carboximetilcelulosa.

Además, el aglutinante puede ser un aglutinante de emulsión. En general, la forma del aglutinante de electrodo positivo se puede usar en forma de un polímero lineal siempre que pueda combinar los componentes en el electrodo positivo, y no está particularmente limitado. Sin embargo, cuando se usa el aglutinante de emulsión, los

componentes del electrodo positivo se pueden combinar de manera más efectiva en puntos y en forma de puntos, y la fuerza adhesiva también es buena. Además, cuando se usa el aglutinante en emulsión, hay un efecto de aumento de la cantidad de sólidos en la suspensión en comparación con un aglutinante en forma de un polímero lineal.

5

Además, el aglutinante puede estar contenido en una cantidad de 0,01 a 30 % en peso con base en el peso total de sólidos en la composición de suspensión para electrodo positivo. Específicamente, el contenido del aglutinante puede ser 0,01 % en peso o más, 1 % en peso o más, o 2 % en peso o más, y 10 % en peso o menos, 20 % en peso o menos, o 30 % en peso o menos. Si el contenido del aglutinante es inferior al 0,01 % en peso, las propiedades físicas, tales como la fuerza de unión, del electrodo positivo pueden deteriorarse y, por lo tanto, el material activo del electrodo positivo y el material eléctricamente conductor pueden eliminarse. Si el contenido es superior al 30 % en peso, la relación del material activo del electrodo positivo y el material eléctricamente conductor se reduce relativamente, de modo que se puede reducir la capacidad de la batería.

10

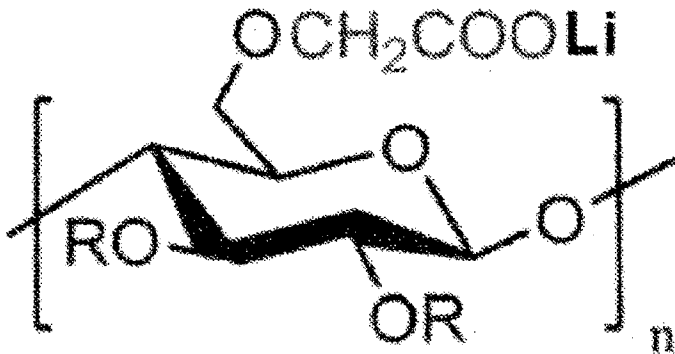
15

Además, el agente espesante puede asegurar la estabilidad de la composición de suspensión para el electrodo positivo al impartir la viscosidad adecuada a la composición de suspensión para el electrodo positivo, y cuando se recubre la composición de suspensión para el electrodo positivo en el colector de corriente del electrodo positivo, puede mejorar el defecto superficial al aliviar la reagregación de sólidos.

20

El agente espesante puede incluir carboximetilcelulosa litiada (LiCMC). La LiCMC puede estar representada por la siguiente Fórmula 1:

<Fórmula 1>



25

La LiCMC se puede obtener sustituyendo iones metálicos por Li en CMC convencional. Los iones metálicos contenidos en la CMC convencional pueden actuar como impurezas dentro de la celda y, por lo tanto, pueden degradar el rendimiento de la celda, mientras que la LiCMC excluye dichas impurezas dentro de la celda y contiene iones de litio y, por lo tanto, se puede minimizar la degradación en el rendimiento de la celda debido a las impurezas.

30

Además, dado que la LiCMC se usa junto con LiCMC a la que se une un grupo ácido aminobenzoico que contiene un grupo amino (LiCMC-ABA), la interacción (enlace de hidrógeno) dentro de la suspensión cambia y, por lo tanto, se mejora la tixotropía correspondiente a la tensión de cizallamiento. Además, LiCMC y LiCMC-ABA básicamente mantienen la estructura principal de CMC y, por lo tanto, cuando se mezclan LiCMC y LiCMC-MABA, por ejemplo, se puede evitar la aglomeración.

35

Además, el agente espesante puede estar contenido en una cantidad de 0,5 % en peso a 5 % en peso con base en el peso total de sólidos en la composición de suspensión para electrodo positivo. Específicamente, el contenido del agente espesante puede ser 0,5 % en peso o más, 0,8 % en peso o más, o 1 % en peso o más, y 2 % en peso o menos, 3 % en peso o menos, o 5 % en peso o menos. Si el contenido del agente espesante es inferior al 0,5 % en peso, dado que la viscosidad de la composición de suspensión para el electrodo positivo es baja y, por lo tanto, la composición de suspensión fluye hacia abajo como agua, la composición de suspensión para el electrodo positivo no se puede recubrir en el colector de corriente del electrodo positivo. Si el contenido es superior al 5 % en peso, dado que la viscosidad es alta y la composición de suspensión es rígida, puede ser difícil formar una capa de recubrimiento uniforme.

40

45

La viscosidad de la composición de suspensión para el electrodo positivo no está particularmente limitada, y la viscosidad puede variar dependiendo del contenido del agente espesante. Sin embargo, considerando la estabilidad de la fase de la composición de suspensión para la fase de electrodo positivo y la facilidad del proceso de recubrimiento, la viscosidad puede ser 1000 cP o más o 4500 cP o más a 25 °C.

50

Además, los aditivos pueden hacer que la composición de suspensión para electrodos positivos tenga tixotropía que permita que la composición de suspensión para electrodo positivo responda a la velocidad de recubrimiento variable en el proceso de recubrimiento de recubrimiento sobre el colector de corriente de electrodo positivo, cuando se fabrica el electrodo positivo.

