

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 027 608**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04	(2006.01) <i>H01M 4/58</i>	(2010.01)
H01M 4/134	(2010.01) <i>H01M 4/02</i>	(2006.01)
H01M 4/1395	(2010.01)	
H01M 4/1397	(2010.01)	
H01M 4/38	(2006.01)	
H01M 10/0525	(2010.01)	
H01M 10/0569	(2010.01)	
H01M 4/40	(2006.01)	
C22C 24/00	(2006.01)	
H01M 4/136	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2023** E 23194507 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2025** EP 4333091

54 Título: **Electrodo negativo que incluye aleación de litio-lantano y batería secundaria de iones de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

31.08.2022 KR 20220110400
04.07.2023 KR 20230086742
30.08.2023 KR 20230114839

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.06.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIM, YUN-JUNG;
KIM, KI-HYUN;
KIM, MYEONG-SEONG y
LEE, DO-JOONG

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 3 027 608 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

Electrodo negativo que incluye aleación de litio-lantano y batería secundaria de iones de litio que incluye el mismo

5 [Referencia cruzada a solicitudes relacionadas]

Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente coreana no. 10-2022-0110400, presentada el 31 de agosto de 2022, la solicitud de patente coreana no. 10-2023-0086742, presentada el 4 de julio de 2023 y la solicitud de patente coreana no. 10-2023-0114839, presentada el 30 de agosto de 2023 en la República de Corea.

10

Campo técnico de la invención

La presente descripción se refiere a una batería de litio-azufre con un rendimiento mejorado de la batería, como la salida y la capacidad.

15

Antecedentes de la invención

A medida que la gama de aplicaciones de las baterías secundarias de litio se extiende no solo a los dispositivos electrónicos portátiles, sino también a los vehículos eléctricos (EV) y los sistemas de almacenamiento eléctrico (ESS), la demanda de baterías secundarias de litio con alta capacidad, alta densidad de energía y larga vida útil está aumentando. Los documentos de la técnica anterior CN 106 816 578 A, CN 102 912 203 A, WO 2022/060021 A1 describen aleaciones de Li-La para baterías secundarias de litio.

20

Entre varias baterías secundarias de litio, una batería de litio-azufre es un sistema de batería que utiliza un material a base de azufre que contiene un enlace azufre-azufre como material activo de electrodo positivo, y utiliza metal de litio, un material a base de carbono capaz de intercalar/desintercalar iones de litio, o silicio, estaño o similares, que forma una aleación con litio, como material activo de electrodo negativo.

25

En la batería de litio-azufre, existe la ventaja de que el azufre, que es el material principal del material activo del electrodo positivo, tiene un bajo peso atómico, es muy rico en recursos y, por lo tanto, fácil de suministrar y recibir, y es barato, no tóxico y respetuoso con el medio ambiente.

30

Además, la batería de litio-azufre tiene una capacidad específica teórica de 1,675 mAh/g a partir de la reacción de conversión de iones de litio y azufre ($S_8 + 16 Li^+ + 16 e^- \rightarrow 8 Li_2S$) en el electrodo positivo, y cuando se utiliza litio metálico como electrodo negativo, se muestra la densidad de energía teórica 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 (batería Ni-MH: 450 Wh/kg, Batería Li-FeS: 480 Wh/kg, Batería Li-MnO₂: 1,000 Wh/kg, Batería Na-S: 800 Wh/kg) y la batería de iones de litio (250 Wh/kg) actualmente en estudio, la batería de litio-azufre está atrayendo la atención como una batería secundaria de litio de alta capacidad, ecológica y económica entre las baterías secundarias desarrolladas hasta ahora.

35

40

Además, en el caso de una batería de litio-azufre, cuando se utiliza litio metálico como material activo del electrodo negativo, dado que la capacidad específica teórica es muy alta (3,860 mAh/g) y el potencial de reducción estándar (electrodo de hidrógeno estándar; SHE) también es muy bajo (- 3,045 V), es posible realizar una batería con alta capacidad y alta densidad de energía, por lo que se están realizando varios estudios como un sistema de batería de próxima generación.

45

Sin embargo, como el metal de litio, que es un material activo del electrodo negativo, reacciona fácilmente con el electrolito debido a su alta reactividad química/electroquímica, se forma una capa de interfaz de electrolito sólido (capa SEI), que es un tipo de capa de pasivación, en la superficie del electrodo negativo. Dado que la capa de interfaz de electrolito sólido formada de esta manera puede asegurar un cierto nivel de estabilidad para el material activo del electrodo negativo que comprende metal de litio al suprimir la reacción directa entre el electrolito y el metal de litio, se intenta formar esta capa de interfaz de electrolito sólido de manera estable y uniforme sobre la superficie del metal de litio en la técnica anterior.

50

55

Sin embargo, en el caso de una batería de litio-azufre, cuando el material activo del electrodo negativo es metal de litio, incluso si la capa de interfaz de electrolito sólido se forma como se describió anteriormente, dado que la reacción electroquímica de la batería ocurre continuamente en la superficie del metal de litio, es difícil mantener constante la capa de interfaz de electrolito sólido. Además, dado que la capa de interfaz de electrolito sólido formada por la reacción entre el electrolito y el metal de litio es débil en resistencia mecánica, a medida que avanza la carga/descarga de la batería, la estructura colapsa, causando una diferencia local en la densidad de corriente, formando así dendrita de litio en la superficie del metal de litio. Además, la dendrita de litio formada de esta manera provoca un cortocircuito interno y litio inerte (litio muerto) de la batería, lo que provoca problemas de aumento de la inestabilidad física y química de la batería secundaria de litio, así como la reducción de la capacidad de la batería y la reducción de la vida útil del ciclo. Además, el material activo del cátodo se disuelve en forma de polisulfuro de litio (LiPS) y se mueve al ánodo para formar subproductos de sulfuro de litio, de modo que puede ocurrir pérdida

60

65

de material activo del cátodo/pasivación del ánodo y reacciones secundarias no deseadas.

Debido a la alta inestabilidad del metal de litio y al problema de generar dendrita de litio como se describió anteriormente, ha habido muchos intentos de resolver estos problemas.

Por ejemplo, la publicación de patente coreana no. 2016-0034183 describe que la pérdida del electrolito y la generación de dendritas se pueden evitar formando una capa protectora como una matriz polimérica capaz de acumular el electrolito mientras protege el electrodo negativo en la capa activa del electrodo negativo que contiene metal de litio o aleación de litio.

La publicación de patente coreana no. 2016-0052351 describe que las características de estabilidad y vida útil de la batería secundaria de litio se pueden mejorar incorporando un material absorbente para la dendrita de litio en la película protectora de polímero formada en la superficie del metal de litio y, por lo tanto, suprimiendo el crecimiento de la dendrita de litio.

Estas técnicas anteriores suprimieron la reacción entre el electrolito y el metal de litio o la formación de dendrita de litio hasta cierto punto, pero el efecto no fue suficiente. Además, existe un problema de degeneración, como el endurecimiento o la expansión de la capa protectora a medida que avanza la carga/descarga de la batería.

Por consiguiente, en la presente descripción, el electrodo negativo de aleación de litio-lantano se usa directamente como electrodo negativo para una batería de litio-azufre para estabilizar el chapado/disolución del electrodo negativo y, por lo tanto, mejorar la eficiencia y la vida útil de la celda.

Divulgación

Problema técnico

La presente descripción está diseñada para resolver el problema descrito anteriormente y, por lo tanto, la presente descripción está dirigida a proporcionar una batería secundaria de litio que tenga una vida útil mejorada. La presente descripción está dirigida a proporcionar un electrodo negativo que evite la precipitación/elución durante el funcionamiento de la batería. Además, la presente descripción se dirige a proporcionar una batería secundaria de iones de litio que incluye el electrodo negativo. Se entenderá fácilmente que otros objetos y ventajas de la presente descripción se pueden realizar por medios o métodos descritos en las reivindicaciones y combinaciones de las mismas.

Solución técnica

El problema anterior se resuelve de acuerdo con el objeto de las reivindicaciones independientes. Otras realizaciones resultan de las subreivindicaciones y la siguiente descripción escrita.

La presente descripción se refiere a un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que comprende una aleación de Li-M que contiene litio (Li) y metal del grupo del lantano (M).

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente descripción, en el primer aspecto, el metal del grupo del lantano puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu).

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente descripción, en el primer o segundo aspecto, el metal del grupo del lantano puede incluir lantano (La).

De acuerdo con la presente descripción, el contenido de metal del grupo del lantano es menor que 15 % en peso, preferentemente de 1 % en peso a 10 % en peso, con respecto a 100 % en peso de la aleación de Li-M.

De acuerdo con un quinto aspecto de la presente descripción, en cualquiera de los aspectos primero a cuarto, el contenido de metal del grupo del lantano puede ser del 1 % molar o menos, preferentemente en el intervalo entre el 0,01 % molar y el 1 % molar, con respecto al 100 % molar de la aleación de Li-M.

De acuerdo con la presente descripción, el electrodo negativo, en donde la aleación de Li-M consiste en litio (Li) y metal del grupo del lantano (M).

