

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 005 291**

51 Int. Cl.:

H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/42 (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2022** **PCT/KR2022/008754**
87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2022** **WO22270860**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2022** **E 22828707 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024** **EP 4203095**

54 Título: **Ánodo para batería secundaria de litio, método de fabricación del mismo y batería secundaria de litio que contiene el mismo**

30 Prioridad:

21.06.2021 KR 20210079872

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.03.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAN, DONG HYEOP;
KIM, YUNJUNG;
KIM, YUN KYOUNG y
LEE, JAEGIL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 3 005 291 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

Ánodo para batería secundaria de litio, método de fabricación del mismo y batería secundaria de litio que contiene el mismo

Campo de la invención

La presente divulgación se refiere a un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, un método de fabricación del mismo y una batería secundaria de litio que comprende el mismo.

Antecedentes de la invención

En los últimos tiempos, a medida que avanzan rápidamente la miniaturización y la reducción de peso de los productos electrónicos, los aparatos electrónicos, los dispositivos de comunicación y similares, y se ha incrementado enormemente la necesidad de vehículos eléctricos en relación con los problemas medioambientales, existe una demanda creciente de mejoras en el rendimiento de las baterías secundarias utilizadas como fuentes de energía para estos productos. Entre ellas, la batería secundaria de litio ha atraído una atención considerable como una batería de alto rendimiento por su alta densidad energética y sus características de alto potencial de electrodo estándar.

En particular, la batería de litio-azufre (Li-S) es una batería secundaria que utiliza un material a base de azufre que tiene un enlace azufre-azufre (unión S-S) como un material activo del electrodo positivo y que utiliza litio metálico como un material activo del electrodo negativo. Existe la ventaja de que el azufre, que es el material principal del material activo del electrodo positivo, es muy rico en recursos, no es tóxico y tiene un peso atómico bajo. Además, la capacidad de descarga teórica de la batería secundaria de litio-azufre es de 1.675 mAh/g-azufre, y su densidad energética teórica es de 2.600 Wh/kg. Dado que la densidad energética teórica de la batería secundaria de litio-azufre es muy superior a la densidad energética teórica de otros sistemas de baterías actualmente en estudio (batería Ni-MH: 450 Wh/kg, batería de Li-FeS: 480 Wh/kg, batería de Li-MnO₂: 1.000 Wh/kg, batería de Na-S: 800 Wh/kg), la batería secundaria de litio-azufre es la más prometedora entre las baterías desarrolladas hasta ahora.

Durante la descarga de la batería secundaria de litio-azufre, se produce una reacción de oxidación del litio en el electrodo negativo y una reacción de reducción del azufre en el electrodo positivo. El azufre antes de la descarga tiene una estructura anular S₈. Durante la reacción de reducción (descarga), al cortarse el enlace S-S, el número de oxidación del S disminuye, y durante la reacción de oxidación (carga), al volver a formarse el enlace S-S, la energía eléctrica se almacena y se genera mediante una reacción de oxidación-reducción en la que el número de oxidación de S aumenta. Durante esta reacción, el azufre se convierte de la estructura anular S₈ al polisulfuro de litio (Li₂S_x, x = 8, 6, 4, 2) mediante la reacción de reducción y, finalmente, cuando el polisulfuro de litio se reduce por completo, se produce sulfuro de litio (Li₂S). Mediante el proceso de reducción a cada polisulfuro de litio, el comportamiento de descarga de la batería secundaria de litio-azufre se caracteriza por una tensión de descarga escalonada a diferencia de la batería de iones de litio.

Además, el sulfuro de litio generado en el electrodo positivo puede provocar un deterioro del rendimiento de la batería al pasar al electrodo negativo. Para evitar el fenómeno de desplazamiento del sulfuro de litio, debe formarse una interfase de electrolito sólido (SEI) estable en el electrodo negativo de litio. La SEI puede formarse haciendo reaccionar el metal de litio con una sal y un aditivo contenido en el electrolito.

Sin embargo, existe el problema de que la sal y el aditivo del electrolito que participan en la formación de la SEI se consumen continuamente deteriorando el rendimiento de la batería, y se produce una sobretensión cuando se introducen en una cantidad excesiva, reduciendo así las características de velocidad. Por lo tanto, para formar y mantener de forma estable la SEI capaz de prevenir el fenómeno de desplazamiento del sulfuro de litio, es preferible que el consumo de la sal y del aditivo contenidos en el electrolito sea mínimo.

La publicación de patente coreana No. 2004-0026370 divulga un electrodo negativo de litio en el que se mejoran las características de vida útil de una batería mediante la mejora de la conductividad de los iones de litio en el electrodo negativo de litio. El electrodo negativo de litio incluye una capa protectora orgánica en ambas superficies de la capa metálica de litio formada en el colector de corriente. La capa protectora orgánica tiene una configuración que comprende un polímero y una sal de litio, de modo que puede mejorarse la conductividad de los iones de litio del electrodo negativo de litio y, por lo tanto, pueden mejorarse las características de vida útil de la batería. Sin embargo, existe el problema de que la capa protectora orgánica en ambas superficies de la capa metálica de litio sólo sirve para mejorar la conductividad de los iones de litio, pero no desempeña la función de reponer la sal de litio o el aditivo del electrolito consumido a medida que se procede a la carga/descarga.

En consecuencia, es necesario desarrollar un electrodo negativo de litio capaz de reponer un material electrolítico que pueda reaccionar con el litio para formar la SEI con el fin de mejorar las características de vida útil de la batería.

Técnica relacionada

Publicación de patente coreana No. 2004-0026370

Materiales avanzados, Vol. 29, No. 36, divulga ánodos protegidos de litio-metal en baterías.

WO 02/095849 A2 divulga ánodos de litio para células electroquímicas, el ánodo que comprende una capa activa de ánodo que comprende metal de litio co-depositado *in situ* con uno o más materiales gaseosos, y un sustrato.

EP 3 136 475 A1 divulga una batería de metal de litio, que comprende un ánodo de metal de litio, una capa protectora dispuesta sobre el ánodo de metal de litio, en donde la capa protectora comprende un polímero y al menos una sal metálica y un aditivo que contiene nitrógeno, un cátodo y un electrolito líquido que comprende un disolvente orgánico, en donde la sal metálica y el aditivo que contiene nitrógeno son insolubles en el disolvente orgánico del electrolito líquido.

Breve descripción de la invención

Problema técnico

Los inventores de la presente divulgación llevaron a cabo investigaciones de diversas maneras para resolver los problemas anteriores y, como resultado, han confirmado que cuando se aplica a una batería secundaria de litio un electrodo negativo en el que se forma una capa de recubrimiento de sal que contiene sal de litio y un aditivo entre una pluralidad de láminas delgadas de litio, la sal y el aditivo del electrolito consumidos durante el funcionamiento de la batería pueden reponerse a partir de la sal y el aditivo de la capa de recubrimiento de sal y, por lo tanto, pueden mejorarse las características de vida útil de la batería.

