

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 082**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/40 (2006.01)
H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2019 PCT/KR2019/002583**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2019 WO19172637**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2019 E 19763807 (5)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2024 EP 3706225**

54 Título: **Batería secundaria de litio**

30 Prioridad:

09.03.2018 KR 20180028232
28.09.2018 KR 20180115462
28.09.2018 KR 20180115459
28.09.2018 KR 20180115455
21.12.2018 KR 20180167032

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIM, TAEK GYOUNG;
YANG, SEUNG YOON;
JANG, EUNJI y
YANG, DOO KYUNG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 989 082 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

Batería secundaria de litio

5 **Campo técnico**

La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad basándose en la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0028232 presentada el 9 de marzo de 2018, la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0115455 presentada el 28 de septiembre de 2018, la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0115459 presentada el 28 de septiembre de 2018, la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0115462 presentada el 28 de septiembre de 2018, y la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0167032 presentada el 21 de diciembre de 2018.

La presente invención se refiere a una batería secundaria de litio y, más particularmente, a una batería secundaria de litio que tiene un rendimiento de batería mejorado al minimizar el contenido de impurezas contenidas en la batería.

Antecedentes de la técnica

A medida que aumentan el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles, está aumentando rápidamente la demanda de baterías secundarias como fuentes de energía. Entre estas baterías secundarias, se ha comercializado y usado ampliamente una batería secundaria de litio con alta tensión y densidad de energía, larga vida útil por ciclo y baja tasa de autodescarga.

Además, como la batería secundaria está atrayendo la atención como fuente de alimentación para un vehículo eléctrico (EV) y un vehículo híbrido eléctrico (HEV) que se proponen como una manera de resolver la contaminación del aire provocada por vehículos de gasolina y vehículos diésel convencionales que usan un combustible fósil, puesto que en los últimos años se espera que su uso aumente adicionalmente, se han realizado sistemáticamente estudios para mejorar las características de rendimiento y vida útil de la batería.

En los últimos años, el alto contenido de impurezas se reconoce como uno de los factores que afectan a las características de rendimiento y vida útil de las baterías secundarias. En este momento, las impurezas en la batería secundaria pueden ser metales alcalinos, específicamente metal de Na.

También se ha notificado que, incluso en la batería de iones de litio (LIB) convencional en la que el óxido inorgánico de litio es un material activo de electrodo positivo y el grafito es un electrodo negativo, particularmente, los iones de Na existentes en el electrodo positivo deterioran la movilidad de los iones de Li y afectan adversamente a las propiedades físicas del electrodo.

Particularmente, en el caso de una batería de metal de litio (ejemplo típico: batería de Li-S) en la que el metal de litio (metal de Li) es un electrodo negativo, se ha sabido que supone un problema la presencia de iones de metales alcalinos contenidos en el electrodo positivo, el electrodo negativo de litio, la disolución de electrolito, el separador, y similares.

La publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2017-0065635 divulga un método para mejorar el rendimiento electroquímico limitando los contenidos de sodio y azufre, que son impurezas contenidas en el compuesto precursor de carbonato para preparar un polvo de óxido de metal de litio que puede usarse como material del material activo de electrodo positivo comprendido en una batería de iones de litio, a un intervalo de contenido específico, pero presentando una razón molar de sodio con respecto a azufre (Na/S , $0,4 < \text{Na/S} < 2$); una suma de contenido de sodio (Nawt) y contenido de azufre (Swt) (mayor del 0,4 % en peso y menor del 1,6 % en peso); y un contenido de sodio (del 0,1 al 0,7 % en peso) en la suma del contenido de sodio (Nawt) y el contenido de azufre (Swt) como intervalos numéricos específicos para limitar el contenido de impurezas.

Además, la publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2008-0043347 también divulga que puede garantizarse la calidad del producto final, es decir, el compuesto para el material de electrodo positivo, limitando el contenido de sodio en el compuesto que puede usarse como material para fabricar el material de electrodo positivo de la batería secundaria de litio a menos de 2.000 ppm.

El documento US 2003/162099 A1 divulga una celda electroquímica de litio con un contenido de sodio reducido.

Por consiguiente, existe la continua necesidad de desarrollar una batería de metal de litio mejorada adicionalmente capaz de mejorar el rendimiento y la vida útil de la batería controlando el contenido de metales alcalinos tales como sodio en los componentes que constituyen una batería de metal de litio que comprende un electrodo negativo de litio.

65 **Documentos de la técnica anterior**

Bibliografía de patentes

(Documento de patente 1) Publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2017-0065635 (13 de junio de 2017).

(Documento de patente 2) Publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2008-0043347 (16 de mayo de 2008).

(Documento de patente 3) Documento US 2003/162099 A1 (28 de agosto de 2003).

Divulgación

Problema técnico

Por tanto, como resultado de diversos estudios para resolver los problemas anteriores, los inventores de la presente invención han hallado que pueden mejorarse las características de rendimiento y vida útil de una batería secundaria de litio reduciendo el contenido de sodio en la batería secundaria de litio en su conjunto y también optimizando el contenido de sodio contenido en cada componente de la batería secundaria de litio.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar una batería secundaria de litio en la que se controle el contenido de sodio contenido en la batería secundaria de litio.

Solución técnica

Con el fin de lograr el objeto anterior, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio tal como se define en la reivindicación 1.

Efectos ventajosos

La batería secundaria de litio según la presente invención tiene características de rendimiento y vida útil de la de batería mejoradas al minimizar el contenido sodio, tal como se define en la reivindicación 1.

Además, al minimizar el contenido de sodio contenido en el aglutinante de electrodo positivo de la batería secundaria de litio, es posible impedir el fenómeno de disminución de la capacidad y la eficiencia coulombica en función del aumento de los ciclos de carga/descarga.