De acuerdo con un séptimo aspecto de la presente descripción, en cualquiera de los aspectos primero a sexto, la aleación de Li-M puede ser 95 % en peso o más entre 100 % en peso de un material activo de electrodo negativo.

De acuerdo con un octavo aspecto de la presente descripción, en cualquiera de los aspectos primero a séptimo, el electrodo negativo puede incluir una aleación de Li-M en forma de una lámina metálica como una capa de

material activo de electrodo negativo.

De acuerdo con un noveno aspecto de la presente descripción, en cualquiera de los aspectos primero a octavo, el electrodo negativo puede comprender además un colector de corriente.

5 Un décimo aspecto de la presente descripción se refiere a una batería secundaria de litio, que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, en donde el electrodo negativo es de acuerdo con cualquier aspecto de la presente descripción.

10 De acuerdo con un undécimo aspecto de la presente descripción, en un décimo aspecto, el electrolito puede ser una solución de electrolito que comprende una mezcla de éter acíclico y éter cíclico; y en donde preferentemente una relación de volumen del éter acíclico y el éter cíclico puede ser de 5:95 a 95:5 (v/v).

15 De acuerdo con un duodécimo aspecto de la presente descripción, en cualquiera de los aspectos primero a undécimo, la batería secundaria de litio puede ser una batería de litio-azufre en la que un material activo de electrodo positivo contiene azufre (S) o un compuesto de azufre (S).

20 De acuerdo con un decimotercer aspecto de la presente descripción, en cualquiera de los aspectos primero a duodécimo, la batería secundaria de litio puede tener una eficiencia culómbica promedio superior al 98 %.

25 Un decimocuarto aspecto de la presente descripción se refiere a un método para preparar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de acuerdo con cualquiera de los aspectos primero a noveno, el método comprende los pasos:

fundir litio metálico para obtener una primera fusión;
añadir un metal del grupo del lantano a la primera masa fundida obtenida en el paso de fusión para obtener una segunda masa fundida;
30 alear la segunda masa fundida manteniendo la segunda masa fundida a una temperatura de al menos 200 °C; y enfriar la segunda masa fundida obtenida en el paso de aleación para obtener una aleación del grupo litio-lantano.

De acuerdo con un decimoquinto aspecto de la presente descripción, en el decimocuarto aspecto, la aleación puede obtenerse en forma de lingote, y el método puede comprender además el paso de adelgazar el lingote en una estructura de placa con un espesor predeterminado.

35 Efectos ventajosos

El electrodo negativo que comprende aleación de litio-lantano de acuerdo con la presente descripción se puede aplicar para un electrodo negativo de batería de litio-azufre. La batería de litio-azufre en la que se introduce la aleación de litio-lantano como electrodo negativo tiene el efecto de mejorar las características de vida útil y la eficiencia culómbica. Cuando la aleación de litio-lantano se usa como electrodo negativo, se induce el chapado/elución electroquímica uniforme de litio, suprimiendo así eficazmente la descomposición de LiPS y sal de litio debido a reacciones secundarias interfaciales.

45 Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos ilustran una realización preferida de la presente descripción y, junto con la descripción anterior, sirven para proporcionar una comprensión adicional de las características técnicas de la presente descripción y, por lo tanto, la presente descripción no se interpreta como limitada a los dibujos. Mientras tanto, la forma, el tamaño, la escala o la proporción de los elementos en los dibujos incluidos en esta solicitud pueden exagerarse para enfatizar una explicación más clara.

La FIG. 1 muestra las características del ciclo de las baterías fabricadas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

55 Las FIGS. 2 y 3 muestran la eficiencia culómbica de las baterías fabricadas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Mejor modo

60 En lo sucesivo, la presente descripción se describirá con más detalle.

Debe entenderse que los términos o palabras utilizados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a significados generales y de diccionario, sino más bien interpretados en función de los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente descripción sobre la base del principio de que el inventor puede definir términos adecuadamente para la mejor explicación.

65

ES 3 027 608 T3

A menos que se restrinja lo contrario, se puede aplicar una descripción detallada que defina o especifique los elementos a todas las invenciones y no se limita a las descripciones de invenciones particulares. Es decir, la presente descripción también se refiere a combinaciones de las realizaciones incluso si se describen por separado.

5 A lo largo de esta memoria descriptiva, cuando cualquier parte "comprende", "incluye" o "tiene" un determinado componente, esto significa que la parte puede incluir además otros componentes, sin excluir otros componentes a menos que se indique lo contrario. El término "comprender" o "incluir" indica explícitamente el significado de "consiste en", pero no se limita a ello.

10 Los términos "alrededor de" y "sustancialmente" se usan en la presente en el sentido de en, o casi en, cuando se dan las tolerancias de fabricación y materiales inherentes a las circunstancias establecidas y se usan para evitar que el infractor sin escrúpulos aproveche injustamente la presente descripción donde se establecen cifras exactas o absolutas como una ayuda para comprender la presente descripción.

15 A lo largo de la presente memoria descriptiva, A y/o B se refieren a A o B o ambos.

En la presente descripción, el "área de superficie específica" se mide mediante el método BET. Específicamente, se puede calcular a partir de la cantidad de adsorción de gas nitrógeno bajo la temperatura del nitrógeno líquido (77K) utilizando BELSORP-MINO II de BEL Japan.

20 El término "polisulfuro" como se usa en la presente es el concepto que cubre "ion polisulfuro (Sx^{2-} , $x = 8, 6, 4, 2$)" y "polisulfuro de litio (Li_2S_x o LiS_x , $x = 8, 6, 4, 2$)".

25 El término "compuesto", tal como se usa en la presente, se refiere a un material con fases física y químicamente diferentes y funciones más eficaces, formado mediante la combinación de dos o más materiales.

30 El término "porosidad" usado en la presente memoria descriptiva se refiere a una fracción de huecos en una estructura sobre el volumen total y se indica en % en volumen, y puede usarse indistintamente con fracción de huecos, grado de porosidad o similares. En la presente descripción, la medición de la porosidad no se limita a un método particular y, de acuerdo con una realización de la presente descripción, por ejemplo, la porosidad se puede medir mediante el método BET utilizando gas nitrógeno o porosímetro de Hg y ASTM D6556-21.

35 Además, la densidad neta del electrodo puede calcularse a partir de la densidad (densidad aparente) del electrodo, la relación de composición de los materiales incluidos en el electrodo y la densidad de cada componente. La porosidad del electrodo se calcula a partir de la diferencia entre la densidad aparente y la densidad neta. Por ejemplo, la porosidad se puede calcular mediante la Ecuación 1 a continuación.

[Ecuación 1]

40 Porosidad (% de volumen) = $\{1 - (\text{densidad aparente} / \text{densidad neta})\} \times 100$

La densidad aparente en la Ecuación 1 se puede calcular a partir de la Ecuación 2 a continuación.

45 Densidad aparente (g/cm^3) = $(\text{peso del electrodo (g)}) / \{(\text{grosor del electrodo (cm)}) \times (\text{área del electrodo (cm}^2)\})$
La densidad aparente, también conocida como densidad aparente, es una medida de cuánto espacio ocupa un material por unidad de volumen, incluidos los huecos o espacios vacíos dentro de él. La densidad aparente tiene en cuenta tanto el material sólido como los huecos presentes dentro de un volumen determinado.

50 La densidad aparente puede calcularse dividiendo la masa de una sustancia por su volumen total, incluyendo cualquier poro o vacío. La fórmula para calcular la densidad aparente es:

Densidad aparente = Masa/volumen total

55 La muestra del material se puede medir usando una balanza.

60 El volumen para muestras de forma regular (por ejemplo, cubo, cilindro, etc.) se puede medir en sus dimensiones usando herramientas apropiadas tales como una regla o calibradores, conocidos por el experto en la técnica. Para muestras de forma irregular, el volumen se puede medir mediante el desplazamiento de un líquido con volumen conocido y midiendo el cambio en el volumen. El cambio en el volumen puede ser igual al volumen de la muestra. El experto puede usar otros métodos conocidos en la técnica para medir el volumen de la muestra, así como de la densidad aparente.

65 La densidad neta, también conocida como densidad verdadera, puede ser una medida de la densidad de un material sin considerar ningún vacío o poro dentro de él. Puede representar la masa del material sólido dividida por su volumen real, excluyendo cualquier espacio vacío.

ES 3 027 608 T3

La densidad neta puede calcularse dividiendo la masa de una sustancia por su volumen sólido desocupado. La fórmula para calcular la densidad neta es: Densidad neta = Masa/Volumen sólido

5 A diferencia de la densidad aparente, que tiene en cuenta el volumen total, incluidos los huecos, la densidad neta proporciona una medida de la densidad intrínseca del material.

La densidad neta puede determinarse mediante el método mencionado anteriormente, o alternativamente mediante picnometría de gas de acuerdo con ISO 12154:2014, u otros métodos de medición conocidos por el experto en la técnica.

10 En la presente descripción, "diámetro de partícula D_{50} " se refiere a un tamaño de partícula al 50 % de la distribución de tamaño de partícula acumulada en volumen de las partículas. El diámetro de partícula D_{50} se puede medir mediante el método de difracción láser. Por ejemplo, se puede medir dispersando partículas en un medio de dispersión, introduciendo en un analizador de tamaño de partícula de difracción láser disponible comercialmente (por ejemplo, Microtrac MT 3000), irradiando ultrasonido de alrededor de 28 kHz con una salida de 60 W para adquirir un gráfico de distribución de tamaño de partícula acumulativo en volumen y determinando un tamaño de partícula correspondiente al 50 % del volumen acumulativo. El diámetro de partícula D_{50} se puede medir de acuerdo con ISO 9276.