Por lo tanto, es un objeto de la presente divulgación proporcionar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, en donde el electrodo negativo comprende un material capaz de reponer el electrolito consumido durante el funcionamiento de la batería secundaria de litio y un método de fabricación del mismo.

Es otro objeto de la presente divulgación proporcionar una batería secundaria de litio que comprenda el electrodo negativo para la batería secundaria de litio.

Solución técnica

Para lograr los objetos anteriores, la presente divulgación proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, en donde el electrodo negativo comprende una pluralidad de láminas delgadas de litio y una capa de recubrimiento de sal formada entre la pluralidad de láminas delgadas de litio, en donde la capa de recubrimiento de sal comprende una sal de litio y un aditivo, en donde la sal de litio comprende una o varias seleccionadas del grupo que consiste en $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (Bis(perfluoroetilsulfonil)imida de litio, LiBETI), $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ (Bis(fluorosulfonil)imida de litio, LiFSI), $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, LiTFSI), LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , y $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, en donde el aditivo comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de ácido nítrico inorgánico y un compuesto de ácido nítrico orgánico, en donde el compuesto de ácido nítrico inorgánico incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en nitrato de litio (LiNO_3) y nitrito de litio (LiNO_2), y en donde el compuesto orgánico de ácido nítrico incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en nitrometano (CH_3NO_2) y nitrato de metilo (CH_3NO_3).

Además, la presente divulgación proporciona un método para fabricar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, en donde el método comprende: (S1) formar una capa de recubrimiento de sal sobre una superficie de una película delgada de litio; (S2) laminar una pluralidad de las películas delgadas de litio sobre las que se ha formado la capa de recubrimiento de sal en el paso (S1) para formar un laminado; y (S3) laminar otra película delgada de litio sobre la capa de recubrimiento de sal que queda expuesta en la capa más externa del laminado obtenido en el paso (S2), en donde la capa de recubrimiento de sal comprende una sal de litio y un aditivo, en donde la sal de litio comprende una o varias seleccionadas del grupo que consiste en $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (Bis(perfluoroetilsulfonil)imida de litio, LiBETI), $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ (Bis(fluorosulfonil)imida de litio, LiFSI), $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, LiTFSI), LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , y $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, en donde el aditivo comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de ácido nítrico inorgánico y un compuesto de ácido nítrico orgánico, en donde el compuesto de ácido nítrico inorgánico incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en nitrato de litio (LiNO_3) y nitrito de litio (LiNO_2), y en donde el compuesto orgánico de ácido nítrico incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en nitrometano (CH_3NO_2) y nitrato de metilo (CH_3NO_3).

La presente divulgación también proporciona una batería secundaria de litio que comprende el electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; una disolución electrolítica con la que se impregnan el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador.

5 Las realizaciones adicionales se divulgan en las reivindicaciones dependientes.

Efectos ventajosos

10 En el electrodo negativo de la batería secundaria de litio de acuerdo con la presente divulgación, la SEI puede formarse de forma estable en el electrodo negativo por la sal de litio y el aditivo contenido en el electrolito en la fase inicial del funcionamiento de la batería. Además, en el electrodo negativo de la batería secundaria de litio, ya que la capa de recubrimiento de sal que incluye la sal de litio y el aditivo está formada entre la pluralidad de láminas delgadas de litio, cuando la sal de litio y el aditivo contenidos en el electrolito se consumen a medida que se procede al funcionamiento de la batería, la sal de litio y el aditivo del electrolito pueden reponerse a partir de la sal de litio y el aditivo de la capa de recubrimiento de sal, de modo que la SEI puede formarse de forma estable en el electrodo negativo, y así puede mejorarse el rendimiento de la vida útil de la batería secundaria de litio manteniendo una alta eficiencia coulombica.

15 Además, cuando el electrodo negativo se aplica a una batería secundaria de litio-azufre, la SEI puede formarse de forma estable y mantenerse en el electrodo negativo de litio, evitando así el fenómeno de lanzadera del lixiviado de sulfuro de litio del electrodo positivo, y así es posible retrasar el momento en que se deteriora el rendimiento de la batería.

Breve descripción de los dibujos

25 La FIG. 1 muestra un diagrama esquemático del electrodo negativo para la batería secundaria de litio de acuerdo con una realización de la presente divulgación, y un diagrama esquemático cuando se disuelve la capa de recubrimiento de sal.

30 La FIG. 2 es un gráfico que muestra las capacidades iniciales de carga/descarga de las baterías secundarias de litio-azufre de los Ejemplos 1 y 2 y del Ejemplo comparativo 1.

La FIG. 3 es un gráfico que muestra las características de vida útil de las baterías secundarias de litio-azufre de los Ejemplos 1 y 2 y del Ejemplo comparativo 1.

Descripción detallada

35 A continuación, la presente divulgación se describirá con más detalle para ayudar a la comprensión de la presente divulgación.

40 Los términos y palabras utilizados en la presente memoria descriptiva y reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a términos ordinarios o de diccionario, y deben interpretarse en un sentido y concepto coherentes con la idea técnica de la presente divulgación, 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.

Electrodo negativo para la batería secundaria de litio

45 La presente divulgación se refiere a un electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

50 El electrodo negativo para la batería secundaria de litio de acuerdo con la presente divulgación comprende una pluralidad de láminas delgadas de litio y capas de recubrimiento de sal formadas entre cada una de la pluralidad de láminas delgadas de litio. Además, si es necesario, una película delgada de litio de entre la pluralidad de películas delgadas de litio puede formarse en un electrodo negativo colector de corriente. En este caso, el número de la pluralidad es n, y n puede ser un número entero de 2 a 4. Si el número de la pluralidad de las láminas delgadas de litio es inferior a 2, no puede obtenerse una estructura en la que se forme una capa de recubrimiento de sal entre las láminas delgadas de litio, y si el número de la pluralidad de las láminas delgadas de litio es superior a 4, el grosor del electrodo negativo puede llegar a ser excesivamente grueso y, por lo tanto, puede disminuir la densidad de energía.

55 Además, a medida que se procede a la carga/descarga, la película delgada de litio puede volverse porosa, en la que se forman poros por la electrodeposición y desorción del litio.

60 La FIG. 1 muestra un diagrama esquemático del electrodo negativo para la batería secundaria de litio de acuerdo con una realización de la presente divulgación, y un diagrama esquemático cuando se disuelve la capa de recubrimiento de sal.

