

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 177**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62	(2006.01)	H01M 4/02	(2006.01)
H01M 10/42	(2006.01)		
H01M 4/13	(2010.01)		
H01M 4/36	(2006.01)		
H01M 4/38	(2006.01)		
H01M 10/052	(2010.01)		
H01M 4/58	(2010.01)		
H01M 10/04	(2006.01)		
H01M 4/04	(2006.01)		
H01M 4/52	(2010.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2020 PCT/KR2020/001638**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2020 WO20166870**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2020 E 20755823 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024 EP 3767722**

54 Título: **Electrodo positivo que comprende goethita para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

13.02.2019 KR 20190016498

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAN, SUENGHOOON y
LEE, DONGJUN**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 985 177 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 positivo que comprende goethita para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que contiene goethita como aditivo de electrodo positivo, y a una batería secundaria de litio con características de capacidad de descarga inicial y vida útil mejoradas que comprende el mismo.

10

La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad basada en la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0016498 presentada el 13 de febrero de 2019.

15 **Antecedentes de la técnica**

Las baterías secundarias se han convertido en componentes electrónicos importantes para dispositivos electrónicos portátiles desde los años noventa como un dispositivo de almacenamiento eléctrico capaz de cargarse y descargarse continuamente, a diferencia de la batería primaria que sólo puede descargarse una vez. En particular, desde que Sony comercializó una batería secundaria de iones de litio en Japón en 1992, ha liderado la era de la información como componente clave de dispositivos electrónicos portátiles tales como teléfonos inteligentes, cámaras digitales y ordenadores portátiles.

20

En los últimos años, la demanda de baterías secundarias de litio está creciendo rápidamente, desde fuentes eléctricas de limpiadoras y herramientas eléctricas, baterías de tamaño mediano para su uso en campos tales como bicicletas eléctricas y escúteres eléctricos, hasta baterías de gran capacidad para aplicaciones tales como vehículos eléctricos (EV), vehículos eléctricos híbridos (HEV), vehículos eléctricos híbridos enchufables (PHEV) y diversos robots y sistemas de almacenamiento de energía eléctrica (ESS) a gran escala, ampliando aún más el área de aplicación.

25

30

Sin embargo, la batería secundaria de litio, que tiene las mejores características entre las baterías secundarias conocidas hasta la fecha, tiene varios problemas a la hora de usarse activamente en vehículos de transporte tales como los vehículos eléctricos y los PHEV, y entre ellos, el mayor problema es el límite de capacidad.

35

La batería secundaria de litio consiste básicamente de materiales tales como electrodo positivo, electrolito y electrodo negativo. Entre ellos, puesto que la capacidad de la batería está determinada por los materiales de los electrodos positivo y negativo, la batería secundaria de iones de litio tiene una capacidad limitada debido a las limitaciones de material de los electrodos positivo y negativo. En particular, puesto que la batería secundaria usada en aplicaciones tales como vehículos eléctricos y PHEV debería ser capaz de durar el mayor tiempo posible después de cargarse una vez, la capacidad de descarga de la batería secundaria es muy importante. Una de las mayores limitaciones a la venta de vehículos eléctricos es que la distancia que puede recorrerse con una sola carga es mucho más corta que la de los vehículos equipados con motores de gasolina generales.

40

La limitación de la capacidad de una batería secundaria de litio de este tipo es difícil de resolver completamente debido a las limitaciones estructurales y materiales de la batería secundaria de litio a pesar de mucho esfuerzo. Por tanto, para resolver fundamentalmente el problema de la capacidad de la batería secundaria de litio, es necesario desarrollar un nuevo concepto de batería secundaria que vaya más allá del concepto de batería secundaria existente.

45

La batería de litio-azufre es un nuevo sistema de batería de alta capacidad y bajo coste que va más allá de los límites de capacidad determinados por la reacción de intercalación/desintercalación de los iones de litio a la estructura dispuesta en capas de óxido metálico y grafito, que es el principio básico de la batería secundaria de litio existente, lo que puede conducir a la sustitución de metales de transición y al ahorro de costes.

50

La batería de litio-azufre tiene una capacidad teórica de 1.675 mAh/g derivada de una reacción de conversión de iones de litio y azufre ($S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightarrow 8Li_2S$) en el electrodo positivo, y el electrodo negativo permite que el sistema de batería tenga una capacidad muy alta usando metal de litio (capacidad teórica: 3.860 mAh/g). Además, puesto que la tensión de descarga es de aproximadamente 2,2 V, la densidad de energía teórica es de 2.600 Wh/kg basada en la cantidad de material activo del electrodo positivo y del electrodo negativo. Estos valores son de 6 a 7 veces superiores a la densidad de energía teórica de 400 Wh/kg de una batería secundaria de litio disponible comercialmente (LiCoO₂/grafito) que usa óxidos metálicos dispuestos en capas y grafito.

55

60

Después de hallarse que la batería de litio-azufre es capaz de mejorar drásticamente el rendimiento de la batería a través de la formación de nanomateriales compuestos alrededor de 2010, la batería de litio-azufre está atrayendo la atención como una nueva batería secundaria de litio de alta capacidad, ecológica y de bajo coste y actualmente se está estudiando de manera intensiva en todo el mundo como sistema de batería de próxima generación.

65

Uno de los principales problemas de la batería de litio-azufre revelado hasta la fecha es que, puesto que el azufre tiene una conductividad eléctrica de aproximadamente $5,0 \times 10^{-14}$ S/cm y, por tanto, es casi no conductor, la reacción electroquímica en el electrodo no es fácil y, debido a la gran sobretensión, la capacidad de descarga y la tensión reales están muy por debajo del valor teórico. Los primeros investigadores intentaron mejorar el rendimiento mediante métodos tales como la molienda mecánica con bolas de azufre y carbono o el recubrimiento de la superficie con carbono, pero no obtuvieron ningún efecto sustancial.

Para resolver eficazmente el problema de limitar la reacción electroquímica mediante la conductividad eléctrica, es necesario reducir el tamaño de partícula a un tamaño de varias decenas de nanómetros o menos y realizar un tratamiento superficial con un material conductor, como en el ejemplo de LiFePO_4 (conductividad eléctrica: de 10^{-9} a 10^{-10} S/cm), que es uno de los otros materiales activos de electrodo positivo y, para este propósito, se ha informado de diversos métodos químicos (impregnación por fusión en nanoestructuras de carbono porosas de tamaño nanométrico o estructuras de óxido metálico) y físicos (molino de bolas de alta energía) y similares.

Otro problema importante asociado con la batería de litio-azufre es la disolución del polisulfuro de litio en el electrolito, que es el producto intermedio del azufre generado durante la descarga. A medida que se realiza la descarga, el azufre (S_8) reacciona continuamente con los iones de litio y, por tanto, las fases del mismo cambian continuamente a $\text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_8 \rightarrow (\text{Li}_2\text{S}_6) \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ o similares, y entre ellos, Li_2S_8 , Li_2S_4 (polisulfuro de litio) y similares, que son largas cadenas de azufre, se disuelven fácilmente en un electrolito general usado en una batería de iones de litio. Cuando se producen estas reacciones, no sólo la capacidad reversible del electrodo positivo se reduce en gran medida, sino que también el polisulfuro de litio disuelto se difunde en el electrodo negativo y provoca diversas reacciones secundarias.

El polisulfuro de litio provoca una reacción de lanzadera, especialmente durante el proceso de carga, y como resultado, la capacidad de carga aumenta continuamente y se deteriora rápidamente la eficiencia de carga/descarga. Recientemente, para resolver un problema de este tipo, se han propuesto diversos métodos, que pueden dividirse ampliamente en un método para mejorar el electrolito, un método para mejorar la superficie de un electrodo negativo, un método para mejorar las propiedades de un electrodo positivo y similares.

El método para mejorar el electrolito es un método para suprimir la reacción de lanzadera tanto como sea posible mediante el uso de nuevos electrolitos, tales como electrolitos líquidos, electrolitos poliméricos y líquidos iónicos funcionales, que tienen una nueva composición y, por tanto, inhiben la disolución del polisulfuro en el electrolito o controlan la tasa de dispersión en el electrodo negativo mediante el ajuste de la viscosidad y similares.

Se han llevado a cabo activamente estudios sobre el control de la reacción de lanzadera mejorando las características de la SEI formada en la superficie del electrodo negativo. Normalmente, existe un método para añadir un aditivo de electrolito tal como LiNO_3 para formar una película de óxido de Li_xNO_y o Li_xSO_y sobre la superficie de un electrodo negativo de litio, y un método para formar una capa de SEI funcional gruesa sobre la superficie del metal de litio, o similar.

Finalmente, como método para mejorar las propiedades del electrodo positivo, existe un método de formar una capa de recubrimiento sobre la superficie de las partículas del electrodo positivo para evitar la disolución del polisulfuro, o añadir un material poroso capaz de capturar el polisulfuro disuelto, etc. Normalmente, se propuso un método de recubrimiento de la superficie de una estructura de electrodo positivo que contiene una partícula de azufre con un polímero conductor, un método de recubrimiento de la superficie de una estructura de electrodo positivo con un óxido metálico sobre el cual se transfieren iones de litio, un método de adición de un óxido metálico poroso que tiene una gran área superficial específica y un gran tamaño de poro a un electrodo positivo, que es capaz de absorber una gran cantidad de polisulfuro de litio, un método de unión de un grupo funcional capaz de adsorber polisulfuro de litio sobre la superficie de una estructura de carbono, un método para envolver partículas de azufre usando grafeno u óxido de grafeno, o similares.

Aunque se están realizando tales esfuerzos, estos métodos no sólo son algo complicados, sino que también tienen el problema de que la cantidad de azufre que puede añadirse, que es un material activo, es limitada. Por tanto, es necesario desarrollar nuevas tecnologías para resolver estos problemas en combinación y mejorar el rendimiento de las baterías de litio-azufre.

El uso de nanovarillas de goethita como aditivo para materiales activos se conoce, por ejemplo, de los documentos de patente D3 y D4.

