

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 990 040**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)
H01M 50/414 (2011.01)
H01M 50/451 (2011.01)
H01M 50/403 (2011.01)
H01M 50/431 (2011.01)
H01M 50/449 (2011.01)
H01M 50/417 (2011.01)
H01M 50/489 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2020** **PCT/KR2020/005615**
87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2020** **WO20226329**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2020** **E 20801822 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2024** **EP 3859823**

54 Título: **Separador funcional que tiene sitios catalíticos introducidos en el mismo, método de fabricación del mismo, y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

03.05.2019 KR 20190052321
24.04.2020 KR 20200049799

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIM, KIHYUN y
KIM, MINSU

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 2 990 040 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

Separador funcional que tiene sitios catalíticos introducidos en el mismo, método de fabricación del mismo, y batería secundaria de litio que comprende el mismo

Campo técnico

La presente invención se refiere a un separador funcional introducido en sitios catalíticos, a un método para fabricarlo, y a una batería secundaria de litio que lo comprende, más particularmente, a un separador funcional introducido en sitios catalíticos, que es capaz de mejorar la capacidad y la vida útil de la batería mediante el recubrimiento de un material capaz de actuar como catalizador de reducción del polisulfuro de litio sobre la superficie del separador para resolver el problema provocado por el polisulfuro de litio lixiviado en el electrodo positivo, a un método para fabricarlo y a una batería secundaria de litio que lo comprende.

Antecedentes de la técnica

A medida que el interés en la tecnología de almacenamiento de energía continúa aumentando, dado que su aplicación está expandiéndose desde la energía para teléfonos móviles, tablets, ordenadores portátiles y videocámaras hasta incluso la energía para vehículos eléctricos (VE) y vehículos eléctricos híbridos (VEH), la investigación y el desarrollo de dispositivos electroquímicos están aumentando gradualmente. El campo de los dispositivos electroquímicos es un área que está recibiendo la mayor atención en este sentido. Entre ellos, el desarrollo de baterías secundarias como la batería de litio-azufre capaz de cargarse/descargarse se ha convertido en un foco de atención. En los últimos años, en el desarrollo de estas baterías, con el fin de mejorar la densidad de capacidad y la energía específica, se ha impulsado la investigación y el desarrollo en diseños de nuevos electrodos y baterías.

Entre estos dispositivos electroquímicos, una batería de litio-azufre (batería de Li-S) tiene una alta densidad de energía (capacidad teórica) y, por tanto, está en el punto de mira como una batería secundaria de próxima generación que puede reemplazar a una batería de iones de litio. En una batería de litio-azufre de este tipo, durante la descarga se produce una reacción de reducción del azufre y una reacción de oxidación del metal de litio. En este momento, el azufre forma polisulfuro de litio (LiPS) que tiene una estructura lineal a partir de S_8 que tiene una estructura de anillo. Esta batería de litio-azufre se caracteriza por mostrar una tensión de descarga escalonada hasta que el polisulfuro se reduce completamente a Li_2S .

Sin embargo, el mayor obstáculo de la batería de litio-azufre en la comercialización es el fenómeno de lixiviación y transporte del polisulfuro de litio, lo que provoca un gran problema al reducirse la capacidad de la batería de litio-azufre. Es decir, dado que el polisulfuro lixiviado del electrodo positivo tiene una alta solubilidad en la disolución de electrolito orgánica, puede producirse una migración no deseada de polisulfuro (desplazamiento de PS) al electrodo negativo a través de la disolución de electrolito. Como resultado, se produce una disminución de la capacidad debido a la pérdida irreversible del material activo de electrodo positivo y una disminución de la vida útil de la batería por la deposición de partículas de azufre sobre la superficie del metal de litio debido a reacciones secundarias. Para solucionar estos problemas están realizándose diversos estudios tales como añadir adsorbente PS al compuesto del electrodo positivo o modificar el separador elaborado de PE existente, etc., pero en realidad no se ha sugerido ninguna solución clara.

A este respecto, la publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2017-0108496 (a continuación en el presente documento denominada 0108496, solicitante: Instituto de Ciencia y Tecnología de Ulsan, fecha de publicación: 27 de septiembre de 2017) divulga una batería de litio-azufre para mejorar un problema de deterioro del rendimiento de la batería de litio-azufre debido a la lixiviación de polisulfuro. Es decir, la batería de litio-azufre de 0108496 tiene una estructura en la que se ubican secuencialmente un electrodo positivo, una capa intermedia (o película porosa y conductora), un separador y un electrodo negativo, y tiene como objetivo bloquear el movimiento del polisulfuro fuera del electrodo positivo, al tiempo que permite que los iones de litio se muevan suavemente, al hacer que la capa intermedia incluya una matriz porosa que contiene ftalocianina de metal (es decir, incluye COF NiPc-PBBA o COF ZnPc-Py, etc.).

Sin embargo, cuando el sustrato que contiene la ftalocianina de metal se separa físicamente del separador, como en la capa intermedia en el documento 0108496 y, además, el COF (marco orgánico covalente) no conductor se acopla a la ftalocianina de metal (NiPc, ZnPc), existen muchas preocupaciones de que se produzcan diversos problemas y disminuya el rendimiento de la batería. Es decir, el COF del documento 0108496 no puede actuar como catalizador de reducción y contiene poros en su interior, por lo que sólo está adsorbiendo polisulfuro de litio lixiviado de un electrodo positivo, y no tiene conductividad electrónica y, por tanto, puede haber un problema de que permanezca sin reducir en la región sin tener una red conductora (estructura de carbono). Por consiguiente, el documento 0108496 anterior tiene la desventaja de que debe usar una primera matriz, que es una capa de carbono conductora, para complementarla, y debe tener un grosor de varias decenas de μm (ejemplo experimental real: 45 μm), para que sea autoportante (es obvio que, si se usa una matriz tan gruesa, la densidad de energía por peso y volumen disminuirá y, por tanto, es muy desventajoso en cuanto a rendimiento de la batería).

Además, en el caso del COF del documento 0108496, dado que el polisulfuro de litio debe adsorberse a los poros internos, puede ser efectivo sólo cuando debe aumentarse la cantidad de uso del mismo. Por esta razón, la unión del COF al sitio catalítico es muy desventajosa en cuanto a eficiencia y densidad energética. Además, cuando se pierde la red conductora y el polisulfuro de litio se acumula dentro del COF, existe la preocupación de que la cantidad de descarga disminuya debido a la pérdida de material activo, y estos materiales pueden actuar como resistencia, lo que resulta en un deterioro del rendimiento de la batería. Por tanto, existe una necesidad urgente de desarrollar nuevos separadores y baterías secundarias de litio que puedan prevenir fundamentalmente los problemas mencionados.

Documento de la técnica anterior

Documento de patente

(Documento de patente 1) Publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2017-0108496

Los documentos US2018/026302 A1, US2014/037915 A1, WO 2009/085327 A2 y EP 3 312 906 A1 divulgan separadores funcionales modificados similares.

Divulgación

Problema técnico

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un separador funcional introducido en sitios catalíticos, un método de fabricación del mismo y una batería secundaria de litio que lo comprende, que puede mejorar la capacidad y la vida útil de la batería mediante la formación de sitios catalíticos de ftalocianina de metal, que pueden actuar como un catalizador de reducción para polisulfuro de litio, sobre la superficie del separador, o mediante la formación de una capa de recubrimiento que contiene incluso carbono conductor sobre la misma, con el fin de resolver el problema provocado por la lixiviación de polisulfuro de litio del electrodo positivo.

Solución técnica

La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

Con el fin de lograr el objetivo anterior, la presente invención proporciona un separador funcional introducido en sitios catalíticos que comprende un separador de base y una capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos ubicada sobre la superficie del separador de base.

Además, la presente invención proporciona un método para fabricar el separador funcional introducido en sitios catalíticos que comprende las etapas de (a) preparar una dispersión que contiene sitios catalíticos dispersando los sitios catalíticos en un disolvente; (b) filtrar la dispersión preparada que contiene sitios catalíticos; (c) obtener y secar el polvo que contiene sitios catalíticos de la capa superior del filtrado obtenido a través de la filtración; y (d) recubrir el polvo que contiene sitios catalíticos obtenido y secado sobre la superficie del separador de base.

Además, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador funcional introducido en sitios catalíticos interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito.