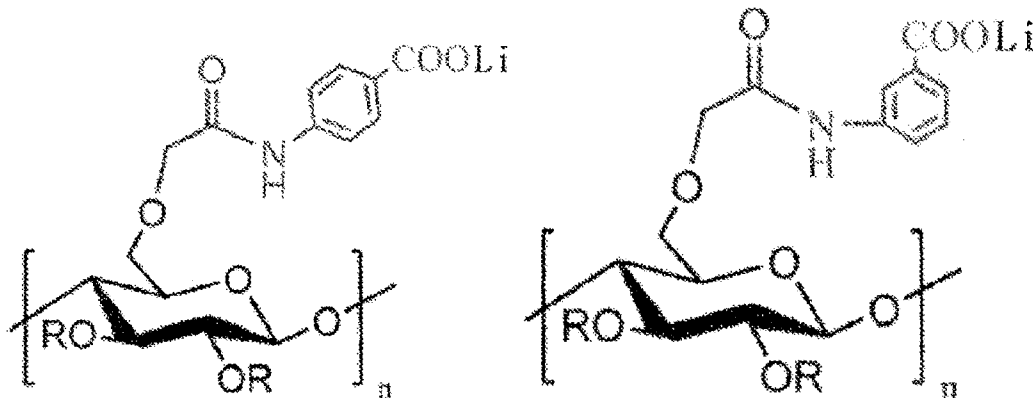
5

El aditivo comprende LiCMC al que se une un grupo ácido aminobenzoico (LiCMC-ABA), y el LiCMC-ABA puede comprender uno o más seleccionados del grupo que consiste en LiCMC al que se une un grupo ácido meta-aminobenzoico (LiCMC-MABA) y LiCMC al que se une un grupo ácido para-aminobenzoico (LiCMC-PABA). El LiCMC-MABA puede representarse mediante la Fórmula 2b a continuación, y el siguiente LiCMC-PABA puede representarse mediante la Fórmula 2a a continuación:

10

<Fórmula 2a>

<Fórmula 2b>



15

Además, los aditivos LiCMC (LiCMC-MABA) y LiCMC (LiCMC-PABA) tienen una estructura formada por la unión de un grupo de ácido aminobenzoico a LiCMC. En el caso de CMC-PABA y CMC-MABA convencionales, H está presente en el grupo COOH, pero en el caso de LiCMC (LiCMC-MABA) y LiCMC (LiCMC-PABA), H en el grupo COOH se sustituye con Li para aumentar el número de iones Li y evitar reacciones secundarias electroquímicas por H.

20

Además, el aditivo puede estar contenido en una cantidad de 0,01 % en peso a 5 % en peso con base en el peso total de sólidos en la composición de suspensión para electrodo positivo. Específicamente, el contenido del aditivo puede ser 0,01 % en peso o más, 0,1 % en peso o más, o 0,3 % en peso o más, y puede ser 1,5 % en peso o menos, 3 % en peso o menos, o 5 % en peso o menos. Si el contenido del aditivo es inferior al 0,01 % en peso, la tixotropía de la composición de suspensión para el electrodo positivo no es buena y, por lo tanto, cuando la velocidad de recubrimiento cambia durante el proceso de recubrimiento, puede ser difícil formar una capa de recubrimiento que tenga un espesor uniforme. Si el contenido es superior al 5 % en peso, la tixotropía es excesiva y, por lo tanto, la estabilidad de la composición de suspensión para el electrodo positivo no es buena, por lo que pueden producirse grietas después de la formación de la capa de recubrimiento.

25

30

Además, el disolvente se puede usar sin limitación particular siempre que sea un disolvente capaz de formar una composición de suspensión para el electrodo positivo mediante la mezcla con el material activo del electrodo positivo, el material eléctricamente conductor, el aglutinante, el agente espesante y el aditivo como se describió anteriormente.

35

El disolvente puede comprender un disolvente orgánico y/o un disolvente acuoso. El disolvente orgánico puede comprender uno o más seleccionados del grupo que consiste en N-metil-2-pirrolidona (NMP), acetato de metoxipropilo, acetato de butilo, ácido glicólico, éster butílico, butilglicol, metilalquilpolisiloxano, alquilbenceno, propilenglicol, xileno, monofenilglicol, metilalquilpolisiloxano modificado con aralquilo, copolímero de dimetilpolisiloxano modificado con poliéter, poliacrilato, alquilbenceno, diisobutilcetona, polisiloxano modificado orgánico, butanol, isobutanol, poliacrilato modificado, poliuretano modificado y polímero modificado con polisiloxano. El disolvente acuoso puede comprender agua.

40

45

El contenido del disolvente puede ser de 55 a 70 % en peso con base en el peso total de la composición de suspensión para el electrodo positivo. Específicamente, el contenido del disolvente puede ser 55 % en peso o más o 57 % en peso o más, y 65 % en peso o menos, 67 % en peso o menos, o 70 % en peso o menos. Si el contenido del disolvente es inferior al 55 % en peso, dado que la concentración de la composición de suspensión para el electrodo positivo es excesivamente alta y, por lo tanto, la composición de suspensión es rígida, puede ser difícil recubrir uniformemente la composición de suspensión para el electrodo positivo en el colector de corriente del electrodo positivo. Si el contenido es superior al 70 % en peso, dado que la concentración de la composición de suspensión para el electrodo positivo es excesivamente baja y la composición de suspensión fluye hacia abajo,

50

puede ser difícil controlar la composición de suspensión para el electrodo positivo en el proceso de recubrimiento y puede llevar mucho tiempo secarse después de formar la capa de recubrimiento.

5 En la presente invención, la composición de suspensión para electrodo positivo puede tener un índice de tixotropía (T) de 0,1 a 0,4 expresado por la Ecuación 1 a continuación: donde la viscosidad se midió a 25 °C.

La composición de suspensión para electrodo positivo tiene tixotropía, que es una propiedad que hace que la viscosidad aumente cuando no se aplica tensión de cizallamiento y que la viscosidad disminuya cuando se aplica tensión de cizallamiento.

10 Usando el principio de que la tensión de cizallamiento se aplica mediante la tasa de cizallamiento proporcional a la velocidad de rotación cuando se hace girar la composición de suspensión para el electrodo positivo, la tixotropía se definió usando la viscosidad de la composición de suspensión para el electrodo positivo a 10 rpm de velocidad de rotación con respecto a la viscosidad de la composición de suspensión para el electrodo positivo a 1 rpm de velocidad de rotación, como se muestra en la Ecuación 1. Cuando la velocidad de rotación es de 1 rpm, la tasa de cizallamiento es de 0,29/s, y cuando la velocidad de rotación es de 10 rpm, la tasa de cizallamiento es 2,9/s.

