

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 951 561**

51 Int. Cl.:

C01B 32/05 (2007.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
C01B 32/00 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.10.2018** **PCT/KR2018/012440**
87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2019** **WO19093681**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2018** **E 18876053 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2023** **EP 3670447**

54 Título: **Carbono poroso, y electrodo positivo y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

08.11.2017 KR 20170147765

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.10.2023

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (50.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR y
POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION
(50.0%)

72 Inventor/es:

LEE, DONGWOOK;
JO, CHANGSHIN;
LEE, JINWOO;
SOHN, KWONNAM;
YANG, DOO KYUNG y
LIM, WON-GWANG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 951 561 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

Carbono poroso, y electrodo positivo y batería secundaria de litio que comprende el mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un material activo de electrodo positivo que comprende carbono poroso, y a una batería secundaria de litio que comprende el mismo. Más específicamente, la presente invención puede mejorar la densidad de energía de la batería secundaria de litio haciendo uso de un electrodo poroso que contiene microporos y mesoporos y que tiene una forma y una distribución de tamaño uniformes como material activo de electrodo positivo.

Antecedentes de la técnica

Hasta hace poco, ha habido un considerable interés en el desarrollo de baterías con altas densidades de energía que usan litio como electrodo negativo. Por ejemplo, en comparación con otros sistemas electroquímicos con un electrodo negativo de carbono con litio insertado y un electrodo de níquel o cadmio que reducen la densidad de energía de la batería aumentando el peso y el volumen del electrodo negativo debido a la presencia del material no electroactivo, puesto que el metal de litio tiene características de bajo peso y alta capacidad, el metal de litio ha atraído mucha atención como material activo de electrodo negativo para baterías electroquímicas. El electrodo negativo, o los electrodos negativos, de metal de litio que comprenden principalmente metal de litio, proporcionan la oportunidad de construir una batería que es más ligera y tiene una mayor densidad de energía que la batería tal como una batería de iones de litio, de níquel-hidruro de metal o de níquel-cadmio. Estas características son muy deseables para baterías para dispositivos electrónicos portátiles, tales como teléfonos celulares y ordenadores portátiles, donde se paga más por un valor de peso más bajo.

Se conocen materiales activos de electrodo positivo de estos tipos para baterías de litio y comprenden un material activo de electrodo positivo que contiene azufre que contiene un enlace de azufre-sulfuro, y logran alta capacidad de energía y capacidad de recarga a partir de la escisión (reducción) y reformación (oxidación) electroquímicas de enlaces azufre-azufre.

Puesto que existen ventajas de que la batería secundaria de litio-azufre que usa litio y un metal alcalino como material activo de electrodo negativo y azufre como material activo de electrodo positivo tal como se describió anteriormente tiene una densidad de energía teórica de 2.800 Wh/kg y una capacidad teórica de azufre de 1.675 mAh/g, que es mucho mayor que la de otros sistemas de baterías, y el azufre es rico en recursos, es barato y es una sustancia respetuosa con el medioambiente, la batería secundaria de litio-azufre está atrayendo atención como dispositivo electrónico portátil.

Sin embargo, hubo problemas puesto que el azufre usado como material activo de electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre no es conductor, es difícil transferir los electrones generados mediante la reacción electroquímica y que las características de vida útil y características de tasa de la batería se inhiben debido al problema de lixiviación de polisulfuro ($\text{Li}_2\text{S}_8 \sim \text{Li}_2\text{S}_4$) durante la carga/descarga y la cinética lenta de las reacciones electroquímicas por la baja conductividad eléctrica del azufre y el sulfuro de litio ($\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$).

A este respecto, recientemente, para resolver el problema de lixiviación de polisulfuro durante la carga/descarga de la batería secundaria de litio-azufre y la baja conductividad eléctrica del azufre y el sulfuro de litio, se usa un material de carbono de estructura porosa con alta conductividad eléctrica como portador de azufre.

La publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2013-125697 divulga un carbono poroso que tiene un poro, que es un material conductor que puede estar compuesto por un material activo como material de electrodo. El carbono poroso puede estar compuesto por un compuesto que contiene azufre y/o un átomo de azufre, y es capaz de mejorar la conductividad electrónica del material de electrodo. Específicamente, la capacidad de poro del material conductor es de 0,5 cm³/g o más y 4,0 g/cm³ o menos, el diámetro de poro es de 100 nm o menos y el diámetro de partícula del material conductor es de 1 nm o más y 500 µm o menos.

Existen muchos informes sobre la aplicación de tal carbono poroso en baterías secundarias de litio-azufre convencionales, pero todavía existe un límite para la mejora de la densidad de energía por unidad de volumen y unidad de volumen.

El documento US-B1-6585948 divulga un material de tamiz molecular de carbono con regulación estructural que puede usarse como componente de un electrodo. El tamiz se prepara mediante las siguientes etapas:

a) absorber, en los poros de un material de tamiz molecular inorgánico seleccionado del grupo que consiste en MCM-48, SBA-1, KIT-1, SBA-15 y MSU-1, un material de partida seleccionado del grupo que consiste en:

(i) un precursor polimérico; y

(ii) una mezcla en una disolución acuosa de hidratos de carbono y un ácido; en el que dicho material de tamiz molecular inorgánico es la forma sólida ácida del mismo cuando el material de partida seleccionado comprende un precursor polimérico;

b) secar y polimerizar los adsorbatos;

c) opcionalmente repetir las etapas de absorber, secar y polimerizar;

d) carbonizar los adsorbatos polimerizados mediante la descomposición térmica; y

e) retirar el marco del tamiz molecular inorgánico de los adsorbatos carbonizados del material de tamiz tratando el material de tamiz con una disolución de ácido fluorhídrico o hidróxido de sodio.

El documento US-A1-2014/0118884 se refiere a un material de carbono poroso que puede usarse como componente de un condensador de alta capacidad. El material se prepara mediante un método que comprende preparar una primera disolución que incluye un tensioactivo, un material de fuente de carbono y un disolvente; verter la primera disolución en una disolución acuosa de sol de sílice para formar una segunda disolución; preparar una disolución acuosa de silicato; verter la disolución acuosa de silicato en la segunda disolución para formar una tercera disolución y separar por precipitación un producto intermedio, en el que el producto intermedio comprende el tensioactivo, el material de fuente de carbono y un molde de sílice; realizar un procedimiento de calentamiento sobre el producto intermedio para carbonizar el producto intermedio; y retirar el molde de sílice del producto intermedio carbonizado para formar el material de carbono poroso.

El documento US-A1-2015/0357637 se refiere a un material compuesto para electrodos. El material contiene un carbono poroso y sulfuro de litio soportado en los poros del carbono poroso. La proporción de volumen de poros que miden 100 nm o más según el método de BJH es del 30 % o menos.

El documento US-A1-2017/0317340 se refiere a un material compuesto de azufre-carbono que puede usarse como componente de una batería con electrolito no acuoso. El material compuesto puede prepararse mediante un método que comprende una etapa de calentar, en un recipiente cerrado, una mezcla obtenida mezclando azufre con carbono poroso que tiene un área de superficie específica de $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ o menos, y una anchura a mitad de altura del pico de 1,0 nm a 2,5 nm en una distribución logarítmica de volumen de poro para formar un material compuesto de azufre-carbono, incluyendo la etapa de calentamiento:

calentar la mezcla durante 5 horas o más a una temperatura a la que se funde el azufre; y

posteriormente calentar la mezcla a una temperatura a la que se vaporiza el azufre.

Divulgación

Problema técnico

Como resultado de diversos estudios para resolver los problema anteriores, los inventores de la presente invención han hallado que el área de superficie específica de un carbono poroso se mantiene a un nivel igual a o mayor que el del carbono poroso convencional mientras que aumenta el volumen de poro global y mejora el rendimiento de la batería, preparando el carbono poroso que puede actuar como portador de azufre en un electrodo positivo de una batería secundaria de litio-azufre en el que el carbono poroso se prepara para tener una estructura porosa mixta de microporos y mesoporos y una forma y un tamaño de partícula uniformes.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un material activo de electrodo positivo que comprende carbono poroso que puede usarse como portador de azufre en un electrodo positivo de una batería secundaria de litio-azufre y un método para preparar el mismo.

Además, otro objeto adicional de la presente invención es proporcionar una batería secundaria de litio que comprende un material activo de electrodo positivo de este tipo.

Solución técnica

Según un primer aspecto, la presente invención proporciona un material activo de electrodo positivo que comprende: partículas esféricas de carbono poroso que tienen un diámetro de partícula de $2 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$, incluyendo las partículas microporos que tienen un diámetro de 1 nm a 8 nm y mesoporos que tienen un diámetro de 20 nm a 40 nm, estando la razón volumétrica de los microporos con respecto a los mesoporos en el intervalo de 1:40 a 50, y un material que contiene azufre portado dentro de los poros de las partículas de carbono.

Preferiblemente, el volumen de poro de los mesoporos es de $3,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ o más.

Preferiblemente, el área de superficie específica de las partículas de carbono poroso es de 1000 m²/g a 1300 m²/g.

5 Preferiblemente, el contenido de azufre portado en las partículas de carbono poroso es del 50 al 80 % en peso basado en el peso total del material activo de electrodo positivo.

10 Según un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para fabricar un material activo de electrodo positivo que comprende las etapas de: formar un polvo mixto de un material que contiene azufre y partículas esféricas de carbono poroso que tienen un diámetro de partícula de 2 μm a 10 μm, incluyendo las partículas microporos que tienen un diámetro de 1 nm a 8 nm y mesoporos que tienen un diámetro de 20 nm a 40 nm, estando la razón volumétrica de los microporos con respecto a los mesoporos en el intervalo de 1:40 a 50; mezclar el polvo mixto con un disolvente para disolver azufre para formar una mezcla; y someter a tratamiento térmico la mezcla a vacío para impregnar los poros de las partículas de carbono poroso con azufre.

15 Preferiblemente, el disolvente para disolver azufre es CS₂, etilendiamina, acetona o etanol.

Según un tercer aspecto, la presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende un material activo de electrodo positivo según el primer aspecto anterior.

20 Según un cuarto aspecto, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo según el tercer aspecto anterior.

Efectos ventajosos

25 Puesto que el carbono poroso según la presente invención comprende microporos y mesoporos que tienen tamaños diferentes, cuando el carbono poroso se aplica como material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio, por ejemplo, una batería secundaria de litio-azufre, se mejora el área de superficie específica mediante los microporos y, por tanto, puede mejorarse el rendimiento de la batería y puede mejorarse la densidad de energía de la batería aumentando la carga de azufre mediante los mesoporos. Además, puesto que los mesoporos proporcionan un volumen de poro suficiente, es posible maximizar la participación de azufre en la reacción de oxidación y reducción proporcionando un espacio capaz de facilitar la entrada y salida de la disolución de electrolito mientras que porta el azufre.

30 Además, puesto que el carbono poroso tiene una forma esférica uniforme y un tamaño uniforme, cuando se aplica como material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio-azufre, el carbono poroso puede mejorar la densidad de empaquetamiento del material activo de electrodo positivo en el colector de corriente para mejorar la densidad de energía de la batería.

