

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 996 934**

51 Int. Cl.:

H01M 50/414	(2011.01)	H01M 50/423	(2011.01)
H01M 10/052	(2010.01)	H01M 50/491	(2011.01)
C09D 201/02	(2006.01)		
H01M 4/36	(2006.01)		
H01M 4/38	(2006.01)		
H01M 50/403	(2011.01)		
H01M 50/42	(2011.01)		
H01M 50/449	(2011.01)		
C09D 201/00	(2006.01)		
H01M 50/417	(2011.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2019** **PCT/KR2019/005443**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2019** **WO19225883**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2019** **E 19806691 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2024** **EP 3712984**

54 Título: **Separador para batería de litio-azufre y batería de litio-azufre que comprende el mismo**

30 Prioridad:

24.05.2018 KR 20180058848

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2025

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

KIM, KIHYUN;
SOHN, KWONNAM;
SHIN, DONGSEOK y
YANG, DOO KYUNG

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 2 996 934 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 para batería de litio-azufre y batería de litio-azufre que comprende el mismo

5 [Campo técnico]

La presente invención se refiere a un separador para una batería de litio-azufre y a una batería de litio-azufre que comprende el mismo.

10 [Antecedentes de la técnica]

Recientemente, a medida que la miniaturización y reducción de peso que incluye la mejora de alto rendimiento de dispositivos electrónicos, dispositivos de comunicación, y similares, están progresando rápidamente y la necesidad de vehículos eléctricos está aumentando en relación con el agotamiento de recursos petrolíferos y problemas medioambientales, existe una demanda creciente de mejora en el rendimiento y vida útil de baterías secundarias usadas como fuente de alimentación para estos productos. Entre diversas baterías secundarias, la batería secundaria de litio ha llamado la atención como batería de alto rendimiento debido a su alta densidad de energía y alto potencial normal de electrodo.

En particular, la batería de litio-azufre es una batería secundaria que usa un material a base de azufre que tiene un enlace S-S (enlace azufre-azufre) como material activo de electrodo positivo y que usa metal de litio, materiales a base de carbono que intercalan/desintercalan iones de litio, aleaciones de formación de estaño o silicio con litio, o similar, como material activo de electrodo negativo. En ese caso, existe la ventaja de que el azufre, que es el material principal del material activo de electrodo positivo, tiene un bajo peso atómico, dispone de muchos recursos y, por tanto, fácil de suministrar y recibir, y es barato, no tóxico y respetuoso con el medio ambiente. Además, la capacidad de descarga teórica de la batería de litio-azufre es de 1675 mAh/g, y su densidad de energía teórica es de 2.600 Wh/kg. Dado que la densidad de energía teórica de la batería de litio-azufre es mucho mayor que la densidad de energía teórica de otros sistemas de baterías actualmente en estudio (batería de Ni-MH: 450 Wh/kg, batería de Li-FeS: 480 Wh/kg, batería de Li-MnO₂: 1.000 Wh/kg, batería de Na-S: 800 Wh/kg), la batería de litio-azufre es una batería capaz de obtener alta capacidad, alta densidad de energía, y larga vida útil entre las baterías secundarias desarrolladas hasta ahora.

En el caso de la batería de litio-azufre, cuando se descarga, la reacción de reducción en la que el azufre acepta los electrones avanza en el electrodo positivo y la reacción de oxidación en la que el litio se ioniza avanza en el electrodo negativo, respectivamente. Durante la descarga de la batería de litio-azufre, se producen polisulfuros de litio (Li₂S_x, x = 2 ~ 8) en el electrodo positivo, y estos polisulfuros de litio se disuelven en el electrolito y difunden al electrodo negativo no sólo para provocar diversas reacciones secundarias sino también reducir la capacidad del azufre que participa en la reacción electroquímica. Además, durante el proceso de carga, el polisulfuro de litio provoca una reacción de lanzadera (*shuttle reaction*), reduciendo de ese modo significativamente la eficiencia de carga/descarga.

Para resolver los problemas anteriores, se ha propuesto un método de adición de un aditivo que tiene la propiedad de adsorber azufre, pero este método ha provocado un problema de deterioro y, por tanto, ha generado de nuevo una reacción secundaria adicional de la batería. Por consiguiente, con el fin de retrasar la fuga del material activo de electrodo positivo, es decir, azufre, se ha propuesto un método de adición de calcogenuro de metal, alúmina, o similar, o recubrimiento de la superficie con oxicarbonato, o similar. Sin embargo, en el caso de estos métodos, no sólo se pierde el azufre durante el procesamiento o el método es complicado, sino que también la cantidad del material activo, es decir, azufre, que puede introducirse (es decir, la cantidad de carga) es limitada.

Por tanto, se han propuesto diversas técnicas para resolver el problema del polisulfuro de litio en la batería de litio-azufre.

Como ejemplo, la publicación de solicitud coreana n.º 2016-0046775 divulga que puede proporcionarse una capa de recubrimiento de electrodo positivo que se compone de un polímero anfipático, en una parte de la superficie de la parte activa de electrodo positivo que comprende el material compuesto de azufre-carbono para facilitar la migración de iones de litio mientras se inhibe la lixiviación del polisulfuro de litio, mejorando de ese modo las características de ciclo de la batería.

Además, la publicación de solicitud coreana n.º 2016-0037084 divulga que mediante el recubrimiento de grafeno sobre un agregado de nanotubos de carbono que contiene azufre, puede impedirse que la lixiviación del polisulfuro de litio y puede aumentarse la conductividad eléctrica del material compuesto de nanotubos de azufre-carbono y la cantidad de carga de azufre.

Estas patentes han mejorado el problema del rendimiento o la degradación de la vida útil de la batería de litio-azufre en cierta medida introduciendo una capa de recubrimiento sobre un electrodo positivo y evitando así el flujo de salida de azufre, pero el efecto no es suficiente. Además, la propia capa de recubrimiento que sirve como película

protectora actúa como capa de resistencia, y se alarga o bloquea la trayectoria de los iones de litio en el electrolito, de modo que no puede asegurarse un efecto de mejora del rendimiento suficiente. Por tanto, para la comercialización de la batería de litio-azufre, el problema del polisulfuro de litio es un reto que debe resolverse principalmente.

[Documento de la técnica anterior]

[Documento de patente]

Publicación de solicitud de patente coreana n.º 2016-0046775 (29 de abril de 2016), CATHODE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND METHOD OF PREPARING THE SAME.

Publicación de solicitud de patente coreana n.º 2016-0037084 (5 de abril de 2016), SURFUR-CARBON NANOTUBE COMPLEX, METHOD OF PREPARING THE SAME, CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY INCLUDING THE SAME AND LITHIUM-SULFUR BATTERY INCLUDING THE SAME.

El documento WO-A-2017/140538 divulga un polímero que tiene:

a) una estructura principal de polialquilenimina;

b) al menos un resto aromático unido a un átomo de nitrógeno de la estructura principal de polialquilenimina a través de un grupo carboxamida o carboximida; y

c) al menos un resto de poliéster alifático que se une a un átomo de nitrógeno de la estructura principal de polialquilenimina a través de un grupo carboxamida.

Polymer, vol. 49, n.º 1, 2007, páginas 1-173 enseña polialquileniminas con sustituyentes aromáticos.

El documento US-A-2012/164513 describe un separador de baterías para baterías de litio que comprende una base porosa recubierta con una imida hiperramificada con grupos laterales aromáticos.

El documento KR-B1-101 795 841 describe un separador de baterías de litio-azufre para baterías de litio que incluye una base porosa recubierta con grupos laterales aromáticos de poli(éter de arileno) aromático.

[Problema técnico]

Por tanto, los inventores de la presente invención han realizado diversos estudios para resolver los problemas anteriores y, como resultado, han identificado que introduciendo una capa de recubrimiento que comprende un polímero que tiene un grupo específico en un separador, puede resolverse el problema del polisulfuro de litio en la batería de litio-azufre y puede mejorarse el rendimiento de la batería de litio-azufre y, por tanto, completaron la presente invención.

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un separador para una batería de litio-azufre que inhiba la lixiviación del polisulfuro de litio, mejorando de ese modo la capacidad, la eficiencia de carga/descarga, y las características de vida útil.

Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar una batería de litio-azufre que comprende el separador descrito anteriormente.

[Solución técnica]

La invención se expone en el juego de reivindicaciones adjuntas.

[Efectos ventajosos]

El separador según la presente invención resuelve el problema del polisulfuro de litio formando una capa de recubrimiento sobre la superficie del mismo con un polímero que comprende un grupo específico en cada una de la cadena principal y la cadena lateral.

En el caso de la batería de litio-azufre dotada del separador tal como se ha descrito anteriormente, dado que no disminuye la capacidad del azufre, es posible realizar una batería de alta capacidad, y es posible aplicar de manera estable azufre con alta carga, así como no hay problema tal como una generación de calor o cortocircuito de la batería, y se mejora así la estabilidad de la batería. Además, la batería de litio-azufre tiene la ventaja de que la eficiencia de carga/descarga de la batería es alta y se mejora la característica de vida útil.

[Descripción de los dibujos]

La figura 1 es un gráfico que muestra los resultados de medición mediante RMN según el ejemplo experimental 1 de la presente invención.

5 La figura 2 es un gráfico que muestra los resultados de medición mediante TGA según el ejemplo experimental 1 de la presente invención.

La figura 3 es un gráfico que muestra los resultados de medición mediante DSC de b-PEI10k según el ejemplo experimental 1 de la presente invención.

10 La figura 4 es un gráfico que muestra los resultados de medición mediante DSC del ejemplo de preparación 2 según el ejemplo experimental 1 de la presente invención.

15 La figura 5 es un gráfico que muestra los resultados de evaluación del rendimiento de las baterías de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 3 según el ejemplo experimental 2 de la presente invención.

La figura 6 es un gráfico que muestra los resultados de evaluación del rendimiento de las baterías de los ejemplos 3 y 4 y el ejemplo comparativo 2 según el ejemplo experimental 2 de la presente invención.

20 [Mejor modo]

Más adelante en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle.

25 Los términos y las expresiones 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 que concuerden con la idea técnica de la presente invención, basándose en el principio de que el inventor puede definir de manera apropiada el concepto de un término para describir su invención de la mejor manera posible.

30 La terminología usada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones particulares únicamente y no pretende ser limitativa de la invención. Las formas en singular "un(o)", "una", "el" y "la" comprenden referentes en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Debe entenderse que los términos tales como "comprender" o "tener", tal como se usan en la presente memoria descriptiva, pretenden designar la presencia de características, números, etapas, operaciones, componentes, partes o combinaciones de los mismos indicados, pero no impedir la posibilidad de la presencia o adición de una o más características, números, etapas, operaciones, componentes, partes, o combinaciones de los mismos.

