

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 006 692**

51 Int. Cl.:

H01M 4/134	(2010.01) H01M 4/66	(2006.01)
H01M 4/62	(2006.01) H01M 4/02	(2006.01)
H01M 4/1395	(2010.01)	
H01M 4/04	(2006.01)	
H01M 10/052	(2010.01)	
H01M 10/0568	(2010.01)	
H01M 10/0567	(2010.01)	
H01M 4/38	(2006.01)	
H01M 4/525	(2010.01)	
H01M 4/505	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2020** **PCT/KR2020/014368**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2021** **WO21125536**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2020** **E 20902505 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2024** **EP 4009399**

54 Título: **Electrodo negativo para batería secundaria, método para fabricar el mismo, y batería secundaria de metal de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

20.12.2019 KR 20190172498

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SOON, JIYONG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 3 006 692 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrodo negativo para batería secundaria, método para fabricar el mismo, y batería secundaria de metal de litio que comprende el mismo

[Campo técnico]

Referencia cruzada a solicitud(es) relacionada(s)

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0172498 presentada el 20 de diciembre de 2019 en la Oficina coreana de propiedad intelectual.

La presente divulgación se refiere a una batería secundaria de metal de litio según la reivindicación 1, que comprende un electrodo negativo, que incluye una capa protectora de electrodo negativo que puede formarse mediante un método más simplificado y puede suprimir eficazmente el crecimiento de dendritas aciculares generadas en el electrodo negativo.

[Antecedentes]

La batería secundaria de metal de litio es una batería a la que se aplica un material activo de electrodo negativo compuesto por material de metal de litio (metal de Li), y tiene la ventaja de tener una densidad y capacidad de energía teóricamente muy alta en comparación con una batería a la que se aplica un electrodo negativo a base de grafito o a base de aleación de litio según la técnica anterior. Por tanto, está llevándose a cabo investigación y desarrollo para aplicar una batería secundaria de metal litio de este tipo a una batería que requiera una alta densidad de energía.

Sin embargo, la batería secundaria de metal de litio tiene el problema de que, debido a las características del metal de litio, que es para un material activo de electrodo negativo, el cambio de volumen del electrodo negativo es muy grande en un proceso de carga y descarga, y el litio generado durante la carga crece dando lugar a una conformación acicular para formar dendritas de litio. Cuando tales dendritas de litio continúan creciendo, pueden penetrar a través de un separador provocando un cortocircuito de la celda y, como resultado, puede producirse un gran problema en el rendimiento de la batería o puede producirse un problema de seguridad tal como la ignición.

Mientras tanto, en el caso del metal de litio usado como material de electrodo negativo en la batería secundaria de metal de litio, dado que la reactividad con la disolución de electrolito es alta, puede generarse de manera constante una reacción irreversible en un proceso de carga y descarga. La película de superficie producida por dicha reacción irreversible colapsa debido a un gran cambio de volumen durante la carga y descarga, y muestra el problema de provocar una reacción irreversible adicional. Además, tal reacción irreversible continua puede provocar el problema de que la eficiencia coulombica de la celda disminuye, y se deteriora el rendimiento de la celda en su conjunto.

Debido a tal gran desventaja resultante del electrodo negativo de metal de litio, con el fin de suprimir los problemas provocados por las continuas reacciones irreversibles en la superficie del metal de litio o las desventajas provocadas por el crecimiento de dendritas de litio, desde antes se han realizado continuamente investigaciones e intentos para formar una capa protectora de electrodo negativo aplicando diversos materiales y métodos a la superficie del electrodo negativo de metal de litio.

Previamente, como ejemplo representativo, se han investigado y aplicado principalmente técnicas de formación de una capa protectora de electrodo negativo sobre la superficie de un electrodo negativo de metal de litio aplicando un método de deposición de capa atómica (ALD) o un método de deposición de capa molecular (MLD). En el caso del método de deposición de capa atómica y el método de deposición de capa molecular, etc., existe la ventaja de que puede formarse uniformemente una capa protectora de electrodo negativo delgada a nivel de nanoescala, pero existe la desventaja de que la eficiencia económica del procedimiento general se degrada en gran medida, por ejemplo, es necesaria la formación de un alto vacío para hacer avanzar el procedimiento, y son necesarios costosos equipos adicionales. Además, en el caso del método de deposición de capa atómica, existe el inconveniente de que el procedimiento general es complicado y la velocidad de deposición es muy lenta, lo que dificulta su aplicación en el procedimiento de producción en masa.