Documentos de la técnica anterior

Bibliografía de patentes

(Documento de patente 1) Patente coreana n.º 10-0482278 (31 de marzo de 2005), "METAL OXIDE NANO POWDER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME"

(Documento de patente 2) Publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2017-0001374 (4 de enero de 2017), "LITHIUM SULFUR BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME"

5 (Documento de patente 3) Documento KR 2014 0097797 A

(Documento de patente 4) Documento CN 106 328 929 A

10 **Divulgación**

Problema técnico

15 Por tanto, para resolver el problema de la lixiviación del polisulfuro de litio que se produce en el lado del electrodo positivo de la batería secundaria de litio y para inhibir la reacción secundaria con la disolución de electrolito, los inventores de la presente invención han introducido goethita que tiene forma de erizo en el electrodo positivo de la batería secundaria de litio y, como resultado, se ha confirmado que el rendimiento de batería de la batería secundaria de litio puede mejorarse resolviendo el problema anterior, completando de ese modo la presente invención.

20 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que puede resolver el problema provocado por el polisulfuro de litio.

25 Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar una batería secundaria de litio que tiene características de capacidad de descarga inicial y vida útil mejoradas de la batería que comprende el electrodo positivo descrito anteriormente.

Solución técnica

30 Para lograr los objetos anteriores, la presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende un material activo, un material eléctricamente conductor y un aglutinante, en el que el electrodo positivo comprende goethita que es una partícula secundaria formada por agregación de partículas primarias que tienen forma de varilla.

35 El contenido de la goethita es de 1 a 15 partes en peso en relación con 100 partes en peso de los sólidos de base contenidos en el electrodo positivo para la batería secundaria de litio.

En una realización de la presente invención, el diámetro de la forma de varilla es de 10 a 50 nm.

40 En una realización de la invención, la longitud de la forma de varilla es de 50 a 500 nm.

En una realización de la invención, la partícula secundaria tiene una estructura de saliente radial en forma de aguja.

En una realización de la presente invención, el diámetro de partícula promedio de la goethita es de 500 nm a 5 µm.

45 En una realización de la invención, el material activo es un material compuesto de azufre-carbono.

En una realización de la presente invención, el material compuesto de azufre-carbono tiene un contenido de azufre de 60 a 80 partes en peso basado en 100 partes en peso del material compuesto de azufre-carbono.

50 En una realización de la presente invención, el electrodo positivo comprende un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo formada sobre al menos una superficie del colector de corriente, y la porosidad de la capa de material activo de electrodo es del 60 al 75 %.

55 Además, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo descrito anteriormente, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre los mismos, y un electrolito.

En una realización de la presente invención, la batería secundaria es una batería de litio-azufre.

Efectos ventajosos

60 Si la goethita que tiene forma de erizo según la presente invención se aplica al electrodo positivo de la batería secundaria de litio, aumenta la reactividad del electrodo positivo para la batería secundaria de litio adsorbiendo el polisulfuro de litio generado durante la carga/descarga de la batería secundaria de litio y se suprimen las reacciones secundarias con el electrolito.

65 Además, la batería secundaria de litio que tiene el electrodo positivo que contiene goethita descrito anteriormente no

provoca una reducción en la capacidad del azufre, lo que hace posible implementar la batería con alta capacidad, y no sólo capaz de aplicar de manera estable azufre con alta carga, sino también que no tiene problemas tales como cortocircuitos o generación de calor en la batería, mejorando de ese modo la estabilidad de la batería. Además, ya que la goethita comprendida en el electrodo positivo tiene forma de erizo, se forman suficientes poros en el electrodo, lo que facilita la impregnación de la disolución de electrolito y, por tanto, tiene la ventaja de mejorar la eficiencia de carga/descarga de la batería y mejorar las características de vida útil.

Descripción de los dibujos

Las figuras 1 y 2 muestran imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de goethita según el ejemplo de preparación 1 de la presente invención.

La figura 3 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de goethita según el ejemplo de preparación 2 de la presente invención.

La figura 4 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de lepidocrocita según el ejemplo de preparación 3 de la presente invención.

La figura 5 muestra los resultados de difracción de rayos X (XRD) de goethita según el ejemplo de preparación 1 de la presente invención.

La figura 6 muestra los resultados de difracción de rayos X (XRD) de goethita según el ejemplo de preparación 2 de la presente invención.

La figura 7 muestra los resultados de difracción de rayos X (XRD) de lepidocrocita según el ejemplo de preparación 3 de la presente invención.

La figura 8 es un diagrama esquemático de un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que contiene goethita según los ejemplos de preparación 1 y 2 de la presente invención.

La figura 9 muestra los resultados de la medición de la capacidad de descarga de la batería secundaria de litio según los ejemplos y los ejemplos comparativos de la presente invención.

La figura 10 muestra los resultados de la medición de las características de vida útil de la batería secundaria de litio según los ejemplos y los ejemplos comparativos de la presente invención.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle con referencia a los dibujos adjuntos de modo que los expertos en la técnica pueden llevar a cabo fácilmente la presente invención. Sin embargo, la presente invención puede implementarse de diversas formas diferentes, y no se limita a los mismos.

Los términos y las expresiones usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a los términos habituales o del diccionario, y deben interpretarse en un sentido y concepto coherentes 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.

El término "material compuesto" tal como se usa en el presente documento se refiere a un material en el que se combinan dos o más materiales para expresar una función más eficaz mientras que se forman fases física y químicamente diferentes entre sí.

La presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que se mejora en el problema del deterioro continuo de la reactividad y la reducción continua de la capacidad de descarga del electrodo debido al fenómeno de disolución y lanzadera del polisulfuro de litio complementando las desventajas de un electrodo positivo convencional para una batería secundaria de litio.

Específicamente, el electrodo positivo para la batería secundaria de litio proporcionado por la presente invención comprende un material activo, un material eléctricamente conductor y un aglutinante, y comprende además goethita (α -FeOOH) que tiene forma de erizo como aditivo de electrodo positivo.

En particular, la goethita que tiene forma de erizo está comprendida en el electrodo positivo para la batería secundaria de litio en la presente invención y, por tanto, puede adsorber polisulfuro de litio, reduciendo de ese modo la reducción de la vida útil de la batería secundaria de litio debido al suministro de polisulfuro de litio al electrodo negativo, y puede inhibir la reactividad reducida provocada por el polisulfuro de litio, aumentando de ese modo la capacidad de descarga de la batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo y mejorando la vida útil

de la batería.

Goethita que tiene forma de erizo y método de preparación de la misma

5 La goethita que es un aditivo de electrodo positivo según la presente invención puede prepararse preferiblemente haciendo reaccionar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. La reacción tiene la ventaja de que puede avanzar en condiciones suaves incluso sin usar agentes reductores potentes tales como NaBH_4 o hidrazina.

10 En una realización, la goethita que tiene forma de erizo puede prepararse haciendo reaccionar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de 0,04 a 0,08 M con una disolución acuosa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de 0,1 a 0,3 M. Si se mezclan la disolución acuosa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la disolución se pone negra inmediatamente después de la reacción, y ya que la reacción avanza gradualmente, el color se vuelve naranja amarillento después de varias decenas de segundos.

15 Por ejemplo, la reacción puede realizarse a de 60 a 80 °C durante de 4 a 8 horas a una velocidad de calentamiento de 2,5 °C/min. Después de completarse la reacción, se separa el producto de reacción mediante filtración a presión reducida, y se lava secuencialmente con agua y etanol. Después de eso, puede introducirse aire suficiente, seguido de secado a 80 °C durante de 6 a 12 horas para preparar una goethita que tiene forma de erizo.

Electrodo positivo para batería secundaria de litio

20 La presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende un material activo, un material eléctricamente conductor y un aglutinante, en el que el electrodo positivo comprende goethita que tiene forma de erizo tal como se describió anteriormente.

25 En este caso, el electrodo positivo para la batería secundaria de litio puede ser uno formado colocando los sólidos de base que comprenden el material activo, el material eléctricamente conductor y el aglutinante sobre el colector de corriente de electrodo positivo.

30 Como colector de corriente, puede ser preferible usar aluminio, níquel, o similares que tienen una excelente conductividad eléctrica.

35 En una realización, la goethita que tiene forma de erizo puede estar contenida en una cantidad de 1 a 15 partes en peso, preferiblemente de 1 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso de los sólidos de base que contienen el material activo, el material eléctricamente conductor y el aglutinante. Si el contenido es menor que el valor del límite inferior del intervalo numérico mencionado anteriormente, el efecto de adsorción para el polisulfuro puede ser insignificante. Si el contenido supera el valor del límite superior, puede reducirse la densidad de energía por peso del electrodo, y se forman más poros de los necesarios en el electrodo, reduciendo de ese modo la densidad de energía por volumen. Por tanto, el contenido se ajusta de manera apropiada dentro del intervalo anterior.

40 La goethita puede ser una goethita preparada mediante el método de preparación presentado en la presente invención.

45 Las figuras 1 y 2 muestran imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) preparada mediante el método de preparación descrito anteriormente, y puede confirmarse que se preparó la goethita que tiene forma de erizo según el método de preparación descrito anteriormente. La goethita que tiene forma de erizo pueden ser partículas secundarias cristalinas formadas por agregación de partículas primarias que tienen forma de varilla que tienen un diámetro de 10 a 50 nm y una longitud de 50 a 500 nm, y el diámetro de partícula promedio de las mismas puede ser de 500 nm a 5 μm . La forma de erizo puede referirse a una estructura de saliente radial en forma de aguja formada mediante agregación alrededor de al menos un punto de la partícula primaria que tiene forma de varilla y que se extiende hacia fuera, ya que es una superficie de un erizo, y el diámetro de partícula promedio de las mismas puede medirse mediante la longitud del punto más exterior del saliente con forma de aguja que se extiende hacia fuera con respecto al otro punto más exterior de otro saliente con forma de aguja que se extiende en la dirección opuesta horizontalmente.