Además, al minimizar el contenido de sodio contenido en la disolución de electrolito de la batería secundaria de litio, es posible impedir el fenómeno de disminución de la capacidad y la eficiencia coulombica en función del aumento de los ciclos de carga/descarga, así como impedir el deterioro de la eficiencia del litio.

Además, al minimizar el contenido de sodio contenido en el aditivo de electrodo positivo de la batería secundaria de litio, es posible impedir el fenómeno de disminución de la capacidad y la eficiencia coulombica en función del aumento de los ciclos de carga/descarga.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención. Los términos y palabras usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a términos habituales o de diccionario, y deben interpretarse en un sentido y concepto compatibles con la idea técnica de la presente invención, basándose en el principio de que el inventor puede definir apropiadamente el concepto de un término para describir su invención de la mejor manera posible.

Por tanto, la constitución descrita en las realizaciones descritas en el presente documento es simplemente la realización más preferida de la presente invención.

El alcance de protección se define mediante las reivindicaciones.

Batería secundaria de litio

La presente invención se refiere a una batería secundaria de litio tal como se define en la reivindicación 1.

Por ejemplo, la batería secundaria de litio comprende una batería de metal de litio, una batería de iones de metal de litio, una batería de litio-azufre, y una batería de litio-aire, pero no está limitada siempre que la batería use litio como electrodo negativo.

El sodio se reconoce como una impureza en la batería secundaria de litio y, por tanto, a medida que aumenta el

contenido en la batería, existe el problema de que también disminuye bruscamente la eficiencia coulombica, además del fenómeno de reducción de capacidad en función de la vida útil de carga/descarga.

5 Tal como se describió anteriormente, el contenido de sodio contenido en la batería secundaria de litio tiene una correlación directa con la mejora del rendimiento de la batería y, por tanto, la presente invención se refiere a una batería secundaria de litio configurada para minimizar el contenido de sodio contenido en la batería secundaria de litio.

10 En la batería secundaria de litio según la presente invención, tal como se define en la reivindicación 1, el contenido de sodio en la batería puede ser de no más de 500 ppm. El sodio puede estar en forma de ion de sodio (Na^+).

15 La batería secundaria de litio según la presente invención comprende un electrodo positivo; un electrodo negativo de litio; un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo de litio; y una disolución de electrolito, y el sodio puede estar contenido en el electrodo positivo, el electrodo negativo de litio y la disolución de electrolito.

20 Por consiguiente, el contenido de sodio en la batería secundaria de litio de la presente invención puede ser el contenido de sodio contenido en el electrodo positivo, el electrodo negativo de litio, y la disolución de electrolito de la batería secundaria de litio. Más específicamente, el contenido de sodio puede referirse al contenido de sodio contenido en el aglutinante contenido en el electrodo positivo de la batería secundaria de litio, el electrodo negativo de litio, y la disolución de electrolito.

25 Dentro del intervalo de no más de 500 ppm, cuanto menor es el contenido de sodio, es más probable que sea ventajoso en vistas de la vida útil y la capacidad de la batería. Por ejemplo, el contenido de sodio puede ser de no más de 500 ppm, o no más de 450 ppm, o no más de 400 ppm, o no más de 350 ppm, o no más de 300 ppm, o no más de 250 ppm, o no más de 200 ppm, o no más de 150 ppm, o no más de 100 ppm, o no más de 90 ppm, o no más de 80 ppm, o no más de 70 ppm, o no más de 60 ppm, o no más de 50 ppm, o no más de 40 ppm, o no más de 30 ppm, o no más de 25 ppm, o no más de 20 ppm, o no más de 15 ppm.

30 Cuando el contenido de sodio en la batería secundaria de litio es mayor que el intervalo anterior, la cantidad de sodio reconocido como impureza en la batería es excesiva, provocando de ese modo el problema de que también disminuye bruscamente la eficiencia coulombica, además del fenómeno de reducción de capacidad en función de la vida útil de carga/descarga.

35 Específicamente, la cantidad excesiva de sodio contenido en el electrodo positivo, el electrodo negativo de litio, y la disolución de electrolito migra hacia el electrodo negativo de litio, y entonces puede interferir con la actividad de reacción uniforme de la superficie del electrodo negativo de litio mientras se produce una reacción secundaria indeseada sobre la superficie de litio. Además, la reacción no uniforme del litio puede afectar adversamente a la vida útil de la batería porque se produce el fenómeno mediante el cual están acompañados bruscamente la reacción secundaria y el consumo de la disolución de electrolito sobre la superficie.

40 Dado que el contenido de sodio contenido en el electrodo positivo entre el electrodo positivo, el electrodo negativo de litio, y la disolución de electrolito que son los componentes comprendidos en la batería secundaria de litio y contienen sodio puede ser relativamente grande, cuanto menor es el contenido de sodio en el electrodo positivo de la batería secundaria de litio, es más probable que sea ventajoso en vistas de la vida útil y la capacidad de la batería.

45 Además, dado que el contenido de sodio en el electrodo positivo contenido en el aglutinante entre los componentes comprendidos en el electrodo positivo de la batería secundaria de litio puede ser relativamente grande en comparación con el material activo de electrodo positivo o el material conductor, cuanto menor es el contenido de sodio en el aglutinante de electrodo positivo, es más probable que sea ventajoso en vistas de la vida útil y la capacidad de la batería.

50 A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la batería secundaria de litio según la presente invención con respecto al contenido de sodio comprendido en cada uno del electrodo positivo, el electrodo negativo de litio, y la disolución de electrolito en la batería secundaria de litio según la presente invención, que son los componentes que contienen sodio.

60 Electrodo positivo

65 En la presente invención, el electrodo positivo de la batería secundaria de litio puede comprender un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre el colector de corriente de electrodo positivo. La capa de material activo de electrodo positivo puede comprender un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, y un material conductor, y puede comprender además opcionalmente un aditivo de electrodo positivo.