35 La batería de litio-azufre tiene una capacidad de descarga y una densidad de energía teórica mayores que otras diversas baterías secundarias, y está atrayendo la atención como batería de última generación debido a la ventaja de que el azufre, que se usa como material activo de electrodo positivo, dispone de muchos recursos y es barato y respetuoso con el medio ambiente.

40 El azufre, que se usa como material activo de electrodo positivo en la batería de litio-azufre, se convierte a partir de la estructura de S_8 cíclico en las estructuras lineales de polisulfuros de litio (Li_2S_x , $x = 8, 6, 4, 2$) mediante la reacción de reducción y, cuando los polisulfuros de litio se reducen por completo, se produce finalmente sulfuro de litio (Li_2S). Entre los polisulfuros de litio que son los productos intermedios de esta reacción de reducción de azufre, los polisulfuros de litio (Li_2S_x , habitualmente $x > 4$), que tiene el alto número de oxidación del azufre, son sustancias con una fuerte polaridad, y se disuelven fácilmente en el electrolito que comprende un disolvente orgánico hidrófilo y, por tanto, se liberan fuera de la zona de reacción del electrodo positivo, no participando ya de ese modo en la reacción electroquímica y dando como resultado, por tanto, la pérdida de azufre.

45 50 A pesar de las ventajas descritas anteriormente, dado que se reduce claramente la cantidad de azufre implicada en la reacción electroquímica debido a esta lixiviación de azufre, la batería de litio-azufre no obtiene toda la capacidad teórica y la densidad de energía en el funcionamiento real. Además, debido a la reacción secundaria del metal de litio usado como electrodo negativo y el polisulfuro de litio, existe el problema de que se aceleran la degradación de la capacidad inicial y las características de ciclo después de determinados ciclos.

55 60 Con este propósito, en la técnica anterior, se ha propuesto un método de aumento del contenido de azufre en el electrodo o de introducción de un aditivo o de una capa de recubrimiento capaz de inhibir la lixiviación del polisulfuro de litio. Sin embargo, existen las desventajas de que tal método no sólo no puede lograr el efecto de mejorar el rendimiento de la batería hasta un nivel deseado, sino que también provoca problemas graves en la estabilidad de la batería o es ineficiente en vista del proceso.

65 Por tanto, la presente invención proporciona un separador para una batería de litio-azufre, que tiene una capa de recubrimiento que comprende un polímero capaz de adsorber polisulfuro de litio introducido sobre la superficie del mismo para suprimir la lixiviación del polisulfuro de litio y mejorar las características de capacidad y vida útil de la batería de litio-azufre.

Específicamente, el separador comprende un sustrato poroso y una capa de recubrimiento formada sobre al menos una superficie del sustrato poroso, en el que la capa de recubrimiento comprende un polímero que tiene una cadena principal (o estructura principal) que tiene un grupo funcional que incluye un par de electrones no covalente y tiene una cadena lateral que tiene un grupo hidrocarbonado aromático.

El sustrato poroso que constituye el separador para la batería de litio-azufre de la presente invención permite el transporte de iones de litio entre el electrodo negativo y el electrodo positivo mientras separa o aísla el electrodo negativo y el electrodo positivo entre sí. Por tanto, el separador de la presente invención puede estar compuesto por un material poroso, no conductor, o aislante. Además, el separador puede ser un elemento independiente tal como una película.

Específicamente, el sustrato poroso puede ser una película polimérica porosa sola o un material laminado de películas poliméricas porosas y, por ejemplo, puede ser una tela no tejida compuesta por fibra de vidrio o fibra de poli(tereftalato de etileno) con alto punto de fusión, etc., o una película porosa a base de poliolefina, pero no se limita a los mismos.

El material del sustrato poroso no está particularmente limitado en la presente invención, y puede usarse cualquier material siempre que sea un sustrato poroso usado habitualmente en un dispositivo electroquímico. Por ejemplo, el sustrato poroso puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poliolefina tal como polietileno y polipropileno, poliéster tal como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) y poli(naftalato de etileno), poliamida, poliacetal, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), poli(acrilonitrilo), celulosa, nailon, poli(p-fenilen-benzobisoxazol), y poli(ariolato).

El grosor del sustrato poroso no está particularmente limitado, pero puede ser de 1 a 100 μm , preferiblemente de 5 a 50 μm . Aunque el intervalo de grosor del sustrato poroso no se limita particularmente al intervalo mencionado anteriormente, cuando el grosor es excesivamente más delgado que el límite inferior descrito anteriormente, se deterioran las propiedades mecánicas y, por tanto, el separador puede dañarse fácilmente durante el uso de la batería.

El tamaño y la porosidad de los poros presentes en el sustrato poroso tampoco están particularmente limitados, pero pueden ser de 0,001 μm a 50 μm y del 10 al 95 %, respectivamente.

La capa de recubrimiento formada al menos en un lado del sustrato poroso desempeña un papel en la resolución de los problemas, que están provocados por el polisulfuro de litio, y con estos propósitos, comprende un polímero que tiene una cadena principal que tiene un grupo funcional que incluye un par de electrones no covalente y cadenas laterales que tienen un grupo hidrocarbonado aromático.

El grupo funcional que incluye el par de electrones no covalente que está comprendido en la cadena principal del polímero se aplica al separador como capa de recubrimiento para adsorber el polisulfuro de litio, que se genera en el electrodo positivo y, por tanto, puede resolver los problemas de reacción secundaria en la superficie del electrodo negativo provocados por su efecto lanzadera, por ejemplo puede reaccionar con el metal de litio para resolver el problema de formar una capa de alta resistencia de Li_2S en la interfaz o precipitando en la interfase del electrodo, mejorando de ese modo la eficiencia coulombica y la estabilidad de circulación de la batería.

Además, el polisulfuro de litio está restringido por la capa de recubrimiento del separador para suprimir el movimiento de difusión del polisulfuro de litio al electrodo negativo, resolviendo de ese modo el problema convencional de la pérdida de capacidad del azufre generado por el polisulfuro de litio y, por tanto, puede obtenerse una batería de alta capacidad, y es posible un funcionamiento seguro incluso cuando se carga azufre altamente. Además, a medida que el polisulfuro de litio está restringido, se minimiza la liberación de azufre desde la zona de reacción electroquímica del electrodo positivo.

El grupo funcional que incluye un par de electrones no covalente puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo de amina que comprende un grupo de amina primaria, un grupo de amina secundaria o un grupo de amina terciaria, un grupo éter (-O-), un grupo éster (-C(=O)O-), un grupo carbonato (C(=O)(O-)₂), un grupo carbonilo (-C(=O)-), un grupo de imida (-C(=O)NC(=O)-) y un grupo de amida (-C(=O)N-), y preferiblemente puede ser un grupo de amina o un grupo de amida, y más preferiblemente un grupo de amina.

Aunque se resuelvan la lixiviación y el fenómeno de lanzadera adsorbiendo el polisulfuro de litio por un polímero que tiene la cadena principal que incluye un grupo funcional que comprende un par de electrones no covalente, debe recubrirse de manera uniforme y estable cuando se aplica a un sustrato poroso de separador. Con este propósito, en la presente invención, un grupo hidrocarbonado aromático está comprendido en la cadena lateral del polímero introducido en la capa de recubrimiento del separador. El grupo hidrocarbonado aromático no sólo es excelente en cuanto a fuerza adhesiva a un sustrato poroso debido a su propiedad hidrófoba y, por tanto, puede recubrirse de manera uniforme, así como la capa de recubrimiento no se separa fácilmente durante el recubrimiento o cuando se

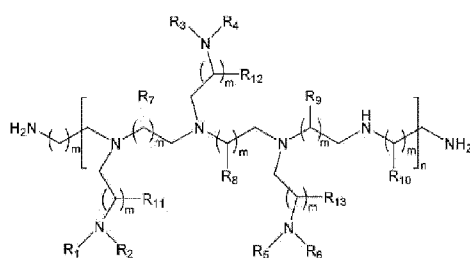
aplica a una batería. En este momento, es preferible que el grupo hidrocarbonado aromático esté ubicado en el extremo de la cadena lateral para un recubrimiento uniforme.

El grupo hidrocarbonado aromático puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo fenilo, un grupo bifenilo, un grupo naftilo, un grupo fluorenilo, un grupo antraceno, y un grupo perilenilo. Preferiblemente, el grupo hidrocarbonado aromático puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo fenilo, un grupo naftilo, y un grupo fluorenilo, y más preferiblemente un grupo naftilo.

Por consiguiente, el polímero según la presente invención comprende una unidad de repetición que tiene un grupo funcional que incluye un par de electrones no covalente en su cadena principal y tiene una estructura de tipo lineal o de tipo ramificado que contiene un grupo hidrocarbonado aromático en la cadena lateral conectada a la cadena principal, preferiblemente en el extremo de la cadena lateral. En este momento, el término "tipo lineal" tal como se usa en la presente invención significa que una pluralidad de unidades de repetición (monómeros) se unen entre sí para dar una cadena desde el principio hasta el final. El término "tipo ramificado" usado en la presente invención significa que la estructura de tipo lineal está ramificada y las cadenas laterales ramificadas se conectan al lado de la cadena principal del polímero. En particular, el polímero de la presente invención excluye un dendrímero polimerizado en una estructura de tipo estrella en cuanto a su forma. Incluso en la técnica anterior, se formó una capa de recubrimiento con el polímero que tiene el grupo de amida en un electrodo positivo. Sin embargo, dado que el polímero usado en este caso era un dendrímero que tenía una estructura de tipo estrella y el grupo funcional para la adsorción del polisulfuro de litio existía en el interior de la estructura molecular, no pudo obtenerse suficientemente el efecto de adsorción deseado. Por el contrario, dado que el polímero según la presente invención tiene una estructura de tipo lineal o de tipo ramificado, que no es una estructura de dendrímero y, por tanto, el grupo funcional puede entrar en contacto suficientemente con el polisulfuro de litio, el polímero según la presente invención tiene propiedades ventajosas en vista de la adsorción del polisulfuro de litio.