20 Además, el tamaño y el grosor de cada elemento en los dibujos adjuntos son arbitrarios por conveniencia de la descripción, y la presente descripción no se limita necesariamente a los mismos. En los dibujos adjuntos, el espesor está exagerado para representar claramente diferentes capas y porciones. Además, en los dibujos adjuntos, por conveniencia de la descripción, el espesor está exagerado para representar claramente algunas capas y porciones.

25 Electrodo negativo

La presente descripción se refiere a un material activo de electrodo negativo para un dispositivo electroquímico y un electrodo negativo que incluye el mismo.

30 El electrodo negativo incluye una aleación (Li-M) que contiene, preferentemente consiste en, metal del grupo del lantano y litio como material activo del electrodo negativo. En una realización, un electrodo negativo que comprende una aleación Li-M, en donde Li es litio y M es un metal del grupo del lantano.

35 En una realización de la presente descripción, la aleación que contiene metal del grupo del lantano y litio se puede expresar estequiométricamente como $x\text{Li-yM}$. Aquí, x es la proporción molar de Li en la aleación, M es uno o más metales, preferentemente un metal, seleccionado del grupo de lantano, e y es la proporción molar de M en la aleación. En una realización de la presente descripción, x e y pueden exceder independientemente cero. Por ejemplo, x+y puede ser mayor o igual a cero.

40 El metal del grupo del lantano (M) puede incluir al menos uno, preferentemente uno, seleccionado del grupo que consiste en lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu). El metal (M) incluye preferiblemente lantano.

45 En una realización de la presente descripción, el contenido de metal del grupo del lantano puede ser 1 % molar o menos con respecto a 100 % molar, es decir, la cantidad total, de la aleación de Li-M. El contenido de metal del grupo del lantano puede ser superior al 0 % molar con respecto al 100 % molar de la aleación de Li-M. El contenido de metal del grupo del lantano puede estar en el intervalo entre 0,01 % molar y 1 % molar, entre 0,05 % molar y 0,95 % molar, entre 0,1 % molar y 0,90 % molar, entre 0,15 % molar y 0,85 % molar, entre 0,20 % molar y 0,80 % molar, entre 0,25 % molar y 0,75 % molar, entre 0,25 % molar y 0,6 % molar, con respecto al 100 % molar de la aleación de Li-M.

50 En una realización de la presente descripción, el contenido de litio en la aleación puede ser 99 % molar o más con respecto a 100 % molar, es decir, la cantidad total, de la aleación de Li-M. El contenido de metal del grupo del lantano puede estar por debajo del 100 % molar con respecto al 100 % molar de la aleación de Li-M. El contenido de litio puede estar en el intervalo entre 99 % molar y 99,99 % molar, entre 99,05 % molar y 99,95 % molar, entre 99,1 % molar y 99,9 % molar, entre 99,15 % molar y 99,85 % molar, entre 99,2 % molar y 99,8 % molar, 99,25 % molar y 99,75 % molar, 99,4 % molar y 99,75 % molar, con respecto al 100 % molar de la aleación de Li-M.

55 El límite superior y/o el límite inferior del metal M se pueden controlar dentro de un rango apropiado considerando las características electroquímicas de la batería a la que finalmente se aplica el electrodo negativo. Si el electrodo negativo contiene, preferentemente consiste en, la aleación Li-M en los intervalos descritos anteriormente, se pueden mejorar las características de vida útil y la eficiencia culómbica de una batería secundaria de litio. Si se incluye una cantidad excesivamente grande de metal del grupo del lantano M en la aleación, la eficiencia culómbica se vuelve inestable y el valor de eficiencia promedio puede reducirse en comparación con el electrodo negativo de metal de litio al que no se aplica la aleación.

65

En la presente descripción, en la aleación de Li-M, el metal del grupo del lantano M se incluye por encima del 0 % en peso con respecto al 100 % en peso, es decir, la cantidad total, de aleación de Li-M. Además, en la aleación Li-M, el metal del grupo del lantano M se incluye en el intervalo de 1 % en peso o más basado en 100 % en peso de la aleación total. Mientras tanto, el metal del grupo del lantano se incluye en el rango de menos del 15 % en peso. Mientras tanto, en términos de mejorar las características de vida útil y la eficiencia culómbica, el metal del grupo del lantano M puede incluirse en una cantidad de 3 % en peso o más, 5 % en peso o más, o 7 % en peso o más de la aleación. Por otro lado, si se incluye una cantidad excesivamente grande de metal del grupo del lantano M en la aleación, la eficiencia culómbica se vuelve inestable y el valor de eficiencia promedio puede reducirse en comparación con el electrodo negativo de metal de litio al que no se aplica la aleación. Por lo tanto, el contenido del metal del grupo del lantano M se puede controlar en el intervalo de 13 % en peso o menos, 12 % en peso o menos, 11 % en peso o menos, 10 % en peso o menos, 7 % en peso o menos, 5 % en peso o menos, o 3 % en peso o menos. El % en peso (% en peso) puede ser con respecto al 100 % en peso, es decir, la cantidad total, de la aleación de Li-M. El límite superior y/o el límite inferior del metal M se pueden controlar dentro de un rango apropiado considerando las características electroquímicas de la batería a la que finalmente se aplica el electrodo negativo.

En una realización de la presente descripción, en la aleación Li-M, el litio (Li) puede incluirse en el intervalo de 85 % en peso o más y menos de 100 % en peso o 90 % en peso o más y menos de 100 % en peso con base en 100 % en peso de la aleación total. En una realización de la presente descripción, el litio (Li) se puede incluir en una cantidad de 85 % en peso o más, 90 % en peso o más, 93 % en peso o más, 95 % en peso o más o 97 % en peso o más de la aleación.

En algunas realizaciones de la presente descripción, la proporción en peso del % en peso de Li y del % en peso de M con base en el % en peso total de la aleación de Li-M puede estar en el intervalo entre 99:1 y 85:15 o entre 99:1 y 90:10 entre 97:3 y 90:10 o 95:5 y 90:10 o 93:7 o 90:10. Por ejemplo, la proporción puede ser de 99:1 a 95:5 o de 93:7 a 97:3. El % en peso de M (metal) se puede determinar con respecto al 100 % en peso, es decir, la cantidad total, de la aleación de Li-M y/o con respecto al peso total del Li (litio) y M (metal).

Además, en una realización de la presente descripción, el electrodo negativo puede incluir 95 % en peso o más, 95 % en peso a 100 % en peso, 98 % en peso a 99,9 % en peso, 98 % en peso a 99 % en peso de la aleación de Li-M como un material activo de electrodo negativo y, por ejemplo, en el electrodo negativo, el material activo de electrodo negativo puede estar hecho de aleación de Li-M. En una realización de la presente descripción, el material activo del electrodo negativo puede consistir en la aleación de Li-M.

Mientras tanto, el electrodo negativo de acuerdo con la presente descripción se puede aplicar a una batería mediante la fabricación de la aleación de Li-M en forma de una lámina. Es decir, en la presente descripción, la lámina de aleación de Li-M se puede usar como la capa de material activo del electrodo negativo. En una realización de la presente descripción, el espesor de la capa de material activo del electrodo negativo puede ser de 0,1 μm o más y 200 μm o menos en términos de lograr una alta densidad de energía al proporcionar un suministro de litio suficiente para accionar una batería. Por ejemplo, la lámina de aleación de Li-M puede tener un espesor de 180 μm o menos, 160 μm o menos, 150 μm o menos, 140 μm o menos, 130 μm o menos, 120 μm o menos, 110 μm o menos, o 100 μm o menos, u 80 μm o menos, o 70 μm o menos. Mientras tanto, el espesor de la capa de material activo del electrodo negativo puede ser de 0,1 μm o más, 0,5 μm o más, 2 μm o más, 5 μm o más, 10 μm o más, 20 μm o más, 30 μm o más, 40 μm o más, 50 μm o más, 70 μm o más, 75 μm o más, o 90 μm o más. La lámina de aleación de Li-M puede tener un espesor de 180 μm a 0,1 μm . En una realización específica, la lámina de aleación de Li-M puede tener un espesor de 40 μm a 80 μm , 50 μm a 70 μm , más. En una realización de la presente descripción, el electrodo negativo puede estar formado por la lámina de Li-M sola sin un colector de corriente, o puede formarse uniendo un colector de corriente y una lámina de aleación de Li-M. Por lo tanto, el electrodo negativo puede consistir en Li-M y opcionalmente un colector de corriente.