El contenido de sodio contenido en el electrodo positivo entre el contenido total de sodio contenido en la batería secundaria de litio puede ser de no más de 450 ppm basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio. Por ejemplo, si el contenido total de sodio en la batería secundaria de litio es de 500 ppm basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio, el contenido de sodio contenido en el electrodo positivo entre ellos puede ser de no más de 450 ppm basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio.

Específicamente, el contenido de sodio contenido en el electrodo positivo entre el contenido total de sodio contenido en la batería secundaria de litio puede ser de no más de 450 ppm, o no más de 350 ppm, o no más de 250 ppm, o no más de 150 ppm, o no más de 50 ppm, o no más de 40 ppm, o no más de 30 ppm, o no más de 20 ppm, o no más de 15 ppm, o no más de 10 ppm, o no más de 5 ppm, o no más de 2 ppm con respecto al contenido total en la batería secundaria de litio.

Dentro de los intervalos descritos anteriormente, cuanto menor es el contenido de sodio contenido en el electrodo positivo basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio, es más probable que sea ventajoso en cuanto a características de rendimiento y vida útil de la batería. Por el contrario, a medida que aumenta el contenido de sodio contenido en el electrodo positivo, los iones de sodio migran hacia el electrodo negativo de litio, y entonces pueden interferir con la actividad de reacción uniforme de la superficie del electrodo negativo de litio mientras se produce una reacción secundaria indeseada sobre la superficie de litio. Además, la reacción no uniforme del litio puede afectar adversamente a la vida útil de la batería porque se produce el fenómeno mediante el cual están acompañados bruscamente la reacción secundaria y el consumo de la disolución de electrolito sobre la superficie.

En la presente invención, el colector de corriente de electrodo positivo soporta la capa de material activo de electrodo positivo y no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad eléctrica sin provocar cambios químicos en la batería. Por ejemplo, como colector de corriente de electrodo positivo pueden usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, paladio, carbono sinterizado; cobre o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, plata; aleaciones de aluminio-cadmio, etc.

El colector de corriente de electrodo positivo tiene irregularidades finas formadas sobre su superficie para aumentar la fuerza de unión con el material activo de electrodo positivo y puede usarse en diversas formas tales como película, hoja, lámina, malla, red, sustancia porosa, espuma, material textil no tejido.

En la presente invención, la capa de material activo de electrodo positivo formada sobre el colector de corriente de electrodo positivo puede comprender un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, y un material conductor.

El material activo de electrodo positivo entre los componentes que constituyen la capa de material activo de electrodo positivo en el electrodo positivo de la presente invención puede comprender, pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en óxido de litio-cobalto, óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso, óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio, fosfato de litio-hierro, y óxido de litio-manganeso, y puede ser cualquier material activo de electrodo positivo disponible en la técnica.

Por ejemplo, el material activo de electrodo positivo puede ser un compuesto representado por una cualquiera de las fórmulas de $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, y $0 \leq b \leq 0,5$); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (en la que $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_c\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,9$, $0 \leq c \leq 0,5$, $0,001 \leq d \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,9$, $0 \leq c \leq 0,5$, $0 \leq d \leq 0,5$, $0,001 \leq e \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0,001 \leq b \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0,001 \leq b \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0,001 \leq b \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (en la que $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0,001 \leq b \leq 0,1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 .

En las fórmulas anteriores, A es Ni, Co, Mn, o una combinación de los mismos; B es Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, un elemento de tierras raras, o una combinación de los mismos; D es O, F, S, P, o una combinación de los mismos; E es Co, Mn, o una combinación de los mismos; F es F, S, P, o una combinación de los mismos; G es Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, o combinaciones de los mismos; Q es Ti, Mo, Mn, o una combinación de los mismos; I es Cr, V, Fe, Sc, Y, o una combinación de los mismos; J es V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, o una combinación de los mismos.

En particular, el material activo de electrodo positivo usado en una batería de litio-azufre puede ser, pero no se limita a, azufre elemental (S_8), compuestos a base de azufre, o mezclas de los mismos. El compuesto a base de azufre puede ser específicamente Li_2S_n ($n \leq 1$), un compuesto orgánico de azufre o un polímero de carbono-azufre ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$; $x=2,5 \sim 50$, $n \geq 2$).

El aglutinante entre los componentes que constituyen la capa de material activo de electrodo positivo en el electrodo positivo de la presente invención es un material que está comprendido para adherir bien la composición de suspensión que forma el electrodo positivo al colector de corriente, que se disuelve bien en un disolvente y puede

formar bien una red conductora entre el material activo de electrodo positivo y el material conductor. El aglutinante puede ser cualquier aglutinante conocido en la técnica sin ninguna limitación particular, y puede ser preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en aglutinantes de resina fluorada incluyendo poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) o politetrafluoroetileno (PTFE); aglutinantes a base de caucho incluyendo caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, y caucho de estireno-isopreno; aglutinantes a base de celulosa incluyendo carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, y celulosa regenerada; aglutinantes a base de polialcohol; aglutinantes a base de poliolefina incluyendo polietileno y polipropileno; aglutinantes a base de poliimida; aglutinantes a base de poliéster; y aglutinantes a base de silano; y mezclas o copolímeros de dos o más de los mismos.

En la presente invención, el contenido de sodio contenido en un electrodo positivo es el contenido de sodio contenido en un aglutinante de electrodo positivo, y es ventajoso para seleccionar y usar un material aglutinante capaz de minimizar el contenido de sodio.

Por ejemplo, el aglutinante contenido en el electrodo positivo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(ácido acrílico) litiado (Li-PAA), poli(alcohol vinílico) (PVA), un copolímero al azar de poli(ácido acrílico) litiado y poli(alcohol vinílico), y un aglutinante a base de caucho de estireno-butadieno (SBR).