Debido a los problemas del método de deposición de capa atómica y similares, se han realizado intentos para formar la capa protectora de electrodo negativo aplicando otros materiales y métodos químicos, pero no se han desarrollado técnicas que puedan formar una capa protectora de electrodo negativo uniforme y delgada comparable a la del método de deposición de capa atómica, mientras que se suprime eficazmente el crecimiento de dendritas aciculares y similares. La solicitud de patente europea EP 3 579 310 A2 describe, por ejemplo, la formación de una capa de película delgada de Li_3N y una capa de película delgada a base de carbono sobre la capa de metal de Li. La solicitud de patente europea EP 3 109 924 A1, por otro lado, describe la formación de una película de protección a base de polímero sobre la capa de metal Li.

Debido a los diversos problemas de las técnicas anteriores, existe una necesidad continua de desarrollar técnicas capaces de formar una capa protectora de electrodo negativo que pueda formarse mediante un método más simplificado y, por tanto, que tenga una alta productividad en masa, y que pueda suprimir eficazmente el crecimiento de dendritas aciculares generadas en el electrodo negativo de la batería secundaria de metal de litio.

[Problema técnico]

La presente divulgación proporciona una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende un electrodo negativo, que incluye una capa protectora de electrodo negativo que puede formarse mediante un método más simplificado y puede suprimir eficazmente el crecimiento de dendritas aciculares, etc. generadas en el electrodo negativo.

[Solución técnica]

En el presente documento se proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria que incluye:

un colector de corriente de electrodo negativo;

una película delgada de metal de litio (metal de Li) formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo; y

una capa protectora de electrodo negativo que incluye un ion diazonio unido químicamente a la película delgada de metal de litio.

En el presente documento también se proporciona un método, que no forma parte de la invención, para formar un electrodo negativo para una batería secundaria, que incluye una etapa de formación de un ion diazonio o una sal del mismo haciendo reaccionar un compuesto de nitrito y un compuesto de amina sobre una película delgada de metal de litio.

En el presente documento se proporciona adicionalmente una batería secundaria de metal de litio que incluye: el electrodo negativo para la batería secundaria, un electrolito, y un electrodo positivo, que comprende un colector de corriente de electrodo positivo, y una mezcla de electrodo positivo dispuesta sobre el colector de corriente de electrodo positivo, en la que la capa de mezcla de electrodo positivo incluye un material activo de electrodo positivo de uno o más de óxidos complejos o cobalto, manganeso, níquel, hierro o su combinación, y litio.

[Efectos ventajosos]

Según la presente divulgación, puede formarse eficazmente una capa protectora de electrodo negativo que tiene un grosor uniforme y delgado a nivel de nanoescala sobre el metal de litio mediante un método muy simplificado de formación de iones diazonio y similares haciendo reaccionar un compuesto de amina y un compuesto de nitrito en un disolvente sobre una película delgada de metal de litio.

Una capa protectora de electrodo negativo de este tipo puede formarse mediante un procedimiento muy simplificado en comparación con el método de deposición de capa atómica, y puede tener un grosor muy uniforme y delgado comparable al de una capa protectora formada mediante el método de deposición de capa atómica. Además, la capa protectora de electrodo negativo que contiene ion diazonio formada mediante tal método puede suprimir eficazmente diversos problemas que se producen en el electrodo negativo de la batería secundaria de metal de litio, por ejemplo, problemas provocados por reacciones irreversibles continuas y/o problemas provocados por el crecimiento de dendritas de litio aciculares, y por tanto puede contribuir en gran medida a mejorar las características de rendimiento y vida útil de las baterías secundarias de metal de litio capaces de producirse en masa.

[Breve descripción de los dibujos]

La figura 1 es un diagrama que muestra los resultados de analizar una superficie de electrodo negativo sobre la que se forma una capa protectora de electrodo negativo en el ejemplo 1 mediante mapeo por TEM (izquierda) y EELS (derecha), respectivamente.

[Descripción detallada de las realizaciones]

A lo largo de la memoria descriptiva, cuando se hace referencia a que una parte "incluye" un determinado componente, significa que puede incluir además otros componentes, sin excluir los otros componentes, a menos que se indique de otro modo. El término "alrededor de o aproximadamente" o "sustancialmente" usado en el presente documento pretende tener significados próximos a los valores numéricos o intervalos especificados con un error permisible y pretende evitar que los valores numéricos exactos o absolutos divulgados para la comprensión de la presente divulgación se usen ilegal o injustamente por cualquier tercero desaprensivo. Además, el término "etapa de ~", tal como se usa a lo largo de la memoria descriptiva, no significa "etapa para ~".

A lo largo de la memoria descriptiva, el término “combinación/combinaciones de los mismos” incluido en la descripción de tipo Markush significa mezcla o combinación de uno o más seleccionados de un grupo que consiste en componentes descritos en el tipo Markush, y por tanto significa incluir uno o más seleccionados de un grupo que consiste en los componentes.