El espesor del electrodo negativo se puede medir usando un dispositivo de medición de espesor por cualquier medio conocido para medir el espesor del componente de una batería. Por ejemplo, se puede medir utilizando instrumentos de medición de espesor de tipo contacto, como el micrómetro de mano de Mitutoyo o un Stylus Profiler (por ejemplo, Bruker's Dektak 150 Surface Profiler). También se pueden usar calibradores giratorios (por ejemplo, el RC-1W-200 de Maysun) para la medición. Por ejemplo, cuando se utiliza el Stylus Profiler, el sujeto a medir se fija en la plataforma de muestra para garantizar que la dirección del movimiento de la punta y la superficie del objetivo se alineen perpendicularmente. Posteriormente, moviendo el estilete, se puede medir el espesor. En una realización, la fuerza del lápiz óptico se establece en 5 mg, y la velocidad de medición se puede ajustar a 0,05 mm/s. Alternativamente, en el contexto de la presente invención, el espesor se puede medir usando un micrómetro de barrido láser de acuerdo con ASTM D374.

En una realización de la presente descripción, la aleación de Li-M puede ser monolítica. El monolítico significa que no hay gradiente de concentración de metal M en la aleación de Li-M de acuerdo con la presente descripción. Además, la aleación de Li-M de acuerdo con la presente descripción puede ser sustancialmente homogénea en toda la aleación. La aleación de Li-M de acuerdo con la presente descripción puede ser homogénea en toda la

aleación. La aleación de Li-M de acuerdo con la presente descripción es un material a granel sustancialmente homogéneo, en donde todo el material a granel es homogéneo en una fase continua. Es decir, todo el metal M se funde y todo el grueso se encuentra en un estado sustancial o completamente homogéneo en una fase continua con litio.

5 En una realización de la presente descripción, el colector de corriente de electrodo negativo puede usar cualquier tipo de colector de corriente de electrodo negativo comúnmente usado en la técnica, por ejemplo, cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, cobre o acero inoxidable tratado con carbono, níquel, titanio o plata en la superficie y una aleación de aluminio-cadmio. El colector de corriente del electrodo negativo puede tener típicamente un espesor de 3 a 500 μm , y de la misma manera que el colector de corriente del electrodo positivo puede tener superficies microtexturizadas para mejorar la adhesión del material activo del electrodo negativo. El colector de corriente de electrodo negativo se puede utilizar en diversas formas, por ejemplo, una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, una espuma y un material no tejido. Por ejemplo, cuando se utiliza un colector de corriente de tipo lámina metálica, el colector de corriente puede tener un espesor de 1 μm a 20 μm .

Mientras tanto, el método para formar la lámina de Li-M no está particularmente limitado, y se puede usar un método para formar una capa o película comúnmente utilizada en la técnica. Por ejemplo, se puede usar un método tal como un método de compresión, un método de recubrimiento.

20 La lámina de Li-M se puede obtener mediante un método que comprende los pasos: a) fundir litio metálico para obtener una masa fundida de litio (primera masa fundida); b) añadir un metal M a la masa fundida de litio obtenida en el paso a) para obtener una masa fundida de litio-metal M (segunda masa fundida); c) mantener la masa fundida de litio-metal M obtenida en el paso b) a una temperatura de al menos 200 $^{\circ}\text{C}$; y d) enfriar la masa fundida de litio-metal M obtenida en el paso c) para obtener un lingote de masa fundida de litio-metal M; y e) fabricar una lámina de aleación de litio-metal M a partir del lingote de aleación de litio-metal M fundido. En el paso c), el litio y el metal M pueden estar aleados.

30 El método de fabricación puede comprender colocar una pieza sólida de litio, tal como un lingote de litio, junto con una pieza sólida, tal como un gránulo de metal M, en un medio de calentamiento apropiado, tal como un recipiente, etc. Los medios de calentamiento pueden comprender además medios de agitación que permiten agitar una masa fundida de los tres metales y medios para proporcionar una atmósfera de gas inerte en los medios de calentamiento. El paso a) de proporcionar litio metálico junto con el metal M puede no comprender un paso de pulverización catódica, tal como pulverización catódica de CC. Más bien, la fusión en el paso b) puede incluir agitar la masa fundida. De esta manera, se proporciona una forma más rentable de proporcionar una lámina de aleación M de litio-metal con una distribución M de metal homogénea incluso mejorada en la lámina.

35 La fusión puede comprender calentar el litio metálico junto con un metal M a una temperatura de 200 $^{\circ}\text{C}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$.

40 El enfriamiento en el paso d) puede ser enfriamiento a temperatura ambiente.

En una realización de la presente descripción, el método mediante el cual se logra la lámina M de litio-metal puede comprender la siguiente etapa de fabricación de una lámina M de litio-metal a partir del lingote de aleación M de litio-metal, en donde la fabricación comprende el prensado con rodillo del lingote de aleación M de litio-metal. El prensado con rodillo puede incluir que el calor y la presión se apliquen simultáneamente, y se puede realizar usando una prensa de rodillo caliente o similar.

Mientras tanto, en una realización de la presente descripción, el método comprende además el paso f) de depositar/unir la lámina M de litio-metal obtenida como se indicó anteriormente en un colector de corriente.

50 **Batería secundaria**

El segundo aspecto de la presente descripción se refiere a una batería secundaria de iones de litio que incluye el electrodo negativo.

55 **Electrodo positivo (batería de litio-azufre)**

La batería secundaria de iones de litio puede ser una batería de litio-azufre.

60 El electrodo positivo de acuerdo con la presente descripción comprende un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo positivo en al menos una superficie del colector de corriente.

65 El colector de corriente puede ser cualquier material que tenga conductividad eléctrica y se utilice como componente de captación de corriente en el campo técnico correspondiente. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede incluir acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado o aluminio o acero inoxidable tratado con carbono, níquel, titanio o plata en la superficie. El colector de corriente de electrodo positivo

puede tener típicamente un espesor de 3 μm a 500 μm , y puede tener superficies microtexturizadas para mejorar la adhesión de un material activo de electrodo positivo. El colector de corriente de electrodo positivo puede venir en varias formas, por ejemplo, una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, una espuma y un no tejido.

5 En una realización de la presente descripción, la capa de material activo de electrodo positivo incluye un material activo de electrodo positivo, un material conductor y un material aglutinante. La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir del 80 al 97 % en peso del material activo de electrodo positivo, del 2 al 10 % en peso del material conductor y del 2 al 10 % en peso del aglutinante en función del peso total del material activo de electrodo positivo, el material conductor y el material aglutinante.

10 En la presente descripción, el material activo del electrodo positivo puede comprender el compuesto de azufre-carbono. Preferentemente, el material activo de electrodo positivo puede comprender el compuesto de azufre-carbono en una cantidad de 80 % en peso o más y preferentemente 90 % en peso o más basado en 100 % en peso del material activo de electrodo positivo. Más preferentemente, el material activo del electrodo positivo puede comprender el compuesto de azufre-carbono solo. Además, es preferible que el contenido de azufre sea del 70 % en peso o más con respecto al 100 % en peso del compuesto de azufre-carbono.

15 En una realización de la presente descripción, el compuesto de azufre-carbono se puede componer simplemente mezclando el azufre y el material de carbono, o puede tener una forma de recubrimiento de una estructura de núcleo-cubierta o una forma soportada. En la forma de recubrimiento de la estructura de núcleo-cubierta, uno de los materiales de azufre y carbono está recubierto con otro material y, por ejemplo, la superficie del material de carbono puede estar envuelta con azufre o viceversa. El material de carbono tiene una estructura porosa con poros en el interior y en la superficie del cuerpo, y puede tener una forma en la que el azufre se llena en los poros internos.

20 Se puede usar cualquier forma del compuesto de azufre-carbono siempre que satisfaga la relación de contenido del compuesto a base de azufre y el material de carbono descrito a continuación, y no se limita a la presente descripción. Mientras tanto, en la presente descripción, es preferible que el contenido de azufre sea 70 % en peso o más con respecto al peso total del material activo de electrodo positivo.

25 Dado que el azufre por sí solo no es conductor de la electricidad, se utiliza en combinación con un material de carbono.

30 En una realización de la presente descripción, el material a base de azufre puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en azufre inorgánico (S_8), Li_2S_n ($n \geq 1$), un compuesto de disulfuro tal como 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, ácido 1,3,5-tritricianúico, un compuesto de organosulfuro y un polímero de carbono-azufre ($(C_2S_x)_n$, $x = 2,5$ a 50, $n \geq 2$). Preferentemente, el material a base de azufre puede incluir azufre inorgánico (S_8).

35 El material de carbono tiene una estructura porosa que comprende una pluralidad de poros irregulares en la superficie y en el interior del mismo. El material de carbono actúa como huésped para proporcionar el esqueleto para la inmovilización uniforme y estable del azufre y mejora la conductividad eléctrica del azufre para mejorar la reacción electroquímica. En particular, en el compuesto de azufre-carbono, cuando el material de carbono que actúa como huésped de azufre tiene una gran área de superficie específica BET y un diámetro de partícula óptimo D_{50} , puede ser posible aumentar la carga de azufre del material de carbono, reducir la capacidad irreversible y aumentar la densidad de energía, aumentando así la disponibilidad de azufre durante la reacción electroquímica.

40 En una realización de la presente descripción, el área superficial específica BET del material de carbono puede ser de al menos 100 m^2/g y puede ser como máximo 3000 m^2/g . Junto con o independientemente de esto, el material de carbono puede tener un diámetro de partícula primario (D_{50}) de 1 μm a 50 μm .