Efectos beneficiosos

El separador funcional introducido en sitios catalíticos, un método para fabricarlo y una batería secundaria de litio que lo comprende según la presente invención tienen la ventaja de mejorar la capacidad y la vida útil de la batería mediante la formación de sitios catalíticos de ftalocianina de metal, que pueden actuar como un catalizador de reducción para polisulfuro de litio, sobre la superficie del separador o mediante la formación de una capa de recubrimiento que contiene incluso carbono conductor sobre la misma, con el fin de resolver el problema causado por la lixiviación de polisulfuro de litio del electrodo positivo.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que muestra las características de vida útil de las baterías secundarias de litio según un ejemplo de la presente invención y ejemplos comparativos.

La figura 2 es una imagen real del separador funcional introducido en sitios catalíticos según la presente invención.

La figura 3 es una imagen observada por microscopio electrónico del separador funcional introducido en sitios catalíticos según la presente invención.

Las figuras 4 y 5 son gráficos que muestran la capacidad de descarga (a) y las características de vida útil (b) de las baterías secundarias de litio según ejemplos de la presente invención y un ejemplo comparativo.

5 Mejor modo

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

10 El separador funcional introducido en sitios catalíticos según la presente invención comprende un separador de base y una capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos ubicada sobre la superficie del separador de base.

15 El separador se interpone entre el electrodo positivo y el electrodo negativo (es decir, un separador físico que tiene la función de separar físicamente los electrodos) y permite el transporte de iones de litio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, mientras separa o aísla el electrodo positivo y el electrodo negativo entre sí. En particular, se prefiere el separador ya que tiene una baja resistencia a la migración de iones del electrolito y una excelente capacidad de impregnación del electrolito, y el separador puede estar elaborado de un material poroso, no conductor o aislante.

20 Mientras tanto, el separador de base sobre el cual no se forma una capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos puede ser un miembro independiente, tal como una película o una capa de recubrimiento añadida (adherida, etc.) a uno o más de los electrodos positivos y negativos. Específicamente, como separador de base, pueden usarse películas de polímero poroso, por ejemplo, películas de polímero poroso elaboradas de polímeros a base de poliolefina, tales como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, solos o pueden apilarse y usarse, o el separador de base puede ser un material textil no tejido poroso convencional, por ejemplo, un material textil no tejido elaborado de fibra de vidrio de alto punto de fusión o fibra de poli(tereftalato de etileno), pero no se limita a lo mismo.

30 La presente invención tiene la característica de mejorar la capacidad y la vida útil de la batería mediante la formación de sitios catalíticos de ftalocianina de metal (específicamente, sitios catalíticos de metal de transición-nitrógeno-carbono), que pueden servir como un catalizador de reducción para polisulfuro de litio, sobre la superficie del separador de base, o mediante la formación de una capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos, que contiene sitios catalíticos de ftalocianina de metal introducidos en el interior y el exterior del carbono conductor con alta área superficial específica y alta porosidad, sobre la superficie del separador de base, con el fin de resolver el problema provocado por la lixiviación de polisulfuro de litio del electrodo positivo, tal como se describió anteriormente. Por tanto, el separador funcional introducido en sitios catalíticos de la presente invención puede aplicarse a diversos dispositivos de almacenamiento de energía, incluyendo baterías secundarias de litio, tales como baterías de litio-azufre que requieren un alto efecto catalítico.

40 El sitio catalítico es un material compuesto formado mediante la unión de un átomo de nitrógeno a un metal de transición y la unión de un átomo de carbono al átomo de nitrógeno, y puede mejorar la cinética de diversos dispositivos de almacenamiento de energía al actuar como un catalizador sobre la superficie del separador de base (al menos una de la superficie externa y la superficie interna en los poros). Es decir, el sitio catalítico se adsorbe y se une a una o más de las superficies externas del separador de base y la superficie dentro de los poros. Por tanto, el sitio catalítico puede ser adecuado como catalizador para separadores de baterías secundarias de litio, particularmente baterías de litio-azufre, entre los dispositivos de almacenamiento de energía.

50 Más específicamente, el sitio catalítico es un tipo de compuesto macrocíclico que tiene una estructura en la que se intersecta un anillo de átomos de nitrógeno y átomos de carbono, y tiene una estructura química en la que los iones de metal están coordinados en su centro. En otras palabras, el sitio catalítico puede comprender un enlace continuo (o enlace secuencial) de metal de transición-nitrógeno-carbono. En el sitio catalítico, el número de átomos de nitrógeno unidos al metal de transición es preferiblemente cuatro. Si el número de átomos de nitrógeno unidos al metal de transición es menor a 4, la actividad como catalizador puede verse reducida. Si el número de átomos de nitrógeno unidos al metal de transición supera 4, la estabilidad estructural puede disminuir y, por tanto, la actividad del catalizador puede disminuir. Tal como se describió anteriormente, si el nitrógeno está unido al metal de transición, dado que su estructura no sólo es estable, sino que también presenta excelentes propiedades catalíticas, puede presentar una estabilidad y un efecto catalítico muy altos, en comparación con el sitio catalítico formado al unir diferentes tipos de átomos distintos del átomo de nitrógeno a un metal de transición.

60 En el sitio catalítico, la razón molar de metal de transición y nitrógeno puede ser de 1:2 a 10, preferiblemente de 1:2 a 8, y más preferiblemente de 1:3 a 5. Si la razón molar del metal de transición y el nitrógeno está fuera del intervalo anterior, la superficie del separador de base puede no estar suficientemente dopada tal como requiere el sitio catalítico, o la cantidad de nitrógeno por unidad de peso puede aumentar, lo que da como resultado una disminución en la actividad del catalizador.

65 Además, el sitio catalítico es un compuesto de nivel nanométrico que tiene un tamaño de 0,1 a 10 nm,

preferiblemente de 0,5 a 8 nm y, más preferiblemente, de 0,5 a 5 nm, e incluso si el sitio catalítico está unido a la superficie interna de los poros del separador de base, casi no hay reducción en el volumen y tamaño de los poros, y cuando los iones de litio pasan a través de los poros, no se produce la obstrucción de los poros.

Además, el metal de transición puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hierro (Fe), níquel (Ni), manganeso (Mn), cobre (Cu) y zinc (Zn), pero no está limitado a estos siempre que sea un metal de transición capaz de presentar actividad catalítica. Además, el sitio catalítico puede ejemplificarse mediante ftalocianina de metal (MePc), por ejemplo, ftalocianina de hierro (FePc), ftalocianina de níquel (NiPc), ftalocianina de manganeso (MnPc), ftalocianina de cobre (CuPc), ftalocianina de zinc (ZnPc), y mezclas de las mismas.

La capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos puede formarse sobre una parte de la superficie del separador de base, pero preferiblemente se forma sobre toda la superficie del separador de base para maximizar la expresión del efecto del uso del sitio catalítico (si es necesario, hasta carbono conductor). El grosor de la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos es de 0,1 a 20 μm , preferiblemente de 0,5 a 10 μm , y más preferiblemente de 1 a 8 μm (incluso cuando el carbono conductor que se describirá más adelante está contenido en la capa de recubrimiento). Si el grosor de la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos es de menos de 0,1 μm , puede existir un problema de que la red conductora no esté suficientemente formada, lo que da como resultado una disminución de la conductividad electrónica. Si el grosor de la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos supera los 20 μm , se dificulta la etapa de iones de litio, aumenta la resistencia de la celda y existe la preocupación de que se produzca un problema adverso en cuanto a densidad de energía por volumen.

Además, el contenido de la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos es de 1 a 200 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, preferiblemente de 10 a 150 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, más preferiblemente de 20 a 120 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, en relación con el área superficial del separador de base que va a recubrirse (incluso cuando el carbono conductor que se describirá más adelante está contenido en la capa de recubrimiento). Si el contenido de recubrimiento de la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos es de menos de 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ en relación con el área superficial del separador de base, el efecto del uso del sitio catalítico puede ser insuficiente. Si el contenido de recubrimiento de la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos supera los 200 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, es posible que no se obtenga ningún otro efecto mediante el uso del sitio catalítico.

Mientras tanto, el separador funcional introducido en sitios catalíticos según la presente invención puede comprender además carbono conductor en la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos. Por tanto, el carbono conductor también está recubierto sobre la superficie del separador de base y sirve para soportar el material inorgánico, y dado que el carbono conductor en sí tiene una estructura porosa, la disolución de electrolito puede entrar y salir libremente. Además, el carbono conductor, como su nombre lo indica, tiene conductividad, y por esta propiedad, puede reducir el polisulfuro de litio transfiriendo electrones a un material soportado tal como el sitio catalítico.