15 Si el índice de tixotropía (T) es inferior a 0,1, la viscosidad a alta velocidad de rotación es muy baja en comparación con la baja velocidad de rotación y, por lo tanto, cuando se cambia la velocidad de recubrimiento en el proceso de recubrimiento de la composición de suspensión para el electrodo positivo en el colector de corriente del electrodo positivo, la velocidad de recubrimiento efectiva es limitada. Si el índice de tixotropía (T) excede 0,4, incluso cuando se cambia la velocidad de recubrimiento, el cambio en la viscosidad no es grande y, por lo tanto, puede dificultar la respuesta de la suspensión.

20 Método para preparar la composición de la suspensión para el electrodo positivo para la batería secundaria de litio

La presente invención también se refiere a un método para preparar una composición de suspensión para electrodo positivo para una batería secundaria de litio. Los tipos y pesos de los materiales utilizados en la preparación de la composición de suspensión para el electrodo positivo son los descritos anteriormente.

30 La composición de suspensión para el electrodo positivo se puede preparar agregando el material activo del electrodo positivo, el material eléctricamente conductor, el aglutinante, el agente espesante y el aditivo como se describió anteriormente a un disolvente, y mezclándolos.

35 La mezcla se puede llevar a cabo mediante molienda, pero no está particularmente limitada siempre que sea un método de mezcla utilizado para formar una suspensión en la técnica. Por ejemplo, la molienda puede ser molienda de perlas, molienda de rodillos, molienda de bolas, molienda de desgaste, molienda planetaria, molienda de chorro o molienda de mezcla de tornillo. Preferentemente, en consideración de la mezcla uniforme y la dispersabilidad de los componentes contenidos en la composición de suspensión para electrodo positivo, se puede aplicar la molienda con perlas.

40 Electrodo positivo para batería secundaria de litio

La presente invención también proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo formada en una superficie del colector de corriente de electrodo positivo, en donde la capa de material activo de electrodo positivo comprende un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un material eléctricamente conductor, un agente espesante y un aditivo.

50 En la presente invención, el colector de corriente del electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin causar un cambio químico en la batería y pueda usarse electroquímicamente de manera estable a la tensión de carga del electrodo positivo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en cobre, aluminio, acero inoxidable, titanio, plata, paladio, níquel, aleaciones de los mismos y combinaciones de los mismos. El acero inoxidable puede ser tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio o plata.

55 Además, la forma del colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitada, y puede estar en forma de película, lámina, hoja, red, cuerpo poroso, espuma o tela no tejida. Si es necesario, se pueden formar irregularidades finas en la superficie del colector de corriente del electrodo positivo, y las irregularidades pueden ayudar a mejorar la fuerza adhesiva con la capa de material activo del electrodo positivo. El método para formar las irregularidades en la superficie del colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado y, por ejemplo, se puede aplicar un método conocido tal como un método de pulido mecánico, un método de pulido electrolítico o un método de pulido químico.

65 Además, el grosor del colector de corriente del electrodo positivo no está particularmente limitado, y puede establecerse en un rango apropiado teniendo en cuenta la resistencia mecánica del electrodo positivo, la

productividad o la capacidad de la batería. Por ejemplo, el espesor del colector de corriente del electrodo positivo puede ser típicamente de 3 gm a 500 μm .

5 En la presente invención, la capa de material activo de electrodo positivo puede incluir el material activo de electrodo positivo formado por la composición de suspensión para electrodo positivo como se describió anteriormente, un aglutinante, un material eléctricamente conductor, un agente espesante y un aditivo. Los tipos y contenidos del material activo del electrodo positivo, el aglutinante, el material eléctricamente conductor, el agente espesante y el aditivo son como se describió anteriormente.

10 El espesor de la capa de material activo del electrodo positivo no está particularmente limitado, y puede establecerse en un rango apropiado teniendo en cuenta la resistencia mecánica del electrodo positivo, la cantidad de carga o la capacidad de la batería. Por ejemplo, el espesor de la capa de material activo del electrodo positivo puede ser típicamente de 30 μm a 300 μm .

15 Método de fabricación del electrodo positivo para la batería secundaria de litio

La presente invención también se refiere a un método para fabricar un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende los pasos de (S1) recubrir la composición de suspensión para electrodo positivo sobre una superficie del colector de corriente de electrodo positivo; (S2) secar la capa de recubrimiento formada en el paso (S1); y (S3) presionar la capa de recubrimiento para formar una capa de material activo de electrodo positivo.

20 En el paso (S1), se puede formar una capa de recubrimiento recubriendo la composición de suspensión para electrodo positivo en una superficie del colector de corriente de electrodo positivo. El colector de corriente del electrodo positivo y la composición de la suspensión para el electrodo positivo son como se describió anteriormente.

25 El método de recubrimiento no está particularmente limitado siempre que sea un método capaz de recubrir la suspensión. Por ejemplo, el método de recubrimiento puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en un método de recubrimiento de barra, un método de recubrimiento de rodillo a rodillo, un método de recubrimiento por rotación, un método de impresión de boquilla, un método de impresión por inyección de tinta, un método de recubrimiento de ranura y un método de recubrimiento por inmersión. Preferentemente, el método de recubrimiento puede ser el método de recubrimiento de rodillo a rodillo.

30 En el proceso de recubrimiento que utiliza el método de recubrimiento descrito anteriormente, la velocidad de recubrimiento puede ser variable. Dependiendo de las condiciones de recubrimiento, la velocidad de recubrimiento se puede cambiar para establecer una condición de secado optimizada. La velocidad de recubrimiento es variable porque la velocidad de secado del disolvente es diferente dependiendo de las propiedades de la composición de suspensión para el electrodo positivo en el proceso de aplicar la composición de suspensión para el electrodo positivo al colector de corriente y secarlo.

En el paso (S2), la capa de recubrimiento formada en el paso (S1) se puede secar.