45 Cuando el área de superficie específica BET y el tamaño de partícula (D_{50}) del material de carbono satisfacen los rangos anteriores, es posible dispersar uniformemente el azufre en las superficies interna y externa del material de carbono, al tiempo que se reduce la capacidad irreversible, lo que aumenta la reactividad electroquímica del azufre. Además, el uso de materiales de carbono mejora la reactividad electroquímica, la estabilidad y la conductividad eléctrica del compuesto de azufre-carbono, lo que no solo mejora las características de capacidad y vida útil de la batería de litio-azufre, sino que también muestra el rendimiento óptimo de carga/descarga incluso si se produce una pérdida o cambio de volumen de azufre durante la carga y descarga.

50 Cuando el diámetro de la partícula primaria (D_{50}) excede los 50 μm , es difícil usar eficientemente el azufre ubicado en el centro del carbono porque es difícil mover el ion de litio hacia la partícula debido a las restricciones en el movimiento del material. Si el diámetro de partícula primaria (D_{50}) es inferior a 1 μm , es difícil aumentar el contenido de sólidos porque se requiere una gran cantidad de disolvente en el proceso de fabricación de la suspensión de electrodos, y existe el problema de que la producción se reduce porque no se aseguran suficientes poros entre las partículas.

60 En el compuesto de azufre-carbono de la presente descripción, el material de carbono utilizado como hospedador de azufre puede fabricarse típicamente carbonatando varios precursores de carbono.

Mientras tanto, en una realización ejemplar de la presente descripción, el diámetro del material de carbono puede estar en un rango entre 0.5 nm y 200 nm en función del diámetro más largo. El material de carbono puede ser esférico, en forma de varilla, en forma de aguja, en forma de placa, en forma de tubo o en forma de masa, y puede tener cualquier forma comúnmente utilizada en baterías secundarias de litio-azufre sin limitación.

El material de carbono puede incluir cualquier tipo de material a base de carbono que tenga propiedades porosas y conductoras comúnmente utilizadas en el campo técnico correspondiente. El material de carbono puede incluir, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito; grafeno; negro de carbono tal como negro de denka, negro de acetileno, negro de ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico; nanotubos de carbono (CNT) tales como nanotubos de carbono de pared única (SWCNT), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT); fibras de carbono tales como nanofibras de grafito (GNF), nanofibras de carbono (CNF), fibras de carbono activado (ACF); grafito tal como grafito natural, grafito artificial, grafito expandible; nanocinta de carbono; nanobanda de carbono, nanobarra de carbono y carbón activado.

En el compuesto de azufre-carbono de acuerdo con la presente descripción, el azufre puede disponerse en al menos uno del interior de los poros del material de carbono y la superficie externa del material de carbono, y en este caso, el material a base de azufre puede estar presente en menos del 100 %, preferentemente del 1 al 95 %, y más preferentemente del 60 al 90 % de toda la superficie interna y externa del material de carbono. Cuando el azufre está presente en la superficie del material de carbono dentro del intervalo descrito anteriormente, el efecto máximo se puede lograr en términos de área de transporte de electrones y humectabilidad del electrolito. Específicamente, dentro del intervalo descrito anteriormente, el azufre puede impregnarse uniformemente en un espesor pequeño sobre la superficie del material de carbono, aumentando así el área de contacto de transporte de electrones durante la carga y descarga. Cuando el azufre está presente en más del 100 % del área de toda la superficie del material de carbono, el material de carbono está completamente cubierto con el azufre, por lo que la humectabilidad del electrolito se reduce y el contacto entre el material de carbono y el material conductor incluido en el electrodo disminuye, y como consecuencia, no acepta electrones y participa en la reacción.

Además, en una realización ilustrativa de la presente descripción, el compuesto de azufre-carbono se puede obtener mediante el siguiente método de fabricación.

El método para fabricar un compuesto de azufre-carbono de acuerdo con la presente descripción puede incluir, de modo no limitativo, cualquier método comúnmente conocido en el campo técnico correspondiente. El método puede comprender (S1) mezclar el material de carbono con el azufre y (S2) formar un compuesto.

El paso (S1) de mezcla se realiza para aumentar la miscibilidad entre el azufre y el material de carbono, y se puede realizar utilizando un dispositivo de agitación comúnmente utilizado en el campo técnico correspondiente. En este caso, el tiempo y la velocidad de mezcla pueden controlarse selectivamente dependiendo de las cantidades de materias primas y las condiciones.

El paso (S2) de formación de un compuesto se puede realizar mediante cualquier método comúnmente utilizado en el campo técnico correspondiente, sin limitación. Por ejemplo, el método comúnmente utilizado en el campo técnico correspondiente puede incluir un método de formación de material compuesto seco y un método de formación de material compuesto húmedo tal como recubrimiento por pulverización. Por ejemplo, una mezcla obtenida mezclando el azufre con el material de carbono puede tratarse térmicamente de modo que el azufre fundido pueda recubrirse uniformemente en el material de carbono y en la superficie externa del material de carbono. Mientras tanto, en una realización de la presente descripción, se puede realizar un proceso de pulverización de la mezcla del azufre y el material de carbono mediante un método tal como molienda con bolas antes del tratamiento térmico. En una realización de la presente descripción, el tratamiento térmico se puede realizar a una condición de temperatura de 120 °C a 160 °C durante alrededor de 20 minutos a 24 horas, y se puede aplicar un dispositivo de calentamiento tal como un horno.

El compuesto de azufre-carbono fabricado por el método de fabricación descrito anteriormente puede lograr una gran área de superficie específica, una alta cantidad de carga del azufre y una mejor disponibilidad de azufre, mejorando así la reactividad electroquímica del azufre y mejorando el acceso y el contacto de la solución de electrolito, mejorando así la capacidad y las características de vida útil de la batería de litio-azufre.

Otros materiales de electrodo positivo

En una realización ilustrativa de la presente descripción, el material activo de electrodo positivo puede comprender el compuesto de azufre-carbono solo. Además del compuesto de azufre-carbono, el material activo de electrodo positivo puede comprender además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en metales de transición, elementos del grupo IIIA, elementos del grupo IVA, compuestos de azufre de estos elementos y aleaciones de estos elementos con azufre.

En una realización ilustrativa específica de la presente descripción, la capa de material activo de electrodo positivo

puede comprender un óxido compuesto de metal de transición de litio representado por la siguiente [Fórmula química 1].

[Fórmula química 1]

5



En la Fórmula química, 1M^1 puede ser Mn, Al o una combinación de estos, y preferentemente Mn, o Mn y Al.

10 M^2 puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Zr, W, Y, Ba, Ca, Ti, Mg, Ta y Nb, preferentemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Zr, Y, Mg y Ti, y más preferentemente Zr, Y o una combinación de los mismos. M^2 no es un componente esencial, pero cuando M^2 se incluye en una cantidad óptima, es posible promover el crecimiento de partículas durante la sinterización o mejorar la estabilidad de la estructura cristalina.

15

Material conductor

El material conductor se utiliza para impartir la propiedad conductora al electrodo negativo, y puede incluir cualquier tipo de material conductor que tenga conductividad eléctrica sin causar ningún cambio químico en la batería. Los ejemplos específicos pueden incluir al menos uno de grafito tal como grafito natural o grafito artificial; materiales a base de carbono tales como negro de carbón, negro de acetileno, negro de ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de humo, negro térmico, fibras de carbono, nanotubos de carbono; polvo metálico o fibras metálicas tales como cobre, níquel, aluminio, plata; filamentos conductores tales como óxido de zinc, titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; o polímeros conductores tales como derivados de polifenileno.

20 El material conductor puede incluirse típicamente en una cantidad de 1 a 30 % en peso, preferentemente de 1 a 20 % en peso, y más preferentemente de 1 a 10 % en peso con base en el peso total de la capa de material activo del electrodo negativo.

25

Material aglutinante

30

El material aglutinante sirve para mejorar la adhesión entre las partículas de material activo del electrodo positivo y la adhesión entre el material activo del electrodo positivo y el colector de corriente del electrodo positivo. Los ejemplos específicos del material aglutinante incluyen fluoruro de polivinilideno (PVDF), copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), alcohol polivinílico, poliacrilonitrilo, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, caucho de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno butadieno (SBR), caucho fluorado y varios copolímeros de estos, etc., y entre ellos, se puede usar un tipo solo o una mezcla de dos o más tipos.

35

40 En una realización ilustrativa de la presente descripción, el contenido del aglutinante puede ser de 1-10 % en peso con base en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Si el contenido del aglutinante está por debajo del rango anterior, el material activo del electrodo positivo y el material conductor pueden separarse debido a que las propiedades físicas del electrodo positivo empeoran (empeoran). Y, si excede el rango anterior, la capacidad de la batería puede disminuir a medida que disminuye la relación relativa del material activo del electrodo positivo y el material conductor en el electrodo positivo. Por lo tanto, se desea que se determine un contenido apropiado dentro del rango anterior.