Si la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos contiene además el carbono conductor tal como se describió anteriormente, el sitio catalítico puede unirse a una o más de las superficies externas del carbono conductor y la superficie interna del orificio, y específicamente puede adsorberse y unirse a la superficie externa del carbono conductor y la superficie interna del orificio a través de la atracción de van der Waals. Es decir, la acción de van der Waals tiene una forma de enlace entre una superficie y una superficie, que no es un enlace específico de elemento a elemento y, por tanto, puede presentar un fuerte poder de adsorción en comparación con otros tipos de enlaces. Por tanto, incluso si un sitio catalítico está unido a la superficie del carbono conductor, pueden mantenerse las características originales del carbono conductor. Además, si la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos comprende además el carbono conductor, la razón de mezclado del sitio catalítico y el carbono conductor puede ser de 0,1 a 99,9:10 a 90 como razón en peso.

Los carbones conductores pueden aplicarse sin limitación particular siempre que sean materiales de carbono conductores capaces de presentar los efectos mencionados anteriormente. Entre ellos, pueden ejemplificarse los nanotubos de carbono (CNT), el grafeno y el óxido de grafeno reducido (rGO), y es preferible el uso del óxido de grafeno reducido, y es más preferible usar óxido de grafeno reducido exfoliado térmicamente (TErGO), que es ventajoso en la exfoliación debido a la expansión térmica y, por tanto, puede recubrir áreas delgadas y grandes, presentando así un excelente rendimiento.

El óxido de grafeno reducido exfoliado térmicamente (TErGO) puede formarse mediante el tratamiento térmico del óxido de grafeno para preparar un óxido de grafeno expandido térmicamente (o un óxido de grafeno exfoliado térmicamente) y luego reducirlo. En este momento, el tratamiento térmico para la preparación del óxido de grafeno expandido térmicamente puede realizarse mediante un método conocido o diversos métodos modificados del mismo, y no está particularmente limitado en la presente invención. Por ejemplo, el tratamiento térmico puede realizarse durante de 10 minutos a 3 horas en un intervalo de temperatura de 300 a 900 °C.

En particular, el óxido de grafeno reducido exfoliado térmicamente (TErGO) es uno que está exfoliado y puede tener un grosor de 0,5 a 40 nm, preferiblemente de 5 a 30 nm, más preferiblemente de 10 a 20 nm, y puede tener forma

de placa o de escamas. Además, el grado de expansión térmica del óxido de grafeno reducido exfoliado térmicamente (TERGO) puede oscilar desde 100 m²/g hasta 900 m²/g en el intervalo de BET, y el grado de reducción puede medirse a través de XPS o EA. Además, el óxido de grafeno general puede tener una razón en masa de carbono y oxígeno de aproximadamente 1:1, mientras que el óxido de grafeno reducido puede tener una razón en masa de carbono y oxígeno de aproximadamente 9:1.

En general, dado que el óxido de grafeno reducido antes de la exfoliación tiene un grosor de aproximadamente 50 a 500 nm y se desprende fácilmente cuando se recubre en forma de partículas (incluso si no es un separador), no sólo requiere el uso de un aglutinante, sino también la densidad del recubrimiento es baja, por lo que no puede obtenerse suficientemente el efecto deseado. Sin embargo, según la presente invención, es posible recubrir de manera uniforme y densa el sustrato mediante el uso de óxido de grafeno reducido exfoliado térmicamente en forma de placa o escama que tiene un intervalo de grosor a través de la exfoliación.

Además, el carbono conductor tiene poros formados en sí mismo y la porosidad del carbono conductor es del 40 al 90 %, preferiblemente del 60 al 80 %. Si la porosidad de los poros es de menos del 40 %, la transferencia de iones de litio puede no realizarse con normalidad, provocando así un problema al actuar como componente de resistencia. Si la porosidad de los poros supera el 90 %, puede existir un problema de que se reduzca la resistencia mecánica. Además, el tamaño de poro del carbono conductor es de 10 nm a 5 µm, y preferiblemente de 50 nm a 5 µm. Si el tamaño de los poros es de menos de 10 nm, puede existir un problema de que la permeación de iones de litio sea imposible. Si el tamaño de los poros supera los 5 µm, puede producirse un cortocircuito y problemas de seguridad debido al contacto entre electrodos.

Por otro lado, puede interponerse un aglutinante entre el separador de base y la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos, de modo que la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos pueda recubrir más fácilmente sobre la superficie del separador de base. Sin embargo, en el caso de usar el óxido de grafeno reducido exfoliado térmicamente (TERGO) entre el carbono conductor, en particular, el óxido de grafeno reducido (rGO), de la presente invención, dado que el carbono conductor está elaborado de una estructura similar a una placa o a una escama, la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos puede ser independiente sin el aglutinante y recubrirse fácilmente sobre la superficie del separador de base.

El separador funcional introducido en sitios catalíticos tal como se describió anteriormente puede usarse ampliamente en dispositivos de almacenamiento de energía. Específicamente, puede usarse como separador para una batería secundaria de litio y, en particular, también puede aplicarse como separador para una batería de litio-azufre acompañado de una reacción de reducción de azufre para lograr un alto rendimiento de la batería, y también puede ser ventajoso en la comercialización debido al bajo coste de fabricación.

En este caso, más específicamente, en comparación con los documentos de la técnica anterior mencionados anteriormente (publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2017-0108496), el sitio catalítico de la presente invención puede servir como un catalizador de reducción, mientras que el COF (marco orgánico covalente) no conductor del documento 0108496 es imposible, y el COF contiene poros en el mismo y sólo sirve para adsorber polisulfuro de litio lixiviado del electrodo positivo. En comparación, el sitio catalítico de la presente invención sirve para reducir el azufre (S8) o el polisulfuro de cadena larga a polisulfuro de cadena corta para aumentar la velocidad de reacción y es ventajoso para la descarga de alta velocidad (velocidad C).

Además, en el caso del documento 0108496, el COF no tiene conductividad electrónica y puede permanecer sin reducir en una región sin tener una red conductora (estructura de carbono), mientras que, en la presente invención, es ventajoso en cuanto a cantidad de descarga al aumentar la utilización del material activo. Es decir, en el caso del documento 0108496, existe el inconveniente de que como el material principal COF no tiene conductividad electrónica, debe usar una primera matriz, que es una capa de carbono conductora, para complementarla, y tiene que estar realizada con un grosor de varias decenas de µm (ejemplo experimental real: 45 µm), con el fin de que sea autoportante. Si se usa una matriz tan gruesa, es obvio que la densidad de energía por peso y volumen disminuirá y, como resultado, es muy desventajoso en cuanto a rendimiento de la batería. Por otro lado, en el caso de la presente invención, es posible fabricar grosores tan finos como 20 µm o menos usando el separador como soporte, y resulta ventajoso en cuanto a densidad de energía de celda.

Además, dado que el sitio catalítico de la presente invención se usa como catalizador reductor, es posible mejorar el rendimiento incluso con una cantidad mínima. Sin embargo, en el caso del COF del documento 0108496, dado que el polisulfuro de litio debe adsorberse en los poros internos, el efecto sólo puede observarse cuando se usa una gran cantidad. Por esta razón, la unión del COF al sitio catalítico es muy desventajosa en cuanto a eficiencia y densidad de energía y, además, cuando se pierde la red conductora y se acumula polisulfuro de litio dentro del COF, se pierden los materiales activos y la cantidad de descarga disminuye y estos materiales actúan como una resistencia y, como resultado, existe la preocupación de que el rendimiento de la batería pueda deteriorarse.

A continuación, se describirá un método para fabricar un separador funcional introducido en sitios catalíticos según la presente invención. El método para fabricar el separador funcional introducido en sitios catalíticos comprende las etapas de (a) preparar una dispersión que contiene sitios catalíticos dispersando los sitios catalíticos en un

disolvente, (b) filtrar la dispersión preparada que contiene sitios catalíticos, (c) obtener y secar el polvo que contiene sitios catalíticos de la capa superior del filtrado obtenido a través de la filtración y (d) recubrir el polvo obtenido y secado que contiene sitios catalíticos sobre la superficie del separador de base, y puede comprender además, después de la etapa (a), si es necesario, una etapa de suministro de carbono conductor a la dispersión preparada que contiene sitios catalíticos para preparar una dispersión que contiene sitios catalíticos que contiene incluso el carbono conductor (a-1).