Descripción de los dibujos

40 Las figuras 1a y 1b son fotografías de SEM (microscopio electrónico de barrido) de la sílice porosa sintetizada en el ejemplo de preparación 1.

45 Las figuras 2a a 2c son fotografías de SEM (microscopio electrónico de barrido) y TEM (microscopio electrónico de transmisión) de la sílice porosa preparada en el ejemplo de preparación 1.

Las figuras 3a a 3d son gráficos del gráfico de isoterma lineal y la distribución de diámetro de poro como resultado del análisis de adsorción/desorción de nitrógeno del carbono poroso según los ejemplos 1 a 4, respectivamente.

50 La figura 3e son fotografías de SEM (microscopio electrónico de barrido) y TEM (microscopio electrónico de transmisión) de la sílice porosa según el ejemplo 5.

55 La figura 4 es un gráfico que muestra los resultados del análisis de adsorción/desorción de nitrógeno sobre el carbono poroso del ejemplo 1 y el carbono activado del ejemplo comparativo 1.

La figura 5 es un gráfico que muestra perfiles de tensión en función de las capacidades en las baterías secundarias de litio-azufre del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1.

60 La figura 6 es un gráfico que muestra los resultados del análisis de carga-descarga galvanostáticas para baterías secundarias de litio-azufre del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1.

La figura 7 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga de las baterías secundarias de litio-azufre del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 en función del número de ciclos durante la descarga a alta tasa.

65

Mejor modo

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle para facilitar la comprensión de la presente invención.

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

Carbono poroso

La presente invención se refiere a un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio que incluye un carbono poroso.

El carbono poroso comprende microporos y mesoporos que tienen tamaños diferentes y se caracteriza por tener un tamaño y una forma de partícula uniformes. A continuación en el presente documento, el tamaño de los poros comprendidos en el carbono poroso significa el diámetro de los poros.

Los microporos no sólo aumentan el área de superficie específica del carbono poroso, sino que también tienen un efecto de portar azufre y, por tanto, inhibir la liberación de polisulfuro. El diámetro de los microporos es de 1 nm a 8 nm. Si el diámetro de los microporos es menor que el intervalo anterior, los poros son excesivamente pequeños, de modo que el poro puede obstruirse fácilmente en el proceso de portar azufre. Si el diámetro de los microporos es mayor que el intervalo anterior, el efecto de aumentar el área de superficie específica del carbono poroso puede ser insignificante.

Puesto que los mesoporos son mayores en cuanto a tamaño de poro que los microporos y pueden desempeñar una función de portar azufre capaz de portar más azufre, los mesoporos pueden mejorar la densidad de energía de la batería aumentando el contenido de azufre en el electrodo positivo de la batería secundaria de litio, por ejemplo, la batería secundaria de litio-azufre. Además, debido a los mesoporos, se facilita la entrada y salida de la disolución de electrolito en el electrodo positivo de la batería secundaria de litio-azufre y puede mejorarse el problema de lixiviación de polisulfuro mediante adsorción.

Los mesoporos tienen un diámetro de 20 nm a 40 nm. Si el diámetro de los mesoporos es menor que el intervalo anterior, se reduce la carga del azufre en los mesoporos, la entrada y salida de la disolución de electrolito no es fácil, el espacio para adsorber el polisulfuro es insuficiente y, por tanto, no puede resolverse el problema de lixiviación del polisulfuro. Si el diámetro de los mesoporos supera el intervalo anterior, el tamaño de poro se vuelve excesivamente grande y, por tanto, el problema de lixiviación del polisulfuro en el electrodo positivo se vuelve grave, y puede reducirse la durabilidad del electrodo.

Además, el volumen de poro de los mesoporos puede ser de 3,5 cm³/g o más, preferiblemente de 3,5 cm³/g a 4,5 cm³/g, y más preferiblemente de 3,8 cm³/g a 4,2 cm³/g. Si el volumen de los mesoporos es menor que el intervalo anterior, se reduce la carga del azufre en los poros, y el efecto de mejorar la densidad de energía de la batería es insignificante. Si el volumen de los mesoporos supera el intervalo anterior, se mejora la carga de azufre para aumentar el contenido de azufre en el electrodo y, por tanto, mejorar la densidad de energía, pero la resistencia mecánica de la estructura de carbono disminuye relativamente, y la durabilidad del material compuesto de azufre-carbono y el electrodo puede deteriorarse durante el procedimiento de preparación de la suspensión.

En el carbono poroso según la presente invención, los microporos y los mesoporos están contenidos en una razón volumétrica de poros de 1:40 a 50. Si la razón volumétrica de poros de los mesoporos con respecto a los microporos es menor que el intervalo anterior, puede mejorarse el área de superficie específica, se reduce la carga del azufre, y este efecto de mejorar la densidad de energía de la batería es insignificante. Si la razón volumétrica de poros de los mesoporos con respecto a los microporos supera el intervalo, se aumenta la carga de azufre, pero la proporción de mesoporos es relativamente alta y, por tanto, puede reducirse el área de superficie específica.

El área de superficie específica del carbono poroso según la presente invención puede oscilar desde 1000 m²/g hasta 1300 m²/g, preferiblemente desde 1150 m²/g hasta 1300 m²/g, y más preferiblemente desde 1200 m²/g hasta 1300 m²/g. Si el área de superficie específica del carbono poroso es menor que el intervalo anterior, puede reducirse la capacidad de descarga. Si el área de superficie específica del carbono poroso es mayor que el intervalo anterior, el caso es un caso cuando existen relativamente muchos microporos y, por tanto, puede reducirse la carga de azufre y puede reducirse la densidad de energía de la batería. Además, puesto que el carbono poroso tiene una forma y un tamaño uniformes, cuando se aplica como material para un material de electrodo positivo, por ejemplo, un material activo de electrodo positivo, puede mejorarse la densidad de empaquetamiento del material activo de electrodo positivo en el colector de corriente.

Específicamente, el carbono poroso tiene una forma uniforme esférica y tiene un tamaño uniforme con un diámetro de partícula de 2 μm a 10 μm, preferiblemente de 3 μm a 7 μm, más preferiblemente de 4 μm a 6 μm. Si el diámetro de partícula del carbono poroso es menor que el intervalo anterior, puede reducirse la carga del azufre. Si el

diámetro de partícula del carbono poroso supera el intervalo anterior, puede reducirse la densidad de empaquetamiento del material activo de electrodo positivo en el colector de corriente.

Método de preparación de carbono poroso

El carbono poroso que puede usarse como material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio puede prepararse mediante las etapas de (S1) disolver sílice porosa en un disolvente orgánico y mezclar con cloruro de aluminio hexahidratado para preparar una disolución de la sílice porosa; (S2) evaporar un disolvente orgánico en la disolución de sílice porosa para obtener partículas de sílice porosa; (S3) someter las partículas de sílice porosa al primer tratamiento térmico para obtener partículas de sílice porosa que tienen un sitio ácido de Al introducido en las mismas; (S4) impregnar los poros de las partículas de sílice porosa que tienen el sitio ácido de Al introducido en las mismas con un precursor de carbono y luego someterlo al segundo tratamiento térmico para obtener un material compuesto de carbono-sílice; y (S5) atacar químicamente la sílice en el material compuesto de carbono-sílice para obtener carbono poroso.

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle el método para preparar el carbono poroso según la presente invención para cada etapa.

Etapas (S1)

En la etapa (S1), puede prepararse una disolución de sílice porosa disolviendo una sílice porosa en un disolvente orgánico y mezclándola con un hidrato para introducir un sitio ácido de Al.

En la presente invención, la sílice porosa desempeña la función de un molde para sintetizar el carbono poroso. Cuando se usa la sílice porosa que tiene un tamaño de partícula de 2 μm a 10 μm , puede ser ventajoso sintetizar carbono poroso que tiene una forma y un tamaño uniformes.

El disolvente orgánico puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en etanol, metanol, propanol, butanol, acetato de etilo, cloroformo y hexano, y no está limitado siempre que sea un disolvente orgánico capaz de disolver sílice porosa.

El hidrato para introducir el sitio ácido de Al puede ser cloruro de aluminio hexahidratado y se usa para introducir el sitio ácido de Al en la sílice porosa.

La disolución de sílice porosa en la etapa (S1) puede prepararse usando de 1 a 5 partes en peso de la sílice porosa y de 0,21 a 1,05 partes en peso del hidrato para introducir el sitio ácido de Al, en relación con 100 partes en peso del disolvente orgánico.

Si la cantidad de la sílice porosa es menor de 1 parte en peso, se reduce el rendimiento del carbono poroso producido y se aumenta la razón relativa de los sitios ácidos y, por tanto, puede existir una restricción en la reacción de carbonización. Si la cantidad de la sílice porosa supera 5 partes en peso, la razón relativa de los sitios ácidos puede reducirse y, por tanto, puede resultar difícil que avance la polimerización del precursor de carbono para la reacción de síntesis del carbono poroso.

Si la cantidad del hidrato para introducir el sitio ácido de Al es menor de 0,21 partes en peso, los sitios ácidos introducidos en la sílice porosa pueden ser insuficientes y, por tanto, puede resultar difícil que avance la reacción de polimerización del precursor de carbono en el procedimiento de síntesis de carbono poroso. Si la cantidad del hidrato para introducir el sitio ácido de Al supera 1,05 partes en peso, el sitio ácido es bastante excesivo y, por tanto, puede resultar difícil que avance la reacción de síntesis del carbono poroso.

Etapas (S2)

En la etapa (S2), pueden obtenerse partículas de sílice porosa evaporando el disolvente orgánico en la disolución de sílice porosa.

Mediante la evaporación del disolvente orgánico mientras se agita la disolución de sílice porosa a temperatura ambiente, pueden obtenerse partículas de sílice porosa residuales.

Etapas (S3)

En la etapa (S3), las partículas de sílice porosa pueden someterse al primer tratamiento térmico para obtener partículas de sílice porosa que tienen un sitio ácido de Al introducido en las mismas.

El sitio ácido de Al está ubicado sobre la superficie de la sílice para inducir la reacción de polimerización de un precursor de carbono tal como alcohol furfúrico y desempeña una función en el fomento de la síntesis de carbono poroso.

El primer tratamiento térmico puede realizarse aumentando la temperatura hasta de 500 a 600 °C a una velocidad de 0,5 °C/min a 3 °C/min en una atmósfera de aire.

5 Si la velocidad de aumento de temperatura durante el primer tratamiento térmico es menor de 0,5 °C/min, el tiempo requerido para el tratamiento térmico se vuelve más largo y, por tanto, pueden desnaturalizarse las propiedades físicas de las partículas de sílice porosa. Si la velocidad de aumento de temperatura supera 3 °C/min, los sitios ácidos no pueden formarse tanto como se desea en las partículas de sílice porosa.

10 Si la temperatura del primer tratamiento térmico es menor de 500 °C, los sitios ácidos no pueden formarse tanto como se desea en las partículas de sílice porosa. Si la temperatura del primer tratamiento térmico supera 600 °C, pueden desnaturalizarse las propiedades físicas de las partículas de sílice porosa.

Etapas (S4)

15 En la etapa (S4), puede obtenerse un material compuesto de carbono-sílice impregnando las partículas de sílice porosa que tienen el sitio ácido de Al introducido en las mismas con un precursor de carbono y luego sometiendo al segundo tratamiento térmico.