45

Montaje del electrodo

50 Otro aspecto de la presente descripción se refiere a un montaje de electrodo que incluye el electrodo negativo. El electrodo negativo puede ser de acuerdo con la descripción anterior. El electrodo positivo puede incluir el compuesto de azufre-carbono mencionado anteriormente como material activo del electrodo positivo. El conjunto de electrodos comprende el electrodo negativo, el electrodo positivo y el separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo. Por ejemplo, el electrodo negativo y el electrodo positivo pueden apilarse con el separador interpuesto entre ellos para formar una estructura de tipo pila o de tipo pila/plegado, o pueden enrollarse para formar una estructura de tipo rollo de gelatina. Cuando se forma la estructura de rodillo de gelatina, se puede disponer un separador adicional en el lado exterior para evitar el contacto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo.

55

Separador

El separador está dispuesto en el conjunto de electrodos para interponerse entre el electrodo negativo y el electrodo positivo. El separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo entre sí y proporciona un camino para mover los iones de litio. Cualquier material normalmente utilizado como separador en una batería secundaria de litio se puede utilizar sin limitaciones particulares. Específicamente, como separador, se puede usar una película polimérica porosa, por ejemplo, una película porosa hecha de polímeros de poliolefina tales como

65

homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno y copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada de dos o más capas de los mismos. Además, se pueden usar telas no tejidas porosas convencionales, por ejemplo, telas no tejidas hechas de fibras de vidrio de alto punto de fusión, fibras de tereftalato de polietileno y similares. Además, se puede usar un separador recubierto con una capa de recubrimiento que contiene un componente cerámico o un material polimérico para asegurar la resistencia al calor o la resistencia mecánica.

Batería

Otro aspecto de la presente descripción se refiere a un dispositivo electroquímico que comprende el montaje de electrodo. El dispositivo electroquímico comprende una caja de batería que acomoda el montaje de electrodo y el electrolito juntos, y la caja de batería puede ser una apropiada seleccionada de cualquier tipo de caja de batería comúnmente utilizada en la técnica, por ejemplo, un tipo de bolsa y un tipo de lata de metal, de modo no limitativo. La forma de la batería no está particularmente limitada, y la batería puede tener varias formas, como formas cilíndricas, apiladas y de moneda.

Electrolito

En la presente descripción, el electrolito puede incluir un disolvente orgánico y una sal de litio.

El electrolito puede ser una solución de electrolito que comprende un disolvente no acuoso como medio para el movimiento de iones involucrados en la reacción electroquímica de la batería secundaria de litio y una sal de litio como electrolito.

En la presente descripción, el electrolito puede ser una solución de electrolito que comprende una mezcla de éter acíclico y éter cíclico.

En la presente descripción, el electrolito puede ser una solución de electrolito que comprende una proporción de volumen del éter acíclico y el éter cíclico puede ser de 5:95 a 95:5 (v/v).

En la presente descripción, una proporción de volumen (v/v) del éter no cíclico y el éter cíclico puede ser de 5:95 a 95:5 (v/v), específicamente de 80:20 a 20:80, y más específicamente de 70:30 a 30:70, 60:40 a 40:60 o 50:50. En la presente descripción, la proporción de volumen corresponde a una proporción de "% en volumen del éter acíclico": "% en volumen del éter cíclico" en mezcla de éter acíclico y éter cíclico.

En una realización específica de la presente descripción, una proporción de volumen (v/v) del éter no cíclico y el éter cíclico puede ser 50:50 (v/v).

En una realización específica de la presente descripción, una proporción de volumen (v/v) de 1,3-dioxolano y éter dimetilico puede ser de 5:95 a 95:5 (v/v).

Disolvente orgánico

El disolvente orgánico, que es una solución electrolítica, actúa como medio para el movimiento de los iones implicados en la reacción electroquímica de la batería.

Como disolvente orgánico, se pueden usar, de modo no limitativo, los que se usan convencionalmente en una solución de electrolito para una batería secundaria de litio y, por ejemplo, se pueden usar éter, éster, amida, carbonato lineal, carbonato cíclico, etc., solos o en combinación de dos o más. Entre ellos, representativamente, 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, de modo no limitativo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, dibutil éter, diisobutil éter, etilmetil éter, metiletil éter, metilpropil éter, etilpropil éter, etiltercbutil éter, dimetoximetano, dimetoxietano, ditrimetoximetano, dietoxietano, dietoxipropano, etilmetil éter de etilenglicol, divinil éter de etilenglicol, dietilenglicoldivinil éter, dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, dietilenglicol metiletil éter, trietilenglicol dimetil éter, trietilenglicol dietil éter, trietilenglicol metiletil éter, trietilenglicol divinil éter, dipropilenglicol dimetil éter, butilenglicol éter, dietilenglicol etilmetil éter, dietilenglicol isopropilmetil éter, dietilenglicol butilmetil éter, dietilenglicol terc-butil éter, dietilenglicol terc-butil éter, tetraetilenglicol dimetil éter, tetraetilenglicol dietil éter, tetraetilenglicol metil éter, polietilenglicol dietilenglicol dietil éter y polietilenglicol metil éter.

Por ejemplo, el éter cíclico puede ser, pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metil furano, 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-

etoxitetrahydrofurano, 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-dimetoxibenceno, 1,3-dimetoxibenceno, 1,4-dimetoxibenceno, éter dimetilico de isosorbida, furano, 2-metil furano, 3-metil furano, 2-etil furano, 2-butil furano, 2,3-dimetilfurano, 2,4-dimetilfurano, 2,5-dimetilfurano, pirano, 2-metilpirano, 3-metilpirano, 4-metilpirano, benzoburano, 2-(2-nitrovinil)furano, tiofeno, 2-metiltiofeno, 2-etiltiofeno, 2-propiltiofeno, 2-butiltiofeno, 2,3-dimetiltiofeno, 2,4-dimetiltiofeno, y 2,5-dimetiltiofeno.

Los ejemplos del éster del disolvente orgánico pueden ser, de modo no limitativo, cualquiera 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, σ -valerolactona y ϵ -caprolactona, y una mezcla de dos o más de estos.

Los ejemplos específicos del compuesto de carbonato lineal pueden ser representativamente, de modo no taxativo, cualquiera 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 estos.

Además, los ejemplos específicos del compuesto de carbonato cíclico pueden ser cualquiera 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 dichos haluros comprenden, de modo no taxativo, carbonato de fluoroetileno (FEC) y similares.

Sal de litio

La sal de litio es un compuesto que puede proporcionar iones de litio en el electrolito. La sal de litio puede incluir LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3CO_2 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, LiCH_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiC_4BO_8 , LiCl , LiBr , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiI o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. En la presente descripción, la sal de litio incluye preferentemente Li-TFSI para aumentar la disponibilidad de azufre y lograr una alta capacidad y un alto voltaje de la batería. Más preferentemente, la sal de litio puede incluir $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Li-TFSI) en una cantidad de 80 % en peso o más, 90 % en peso o más o 100 %, basado en 100 % en peso de la sal de litio total.

La concentración de la sal de litio puede variar de 0,1 a 2,0 M, preferentemente de 0,5 a 1 M, y más preferentemente de 0,5 a 0,75 M. Cuando la concentración de la sal de litio está en el intervalo descrito anteriormente, el electrolito puede tener una conductividad y viscosidad óptimas, exhibir un rendimiento de electrolito sobresaliente y permitir el movimiento eficaz de los iones de litio. Cuando la concentración de la sal de litio está por debajo del intervalo descrito anteriormente, puede ser difícil lograr una conductividad iónica apropiada para el funcionamiento de la batería, y cuando la concentración de la sal de litio está por encima del intervalo descrito anteriormente, el aumento de la viscosidad del electrolito puede reducir la movilidad de los iones de litio o la reacción de descomposición de la sal de litio puede aumentar, lo que resulta en la degradación del rendimiento de la batería.

En una realización ejemplar específica de la presente descripción, en el electrolito que comprende el primer disolvente, el segundo disolvente y la sal de litio, una proporción molar de la sal de litio, el segundo disolvente y el primer disolvente puede ser de 1:0.5 a 3:4.1 a 15. Además, en una realización ilustrativa de la presente descripción, la proporción molar de la sal de litio, el segundo disolvente y el primer disolvente puede ser 1:2.4 a 13, 1:3.3 a 10 o 1:4.5 a 10. Es decir, en el electrolito incluido en la batería de litio-azufre de la presente descripción, el primer disolvente que comprende el compuesto de éter fluorado puede incluirse en una cantidad mayor que el segundo disolvente que comprende el compuesto a base de glicina.

Otros aditivos

Además de los componentes de electrolito descritos anteriormente, el electrolito puede comprender además un aditivo para mejorar las características de vida útil de la batería, suprimir la disminución del desvanecimiento de la capacidad de la batería y mejorar la capacidad de descarga de la batería. Por ejemplo, el aditivo puede incluir al menos uno de un compuesto de ácido nítrico, un compuesto a base de ácido nitroso, un compuesto a base de carbonato de haloalqueno tal como carbonato de difluoroetileno, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, un éter cíclico, etilendiamina, n-glicina, triamida de ácido hexametilfosfórico, derivados de nitrobenzoceno, azufre, un colorante de quinonaimina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N, N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol o tricloruro de aluminio. El aditivo se puede incluir en una cantidad de 0.1 a 10 % en peso, y preferentemente 0.1 a 5 % en peso, incluido en una cantidad de 0.5 % en peso a 4 % en peso, 0.7 % en peso a 3 % en peso, 0.9 % en peso a 2 % en peso, específicamente 0.95 % en peso a 1.5 % en peso con base en el peso total del electrolito.