En la etapa (a), puede prepararse una dispersión de sitios catalíticos dispersando (o disolviendo) el sitio catalítico en un disolvente y, si es necesario, después de dispersar el sitio catalítico en un disolvente, puede realizarse una sonicación en baño para preparar una dispersión de sitios catalíticos. La concentración de la dispersión de sitios catalíticos puede ser del 5 al 15 %, preferiblemente del 5 al 12 %, más preferiblemente del 5 al 10 % en relación con el peso del contenido sólido. Si la concentración de la dispersión de sitios catalíticos es de menos del 5 % en relación con el peso del contenido sólido, existe la preocupación de que el peso del sitio catalítico se reduzca, por lo que la actividad del catalizador puede no ser buena. Si la concentración de la dispersión de sitios catalíticos supera el 15 %, el contenido del sitio catalítico puede ser excesivo y los poros del separador de base que va a recubrirse pueden bloquearse.

El sitio catalítico es una ftalocianina de metal (MePc) tal como se describió anteriormente, y, por ejemplo, puede ser ftalocianina de hierro (FePc), ftalocianina de níquel (NiPc), ftalocianina de manganeso (MnPc), ftalocianina de cobre (CuPc), ftalocianina de zinc (ZnPc), y mezclas de las mismas, etc. El sitio catalítico es un tipo de compuesto macrocíclico que tiene una estructura en la que se intersecta un anillo de átomo de nitrógeno con un átomo de carbono, y tiene una estructura química en la que los iones de metal están coordinados en su centro. Tal como se describió anteriormente, dado que la ftalocianina de metal se usa como sitio catalítico, es posible fabricar un material catalizador que contiene sitios catalíticos que tenga una estructura estable en la que cuatro átomos de nitrógeno estén unidos a un metal de transición. En general, para unir cuatro átomos de nitrógeno al metal de transición, existe la molestia de tener que pasar por varias etapas de procedimientos tal como una etapa de reacción con un material precursor que contiene N y también realizar una reacción adicional bajo una atmósfera de amoníaco (NH₃), etc. Sin embargo, en la presente invención, es posible producir un material catalizador en un procedimiento simple usando una ftalocianina de metal que tiene una estructura química tal como se describió anteriormente.

El disolvente usado en la etapa (a) puede ser al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, dimetilformamida, N-metilformamida, sulfolano (tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido), 3-metilsulfolano, N-butilsulfona, dimetilsulfóxido, N-(2-hidroxietil)-2-pirrolidona (HEP), dimetilpiperidona (DMPD), N-metilpirrolidinona (NMP), N-metilacetamida, dimetilacetamida (DMAc), N,N-dimetilformamida (DMF), dietilacetamida (DEAc), dipropilacetamida (DPAc), etanol, propanol, butanol, hexanol, alcohol isopropílico (IPA), etilenglicol, tetracloroetileno, propilenglicol, tolueno, trementina, acetato de metilo, acetato de etilo, éter de petróleo, acetona, cresol y glicerol. Puede ser deseable usar DMF para aumentar la solubilidad del sitio catalítico.

Mientras tanto, cuando se suministra carbono conductor a la dispersión que contiene sitios catalíticos preparada después de la etapa (a) (etapa a-1), puede realizarse agitación, en la que la agitación puede realizarse a temperatura ambiente hasta 60 °C durante de 1 a 24 horas. La etapa (a-1) es un procedimiento mediante el cual un sitio catalítico se adsorbe y se une (o introduce) a la superficie del carbono conductor. Es decir, la etapa (a-1) es un procedimiento de adsorción y unión de los sitios catalíticos del metal de transición-nitrógeno-carbono a las superficies internas y externas del carbono conductor que tiene alta área superficial específica y alta porosidad a través de la atracción de van der Waals. En este momento, la razón de mezclado del sitio catalítico y el carbono conductor es tal como se describió anteriormente. Por otro lado, incluso después de añadir el carbono conductor a la dispersión que contiene sitios catalíticos, puede realizarse un tratamiento ultrasónico, si es necesario.

La filtración en la etapa (b) puede aplicar un método de filtración general tal como una bomba de vacío, y después de que se realiza el procedimiento de filtración, si es necesario, puede realizarse adicionalmente un procedimiento de lavado usando alcohol tal como etanol.

La etapa (c) es un procedimiento de obtención del polvo que contiene sitios catalíticos a partir de la capa superior del filtrado obtenido a través de la filtración en la etapa (b) y luego su secado. Incluso cuando se aplica carbono conductor, para mejorar la fuerza de unión entre el sitio catalítico y el carbón conductor, puede ser preferible que el procedimiento de secado se realice bajo una temperatura y un tiempo específicos. En este momento, el secado puede realizarse a una temperatura de 60 a 100 °C, preferiblemente a una temperatura de 65 a 95 °C, más preferiblemente de 70 a 90 °C, durante de 1 a 24 horas, preferiblemente de 5 a 20 horas, más preferiblemente de 10 a 14 horas.

La etapa (d) es una etapa en el cual un separador funcional introducido en sitios catalíticos según la presente invención se fabrica finalmente recubriendo el polvo que contiene sitios catalíticos obtenido y secado sobre la superficie del separador de base. En este momento, el recubrimiento puede realizarse mediante un método de fundición por goteo, un método de recubrimiento por inmersión, un método de recubrimiento por cuchilla, un método de recubrimiento por pulverización, un método de recubrimiento por barra Meyer o un método de filtración a vacío.

Por último, se describirá una batería secundaria de litio que comprende el separador funcional introducido en sitios catalíticos proporcionado por la presente invención. La batería secundaria de litio que comprende el separador funcional introducido en sitios catalíticos comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador funcional introducido en sitios catalíticos interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y un electrolito, y puede ejemplificarse como cualquier batería secundaria de litio conocida en la técnica, tal como una batería de litio-azufre, una batería de litio-aire y una batería de metal de litio, y es preferiblemente una batería de litio-azufre. La descripción del separador funcional comprendido en la batería secundaria de litio es tal como se describió anteriormente. Además, el electrodo positivo, el electrodo negativo y el electrolito aplicados a la batería secundaria de litio pueden ser los usados comúnmente en la técnica, y su descripción detallada se describirá más adelante.

Mientras tanto, la presente invención también puede proporcionar un módulo de batería que comprende la batería secundaria de litio como una celda unitaria y un paquete de batería que la incluye. El módulo de batería o el paquete de baterías pueden usarse como fuente de energía para uno o más dispositivos de tamaño mediano y grande de una herramienta eléctrica; un vehículo eléctrico que incluye un vehículo eléctrico (EV), un vehículo eléctrico híbrido y un vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV); o un sistema de almacenamiento de energía, etc.

A continuación en el presente documento, se añade una descripción del electrodo positivo, del electrodo negativo y del electrolito aplicados a la batería secundaria de litio según la presente invención.

Electrodo positivo

A continuación se describirá el electrodo positivo usado en la presente invención. Después de preparar una composición para el electrodo positivo que contiene el material activo de electrodo positivo, el material eléctricamente conductor y el aglutinante, la suspensión preparada diluyendo una composición de este tipo en un disolvente predeterminado (medio disperso) puede recubrirse y secarse directamente sobre un colector de corriente de electrodo positivo para formar una capa de electrodo positivo. Como alternativa, después de verter la suspensión sobre un soporte separado, puede laminarse una película obtenida al despegarla del soporte sobre un colector de corriente de electrodo positivo para producir una capa de electrodo positivo. Además, el electrodo positivo puede fabricarse de diversas maneras usando métodos bien conocidos por los expertos en la técnica.

El material eléctricamente conductor no sólo sirve como trayectoria para que los electrones se muevan desde el colector de corriente del electrodo positivo hasta el material activo de electrodo positivo, impartiendo así conductividad electrónica, sino que también conecta eléctricamente el electrolito y el material activo de electrodo positivo, sirviendo así simultáneamente como trayectoria para que los iones de litio (Li^+) en el electrolito se muevan y reaccionen con el azufre. Por tanto, si la cantidad de material conductor de electricidad es insuficiente o el material conductor de electricidad no funciona correctamente, la porción no reactiva de azufre en el electrodo aumenta y eventualmente se produce la reducción de la capacidad. Además, las características de descarga de alta velocidad y la vida útil del ciclo de carga/descarga se ven afectadas negativamente. Por tanto, es necesario añadir una cantidad adecuada de material conductor de electricidad. El material conductor de electricidad se añade preferiblemente en una cantidad del 0,01 al 30 % en peso basándose en el peso total de la composición de electrodo positivo.