En la presente invención, el polímero está representado por la siguiente fórmula química 1:

[Fórmula química 1]



en la que R_1 a R_6 son iguales o diferentes entre sí, y son cada uno independientemente hidrógeno; un grupo alquilo C_1 - C_{20} sustituido o no sustituido; grupo $(R_{14}R_{15})$ amino-alquilo (C_2 - C_{10}); un grupo cicloalquilo C_3 - C_{20} sustituido o no sustituido; un grupo arilo C_6 - C_{20} sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo C_4 - C_{20} sustituido o no sustituido; o R_1 y R_2 , R_3 y R_4 y R_5 y R_6 , junto con un enlace amida o un enlace imida que incluye nitrógeno, forman cada uno independientemente un anillo de 5 a 50 miembros que incluye un grupo arilo C_6 - C_{20} sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo C_4 - C_{20} sustituido o no sustituido;

R_{14} y R_{15} son iguales o diferentes entre sí, y son cada uno independientemente hidrógeno; un grupo alquilo C_1 - C_{20} sustituido o no sustituido; un grupo cicloalquilo C_3 - C_{20} sustituido o no sustituido; un grupo arilo C_6 - C_{20} sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo C_4 - C_{20} sustituido o no sustituido; o junto con un enlace amida o un enlace imida que incluye nitrógeno, forman un anillo de 5 a 50 miembros que incluye un grupo arilo C_6 - C_{20} sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo C_4 - C_{20} sustituido o no sustituido;

R_1 y R_2 , R_3 y R_4 , R_5 y R_6 y R_{14} y R_{15} pueden unirse entre sí para formar un anillo alifático o aromático que incluye un heteroátomo;

al menos uno de R_1 a R_6 comprende un anillo aromático, o se conecta a otro sustituyente de R_1 a R_6 adyacente a través de un anillo aromático;

R_7 a R_{13} son iguales o diferentes entre sí, y son cada uno independientemente hidrógeno, oxígeno o un grupo alquilo C_1 - C_{10} sustituido o no sustituido, y cuando R_7 a R_{13} son oxígeno, forman un doble enlace con el átomo de carbono unido;

m es cada uno independientemente un número entero de 0 a 5; y

n es un número entero de 5 a 5.000.

El término “grupo hidrocarbonado” tal como se usa en la presente invención se refiere a todos los grupos orgánicos que consisten en carbono e hidrógeno y pueden comprender cualquier estructura conocida tal como un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo, un grupo heteroarilo, y similares. El carbono en el grupo hidrocarbonado puede reemplazarse por al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en oxígeno (O), nitrógeno (N), y azufre (S). El grupo hidrocarbonado comprende grupos de cadena lineal, cadena ramificada, monocíclicos o policíclicos, y al menos un átomo de hidrógeno contenido en el grupo hidrocarbonado está sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes (por ejemplo, alquilo, alquenilo, alquinilo, heterocíclico, arilo, heteroarilo, acilo, oxo, imino, tioxo, ciano, isociano, amino, azido, nitro, hidroxilo, tiol, halo, y similares).

El término “grupo alquilo” usado en la presente invención puede ser una cadena lineal o cadena ramificada, y el número de átomos de carbono no está particularmente limitado, pero es preferiblemente de 1 a 20, específicamente de 1 a 10. Los ejemplos específicos de los mismos comprenden, pero no se limitan a, grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo isopropilo, grupo butilo, grupo t-butilo, grupo pentilo, grupo hexilo, y grupo heptilo.

El término “grupo cicloalquilo” usado en la presente invención se refiere a un grupo hidrocarbonado no aromático monocíclico, bicíclico o tricíclico monovalente, saturado o insaturado, que tiene de 3 a 20, preferiblemente de 3 a 12 átomos de carbono de anillo, que puede estar sustituido adicionalmente con un determinado grupo sustituyente descrito más adelante. Los ejemplos del mismo comprenden ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, cicloheptilo, ciclooctilo, decahidronaftalenilo, adamantilo, norbornilo (es decir, biciclo[2,2,1]hept-5-enilo), y similares.

El término “grupo arilo” usado en la presente invención se refiere a un anillo aromático a base de carbono único o múltiple que tiene de 5 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos del mismo comprenden, pero no se limitan a, grupo fenilo, grupo bifenilo, grupo fluorenilo, y similares.

El término “grupo heteroarilo”, tal como se usa en la presente invención, se refiere a un grupo arilo que tiene de 4 a 40, preferiblemente de 4 a 20 átomos de anillo en el que al menos un carbono en el anillo está sustituido con un heteroátomo tal como nitrógeno (N), oxígeno (O), azufre (S), fósforo (P), o similar. Por ejemplo, el grupo heteroarilo se refiere a un grupo aromático monocíclico o bicíclico o superior que contiene de 1 a 4 heteroátomos. Los ejemplos del grupo heteroarilo monocíclico comprenden, pero no se limitan a, un grupo tiazolilo, un grupo oxazolilo, un grupo tiofenilo, un grupo furanilo, un grupo pirrolilo, un grupo imidazolilo, un grupo isoxazolilo, un grupo pirazolilo, un grupo triazolilo, un grupo tiadiazolilo, un grupo tetrazolilo, un grupo oxadiazolilo, un grupo piridinilo, un grupo piridazinilo, un grupo pirimidinilo, un grupo pirazinilo, y grupos similares. Los ejemplos del grupo heteroarilo bicíclico comprenden, pero no se limitan a, un grupo indolilo, un grupo benzotiofenilo, un grupo benzofuranilo, un grupo bencimidazolilo, un grupo benzoxazolilo, un grupo bencisoxazolilo, un grupo benzotiazolilo, un grupo benzotiadiazolilo, un grupo benzotriazolilo, un grupo quinolinilo, un grupo isoquinolinilo, un grupo purinilo, un grupo furopiridinilo, y grupos similares.

Preferiblemente, R_1 a R_6 en la fórmula química 1 son iguales o diferentes entre sí, y pueden ser cada uno independientemente hidrógeno o grupo ($R_{14}R_{15}$)amino-alquilo (C_2-C_5); o R_1 y R_2 , R_3 y R_4 y R_5 y R_6 , junto con un enlace amida o un enlace imida que incluye nitrógeno, pueden formar cada uno independientemente un anillo de 5 a 50 miembros que incluye un grupo arilo C_6-C_{20} sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo C_4-C_{20} sustituido o no sustituido. Más preferiblemente, R_1 a R_6 son iguales o diferentes entre sí, y pueden ser cada uno independientemente hidrógeno o grupo ($R_{14}R_{15}$)amino-alquilo (C_2-C_5). Además, R_{14} y R_{15} son iguales o diferentes entre sí, y pueden ser cada uno independientemente hidrógeno; un grupo heteroarilo C_4-C_{20} sustituido o no sustituido; o junto con un enlace amida o un enlace imida que incluye nitrógeno, pueden formar un anillo de 5 a 50 miembros que incluye un grupo arilo C_6-C_{20} sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo C_4-C_{20} sustituido o no sustituido. En este momento, al menos uno de R_1 y R_2 , R_3 y R_4 , R_5 y R_6 y R_{14} y R_{15} pueden conectarse entre sí para formar un anillo que incluye un enlace amida o un enlace imida con nitrógeno en la cadena lateral, y por ejemplo, puede ser un grupo de 1,8-naftalimida.

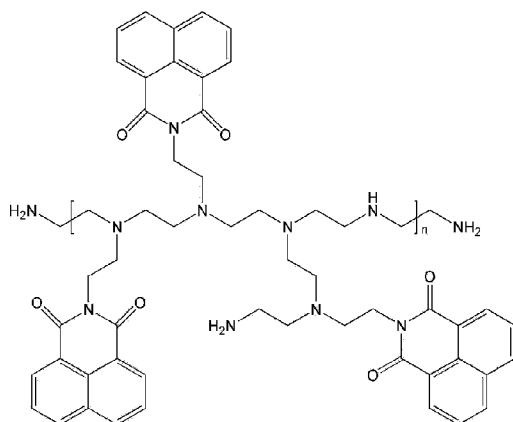
Además, preferiblemente, R_7 a R_{13} en la fórmula química 1 son iguales o diferentes entre sí, y pueden ser cada uno independientemente hidrógeno.

Además, preferiblemente, m en la fórmula química 1 puede ser un número entero de 1 a 3, es fácil de preparar cuando m en la cadena principal es igual que m en la cadena lateral. Incluso cuando m en la cadena principal es diferente de m en la cadena lateral, todos los m en la cadena principal y todos los m en la cadena lateral pueden ser iguales, respectivamente.

Además, preferiblemente, n en la fórmula química 1 puede ser un número entero de 5 a 5.000.

Por ejemplo, el polímero representado por la fórmula química 1 puede estar representado por la siguiente fórmula química 2:

[Fórmula química 2]



en la que n es un número entero de 5 a 5.000.

El polímero puede tener un peso molecular promedio en número (M_n) de desde 200 hasta 200.000, preferiblemente de desde 500 hasta 60.000.

Además, el polímero puede tener un índice de polidispersidad (PDI) de desde 1,05 hasta 20, preferiblemente desde 1,3 hasta 10, más preferiblemente desde 1,3 hasta 4. En este momento, el término "índice de polidispersidad" usado en la presente invención se refiere a un valor obtenido dividiendo un peso molecular promedio en peso entre un peso molecular promedio en número, lo que significa un peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número (M_w/M_n).

Cuando el peso molecular promedio en número y el índice de polidispersidad del polímero son menores, respectivamente, que los intervalos mencionados anteriormente, es difícil producir el polímero que tiene la estructura propuesta en la presente invención o pueden presentarse las mismas propiedades que las del dendrímero. Por el contrario, cuando el peso molecular promedio en número y el índice de polidispersidad del polímero superan, respectivamente, los intervalos mencionados anteriormente puede provocarse un problema de que las propiedades físicas no son uniformes.

Cuando la capa de recubrimiento que contiene el polímero se forma en un lado del sustrato poroso, la capa de recubrimiento puede ubicarse en cualquier lugar en el lado del electrodo negativo o el electrodo positivo, y no está particularmente limitada en la presente invención. Preferiblemente, la capa de recubrimiento puede formarse para estar enfrentada al electrodo positivo.

El grosor de la capa de recubrimiento que comprende el polímero no está particularmente limitado, y tiene un intervalo que no aumenta la resistencia interna de la batería mientras se garantiza el efecto anterior. Por ejemplo, el grosor puede ser de desde 0,001 hasta 100 μm , preferiblemente desde 0,01 hasta 10 μm , más preferiblemente desde 0,01 hasta 5 μm . Cuando el grosor de la capa de recubrimiento es menor que el intervalo anterior, no puede funcionar como capa de recubrimiento. Por el contrario, cuando el grosor de la capa de recubrimiento supera el intervalo anterior, puede aumentar la resistencia interfacial, conduciendo de ese modo a un aumento de la resistencia interna durante el funcionamiento de la batería.