En una realización específica de la presente descripción, el electrolito puede incluir un compuesto de ácido nítrico y/o un compuesto a base de ácido nitroso como aditivo. El compuesto de ácido nítrico/compuesto a base de ácido nitroso como se describió anteriormente tiene el efecto de formar una película estable en el electrodo de metal de

litio, que es un electrodo negativo, y mejorar la eficiencia de carga y descarga. Los compuestos a base de ácido nítrico o ácido nitroso pueden incluir ácido nítrico inorgánico o compuestos de ácido nitroso tales como nitrato de litio (LiNO_3), nitrato de potasio (KNO_3), nitrato de cesio (CsNO_3), nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), nitrato de amonio (NH_4NO_3), nitrito de litio (LiNO_2), nitrito de potasio (KNO_2), nitrito de cesio (CsNO_2) y nitrito de amonio (NH_4NO_2);

5 ácido nítrico orgánico o compuestos de ácido nitroso tales como nitrato de metilo, nitrato de dialquil imidazolío, nitrato de guanidina, nitrato de imidazolío, nitrato de piridinio, nitrito de etilo, nitrito de propilo, nitrito de butilo, nitrito de pentilo y nitrito de octilo; compuestos nitro orgánicos tales como nitrometano, nitropropano, nitrobutano, nitrobenzeno, dinitrobenzeno, nitropiridina, dinitropiridina, nitrotolueno y dinitrotolueno; y combinaciones de los mismos, pero no se limitan a los mismos. En una realización preferida de la presente descripción, el aditivo puede

10 incluir nitrato de litio.

En algunas realizaciones, la eficiencia culómbica promedio de la batería secundaria de litio puede ser 90 % o más, 95 % o más o 98 % o más. Además, la eficiencia culómbica es la proporción en % de la capacidad de descarga con respecto a la capacidad de carga. La eficiencia culómbica de una batería se puede medir con una carga de 0.2C/descarga de 0.3C a 25°C. La eficiencia culómbica promedio se puede calcular a partir del promedio de 100 ciclos a 200 ciclos, por ejemplo, 120 o 150 ciclos de la batería. Además, un ciclo puede ser de SOC (estado de carga) 100 a SOC 0. Por lo tanto, la eficiencia culómbica promedio se puede medir con carga de 0.2C/descarga de 0.3C de 100 ciclos a 200 ciclos, por ejemplo, 120 ciclos o 150 ciclos a 25°C. Mientras tanto, la medición de la carga/descarga y la eficiencia culómbica de la batería se realizó a través de un cargador/descargador de batería PNE (Wonik) y se puede medir con 0,1 ~ 0,5C de carga/0,1C ~ 0,5C de descarga y 1,8V ~ 2,5V (frente a Li/Li+) a 25°C. En una realización específica, se puede medir con carga de 0,1C a 0,5C/descarga de 0,1C a 0,5C y de 1,8V a 2,5V (frente a Li/Li+) a 25°C.

15

20

En una realización específica de la presente invención, la batería que se va a medir para determinar la eficiencia promedio de Coulomb se puede fabricar en una forma en la que un total de 7 electrodos positivos y 8 electrodos negativos se laminan con un separador interpuesto entre ellos.

25

Además, la presente descripción proporciona un módulo de batería que comprende la batería de litio-azufre como una batería unitaria. El módulo de batería puede usarse como fuente de energía para dispositivos de tamaño mediano a grande que requieren estabilidad a alta temperatura, características de ciclo largo, características de alta capacidad y similares.

30

Los ejemplos de dichos dispositivos de tamaño mediano a grande pueden comprender, entre otros, una herramienta eléctrica accionada y movida por un motor eléctrico; un automóvil eléctrico que incluye un vehículo eléctrico (EV), un vehículo eléctrico híbrido (HEV), un vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV) y similares; un vehículo eléctrico de dos ruedas que incluye una bicicleta eléctrica (E-bike) y un scooter eléctrico (E-scooter); un carrito de golf eléctrico; un sistema de almacenamiento de energía, etc.

35

En lo sucesivo, se describirán ejemplos preferidos de la presente descripción para una mejor comprensión, pero será evidente para los expertos en la técnica que los siguientes ejemplos son solo ilustrativos de la presente descripción y se pueden realizar diversos cambios y modificaciones dentro del alcance y la idea técnica de la presente descripción, y dichas variaciones y modificaciones están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

40

45 EJEMPLOS

Preparación de un electrodo negativo

El metal Li se puso en un horno de calentamiento y se fundió aplicando calor a una temperatura de 200 °C a 500 °C. Se agregaron gránulos de metal M y se fundieron en la proporción que se muestra en la Tabla 1 a continuación. A partir de entonces, el horno de calentamiento se agitó mientras se mantenía la temperatura de 200 °C a 500 °C. El producto resultante se enfrió para formar un lingote de aleación de Li-M. El lingote se extruyó y se laminó hasta un espesor de 60 μm .

50

55

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4
Contenido de metal M en la aleación (% molar)	0,263	0,550	0	0,025	0,882	1,354
Contenido de metal M en la aleación (% en	5	10	0	0.5	15	5

ES 3 027 608 T3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4
peso)						
Tipo de metal M	La	La	-	La	La	Al

Preparación de una batería

5 Los nanotubos de carbono y el azufre se mezclaron uniformemente (azufre: nanotubo de carbono = 75 % en peso: 25 % en peso), y poner en un horno a 155 °C durante 30 minutos para preparar un compuesto de azufre-carbono. El contenido de azufre en el 100 % en peso del compuesto de azufre-carbono fue del 75 % en peso. El 96 % en peso del compuesto de azufre-carbono preparado y el 4 % en peso de caucho de estireno butadieno/carboximetilcelulosa (relación en peso SBR/CMC 7:3) como aglutinante se mezclaron para preparar una suspensión para fabricar un electrodo positivo. La concentración de sólidos en la suspensión fue del 25 % en peso. 10 La suspensión se aplicó en ambos lados de un colector de corriente de aluminio con un espesor de 20 µm, se secó a 50 °C durante 12 horas y se prensó con una prensa de rodillos para preparar un electrodo positivo. La cantidad de carga del material activo del electrodo positivo fue de 4,00 mAh/cm², y la porosidad de la capa de material activo del electrodo positivo fue del 72 % en volumen.

15 Como electrolito, se utilizó una solución mixta en la que se disolvió una concentración 1 M de bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) y 1 % en peso de nitrato de litio (LiNO₃) en un disolvente orgánico que contenía 1,3-dioxolano y éter dimetilico (DOL:DME=1:1 (proporción en volumen)).

20 El electrodo positivo y el electrodo negativo preparados se colocaron uno frente al otro, y se interpuso entre ellos polietileno con un espesor de 16 µm y una porosidad del 68 % como un separador. El producto resultante se insertó en una bolsa, el electrolito fabricado se inyectó en ella y la bolsa se selló para preparar una batería de litio-azufre. En la batería, se apilaron y plegaron un total de 7 láminas de electrodos positivos y 8 láminas de electrodos negativos con el separador interpuesto entre ellos. La batería fabricada funcionó a 25° C con carga de 0,2C/descarga de 0,3C para confirmar las características y la eficiencia del ciclo.

25 Resultados de la evaluación

30 La FIG. 1 confirma las características del ciclo de las baterías fabricadas en los ejemplos y ejemplos comparativos. De acuerdo con la FIG. 1, se confirmó que las baterías de los Ejemplos 1 y 2 tenían excelentes características de ciclo en comparación con la batería del Ejemplo Comparativo 1. En particular, en el Ejemplo 2 en el que el contenido de lantano en el electrodo negativo fue del 10 % en peso, se exhibieron mejores características de ciclo en comparación con el Ejemplo 1. Mientras tanto, en el Ejemplo Comparativo 2, similar al Ejemplo Comparativo 1, no se confirmó la mejora en las características del ciclo. Además, en el Ejemplo Comparativo 4, similar al Ejemplo Comparativo 1, no se confirmó la mejora en las características del ciclo.

35 Las FIGS. 2 y 3, así como la Tabla 2, muestran la eficiencia culómbica de las baterías fabricadas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Con referencia a la FIGS. 2 y 3 (así como la Tabla 2), se confirmó que la eficiencia culómbica promedio de las baterías de los Ejemplos 1 y 2 aumentó en comparación con la batería del Ejemplo Comparativo 1. En particular, se confirmó que la batería del Ejemplo 2 (10 % en peso de La) implementa un valor de eficiencia promedio más alto que la batería del Ejemplo 1 (5 % en peso de La). Mientras tanto, como resultado de la verificación de la batería del Ejemplo Comparativo 3, se confirmó que, cuando se aplicó 15 % en peso o más de lantano, la eficiencia culómbica fue muy inestable y el valor de eficiencia promedio también se redujo en comparación con la batería del Ejemplo Comparativo 1.