El material conductor de electricidad no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin provocar cambios químicos en la batería y, por ejemplo, pueden usarse grafito; negros de carbono tales como negro Denka, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras de electricidad tales como fibras de carbono y fibras metálicas; polvos metálicos tales como fluoruro de carbono, aluminio y polvo de níquel; filamentos conductores de electricidad tales como óxido de zinc y titanato de potasio; óxidos metálicos conductores de electricidad tales como óxido de titanio; materiales conductores de electricidad como derivados de polifenileno y similares. Los ejemplos específicos de materiales eléctricamente conductores y disponibles comercialmente pueden incluir la serie de productos de negro de acetileno de Chevron Chemical Company o negro Denka (Denka Singapore Private Limited), productos de Gulf Oil Company, negro de Ketjen, la serie EC de productos de Armac Company, productos Vulcan XC-72 de Cabot Company y Super P (productos de Timcal Company).

El aglutinante sirve para fijar el material activo de electrodo positivo al pozo colector de corriente. El aglutinante debe estar bien disuelto en el disolvente y no sólo debe constituir la red conductora entre el material activo de electrodo positivo y el material conductor de electricidad, sino que también debe tener una propiedad de impregnación adecuada en la disolución de electrolito. El aglutinante puede ser cualquier aglutinante conocido en la técnica, y específicamente puede ser, pero no está limitado a los mismos, uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en aglutinantes a base de fluororresina que incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) o politetrafluoroetileno (PTFE); aglutinantes a base de caucho que incluyen caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno y caucho de estireno-isopreno; aglutinantes a base de celulosa que incluyen carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa y celulosa regenerada; aglutinantes a base de polialcohol; aglutinantes a base de poliolefina que incluyen polietileno y polipropileno; aglutinantes a base de poliimida, aglutinantes a base de poliéster, aglutinantes a base de silano; y mezclas o copolímeros de dos o más de los mismos.

El contenido del aglutinante puede ser, pero no está limitado a, del 0,5 al 30 % en peso basándose en el peso total de la composición para el electrodo positivo. Si el contenido de resina aglutinante es de menos del 0,5 % en peso, las propiedades físicas del electrodo positivo pueden deteriorarse y, por tanto, el material activo de electrodo positivo y el material conductor de electricidad pueden romperse. Si el contenido supera el 30 % en peso, la razón del material activo y el material eléctricamente conductor en el electrodo positivo se reduce relativamente y, por tanto, la capacidad de la batería puede reducirse y el contenido puede actuar como un elemento resistivo, reduciendo la eficiencia.

La composición para el electrodo positivo que comprende el material activo de electrodo positivo, el material eléctricamente conductor y el aglutinante puede diluirse en un disolvente predeterminado y recubrir sobre un colector de corriente de electrodo positivo usando un método convencional conocido en la técnica. En primer lugar, se prepara un colector de corriente de electrodo positivo. El colector de corriente de electrodo positivo generalmente tiene un grosor de 3 a 500 μm . El colector de corriente del electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad eléctrica sin provocar cambios químicos en la batería y, por ejemplo, puede ser de acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado o aluminio o acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio, plata o similares. El colector de corriente también puede aumentar la fuerza adhesiva del material activo de electrodo positivo al formar finas irregularidades sobre su superficie y puede tener diversas formas, tales como película, lámina, papel de aluminio, red, cuerpo poroso, espuma y material textil no tejido.

A continuación, se aplica al colector de corriente del electrodo positivo una suspensión obtenida diluyendo la composición para el electrodo positivo que contiene el material activo de electrodo positivo, el material eléctricamente conductor y el aglutinante en un disolvente. La composición para el electrodo positivo que contiene el material activo de electrodo positivo, el material eléctricamente conductor y el aglutinante descritos anteriormente puede mezclarse con un disolvente predeterminado para preparar la suspensión. En este momento, el disolvente debe ser fácil de secar, y es más preferible poder disolver bien el aglutinante, pero mantener el material activo de electrodo positivo y el material eléctricamente conductor en un estado disperso sin disolverse. Si el disolvente disuelve el material activo de electrodo positivo, dado que la gravedad específica ($D = 2,07$) del azufre en la suspensión es alta, existe una tendencia a que el azufre se sumerja en la suspensión, lo que a su vez provoca que el azufre fluya hacia el colector de corriente durante el recubrimiento y provoque problemas en la red eléctricamente conductora, provocando así problemas con respecto al funcionamiento de la batería. El disolvente (medio disperso) puede ser agua o un disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dimetilformamida, alcohol isopropílico, acetonitrilo, metanol, etanol y tetrahidrofurano.

Posteriormente, no existe ninguna limitación particular sobre el método de aplicación de la composición para el electrodo positivo en estado de suspensión. Por ejemplo, una capa de recubrimiento puede prepararse mediante un método de recubrimiento con cuchilla rascadora, un método de recubrimiento por inmersión, un método de recubrimiento por huecogrado, un método de recubrimiento con matriz de hendidura, un método de recubrimiento por centrifugación, un método de recubrimiento por coma, un método de recubrimiento con barra, un método de recubrimiento con rodillo inverso, un método de recubrimiento con pantalla y un método de recubrimiento con tapa, etc. Posteriormente, en la composición para el electrodo positivo que se ha sometido a dicho procedimiento de recubrimiento, se logra la evaporación del disolvente (medio disperso), la compactación de la película de recubrimiento y la adhesión entre la película de recubrimiento y el colector de corriente a través de un procedimiento de secado. En este momento, el secado se realiza según un método convencional y no está particularmente limitado.

Electrodo negativo

Como electrodo negativo puede usarse cualquiera capaz de intercalar y desintercalar iones de litio. Por ejemplo, pueden ejemplificarse materiales metálicos tales como metal de litio y aleación de litio, y materiales de carbono tales como carbono de baja cristalinidad y carbono de alta cristalinidad. Como carbono poco cristalino, el carbono blando y el carbono duro son típicos. Como carbono altamente cristalino, el carbono sinterizado de alta temperatura, tal como grafito natural, grafito Kish, carbono pirolítico, fibra de carbono a base de brea de mesofase, las microperlas de mesocarbono, las breas de mesofase y los coques derivados de brea de petróleo o de alquitrán de hulla son típicos. Además, las series de aleaciones que contienen silicio, óxidos tales como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, o similares también son electrodos negativos bien conocidos.

En este caso, el electrodo negativo puede comprender un aglutinante. El aglutinante puede ser diversos tipos de polímeros aglutinantes, tales como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(acrilonitrilo), polimetilmetacrilato, y caucho de estireno-butadieno (SBR).

El electrodo negativo puede comprender, además, opcionalmente, un colector de corriente de electrodo negativo para soportar la capa activa de electrodo negativo que contiene el material activo de electrodo negativo y el aglutinante. El colector de corriente de electrodo negativo puede seleccionarse específicamente del grupo que consiste en cobre, acero inoxidable, titanio, plata, paladio, níquel, aleaciones de los mismos, y combinaciones de los mismos. El acero inoxidable puede tratarse superficialmente con carbono, níquel, titanio o plata, y puede usarse

como aleación una aleación de aluminio y cadmio. Además, puede usarse un carbono sinterizado, un polímero no conductor tratado superficialmente con un material conductor o un polímero conductor.

El aglutinante sirve para pegar el material activo de electrodo negativo, para unir los materiales activos entre sí, para unir el material activo y el colector de corriente, para amortiguar la expansión y contracción del material activo, etc. Específicamente, el aglutinante es el mismo que el descrito anteriormente para el aglutinante del electrodo positivo. Además, el electrodo negativo puede ser de metal de litio o de aleación de litio. Los ejemplos no limitativos del electrodo negativo pueden ser una película delgada de metal de litio, y pueden ser una aleación de litio y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al y Sn.

Electrólito

La disolución de electrolito está compuesta por disolventes y sal de litio y, si es necesario, puede contener además aditivos. El disolvente puede usarse sin limitación particular, siempre que sea un disolvente no acuoso convencional que sirva como medio a través del cual puedan moverse los iones involucrados en la reacción electroquímica de la batería. Los ejemplos del disolvente no acuoso pueden comprender disolventes a base de carbonato, disolventes a base de éster, disolventes a base de éter, disolventes a base de cetona, disolventes a base de alcohol, disolventes apróticos y similares.