35 A través del secado, el disolvente contenido en la composición de suspensión para electrodo positivo se puede evaporar para formar una capa de recubrimiento que tiene una forma de capa.

40 La temperatura de secado puede ser 30 °C o más, 40 °C o más, o 45 °C o más, 60 °C o menos, 70 °C o menos, u 80 °C o menos, de modo que se pueda formar una capa de material activo de electrodo positivo que tenga una calidad excelente.

45 En el paso (S3), la capa de recubrimiento formada en el paso (S2) se puede presionar para formar una capa de material activo de electrodo positivo.

50 El prensado se puede introducir mediante un proceso de prensado convencional utilizado en la técnica, y el prensado se puede realizar utilizando una prensa de rodillos. Por ejemplo, el prensado usando la prensa de rodillos se puede realizar aplicando presión al colector de corriente de electrodo positivo que tiene la capa de recubrimiento formada sobre el mismo con el rodillo, y moviendo simultáneamente el colector de corriente de electrodo positivo que tiene la capa de recubrimiento formada en el mismo en una dirección horizontal, en un estado en el que se colocan dos rodillos en la parte superior e inferior del colector de corriente de electrodo positivo en el que se formó la capa de recubrimiento.

Batería secundaria de litio

55 La presente invención también se refiere a una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y una solución de electrolito.

En la batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención, la estructura, los materiales constituyentes y el método de fabricación del electrodo positivo son como se describieron anteriormente.

5 En la batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención, el electrodo negativo puede comprender un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo formada en el colector de corriente de electrodo negativo. La capa de material activo del electrodo negativo (por ejemplo, hoja de litio) se puede usar sola.

10 El colector de corriente del electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin causar un cambio químico en la batería. Por ejemplo, se puede usar cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, cobre o acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio, plata o similares; aleación de aluminio-cadmio o similares como colector de corriente de electrodo negativo. Además, al igual que con el colector de corriente de electrodo positivo, la forma del colector de corriente de electrodo negativo puede ser de varias formas, como una película que tiene irregularidades finas en su superficie, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, espuma, una tela no tejida y similares.

15 Además, el material activo del electrodo negativo puede comprender, de modo no limitativo, uno o más materiales a base de carbono seleccionados del grupo que consiste en grafito artificial cristalino, grafito natural cristalino, carbono duro amorfo, carbono blando poco cristalino, negro de humo, negro de acetileno, negro de Ketjen, Super-P, grafeno y carbono fibroso, material a base de Si, óxidos compuestos metálicos tales como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos de los grupos 1, 2 y 3 de la tabla periódica, halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); metal de litio; aleación de litio; aleación a base de silicio; aleación a base de estaño; óxidos metálicos como SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₃O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, y Bi₂O₅; un polímero eléctricamente conductor tal como poliacetileno; material a base de Li-Co-Ni; óxido de titanio; óxido de litio y titanio.

20 Además, el material activo del electrodo negativo puede ser óxidos compuestos metálicos tales como $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos de los grupos 1, 2 y 3 de la tabla periódica, halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); óxidos tales como SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄ and Bi₂O₅, y pueden ser materiales activos de electrodo negativo a base de carbono tales como carbono cristalino, carbono amorfo o compuesto de carbono solo o en combinación de dos o más.

30 En la batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención, cualquiera de los utilizados convencionalmente en la fabricación de una batería secundaria de litio se puede utilizar como una solución de electrolito.

35 Las sales de litio que pueden estar comprendidas como un electrolito en la solución de electrolito se pueden usar sin limitación siempre que sean las comúnmente usadas en la solución de electrolito para baterías secundarias de litio. Los aniones de las sales de litio pueden comprender, por ejemplo, cualquiera seleccionado del grupo que consiste en F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ y (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻. La sal de litio puede ser LiTFSI(bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, LiC₂F₆NO₄S₂) y/o LiNO₃.

40 En la solución de electrolito usada en la presente invención, los disolventes orgánicos incluidos en la solución de electrolito se pueden usar de modo no limitativo siempre que sean los comúnmente usados en soluciones de electrolito para baterías secundarias de litio. De acuerdo con una realización de la presente invención, el disolvente orgánico 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. Entre ellos, se puede usar típicamente el disolvente a base de éter.

45 Los ejemplos del disolvente a base de carbonato pueden comprender específicamente carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilpropilo (MFC), carbonato de etilpropilo (EPC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) o carbonato de butileno (BC), etc.

50 Los ejemplos del disolvente a base de éster pueden comprender específicamente acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de 1,1-dimetilo y etilo, propionato de metilo, propionato de etilo, γ-butirolactona, decanolida, valerolactona, mevalonolactona o caprolactona, etc.

55 El disolvente a base de éter puede ser específicamente dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metiletil éter, metilpropil éter, etilpropil éter, dimetoxietano, dietoxietano, metoxietoxietano, dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, dietilenglicol metiletil éter, trietilenglicol dimetil éter, trietilenglicol dietil éter, trietilenglicol metiletil éter, tetraetilenglicol dimetil éter, tetraetilenglicol dietil éter, tetraetilenglicol metiletil éter, polietilenglicol dimetil éter, polietilenglicol dietil éter, polietilenglicol metiletil éter, diglima, triglima, tetraglima, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano o polietilenglicol dimetil éter, etc.

Los ejemplos del disolvente a base de cetona pueden comprender específicamente ciclohexanona, etc. Los ejemplos del disolvente a base de alcohol pueden comprender específicamente alcohol etílico o alcohol isopropílico, etc.

5 Los ejemplos del disolvente aprótico pueden comprender específicamente nitrilos tales como acetonitrilo, amidas tales como dimetilformamida, dioxolanos tales como 1,3-dioxolano (DOL) o sulfolano, etc.

10 Los disolventes orgánicos no acuosos se pueden usar solos o en combinación de uno o más. La proporción de mezcla cuando se usa en combinación de uno o más se puede ajustar adecuadamente dependiendo del rendimiento deseado de la batería.