65 Con referencia a la FIG. 1, el electrodo negativo de la batería secundaria de litio de acuerdo con una realización de la presente divulgación puede tener una capa de recubrimiento de sal 20 formada entre las láminas de litio

(lámina de Li) 10a y 10b, que son dos láminas delgadas de litio. A medida que la batería secundaria de litio repite la carga/descarga, se repiten la electrodeposición y la desorción de litio, de modo que las láminas de litio 10a y 10b se vuelven porosas. Cuando la capa de recubrimiento de sal 20 se expone al electrolito entre los poros (P) formados a medida que las láminas de litio 10a y 10b se vuelven porosas, la capa de recubrimiento de sal 20 se disuelve, y la sal de litio y el aditivo contenidos en la capa de recubrimiento de sal 20 se disuelven en el electrolito. La sal de litio y el aditivo disueltos en el electrolito pueden reaccionar con la película delgada de litio para formar de forma estable la SEI.

Al principio del funcionamiento de la batería, la SEI puede formarse de forma suficientemente estable sólo con la sal de litio y el aditivo contenidos en el electrolito. Sin embargo, a medida que avanza el funcionamiento de la batería, si se consumen la sal de litio y el aditivo contenidos en el electrolito, la sal de litio y el aditivo de la capa de recubrimiento de sal pueden reponer la sal de litio y el aditivo disueltos y consumidos del electrolito, tal como se ha descrito anteriormente, de modo que la SEI puede formarse y mantenerse de forma estable.

Si la capa de recubrimiento de sal se forma en la superficie expuesta de la película delgada de litio y no entre las películas delgadas de litio, una gran cantidad de sal de litio y del aditivo contenido en la capa de recubrimiento de sal se disuelve en el electrolito al principio del funcionamiento de la batería, lo que aumenta la viscosidad del electrolito y, por lo tanto, la sobretensión.

Además, si la capa de recubrimiento de sal se forma entre el colector de corriente y la película delgada de litio, puede evitar el aumento de la resistencia de la batería y puede impedir que el litio se deposite en el colector de corriente durante la carga.

En la presente divulgación, la capa de recubrimiento de sal puede reaccionar con el litio para formar la SEI (interfase de electrolito sólido), y puede servir para suprimir el desplazamiento del polisulfuro de litio formado en el electrodo positivo que contiene azufre para mejorar la vida útil de la batería. Además, la capa de recubrimiento de sal puede comprender materiales capaces de reponer la sal de litio y el aditivo consumidos en la disolución electrolítica durante el funcionamiento de la batería.

La capa de recubrimiento de sal comprende una sal de litio y un aditivo. Dado que la capa de recubrimiento de sal sirve para reponer las sales de litio y los aditivos del electrolito que se consumen a medida que la batería funciona, la sal de litio y los aditivos incluidos en la capa de recubrimiento de sal pueden utilizarse sin limitación siempre que sean sales de litio y aditivos que puedan incluirse en un electrolito para una batería secundaria de litio.

Además, la capa de recubrimiento de sal puede contener de 40 a 80 % en peso de la sal de litio y de 20 a un 60 % en peso del aditivo.

La sal de litio comprende al menos una seleccionada del grupo que consiste en $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (Bis(perfluoroetilsulfonil)imida de litio, LiBETI), $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ (Bis(fluorosulfonil)imida de litio, LiFSI), $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, LiTFSI), LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , y $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, y entre ellos, LiBETI, LiFSI o LiTFSI pueden ser preferibles.

Además, la sal de litio puede estar contenida en una cantidad del 40 % en peso al 80 % en peso con base en el peso total de la capa de recubrimiento de sal. Específicamente, el contenido de la sal de litio puede ser igual o superior a 40 % en peso o igual o superior a 50 % en peso, y puede ser igual o inferior a 65 % en peso, igual o inferior a 70 % en peso, o igual o inferior a 80 % en peso. Si el contenido de la sal de litio es inferior al 40 % en peso, ya que el contenido del aditivo es relativamente alto, puede resultar difícil preparar una disolución de recubrimiento uniforme y, por lo tanto, puede ser difícil formar una capa de recubrimiento de sal. Si el contenido de la sal de litio supera el 80 % en peso, el contenido del aditivo es relativamente pequeño, por lo que puede resultar difícil formar una capa protectora SEI adecuada.

El aditivo incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto inorgánico de ácido nítrico que comprende al menos uno seleccionado de nitrato de litio (LiNO_3) y nitrito de litio (LiNO_2); y un compuesto orgánico de ácido nítrico que comprende al menos uno de nitrometano (CH_3NO_2) y nitrato de metilo (CH_3NO_3). El aditivo puede incluir nitrato de litio (LiNO_3) en consideración a la compatibilidad con la sal de litio.

Además, el aditivo puede estar contenido en una cantidad de 20 % en peso a 60 % en peso con base en el peso total de la capa de recubrimiento de sal. Específicamente, el contenido del aditivo puede ser igual o superior a 20 % en peso, igual o superior a 30 % en peso o igual o superior a 35 % en peso, e igual o inferior a 50 % en peso, igual o inferior a 55 % en peso o igual o inferior a 60 % en peso. Si el contenido del aditivo es inferior al 20 % en peso, puede resultar difícil formar una capa protectora SEI adecuada. Si el contenido del aditivo es superior a 60 % en peso, resulta difícil preparar una disolución de recubrimiento uniforme y, por lo tanto, también puede ser difícil formar una capa de recubrimiento de sal.

Además, el grosor de la capa de recubrimiento salino puede ser de 100 nm a 3 μm . Específicamente, el grosor de la capa de recubrimiento de sal puede ser de 100 nm o más, 500 nm o más o 700 nm o más, y de 1 μm o menos,

2 μm o menos o 3 μm o menos. Si el grosor de la capa de recubrimiento de sal es inferior a 100 nm, no es posible reponer suficientemente la sal o el aditivo del electrolito consumido durante el funcionamiento de la batería. Si el grosor de la capa de recubrimiento de sal es superior a 3 μm , puede aumentar la resistencia eléctrica y, por lo tanto, la sobretensión durante el funcionamiento de la batería.

En la presente divulgación, la película delgada de litio puede actuar como un material activo del electrodo negativo.

El grosor de la película delgada de litio puede ser de 10 μm a 50 μm , concretamente, el grosor de la película delgada de litio puede ser de 10 μm o más, 15 μm o más o 20 μm o más, y de 40 μm o menos, 45 μm o menos o 50 μm o menos. Si el grosor de la película delgada de litio es inferior a 10 μm , puede resultar difícil proceder al proceso de fabricación del electrodo negativo utilizando una pluralidad de películas delgadas de litio. Si el grosor de la película delgada de litio supera los 50 μm , el grosor del electrodo negativo que comprende la pluralidad de películas delgadas de litio se vuelve grueso y, por lo tanto, la densidad de energía puede verse reducida.