Un método para preparar el separador para la batería de litio-azufre propuesto en la presente invención no está particularmente limitado en la presente invención, y están disponibles una variedad de métodos conocidos por los expertos en la técnica, o variaciones de los mismos.

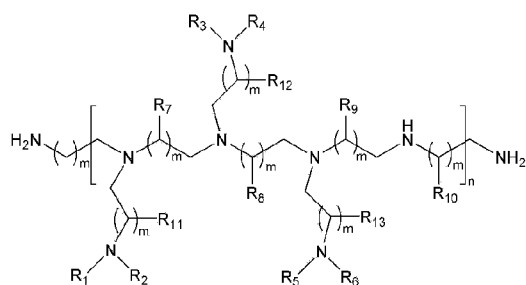
Como ejemplo, un método de preparación del separador para la batería de litio-azufre comprende las etapas de:

(a) preparar una composición de recubrimiento que comprende una composición de polímero, que tiene un grupo funcional que incluye un par de electrones no covalente en la cadena principal, y un compuesto que comprende un grupo hidrocarbonado aromático, y

(b) aplicar la composición de recubrimiento al menos a un lado del sustrato de separador.

La composición de recubrimiento comprende el polímero representado por la siguiente fórmula química 1, y puede prepararse haciendo reaccionar el polímero que tiene un grupo funcional que incluye un par de electrones no covalente y el compuesto que comprende un grupo hidrocarbonado aromático tal como se ha descrito anteriormente:

[Fórmula química 1]



en la que R_1 a R_{13} , m y n son tal como se han descrito anteriormente.

El polímero que tiene el grupo funcional que incluye el par de electrones no covalente es tal como se ha descrito anteriormente.

Como compuesto que comprende el grupo hidrocarbonado aromático, pueden usarse aquellos capaces de introducir un grupo hidrocarbonado aromático en el polímero usado en la presente invención. Como ejemplo, el compuesto que incluye el grupo hidrocarbonado aromático puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en anhídrido 1,8-naftálico, anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido glutárico, anhídrido 3,4,5,6-tetrahidroftálico, anhídrido homoftálico, anhídrido fenilsuccínico, anhídrido 3,4-piridindicarboxílico, anhídrido fenilmaleico, anhídrido 4-amino-1,8-naftálico, anhídrido 3-hidroxi-ftálico, anhídrido 2-fenilglutárico, anhídrido tetrafluoroftálico, anhídrido 4,4'-oxidiftálico, anhídrido 2,3-pirazindicarboxílico, anhídrido 2,3-difenilmaleico, anhídrido 3,6-difluoroftálico, anhídrido 2-(trifenilfosforaniliden)succínico, anhídrido 2,3-piridindicarboxílico, anhídrido 2-bencilsuccínico, anhídrido 4-fluoroftálico, anhídrido 3-fluoroftálico, anhídrido 1-fenil-2,3-naftalenodicarboxílico, dianhídrido ciclobutano-1,2,3,4-tetracarboxílico, anhídrido 3,6-dimetilftálico, anhídrido tetrafenilftálico, anhídrido benzo(ghi)perileno-1,2-dicarboxílico, anhídrido biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxílico, anhídrido tetrafenil-1,2-dihidroftálico, dianhídrido piromelítico, dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico y dianhídrido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico, y preferiblemente puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en anhídrido 1,8-naftálico, dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico y dianhídrido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico, y más preferiblemente puede ser anhídrido 1,8-naftálico.

La composición de recubrimiento puede comprender además un disolvente y el disolvente no está particularmente limitado siempre que pueda disolver los componentes mencionados anteriormente. Como ejemplo, el disolvente puede ser un disolvente mixto de agua y alcohol, o una mezcla de uno o más disolventes orgánicos. En ese caso, el alcohol puede ser un alcohol inferior que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente metanol, etanol, propanol, isopropanol, o similar. Los ejemplos del disolvente orgánico pueden comprender disolventes polares tales como ácido acético, dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidona (NMP), y dimetilsulfóxido (DMSO), y disolventes apolares tales como acetonitrilo, acetato de etilo, acetato de metilo, fluoroalcano, pentano, 2,2,4-trimetilpentano, decano, ciclohexano, ciclopentano, diisobutileno, 1-penteno, 1-clorobutano, 1-cloropentano, o-xileno, diisopropil éter, 2-cloropropano, tolueno, 1-cloropropano, clorobenceno, benceno, dietil éter, sulfuro de dietilo, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, anilina, dietilamina, éter, tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, tetrahidrofurano (THF), etc. Preferiblemente, puede usarse al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dimetilformamida, cloruro de metileno, y N-metil-2-pirrolidona.

El contenido del disolvente puede estar contenido a un nivel que tenga una concentración tal que facilite el recubrimiento, y el contenido específico varía dependiendo del método y aparato de recubrimiento. Como ejemplo, la composición de polímero y el compuesto que incluye el grupo hidrocarbonado aromático pueden dispersarse en la disolución y luego mezclarse para preparar una disolución de recubrimiento. En ese caso, la concentración de la disolución de recubrimiento final se ajusta para que esté en el intervalo de desde el 0,005 hasta el 20 % en peso (contenido de sólidos), y entonces puede llevarse a cabo el recubrimiento.

El recubrimiento en esta etapa no está particularmente limitado, y puede usarse cualquier método de recubrimiento en húmedo conocido. Como ejemplo, puede mencionarse un método de dispersión de manera uniforme usando una rasqueta, o similar, fundición a presión, recubrimiento con coma, serigrafía, recubrimiento de filtración a vacío, y similares.

Luego, puede realizarse un proceso de secado para eliminar el disolvente después del recubrimiento. El proceso de secado puede realizarse a una temperatura y un tiempo suficientes para eliminar suficientemente el disolvente. Las condiciones pueden variar dependiendo del tipo de disolvente y, por tanto, no se mencionan específicamente en la presente invención. Como ejemplo, el secado puede llevarse a cabo en un horno de vacío de desde 30 hasta 200 °C, y el método de secado puede comprender métodos de secado tales como secado con aire tibio, secado con

aire caliente, secado con aire de baja humedad o secado a vacío. El tiempo de secado no está particularmente limitado, pero está normalmente en el intervalo de desde 30 segundos hasta 24 horas.

5 El grosor de recubrimiento de la capa de recubrimiento que va a formarse finalmente puede controlarse ajustando la concentración de la composición para el recubrimiento según la presente invención, el número de veces de recubrimiento, o similar.

10 Además, la presente invención proporciona una batería de litio-azufre que comprende el separador descrito anteriormente.

La batería de litio-azufre comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador y un electrolito interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, en la que el separador comprende el separador según la presente invención.

15 El electrodo positivo puede comprender un colector de corriente de electrodo positivo y un material activo de electrodo positivo recubierto en uno o ambos lados del colector de corriente de electrodo positivo.

20 El colector de corriente de electrodo positivo soporta el material activo de electrodo positivo y no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos en la batería. Por ejemplo, pueden usarse como el colector de corriente de electrodo positivo cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, paladio, carbono sinterizado; cobre o acero inoxidable tratado en superficie con carbono, níquel, plata, o similar; aleación de aluminio-cadmio, o similar.

25 El colector de corriente de electrodo positivo puede mejorar la fuerza de unión con el material activo de electrodo positivo al tener finas irregularidades en su superficie, y puede conformarse en diversas conformaciones tales como película, hoja, lámina, malla, red, cuerpo poroso, espuma, o tela no tejida.

30 El material activo de electrodo positivo puede comprender un material activo de electrodo positivo y opcionalmente un material eléctricamente conductor, y un aglutinante.

35 El material activo de electrodo positivo comprende un compuesto a base de azufre. El compuesto a base de azufre puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en azufre inorgánico (S_8), Li_2S_n ($n \geq 1$), un compuesto de disulfuro, un compuesto de azufre orgánico, y un polímero de carbono-azufre $((C_2S_x)_n)$: $x =$ de 2,5 a 50, $n \geq 2$. Preferiblemente, puede usarse azufre inorgánico (S_8).

El compuesto a base de azufre se usa en combinación con un material eléctricamente conductor porque no tiene solo conductividad eléctrica. Preferiblemente, el material activo de electrodo positivo puede ser un material compuesto de azufre-carbono.

40 El carbono en el material compuesto de azufre-carbono es un material de carbono poroso y proporciona un almacén capaz de inmovilizar de manera uniforme y estable azufre, que es un material activo de electrodo positivo, y complementa la conductividad eléctrica del azufre para permitir que la reacción electroquímica avance lentamente.

45 El material de carbono poroso puede producirse generalmente carbonizando precursores de diversos materiales de carbono. El material de carbono poroso puede comprender poros irregulares en el mismo, el diámetro promedio de los poros está en el intervalo de desde 1 hasta 200 nm, y la porosidad puede estar en el intervalo de desde el 10 hasta el 90 % del volumen total del material de carbono poroso. Cuando el diámetro promedio de los poros es menor que el intervalo anterior, el tamaño de poro está sólo a nivel molecular y la impregnación con azufre es imposible. Por el contrario, cuando el diámetro promedio de los poros supera el intervalo anterior, se debilita la resistencia mecánica del carbono poroso, lo que no es preferible para la aplicación al proceso de fabricación del electrodo.

50 La forma del material de carbono poroso puede estar en la conformación de esfera, varilla, aguja, placa, tubo, y volumen, y puede usarse sin limitación siempre que se use habitualmente en una batería de litio-azufre.

55 El material de carbono poroso puede tener una estructura porosa o un área superficial específica alta, y puede ser cualquiera de los usados convencionalmente en la técnica. Por ejemplo, el material de carbono poroso puede ser, pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito; grafeno; negros de carbono tales como negro de Denka, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro térmico; nanotubos de carbono (CNT) tales como nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT); fibras de carbono tales como nanofibras de grafito (GNF), nanofibras de carbono (CNF), y fibras de carbono activado (ACF); y grafito natural, grafito artificial, grafito expandido, y carbono activado. Preferiblemente, el material de carbono poroso pueden ser nanotubos de carbono.

65 El material activo de electrodo positivo puede comprender además al menos un aditivo seleccionado de un elemento de metal de transición, un elemento del grupo IIIA, un elemento del grupo IVA, un compuesto de azufre de estos elementos, y una aleación de estos elementos y azufre, además de los componentes descritos anteriormente.

El elemento de metal de transición puede comprender Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Hg, y similares, y el elemento del grupo IIIA puede comprender Al, Ga, In, Tl, y similares, y el elemento del grupo IVA puede comprender Ge, Sn, Pb, y similares.