El poli(ácido acrílico) litiado es un polímero sustituido con litio formado neutralizando el hidrógeno del poli(ácido acrílico) con LiOH y sustituyéndolo por Li. En este momento, la pureza del LiOH aplicado afecta enormemente al contenido de Na. Cuanto mayor es la pureza del LiOH, menor es el contenido de Na en el LiOH y, por tanto, puede reducirse el contenido de Na en el polímero sustituido con litio resultante, es decir, el aglutinante. Además, cuando se realiza la operación de sustitución mencionada anteriormente, si se usa un reactor de vidrio general, el Na presente en el interior y el exterior del reactor de vidrio puede disolverse por un material de base fuerte o ácido fuerte. Por tanto, puede ser preferible usar un reactor de plástico.

Generalmente se sabe que el poli(alcohol vinílico) procede de la hidrólisis de poli(acetato de vinilo) mediante la adición de NaOH, y en este momento, el NaOH puede afectar al contenido de Na. Por tanto, es posible eliminar los iones de Na enjuagando o dializando el polímero después de la hidrólisis usando un disolvente mixto de agua y un alcohol apropiado, etc. También es posible la hidrólisis usando LiOH en lugar de NaOH.

En el caso de un aglutinante de emulsión a base de caucho tal como SBR, generalmente se añade dodecilsulfato de sodio (SDS) como emulsionante cuando se lleva a cabo polimerización en emulsión, aunque cuando la polimerización se realiza mientras se cambia a dodecilsulfato de litio, pueden minimizarse los iones de Na.

El contenido del aglutinante puede ser del 3 al 10 % en peso, preferiblemente del 5 al 10 % en peso, y más preferiblemente del 7 al 10 % en peso, basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Si el contenido del aglutinante es menor que el intervalo anterior, pueden deteriorarse las propiedades físicas del electrodo positivo y pueden desprenderse el material activo de electrodo positivo y el material conductor. Si el contenido del aglutinante es mayor que el intervalo anterior, puede disminuirse relativamente la razón del material activo y el material conductor en el electrodo positivo y puede disminuirse la capacidad de la batería. Por tanto, es preferible determinar el contenido óptimo dentro del intervalo anterior.

El material conductor entre los componentes que constituyen la capa de material activo de electrodo positivo en el electrodo positivo de la presente invención es para aumentar la conductividad eléctrica y no está particularmente limitado siempre que sea un material conductor de electrones que no provoque cambios químicos en la batería secundaria de litio.

El material conductor puede ser generalmente negro de carbono, grafito, fibra de carbono, nanotubo de carbono, polvo de metal, óxido de metal eléctricamente conductor, un material conductor orgánico, etc. Los productos que actualmente se comercializan como material conductor pueden comprender la serie de negro de acetileno (productos de Chevron Chemical Company o Gulf Oil Company), la serie EC de negro de Ketjen (productos de Armac Company), Vulcan XC-72 (un producto de Cabot Company) y Super P (un producto de MMM). Por ejemplo, pueden usarse negro de acetileno, negro de carbono, grafito, y similares.

El contenido del material conductor puede ser del 2 al 10 % en peso, preferiblemente del 3 al 10 % en peso, más preferiblemente del 5 al 10 % en peso. Si el contenido del material conductor contenido en el electrodo positivo es menor que el intervalo anterior, aumenta la cantidad del azufre sin reaccionar en el electrodo y eventualmente se reduce la capacidad. Si el contenido supera el intervalo anterior, afectará adversamente a las características de descarga a alta eficiencia y a la vida útil por ciclo de carga/descarga. Por tanto, es preferible determinar el contenido óptimo dentro del intervalo mencionado anteriormente.

Electrodo negativo

En la presente invención, el electrodo negativo de la batería secundaria de litio puede comprender 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. La capa de material activo de electrodo negativo puede comprender un material activo de electrodo negativo, un aglutinante, y un material conductor, y puede comprender además opcionalmente un aditivo de electrodo negativo.

5 El contenido de sodio contenido en el electrodo negativo entre el contenido total de sodio contenido en la batería secundaria de litio puede ser de no más de 15 ppm basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio. Por ejemplo, si el contenido total de sodio en la batería secundaria de litio es de 500 ppm basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio, el contenido de sodio contenido en el electrodo negativo puede ser de 15 ppm basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio.

10 Específicamente, el contenido de sodio contenido en el electrodo negativo entre el contenido total de sodio contenido en la batería secundaria de litio puede ser de no más de 15 ppm, o no más de 12 ppm, o no más de 10 ppm, o no más de 8 ppm, o no más de 6 ppm, o no más de 4 ppm, o no más de 2 ppm, o no más de 1 ppm, basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio.

15 Cuanto menor es el contenido de sodio contenido en el electrodo negativo basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio, es más probable que sea ventajoso en cuanto a características de rendimiento y vida útil de la batería. Por el contrario, a medida que aumenta el contenido de sodio contenido en el electrodo negativo, pueden disminuir la capacidad y la eficiencia coulombica de la batería en función del avance de los ciclos de carga/descarga.

20 El material activo de electrodo negativo entre los componentes que constituyen la capa de material activo de electrodo negativo en el electrodo negativo de la presente invención es un metal de litio o una aleación de litio. La aleación de litio puede ser, por ejemplo, una aleación de litio (Li) y un 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).

25 Los componentes tales como el colector de corriente, el aglutinante, el material conductor y el aditivo, a excepción del material activo de electrodo negativo, pueden corresponder al colector de corriente, al aglutinante, al material conductor y al aditivo usados en el electrodo positivo.

Separador

35 En la presente invención, el separador de la batería secundaria de litio es un separador que tiene la función de separar físicamente el electrodo positivo y el electrodo negativo. El separador puede usarse sin restricciones especiales, siempre que se use como separador convencional. Particularmente, es preferible un separador con una excelente capacidad de humidificación de la disolución de electrolito al tiempo que muestra una baja resistencia a la migración de iones de la disolución de electrolito.