20 En este momento, el precursor de carbono puede impregnarse en los poros de las partículas de sílice porosa en forma de disolución.

En la presente invención, el precursor de carbono puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en alcohol furfúrico, sacarosa y glucosa.

25 En la presente invención, puesto que el precursor de carbono en fase líquida se usa como precursor de carbono, puede no requerirse un disolvente independiente para disolver el precursor de carbono. Sin embargo, el precursor de carbono como fase líquida puede disolverse adicionalmente en el disolvente. En este momento, el disolvente usado en la disolución del precursor de carbono puede ser dimetil éter de tetraetilenglicol (TEGME).

30 La disolución del precursor de carbono puede prepararse mezclando el precursor de carbono y el disolvente a una razón en peso de 1 : de 0,5 a 1,5. Si la razón en peso del disolvente con respecto al precursor de carbono es de 1 : menos de 0,5, puesto que la cantidad del precursor de carbono es relativamente alta, puede aumentarse el grosor de pared del poro y, por tanto, puede reducirse el volumen de poro del carbono mesoporoso que es un producto. Por
35 otro lado, si la razón en peso es de 1 : más de 1,5, la cantidad de precursor de carbono contenida en la disolución puede ser pequeña y, por tanto, puede reducirse el grosor de pared de los poros y puede ser difícil mantener la forma del carbono mesoporoso.

40 Por tanto, el volumen de los microporos y mesoporos puede controlarse mediante dimetil éter de tetraetilenglicol, un disolvente para disolver adicionalmente el precursor de carbono en la fase líquida.

En la presente invención, el segundo tratamiento térmico es un procedimiento para inducir la polimerización de un precursor de carbono en el que puede obtenerse un material compuesto de carbono-sílice mediante el segundo
45 tratamiento térmico.

La temperatura del segundo tratamiento térmico puede ser de 70 °C a 100 °C, preferiblemente de 75 °C a 95 °C, más preferiblemente de 80 °C a 90 °C. Si la temperatura del segundo tratamiento térmico es menor que el intervalo anterior, la velocidad de reacción de polimerización del precursor de carbono no es rápida o no se inicia de manera adecuada. Si la temperatura del segundo tratamiento térmico supera el intervalo anterior, pueden desnaturalizarse
50 las propiedades físicas del material compuesto de carbono-sílice formado.

El periodo de tiempo del segundo tratamiento térmico puede ser de 7 horas a 10 horas, preferiblemente de 7,5 horas a 9,5 horas, más preferiblemente de 8 horas a 9 horas. Si el periodo de tiempo del segundo tratamiento térmico es menor que el intervalo anterior, no puede completarse completamente la reacción de polimerización del precursor de
55 carbono. Si el periodo de tiempo del segundo tratamiento térmico supera el intervalo anterior, el periodo de tiempo en exceso no afecta significativamente al resultado de la reacción y, por tanto, no hay ningún beneficio derivado de superar el periodo de tiempo del tratamiento térmico.

Además, si se realiza el tratamiento térmico dentro del intervalo de la temperatura y el periodo de tiempo del
60 tratamiento térmico especificados como las condiciones para el segundo tratamiento térmico, puede mejorarse la uniformidad de la forma y el tamaño del carbono poroso producido.

Además, en la presente invención, el método puede comprender además la etapa de tercer tratamiento térmico realizado aumentando la temperatura a una velocidad de 0,5 °C/min a 1 °C/min bajo una atmósfera inerte después
65 del segundo tratamiento térmico y sometiendo a tratamiento térmico a de 700 °C a 1000 °C durante de 1 hora a 5 horas.

La atmósfera inerte puede formarse mediante al menos un gas inerte seleccionado del grupo que consiste en argón, nitrógeno, helio, neón y kriptón. Cuando se usa argón de entre los gases inertes, la reacción a partir de la cual se forma el material compuesto de carbono-sílice puede realizarse más suavemente. Por tanto, puede ser preferible que la atmósfera inerte esté formada de argón de entre los gases inertes.

Si la velocidad de aumento de temperatura durante el tercer tratamiento térmico es menor de 0,5 °C/min, se forma de manera incompleta el material compuesto de carbono-sílice. Si la velocidad de calentamiento supera 1 °C/min, puede existir un problema que afecta a la estructura porosa global.

Si la temperatura del tercer tratamiento térmico es menor de 700 °C, se forma de manera incompleta el material compuesto de carbono-sílice. Si la temperatura del tercer tratamiento térmico supera 1000 °C, pueden desnaturalizarse las propiedades físicas del carbono-sílice formado.

Además, si el tratamiento térmico se realiza dentro de los intervalos de la velocidad de aumento de temperatura y la temperatura y el periodo de tiempo del tratamiento térmico especificados como las condiciones para el tercer tratamiento térmico, puede mejorarse adicionalmente la uniformidad de la forma y el tamaño del carbono poroso producido.

Etapas (S5)

En la etapa (S5), puede obtenerse carbono poroso atacando químicamente la sílice en el material compuesto de carbono-sílice.

En este momento, el material compuesto de carbono-sílice puede dispersarse en una disolución mixta de un disolvente orgánico y agua, y la sílice puede someterse a ataque químico usando una disolución de ataque químico.

Al considerar la dispersibilidad del material compuesto de carbono-sílice, pueden mezclarse el disolvente orgánico y el agua en una razón en peso de 1 : de 0,8 a 1,2. El disolvente orgánico puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en etanol, metanol, propanol, butanol, acetato de etilo, cloroformo y hexano.

La disolución de ataque químico puede ser una disolución que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido fluorhídrico (HF), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), ácido nítrico (HNO₃), hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de sodio (NaOH).

Material activo de electrodo positivo

La presente invención también se refiere a un material activo de electrodo positivo que comprende un carbono poroso; y un material que contiene azufre portado dentro de los poros del carbono poroso en el que el material activo de electrodo positivo puede ser para una batería secundaria de litio. Preferiblemente, el material activo de electrodo positivo puede ser un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio-azufre.

El material activo que contiene azufre puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en azufre elemental (S₈) y compuestos a base de azufre. Específicamente, el compuesto a base de azufre puede seleccionarse de Li₂S_n (n ≥ 1), un compuesto de azufre orgánico o un polímero de carbono-azufre ((C₂S_x)_n; 2,5 ≤ x ≤ 50, n ≥ 2).

El contenido de azufre (30) puede ser del 50 al 80 % en peso, preferiblemente del 65 al 77 % en peso, basado en el peso total del material activo de electrodo positivo. Si el contenido de azufre es menor del 50 % en peso, puede reducirse la densidad de energía de la batería. Si la cantidad de azufre es mayor del 80 % en peso, pueden surgir problemas de expansión de volumen de azufre y baja conductividad eléctrica durante la carga/descarga.

Método de preparación de material activo de electrodo positivo

La presente invención también proporciona un método para preparar un material activo de electrodo positivo tal como se describió anteriormente, que comprende las etapas de: (P1) formar un polvo mixto del carbono poroso y azufre o un compuesto de azufre; (P2) mezclar el polvo mixto con un disolvente para disolver azufre para formar una mezcla; y (P3) someter la mezcla a tratamiento térmico a vacío para impregnar los poros del carbono poroso con azufre.

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle un método de preparación de un material activo de electrodo positivo según la presente invención para cada etapa.

Etapas (P1)

El carbono poroso para preparar el material activo de electrodo positivo puede prepararse mediante el procedimiento

para preparar el carbono poroso que comprende las etapas (S1) a (S5) tal como se describió anteriormente. El azufre 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 ($n \geq 1$), un compuesto de azufre orgánico o un polímero de carbono-azufre $((C_2S_x)_n)$: $2,5 \leq x \leq 50$, $n \geq 2$.

El carbono poroso y el azufre pueden mezclarse en un estado en polvo para obtener un polvo mixto. En este momento, el carbono poroso y el azufre pueden mezclarse de modo que el peso de azufre sea del 50 al 80 % en peso, preferiblemente del 65 al 77 % en peso, basado en el peso total del material activo de electrodo positivo que va a producirse.

Etapas (P2)

El polvo mixto obtenido en la etapa (P1) se mezcla con un disolvente para formar una mezcla, en el que el azufre contenido en el polvo mixto puede disolverse usando un disolvente para disolver azufre que tiene una alta solubilidad de azufre como disolvente de modo que el azufre líquido disuelto se porta en los poros del carbono poroso.

En este momento, el disolvente para disolver azufre puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en disolvente de CS_2 , etilendiamina, acetona y etanol. En particular, cuando se usa el disolvente de CS_2 , la solubilidad selectiva del azufre contenido en el polvo mixto es alta, de modo que es ventajoso para disolver el azufre que va a portarse en el interior de los poros contenidos en el carbono poroso.

Etapas (P3)

La mezcla formada en la etapa (P2) puede someterse a tratamiento térmico a vacío para fijar el azufre líquido portado en los poros contenidos en el carbono poroso a la superficie de los poros.

Un material activo de electrodo positivo que tiene una forma en la que se porta azufre en el carbono poroso puede prepararse mediante las etapas (P1) a (P3). El material activo de electrodo positivo puede aplicarse a un electrodo positivo de una batería secundaria de litio-azufre.

Electrodo positivo y batería secundaria de litio

La presente invención también se refiere a un electrodo positivo que comprende el material activo de electrodo positivo tal como se describió anteriormente y a una batería secundaria de litio que comprende dicho electrodo positivo.

El electrodo positivo puede comprender un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo dispuesta en el colector de corriente de electrodo positivo y que comprende el material activo de electrodo positivo y opcionalmente un material conductor y un aglutinante.

Como colector de corriente de electrodo positivo, específicamente puede ser preferible usar aluminio espumado, níquel espumado, o similares, que tienen una excelente conductividad.

Además, la capa de material activo de electrodo positivo puede comprender además un material conductor para permitir que los electrones se muevan suavemente en el electrodo positivo junto con el material activo de electrodo positivo, y un aglutinante para mejorar la adhesión entre los materiales activos de electrodo positivo o entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente.

El material conductor pueden ser materiales a base de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno y negro de Ketjen; un polímero conductor tal como polianilina, politiofeno, poliacetileno, polipirrol, y puede estar comprendido en una cantidad del 5 al 20 % en peso basada en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Si el contenido del material conductor es menor del 5 % en peso, el efecto de mejorar la conductividad mediante el uso del material conductor es insignificante. Por otro lado, si el contenido del material conductor supera el 20 % en peso, el contenido del material activo de electrodo positivo se vuelve relativamente pequeño y, por tanto, existe la posibilidad de que puedan deteriorarse las características de capacidad.