15 En la batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención, el separador puede ser una película de polímero poroso convencional utilizada como separador en la técnica. Por ejemplo, como separador, se puede usar una película polimérica porosa hecha de un polímero a base de poliolefina tal como polietileno, polipropileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno y copolímero de etileno/metacrilato solos o se pueden laminar y usar, o se puede usar una tela no tejida porosa convencional, por ejemplo, una tela no tejida hecha de fibras de vidrio de alto punto de fusión, fibras de tereftalato de polietileno o similares, de modo no limitativo.

20 En la batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención, la forma de la batería no está particularmente limitada y puede ser, por ejemplo, un tipo de rollo de gelatina, un tipo de pila, un tipo de plegado de pila (que incluye un tipo de plegado de pila-Z), o un tipo de apilado de laminación, y preferentemente un tipo de plegado de pila.

25 Además, la batería secundaria de litio se puede fabricar apilando secuencialmente el electrodo negativo, el separador y el electrodo positivo, preparando un conjunto de electrodos inyectado con una solución de electrolito, poniéndolo en una caja de batería y luego sellándolo con una placa de tapa y una junta.

30 En ese caso, la batería secundaria de litio se puede clasificar en varias baterías tales como una batería secundaria de litio-azufre, una batería de litio-aire, una batería de óxido de litio y una batería de litio de estado totalmente sólido dependiendo del material utilizado para el electrodo positivo/electrodo negativo y también se puede clasificar en una forma cilíndrica, una forma cuadrada, una forma de moneda, una forma de bolsa y similares dependiendo de la forma, y se puede dividir en un tipo a granel y un tipo de película delgada dependiendo del tamaño. La estructura y el método de fabricación de estas baterías son bien conocidos en la técnica y, por lo tanto, se omite su descripción detallada.

35 En la presente invención, la batería secundaria de litio puede ser una batería secundaria de litio-azufre que utiliza un material de electrodo positivo que incluye un compuesto de azufre-carbono como electrodo positivo. La batería secundaria de litio-azufre puede usar metal de litio como material activo del electrodo negativo. Durante la descarga de la batería secundaria de litio-azufre, se produce una reacción de oxidación del litio en el electrodo negativo y una reacción de reducción del azufre en el electrodo positivo. En este momento, el azufre reducido se combina con iones de litio movidos desde el electrodo negativo para convertirse en polisulfuro de litio y, finalmente, se acompaña una reacción para formar sulfuro de litio.

40 Además, la presente invención se refiere a un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio, que se puede utilizar como fuente de alimentación para dispositivos que requieren características de alta capacidad y alta tasa, etc. Los ejemplos específicos del dispositivo pueden incluir, entre otros, una herramienta eléctrica que funciona con un motor alimentado por batería; automóviles eléctricos que incluyen un vehículo eléctrico (EV), un vehículo eléctrico híbrido (HEV), un vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV) y similares; una motocicleta eléctrica que incluye una bicicleta eléctrica (E-bike) y un scooter eléctrico (E-scooter); un carrito de golf eléctrico; 45 y un sistema de almacenamiento de energía.

50 En lo sucesivo, será evidente para los expertos en la técnica que, aunque las realizaciones preferidas se muestran para facilitar la comprensión de la presente invención, los siguientes ejemplos ilustran solo la presente invención y se pueden realizar diversos cambios y modificaciones dentro del alcance y espíritu de la presente invención. También es natural que dichas variaciones y modificaciones estén dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

(1) Preparación de la composición de la suspensión para el electrodo positivo

60 El material activo del electrodo positivo, el material eléctricamente conductor, el aglutinante, el agente espesante y el aditivo se mezclaron en una proporción en peso de 90:5:3,5:1,05:0,45 para obtener una mezcla. El material activo del electrodo positivo fue un compuesto de S/CNT obtenido mezclando azufre (un producto fabricado por Sigma-Aldrich) con CNT (Nanotubo de Carbono) usando un molino de bolas y luego tratándolos térmicamente a 65 155 °C, el material eléctricamente conductor fue Denka Black, el aglutinante fue caucho de estireno-butadieno (SBR), el agente espesante fue LiCMC (LiCMC1000, GLchem) y el aditivo fue LiCMC-MABA.

La mezcla obtenida y el agua se mezclaron para preparar una composición de suspensión para el electrodo positivo.

(2) Fabricación de electrodo positivo

La composición de suspensión para el electrodo positivo se recubrió sobre una superficie del colector de corriente del electrodo positivo de lámina de aluminio (lámina de Al) de un espesor de 12 µm, se secó y se presionó con rodillo a 50 °C durante 2 horas para obtener un electrodo positivo que tenía formada la capa de material activo del electrodo positivo.

(3) Fabricación de batería secundaria de litio-azufre

Se colocó un separador de polietileno poroso con un espesor de 20 µm y una porosidad del 45 % entre el electrodo positivo y el electrodo negativo de litio y se colocó dentro de la carcasa, y luego se inyectó electrolito en la carcasa para formar una batería secundaria de litio-azufre en forma de una celda de moneda CR-2032.

El electrolito se preparó mediante la adición de 0,38 M de LiTFSI y 0,31 M de LiNO₃ a un disolvente mixto (1:1, v/v) de 1,3-dioxolano (DOL) y 1,2-dimetoxietano (DME).

Ejemplo 2

Se prepararon una composición de suspensión para el electrodo positivo, un electrodo positivo y una batería secundaria de litio-azufre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó LiCMC-PABA en lugar de LiCMC-MABA como aditivo.

Ejemplo 3

Se prepararon una composición de suspensión para el electrodo positivo, un electrodo positivo y una batería secundaria de litio-azufre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el material activo del electrodo positivo, el material eléctricamente conductor, el aglutinante, el agente espesante y el aditivo se mezclaron en una proporción en peso de 90:5: 3,5: 0,45:1,05 reduciendo el peso del agente espesante.