40 Además, el separador permite el transporte de iones de litio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo al tiempo que separa o aísla el electrodo positivo y el electrodo negativo entre sí. Tal separador puede estar fabricado de un material poroso, no conductor o aislante que tiene una porosidad del 30 al 50 %.

45 El separador puede ser una película delgada aislante que tiene una permeabilidad iónica y una resistencia mecánica altas. El diámetro de poro del separador es generalmente de 0,01 a 10 μm , y el grosor puede ser generalmente de 5 a 20 μm .

50 El separador puede ser, por ejemplo, un polímero a base de olefina tal como polipropileno; una hoja o un material textil no tejido fabricado de fibra de vidrio, polietileno, o similares. Cuando se usa un electrolito polimérico sólido como electrolito, un electrolito polimérico sólido también puede servir como electrolito.

55 Ejemplos específicos del separador pueden ser polietileno, polipropileno, poli(fluoruro de vinilideno), o una película multicapa de dos o más de los mismos, o puede ser una película multicapa mixta tal como un separador bicapa de polietileno/polipropileno, un separador tricapa de polietileno/polipropileno/polietileno, un separador tricapa de polipropileno/polietileno/polipropileno.

60 El propio separador no contiene sodio. Sin embargo, durante el funcionamiento de la batería, el sodio contenido en los demás componentes que contienen sodio de la batería secundaria de litio, es decir, el electrodo positivo, el electrodo negativo y el electrolito, puede penetrar en el separador y, por tanto, el separador puede contener sodio.

65 El contenido de sodio contenido en el separador entre el contenido total de sodio contenido en la batería secundaria de litio puede ser de no más de 10 ppm basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio. Por ejemplo, si el contenido total de sodio en la batería secundaria de litio es de 500 ppm basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio, el contenido de sodio en el separador puede ser de 10 ppm basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio.

Específicamente, el contenido de sodio contenido en el electrodo positivo entre el contenido total de sodio contenido en la batería secundaria de litio puede ser de no más de 10 ppm, o no más de 8 ppm, o no más de 6 ppm, o no más de 5 ppm, o no más de 4 ppm, o no más de 3 ppm, o no más de 2 ppm, o no más de 1 ppm, basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio.

Cuanto menor es el contenido de sodio contenido en el separador basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio, es más probable que sea ventajoso en cuanto a características de rendimiento y vida útil de la batería. Por el contrario, a medida que aumenta el contenido de sodio contenido en el electrodo negativo, pueden disminuirse la capacidad y la eficiencia coulombica de la batería en función del avance de los ciclos de carga/descarga.

Electrolito

En la presente invención, la disolución de electrolito contenida en la batería secundaria de litio puede comprender un disolvente no acuoso y una sal de litio, y puede comprender además opcionalmente un aditivo. Si en la disolución de electrolito se usan el disolvente no acuoso, la sal de litio y el aditivo con alta pureza, puede reducirse el contenido de iones de sodio.

El contenido de sodio contenido en la disolución de electrolito es de no más de 25 ppm basándose en el contenido total de sodio en la batería secundaria de litio.

Cuanto menor es el contenido de sodio contenido en la disolución de electrolito basándose en el contenido total en la batería secundaria de litio, es más probable que sea ventajoso en vistas de las características de rendimiento y vida útil de la batería. Por el contrario, a medida que aumenta el contenido de sodio contenido en la disolución de electrolito, pueden reducirse la capacidad y la eficiencia coulombica de la batería. Específicamente, los iones de sodio migran hacia el electrodo negativo de litio, y pueden interferir con la actividad de reacción uniforme de la superficie del electrodo negativo de litio mientras se produce una reacción secundaria indeseada sobre la superficie de litio. Además, la reacción no uniforme del litio puede afectar adversamente a la vida útil de la batería porque se produce el fenómeno mediante el cual están acompañados bruscamente la reacción secundaria y el consumo de la disolución de electrolito sobre la superficie.

El disolvente no acuoso no está particularmente limitado siempre que sea un disolvente no acuoso que actúe como medio a través del cual puedan moverse los iones implicados en la reacción electroquímica de la batería.

Por ejemplo, el disolvente no acuoso puede ser un disolvente a base de carbonato, a base de éster, a base de éter, a base de cetona, a base de alcohol, o aprótico.

El disolvente a base de carbonato puede ser específicamente carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilo y propilo (MPC), carbonato de etilo y propilo (EPC), carbonato de metilo y etilo (MEC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), o carbonato de butileno (BC), etc.

El disolvente a base de éster puede ser específicamente acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de 1,1-dimetiletilo, propionato de metilo, propionato de etilo, γ -butirolactona, decanolida, valerolactona, mevalonolactona, caprolactona, etc.

El disolvente a base de éter puede ser específicamente dietil éter, dipropil éter, dibutil éter, dimetoximetano, trimetoximetano, dimetoxietano, dietoxietano, diglima, triglima, tetraglima, tetrahidrofurano, 2-metil tetrahidrofurano, o dimetil éter de polietilenglicol, etc. El disolvente a base de cetona puede ser específicamente ciclohexanona, etc. El disolvente a base de alcohol puede ser específicamente alcohol etílico, o alcohol isopropílico, etc. El disolvente aprótico puede ser específicamente nitrilos tales como acetónitrilo, amidas tales como dimetilformamida, dioxolanos tales como 1,3-dioxolano (DOL), o sulfolano, etc. Los disolventes orgánicos no acuosos pueden usarse solos o en combinación de uno o más. La razón de mezclado cuando se usan en combinación de uno o más puede ajustarse apropiadamente en función del rendimiento deseado de la batería. En particular, puede ser preferible una disolución mixta con una razón en volumen de 1:1 de 1,3-dioxolano y dimetoxietano.