Además, el aglutinante puede ser poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(óxido de etileno), polivinilpirrolidona, poli(óxido de etileno) alquilado, poli(óxido de etileno) reticulado, poli(vinil éter), poli(metacrilato de metilo), poli(fluoruro de vinilideno), copolímero de polihexafluoropropileno y poli(fluoruro de vinilideno) (nombre de producto: Kynar), poli(acrilato de etilo), politetrafluoroetileno, poli(cloruro de vinilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpiridina, poliestireno, y derivados, combinaciones y copolímeros de los mismos, y similares. Además, el aglutinante puede estar comprendido preferiblemente en una cantidad del 5 al 20 % en peso basada en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Si el contenido del aglutinante es menor del 5 % en peso, el efecto de mejorar la adhesión entre los materiales activos de electrodo positivo o entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente en función del uso del aglutinante es insuficiente. Por otro lado, si el contenido del aglutinante

supera el 20 % en peso, el contenido del material activo de electrodo positivo se vuelve relativamente pequeño y, por tanto, existe la posibilidad de que puedan deteriorarse las características de capacidad.

El electrodo positivo tal como se describió anteriormente puede prepararse mediante un método convencional, y específicamente, puede prepararse aplicando la composición para formar la capa de material activo de electrodo positivo preparada mezclando el material activo de electrodo positivo, el material conductor y el aglutinante en un disolvente orgánico, sobre un colector de corriente, seguido de secado y opcionalmente laminación.

En este momento, el disolvente orgánico puede ser un disolvente que pueda dispersar de manera uniforme el material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el material conductor, y que se evapore fácilmente. Específicamente, el disolvente orgánico puede comprender acetonitrilo, metanol, etanol, tetrahidrofurano, agua, alcohol isopropílico y similares.

La batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo que comprende el carbono poroso según la presente invención puede aumentar la densidad del electrodo positivo porque el carbono poroso tiene un tamaño y una forma uniformes. Preferiblemente, la batería secundaria de litio puede ser una batería secundaria de litio-azufre.

Además, cuando se compara con carbono activado que tiene sólo microporos, puesto que el carbono poroso tiene microporos, teniendo de ese modo una alta área de superficie específica, y también tiene mesoporos, teniendo de ese modo un gran volumen de poro, los poros no se obstruyen ni siquiera después de la impregnación de azufre y, por tanto, es fácil que entre y salga la disolución de electrolito y, como resultado, la capacidad de descarga y las características de salida son excelentes.

A continuación en el presente documento, se presentarán ejemplos preferidos para facilitar la comprensión de la presente invención. Sin embargo, debe entenderse que los siguientes ejemplos son ilustrativos de la presente invención y que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones dentro del alcance y el espíritu de la presente invención, y es obvio que tales cambios y modificaciones están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo de preparación 1: Síntesis de sílice porosa

Se mezclaron 8,0 g de un copolímero de tribloque $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (nombre comercial: Pluronic P123, EO: etilenglicol, PO: propilenglicol), 10 g de cloruro de potasio (KCl) y 20 ml de ácido clorhídrico (HCl) al 37,2 % en peso con 130 ml de agua y 10 ml de etanol, y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 8 horas o más. A continuación, cuando se disolvió completamente el Pluronic P123, se añadieron 9,26 ml de mesitileno y se agitó a 40 °C durante 2 horas.

Se añadieron 18,4 ml de ortosilicato de tetraetilo (TEOS), una fuente de sílice, y se agitó de manera vigorosa a la misma temperatura durante 2 minutos. Se mantuvo la disolución mixta a la misma temperatura durante 20 horas. Después de eso, se añadieron 0,092 g de fluoruro de amonio a la disolución mixta, se agitó de manera vigorosa durante 2 minutos, y luego se sintetizó de manera hidrotérmica en un horno a 100 °C durante 24 horas. Luego, se filtró la mezcla con una mezcla de etanol y agua, se secó a temperatura ambiente, y se sometió a tratamiento térmico a 550 °C durante 4 horas en una atmósfera de aire para sintetizar finalmente sílice porosa.

Las figuras 1a y 1b son fotografías de SEM (microscopio electrónico de barrido) de la sílice porosa sintetizada en el ejemplo de preparación 1.

Haciendo referencia la figura 1a, puede observarse que se produjo una sílice porosa que tenía una forma de partícula esférica y mesoporos.

Además, la figura 1b es una fotografía ampliada de la figura 1a. Puede observarse que el diámetro de la sílice porosa preparada es de 5 μm , y los mesoporos están bien desarrollados.

Ejemplo 1: Preparación de carbono poroso, material activo de electrodo positivo, electrodo positivo y batería secundaria de litio-azufre

(1) Preparación de carbono poroso

Se dispersó de manera uniforme 1 g de la sílice porosa esférica preparada en el ejemplo de preparación 1 en 50 ml de etanol, y se mezclaron conjuntamente 0,21 g de cloruro de aluminio hexahidratado y se agitó durante 2 horas para obtener una disolución de sílice porosa.

Mientras se agitaba la disolución de sílice porosa a temperatura ambiente, se evaporó todo el disolvente, etanol.

Después de eso, se recogió el polvo restante de partículas de sílice porosa, se calentó a 1 °C/min en una atmósfera de aire para aumentar la temperatura hasta 550 °C y se sometió así al primer tratamiento térmico y se mantuvo durante 5 horas.

Después del primer tratamiento térmico, se midió el volumen de poro de la sílice porosa con el sitio ácido de Al introducido, se mezclaron alcohol furfurílico tanto como 1/2 volumen del volumen de poro medido y dimetil éter de tetraetilenglicol (TEGDME) tanto como 1/2 volumen del volumen de poro medido y se impregnaron usando vacío. Es decir, la razón en peso de alcohol furfurílico como precursor de carbono y dimetil éter de tetraetilenglicol como disolvente es de 1 : 1.

Después de eso, se mantuvo la mezcla en un horno a 80 °C durante 8 horas para realizar el segundo tratamiento térmico para inducir la polimerización de alcohol furfurílico.

Además, se aumentó la temperatura a una velocidad de 1 °C/min en una atmósfera de Ar para aumentar la temperatura hasta 850 °C y se mantuvo durante 3 horas para preparar un material compuesto de carbono-sílice.

Se dispersó el material compuesto de carbono-sílice en una disolución mixta de etanol y agua a una razón en peso de 1 : 1, y se atacó químicamente la sílice con HF para preparar carbono poroso.

(2) Preparación de material activo de electrodo positivo

Se mezcló el carbono poroso preparado con polvo de azufre para obtener un polvo mixto. En este momento, se preparó el polvo mixto de modo que el peso de azufre en el material activo de electrodo positivo que va a producirse pudiera ser del 70 % en peso.

Se disolvió el azufre contenido en el polvo mixto mientras se hacía gotear CS₂ como disolvente para disolver azufre en el polvo mixto.

Se mantuvo a vacío el polvo mixto en el que se disolvió azufre durante 30 minutos y luego se mantuvo a 155 °C durante 12 horas para fijar el azufre disuelto en los poros internos del carbono poroso para producir un material activo de electrodo positivo.

(3) Fabricación de batería secundaria de litio-azufre

Se añadió una mezcla de electrodo positivo del 80 % en peso del material activo de electrodo positivo, el 10 % en peso de negro de carbono (material conductor) y el 10 % en peso de PVDF (aglutinante) a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente para preparar una suspensión de electrodo positivo, y luego, con la suspensión se recubrió el colector de corriente de la lámina de aluminio para preparar un electrodo positivo. En este momento, el contenido de azufre en el electrodo positivo es de 2,3 mg/cm².

Se fabricó una batería secundaria de litio-azufre usando la lámina de litio con un grosor de 200 µm como electrodo negativo, una disolución orgánica obtenida disolviendo aditivo de LiNO₃ al 2 % en peso en LiTFSI 1 M (DME/DOL, razón volumétrica de 1 : 1) como disolución de electrolito y la película de polipropileno como separador.

– LiTFSI: sal de litio de bis(trifluorometano)sulfonamida

– DME: dimetoximetano

– DOL: 1,3-dioxolano

Ejemplo 2

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto que después del primer tratamiento térmico, se impregnaron alcohol furfurílico y dimetil éter de tetraetilenglicol en una razón en peso de 1:0,67 en los poros de la sílice porosa con el sitio ácido de Al introducido, y se midió el volumen de poro de la sílice porosa y luego se impregnó tanto como el volumen de poro medido.

Ejemplo 3

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto que después del primer tratamiento térmico, se impregnaron alcohol furfurílico y dimetil éter de tetraetilenglicol en una razón en peso de 1:0,43 en los poros de la sílice porosa con el sitio ácido de Al introducido, y se midió el volumen de poro de la sílice porosa y luego se impregnó tanto como el volumen de poro medido.

Ejemplo 4

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto que después del primer tratamiento térmico, se impregnaron alcohol furfurílico y dimetil éter de tetraetilenglicol en una razón en peso de 1:0,25 en los poros de la

silíce porosa con el sitio ácido de Al introducido, y se midió el volumen de poro de la sílice porosa y luego se impregnó tanto como el volumen de poro medido.

Ejemplo 5

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto que después del primer tratamiento térmico, se impregnaron alcohol furfurílico y dimetil éter de tetraetilenglicol en una razón en peso de 1:2,33 en los poros de la sílice porosa con el sitio ácido de Al introducido, y se midió el volumen de poro de la sílice porosa y luego se impregnó tanto como el volumen de poro medido.

Ejemplo comparativo 1: Carbono activado

Se preparó carbono activado (MSP-20, Kanto Chemical Co.) que contenía sólo microporos.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto que se fabricaron un material activo de electrodo positivo, un electrodo positivo y una batería secundaria de litio-azufre usando el carbono activado en lugar del carbono poroso.

Ejemplo experimental 1: Observación del carbono poroso

Se observaron la forma, el tamaño y el poro del carbono poroso preparado en el ejemplo 1.

Las figuras 2a a 2c son fotografías de SEM (microscopio electrónico de barrido) y TEM (microscopio electrónico de transmisión) de la sílice porosa preparada en el ejemplo de preparación 1.

La figura 2a es una fotografía de SEM del carbono poroso preparado en el ejemplo 1, que muestra que se sintetizó generalmente carbono poroso esférico.

La figura 2b es una fotografía de SEM ampliada del carbono poroso preparado en el ejemplo 1, que muestra que el tamaño de partícula del carbono poroso esférico es de 5 μm .

La figura 2c es una fotografía de TEM del carbono poroso preparado en el ejemplo 1, que muestra que se sintetizó un carbono poroso bien desarrollado con mesoporos.

Ejemplo experimental 2: Medición de las propiedades físicas del carbono poroso y el carbono activado

Para comparar el área de superficie, el volumen de poro y el tamaño de poro del carbono poroso del ejemplo 1 y el carbono activado del ejemplo comparativo 1, se llevaron a cabo experimentos de adsorción/desorción de nitrógeno.

Los experimentos de adsorción/desorción de nitrógeno se llevaron a cabo usando el equipo (Tristar II 3020, Micromeritics) para medir el área de superficie específica. Específicamente, se colocó la muestra que va a analizarse (de aproximadamente 50 mg a 100 mg) en un tubo de vidrio para su análisis y se realizó un procedimiento de pretratamiento eliminando la humedad adsorbida en los poros de la muestra que va a analizarse durante 8 horas a 100 °C en estado de vacío. El análisis de adsorción/desorción de nitrógeno se realizó en la muestra pretratada mientras se hacía fluir gas de nitrógeno usando nitrógeno líquido.