45 La Tabla 2 (igual que la FIG. 3)

	Metal similar en electrodo negativo de litio y contenido	Eficiencia promedio de 150 ciclos (%)
Ejemplo 1	Lantano 5 % en peso	98,2
Ejemplo 2	Lantano 10 % en peso	98,4
Ejemplo comparativo 1	-	97,8
Ejemplo comparativo 2	Lantano 0,5 % en peso	97,8
Ejemplo comparativo 3	Lantano 15 % en peso	97,6
Ejemplo comparativo	Aluminio 5 % en peso	98,0

ES 3 027 608 T3

	Metal similar en electrodo negativo de litio y contenido	Eficiencia promedio de 150 ciclos (%)
4		

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que comprende una aleación de Li-M que contiene litio (Li) y metal del grupo del lantano (M),
- en donde la aleación de Li-M consiste en litio (Li) y metal del grupo del lantano (M), y en donde el contenido de metal del grupo del lantano es de 1 % en peso a menos de 15 % en peso, con respecto a 100 % en peso de la aleación de Li-M.
- 10 **2.** El electrodo negativo para una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el metal del grupo del lantano incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu).
- 15 **3.** El electrodo negativo para una batería secundaria de litio de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el metal del grupo del lantano incluye lantano (La).
- 4.** El electrodo negativo para una batería secundaria de litio de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el contenido de metal del grupo del lantano es de 1 % en peso a 10 % en peso, con respecto a 100 % en peso de la aleación de Li-M.
- 20 **5.** El electrodo negativo para una batería secundaria de litio de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el contenido de metal del grupo del lantano es 1 % molar o menos, preferentemente en el intervalo entre 0,01 % molar y 1 % molar, con respecto a 100 % molar de la aleación de Li-M.
- 25 **6.** El electrodo negativo para una batería secundaria de litio de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde en el electrodo negativo, la aleación de Li-M es 95 % en peso o más entre 100 % en peso de un material activo de electrodo negativo.
- 30 **7.** El electrodo negativo para una batería secundaria de litio de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el electrodo negativo incluye una aleación de Li-M en forma de una lámina metálica como una capa de material activo de electrodo negativo.
- 8.** El electrodo negativo para una batería secundaria de litio de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el electrodo negativo comprende además un colector de corriente.
- 35 **9.** Una batería secundaria de litio, que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, en donde el electrodo negativo es de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 40 **10.** La batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el electrolito es una solución de electrolito que comprende una mezcla de éter acíclico y éter cíclico; y donde preferentemente una proporción en volumen del éter acíclico y el éter cíclico es de 5:95 a 95:5 (v/v).
- 45 **11.** La batería secundaria de litio de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 9 a 10, en donde la batería secundaria de litio es una batería de litio-azufre en la que un material activo de electrodo positivo contiene azufre (S) o un compuesto de azufre (S).
- 12.** La batería secundaria de litio de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 9 a 11, en donde la batería secundaria de litio tiene una eficiencia culómbica promedio superior al 98 %.
- 50 **13.** Un método para preparar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, el método comprende los pasos de:
- 55 fundir litio metálico para obtener una primera fusión;
añadir un metal del grupo del lantano a la primera masa fundida obtenida en el paso de fusión para obtener una segunda masa fundida;
alear la segunda masa fundida manteniendo la segunda masa fundida a una temperatura de al menos 200 °C; y
- 60 enfriar la segunda masa fundida obtenida en el paso de aleación para obtener una aleación del grupo litio-lantano.
- 14.** El método para preparar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la aleación se obtiene en forma de lingote, y el método comprende además el paso de adelgazar el lingote en una estructura de placa con un espesor predeterminado.
- 65

DIBUJOS

FIG. 1

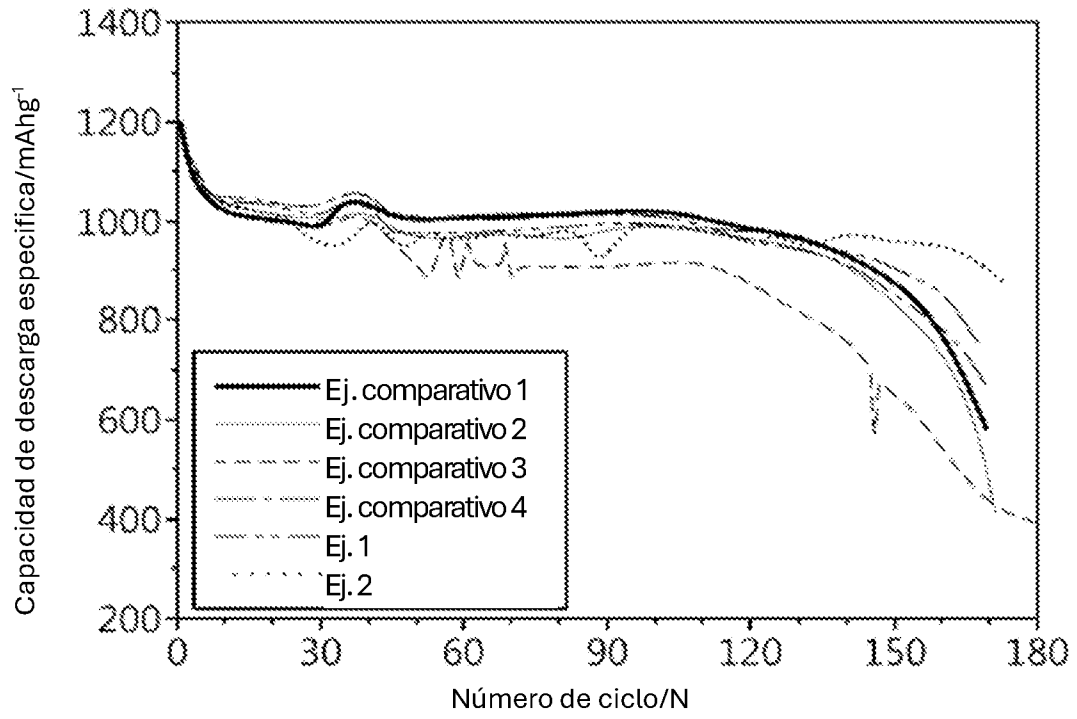


FIG. 2

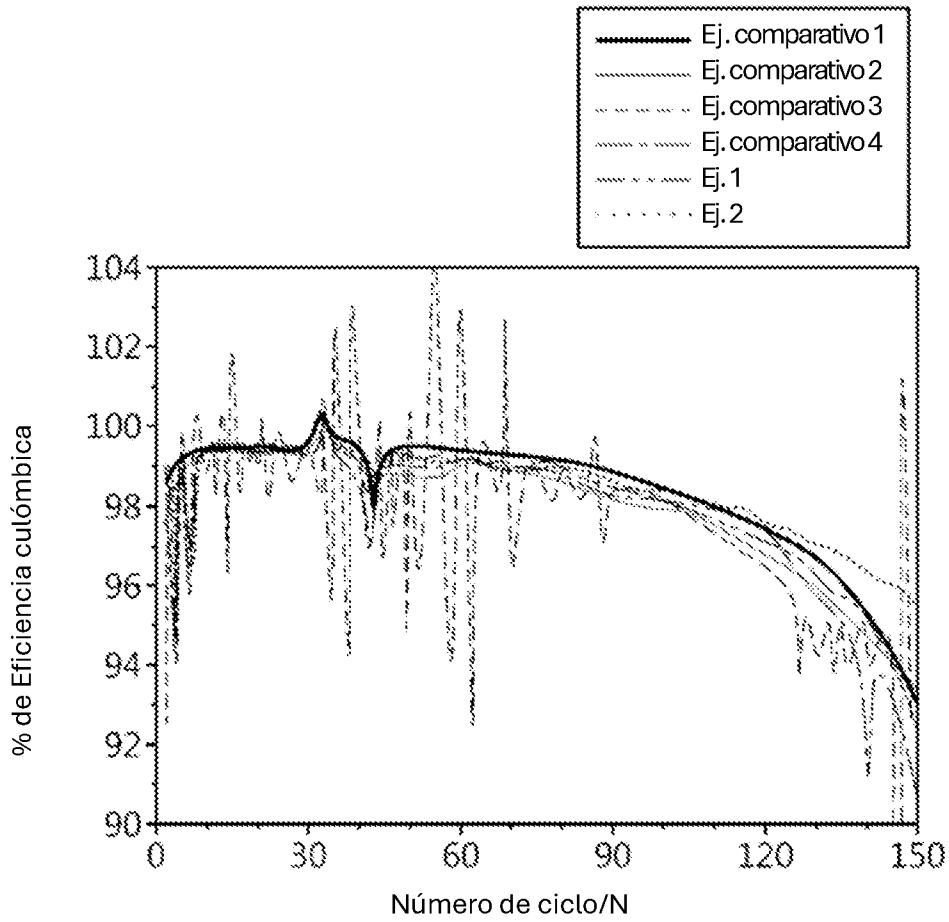


FIG.3

5

	Metal similar en el electrodo negativo de litio y contenido	Eficiencia media de 150 ciclos (%)
Ejemplo 1	Lantano 5 % en peso	98,2
Ejemplo 2	Lantano 10 % en peso	98,4
Ejemplo comparativo 1	-	97,8
Ejemplo comparativo 2	Lantano 0,5 % en peso	97,8
Ejemplo comparativo 3	Lantano 15 % en peso	97,6
Ejemplo comparativo 4	Aluminio 5 % en peso	98,0