Más específicamente, los ejemplos del disolvente a base de carbonato pueden comprender carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de etilpropilo (EPC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), o carbonato de butileno (BC), etc. Los ejemplos del disolvente a base de éster pueden incluir específicamente acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de 1,1-dimetiletilo, propionato de metilo, propionato de etilo, γ -butirolactona, decanolida, valerolactona, y mevalonolactona, caprolactona, etc. Los ejemplos del disolvente a base de éter pueden incluir específicamente dietil éter, dipropil éter, dibutil éter, dimetoximetano, trimetoximetano, dimetoxietano, dietoxietano, diglima, triglima, tetraglima, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetil éter de polietilenglicol, etc. Además, los ejemplos del disolvente a base de cetona pueden comprender ciclohexanona, etc. Los ejemplos del disolvente a base de alcohol pueden incluir alcohol etílico y alcohol isopropílico, etc. Los ejemplos del disolvente aprótico pueden comprender nitrilos tales como acetonitrilo, amidas tales como dimetilformamida, dioxolanos tales como 1,3-dioxolano (DOL), sulfolano, etc. Los disolventes orgánicos no acuosos pueden usarse solos o en combinación de dos o más. La razón de mezclado cuando se usa en combinación de dos o más puede ajustarse adecuadamente dependiendo del rendimiento deseado de la batería, y puede ejemplificarse un disolvente en el que se mezclan 1,3-dioxolano y dimetoxietano en una razón en volumen de 1:1.

[Ejemplo 1] Preparación de un separador funcional introducido en sitios catalíticos

En primer lugar, se dispersaron 60 mg de ftalocianina de níquel (NiPc, Aldrich), que es un sitio catalítico, en 500 ml de N,N-dimetilformamida (DMF) como disolvente, seguido de sonicación en baño durante 10 minutos para dar una dispersión de ftalocianina de níquel (NiPc).

Posteriormente, la dispersión de ftalocianina de níquel (NiPc) preparada se filtró con una bomba de vacío, se lavó con 1000 ml de etanol y el polvo superior del filtrado se secó a 80 °C durante 12 horas.

Finalmente, el polvo seco se cubrió sobre toda la superficie de un separador de base poroso elaborado de polietileno mediante filtración a vacío y luego se secó para preparar un separador funcional introducido en sitios catalíticos. Mientras tanto, en el momento del recubrimiento, el grosor del recubrimiento se estableció en 0,5 μm y la cantidad de recubrimiento se estableció en 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

[Ejemplo comparativo 1] Fabricación de separador convencional

Se preparó un separador en estado desnudo elaborado de polietileno (PE) sin recubrimiento de ftalocianina de níquel (NiPc) que es un sitio catalítico.

[Ejemplo comparativo 2] Fabricación de separador convencional

Después de fabricar un compuesto mediante el recubrimiento de COF NiPc-PBBA que contiene ftalocianina de metal (en el que la materia prima de COF es ácido 1,4-bencenodiborónico) sobre papel CNT, se colocó de manera que quedara frente al separador en estado desnudo, preparando así un separador convencional en el que el separador en estado desnudo y el compuesto se separaron físicamente (correspondiente a la publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2017-0108496, un documento de la técnica anterior).

[Ejemplo 2 y ejemplos comparativos 3 y 4] Fabricación de batería secundaria de litio

Se fabricaron baterías de litio-azufre en forma de celdas tipo botón que comprenden separadores preparados en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2, y 70 μl de disolución de electrolito (DOL:DME (1:1(vol)), LiTFSI 1,0 M,

LiNO₃ al 1 % en peso), azufre como electrodo positivo y metal de litio como electrodo negativo (siempre que al interponer el separador del ejemplo comparativo 2 entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, el compuesto de todo el separador se colocó de cara al lado del electrodo positivo).

5 [Ejemplo experimental 1] Evaluación de las características de vida útil de una batería secundaria de litio

La tasa de corriente de descarga de las baterías de litio-azufre preparadas en el ejemplo 2 y los ejemplos comparativos 3 y 4 tal como se describió anteriormente se fijó en 0,2 C, y la cantidad de descarga se limitó constantemente (5 mAh) para observar las características de vida útil, y los resultados se muestran en la figura 1. La figura 1 es un gráfico que muestra las características de vida útil de las baterías secundarias de litio según un ejemplo de la presente invención y ejemplos comparativos. Tal como se muestra en la figura 1, se confirmó que la batería de litio-azufre del ejemplo 2 a la que se aplicó un separador funcional introducido en sitios catalíticos tiene excelentes características de vida útil, en comparación con la batería de litio-azufre del ejemplo Comparativo 3 a la que se aplicó un separador convencional sin introducir un sitio catalítico y la batería de litio-azufre del ejemplo comparativo 4 a la que se introdujo el sitio catalítico pero no se recubrió sobre el separador.

[Ejemplo 3] Preparación de un separador funcional introducido en sitios catalíticos

En primer lugar, se dispersaron 60 mg de ftalocianina de níquel (NiPc, Aldrich), que es un sitio catalítico, en 500 ml de N,N-dimetilformamida (DMF) como disolvente, seguido de sonicación en baño durante 10 minutos para preparar una dispersión de ftalocianina de níquel (NiPc).

Posteriormente, se añadieron 940 mg de óxido de grafeno reducido (rGO, Sixth Element) a la dispersión de ftalocianina de níquel (NiPc) preparada, seguido de sonicación en baño durante 10 minutos y agitación a temperatura ambiente a 500 rpm durante 4 horas para obtener una mezcla.

Posteriormente, la mezcla se filtró con bomba de vacío, se lavó con 1000 ml de etanol y el polvo superior del filtrado se secó a 80 °C durante 12 horas.

Finalmente, el polvo seco se recubrió sobre toda la superficie de un separador de base poroso elaborado de polietileno mediante filtración a vacío y luego se secó para fabricar un separador funcional introducido en sitios catalíticos. Por otro lado, el grosor del recubrimiento durante el recubrimiento fue de 1 µm y la cantidad de recubrimiento fue de 20 µg/cm².

35 [Ejemplo 4] Fabricación de separador funcional introducido en sitios catalíticos

Se preparó un separador funcional introducido en sitios catalíticos de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto que el grosor del recubrimiento se modificó para que fuera de 4 µm y la cantidad de recubrimiento para que fuera de 60 µg/cm².

40 [Ejemplo 5] Fabricación de separador funcional introducido en sitios catalíticos

Se preparó un separador funcional introducido en sitios catalíticos de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto que el grosor del recubrimiento se modificó para que fuera de 8 µm y la cantidad de recubrimiento para que fuera de 120 µg/cm².

[Ejemplo comparativo 5] Fabricación de separador convencional

Solamente el óxido de grafeno reducido (rGO, empresa Sixth Element), que es carbono conductor, se aplicó como recubrimiento superficial sobre la superficie del separador elaborado de polietileno (PE) para preparar un separador convencional.

[Ejemplo experimental 2] Evaluación de la uniformidad del recubrimiento del separador funcional introducido en sitios catalíticos

Se evaluó la uniformidad del recubrimiento de los separadores funcionales introducidos en sitios catalíticos preparados en los ejemplos 3 a 5. La figura 2 es una imagen real del separador funcional introducido en sitios catalíticos según la presente invención. Las figuras 2(a) a 2(c) corresponden a los ejemplos 3 a 5, respectivamente. La figura 3 es una imagen observada por microscopio electrónico del separador funcional introducido en sitios catalíticos según la presente invención. (a) a (c) de la figura 3 corresponden a los ejemplos 3 a 5, respectivamente. Tal como se muestra en las figuras 2 y 3, se confirmó que, en el separador funcional con introducción del sitio catalítico según la presente invención, la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos estaba bien formada de manera uniforme. En particular, de la figura 3 en la que se observó con un microscopio electrónico el separador funcional introducido en sitios catalíticos, puede observarse que la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos se extendió uniformemente en forma de placa sin aglomeración.

[Ejemplos 6 a 8 y ejemplo comparativo 6] Fabricación de batería secundaria de litio con separador

Se fabricaron baterías de litio-azufre en forma de celda de tipo moneda, que comprenden cada uno de los separadores preparados en los ejemplos 3 a 5 y el ejemplo comparativo 5, 70 μ l de una disolución de electrolito (DOL:DME (1:1(vol)), LiTFSI 1,0 M, LiNO₃ al 1 % en peso), azufre como electrodo positivo y metal de litio como electrodo negativo.

[Ejemplos 9 a 11 y ejemplo comparativo 7] Fabricación de batería secundaria de litio con separador

Se fabricaron baterías de litio-azufre en forma de celda de tipo moneda, que comprenden cada uno de los separadores preparados en los ejemplos 3 a 5 y el ejemplo comparativo 5, 70 μ l de una disolución de electrolito (DOL:DME (1:1(vol)), LiTFSI 1,0 M, LiNO₃ al 3 % en peso), azufre como electrodo positivo y metal de litio como electrodo negativo.