Las figuras 3a a 3d son gráficos del gráfico de isoterma lineal y la distribución de diámetro de poro como resultado del análisis de adsorción/desorción de nitrógeno del carbono poroso según los ejemplos 1 a 4, respectivamente, y la figura 3e son fotografías de SEM (microscopio electrónico de barrido) y TEM (microscopio electrónico de transmisión) de la sílice porosa según el ejemplo 5.

Haciendo referencia a las figuras 3a a 3e, puede observarse que el área de superficie específica y el volumen de poro del carbono poroso de los ejemplos 1 a 3 son relativamente buenos, y en el caso del ejemplo 5, la razón en peso de alcohol furfurílico como precursor de carbono y dimetil éter de tetraetilenglicol como disolvente es tan alta que el carbono poroso no puede mantener su forma esférica.

La figura 4 es un gráfico que muestra los resultados del análisis de adsorción/desorción de nitrógeno en el carbono poroso del ejemplo 1 y el carbono activado del ejemplo comparativo 1.

Haciendo referencia a la figura 4 y la tabla 1 a continuación, puede observarse que el carbono poroso del ejemplo 1 contiene tanto microporos como mesoporos y, por tanto, el área de superficie específica es ligeramente más pequeña que el carbono activado del ejemplo comparativo 1 pero no difiere mucho, y el volumen de poro es aproximadamente 4 veces el del carbono activado.

Tabla 1:

	Precursor de carbono : disolvente (alcohol furfurílico :TEGDME)	Área de superficie específica	Volumen de poro	Diámetro de poro
Ejemplo 1	1:1	1.267 m ² /g	3,7 cm ³ /g	4 nm, 30 nm
Ejemplo 2	1:0,67	1.147 m ² /g	3,4 cm ³ /g	4 nm, 21 nm
Ejemplo 3	1:0,43	1.022 m ² /g	2,5 cm ³ /g	3,8 nm, 29 nm
Ejemplo 4	1:0,25	1.013 m ² /g	2,1 cm ³ /g	3,8 nm, 31 nm
Ejemplo 5	1:2,33	Imposible mantener la forma esférica		
Ejemplo comparativo 1	-	1.943 m ² /g	0,9 cm ³ /g	2 nm o menos

Ejemplo experimental 2: Experimento de capacidad de descarga

Se analizó la capacidad de descarga de la batería secundaria de litio-azufre que contenía el carbono poroso del ejemplo 1 y el carbono activado del ejemplo comparativo 1 en el primer ciclo de carga/descarga analizando el perfil de tensión. Se determinó la capacidad de descarga mediante una prueba de corriente constante (prueba galvanostática) a una tasa 1C de 1672 mA/g y una prueba de corriente constante a una tasa 0,2C.

La figura 5 es un gráfico que muestra perfiles de tensión en función de las capacidades en las baterías secundarias de litio-azufre del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1.

Haciendo referencia a la figura 5, el carbono poroso del ejemplo 1 es diferente del carbono activado del ejemplo comparativo 1 en que contiene carbono poroso con los mesoporos formados, y puede observarse que el carbono poroso del ejemplo 1 tiene un área de superficie específica relativamente pequeña, pero el volumen de poro es relativamente grande debido a la presencia de mesoporos y, como resultado, puede aumentarse la capacidad de descarga debido al hecho de que el azufre puede portarse de manera eficiente en los poros.

Ejemplo experimental 3: Prueba de vida útil de la batería

Para confirmar si se mejoraron o no las características de vida útil de la batería secundaria de litio-azufre al mitigar el problema de lixiviación de polisulfuro en la reacción de reducción electroquímica de azufre por el carbono poroso que contiene microporos y mesoporos y que tiene una forma y un tamaño uniformes y si se mejoró o no la eficiencia de portar azufre debido al volumen de poro aumentado y se mejoró la capacidad reversible, se realizó un análisis de carga-descarga galvanostáticas. El análisis de carga-descarga galvanostáticas se llevó a cabo a 0,2 C en un intervalo de tensión de 1,7 V a 3,0 V (frente a Li/Li⁺) (1C: 1672 mA/g).

La figura 6 es un gráfico que muestra los resultados del análisis de carga-descarga galvanostáticas para las baterías secundarias de litio-azufre del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1.

Haciendo referencia a la figura 6, puede observarse que la batería secundaria de litio-azufre del ejemplo 1, que comprende el material de electrodo positivo que contiene el carbono poroso que contiene microporos y mesoporos, es superior en cuanto a vida útil de la batería al ejemplo comparativo 1 y tiene una capacidad adicional de aproximadamente 200 mAh/g.

Ejemplo experimental 4: Experimento de características de alta tasa

Se sometieron a prueba las características de alta tasa de la batería secundaria de litio-azufre en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 mediante 5 ciclos para cada densidad mientras se cambiaban de manera secuencial las densidades de carga/descarga a 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C y 5 C.

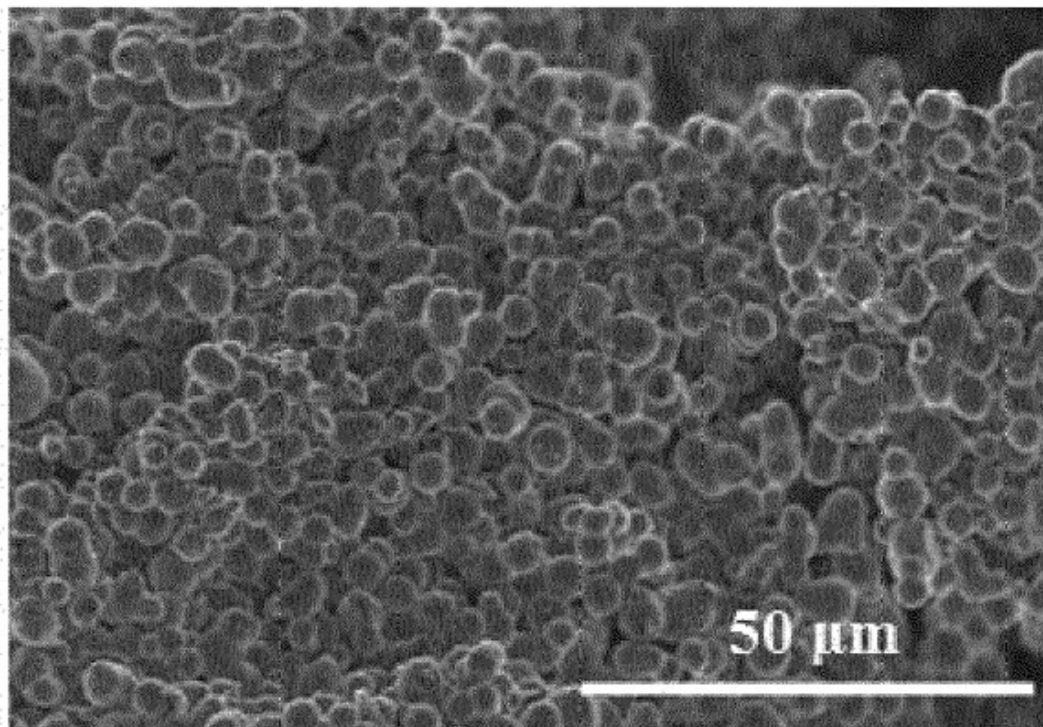
La figura 7 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga de las baterías secundarias de litio-azufre del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 en función del número de ciclos durante la descarga a alta tasa.

Haciendo referencia a la figura 7, se confirmó que el ejemplo 1 muestra mayor capacidad de retención a una descarga a alta tasa que el ejemplo comparativo 1, y que puesto que el carbono poroso del ejemplo 1 comprende mesoporos, es posible la entrada y salida rápidas de la disolución de electrolito, la generación y descomposición del producto de descarga en el poro se realiza basándose en el alto volumen de poro y, por tanto, se controló la lixiviación de polisulfuro y la expresión de capacidad a alta tasa fue excelente.

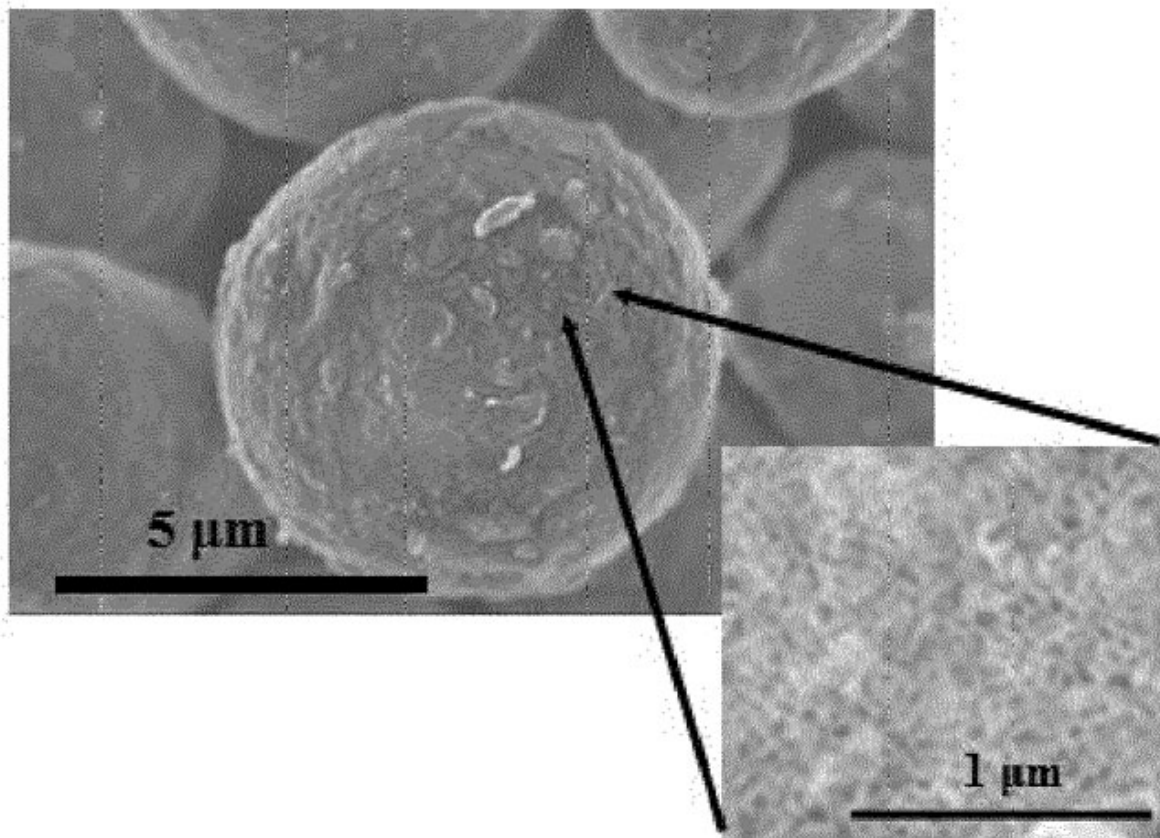
REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo positivo que comprende:
5 partículas esféricas de carbono poroso que tienen un diámetro de partícula de 2 μm a 10 μm , incluyendo las partículas microporos que tienen un diámetro de 1 nm a 8 nm y mesoporos que tienen un diámetro de 20 nm a 40 nm, estando la razón volumétrica de los microporos con respecto a los mesoporos en el intervalo de 1:40 a 50, y
10 un material que contiene azufre portado dentro de los poros de las partículas de carbono.
2. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el volumen de poro de los mesoporos es de 3,5 cm^3/g o más.
- 15 3. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el área de superficie específica de las partículas de carbono poroso es de 1000 m^2/g a 1300 m^2/g .
4. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en el que el contenido de azufre portado en las partículas de carbono poroso es del 50 al 80 % en peso basado en el peso total del material activo de electrodo positivo.
20
5. Método para fabricar un material activo de electrodo positivo que comprende las etapas de:
25 formar un polvo mixto de un material que contiene azufre y partículas esféricas de carbono poroso que tienen un diámetro de partícula de 2 μm a 10 μm , incluyendo las partículas microporos que tienen un diámetro de 1 nm a 8 nm y mesoporos que tienen un diámetro de 20 nm a 40 nm, estando la razón volumétrica de los microporos con respecto a los mesoporos en el intervalo de 1:40 a 50;
30 mezclar el polvo mixto con un disolvente para disolver azufre para formar una mezcla; y
someter a tratamiento térmico la mezcla a vacío para impregnar los poros de las partículas de carbono poroso con azufre.
- 35 6. Método según la reivindicación 5, en el que el disolvente para disolver azufre es CS_2 , etilendiamina, acetona o etanol.
7. Electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende el material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1.
- 40 8. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo positivo según la reivindicación 7.