Entre las disoluciones de electrolito mencionadas anteriormente, los disolventes a base de carbonato pueden usarse para una batería de iones de metal de litio, y los disolventes a base de éter pueden usarse para una batería de litio-azufre.

La sal de litio puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CaF}_{2a+1}\text{SO}_2)$ ($\text{CbF}_{2b+1}\text{SO}_2$) (en la que a y b son números naturales, preferiblemente $1 \leq a \leq 20$ y $1 \leq b \leq 20$), LiCl , LiI y $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Preferiblemente, cuando se usa al menos una de LiFSI y LiTFSI entre las sales de litio mencionadas anteriormente, puede ser ventajoso para minimizar el contenido de sodio.

La forma de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, y puede ser diversas formas tales como una forma cilíndrica, una forma laminada y una forma de botón que pueden funcionar como una batería.

5 Además, la presente invención proporciona un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio como celda unitaria y un bloque de baterías que incluye el mismo.

El bloque de baterías puede usarse como fuente de alimentación de dispositivos de tamaño mediano o grande que requieren alta estabilidad frente a la temperatura, largas características de ciclo y alta característica de capacidad.

10 Los ejemplos de los dispositivos de tamaño mediano o grande pueden comprender, pero no se limitan a, una herramienta eléctrica que se acciona y mueve mediante un motor eléctrico; coches eléctricos incluyendo un vehículo eléctrico (EV), un vehículo híbrido eléctrico (HEV), un vehículo híbrido eléctrico enchufable (PHEV), y similares; una motocicleta eléctrica incluyendo una bicicleta eléctrica (E-bike) y una escúter eléctrica (E-scooter); un carrito de golf eléctrico; y un sistema de almacenamiento de energía.

15 Tal como se describió anteriormente, la batería secundaria de litio según la presente invención puede tener una característica vida útil y una capacidad de la batería mejoradas al minimizar el contenido de sodio contenido en el electrodo positivo, el electrodo negativo, el separador y el electrolito.

20 La batería secundaria de litio puede comprender todas las baterías que usan metal de litio como electrodo negativo, y puede ser, por ejemplo, una batería de litio-azufre.

25 A continuación en el presente documento, resultará evidente para los expertos en la técnica que, aunque los ejemplos preferidos se muestran para facilitar la comprensión de la presente invención, los siguientes ejemplos ilustran sólo la presente invención y pueden realizarse diversos cambios y modificaciones dentro del alcance y espíritu de la presente invención. También es natural que tales variaciones y modificaciones estén dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

30 Ejemplo 1

Se preparó un electrodo positivo formando una película de recubrimiento para formar una capa de material activo de electrodo positivo sobre una lámina de Al mediante una recubridora Mathis usando una suspensión para formar la capa de material activo de electrodo positivo, y luego calentando y secando a 50 °C durante 2 horas. En este momento, se preparó la suspensión para formar la capa de material activo de electrodo positivo mezclando un material activo de electrodo positivo, un material conductor y un aglutinante en una razón en peso de 90:5:5. El material activo de electrodo positivo era un material compuesto de S/CNT, el material conductor era VGCF (fibra de carbono hecha crecer con vapor), y el aglutinante era AD-B02/CMC. AD-B02/CMC es un aglutinante en el que se mezclan dos aglutinantes, concretamente AD-B02 (partícula de aglutinante de caucho de estireno-butadieno) y CMC (carboximetilcelulosa), en una razón en peso de 3,5:1,5.

El separador era un separador polimérico de polietileno poroso con una porosidad del 50 %.

45 La disolución de electrolito era una disolución de electrolito en la que se disolvió TE. TE es una disolución de electrolito formada mediante la adición de $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ y LiNO_3 como sal y un aditivo respectivamente a un disolvente mixto de 2-metil-THF (2-metil-tetrahidrofurano)/EGEME (etil metil éter de etilenglicol).

La razón en peso de la disolución de electrolito y azufre (disolución de electrolito/S) en el electrodo positivo se mantuvo a 2,5.

El electrodo negativo era un electrodo negativo de metal de litio.

Se interpuso el separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y después de alojarlo en una carcasa de batería, se inyectó la disolución de electrolito para preparar una batería de litio-azufre.

55 Ejemplo 2

Se produjo una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó una suspensión para formar una capa de material activo de electrodo positivo preparada mezclando el material activo de electrodo positivo, el material conductor y el aglutinante en una razón en peso de 87:5:8, y se usó Li-PAA/PVA como aglutinante. Li-PAA/PVA es un aglutinante mixto de poli(ácido acrílico) (PAA) sustituido con litio y poli(alcohol vinílico) (PVA). En este momento, el PAA usado en el Li-PAA es una mezcla de PAA con pesos moleculares de 450.000 y 1.250.000, respectivamente. Si el PAA se neutraliza con LiOH (o $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) (con agitación a de 60 a 80 °C) y, por tanto, se ajusta el pH a de 7,5 a 8,5, puede prepararse Li-PAA sustituido con litio al 90 % o más. El PVA es ligeramente diferente en cuanto a efecto de dispersión en función del grado de saponificación y el peso molecular, y el grado de saponificación del PVA aplicado en el ejemplo es del 85 %, y el grado de polimerización es

de 300.

Ejemplo 3

5 Se produjo una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó una suspensión para formar una capa de material activo de electrodo positivo preparada mezclando el material activo de electrodo positivo, el material conductor y el aglutinante en una razón en peso de 87:5:8, y se usó Li-PAA(EC: calidad electroquímica)/PVA como aglutinante. Li-PAA(EC)/PVA es un aglutinante mixto de poli(ácido acrílico) sustituido con litio y poli(alcohol vinílico). Se minimizó el contenido de Na en el Li-PAA(EC) preparado mediante el uso de LiOH·H₂O de alta pureza en la neutralización del PAA.