Ejemplo 4

Se prepararon una composición de suspensión para el electrodo positivo, un electrodo positivo y una batería secundaria de litio-azufre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el material activo del electrodo positivo, el material eléctricamente conductor, el aglutinante, el agente espesante y el aditivo se mezclaron en una proporción en peso de 85,55:5: 3,5: 5,5:0,45 aumentando el peso del agente espesante.

Ejemplo 5

Se prepararon una composición de suspensión para el electrodo positivo, un electrodo positivo y una batería secundaria de litio-azufre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el material activo del electrodo positivo, el material eléctricamente conductor, el aglutinante, el agente espesante y el aditivo se mezclaron en una relación en peso de 90:5:3,5:1,495:0,005 mediante la reducción del peso del aditivo.

Ejemplo 6

Se prepararon una composición de suspensión para el electrodo positivo, un electrodo positivo y una batería secundaria de litio-azufre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el material activo del electrodo positivo, el material eléctricamente conductor, el aglutinante, el agente espesante y el aditivo se mezclaron en una proporción en peso de 85:5: 3,5: 1:5,5 aumentando el peso del aditivo.

Ejemplo comparativo 1

Se prepararon una composición de suspensión para el electrodo positivo, un electrodo positivo y una batería secundaria de litio-azufre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el material activo del electrodo positivo, el material eléctricamente conductor, el aglutinante y el agente espesante se mezclaron en una proporción en peso de 90:5: 3,5:1,5 sin usar el peso del aditivo.

Ejemplo comparativo 2

Se prepararon una composición de suspensión para el electrodo positivo, un electrodo positivo y una batería secundaria de litio-azufre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó CMC (D2200, Daicel) en lugar de LiCMC (GB-Li1000, GLchem) como agente espesante.

Ejemplo experimental 1: Medición de la viscosidad, el índice de tixotropía y las propiedades físicas reológicas de la composición de la suspensión para el electrodo positivo.

5 Para las composiciones de suspensión para electrodo positivo preparadas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se midió la viscosidad, se calculó el índice de tixotropía a partir de la viscosidad medida y se midieron las propiedades físicas reológicas, y los resultados se muestran en la Tabla 1 y la FIG. 1 a continuación.

10 Un método para medir la viscosidad, un método para calcular el índice de tixotropía y un método para medir las propiedades físicas reológicas son como se describen a continuación.

(1) Medición de viscosidad

15 Se colocaron 4 ml de la composición de suspensión para electrodo positivo en un recipiente a 25 °C y se instaló un husillo SCP-16 (Brookfield) en el recipiente. A partir de entonces, el husillo de SCP-16 se giró a una velocidad de 1 rpm a 10 rpm, y se registró la viscosidad (cP) medida en cada velocidad de rotación. Se utilizó un viscosímetro (DV2T, Brookfield) como viscosímetro para medir la viscosidad.

(2) Cálculo del índice de tixotropía

20 Usando la Ecuación 1 a continuación, se calculó el índice de tixotropía de la composición de suspensión para el electrodo positivo: en donde la viscosidad se midió a 25 °C.

(3) Medición de las propiedades físicas reológicas

25 Se colocó 1 g de la composición de suspensión para electrodo positivo en un reómetro (DHR-1, TA instruments) y luego se midió la tensión de cizallamiento (Pa) correspondiente a la tasa de cizallamiento que varía en el intervalo de 0,1/s a 50/s.

Tabla 1:

	Agente espesante		Aditivo		Viscosidad según velocidad de rotación (cP)		Índice de tixotropía (T)
	Clase	Contenido (% en peso)	Clase	Contenido (% en peso)	1 rpm (0,29/s)	10 rpm (2,9/s)	
Ejemplo 1	LiCMC	1,05	LiCMC-MABA	0,45	22320	6036	0,27
Ejemplo 2	LiCMC	1,05	LiCMC-PABA	0,45	15480	4704	0,3
Ejemplo 3	LiCMC	0,45	LiCMC-MABA	1,05	4320	1320	0,3
Ejemplo 4	LiCMC	5,5	LiCMC-MABA	0,45	66360	no medible	no medible
Ejemplo 5	LiCMC	1,495	LiCMC-MABA	0,005	6000	3100	0,52
Ejemplo 6	LiCMC	1	LiCMC-MABA	5,5	12000	no medible	no medible
Ejemplo comparativo 1	LiCMC	1,05	-	-	4920	2964	0,6
Ejemplo comparativo 2	CMC	1,05	LiCMC-MABA	0,45	5100	2900	0,57

30 Como se muestra en la Tabla 1, se puede observar que en el caso del Ejemplo 1, la composición de suspensión para electrodo positivo que contenía una cantidad apropiada de LiCMC-MABA como aditivo tenía una alta viscosidad y un alto índice de tixotropía.

35 Además, en el caso del Ejemplo 2, la composición de suspensión para electrodo positivo que contenía una cantidad apropiada de LiCMC-PABA como aditivo mostró una viscosidad más baja y un índice de tixotropía similar en comparación con el Ejemplo 1.

Además, el Ejemplo 3 es un caso en el que el contenido del agente espesante es relativamente menor que el del

Ejemplo 1, y el índice de tixotropía es apropiado para responder adecuadamente al cambio en la velocidad en el proceso de recubrimiento en suspensión. Sin embargo, dado que la viscosidad es baja, la estabilidad de la composición de suspensión para el electrodo positivo puede no ser buena, y dado que la composición de suspensión fluye hacia abajo como agua, puede llevar mucho tiempo recubrir la composición de suspensión para el electrodo positivo en el colector de corriente del electrodo positivo.

Además, el Ejemplo Comparativo 1 es una composición de suspensión para electrodo positivo que no contiene un aditivo y no proporciona la viscosidad requerida para formar la suspensión, lo que resulta en la aglomeración de la suspensión.

La FIG. 1 es una gráfica que muestra el cambio en la tensión de cizallamiento de acuerdo con la tasa de cizallamiento de las composiciones de suspensión para el electrodo positivo de los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 1.

Con referencia a la FIG. 1, se puede confirmar la diferencia en el tamaño del área interna del bucle de histéresis y, a partir de esto, se puede ver que la suspensión del Ejemplo 1 tiene excelentes propiedades de tixotropía.