En la presente divulgación, el electrodo negativo colector de corriente no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Por ejemplo, el colector de corriente del electrodo negativo puede ser de cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, o cobre o acero inoxidable tratado en superficie con carbono, níquel, titanio, plata o similares, o aleación de aluminio y cadmio. Además, el colector de corriente de electrodo negativo puede estar formado de diversas formas, tales como película, lámina, papel de aluminio, red, cuerpo poroso, espuma o tela no tejida, con irregularidades finas formadas en su superficie al igual que el colector de corriente de electrodo positivo.

Método de fabricación de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio

La presente divulgación también se refiere a un método para fabricar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, en donde el método comprende los siguientes pasos: (S1) formar una capa de recubrimiento de sal sobre una superficie de una película delgada de litio; (S2) laminar una pluralidad de las películas delgadas de litio sobre las que se ha formado la capa de recubrimiento de sal en el paso (S1) para formar un laminado; y (S3) laminar otra película delgada de litio sobre la capa de recubrimiento de sal que queda expuesta en la capa más externa del laminado obtenido en el paso (S2), en donde la capa de recubrimiento de sal comprende una sal de litio y un aditivo,

en donde la sal de litio comprende una o varias seleccionadas del grupo que consiste en $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (Bis(perfluoroetilsulfonyl)imida de litio, LiBETI), $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ (Bis(fluorosulfonyl)imida de litio, LiFSI), $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio, LiTFSI), LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , y $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$,

en donde el aditivo comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de ácido nítrico inorgánico y un compuesto de ácido nítrico orgánico,

en donde el compuesto de ácido nítrico inorgánico incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en nitrato de litio (LiNO_3) y nitrito de litio (LiNO_2), y

en donde el compuesto orgánico de ácido nítrico incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en nitrometano (CH_3NO_2) y nitrato de metilo (CH_3NO_3).

A continuación, se describirá detalladamente para cada paso el método de fabricación del electrodo negativo para la batería secundaria de litio de acuerdo con la presente divulgación.

En el paso (S1), se forma una capa de recubrimiento de sal en una superficie de una película delgada de litio. Para formar la capa de recubrimiento de sal, se puede preparar una disolución de recubrimiento para formar una capa de recubrimiento de sal y, a continuación, se puede aplicar a una superficie de la película delgada de litio y secar.

La disolución de recubrimiento para formar la capa de recubrimiento de sal puede prepararse disolviendo la sal de litio y el aditivo en un disolvente. Los tipos de la sal de litio y del aditivo son los mismos que los descritos anteriormente. El contenido del disolvente puede ser de 60 a 80 % en peso con base en el peso total de la disolución de recubrimiento, y la disolución de recubrimiento puede prepararse utilizando un disolvente suficiente para proceder sin problemas al proceso de recubrimiento.

Además, el recubrimiento no está particularmente limitado siempre que se trate de un método de recubrimiento utilizado generalmente para formar una capa de recubrimiento. Por ejemplo, el método de recubrimiento para formar la capa de recubrimiento puede seleccionarse del grupo que consiste en un método de recubrimiento por barra, un método de recubrimiento por rodillo, un método de recubrimiento por rotación, un método de recubrimiento por hendidura, un método de recubrimiento por troquel, un método de recubrimiento por cuchilla, un método de recubrimiento por coma, un método de recubrimiento por troquel de ranura, un método de recubrimiento labial y un método de fundición en disolución. Teniendo en cuenta la eficacia del recubrimiento en la película delgada de litio, la capa de recubrimiento de sal puede formarse mediante el método de recubrimiento en barra.

Además, las condiciones de secado no están especialmente limitadas siempre que se pueda eliminar el disolvente de la disolución de recubrimiento. Por ejemplo, la temperatura de secado puede ser de 20 °C a 30 °C, y

específicamente, la temperatura de secado puede ser de 20 °C o más, 22 °C o más o 24 °C o más y 26 °C o menos, 28 °C o menos, o 30 °C o menos. Si la temperatura de secado es inferior a 20 °C, es posible que el disolvente contenido en la disolución de recubrimiento no se elimine por completo. Si la temperatura de secado supera los 30 °C, puede producirse una grieta en la capa de recubrimiento de sal, o una reacción lateral entre la disolución de recubrimiento y el litio. Si el secado se realiza a temperatura ambiente (25 °C) y al vacío, puede evitarse la reacción lateral entre la disolución de recubrimiento y el litio.

En el paso (S2), se lamina una pluralidad de las láminas delgadas de litio sobre las que se forma la capa de recubrimiento de sal en el paso (S1). En este caso, el recubrimiento puede realizarse de una forma en la que la capa de recubrimiento de sal esté comprendida entre las láminas delgadas de litio.

En este caso, el número del plural significa n, y el n puede ser un número entero de 2 a 4. Si el número de láminas delgadas de litio es de dos o más, es posible fabricar un electrodo negativo que comprenda una estructura en la que se forme una capa de recubrimiento de sal entre las láminas delgadas de litio. Si el número de la película delgada de litio es superior a 4, puede aumentar el grosor del electrodo negativo y, por lo tanto, disminuir la densidad de energía.

En el paso (S3), se lamina otra película delgada de litio sobre la capa de recubrimiento de sal que queda expuesta en la capa más externa del laminado obtenido en el paso (S2). En este caso, por otra película delgada de litio se entiende una película delgada de litio sobre la que no se forma una capa de recubrimiento de sal. Al laminar la otra película delgada de litio y, a continuación, la laminación y la combinación, se puede fabricar un electrodo negativo que comprende un laminado en el que se forma una capa de recubrimiento de sal entre una pluralidad de películas delgadas de litio.

En este momento, el método para la laminación no está particularmente limitado siempre que sea un método generalmente utilizado para combinar una película o una capa. Por ejemplo, la laminación puede realizarse aplicando una presión suficiente para permitir que cada capa se combine suficientemente, y la presión puede ser de 0,8 Mpa a 15 Mpa.

Además, cuando se utiliza una película delgada de litio unida al colector de corriente del electrodo negativo, éste puede fabricarse utilizando un colector de corriente del electrodo negativo que tenga una película delgada de litio formada en ambos lados (litio/colector de corriente/litio) y una película delgada de litio que tenga una capa de recubrimiento de sal formada en un lado (capa de recubrimiento de sal/litio). Por ejemplo, el electrodo negativo puede fabricarse laminando la capa de recubrimiento de sal de la película delgada de litio sobre la que se forma la capa de recubrimiento de sal para que esté en contacto con la película delgada de litio formada a ambos lados del colector de corriente del electrodo negativo (litio/capa de recubrimiento de sal-litio/colector de corriente/litio-capa de recubrimiento de sal/litio).