Ejemplo 4

15 Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó AD-B02_LDS/HP Li-AG (copolímero al azar altamente puro que consiste en ácido acrílico litiado y alcohol vinílico) como aglutinante. AD-B02_LDS/HP Li-AG es un aglutinante mixto de AD-B02_LDS y HP Li-AG. AD-B02_LDS era el mismo aglutinante de caucho que AD-B02 del ejemplo 1, pero tiene un contenido de sodio reducido por el uso de dodecilsulfato de litio (LDS) en lugar de dodecilsulfato de sodio (SDS) como emulsionante añadido en el momento de la producción. HP Li-AG es un compuesto aglutinante a base de agua de un copolímero de PVA y Li-PAA.

Ejemplo 5

25 Se produjo una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto porque se usó HP TE como disolución de electrolito. HP TE se refiere a TE de alta pureza, y el contenido de Na contenido en HP TE es de 5 ppm.

Ejemplo 6 - no es según la invención

30 Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque el aglutinante de electrodo positivo era BM451B/Li-CMC en lugar de AD-B02/CMC. El contenido de Na contenido en BM451B/Li-CMC es de 483 ppm. BM451B/Li-CMC es un aglutinante mixto de BM-451B (ZEON) y CMC. BM-451B (ZEON) es un aglutinante a base de SBR, y Li-CMC estaba sustituida con una gran cantidad de Li por repetición triple del procedimiento de tratamiento con ácido de Na-CMC con filtración con HCl/neutralización con LiOH, y se disminuyó la cantidad restante de Na desde el nivel del 9 % al 0,5 %.

Ejemplo comparativo 1

40 Se fabricó una batería de litio-azufre usando BM-451B/CMC como aglutinante y D2E como disolución de electrolito. BM-451B/CMC es un aglutinante mixto de BM-451B (ZEON) y CMC. BM-451B (ZEON) es un aglutinante a base de SBR. D2E es una disolución de electrolito formada mediante la adición de LiFSI y LiNO₃ a un disolvente mixto de DOL (1,3-dioxolano), DME (1,2-dimetoxietano) y EGEME (etil metil éter de etilenglicol).

Ejemplo comparativo 2

45 Se fabricó una batería de litio-azufre de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la disolución de electrolito era una disolución de electrolito preparada mediante la adición de NaI como aditivo de disolución de electrolito en lugar de la disolución de electrolito TE para ajustar artificialmente el contenido de Na. El contenido de Na contenido en la disolución de electrolito es de 120 ppm.

50 Ejemplo experimental 1: Medición del contenido de Na

55 Se midieron los contenidos de Na contenido en las baterías de litio-azufre fabricadas en los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 y 2, y en el electrodo positivo, el electrodo negativo, el separador y la disolución de electrolito que constituyen la batería de litio-azufre, respectivamente, mediante los siguientes métodos.

[Método para medir el contenido de Na]

(1) Pretratamiento de los electrodos positivo y negativo

60 Para el análisis de impurezas que comprenden Na, se recogieron 0,1 g de la muestra en un vial en una alícuota (se recogieron 0,02 g de una muestra en una alícuota para el análisis de composición principal).

65 Se añadieron 2 ml de ácido clorhídrico al 36-38 % a la alícuota de muestra recogida y se disolvió la muestra mediante agitación hasta su completa disolución.

Si la muestra se disolvía claramente, se calentó el vial en la placa caliente a 100 °C para su volatilización.

ES 2 989 082 T3

A continuación, después de enfriar la muestra hasta temperatura ambiente, se añadió el patrón interno (1000 mg/l, 100 µl, Sc), se diluyó con agua ultrapura hasta un volumen final de 10 ml y se analizó con ICP-OES (Optima 8300DV, Perkin-Elmer).

5 (2) Pretratamiento de la disolución de electrolito y el separador

Para el análisis de impurezas que comprenden Na, se recogieron de 0,2 a 0,5 g de la muestra en un crisol de platino en una alícuota.

10 Se añadieron 2 ml de ácido sulfúrico al 96 %, y se elevó lentamente la temperatura hasta 430 °C en la placa caliente para carbonizarla.

15 Si cesaba la aparición de humo blanco, se enfrió hasta temperatura ambiente y luego se realizó el procedimiento de calcinación en el horno eléctrico. Las condiciones de calcinación son tal como se muestran en la etapa 1 y la etapa 2 a continuación:

Etapa 1: elevar la temperatura hasta 200 °C durante 1 hora, manteniéndola durante 1 hora; y

20 Etapa 2: elevar la temperatura hasta 400 °C durante 2 horas, manteniéndola durante 2 horas, elevándola hasta 650 °C durante 3 horas, y manteniéndola durante 3 horas.

A continuación, se añadieron 1 ml de ácido nítrico al 65 % y 0,1 ml de peróxido de hidrógeno al residuo calcinado para disolver la muestra claramente.

25 Se añadió el patrón interno (1000 mg/l, 100 µl, Sc), se diluyó con agua ultrapura hasta un volumen final de 10 ml y se analizó con ICP-OES (Optima 8300DV, Perkin-Elmer).

30 (3) Método de análisis por ICP-OES

Se prepararon disoluciones patrón como blanco, 1 mg/l, 4 mg/l y 10 mg/l, respectivamente, y se construyó una curva de calibración. Se prepare la disolución patrón para contener Sc a una concentración de 10 mg/l como patrón interno. Se realizó el análisis en modo de visión radial usando ICP-OES (Optima 8300DV, Perkin-Elmer).

35 Las condiciones de medición son las siguientes:

- Flujo de gas de plasma: 10 - 12 l/min
- Flujo de gas auxiliar: 0,2 - 0,4 l/min
- 40 - Flujo de gas de nebulizador: 0,8 - 0,9 l/min
- Potencia de RF: 1300 - 1500 W
- 45 - Velocidad de flujo de la bomba: 1,0 - 1,5 ml/min

La longitud de onda de medición para el análisis de Na fue 589,592 nm (en el caso de interferencia de longitud de onda, puede seleccionarse 330,237 nm o 588,995 nm).