[Ejemplo experimental 3] Evaluación de la capacidad de descarga y características de vida útil de la batería secundaria de litio

En primer lugar, las velocidades de corriente de descarga de las baterías de litio-azufre preparadas a partir de los ejemplos 6 a 8 y el ejemplo comparativo 6 se establecieron en 0,1 C (3 veces), 0,2 C (3 veces) y luego 0,5 C, y luego se observaron las características de vida útil. La figura 4 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga (a) y las características de vida útil (b) de las baterías secundarias de litio según un ejemplo de la presente invención y un ejemplo comparativo. Tal como se muestra en la figura 4, se confirmó que en el caso de los ejemplos 6 a 8 en los que se aplicó un separador funcional introducido en sitios catalíticos a la batería de litio-azufre, tanto la capacidad de descarga como las características de vida útil son excelentes, en comparación con la batería de litio-azufre del ejemplo comparativo 6 en el que sólo se recubrió carbono conductor sobre la superficie del separador.

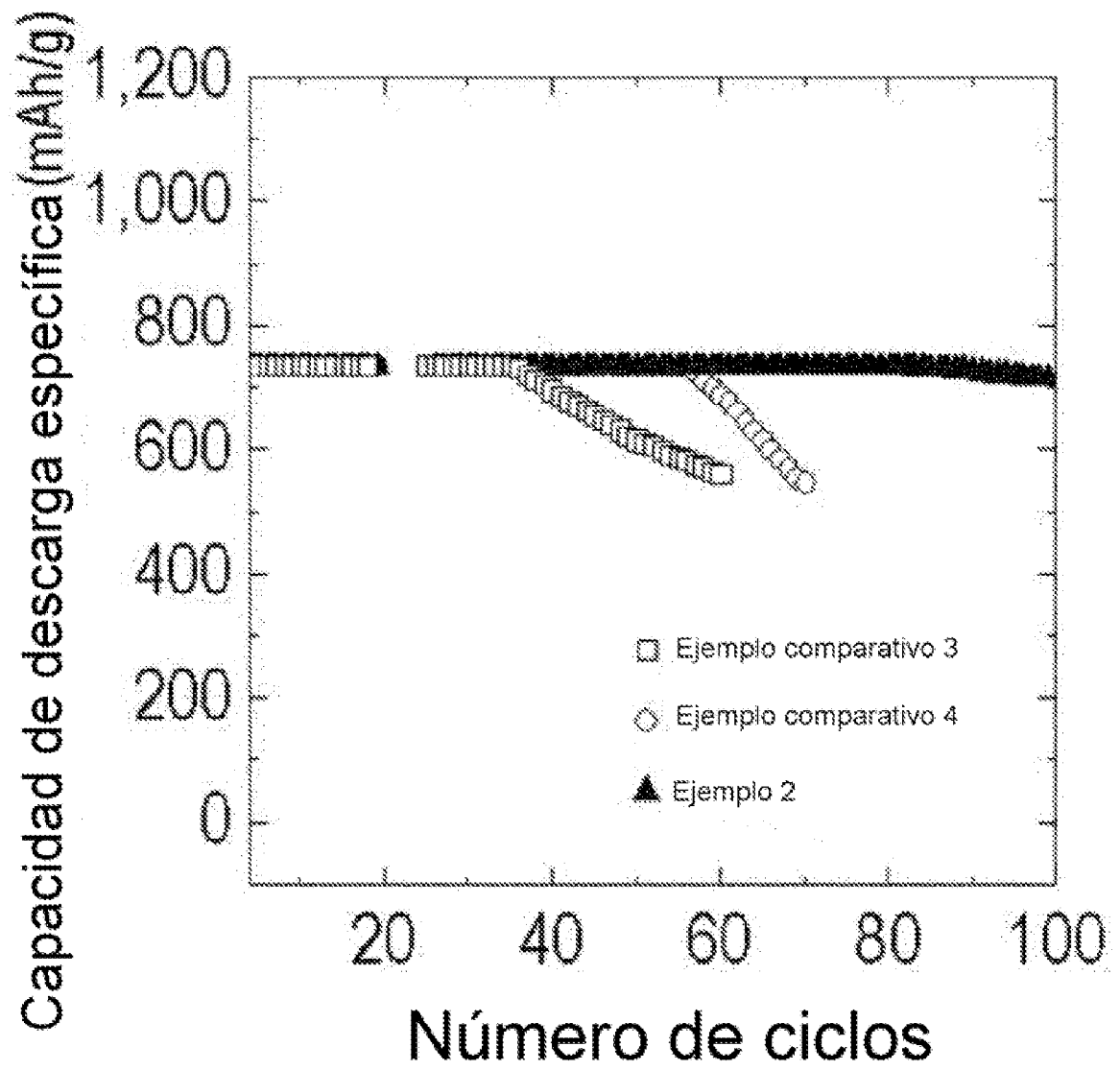
Además, las tasas de corriente de descarga de las baterías de litio-azufre preparadas a partir de los ejemplos 9 a 11 y el ejemplo comparativo 7 se establecieron en 0,1 C (3 veces), 0,2 C (3 veces) y luego 0,5 C, y luego se observaron las características de vida útil. La figura 5 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga (a) y las características de vida útil (b) de las baterías secundarias de litio según ejemplos de la presente invención y un ejemplo comparativo. Tal como se muestra en la figura 5, se confirmó que en el caso de los ejemplos 9 a 11 en los que se aplicó un separador funcional introducido en sitios catalíticos a la batería de litio-azufre, tanto la capacidad de descarga como las características de vida útil son excelentes, en comparación con la batería de litio-azufre del ejemplo comparativo 7 en el que sólo se recubrió carbono conductor sobre la superficie del separador.

Además, se encontró que todas las baterías de litio-azufre de los ejemplos 6 a 11 presentan una capacidad de descarga y características de vida útil excelentes independientemente del tipo de electrolito, en comparación con la batería de litio-azufre en la que sólo se recubrió carbono conductor sobre la superficie del separador.