Además, el electrodo positivo puede comprender además un material eléctricamente conductor, y el material eléctricamente conductor es un material que actúa como una trayectoria, a través de la cual se transfieren electrones desde el colector de corriente al material activo de electrodo positivo, conectando eléctricamente el electrolito y el material activo de electrodo positivo. El material eléctricamente conductor puede usarse sin limitación siempre que tenga porosidad y conductividad eléctrica.

Por ejemplo, pueden usarse materiales a base de carbono que tienen porosidad como material eléctricamente conductor. Tales materiales a base de carbono pueden comprender negro de carbono, grafito, grafeno, carbono activado, fibra de carbono, y similares. Además, también pueden usarse fibras metálicas tales como malla metálica; polvo metálico tal como de cobre, plata, níquel, y aluminio; o materiales orgánicos eléctricamente conductores tales como derivados de polifenileno. Los materiales eléctricamente conductores pueden usarse solos o en combinación.

Además, el electrodo positivo puede comprender además un aglutinante. El aglutinante potencia la fuerza de adhesión entre los componentes que constituyen el electrodo positivo y entre ellos y el colector de corriente, y puede usarse como aglutinante cualquier aglutinante conocido en la técnica.

Por ejemplo, el aglutinante pueden ser aglutinantes a base de fluororresina que comprenden poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) o politetrafluoroetileno (PTFE); aglutinantes a base de caucho que comprenden caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno, y caucho de estireno-isopreno; aglutinantes a base de celulosa que comprenden carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, y celulosa regenerada; aglutinantes a base de polialcohol; aglutinantes a base de poliolefina que comprenden polietileno y polipropileno; aglutinantes a base de poliimida; aglutinantes a base de poliéster; y aglutinantes a base de silano, o mezclas o copolímeros de dos o más de los mismos.

El electrodo positivo puede prepararse mediante un método convencional conocido en la técnica. Por ejemplo, el electrodo positivo puede prepararse mezclando y agitando un disolvente, si es necesario, un aglutinante, un material eléctricamente conductor, y un dispersante en un material activo de electrodo positivo para preparar una suspensión, luego aplicando (recubriendo) la suspensión en un colector de corriente de un material metálico, comprimiéndolo y secándolo.

El electrodo negativo puede comprender un material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible litio (Li^+), un material capaz de formar de manera reversible compuestos que contienen litio haciendo reacción con ion de litio, o metal de litio o aleación de litio como material activo de electrodo negativo. El material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible ion de litio (Li^+) puede ser, por ejemplo, carbono cristalino, carbono amorfo, o una mezcla de los mismos. El material capaz de reaccionar con ion de litio (Li^+) para formar de manera reversible compuestos que contienen litio puede ser, por ejemplo, óxido de estaño, nitrato de titanio, o silicio. La aleación de litio puede ser, por ejemplo, una aleación de litio (Li) y 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). Preferiblemente, el material activo de electrodo negativo puede ser metal de litio, y específicamente puede estar en forma de una película delgada de metal de litio o polvo de metal de litio.

El colector de corriente de electrodo negativo es tal como se describe para el colector de corriente de electrodo positivo.

Además, el electrodo negativo puede comprender además aditivos tales como un aglutinante, un material conductor y un espesante, y no está particularmente limitado siempre que sean materiales típicos usados en la fabricación de un electrodo negativo.

El separador es tal como se ha descrito anteriormente.

El electrolito comprende iones de litio y se usa para provocar una reacción electroquímica de oxidación o reducción entre un electrodo positivo y un electrodo negativo a través de estos.

El electrolito puede ser un electrolito no acuoso o un electrolito sólido que no reacciona con metal de litio, pero puede ser preferiblemente un electrolito no acuoso, y comprende una sal de electrolito y un disolvente orgánico.

La sal de electrolito que está comprendida en el electrolito no acuoso es sal de litio. La sal de litio puede usarse sin limitación siempre que se use habitualmente en un electrolito para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, la sal de litio puede ser LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, cloroborano de litio, carboxilato alifático inferior de litio, tetrafenilborato de litio, imiduro de litio, etc.

- La concentración de la sal de litio puede ser de desde 0,2 hasta 2 M, específicamente desde 0,4 hasta 2 M, más específicamente desde 0,4 hasta 1,7 M dependiendo de diversos factores tales como la composición exacta de la mezcla de disolventes de electrolito, la solubilidad de la sal, la conductividad de la sal disuelta, las condiciones de carga y descarga de la batería, la temperatura de funcionamiento, y otros factores conocidos en el campo de las baterías de litio. Cuando la concentración de la sal de litio es menor que 0,2 M, puede reducirse la conductividad del electrolito y, por tanto, puede deteriorarse el rendimiento de la batería. Cuando la concentración de la sal de litio es de más de 2 M, puede aumentar la viscosidad del electrolito y, por tanto, puede reducirse la movilidad del ion de litio.
- Como disolvente orgánico contenido en la disolución de electrolito no acuoso, pueden usarse sin limitación aquellos usados convencionalmente en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio y, por ejemplo, pueden usarse éter, éster, amida, carbonato lineal, carbonato cíclico, etc., solos o en combinación de dos o más. Entre ellos, de manera representativa, pueden estar comprendidos compuestos a base de éter.
- El compuesto a base de éter puede comprender éteres acíclicos y éteres cíclicos.
- Por ejemplo, el éter acíclico puede ser, pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metiletil éter, metilpropil éter, etilpropil éter, dimetoxietano, dietoxietano, metoxietoxietano, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, metiletil éter de dietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, dietil éter de trietilenglicol, metiletil éter de trietilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol, dietil éter de tetraetilenglicol, metiletil éter de tetraetilenglicol, dimetil éter de polietilenglicol, dietil éter de polietilenglicol, metiletil éter de polietilenglicol.
- Por ejemplo, el éter cíclico puede ser, pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1,3-dioxolano, 4,5-dimetil-dioxolano, 4,5-dietil-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxolano, 4-etil-1,3-dioxolano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, 2,5-dimetoxitetrahidrofurano, 2-etoxitetrahidrofurano, 2-metil-1,3-dioxolano, 2-vinil-1,3-dioxolano, 2,2-dimetil-1,3-dioxolano, 2-metoxi-1,3-dioxolano, 2-etil-2-metil-1,3-dioxolano, tetrahidropirano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxi-benceno, 1,3-dimetoxi-benceno, 1,4-dimetoxi-benceno, y dimetil éter de isosorbida.
- Los ejemplos del éster del disolvente orgánico pueden incluir, pero sin limitarse a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, α -valerolactona, y ϵ -caprolactona, y una mezcla de dos o más de los mismos.
- Los ejemplos específicos del compuesto de carbonato lineal pueden comprender de manera representativa, pero sin limitarse a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo, y carbonato de etilpropilo, o una mezcla de dos o más de los mismos.
- Además, los ejemplos específicos del compuesto de carbonato cíclico pueden comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno, carbonato de viniletileno, y haluros de los mismos, o una mezcla de dos o más de los mismos. Los ejemplos de tales haluros incluyen, pero no se limitan a, carbonato de fluoroetileno (FEC), y similares.
- La inyección de la disolución de electrolito no acuoso puede realizarse en una fase apropiada de los procesos de fabricación del dispositivo electroquímico, dependiendo del proceso de fabricación y las propiedades requeridas del producto final. Es decir, la inyección puede realizarse antes de ensamblar el dispositivo electroquímico o en la fase final de ensamblar el dispositivo electroquímico.
- La batería secundaria de litio según la presente invención puede fabricarse mediante procesos de laminación, apilamiento, y plegado del separador y los electrodos, además del proceso de enrollado habitual.
- La forma de la batería secundaria de litio no está particularmente limitada, y puede ser de diversas formas, tales como una forma cilíndrica, una forma laminada, y una forma de botón.
- Además, la presente invención proporciona un módulo de batería que incluye la batería de litio-azufre descrita anteriormente como batería unitaria.
- El módulo de batería puede usarse como fuente de alimentación para dispositivos de tamaño mediano a grande que requieren estabilidad a alta temperatura, características de ciclo largo, características de alta capacidad, y similares.
- Los ejemplos de tales dispositivos de tamaño mediano a grande pueden comprender, pero no se limitan a, una herramienta eléctrica accionada y movida por un motor eléctrico; un coche eléctrico que incluye un vehículo eléctrico (VE), un vehículo híbrido eléctrico (VHE), un vehículo híbrido eléctrico enchufable (VHEE), y similares; una

motocicleta eléctrica que incluye una bicicleta eléctrica (*E-bike*) y un escúter eléctrico (*E-scooter*); un carrito de golf eléctrico; un sistema de almacenamiento de energía, etc.

[Modo para la invención]

Más adelante en el presente documento, se describirán ejemplos preferidos de la presente invención con el fin de facilitar la comprensión de la presente invención. Resultará evidente para los expertos en la técnica, sin embargo, que los siguientes ejemplos son únicamente ilustrativos de la presente invención y pueden realizarse diversos cambios y modificaciones dentro del alcance y espíritu de la presente invención, y esas variaciones y modificaciones están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos de preparación: Preparación de polímero para formar la capa de recubrimiento

Ejemplo de preparación 1

Se disolvieron en dimetilformamida 5,0 g de polietilenimina ramificada (PEI ramificada (b-PEI600), M_n de 600 g/mol, productos de Sigma Aldrich) y 6,9 g de anhídrido 1,8-naftálico (productos de Sigma Aldrich), y se agitaron a 90 °C durante 48 horas para preparar polietilenimina (PEI600-NA) sustituida con anhídrido 1,8-naftálico.

Ejemplo de preparación 2

Se disolvieron en dimetilformamida 2,0 g de polietilenimina ramificada (PEI ramificada (b-PEI10k), M_n de 10.000 g/mol, productos de Sigma Aldrich) y 2,76 g de anhídrido 1,8-naftálico (productos de Sigma Aldrich), y se agitaron a 90 °C durante 48 horas para preparar polietilenimina (PEI10k-NA) sustituida con anhídrido 1,8-naftálico.

Ejemplo de preparación 3

Se disolvieron en dimetilformamida 0,025 g de poliamidoamina de cuarta generación (productos de Sigma Aldrich) y 0,0268 g de anhídrido 1,8-naftálico (productos de Sigma Aldrich), y se agitaron a 90 °C durante 48 horas para preparar dendrímero de poliamidoamina sustituido con anhídrido 1,8-naftálico.

Ejemplo experimental 1: Evaluación de las propiedades físicas del polímero

Se midieron las propiedades físicas de los polímeros obtenidos en los ejemplos de preparación anteriores y la polietilenimina ramificada antes de la sustitución. En este momento, se muestran los resultados obtenidos en las figuras 1 a 4. Los métodos de evaluación de las propiedades físicas son los siguientes.