55 Tal goethita que tiene forma de erizo puede formar una suspensión junto con un material activo, un material eléctricamente conductor y un aglutinante, y luego recubrirse sobre un colector de corriente. En este caso, puesto que la forma de erizo puede mantenerse sin romperse incluso bajo presión durante el recubrimiento, puede deslocalizarse la distribución de poros en la capa de material activo, que es la capa de recubrimiento. Puesto que la disolución de electrolito puede volver a difundirse a través de los poros asegurados a través de la goethita que tiene forma de erizo como punto de apoyo, la eficiencia de poros para mejorar el rendimiento de la batería puede mejorarse incluso aunque la porosidad total de la capa de material activo sea igual.

65 La figura 8 muestra un diagrama esquemático de un electrodo positivo de una batería secundaria de litio que comprende goethita que tiene forma de varilla, que es una partícula primaria, y goethita que tiene forma de erizo, que es una partícula secundaria formada por agregación de las partículas primarias. Haciendo referencia a la figura 8, si están comprendidas goethitas que tienen forma de varilla en el electrodo positivo, ya que se agrupan o

empaquetan junto con el material de electrodo, disminuye el área superficial expuesta a la disolución de electrolito, mientras que existe la ventaja de que la goethita que tiene forma de erizo tiene excelentes características de impregnación para la disolución de electrolito debido a los poros que proceden de la estructura secundaria y promueve la conversión de polisulfuro de litio durante la carga/descarga de la batería.

La figura 5 muestra los resultados de los datos de difracción de rayos X (XRD) de goethita que tiene forma de erizo preparada mediante el método de preparación anterior. Como resultado de la difracción de rayos X de la figura 5, puede observarse a través de la detección de picos efectivos a $2\theta = 21,223^\circ, 33,241^\circ, 34,700^\circ, 36,055^\circ, 36,649^\circ, 39,984^\circ, 41,186^\circ, 53,237^\circ$ y $59,023^\circ$ que se sintetizó goethita cristalina.

Mientras tanto, el material activo en los sólidos de base que constituyen el electrodo positivo de la presente invención puede comprender azufre elemental (S_8), un compuesto a base de azufre, o una mezcla de los mismos. Específicamente, el compuesto a base de azufre puede ser Li_2S_n ($n=1$), un compuesto orgánico de azufre o un material compuesto de carbono-azufre ($(C_2S_x)_n$; $x=2,5 \sim 50, n=2$).

El electrodo positivo para una batería secundaria de litio según la presente invención puede incluir preferiblemente un material activo de un material compuesto de azufre-carbono. Puesto que el material de azufre solo no es eléctricamente conductor, puede usarse en combinación con un material eléctricamente conductor. La adición de goethita según la presente invención no afecta al mantenimiento de la estructura de este material compuesto de azufre-carbono.

El carbono en el material compuesto de carbono-azufre según la presente invención tiene una estructura porosa o una alta área superficial específica y, por tanto, puede usarse cualquier material de carbono usado 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; negro de carbono tal 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) tal como nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) y nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT); fibras de carbono tales como nanofibras de grafito (GNF), nanofibras de carbono (CNF), y fibras de carbono activadas (ACF); y carbono activado. Además, el material de carbono poroso puede ser esférico, con forma de varilla, acicular, con forma de placa, tubular o a granel, y puede usarse sin limitación siempre que se usa habitualmente en baterías secundarias de litio.

El material activo puede usarse preferiblemente en una cantidad de 50 a 95 partes en peso, y más preferiblemente aproximadamente 85 partes en peso, basado en 100 partes en peso de los sólidos de base. Si el material activo está comprendido en una cantidad menor del intervalo anterior, la reacción del electrodo es difícil que se ejerza suficientemente. Incluso si el material activo está comprendido en una cantidad de más del intervalo anterior, el contenido de otros materiales eléctricamente conductores y aglutinantes es relativamente insuficiente y es difícil que presente suficiente reacción de electrodo. Por tanto, es preferible determinar un contenido apropiado dentro del intervalo anterior.

En una realización, el material compuesto de carbono-azufre puede contener de 60 a 80 partes en peso de azufre, y preferiblemente de 70 a 75 partes en peso de azufre, basado en 100 partes en peso del material compuesto de carbono-azufre. Si el contenido de azufre es de menos de 60 partes en peso, aumenta relativamente el contenido del material de carbono en el material compuesto de carbono-azufre. A medida que aumenta el contenido del carbono, aumenta el área superficial específica y, por tanto, cuando se prepara la suspensión, debe aumentarse la cantidad de aglutinante añadido. Un aumento de este tipo en la cantidad de aditivo del aglutinante puede aumentar eventualmente la resistencia de la lámina del electrodo, y puede actuar como aislante para impedir el paso de electrones, deteriorando de ese modo el rendimiento de batería. Si el contenido de azufre supera 80 partes en peso, el azufre o los compuestos de azufre no unidos al material de carbono pueden agregarse entre sí o volver a lixiviarse sobre la superficie del material de carbono, y puede ser difícil participar directamente en la reacción de electrodo porque es difícil recibir electrones. Por tanto, la cantidad de azufre contenido se controla de manera apropiada dentro del intervalo anterior.

Entre los sólidos de base que constituyen el electrodo positivo de la presente invención, el material eléctricamente conductor es un material que conecta eléctricamente un electrolito a un material activo de electrodo positivo y sirve como trayectoria a través de la cual se mueven los electrones desde el colector de corriente hasta el azufre, y no está particularmente limitado siempre que tenga porosidad y conductividad sin provocar cambios químicos en la batería. Por ejemplo, materiales a base de grafito tales como KSG; negros de carbono tales como Super P, negro de carbono, negro de Denka, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; derivados de carbono tales como fullereno; fibras eléctricamente conductoras tales como fibra de carbono y fibra de metal; fluoruro de carbono, polvos metálicos tales como polvo de aluminio y níquel; o polímeros eléctricamente conductores tales como polianilina, politiofeno, poliacetileno y polipirrol pueden usarse solos o en combinación.

El material eléctricamente conductor puede usarse preferiblemente en una cantidad de 1 a 10 partes en peso, y preferiblemente aproximadamente 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de sólidos de base. Si el

5 contenido del material eléctricamente conductor contenido en el electrodo es menor que el intervalo anterior, aumenta la porción no reaccionada del azufre en el electrodo y eventualmente se reduce la capacidad. Si el contenido supera el intervalo anterior, se verán afectadas de manera adversa la característica de descarga de alta eficiencia y la duración de la vida útil por ciclo de la carga/descarga. Por tanto, es deseable determinar el contenido apropiado dentro del intervalo mencionado anteriormente.

10 El aglutinante como sólidos de base es un material que está comprendido para provocar que una composición de suspensión de los sólidos de base forme un electrodo positivo para adherirse bien al colector de corriente, y se disuelva bien en un disolvente y puede constituir bien una red conductora entre un material activo de electrodo positivo y un material conductor. A menos que se especifique lo contrario, pueden usarse todos los aglutinantes conocidos en la técnica, y puede usarse preferiblemente poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(óxido de etileno), polivinilpirrolidona, poli(óxido de etileno) alquilado, poli(óxido de etileno) reticulado, polivinil éter, poli(metacrilato de metilo), poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), polihexafluoropropileno, copolímero (nombre de producto: Kynar) de poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilato de etilo), poli(cloruro de vinilo), politetrafluoroetileno, poliacrilonitrilo, polivinilpiridina, poliestireno, carboximetilcelulosa, aglutinante a base de siloxano tal como polidimetilsiloxano, aglutinante a base de caucho que comprende caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno y caucho de estireno-isopreno, aglutinante a base de etilenglicol tal como diacrilato de polietilenglicol y derivados de los mismos, combinación de los mismos, y copolímeros de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

20 El aglutinante puede usarse en una cantidad de 1 a 10 partes en peso, y preferiblemente aproximadamente 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la composición de base contenida en el electrodo. Si el contenido de la resina aglutinante es menor que el intervalo anterior, se degradan las propiedades físicas del electrodo positivo y, por tanto, pueden depositarse el material activo de electrodo positivo y el material eléctricamente conductor. Si el contenido de la resina aglutinante supera el intervalo anterior, la razón del material activo y puede disminuir relativamente el material eléctricamente conductor en el electrodo positivo, reduciendo de ese modo la batería capacidad. Por tanto, es preferible que el contenido de la resina aglutinante se determine de manera apropiada dentro del intervalo mencionado anteriormente.

30 Tal como se describió anteriormente, el electrodo positivo que comprende goethita y los sólidos de base puede prepararse mediante métodos convencionales. Por ejemplo, para un material activo de electrodo positivo, se mezclaron un disolvente, y si era necesario, un aglutinante, un material eléctricamente conductor y un dispersante y se agitaron para preparar una suspensión. Luego, puede aplicarse (recubrirse) la suspensión preparada sobre un colector de corriente de un material metálico, comprimirse y luego secarse para producir un electrodo positivo.

35 Por ejemplo, en la preparación de la suspensión de electrodo, en primer lugar, después de dispersarse goethita en un disolvente, se mezcla la disolución obtenida con el material activo, el material eléctricamente conductor y el aglutinante para obtener una composición de suspensión para formar un electrodo positivo. Después de eso, esta composición de suspensión se recubre sobre un colector de corriente y se seca para completar un electrodo positivo. En este momento, si es necesario, el electrodo puede fabricarse mediante compresión-moldeo sobre el colector de corriente para mejorar la densidad del electrodo. No existen limitaciones en el método de recubrimiento de la suspensión. Por ejemplo, es posible usar un método de recubrimiento tal como recubrimiento por rasqueta, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por huecogrado, recubrimiento con boquilla ranurada, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento de coma, recubrimiento con barra, recubrimiento con rodillo inverso, recubrimiento de pantalla, recubrimiento con tapa y similares.

45 En este momento, puede usarse un disolvente capaz no sólo de dispersar de manera uniforme un material activo de electrodo positivo, un aglutinante y un material eléctricamente conductor, sino también disolver fácilmente la goethita como disolvente. Como un disolvente de este tipo, el agua es el más preferible como disolvente acuoso. En este momento, el agua puede ser un agua destilada secundaria (DW) o un agua destilada terciaria (DIW: agua desionizada), pero no se limita necesariamente a las mismas, y si es necesario, puede usarse un alcohol inferior que puede mezclarse fácilmente con agua. Los ejemplos del alcohol inferior comprenden metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol, y pueden usarse preferiblemente en mezcla con agua.