En este momento, el colector de corriente utilizado como colector de corriente de electrodo negativo para la batería secundaria de litio no está particularmente limitado y, por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede ser de cobre, níquel, estaño, plomo o acero inoxidable.

Batería secundaria de litio

La presente divulgación también se refiere a una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre ellos y una disolución electrolítica, en donde el electrodo negativo es como se ha descrito anteriormente.

En la presente divulgación, el electrodo positivo comprende una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre el colector de corriente de electrodo positivo. La capa de material activo del electrodo positivo puede comprender un material activo del electrodo positivo, un aglutinante y un material conductor de la electricidad.

La cantidad de carga del electrodo positivo puede ser de 3,0 mAh/cm² a 5,0 mAh/cm² teniendo en cuenta las características de vida útil estable de la batería.

Además, la porosidad del electrodo positivo puede ser de 60 % a 80 %.

El colector de corriente del electrodo positivo es todo lo posible siempre que pueda utilizarse como un colector de corriente en el presente campo técnico, y específicamente, es preferible utilizar aluminio espumado, níquel espumado o similares que tengan una conductividad excelente.

El material activo del electrodo positivo puede comprender azufre elemental (S₈), un compuesto a base de azufre o una mezcla de los mismos. El compuesto a base de azufre puede comprender específicamente Li₂S_n (n≥1), un compuesto orgánico de azufre, un polímero de carbono-azufre ((C₂S_x)_n: x=2,5 ~ 50, n≥2) o similares. En el caso de estos materiales de azufre, como no tienen conductividad eléctrica por sí solos, se aplican en combinación con un material conductor de la electricidad. El material activo de electrodo positivo puede estar contenido en una

cantidad de 50 a 90 % en peso, con base en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

El material conductor de la electricidad puede ser poroso. Por lo tanto, el material conductor de la electricidad puede utilizarse sin limitación siempre que tenga porosidad y conductividad, por ejemplo, puede utilizarse un material a base de carbono que tenga porosidad. Como material a base de carbono, puede utilizarse negro de carbón, grafito, grafeno, carbono activado, fibra de carbono o similares. Además, también pueden utilizarse fibras metálicas, tal como una malla metálica; polvos metálicos, tales como cobre, plata, níquel y aluminio; o materiales conductores orgánicos, tales como derivados del polifenileno. Los materiales conductores de la electricidad descritos anteriormente pueden utilizarse solos o combinados. El material conductor de la electricidad puede estar contenido en una cantidad de 1 a 30 % en peso, con base en el peso total de la capa de material activo del electrodo positivo.

El electrodo positivo puede comprender además un aglutinante para unir el material activo del electrodo positivo y el material conductor y para unirlos al colector de corriente. El aglutinante puede comprender una resina termoplástica o una resina termoestable. Por ejemplo, como el aglutinante pueden utilizarse, solos o combinados, polietileno, óxido de polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), caucho de estireno-butadieno, copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalquil vinil éter, copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno, copolímero de fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno, copolímero de etileno-tetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, copolímero de fluoruro de vinilideno-pentafluoropropileno, copolímero de propileno-tetrafluoroetileno, copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno-tetrafluoroetileno, copolímero de fluoruro de vinilideno-perfluorometil vinil éter-tetrafluoroetileno, y copolímero de etileno-ácido acrílico y similares, pero no están necesariamente limitados a ellos, y puede utilizarse cualquier aglutinante que pueda utilizarse como tal en la técnica. El aglutinante puede estar contenido en una cantidad de 1 a 30 % en peso, con base en el peso total de la capa de material activo del electrodo positivo.

El electrodo positivo descrito anteriormente puede prepararse mediante un método convencional y, específicamente, el electrodo positivo puede fabricarse recubriendo y secando una composición para formar la capa de material activo del electrodo positivo preparada mezclando el material activo del electrodo positivo, el material conductor de la electricidad y el aglutinante en un disolvente, sobre el colector de corriente y, opcionalmente, moldeándola por compresión sobre el colector de corriente para mejorar la densidad del electrodo. En este momento, el disolvente puede ser agua o un disolvente orgánico y, como disolvente orgánico, es preferible utilizar uno que pueda dispersar uniformemente el material activo del electrodo positivo, el aglutinante y el material conductor de la electricidad y que se evapore fácilmente. Específicamente, se ejemplifican el acetonitrilo, el metanol, el etanol, el tetrahidrofurano, el agua, el alcohol isopropílico y similares.

En la presente divulgación, el separador es un separador físico que tiene la función de separar físicamente los electrodos, y puede utilizarse sin limitaciones particulares siempre que se utilice como un separador convencional, y en particular, es preferible un separador con una baja resistencia a la migración de iones en la disolución electrolítica y una excelente capacidad de impregnación de la disolución electrolítica.

Además, el separador permite el transporte de iones de litio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo a la vez que separa o aísla entre sí el electrodo positivo y el electrodo negativo. El separador puede estar hecho de un material poroso, no conductor o aislante. El separador puede ser un miembro independiente, tal como una película o una capa de recubrimiento añadida al electrodo positivo y/o al electrodo negativo.

Específicamente, una película de polímero poroso, por ejemplo, una película de polímero poroso hecha de un polímero a base de poliolefina, tal como el homopolímero de etileno, el homopolímero de propileno, el copolímero de etileno/buteno, el copolímero de etileno/hexeno, el copolímero de etileno/metacrilato, etc., puede utilizarse sola o al laminarla. Además, puede utilizarse una tela no tejida porosa convencional, por ejemplo, una tela no tejida fabricada con fibra de vidrio de alto punto de fusión, fibra de tereftalato de polietileno, etc., pero sin limitarse a ello.

En la presente divulgación, el electrolito es un electrolito no acuoso que contiene una sal de litio, e incluye una sal de litio, un aditivo y un disolvente, y como un disolvente puede utilizarse un disolvente orgánico no acuoso.

La sal de litio de la presente divulgación es un material que se disuelve bien en un disolvente orgánico no acuoso, y puede ser, por ejemplo, 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, tetrafenil borato de litio e imida.

La concentración de la sal de litio puede ser de 0,2 a 2 M, preferiblemente de 0,6 a 2 M, más preferiblemente, de 0,7 a 1,7 M, dependiendo de diversos factores, tales como la composición exacta del 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 inferior a 0,2 M, la conductividad de la disolución electrolítica puede disminuir y, por lo tanto, el rendimiento de

la disolución electrolítica puede verse deteriorado. Si la concentración de la sal de litio supera los 2 M, la viscosidad de la disolución electrolítica puede aumentar y, por lo tanto, la movilidad del ion de litio (Li^+) puede verse reducida.