(1) Medición mediante ^1H -RMN (resonancia magnética nuclear)

Se disolvieron la polietilenimina ramificada antes de la sustitución y el polímero según el ejemplo de preparación 1 en un disolvente de CDCl_3 y se midió con un espectrómetro de RMN (Bruker 700 MHz NMR, producto de Bruker).

(2) Medición mediante TGA (analizador termogravimétrico)

Se midieron la polietilenimina ramificada antes de la sustitución y el polímero según los ejemplos de preparación 1 y 2 en condiciones de N_2 con un analizador termogravimétrico (TGA/DSC 2, productos de Mettler Toledo).

(3) Medición mediante DSC (calorímetros diferenciales de barrido)

Se midieron la polietilenimina ramificada antes de la sustitución y el polímero según el ejemplo de preparación 2 usando un calorímetro diferencial de barrido (Perkin Elmer DSC 8000) desde -80 °C hasta 200 °C a una velocidad de 10 °C/min.

Haciendo referencia a la figura 1, puede confirmarse, a través de la presencia de picos en el intervalo de desde 7,2 hasta 8,5 que no estaban presentes en el caso de la polietilenimina ramificada antes de la sustitución, que en el caso del polímero preparado según el ejemplo de preparación 1, la cadena lateral está sustituida con un grupo hidrocarbonado aromático derivado de anhídrido 1,8-naftálico.

Además, tal como se muestra en las figuras 2 a 4, puede confirmarse que en el caso de los polímeros según los ejemplos de preparación 1 y 2, aumentan la temperatura de descomposición térmica y la temperatura de transición vítrea en comparación con la polietilenimina ramificada no sustituida.

Ejemplos y ejemplos comparativos

Ejemplo 1

(1) Fabricación del separador

Como sustrato poroso, se preparó película de 20 μm de polietileno (el 68 % de porosidad).

Se disolvió en cloruro de metileno el polímero obtenido en el ejemplo de preparación 1 en una cantidad del 1 % en peso para preparar una composición de recubrimiento.

Se recubrió con la composición de recubrimiento preparada anteriormente sobre el sustrato poroso preparado para formar una capa de recubrimiento y se secó a 60 °C durante 12 horas para preparar un separador que tenía una capa de recubrimiento con un grosor de 1 μm o menos.

(2) Fabricación de baterías de litio-azufre

Se mezcló azufre con el material conductor y el aglutinante en acetonitrilo usando un molino de bolas para preparar una suspensión del material activo de electrodo positivo. En este momento, se usó negro de carbono como material eléctricamente conductor, y se usó poli(óxido de etileno) (peso molecular: 5.000.000 g/mol) como aglutinante, y se ajustó la razón de mezclado a 60:20:20 en peso del azufre:material eléctricamente conductor:aglutinante. Se recubrió con la suspensión del material activo de electrodo positivo sobre un colector de corriente de aluminio y se secó para producir un electrodo positivo.

Junto con el electrodo positivo anterior, se usó como electrodo negativo una película delgada de metal de litio con un grosor de 45 μm . Se usó como electrolito una disolución mixta preparada disolviendo 1 M de bis(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio (LiTFSI) y el 1 % en peso de nitrato de litio (LiNO_3) en un disolvente orgánico que consistía en 1,3-dioxolano y dimetil éter (DOL:DME = 1:1 (razón en volumen)).

Específicamente, se situaron el electrodo positivo preparado y el electrodo negativo uno frente al otro y se interpuso el separador entre ellos. Después de eso, se inyectaron 100 μl del electrolito para preparar una batería de litio-azufre de tipo botón.

Ejemplo 2

Se preparó una batería de litio-azufre de tipo botón de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó una composición de recubrimiento que contenía el polímero obtenido en el ejemplo de preparación 2 en la misma cantidad en la fabricación del separador.

Ejemplo 3

Se preparó una batería de litio-azufre de tipo botón de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó como electrodo negativo una película delgada de metal de litio con un grosor de 35 μm .

Ejemplo 4

Se preparó una batería de litio-azufre de tipo botón de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que se usó como electrodo negativo una película delgada de metal de litio con un grosor de 35 μm .

Ejemplo comparativo 1

Se preparó una batería de litio-azufre de tipo botón de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó como separador un sustrato poroso tal cual sin una capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó una batería de litio-azufre de tipo botón de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto que se usó como separador un sustrato poroso tal cual sin una capa de recubrimiento.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó una batería de litio-azufre de tipo botón de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó una composición de recubrimiento que contenía el polímero obtenido en el ejemplo de preparación 3 en la misma cantidad en la fabricación del separador.

Ejemplo experimental 2: Evaluación del rendimiento de la batería

Las baterías fabricadas en los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores se descargaron y cargaron

repetidamente 2,5 veces a una densidad de corriente de 0,1 C, se descargaron y cargaron tres veces a una densidad de corriente de 0,2 C, y luego se confirmó el rendimiento de la batería midiendo la capacidad de descarga y la eficiencia culómbica mientras se realizaba la descarga a 0,5 C y la carga a 0,3 C. Se muestran los resultados obtenidos en las figuras 5 y 6.

5 Tal como se muestra en las figuras 5 y 6, puede observarse que las cantidades de descarga de las baterías según los ejemplos son superiores a las de los ejemplos comparativos. Específicamente, puede observarse que en el caso de usar el separador que contiene la capa de recubrimiento según la presente invención, el polisulfuro lixiviado desde el electrodo positivo se adsorbe sobre la superficie del separador de los ejemplos y se reutiliza, de modo que
10 no sólo los valores de la capacidad de descarga son mayores que los de los ejemplos comparativos, sino que también las razones de retención de capacidad también son excelentes y se mejoran adicionalmente las características de vida útil.

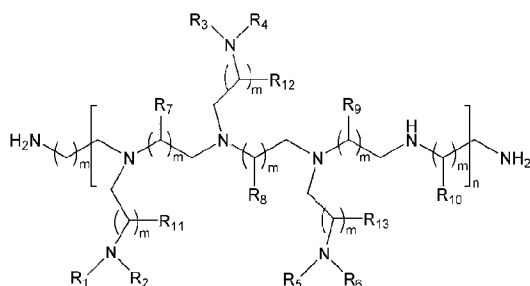
REIVINDICACIONES

1. Separador para una batería de litio-azufre, que comprende:

un sustrato poroso; y

una capa de recubrimiento presente sobre al menos una superficie del sustrato poroso,

en el que la capa de recubrimiento comprende un polímero representado por la siguiente fórmula química 1:



[Fórmula química 1]

en la que R₁ a R₆ son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno; un grupo alquilo C₁-C₂₀ sustituido o no sustituido; grupo (R₁₄R₁₅)amino-alquilo (C₂-C₁₀); un grupo cicloalquilo C₃-C₂₀ sustituido o no sustituido; un grupo arilo C₆-C₂₀ sustituido o no sustituido; y un grupo heteroarilo C₄-C₂₀ sustituido o no sustituido; o R₁ y R₂, R₃ y R₄ y R₅ y R₆, junto con un enlace amida o un enlace imida que incluye nitrógeno, forman cada uno independientemente un anillo de 5 a 50 miembros que incluye un grupo arilo C₆-C₂₀ sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo C₄-C₂₀ sustituido o no sustituido;

R₁₄ y R₁₅ son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno; un grupo alquilo C₁-C₂₀ sustituido o no sustituido; un grupo cicloalquilo C₃-C₂₀ sustituido o no sustituido; un grupo arilo C₆-C₂₀ sustituido o no sustituido; y un grupo heteroarilo C₄-C₂₀ sustituido o no sustituido; o R₁₄ y R₁₅, junto con un enlace amida o un enlace imida que incluye nitrógeno, forman un anillo de 5 a 50 miembros que incluye un grupo arilo C₆-C₂₀ sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo C₄-C₂₀ sustituido o no sustituido;

R₁ y R₂, R₃ y R₄, R₅ y R₆ y R₁₄ y R₁₅ se unen opcionalmente entre sí para formar un anillo alifático o aromático que incluye un heteroátomo;

al menos uno de R₁ a R₆ comprende un anillo aromático, o se conecta a otro sustituyente de R₁ a R₆ adyacente a través de un anillo aromático;

R₇ a R₁₃ son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, y un grupo alquilo C₁-C₁₀ sustituido o no sustituido, y cuando R₇ a R₁₃ son oxígeno, forman un doble enlace con el átomo de carbono unido;

m es cada uno independientemente un número entero de 0 a 5; y

n es un número entero de 5 a 5.000.

2. Separador según la reivindicación 1, en el que el anillo aromático comprende un grupo fenilo, un grupo bifenilo, un grupo naftilo, un grupo fluorenilo, un grupo antracenilo o un grupo perilenilo.

3. Separador según la reivindicación 1, en el que R₁ a R₆ son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupo (R₁₄R₁₅)amino-alquilo (C₂-C₅); o R₁ y R₂, R₃ y R₄ y R₅ y R₆, junto con un enlace amida o un enlace imida que incluye nitrógeno, forman cada uno independientemente un anillo de 5 a 50 miembros que incluye un grupo arilo C₆-C₂₀ sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo C₄-C₂₀ sustituido o no sustituido;

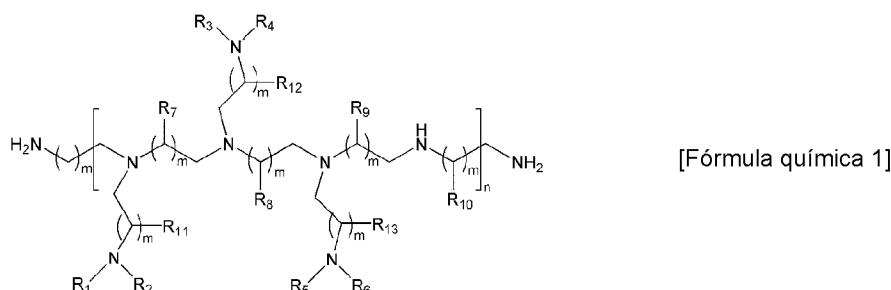
R₁₄ y R₁₅ son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno; y un grupo heteroarilo C₄-C₂₀ sustituido o no sustituido; o R₁₄ y R₁₅, junto con un enlace amida o un enlace imida que incluye nitrógeno, forman un anillo de 5 a 50 miembros que incluye un grupo arilo C₆-C₂₀ sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo C₄-C₂₀ sustituido o no sustituido;

R₇ a R₁₃ son hidrógeno;

m es un número entero de 1 a 3; y

n es un número entero de 5 a 5.000.