55 En una realización, el electrodo positivo comprende un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo formado sobre al menos un lado del colector de corriente, la capa de material activo de electrodo comprende un material activo, un material eléctricamente conductor, un aglutinante y una goethita que tiene forma de erizo según la presente invención, y la porosidad de la capa de material activo de electrodo puede ser del 60 al 75 %, específicamente del 65 al 75 %, y preferiblemente del 65 al 70 %.

60 En la presente invención, el término "porosidad" significa la razón del volumen ocupado por los poros con respecto al volumen total en una estructura, y su unidad es %.

65 En la presente invención, la medición de la porosidad no está particularmente limitada. Según una realización de la presente invención, el volumen de los microporos y mesoporos puede medirse, por ejemplo, mediante un método de medición de Brunauer-Emmett-Teller (BET) o un porosímetro de Hg.

Si la porosidad de la capa de material activo de electrodo es menor del 60 %, el grado de llenado del sólido de base que comprende el material activo, el material eléctricamente conductor y el aglutinante se vuelve excesivamente alto, de modo que no puede mantenerse suficiente disolución de electrolito capaz de presentar conducción iónica y/o conducción eléctrica entre los materiales activos y, por tanto, pueden deteriorarse las características de salida y las características de ciclo de la batería, y también es severa la sobretensión de la batería y se reduce en gran medida la capacidad de descarga y, por tanto, existe el problema de que no puede manifestarse de manera apropiada el efecto generado comprendiendo goethita que tiene forma de erizo según la presente invención. Si la porosidad supera el 75 % y, por tanto, es demasiado alta, existen los problemas de que se reduce la conexión física y eléctrica con el colector de corriente y se reduce la fuerza de adherencia y se dificulta la reacción y que puede reducirse la densidad de energía de la batería porque los poros debido a la porosidad aumentada se llenan con la disolución de electrolito. Por tanto, la porosidad se controla de manera apropiada dentro del intervalo anterior. Según una realización de la presente invención, la porosidad puede realizarse mediante un método seleccionado del grupo que consiste en un método de prensado en caliente, un método de prensado con rodillos, un método de prensado con placas y un método de laminado con rodillos.

Batería secundaria de litio

Mientras tanto, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre los mismos y un electrolito, en la que el electrodo positivo es el electrodo positivo tal como se describió anteriormente.

En este momento, el electrodo negativo, el separador y el electrolito pueden estar compuestos por materiales convencionales que pueden usarse en una batería secundaria de litio.

Específicamente, el electrodo negativo puede comprender un material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible iones de litio (Li^+), un material capaz de reaccionar con iones de litio para formar de manera reversible un compuesto que contiene litio, un metal de litio o una aleación de litio como material activo.

El material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible iones de litio (Li^+) puede ser, por ejemplo, carbono cristalino, carbono amorfo, o mezclas de los mismos. Además, el material capaz de reaccionar con iones de litio (Li^+) para formar de manera reversible el compuesto que contiene litio puede ser, por ejemplo, óxido de estaño, nitrato de titanio o silicio. Además, la aleación de litio puede ser, por ejemplo, una aleación de litio y el metal seleccionado del grupo que consiste en Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al y Sn.

Además, el electrodo negativo puede comprender además opcionalmente un aglutinante junto con un material activo de electrodo negativo. El aglutinante actúa para hacer que los materiales activos de electrodo negativo se conviertan en una pasta y crear una adhesión mutua entre los materiales activos, adhesión entre los materiales activos y el colector de corriente, y un efecto de amortiguamiento para la expansión y contracción de los materiales activos, etc. Específicamente, el aglutinante es el mismo que el descrito anteriormente.

Además, el electrodo negativo puede comprender además un colector de corriente para soportar una capa de material activo de electrodo negativo que comprende un material activo de electrodo negativo y un aglutinante. El colector de corriente puede seleccionarse específicamente del grupo que consiste en cobre, aluminio, acero inoxidable, titanio, plata, paladio, níquel, aleaciones de los mismos, y combinaciones de los mismos. El acero inoxidable puede tratarse superficialmente con carbono, níquel, titanio o plata, y puede usarse una aleación de aluminio-cadmio como aleación. Además, puede usarse carbono sinterizado, un polímero no conductor tratado superficialmente con un material eléctricamente conductor, o un polímero conductor.

Además, el electrodo negativo puede ser una película delgada de metal de litio.

Como separador, se usa un material capaz de separar o aislar el electrodo positivo y el electrodo negativo entre sí mientras que permite que los iones de litio se transporten entre los mismos. El material puede usarse como separador sin ninguna limitación particular siempre que se use como separador en la batería secundaria de litio. Particularmente, es deseable usar un separador que tenga excelente humectabilidad para el electrolito mientras que tenga baja resistencia a la migración de iones del electrolito.

Más preferiblemente, como material para el separador, puede usarse un material poroso, no conductor o aislante y, por ejemplo, el separador puede ser un elemento independiente tal como una película, o puede comprender una capa de recubrimiento añadida a los electrodos positivo y/o negativo.

Específicamente, puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, un película polimérica porosa fabricada de un polímero a base de poliolefina tal como homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno, copolímero de etileno/metacrilato, etc. solos o en un material laminado de los mismos, o puede usarse un material textil no tejido poroso convencional, por ejemplo, un material textil no tejido fabricado de fibra de vidrio, fibra de poli(tereftalato de etileno) o similares con alto punto de fusión, pero no se

limita a los mismos.

El electrolito es un electrolito no acuoso que contiene sal de litio y se compone de sal de litio y una disolución de electrolito, y como disolución de electrolito, se usan un disolvente orgánico no acuoso, un electrolito sólido orgánico, y un electrolito sólido inorgánico.

La sal de litio es una sustancia que puede disolverse fácilmente en un disolvente orgánico no acuoso y, por ejemplo, puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiB(Ph)₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiSO₃CH₃, LiSO₃CF₃, LiSCN, LiC(CF₃SO₂)₃, LiN(CF₃SO₂)₂, cloroborano de litio, carboxilato alifático inferior de litio e imida de litio.

La concentración de la sal de litio puede ser de 0,2 a 2 M, preferiblemente de 0,6 a 2 M, y más preferiblemente de 0,7 a 1,7 M dependiendo de diversos factores tales como la composición exacta de la mezcla 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. Si la concentración de la sal de litio es menor que el intervalo anterior, puede reducirse la conductividad del electrolito y, por tanto, puede deteriorarse el rendimiento del electrolito. Si la concentración de la sal de litio supera el intervalo anterior, puede aumentar la viscosidad del electrolito y, por tanto, puede reducirse la movilidad de los iones de litio (Li⁺). Por consiguiente, es preferible seleccionar una concentración apropiada de la sal de litio dentro del intervalo anterior.

El disolvente orgánico no acuoso es una sustancia capaz de disolver bien una sal de litio y, preferiblemente, pueden usarse disolventes orgánicos apróticos tales como 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 1,2-dibutoxietano, dioxolano (DOL), 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de etilpropilo, carbonato de dipropilo, carbonato de butilmetilo, propanoato de etilo (EP), tolueno, xileno, dimetil éter (DME), dietil éter, monometil éter de trietilenglicol (TEGME), diglima, tetraglima, triamida hexametilfosfórica, gamma-butilolactona (GBL), acetonitrilo, propionitrilo, carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), N-metilpirrolidona, 3-metil-2-oxazolidona, éster del ácido acético, éster del ácido butírico y éster del ácido propiónico, dimetilformamida, sulfolano (SL), metilsulfolano, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, sulfato de dimetilo, diacetato de etilenglicol, sulfito de dimetilo o sulfito de etilenglicol solos o en forma de disolvente mixto de dos o más disolventes de los mismos.

Como electrolito sólido orgánico pueden usarse, preferiblemente, derivados de polietileno, derivados de poli(óxido de etileno), derivados de poli(óxido de propileno), polímeros de éster de fosfato, lisina de poliagitación, sulfuro de poliéster, poli(alcohol vinílico), poli(fluoruro de vinilideno), y polímeros que comprenden grupos de disociación iónicos y similares.

Como electrolito sólido inorgánico de la presente invención pueden usarse, preferiblemente, nitruros, haluros, sulfatos y similares de Li tal como Li₃N, LiI, Li₅Ni₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH y Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂.

La forma de la batería secundaria de litio tal como se describió anteriormente no está particularmente limitada y puede ser, por ejemplo, de tipo enrollado en espiral, de tipo apilamiento, de tipo apilamiento-plegado (incluyendo un tipo apilamiento-plegado en Z), o de tipo laminación-apilamiento, y preferiblemente de tipo apilamiento-plegado.

Se fabrica un conjunto de electrodos en el que el electrodo positivo tal como se describió anteriormente, el separador y el electrodo negativo se laminan de manera sucesiva y luego se coloca en una carcasa de batería. Después de eso, se fabrica una batería secundaria de litio inyectando una disolución de electrolito en la parte superior de la carcasa y sellándola con una placa de cierre y una junta.

La batería secundaria de litio puede clasificarse en una forma cilíndrica, una forma cuadrada, una forma de botón, una forma de bolsa, y similares dependiendo de la forma, y puede dividirse en un tipo a granel y un tipo de película delgada dependiendo del tamaño. La estructura y el método de fabricación de estas baterías se conocen bien en la técnica y, por tanto, se omitirá una descripción detallada de las mismas.

La batería secundaria de litio según la presente invención constituida tal como se describió anteriormente comprende goethita para absorber el polisulfuro de litio generado durante la carga/descarga de la batería secundaria de litio, aumentando de ese modo la reactividad del electrodo positivo de la batería secundaria de litio, y teniendo el efecto de aumentar las características de capacidad de descarga y de vida útil de la batería secundaria de litio.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los ejemplos y similares. Sin embargo, el alcance y contenido de la presente invención no puede interpretarse como una restricción o limitación de la invención por los ejemplos y similares. Además, resultará evidente basándose en las divulgaciones de la presente invención, que comprende los siguientes ejemplos que la presente invención, en la que no se muestran específicamente resultados experimentales, puede llevarse a cabo fácilmente por los expertos en la técnica y que tales modificaciones y variaciones se pretende que estén dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo de preparación 1: Preparación de goethita que tiene forma de erizo

5 Se añadieron 1,2 g de Na_2SO_4 y 2,0 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (la empresa Aldrich, respectivamente) a 100 ml de agua desionizada (DIW) para preparar una disolución (1), y se añadieron 2,02 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (la empresa Aldrich) a 100 ml de etanol para preparar una disolución (2).