El disolvente orgánico no acuoso debe disolver bien la sal de litio, y el disolvente orgánico no acuoso de la presente divulgación puede comprender, por ejemplo, disolventes orgánicos apróticos, tales como N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilo y metilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, tetrahidroxi franco, 2-metil tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxeno, dietileter, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de fosfato, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados del carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo y propionato de etilo, y estos disolventes orgánicos pueden utilizarse en una mezcla de uno o dos o más disolventes de los mismos.

En la presente divulgación, la batería secundaria de litio puede ser una batería secundaria de litio-azufre que contiene azufre como un material activo del electrodo positivo.

El electrodo positivo, el separador y el electrolito incluidos en la batería secundaria de litio-azufre pueden prepararse de acuerdo con los componentes y métodos de fabricación convencionales, respectivamente, y no existe ninguna limitación particular en cuanto a la forma externa de la batería secundaria de litio-azufre, pero puede ser cilíndrica utilizando una lata, rectangular, tipo bolsa o tipo moneda.

A continuación, se describirán ejemplos preferidos de la presente divulgación para facilitar la comprensión de la presente divulgación.

Ejemplo 1

(1) Preparación de la capa de litio formada con la capa de recubrimiento de sal

El LiFSI y el LiNO_3 se disolvieron en un disolvente de 1,2-dimetoxietano para preparar una disolución de recubrimiento para formar una capa de recubrimiento de sal. En ese momento, la disolución de recubrimiento se preparó de forma que la proporción en peso de LiFSI y LiNO_3 fuera de 48:52, y el disolvente de 69 % en peso con base el peso total de la disolución de recubrimiento.

Utilizando un recubridor de barra, la disolución de recubrimiento se utilizó para recubrir una lámina de litio con un grosor de $45\ \mu\text{m}$, y después se secó a temperatura ambiente ($25\ ^\circ\text{C}$) y en condiciones de vacío para eliminar el disolvente, formando así una capa de recubrimiento de sal.

(2) Fabricación del electrodo negativo

Sobre la lámina de litio en la que se formó la capa de recubrimiento de sal, se laminó otra lámina de litio del mismo grosor en la que no se formó la capa de recubrimiento de sal, y después se laminó para preparar un electrodo negativo. El electrodo negativo incluye una estructura laminar en la que se laminan secuencialmente una capa de litio, una capa de recubrimiento de sal y una lámina de litio ($45\ \mu\text{m}\ \text{Li}/\text{capa de recubrimiento de sal}/45\ \mu\text{m}\ \text{Li}$).

(3) Fabricación de la batería secundaria de litio-azufre

Un compuesto de azufre-carbono (S-CNT), un material conductor de la electricidad y un aglutinante se mezclan en una relación en peso de 90:5:5, y después, se mezclan con agua como un disolvente para preparar una suspensión acuosa, y a continuación, la suspensión acuosa se utilizó para recubrir papel de aluminio, se secó y se laminó para fabricar un electrodo positivo. En esta ocasión, se utilizó fibra de carbono cultivada al vapor (VGCF) como el material conductor de la electricidad y caucho de estireno butadieno (SBR) como el aglutinante. Además, el recubrimiento se realizó con una cuchilla raspadora, y la suspensión acuosa se recubrió con la cuchilla raspadora y se laminó para preparar un electrodo positivo. Además, por la laminación, la porosidad del electrodo positivo debía ser de 70 %.

Se preparó un electrolito disolviendo LiFSI 0,75 M y 5,0 % en peso de LiNO_3 en un disolvente mixto de 2-metilfurano y dimetoxietano (2ME:DME = 2:8 (v/v)).

Se interpuso un separador de polietileno poroso con un grosor de $20\ \mu\text{m}$ y una porosidad del 45 % entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para preparar un conjunto de electrodos, se colocó el conjunto de electrodos dentro de la carcasa y, a continuación, se inyectó la disolución electrolítica en la carcasa para preparar una batería secundaria de litio-azufre.

Ejemplo 2

Se preparó una batería secundaria de litio-azufre del mismo modo que en el Ejemplo 1, salvo que se utiliza una

lámina de litio con un grosor de 30 μm en lugar de la lámina de litio con un grosor de 45 μm , y se laminan dos capas de recubrimiento de sal entre las tres capas de láminas de litio (30 μm Li/capa de recubrimiento de sal/30 μm Li/capa de recubrimiento de sal/30 μm Li).

5 Ejemplo comparativo 1

Se prepararon un electrodo negativo de litio y una batería secundaria de litio-azufre con la misma composición que en el Ejemplo 1, salvo que se forma una única lámina de litio con un grosor de 90 μm sin la capa de recubrimiento de sal.

10 Ejemplo comparativo 2

Sin utilizar LiNO_3 como aditivo, se mezclaron 2 g de óxido de polietileno (PEO, $M_w = 100.000$) y 1,303 g de LiTFSI en un disolvente acetonitrilo para preparar una disolución de recubrimiento. La concentración de la disolución de recubrimiento se fijó en un 10 % en peso a partir de la concentración del contenido sólido. En esta ocasión, se prepararon un electrodo negativo de litio y una batería secundaria de litio-azufre que lo contenía de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo que se forma una capa de recubrimiento de polímero recubriendo la disolución de recubrimiento hasta un espesor de 30 μm sobre una lámina de litio mediante un método de recubrimiento en barra.

20 Ejemplo experimental 1: Experimento de rendimiento de la batería

Para las baterías secundarias de litio-azufre del Ejemplo 1 y del Ejemplo comparativo 1, se realizaron cargas/descargas y, a continuación, se midieron el exceso en comparación con la disolución electrolítica inyectada, la capacidad inicial, la tensión nominal de descarga de 0,1 C y las características de vida útil. A continuación los resultados se muestran en la Tabla 1. La carga/descarga se realizó mediante carga/descarga de 0,1 C/0,1 C tres veces, carga/descarga de 0,2 C/0,2 C tres veces y carga/descarga de 0,2 C/0,3 C a 25 °C en condiciones de corte de 1,8 V-2,5 V. El resultado de la carga/descarga se midió con un dispositivo de medición de carga/descarga (LAND CT-2001A, fabricado por la empresa Wuhan).

En la Tabla 1 siguiente, el exceso en comparación con la disolución electrolítica inyectada significa el contenido de la sal de litio y del aditivo contenidos en la capa de recubrimiento en comparación con el electrolito inyectado. Además, la vida útil (80 % de retención, ciclo) significa el número de ciclos en el momento en que se alcanza la tasa de retención de capacidad de 80 % en comparación con la primera capacidad de descarga de 0,3 C.