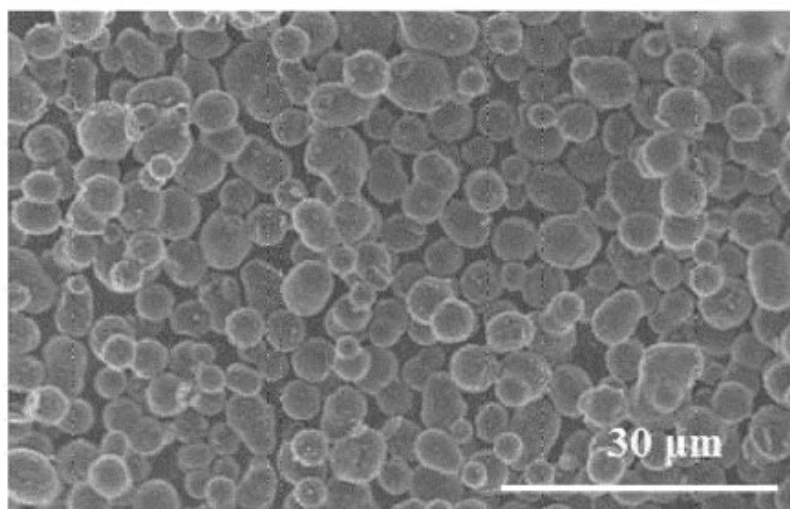
【Figura 1a】



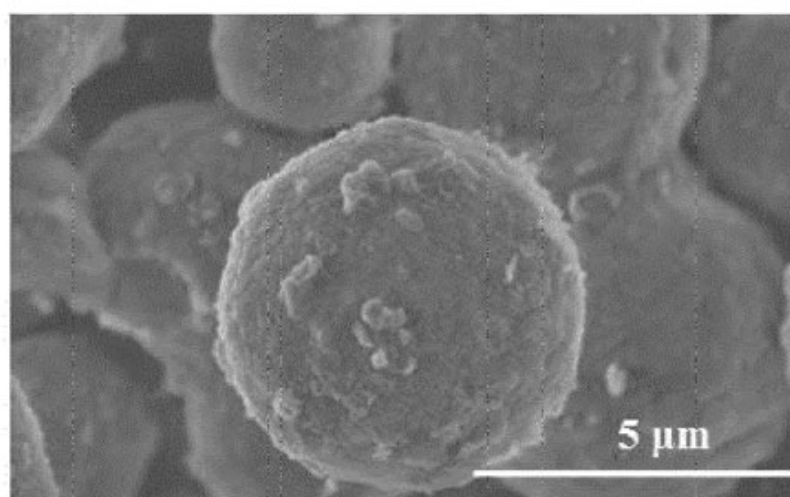
【Figura 1b】



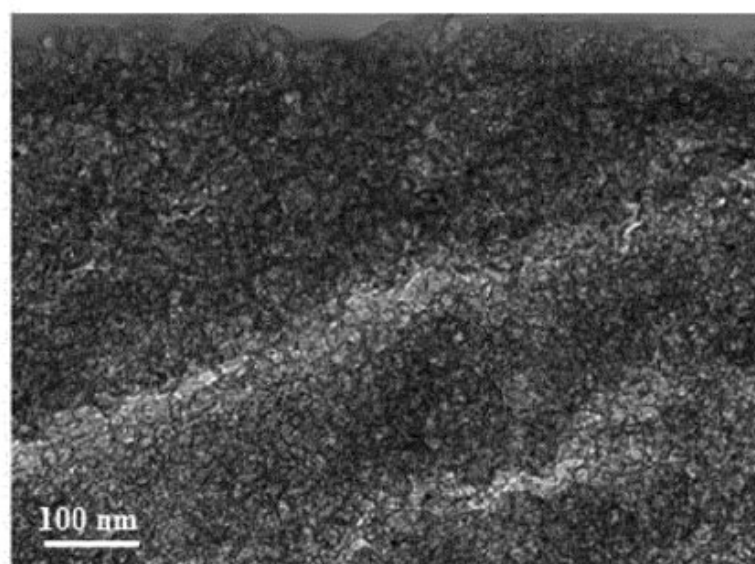
【Figura 2a】



【Figura 2b】



【Figura 2c】



【Figura 3a】

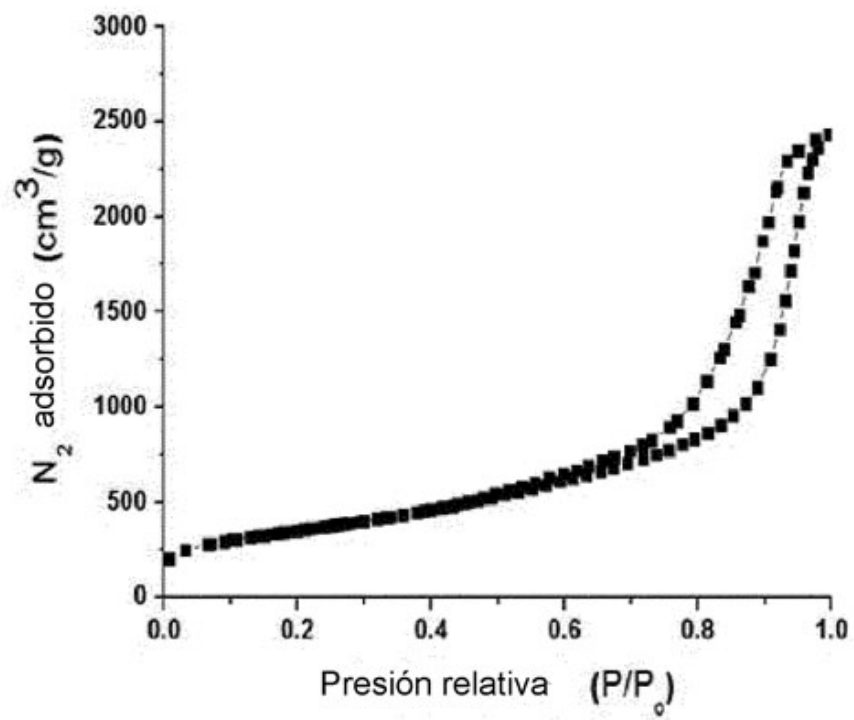
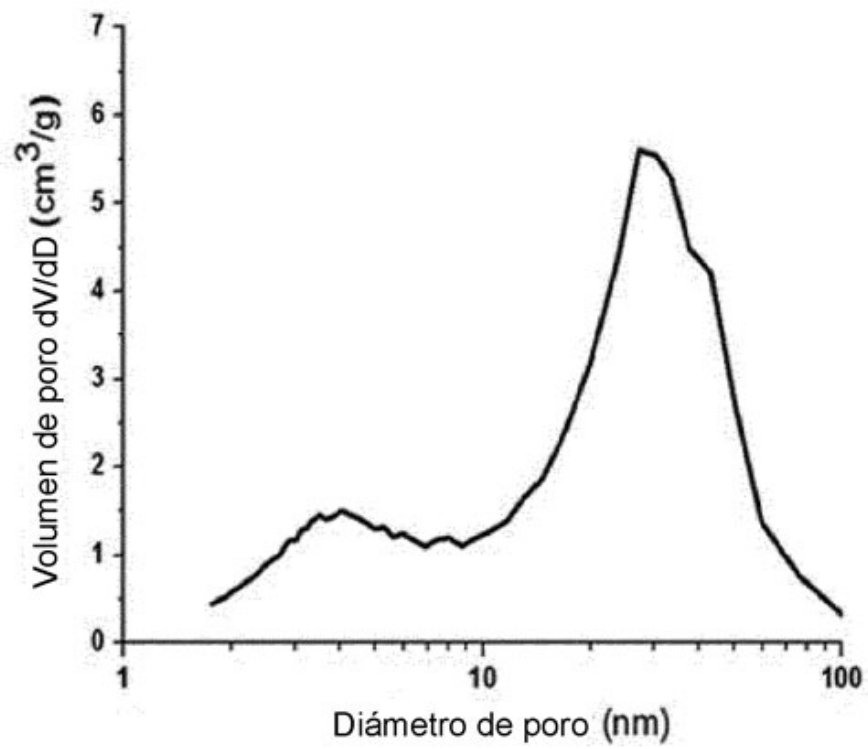