10 Se añadió la disolución preparada (2) a la disolución preparada (1). En este momento, se confirmó que la disolución mixta cambió a negro de manera instantánea, y luego que después de varias decenas de segundos, la disolución mixta cambió a un color naranja amarillento.

Se agitó la disolución mixta a una velocidad de calentamiento de 2,5 °C/min y se hizo reaccionar a 70 °C durante 6 horas. Después de completarse la reacción, se lavó el producto resultante con DIW y etanol.

15 Después de eso, se introdujo aire suficiente en un horno de convección a 80 °C, seguido de secado durante 8 horas para obtener una goethita que tiene forma de erizo.

Ejemplo de preparación 2: Preparación de goethita que tiene forma de varilla

20 Se mezcló 0,05 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (la empresa Aldrich, pureza del 98 % o más) con $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,3 M (la empresa Aldrich, pureza del 98 % o más) durante 50 segundos. Después de eso, se agitó la disolución mixta a 80 °C a 400 rpm durante 2 horas. Después de eso, se filtró el producto resultante a través de papel de filtro, y luego se permitió que se introdujera aire suficiente y se secó a 80 °C durante 8 horas para obtener goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) que tiene forma de varilla.

25 Ejemplo de preparación 3: Preparación de lepidocrocita

30 Se mezcló NaBH_4 0,3 M (la empresa TCL, pureza > 95 %) con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M (producto de la empresa Aldrich, pureza del 98 % o más) durante 50 segundos. Después de eso, se agitó la disolución mixta durante 40 minutos a 400 rpm a temperatura ambiente de 25 °C, y se confirmó que se generó gas de hidrógeno durante la reacción. Después de eso, se filtró el producto resultante a través de papel de filtro, y luego se permitió que se introdujera aire suficiente y se secó a 80 °C durante 8 horas para obtener lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$).

35 Ejemplo 1: Fabricación de batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo que contiene goethita que tiene forma de erizo

40 En primer lugar, se disolvieron 10 partes en peso de goethita en relación al peso total (100 partes en peso) de los sólidos de base (un material activo, un material eléctricamente conductor y un aglutinante), en el que se añadirá la goethita preparada en el ejemplo de preparación 1, en agua como disolvente. Posteriormente, con respecto a la disolución obtenida, se añadieron un total de 100 partes en peso de sólidos de base, es decir, 88 partes en peso de material compuesto de azufre-carbono (S/C de 7:3) como material activo, 5 partes en peso de negro de Denka como material eléctricamente conductor, y 7 partes en peso de caucho de estireno-butadieno/carboximetilcelulosa (SBR/CMC de 7:3) como aglutinante y se mezclaron para preparar una composición de suspensión para un electrodo positivo.

45 Posteriormente, se recubrió la composición de suspensión preparada sobre un colector de corriente (lámina de Al) y se secó a 50 °C durante 12 horas para preparar un electrodo positivo. En este momento, la cantidad de carga era de 3,5 mAh/cm², la porosidad del electrodo (la capa de material activo excepto el colector de corriente) era del 70 %. Se calculó la porosidad del electrodo calculando la densidad real que depende de un promedio ponderado de la razón de mezclado del material compuesto de azufre-carbono, el material eléctricamente conductor, el aglutinante y la goethita contenidos en la capa de material activo de electrodo positivo, y midiendo el grosor y el peso del electrodo positivo después del procedimiento de laminación mediante prensado con rodillos.

50 Luego, se preparó una celda de tipo botón de una batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo preparado tal como se describió anteriormente, un electrodo negativo, un separador, y una disolución de electrolito de la siguiente manera. Específicamente, el electrodo positivo se troqueló para dar un electrodo circular de 14 fi, se troqueló un separador de polietileno (PE) para que tuviera 19 fi, y se troqueló un metal de litio de 150 μm para tener 16 fi como electrodo negativo.

60 Ejemplo comparativo 1: Fabricación de batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo que no contiene goethita

65 Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadió goethita al electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 2: Fabricación de batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo que contiene

goethita que tiene forma de varilla

5 Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadió la goethita que tiene forma de varilla preparada en el ejemplo de preparación 2 en lugar de la goethita que tiene forma de erizo preparada en el ejemplo de preparación 1 en una cantidad de 10 partes en peso en relación con 100 partes en peso de los sólidos de base.

10 Ejemplo comparativo 3: Fabricación de batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo que contiene lepidocrocita

15 Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadió la lepidocrocita preparada en el ejemplo de preparación 3 en lugar de la goethita que tiene forma de erizo preparada en el ejemplo de preparación 1 en una cantidad de 10 partes en peso en relación con 100 partes en peso de los sólidos de base.

20 Ejemplo experimental 1: Análisis mediante microscopio electrónico de barrido (SEM)

25 Se realizó un análisis mediante SEM (dispositivo S-4800 FE-SEM de la empresa Hitachi) en la goethita preparada en los ejemplos de preparación 1 y 2 y la lepidocrocita preparada en el ejemplo de preparación 3.

30 Las figuras 1 y 2 son imágenes de SEM de la goethita preparada en el ejemplo de preparación 1, respectivamente, y la figura 3 es una imagen de SEM de la goethita preparada en el ejemplo de preparación 2, y la figura 4 es una imagen de SEM de la lepidocrocita preparada en el ejemplo de preparación 3.

35 Haciendo referencia a las figuras 1 y 2, se confirmó a partir de los resultados del análisis mediante SEM con el aumento de 20k y 35k, respectivamente que se produjo la goethita que tiene "forma de erizo" con un diámetro de partícula promedio de 500 nm a 5 µm formada por agregación de partículas primarias de goethita que tienen forma de varilla.

40 Haciendo referencia a la figura 3, se confirmó a partir del resultado del análisis mediante SEM con un aumento de 50k que se produjo la goethita que tiene "forma de varilla".

45 Haciendo referencia a la figura 4, se confirmó a partir del resultado del análisis mediante SEM con un aumento de 50k que se produjo la lepidocrocita que tiene "forma de placa".

50 Ejemplo experimental 2: Análisis mediante difracción de rayos X (XRD)

55 Se realizaron análisis mediante XRD (dispositivo D4 Endeavor de la empresa Bruker) en la goethita preparada en los ejemplos de preparación 1 y 2 y la lepidocrocita preparada en el ejemplo de preparación 3.

60 La figura 5 es un gráfico que muestra el resultado del análisis mediante XRD para la goethita preparada en el ejemplo de preparación 1, la figura 6 es un gráfico que muestra el resultado del análisis mediante XRD para la goethita preparada en el ejemplo de preparación 2, y la figura 7 es un gráfico que muestra el resultado del análisis mediante XRD para la lepidocrocita preparada en el ejemplo de preparación 3, respectivamente.

65 Como resultado de la difracción de rayos X de las figuras 5 y 6, se detectaron picos efectivos a $2\theta = 21,223^\circ, 33,241^\circ, 34,700^\circ, 36,055^\circ, 36,649^\circ, 39,984^\circ, 41,186^\circ, 53,237^\circ$ y $59,023^\circ$, y como resultado de la difracción de rayos X de la figura 7, se detectaron picos efectivos a $2\theta = 14,1\pm 0,1^\circ, 27,0\pm 0,1^\circ, 36,3\pm 0,1^\circ$ y $46,9\pm 0,1^\circ$, confirmando de ese modo los picos de XRD de la goethita y la lepidocrocita, respectivamente y, a partir de esto, se halló que se prepararon la lepidocrocita y goethita cristalina a partir de la fase pura en los ejemplos de preparación 1 a 3.

70 Ejemplo experimental 3: Experimento comparativo de la capacidad de descarga de una batería secundaria de litio

75 Para someter a prueba la capacidad de descarga inicial de la batería secundaria de litio según el tipo de material de electrodo positivo, se midió la capacidad de descarga después de configurar el electrodo positivo y el electrodo negativo de la batería secundaria de litio tal como se muestra en la tabla 1 a continuación.

80 En este momento, la corriente de medición era de 0,1C, el intervalo de tensión era de 1,8 a 2,5V, y los resultados se muestran en la figura 9.

Tabla 1:

	Batería secundaria de litio	
	Electrodo negativo	Electrodo positivo

Ejemplo 1	litio metálico	material compuesto de azufre-carbono (S/C 70:30) + material eléctricamente conductor + aglutinante + goethita del ejemplo de preparación 1 (88:5:7:5, razón en peso)
Ejemplo comparativo 1	litio metálico	material compuesto de azufre-carbono (S/C 70:30) + material eléctricamente conductor + aglutinante (90:5:5, razón en peso)
Ejemplo comparativo 2	litio metálico	material compuesto de azufre-carbono (S/C 70:30) + material eléctricamente conductor + aglutinante + goethita del ejemplo de preparación 2 (88:5:7:5, razón en peso)
Ejemplo comparativo 3	litio metálico	material compuesto de azufre-carbono (S/C 70:30) + material eléctricamente conductor + aglutinante + lepidocrocita del ejemplo de preparación 3 (88:5:7:5, razón en peso)

5 Tal como se muestra en la figura 9, en el caso de las baterías según el ejemplo 1 que comprende goethita que tiene forma de erizo y el ejemplo comparativo 2 que comprende lepidocrocita, se confirmó que se mejoró la sobretensión de la batería y se aumentó adicionalmente la capacidad de descarga inicial, en comparación con la batería según el ejemplo comparativo 1.

10 Por tanto, en el caso en el que está comprendida goethita o lepidocrocita en el electrodo positivo para la batería secundaria de litio, se halló que ambas tienen efectos de aumento de la capacidad de descarga inicial y mejora de la sobretensión de la batería secundaria de litio.