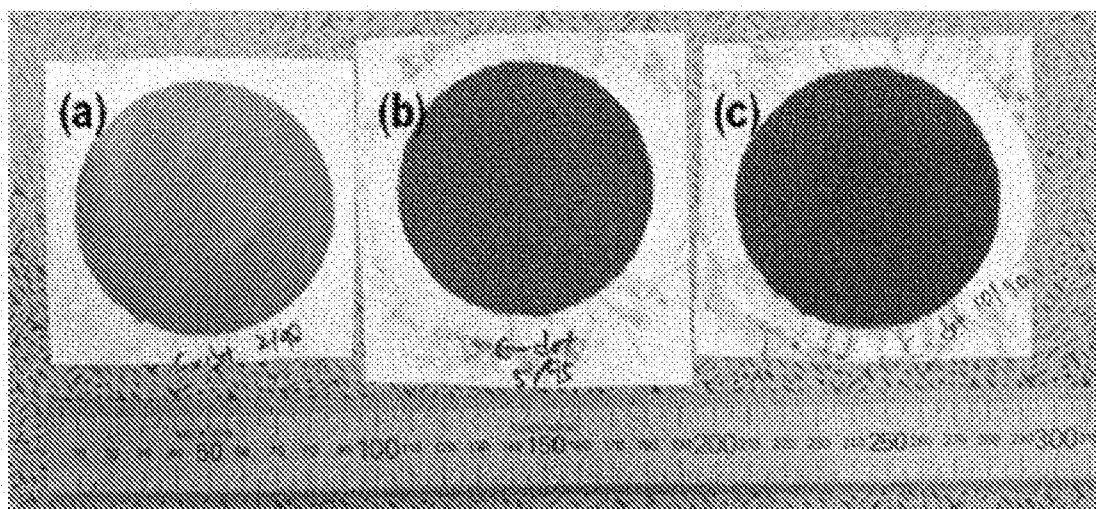
REIVINDICACIONES

1. Separador funcional introducido en sitios catalíticos para una batería de litio-azufre que comprende un separador de base; y una capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos ubicada sobre la superficie del separador de base; en el que el sitio catalítico contiene un enlace continuo de metal de transición-nitrógeno-carbono;
 en el que el contenido de la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos es de 1 a 200 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ en relación con el área superficial del separador de base.
2. Separador funcional introducido en sitios catalíticos según la reivindicación 1, en el que el sitio catalítico se selecciona del grupo que consiste en ftalocianina de hierro (FePc), ftalocianina de níquel (NiPc), ftalocianina de manganeso (MnPc), ftalocianina de cobre (CuPc), ftalocianina de zinc (ZnPc), y mezclas de las mismas.
3. Separador funcional introducido en sitios catalíticos según la reivindicación 1, en el que el sitio catalítico tiene un tamaño de 0,1 a 10 nm.
4. Separador funcional introducido en sitios catalíticos según la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos tiene un grosor de 0,1 a 20 μm .
5. Separador funcional introducido en sitios catalíticos según la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento que contiene sitios catalíticos comprende además carbono conductor.
6. Separador funcional introducido en sitios catalíticos según la reivindicación 5, en el que el sitio catalítico se adsorbe y se une a la superficie exterior del carbono conductor y a la superficie interior del orificio del carbono conductor a través de la atracción de van der Waals.
7. Separador funcional introducido en sitios catalíticos según la reivindicación 5, en el que la razón de mezclado del sitio catalítico y el carbono conductor es de 0,1 a 99,9:10 a 90 como razón en peso.
8. Separador funcional introducido en sitios catalíticos según la reivindicación 5, en el que el carbono conductor se selecciona del grupo que consiste en nanotubos de carbono, grafeno y óxido de grafeno reducido.
9. Método para fabricar un separador funcional introducido en sitios catalíticos para una batería de litio-azufre que comprende las etapas de,
 (a) preparar una dispersión que contenga sitios catalíticos dispersando los sitios catalíticos en un disolvente;
 (b) filtrar la dispersión preparada que contiene sitios catalíticos;
 (c) obtener y secar el polvo que contiene sitios catalíticos de la capa superior del filtrado obtenido a través de la filtración; y
 (d) recubrir el polvo que contiene sitios catalíticos obtenido y secado sobre la superficie de un separador de base;
 en el que el sitio catalítico contiene un enlace continuo de metal de transición-nitrógeno-carbono.
10. Método para fabricar el separador funcional introducido en sitios catalíticos según la reivindicación 9, en el que el método para fabricar un separador funcional introducido en sitios catalíticos comprende además la etapa (a-1) de suministrar carbono conductor a la dispersión que contiene sitios catalíticos preparada en la etapa (a) para preparar una dispersión que contiene sitios catalíticos que contiene incluso el carbono conductor.
11. Método para fabricar el separador funcional introducido en sitios catalíticos según la reivindicación 10, en el que el tratamiento ultrasónico se realiza después de dispersar el sitio catalítico en un disolvente o dispersar incluso carbono conductor en un disolvente.
12. Batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo; un electrodo negativo; el separador funcional introducido en sitios catalíticos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y un electrolito.
13. Batería secundaria de litio según la reivindicación 12, en la que la batería secundaria de litio es una batería de litio-azufre.

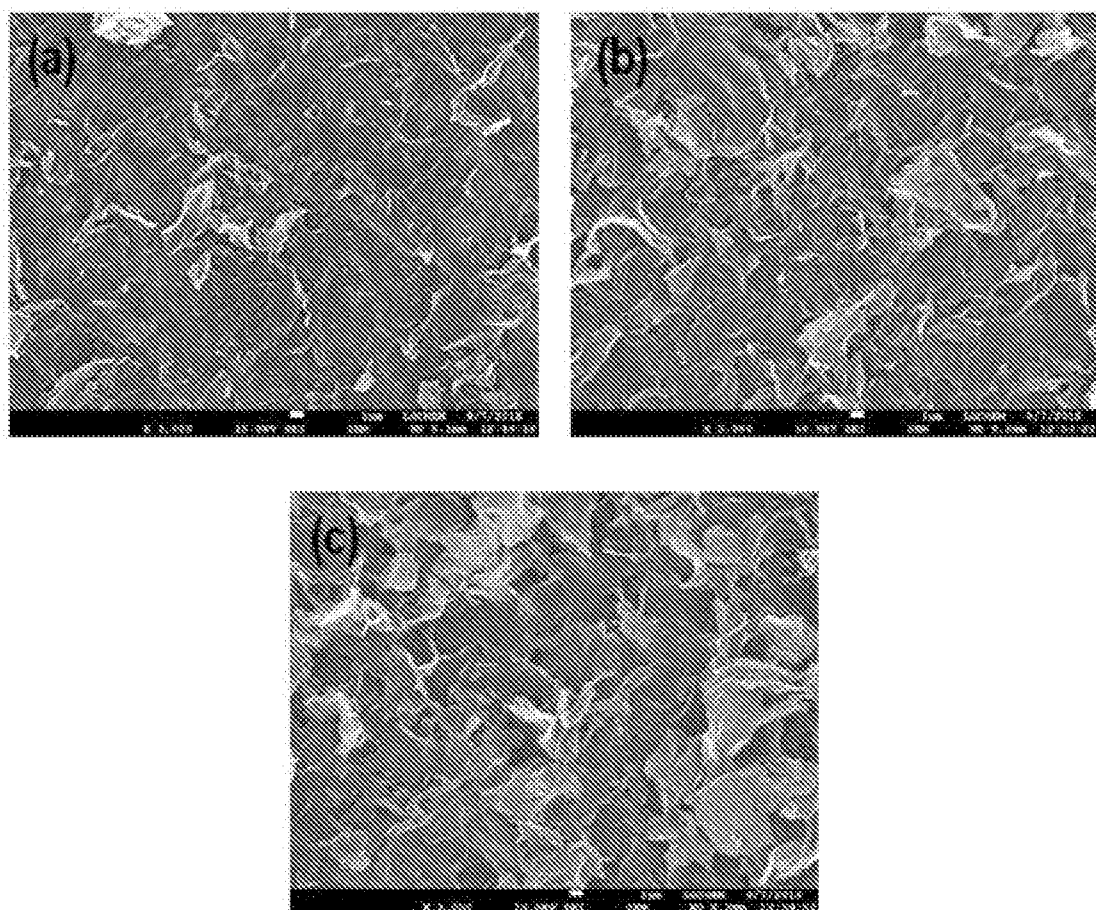
【Figura 1】



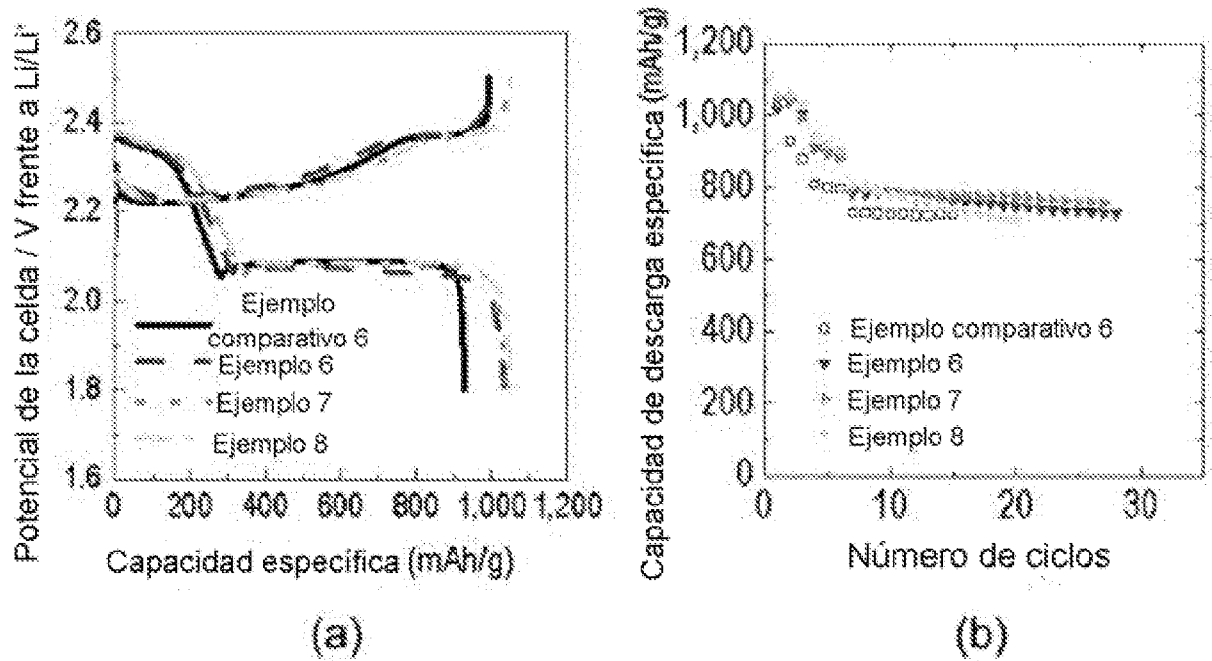
【Figura 2】



【Figura 3】



【Figura 4】



【Figura 5】