Ejemplo experimental 2: Evaluación de las características de carga/descarga

Para las baterías secundarias de litio-azufre del tipo de celda de moneda CR-2032 fabricadas por Ejemplos y Ejemplos Comparativos, las características de carga/descarga se evaluaron realizando una carga 0,1C/descarga 0,1C tres veces y una carga 0,3C/descarga 0.5C dentro de un rango de voltaje de 1,8V a 2,5V.

La FIG. 2 es una gráfica que muestra las características de carga/descarga de las baterías secundarias de litio-azufre del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1, y la FIG. 3 es una gráfica que muestra las características de carga/descarga de las baterías secundarias de litio-azufre del Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 1.

Con referencia a la FIG. 2, la batería de litio-azufre del Ejemplo 1 mostró una capacidad de descarga inicial de 1105 mAh/g, que fue mayor que la capacidad de descarga del Ejemplo Comparativo 1 de 1080 mAh/g, y mostró un rendimiento de vida útil manteniendo una capacidad de descarga de 800 mAh/g o más durante 100 ciclos. Este rendimiento es equivalente o superior al mantenimiento de la capacidad de descarga de la batería de litio-azufre del Ejemplo Comparativo 1 sin el aditivo.

Además, con referencia a la FIG. 3, la batería de litio-azufre del Ejemplo 2 también mostró una capacidad de descarga inicial de 1100 mAh/g, que fue mayor que la capacidad de descarga del Ejemplo Comparativo 1 de 1080 mAh/g, y mostró un rendimiento de vida útil manteniendo una capacidad de descarga de 770 mAh/g o más durante 100 ciclos. Este rendimiento es equivalente al mantenimiento de la capacidad de descarga de la batería de litio-azufre del Ejemplo Comparativo 1 sin el aditivo.

Esto indica que el rendimiento de carga/descarga no se deteriora incluso cuando se añaden LiCMC-MABA y LiCMC-PABA, que son aditivos para la suspensión para electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre de la presente invención, en lugar de LiCMC.

Estos resultados se deben a que el grupo carboxilo y el grupo peptídico presentes en el grupo ácido aminobenzoico inhibieron eficazmente la lixiviación de sustancias a base de azufre en la solución de electrolito al ayudar a la reacción de adsorción y reducción del polisulfuro mientras se mantiene la dispersabilidad con el LiCMC existente debido a las propiedades químicas del LiCMC combinado con un grupo ácido aminobenzoico.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de suspensión para electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que comprende:
 un material activo de electrodo positivo;
 5 un material eléctricamente conductor;
 un aglutinante;
 un agente espesante;
 un aditivo; y
 un disolvente,
 10 en donde el agente espesante comprende carboximetilcelulosa litiada (LiCMC), y
 en donde el aditivo comprende LiCMC al que está unido un grupo ácido aminobenzoico (LiCMC-ABA).
2. La composición de suspensión para electrodo positivo para la batería secundaria de litio de acuerdo con la
 reivindicación 1, en donde la LiCMC a la que está unido el grupo ácido aminobenzoico comprende uno o más
 15 seleccionados del grupo que consiste en LiCMC a la que está unido un grupo ácido meta-aminobenzoico (LiCMC-
 MABA) y LiCMC a la que está unido un grupo ácido para-aminobenzoico (LiCMC-PABA).
3. La composición de suspensión para electrodo positivo para la batería secundaria de litio de acuerdo con la
 reivindicación 1, en donde el agente espesante está contenido en una cantidad de 0,5 % en peso a 5 % en peso
 20 con base en el peso total de los sólidos de la composición de suspensión para electrodo positivo.
4. La composición de suspensión para electrodo positivo para la batería secundaria de litio de acuerdo con la
 reivindicación 1, en donde el aditivo está contenido en una cantidad de 0,01 % en peso a 5 % en peso con base
 25 en el peso total de los sólidos de la composición de suspensión para electrodo positivo.
5. La composición de suspensión para electrodo positivo para la batería secundaria de litio de acuerdo con la
 reivindicación 1, en donde el disolvente comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en un
 disolvente orgánico y un disolvente acuoso,
 en donde el disolvente orgánico comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en N-metil-2-
 30 pirrolidona (NMP), acetato de metoxipropilo, acetato de butilo, ácido glicólico, éster butílico, butilglicol,
 metilalquilpolisiloxano, alquilbenceno, propilenglicol, xileno, monofenilglicol, metilalquilpolisiloxano modificado con
 aralquilo, copolímero de dimetilpolisiloxano modificado con poliéter, copolímero de dimetilpolisiloxano modificado
 con poliéter, poliacrilato, alquilbenceno, diisobutilcetona, polisiloxano modificado orgánicamente, butanol,
 35 isobutanol, poliacrilato modificado, poliuretano modificado y polímero modificado con polisiloxano, y
 en donde el disolvente acuoso comprende agua.
6. La composición de suspensión para electrodo positivo para la batería secundaria de litio de acuerdo con la
 reivindicación 1, en donde el material activo de electrodo positivo comprende uno o más seleccionados del grupo
 que consiste en azufre elemental (S_8), Li_2S_n ($n \geq 1$, n es un número entero), compuesto de azufre orgánico y
 40 polímero de carbono-azufre $[(C_2S_x)_n]$, $2,5 \leq x \leq 50$, $n \geq 2$, x y n son números enteros].
7. La composición de suspensión para electrodo positivo para la batería secundaria de litio de acuerdo con la
 reivindicación 1, en donde la composición de suspensión para electrodo positivo tiene un índice de tixotropía (T)
 45 de 0,1 a 0,4.
8. Un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende:
 un colector de corriente de electrodo positivo; y
 una capa de material activo de electrodo positivo formada en una superficie del colector de corriente de electrodo
 positivo,
 50 en donde la capa de material activo de electrodo positivo está formada por la composición de suspensión para
 electrodo positivo de la reivindicación 1.
9. Un método para fabricar un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que comprende los pasos
 de:
 55 (S1) recubrir la composición de suspensión para electrodo positivo de la reivindicación 1 sobre una superficie de
 un colector de corriente de electrodo positivo;
 (S2) secar la capa de recubrimiento formada en el paso (S1); y
 (S3) presionar la capa de recubrimiento para formar una capa de material activo de electrodo positivo.
10. El método para fabricar un electrodo positivo para una batería secundaria de litio de acuerdo con la
 reivindicación 9, en donde el paso de recubrimiento (S1) se realiza mediante uno o más métodos seleccionados
 del grupo que consiste en un método de recubrimiento de barra, un método de recubrimiento de rodillo a rodillo,
 un método de recubrimiento por rotación, un método de impresión de boquilla, un método de impresión por
 60 inyección de tinta, un método de recubrimiento de ranura y un método de recubrimiento por inmersión.
11. Una batería secundaria de litio que comprende:

el electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 8,
un electrodo negativo,
un separador, y
una solución de electrolitos.

5

12. La batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la batería secundaria de litio es una batería secundaria de litio-azufre.

10

13. Un módulo de batería que comprende la batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 11.

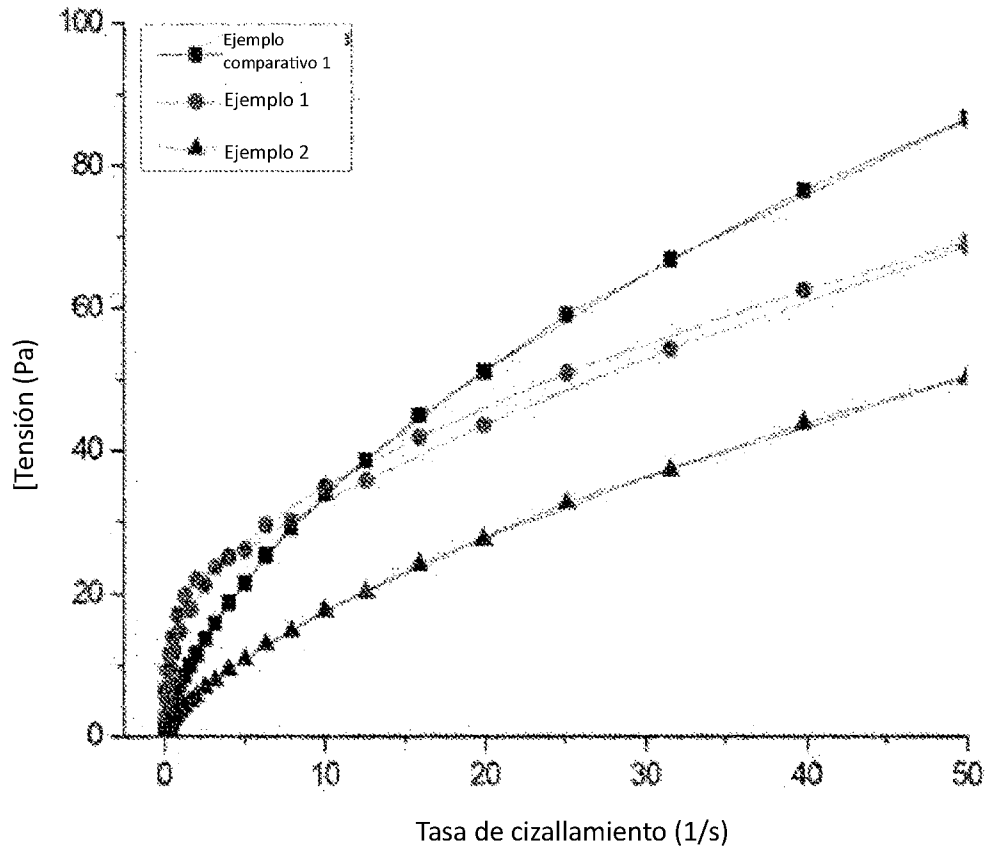
14. Un dispositivo que comprende la batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 11.

15

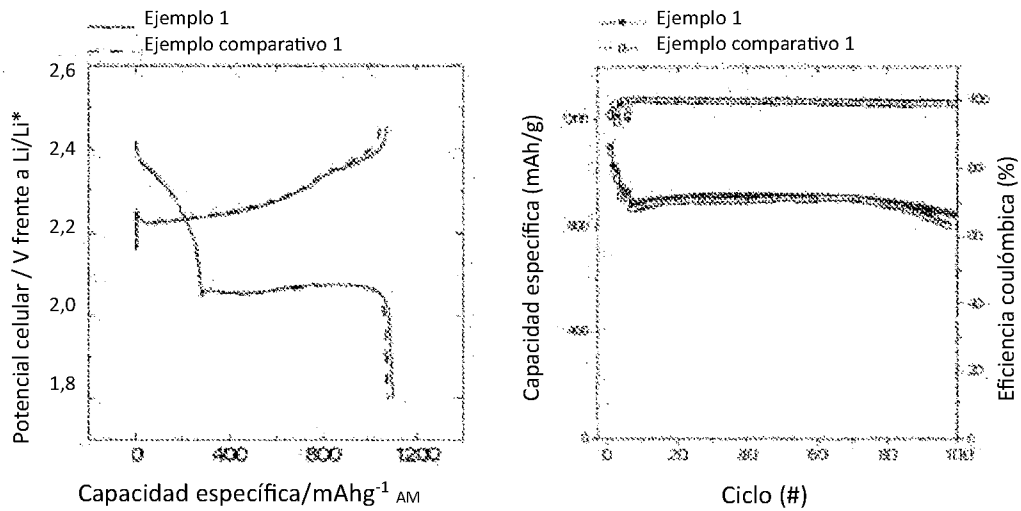
15. El dispositivo de la reivindicación 14, en donde el dispositivo se selecciona del grupo que consiste en una herramienta eléctrica; un automóvil eléctrico; una motocicleta eléctrica; un carrito de golf eléctrico; y un sistema de almacenamiento de energía.

DIBUJOS

[Figura 1]



[Figura 2]



[Figura 3]