4. Separador según la reivindicación 1, en el que el polímero es un polímero lineal o un polímero ramificado.
5. Separador según la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento tiene un grosor de desde 0,001 μm hasta 100 μm .
6. Separador según la reivindicación 1, en el que el sustrato poroso comprende al menos uno de polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliamida, poliacetal, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), poli(naftalato de etileno), politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), poliacrilonitrilo, celulosa, nailon, poli(p-fenilen-benzobisoxazol) y poliarilato.
7. Composición para recubrir el separador de una batería de litio-azufre que comprende un polímero representado por la siguiente fórmula química 1:



en la que R_1 a R_6 son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno; un grupo alquilo C_1 - C_{20} sustituido o no sustituido; grupo $(R_{14}R_{15})$ amino-alquilo (C_2 - C_{10}); un grupo cicloalquilo C_3 - C_{20} sustituido o no sustituido; un grupo arilo C_6 - C_{20} sustituido o no sustituido; y un grupo heteroarilo C_4 - C_{20} sustituido o no sustituido; o R_1 y R_2 , R_3 y R_4 y R_5 y R_6 , junto con un enlace amida o un enlace imida que incluye nitrógeno, forman cada uno independientemente un anillo de 5 a 50 miembros que incluye un grupo arilo C_6 - C_{20} sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo C_4 - C_{20} sustituido o no sustituido;

R_{14} y R_{15} son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno; un grupo alquilo C_1 - C_{20} sustituido o no sustituido; un grupo cicloalquilo C_3 - C_{20} sustituido o no sustituido; un grupo arilo C_6 - C_{20} sustituido o no sustituido; y un grupo heteroarilo C_4 - C_{20} sustituido o no sustituido; o R_{14} y R_{15} , junto con un enlace amida o un enlace imida que incluye nitrógeno, forman un anillo de 5 a 50 miembros que incluye un grupo arilo C_6 - C_{20} sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo C_4 - C_{20} sustituido o no sustituido;

R_1 y R_2 , R_3 y R_4 , R_5 y R_6 y R_{14} y R_{15} se unen opcionalmente entre sí para formar un anillo alifático o aromático que incluye un heteroátomo;

al menos uno de R_1 a R_6 comprende un anillo aromático, o se conecta a otro sustituyente de R_1 a R_6 adyacente a través de un anillo aromático;

R_7 a R_{13} son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, y un grupo alquilo C_1 - C_{10} sustituido o no sustituido, y cuando R_7 a R_{13} son oxígeno, forman un doble enlace con el átomo de carbono unido;

m es cada uno independientemente un número entero de 0 a 5; y

n es un número entero de 5 a 5.000.

8. Composición según la reivindicación 7, en la que R_1 a R_6 son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupo $(R_{14}R_{15})$ amino-alquilo (C_2 - C_5); o R_1 y R_2 , R_3 y R_4 y R_5 y R_6 , junto con un enlace amida o un enlace imida que incluye nitrógeno, forman cada uno independientemente un anillo de 5 a 50 miembros que incluye un grupo arilo C_6 - C_{20} sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo C_4 - C_{20} sustituido o no sustituido;

R₁₄ y R₁₅ son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno; y un grupo heteroarilo C₄-C₂₀ sustituido o no sustituido; o R₁₄ y R₁₅, junto con un enlace amida o un enlace imida que incluye nitrógeno, forman un anillo de 5 a 50 miembros que incluye un grupo arilo C₆-C₂₀ sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo C₄-C₂₀ sustituido o no sustituido;

R₇ a R₁₃ son hidrógeno;

m es un número entero de 1 a 3; y

n es un número entero de 5 a 5.000.

9. Batería de litio-azufre que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, y un electrolito interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