Tabla 1

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1
Exceso en comparación con la disolución electrolítica inyectada (%)	LiNO_3	14	44	0
	LiFSI	5	15	0
Capacidad inicial (mAh/g _s)		1068	1085	1107
Tensión nominal de descarga 0,1 C (V)		2,143	2,143	2,151
Vida útil (80 % de retención, ciclo)		93	109	81

Como se muestra en la Tabla 1, y en las FIG. 2 y 3, puede verse que las baterías secundarias de litio-azufre del Ejemplo 1 y del Ejemplo 2 tienen un nivel equivalente de capacidad inicial y tensión nominal en comparación con la batería secundaria de litio-azufre del Ejemplo comparativo 1, y presentan una eficiencia coulombica y un rendimiento de vida útil excelentes.

45 Ejemplo experimental 2: Experimento para la evaluación de la lixiviación de la capa de recubrimiento de polímero y la capa de recubrimiento de sal

Para los experimentos de evaluación de la lixiviación de la capa de recubrimiento de polímero y de la capa de recubrimiento de sal, se utilizaron la capa de recubrimiento de polímero y la capa de recubrimiento de sal del Ejemplo comparativo 2 y del Ejemplo 2 como Muestra 1 y Muestra 2, respectivamente, y se realizó un experimento de lixiviación como se indica a continuación:

Muestra 1: Una capa de recubrimiento de polímero formada sobre una lámina de litio

Muestra 2: Una capa de recubrimiento de sal formada sobre una lámina de litio.

En el proceso de preparación de las Muestras 1 y 2 anteriores, se midieron el Li desnudo (g), el peso (g) tras el recubrimiento, el peso (g) de la capa de recubrimiento y el peso (g) tras la inmersión en un disolvente para confirmar la cantidad de lixiviación de la capa de recubrimiento. En ese momento, el tiempo de inmersión se dividió en 10

minutos (10 min), 1 hora (1 h) y 1 día (1 d), respectivamente, para llevar a cabo el experimento. En este momento, el peso después del recubrimiento significa la suma del peso del Li desnudo y de la capa de recubrimiento, y la película delgada de Li recubierta se sumerge en un disolvente durante un tiempo determinado, y después se saca de este y se seca, y a continuación se mide el peso. La tasa de lixiviación de la capa de recubrimiento se calculó mediante la siguiente Ecuación 1.

$$\frac{(\text{Peso después del recubrimiento} - \text{Peso después de la inmersión en disolvente})}{(\text{Peso después del recubrimiento} - \text{Peso de Li desnudo})}$$

Tabla 2

Muestra 1	Tiempo de inmersión		
	10 min	1 h	1 d
Li desnudo (g)	0,0027	0,0027	0,0027
Peso después del recubrimiento (g)	0,0032	0,00336	0,00329
Peso de la capa de recubrimiento (g)	0,0005	0,00066	0,00059
Peso de LiFSI en la capa de recubrimiento (g)	0,000197288	0,000260421	0,0002328
Peso después de la inmersión en disolvente (g)	0,00269	0,00273	0,00263
Tasa de lixiviación de la capa de recubrimiento (%)	102	95	112

Tabla 3

Muestra 2	Tiempo de inmersión		
	10 min	1 h	1 d
Li desnudo (g)	0,0027	0,0027	0,0027
Peso después del recubrimiento (g)	0,00594	0,0061	0,0068
Peso de la capa de recubrimiento (g)	0,00324	0,0034	0,0041
Peso de LiNO ₃ en la capa de recubrimiento (g)	0,001564963	0,001642245	0,001980354
Peso de LiFSI en la capa de recubrimiento (g)	0,001675037	0,001757755	0,002119646
Peso después de la inmersión en disolvente (g)	0,00527	0,00536	0,00528
Tasa de lixiviación de la capa de recubrimiento (%)	21	22	37

Como se muestra en las Tablas 2 y 3, se confirmó que en el caso de la Muestra 1, toda la capa de recubrimiento de polímero se desabsorbe en el disolvente en 10 minutos, mientras que en el caso de la Muestra 2, la sal contenida en la capa de recubrimiento de sal se disuelve gradualmente en el disolvente.

De ello se desprende que si la capa de recubrimiento de sal se aplica a un electrodo negativo de litio, puede servir para suministrar sal al electrolito durante mucho tiempo en comparación con la capa de recubrimiento de polímero, lo que será ventajoso para mejorar las características de rendimiento y vida útil de la batería.

[Descripción de los números de referencia]

10a, 10b: Lámina de litio

20: Capa de recubrimiento de sal

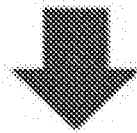
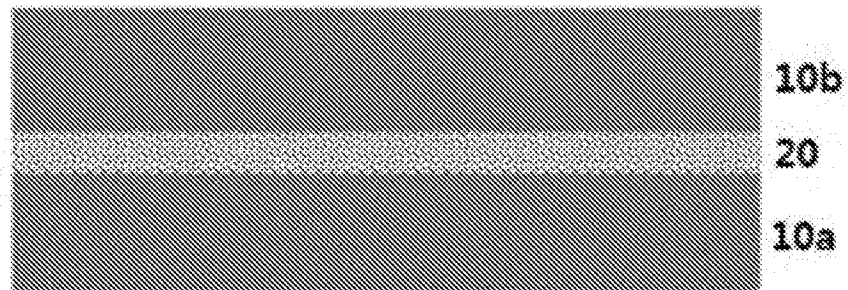
P: Poro