Ejemplo experimental 4: Experimento comparativo de las características de vida útil de una batería secundaria de litio

15 Para someter a prueba las características de vida útil de la batería secundaria de litio que dependen del tipo de material de electrodo positivo, se midió la capacidad de descarga dependiendo del ciclo después de configurar el electrodo positivo y el electrodo negativo de la batería secundaria de litio tal como se muestra en la tabla 1, y los resultados se muestran en la figura 10. Se realizó la medición repitiendo el ciclo a 0,3C/0,5C después de 3 ciclos a 0,1C/0,1C (carga/descarga) y 3 ciclos a 0,2C/0,2C.

20 Tal como se muestra en la figura 10, en el caso de las baterías secundarias de litio del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 2 que comprende goethita o lepidocrocita en el electrodo positivo, se halló que, en los intervalos de 0,1C, 0,2C y 0,5C, la capacidad de descarga es mayor y también se mejoran las características de vida útil.

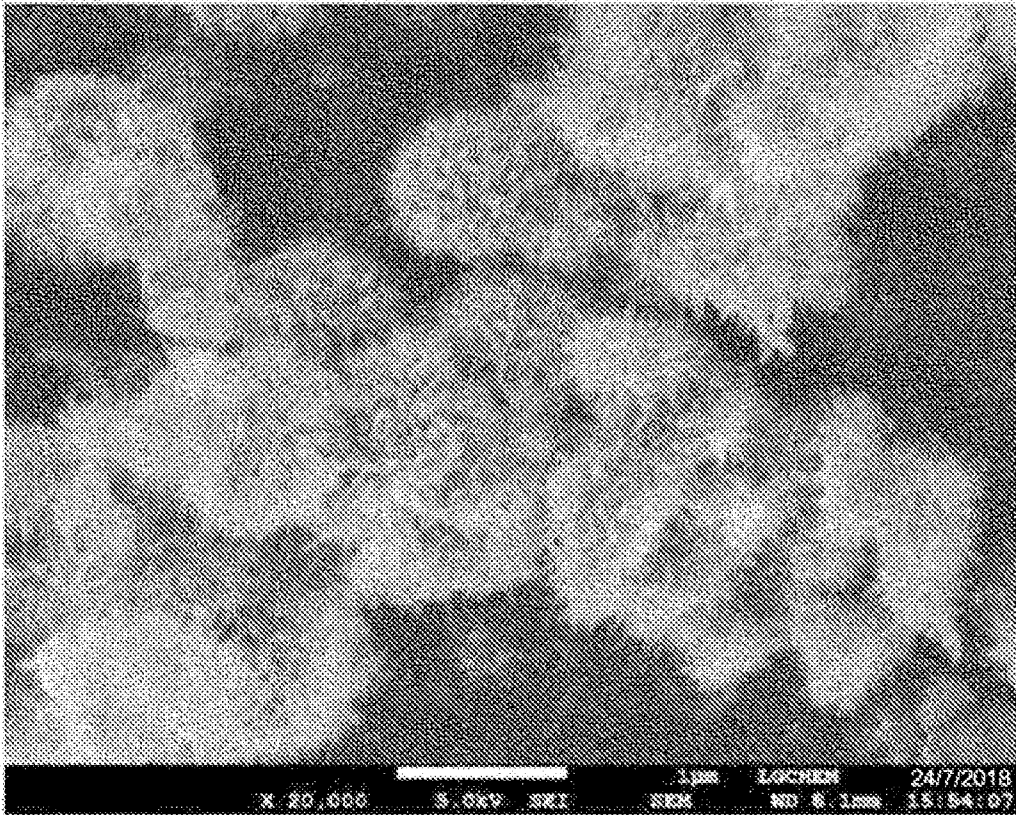
25 Además, para la batería del ejemplo 1, se confirmó que como resultado de adsorber polisulfuro de litio producido durante la carga/descarga de la batería y aumentar la reactividad de la batería asegurando suficiente espacio para impregnar la disolución de electrolito mediante la propiedad de generación de poros de las partículas secundarias que tienen forma de erizo formadas por la agregación de goethita que tiene forma de varilla, la capacidad de descarga de la batería secundaria de litio es excelente y, al mismo tiempo, se mejoran adicionalmente las características de vida útil, en comparación con la batería según el ejemplo comparativo 2.

30

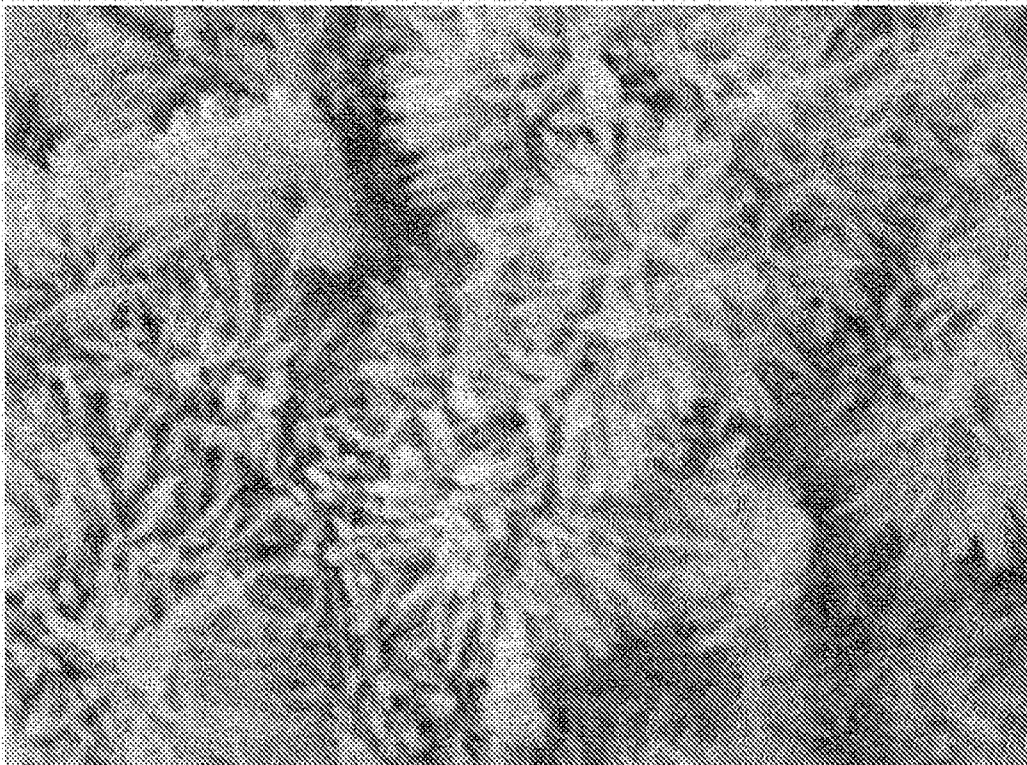
REIVINDICACIONES

- 5 1. Electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende un material activo, un material eléctricamente conductor y un aglutinante, en el que el electrodo positivo comprende goethita que es una partícula secundaria formada por agregación de partículas primarias que tienen forma de varilla,
en el que el contenido de la goethita es de 1 a 15 partes en peso en relación con 100 partes en peso de los sólidos de base contenidos en el electrodo positivo para la batería secundaria de litio.
- 10 2. Electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la forma de varilla tiene un diámetro de 10 a 50 nm.
- 15 3. Electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la forma de varilla tiene una longitud de 50 a 500 nm.
4. Electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la partícula secundaria tiene una estructura de saliente radial en forma de aguja.
- 20 5. Electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la goethita tiene un diámetro de partícula promedio de 500 nm a 5 µm.
6. Electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el material activo es un material compuesto de azufre-carbono.
- 25 7. Electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 6, en el que el material compuesto de azufre-carbono tiene un contenido de azufre de 60 a 80 partes en peso basado en 100 partes en peso del material compuesto de azufre-carbono.
- 30 8. Electrodo positivo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el electrodo positivo comprende un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo formada sobre al menos una superficie del colector de corriente, y la porosidad de la capa de material activo de electrodo es del 60 al 75 %.
- 35 9. Batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre los mismos y un electrolito, en la que el electrodo positivo es el electrodo positivo para la batería secundaria de litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 40 10. Batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en la que la batería secundaria de litio es una batería de litio-azufre.