Gráfico de isoterma lineal



Distribución de tamaño de poro

【Figura 3b】

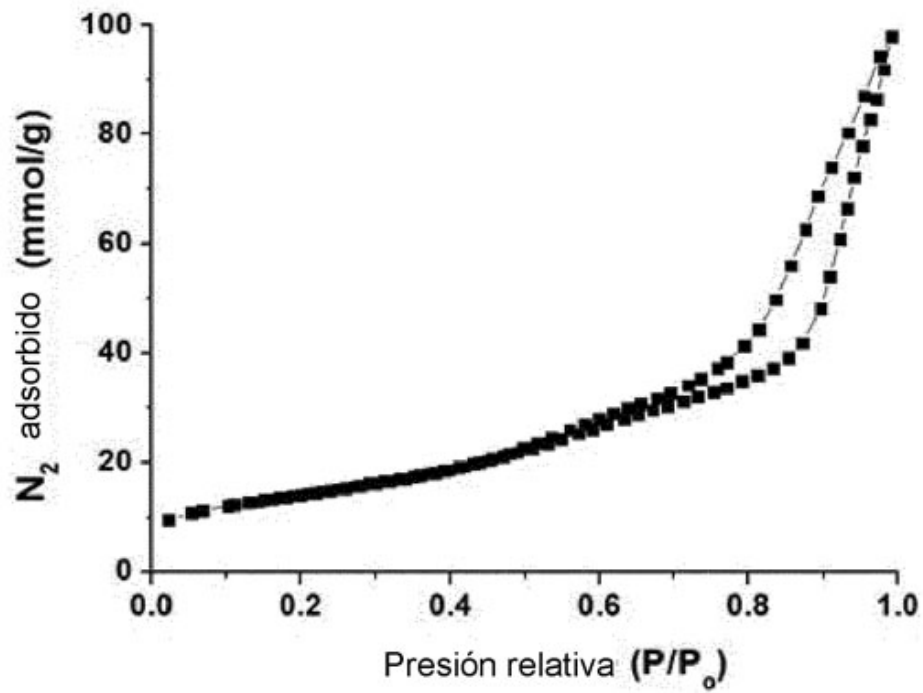
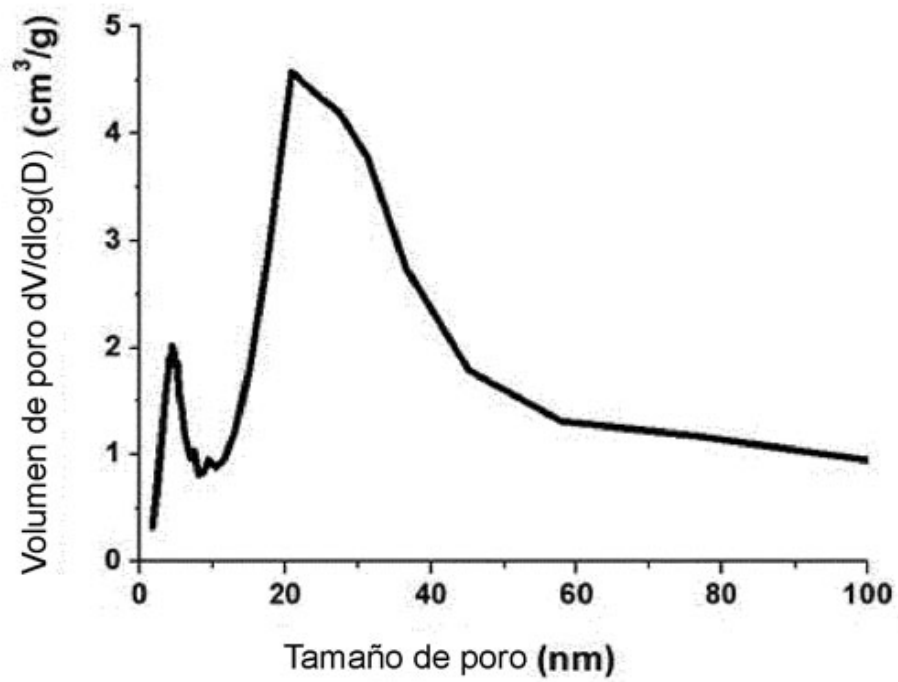


Gráfico de isoterma lineal



Distribución de tamaño de poro

【Figura 3c】

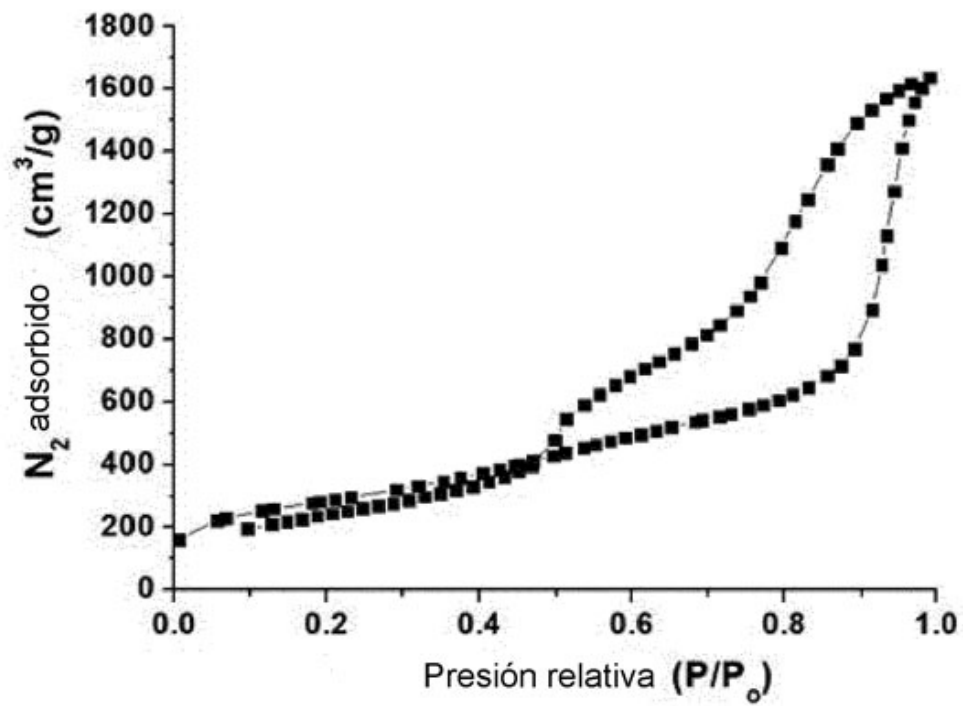
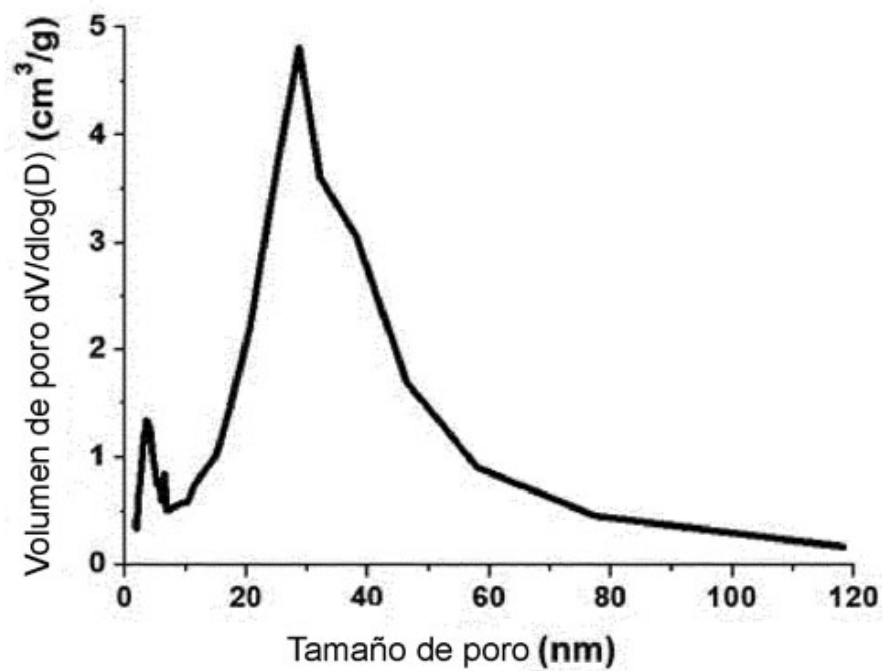


Gráfico de isoterma lineal



Distribución de tamaño de poro

【Figura 3d】

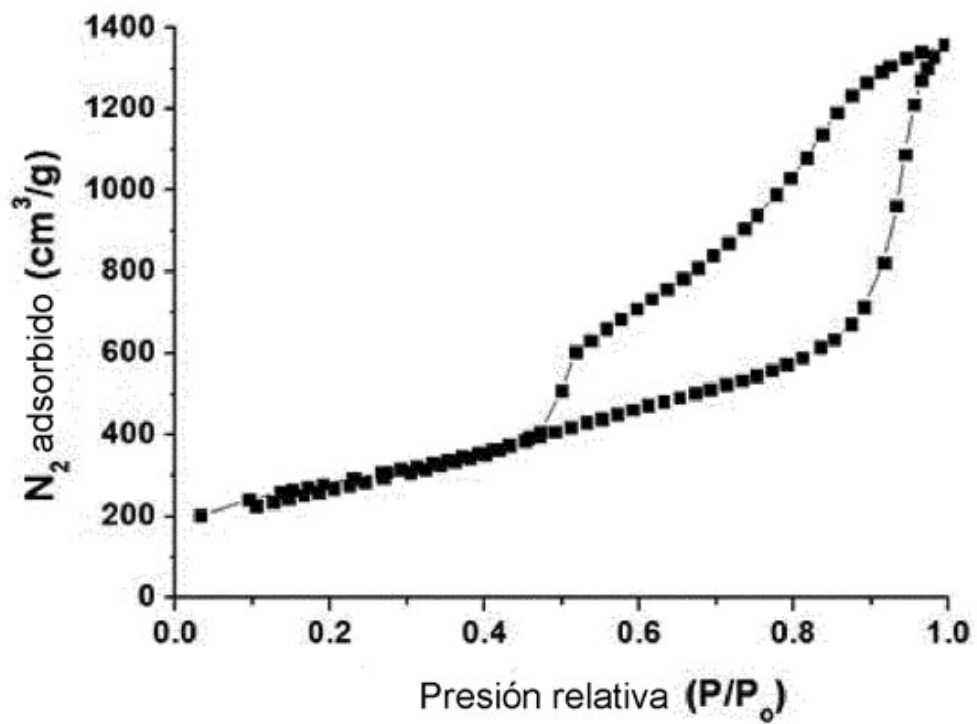
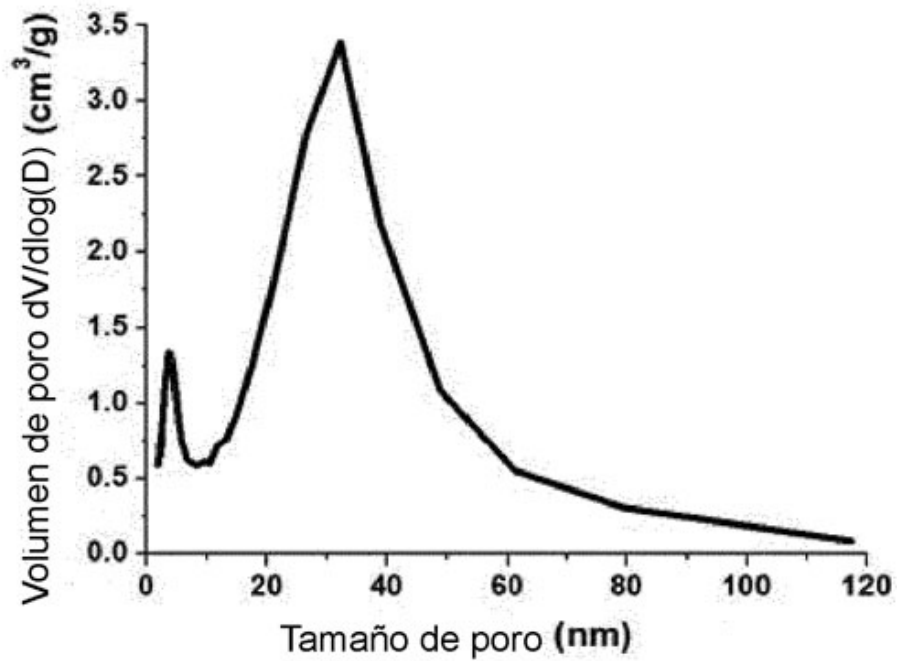
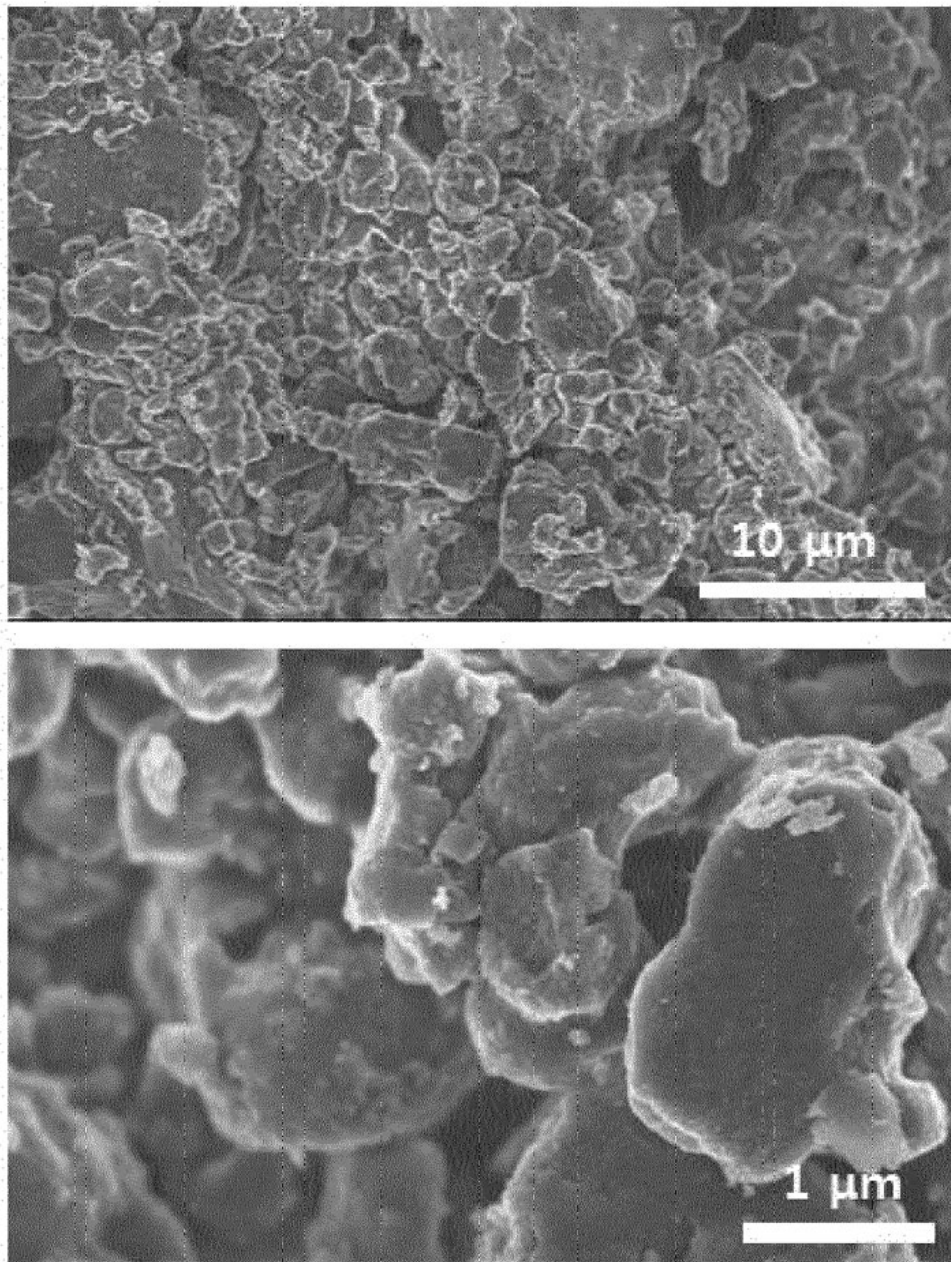