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, en donde el electrodo negativo comprende:
una pluralidad de películas delgadas de litio; y
5 una capa de recubrimiento de sal formada entre la pluralidad de películas delgadas de litio,
en donde la capa de recubrimiento de sal comprende una sal de litio y un aditivo,
en donde la sal de litio comprende una o varias seleccionadas del grupo que consiste en $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$
(Bis(perfluoroetilsulfonyl)imida de litio, LiBETI), $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ (Bis(fluorosulfonyl)imida de litio, LiFSI),
10 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio, LiTFSI), LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 ,
 LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , y $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$,
en donde el aditivo comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de ácido nítrico
inorgánico y un compuesto de ácido nítrico orgánico,
en donde el compuesto de ácido nítrico inorgánico incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en
15 nitrato de litio (LiNO_3) y nitrito de litio (LiNO_2), y
en donde el compuesto orgánico de ácido nítrico incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en
nitrometano (CH_3NO_2) y nitrato de metilo (CH_3NO_3).
2. El electrodo negativo de conformidad con la reivindicación 1, en donde la capa de recubrimiento de sal
comprende de un 40 a un 80 % en peso de la sal de litio y de un 20 a un 60 % en peso del aditivo.
3. El electrodo negativo de conformidad con la reivindicación 1, en donde la capa de recubrimiento de sal tiene un
20 grosor de 100 nm a 3 μm .
4. El electrodo negativo de conformidad con la reivindicación 1, en donde la película delgada de litio tiene un grosor
25 de 10 μm a 50 μm .
5. El electrodo negativo de conformidad con la reivindicación 1, en donde la película delgada de litio es porosa.
6. El electrodo negativo de conformidad con la reivindicación 1, en donde un número de la pluralidad de láminas
30 delgadas de litio es de 2 a 4.
7. Un método para fabricar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, en donde el método
comprende:
(S1) formar una capa de recubrimiento de sal en una superficie de una película delgada de litio;
35 (S2) laminar una pluralidad de las películas delgadas de litio sobre las que se ha formado la capa de recubrimiento
de sal en el paso (S1) para formar un laminado; y
(S3) laminar otra película delgada de litio sobre la capa de recubrimiento de sal que queda expuesta en la capa
más externa del laminado obtenido en el paso (S2),
en donde la capa de recubrimiento de sal comprende una sal de litio y un aditivo,
40 en donde la sal de litio comprende una o varias seleccionadas del grupo que consiste en $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$
(Bis(perfluoroetilsulfonyl)imida de litio, LiBETI), $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ (Bis(fluorosulfonyl)imida de litio, LiFSI),
 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio, LiTFSI), LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 ,
 LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , y $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$,
en donde el aditivo comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de ácido nítrico
45 inorgánico y un compuesto de ácido nítrico orgánico,
en donde el compuesto de ácido nítrico inorgánico incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en
nitrato de litio (LiNO_3) y nitrito de litio (LiNO_2), y
en donde el compuesto orgánico de ácido nítrico incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en
nitrometano (CH_3NO_2) y nitrato de metilo (CH_3NO_3).
8. Una batería secundaria de litio que comprende:
el electrodo negativo de la reivindicación 1;
un electrodo positivo;
un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y
55 un electrolito con el que se impregnan el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador.
9. La batería secundaria de litio de conformidad con la reivindicación 8, en donde la batería secundaria de litio es
una batería secundaria de litio-azufre.

DIBUJOS

FIG. 1



Disolución de sal

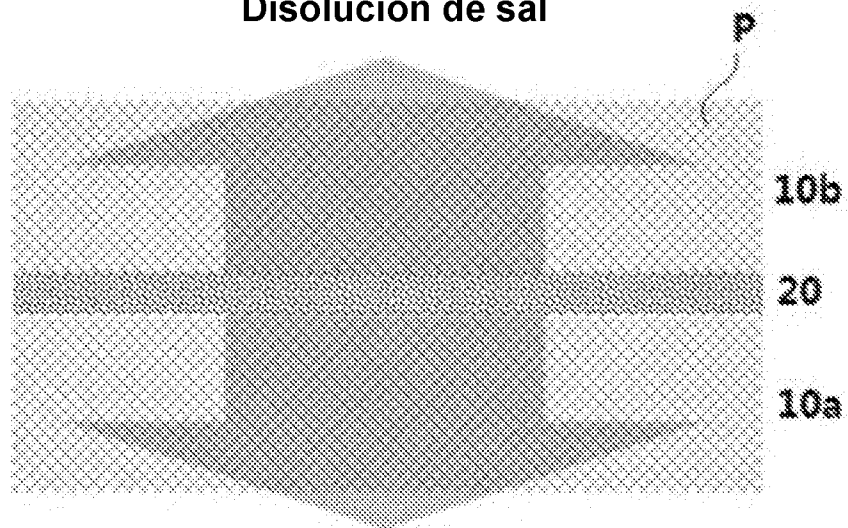


FIG. 2

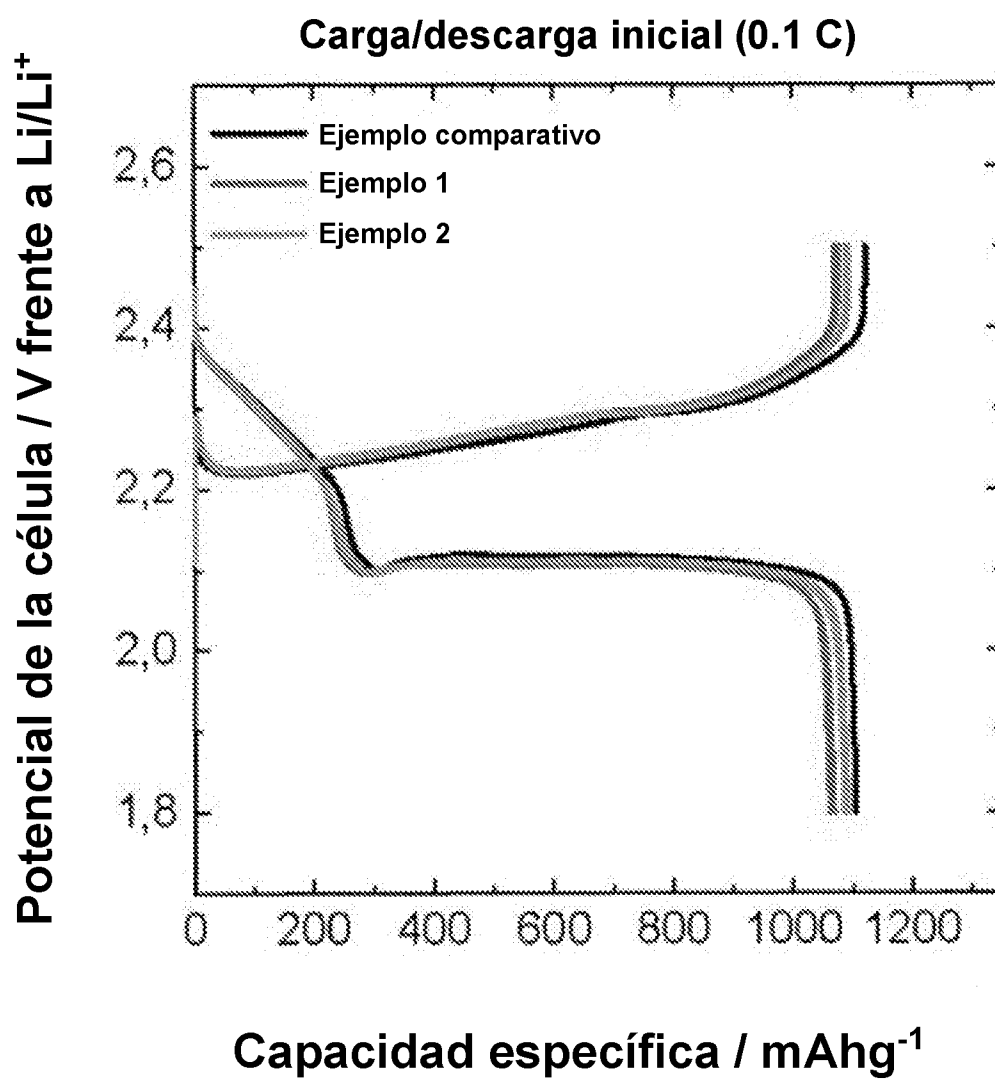


FIG. 3