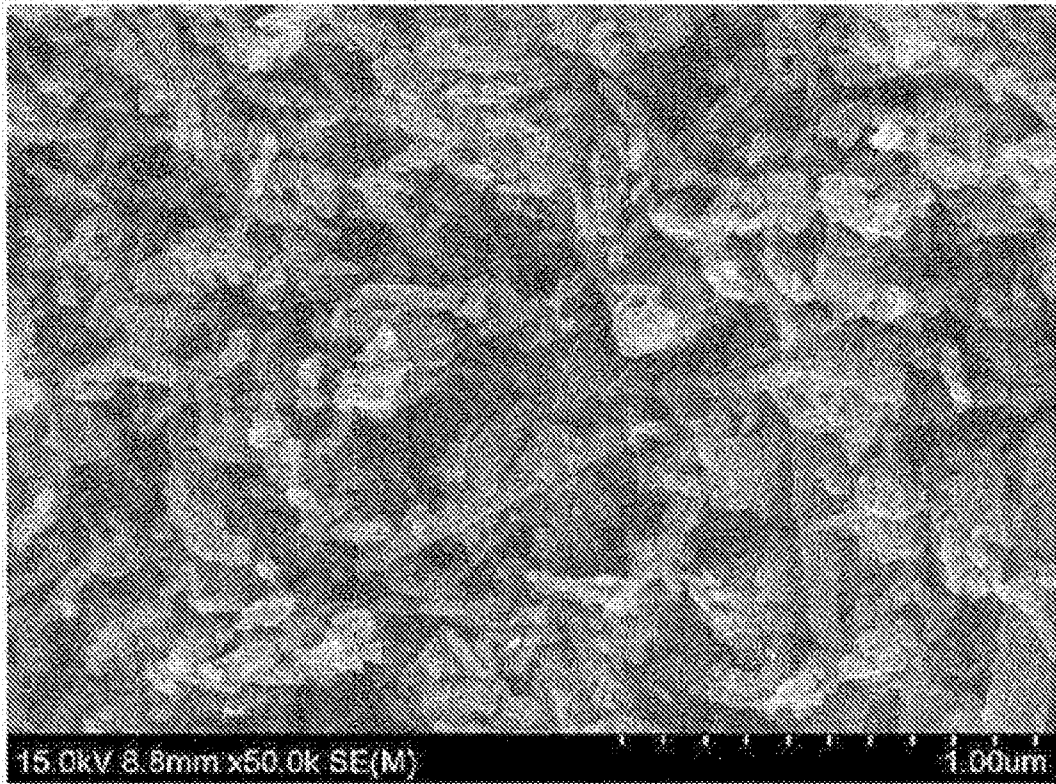
【Figura 1】



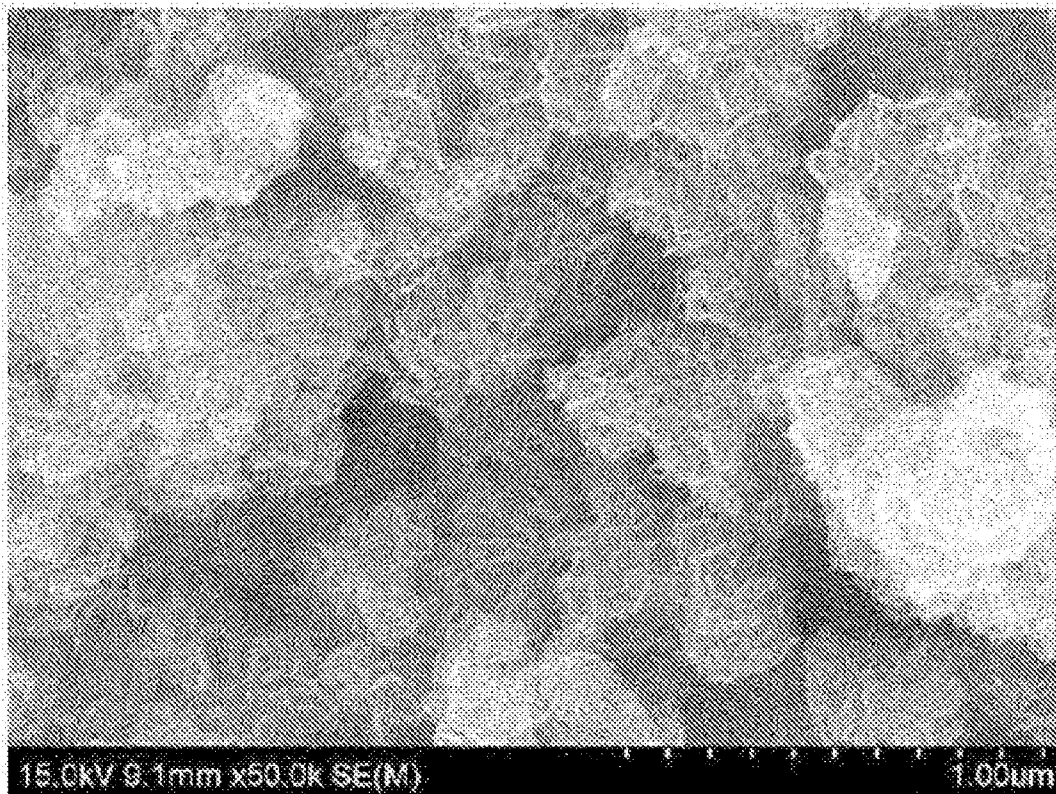
【Figura 2】



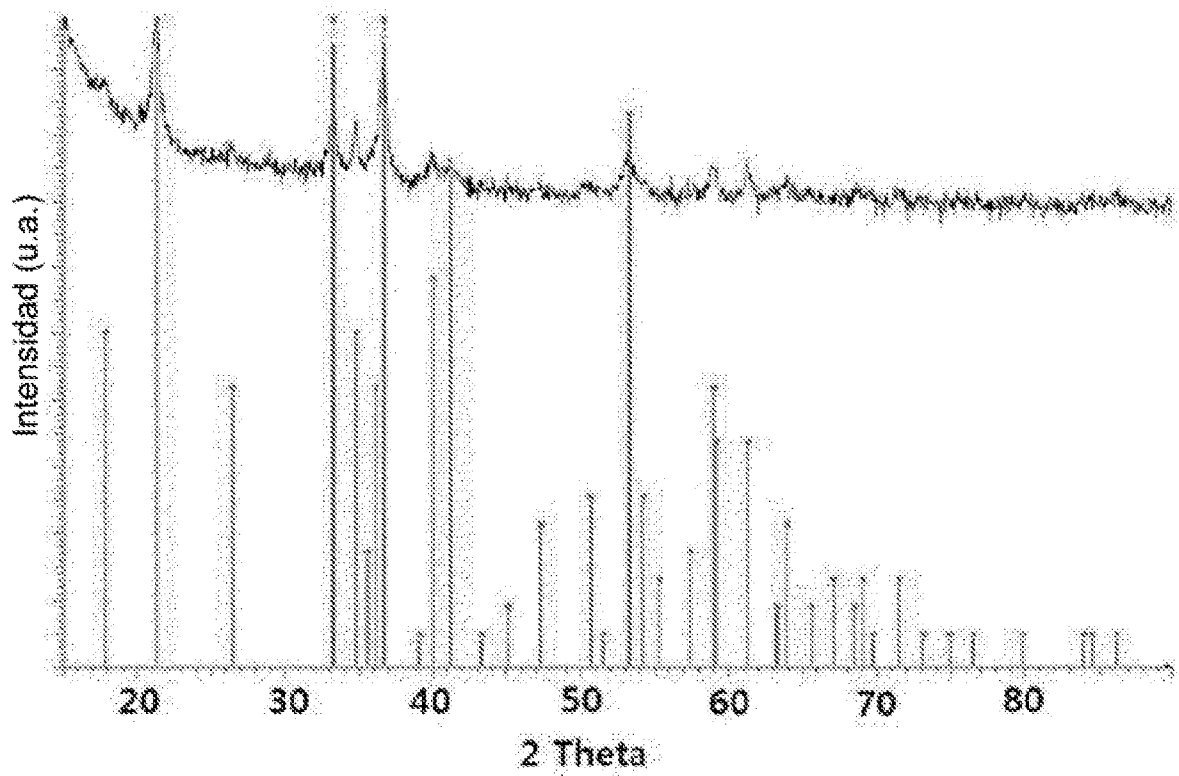
【Figura 3】



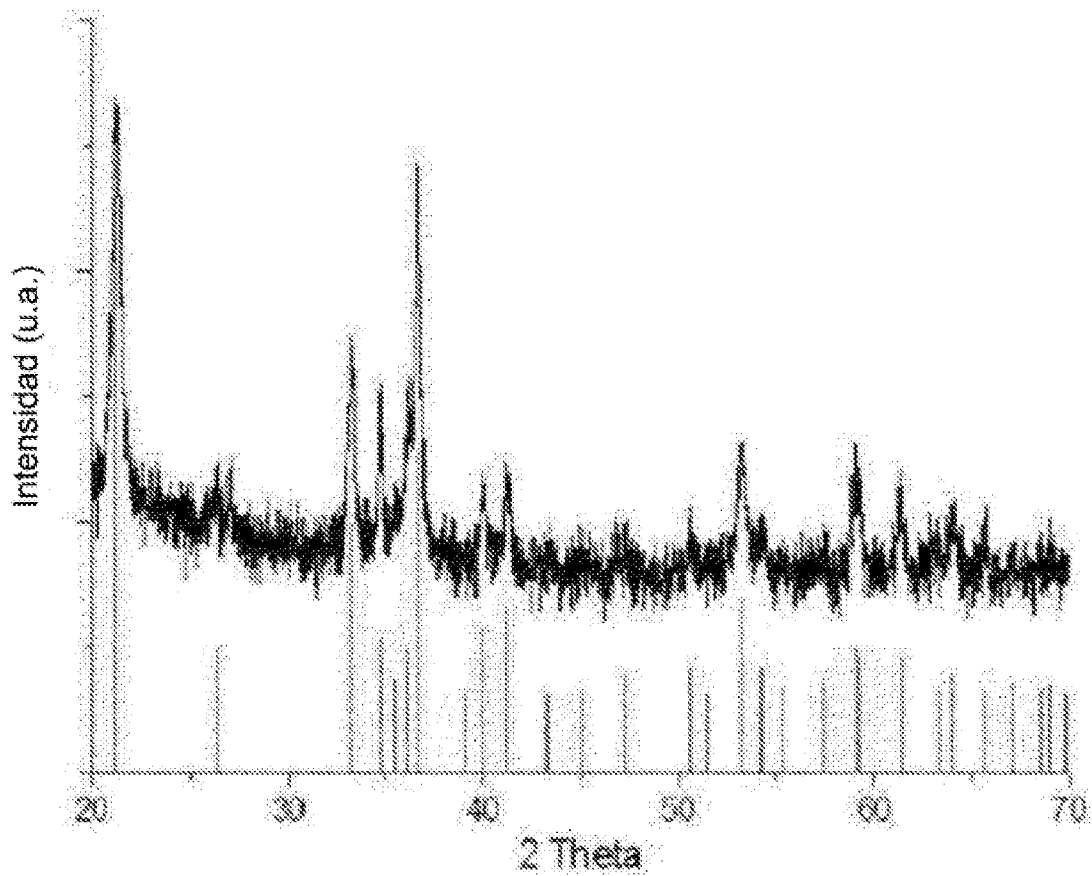
【Figura 4】



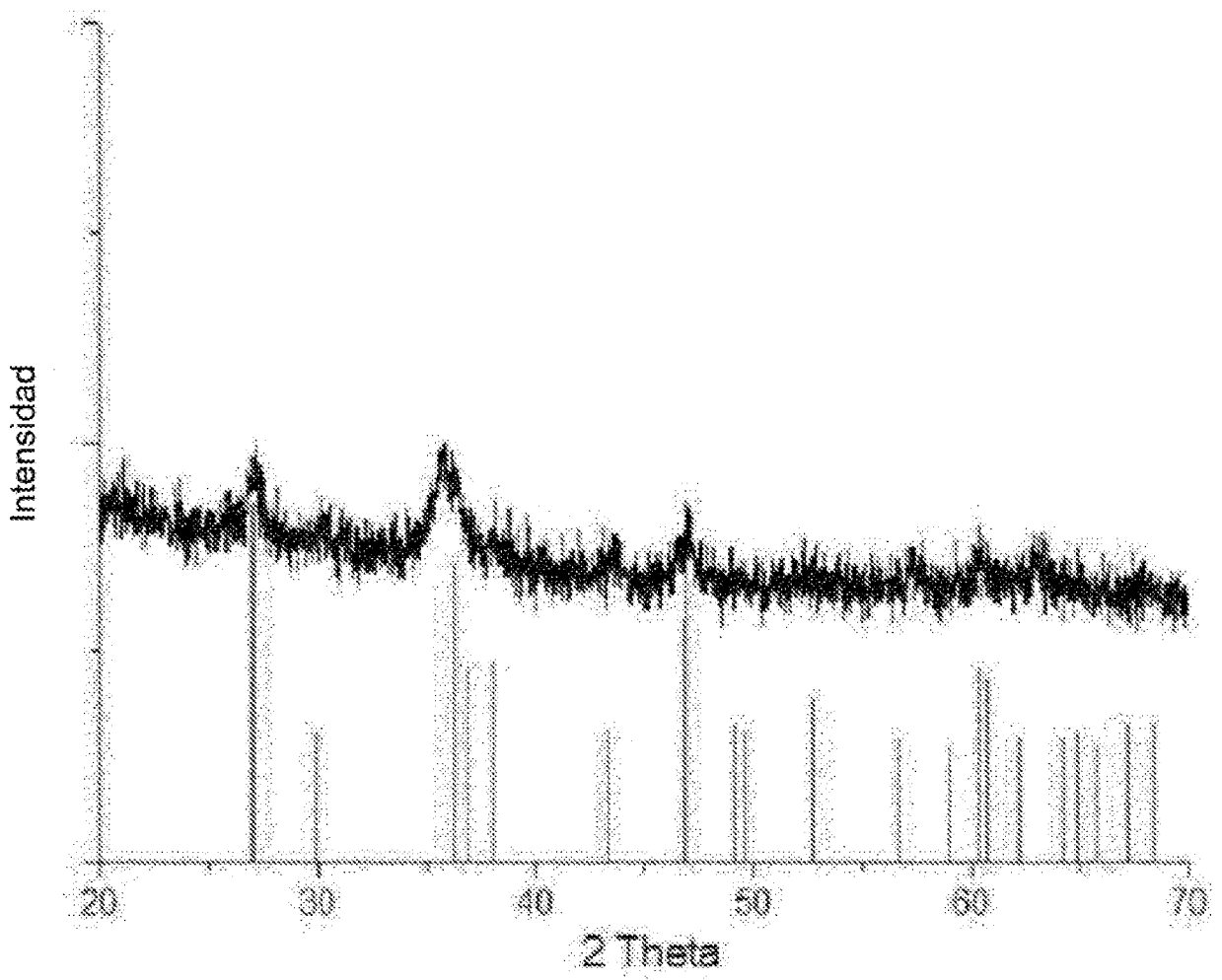
[Figura 5]



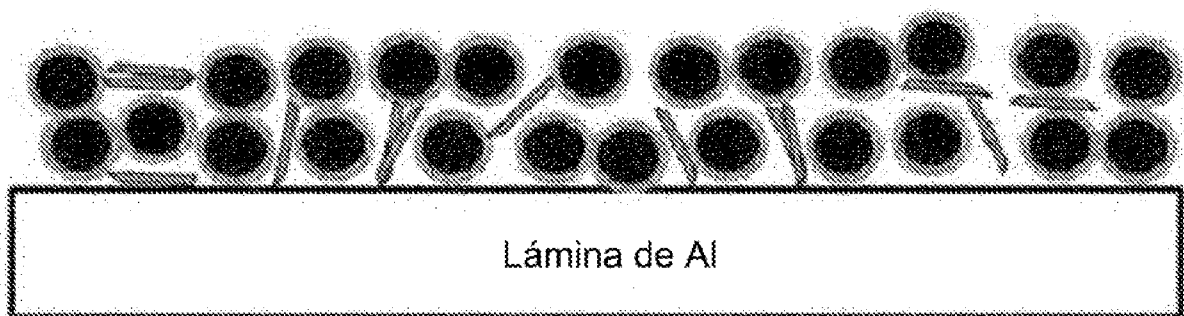