Gráfico de isoterma lineal

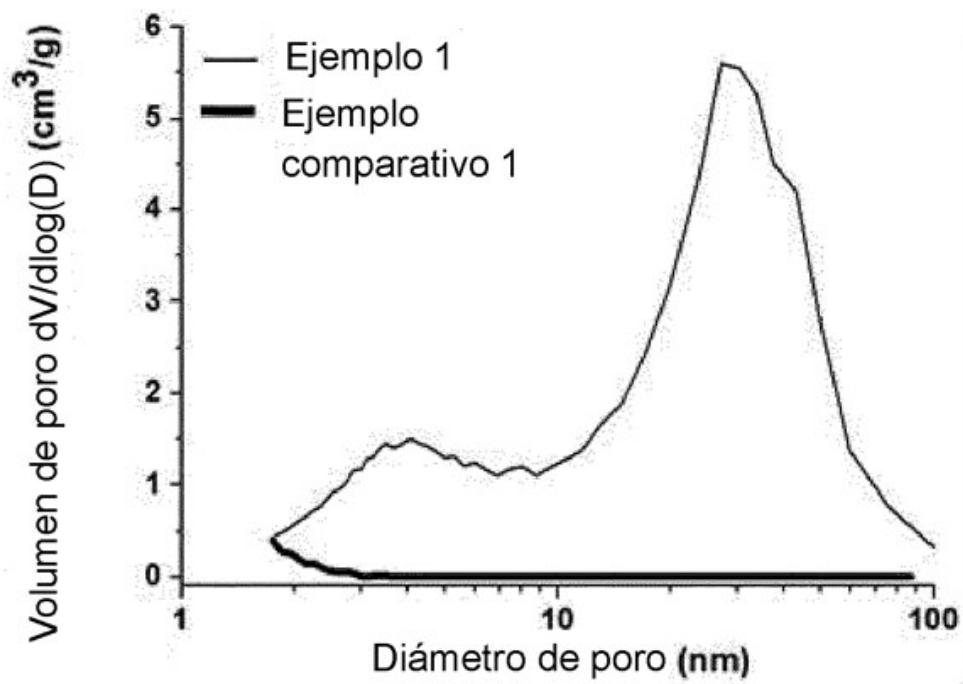


Distribución de tamaño de poro

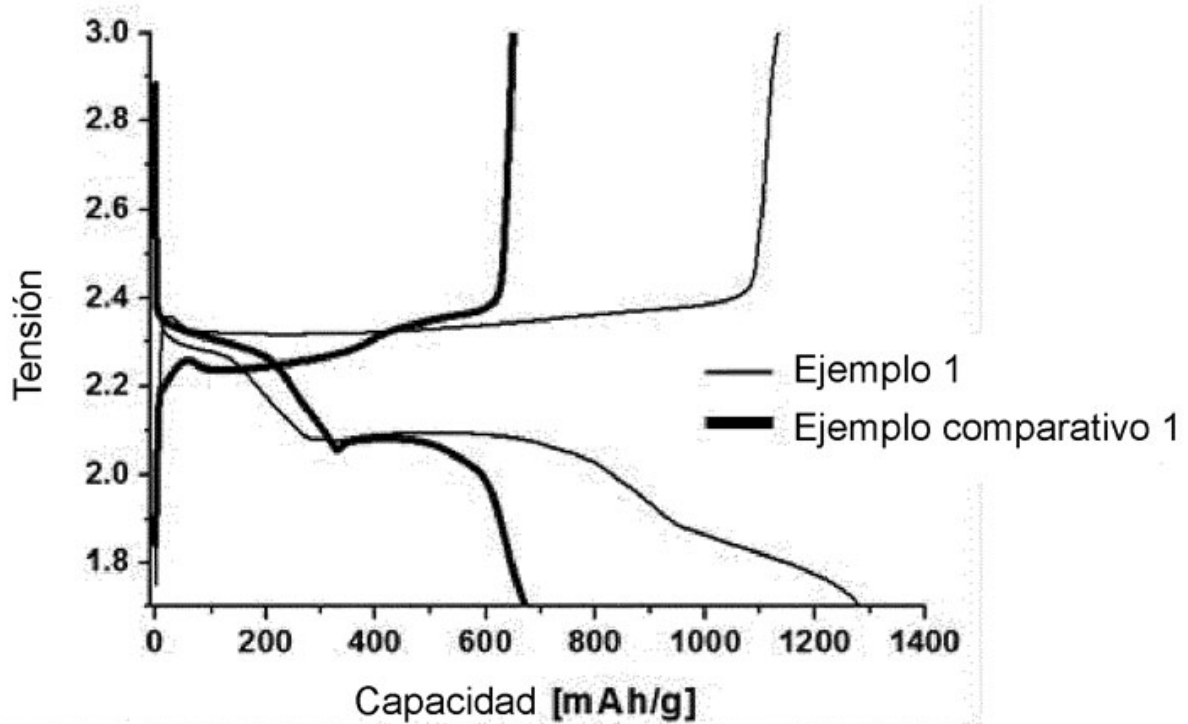
【Figura 3e】



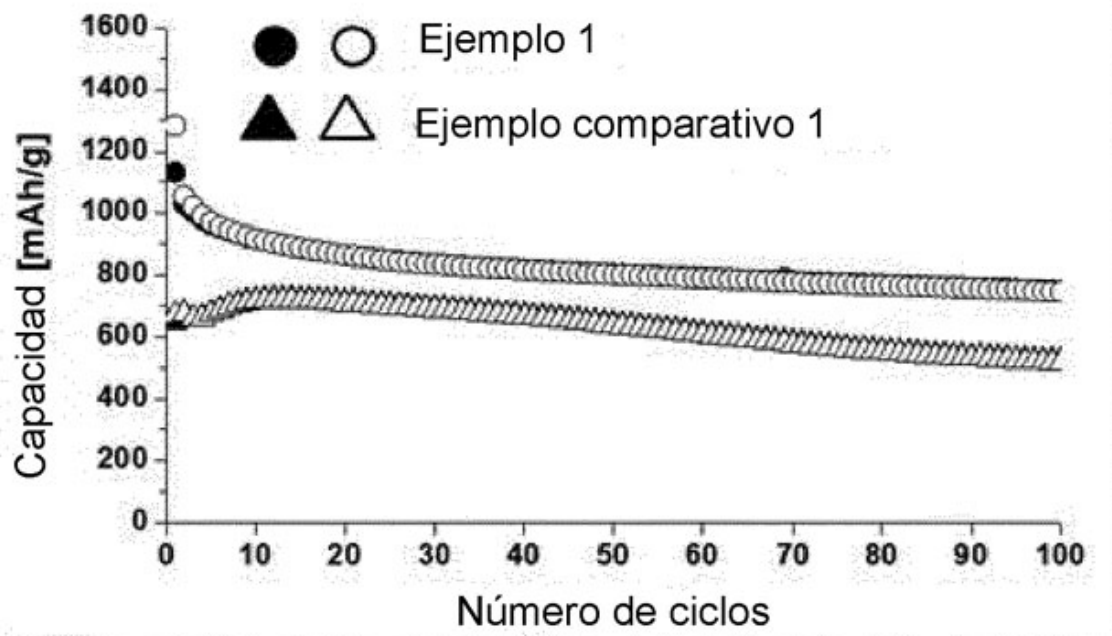
【Figura 4】



【Figura 5】



【Figura 6】



【Figura 7】