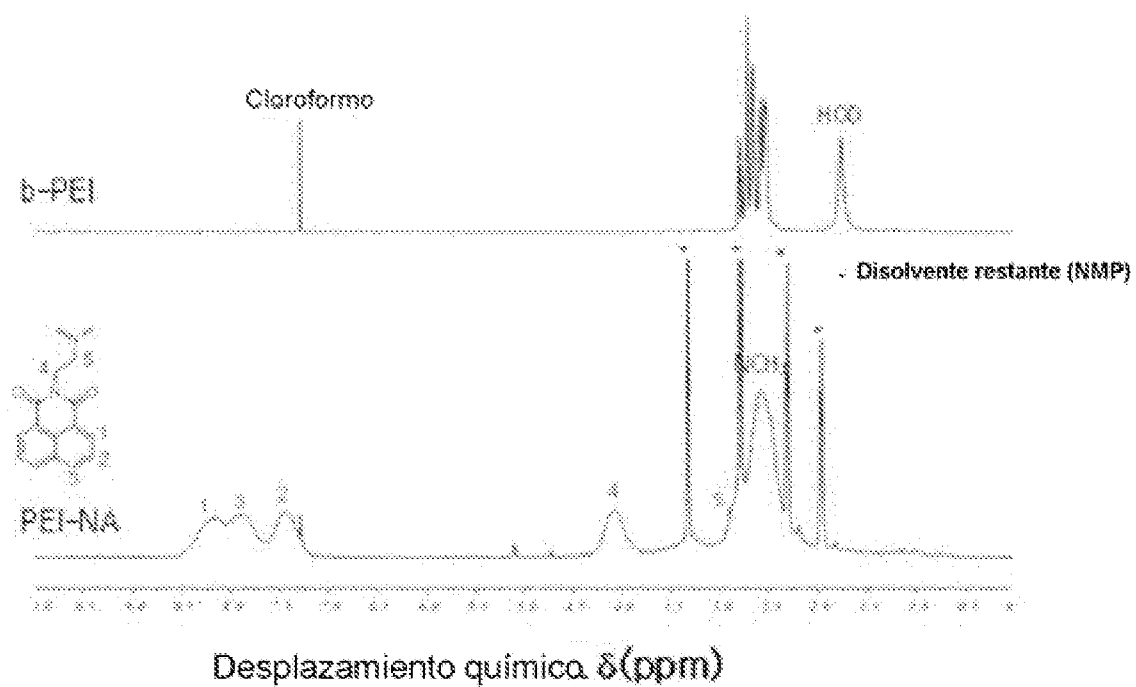


FIG. 1

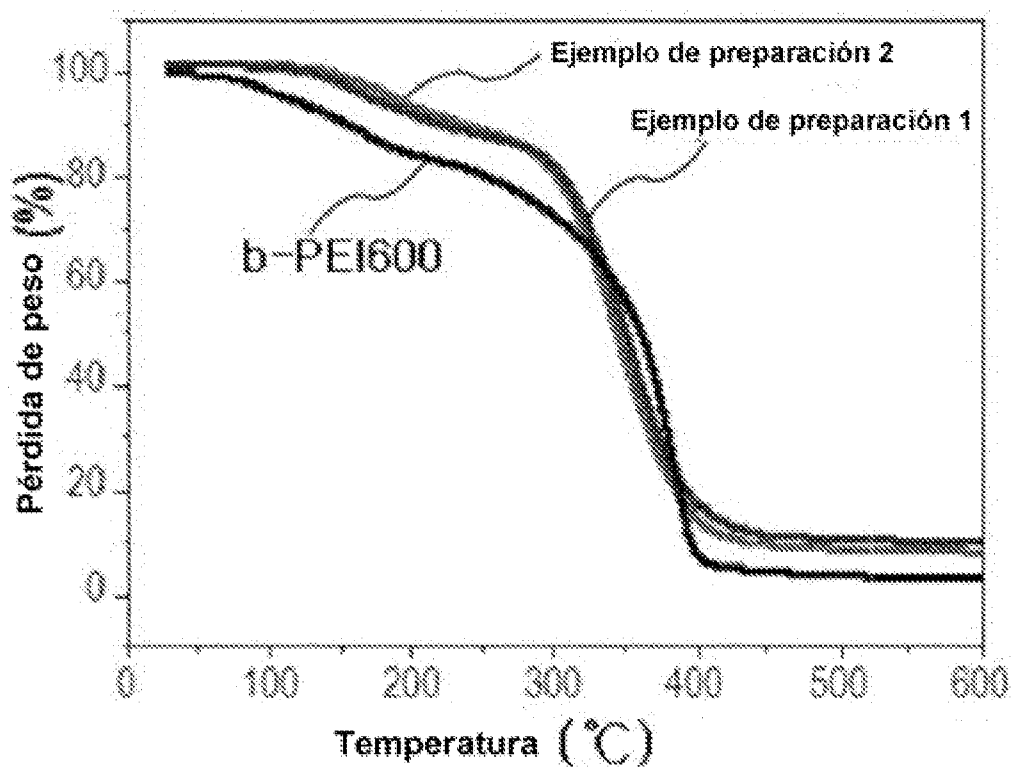


FIG. 2

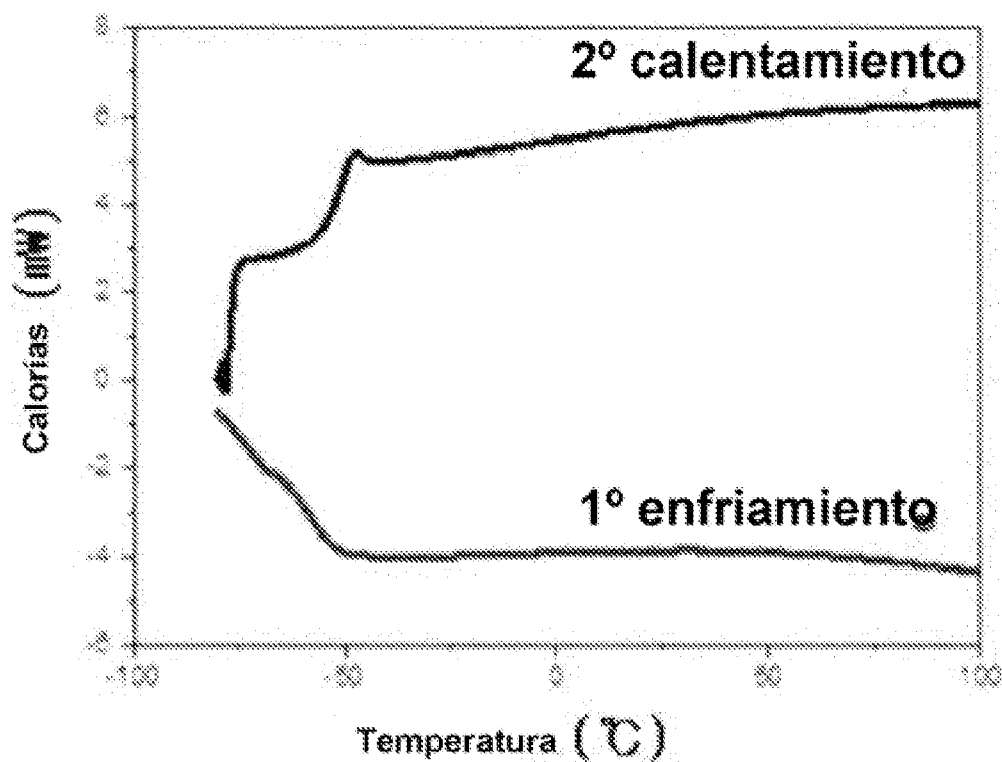


FIG. 3

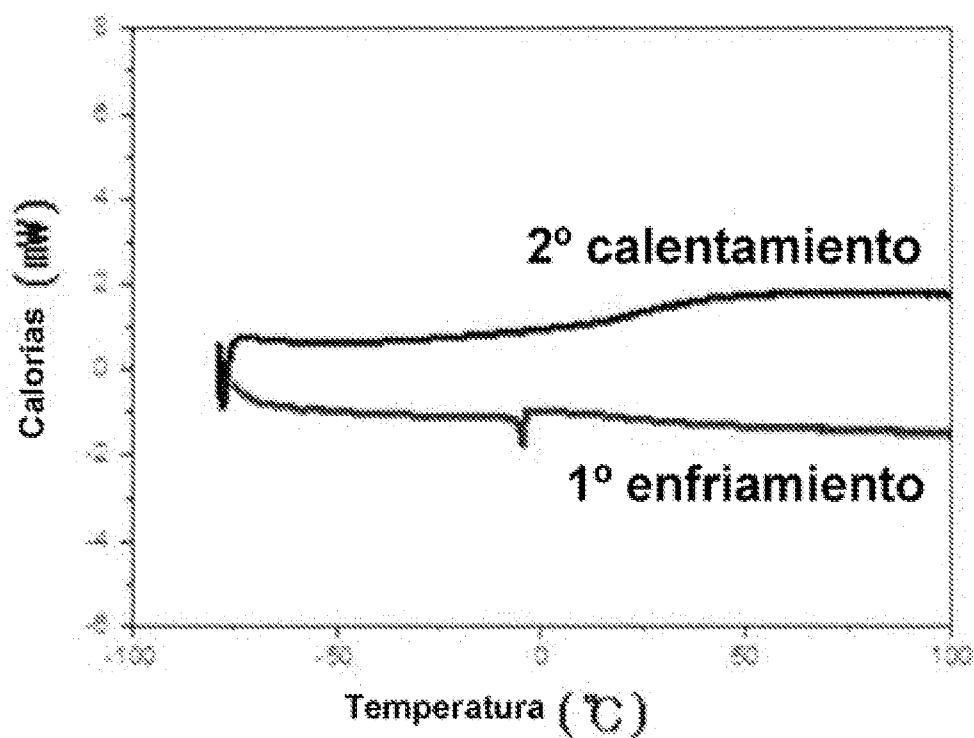


FIG. 4

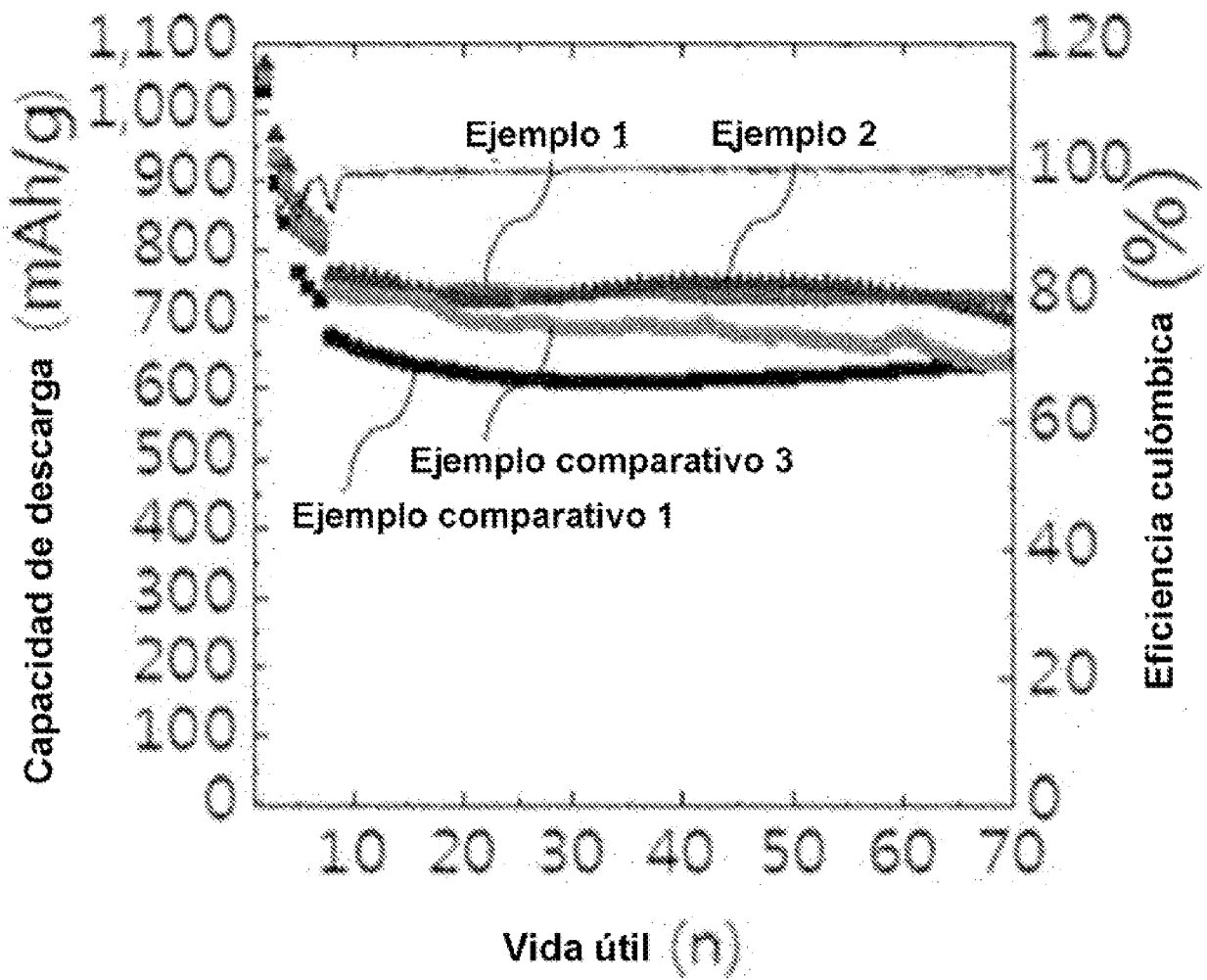


FIG. 5

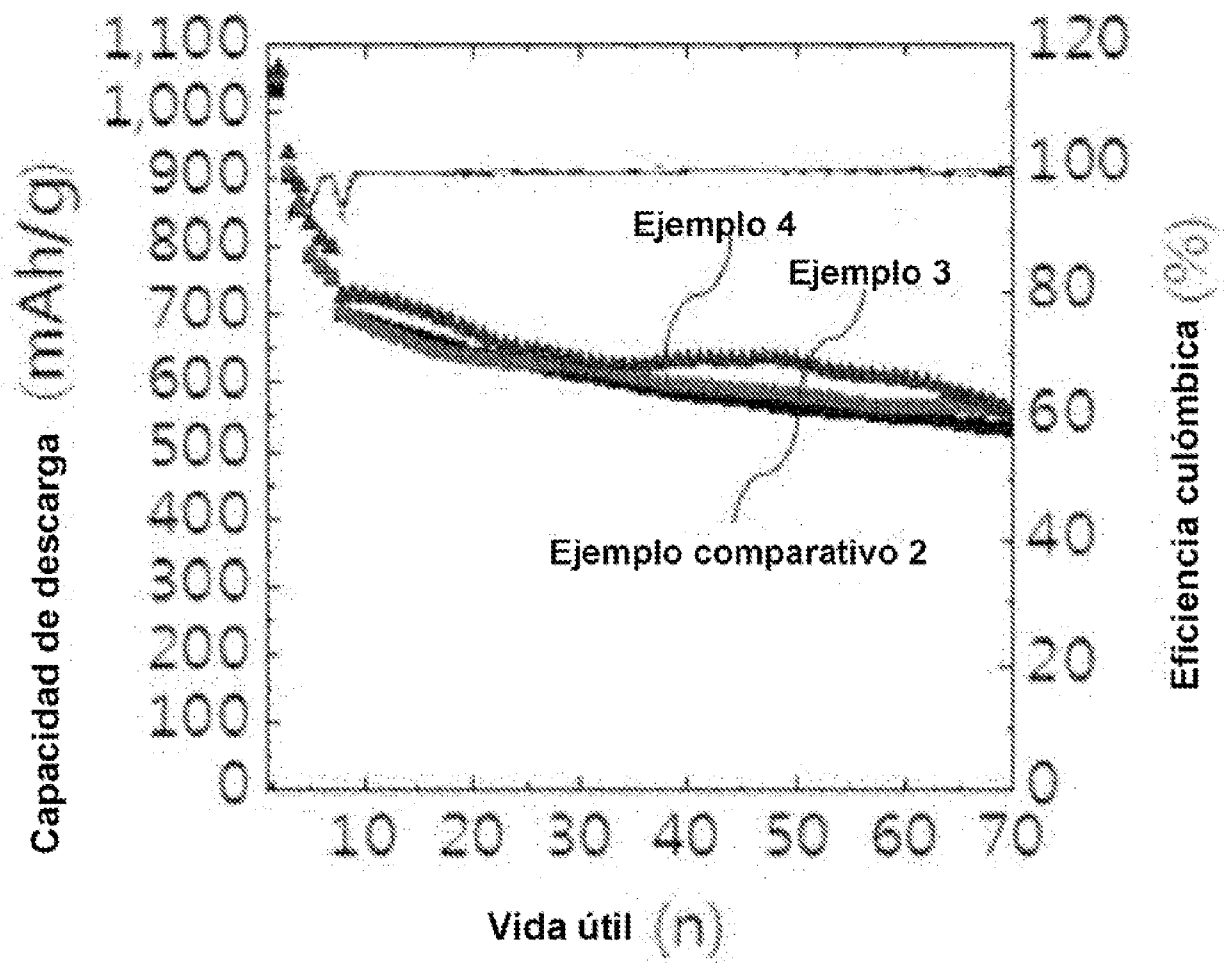


FIG. 6