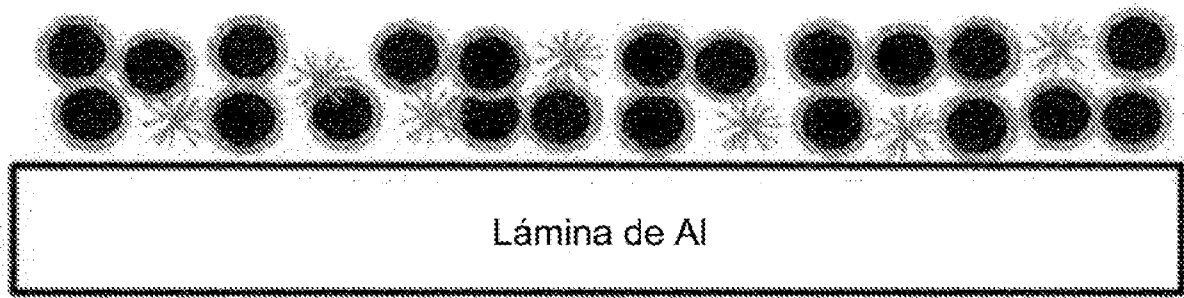
[Figura 6]



【Figura 7】



【Figura 8】



Material compuesto de azufre-carbono

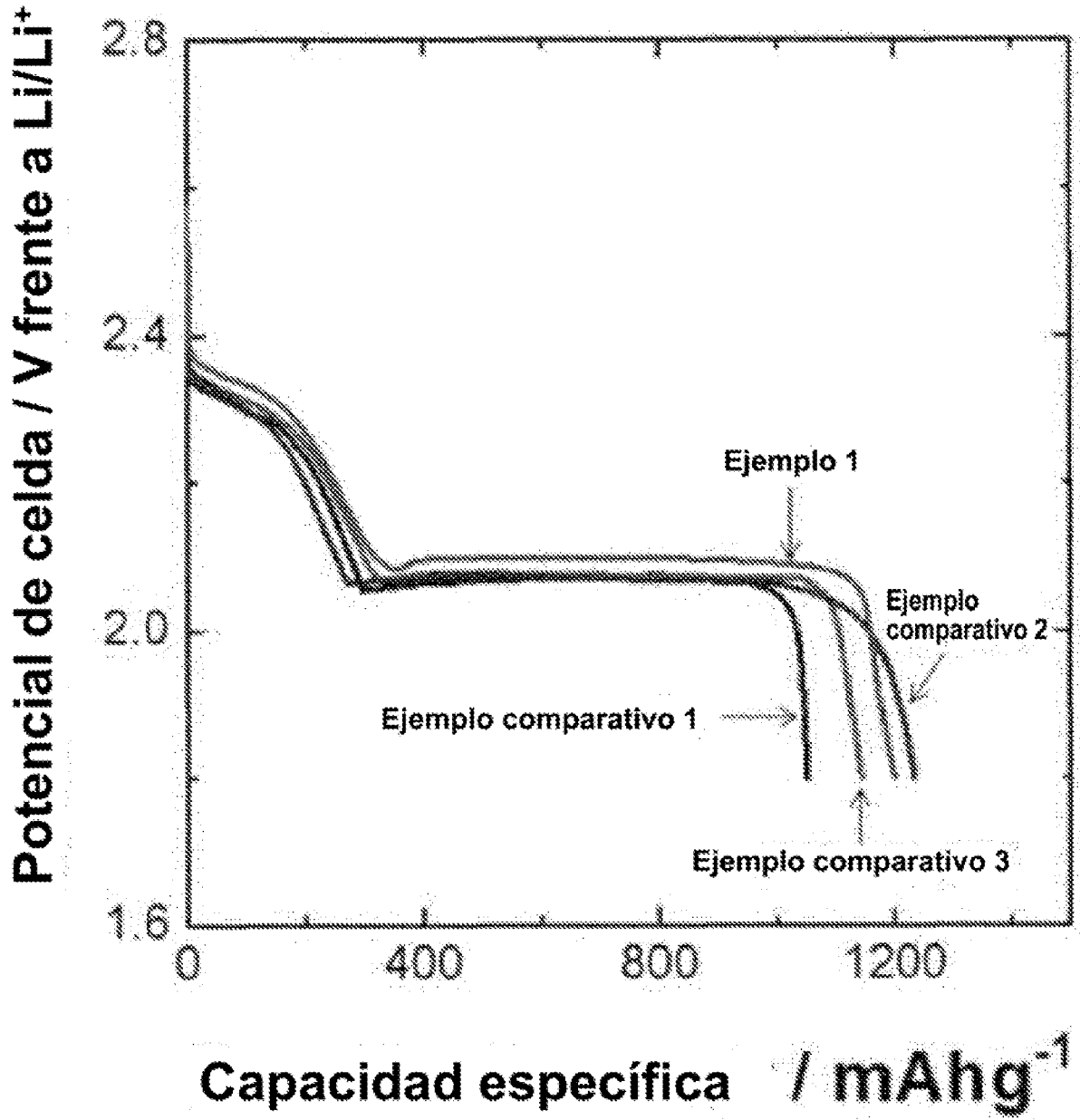


Ejemplo de preparación 1 (FeOOH que tiene forma de erizo)



Ejemplo de preparación 2 (FeOOH que tiene forma de varilla)

【Figura 9】



[Figura 10]