50 Si la concentración medida de la muestra analítico no se encontraba dentro del intervalo de la curva de calibración, se diluyó adicionalmente y luego se midió.

55 Se midieron los contenidos de Na contenido en cada una de las baterías de litio-azufre preparadas en los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 y 2, y en el electrodo positivo, el electrodo negativo, el separador y la disolución de electrolito de las baterías de litio-azufre, y los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1:

	Electrodo positivo			Separador	Disolución de electrolito (contenido de Na, ppm)	Electrodo negativo	Batería de litio-azufre
	Material activo de electrodo positivo (contenido de Na, ppm)	Material conductor (contenido de Na, ppm)	Aglutinante (contenido de Na, ppm)				Contenido de Na (ppm)
Ejemplo 1	Material compuesto de S/CNT (0)	VGCF (0)	AD-BO2/CMC (399,8)	Separador polimérico de polietileno	TE (7,6)	Electrodo negativo de metal de litio (11,1)	418,6
Ejemplo 2			Li-PAA/PVA (12,8)		TE (7,5)		31,4
Ejemplo 3			Li-PAA(EC)/PVA (8,4)		TE (7,5)		27,0
Ejemplo 4			AD-B02_LDS/HP Li-AG (1,2)		TE (7,6)		20,0
Ejemplo 5			AD-B02_LDS/HP Li-AG (1,2)		HP TE (2,5)		14,9
* Ejemplo 6			BM-451B/L1-CMC (460)		TE (7,6)		478,7
Ejemplo comparativo 1			BM-451B/CMC (516,5)		D2E (8,4)		536,1
Ejemplo comparativo 2			AD-BO2/CMC (399,8)		Disolución de electrolito aditivo: NaI (120)		530,9

* No es según la invención.

5 Ejemplo experimental 2: Medición de la característica de vida útil

Se midieron las baterías de litio-azufre fabricadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos para determinar la razón de retención de capacidad en función de los ciclos de carga/descarga, y los resultados se muestran en la tabla 2.

10

<Condiciones del ciclo de carga/descarga>

- Temperatura del ciclo: 25 °C
- Tasa C: 0,1C (2,5 veces) → 0,2C (3 veces) → 0,3C carga/0,5C descarga (modo de corriente constante)
- Corte de V: 1,8-2,5 V

15

Tabla 2:

20

	Razón de retención de capacidad (con respecto a la capacidad de primera descarga a 0,5C) al ciclo
Ejemplo 1	< 50 % a los 30 ciclos
Ejemplo 2	97~98 % a los 100 ciclos
Ejemplo 3	98~99 % a los 100 ciclos
Ejemplo 4	98~99 % a los 100 ciclos
Ejemplo 5	98,5~99,5 % a los 100 ciclos

Ejemplo comparativo 1	< 30 % a los 20 ciclos
-----------------------	------------------------

Haciendo referencia a la tabla 2 anterior, puede observarse que se mejoró el tiempo de degradación de la celda en el ejemplo 1 (contenido de Na: 418,6 ppm) en comparación con el ejemplo comparativo 1 (contenido de Na: 536,1 ppm).

- 5
- Por otro lado, la comparación del ejemplo 1 (contenido de Na: 418,6 ppm) con el ejemplo 2 (contenido de Na: 31,4 ppm) mostró que, a medida que avanzan los ciclos de carga/descarga, la capacidad de expresión de la batería del ejemplo 1 es tan baja como del nivel del 80 al 85 % en comparación con el ejemplo 2.
- 10 Sin embargo, en el caso del ejemplo 3 (contenido de Na: 27,0 ppm), el ejemplo 4 (contenido de Na: 20,0 ppm) y el ejemplo 5 (contenido de Na: 14,9 ppm), se confirmó que se mejoraron la vida útil y la capacidad de expresión de la batería al mismo tiempo y, por tanto, se confirmó que es deseable reducir el contenido de Na en la batería hasta un nivel de no más de 50 ppm.
- 15 Tal como se describió anteriormente, a medida que se disminuye el contenido de Na, se reduce la característica de vida útil de la batería. Por tanto, puede observarse que la presencia de Na reduce la migración de iones de litio y disminuye la eficiencia.

REIVINDICACIONES

1. Bateria secundaria de litio, que comprende:
- 5 un electrodo positivo que comprende un aglutinante;
- un electrodo negativo de litio;
- 10 un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo de litio; y
- una disolución de electrolito;
- en la que la batería secundaria de litio comprende sodio, y en la que:
- 15 el contenido total de sodio en la batería secundaria de litio es de no más de 500 ppm;
- el contenido de sodio en el electrodo positivo es de no más de 450 ppm basándose en el contenido total de sodio en la batería secundaria de litio;
- 20 el contenido de sodio en el electrodo negativo de litio es de no más de 15 ppm basándose en el contenido total de sodio en la batería secundaria de litio;
- el contenido de sodio en la disolución de electrolito es de no más de 25 ppm basándose en el contenido total de sodio en la batería secundaria de litio; y
- 25 el contenido de sodio se determina tal como se describe en la memoria descriptiva mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).
- 30 2. Bateria secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la batería secundaria de litio se selecciona del grupo que consiste en una batería de metal de litio, una batería de iones de metal de litio, una batería de litio-azufre, y una batería de litio-aire.
- 35 3. Bateria secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el aglutinante es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(ácido acrílico) litiado (Li-PAA), poli(alcohol vinílico) (PVA), un copolímero al azar de poli(ácido acrílico) litiado y poli(alcohol vinílico), y un aglutinante a base de caucho de estireno-butadieno (SBR).