Basándose en las definiciones descritas anteriormente, se describirán en detalle realizaciones de la presente divulgación. Sin embargo, estas realizaciones se presentan sólo con fines ilustrativos, y el alcance de la presente divulgación no se limita a los mismos, y la presente divulgación sólo se define por el alcance de las reivindicaciones descritas a continuación en el presente documento.

Según una realización de la presente divulgación, se proporciona un electrodo negativo que incluye: un colector de corriente de electrodo negativo; una película delgada de metal de litio (metal de Li) formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo; y una capa protectora de electrodo negativo que incluye un ion diazonio unido químicamente a la película delgada de metal de litio.

Los presentes inventores han continuado la investigación para formar una capa protectora de electrodo negativo que tenga un grosor delgado y uniforme y que sea capaz de suprimir eficazmente diversos problemas de un electrodo negativo de metal de litio a través de un procedimiento más simplificado. Como resultado de la investigación continua, los inventores han descubierto que a medida que se forma una capa protectora de electrodo negativo que contiene ion diazonio sobre el electrodo negativo de metal litio aplicando una reacción de formación de ion diazonio, pueden satisfacerse los diversos requisitos mencionados anteriormente, y completaron la invención.

Tal como también se confirma en los ejemplos y similares descritos a continuación en el presente documento, la capa protectora de electrodo negativo que contiene ion diazonio incluida en el electrodo negativo puede formarse para tener un grosor uniforme y delgado a nivel de nanoescala sobre un metal de litio, mediante un método muy simplificado de formación de iones diazonio o similares, haciendo reaccionar un compuesto de amina y un compuesto de nitrito en un disolvente sobre una película delgada de metal de litio. La protección de electrodo negativo forma los iones diazonio y al mismo tiempo, puede formarse para tener un grosor muy fino y uniforme mientras que el compuesto que contiene ion diazonio se une químicamente en forma de una unión de injerto a la superficie del metal de litio electrodo negativo.

Por tanto, una capa protectora de electrodo negativo de este tipo puede formarse mediante un procedimiento de una sola etapa de reacción, lo que es mucho más simplificado en comparación con el método de deposición de capa atómica o similar, y puede tener un grosor muy uniforme y delgado comparable al de la capa protectora formada mediante el método de deposición de capa atómica. Además, se ha descubierto que la capa protectora de electrodo negativo que contiene ion diazonio formada mediante tal método puede suprimir de manera muy eficaz diversos problemas que se producen en el electrodo negativo de la batería secundaria de metal de litio, por ejemplo, el problema provocado por reacciones irreversibles continuas y/o el problema provocado por el crecimiento de dendritas de litio aciculares.

Por tanto, el electrodo negativo de la batería secundaria según la invención tiene una productividad en masa muy alta en comparación con el método de deposición de capa atómica, y puede suprimir eficazmente el crecimiento de dendritas de litio aciculares, etc., y por tanto puede contribuir en gran medida a la mejora de las características de rendimiento y vida útil de la batería secundaria de metal de litio.

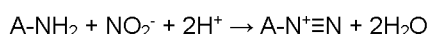
A continuación en el presente documento, se describirán en más detalle un electrodo negativo para una batería secundaria según la invención y una batería secundaria de metal de litio que incluye el mismo.

Electrodo negativo para batería secundaria de metal de litio

Tal como se describió anteriormente, el electrodo negativo para una batería secundaria según la invención incluye una película delgada de metal de litio formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo, y también incluye una capa protectora de electrodo negativo que incluye un ion diazonio unido químicamente a la película delgada de metal de litio.

En el electrodo negativo la invención, la capa protectora de electrodo negativo incluye un ion diazonio formado haciendo reaccionar un compuesto de amina unido a un grupo orgánico predeterminado con un compuesto de nitrito:

[Esquema de reacción 1]



De ese modo, la capa protectora de electrodo negativo se forma para incluir un ion diazonio de la siguiente fórmula química 1, o para incluir una sal del ion diazonio, por ejemplo, una sal de halógeno del ion diazonio:

[Fórmula química 1]



en el esquema de reacción 1 y en la fórmula química 1, A es un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 40 átomos de carbono, en el que el grupo alquilo o el grupo arilo puede estar sustituido o no sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo nitró (-NO₂), un grupo alcóxido, un grupo amina, un halógeno, un grupo carboxilo (-COOH), -SO₃H, -SH o -CS.

En la capa protectora de electrodo negativo, el grupo orgánico A incluido en el ion diazonio está unido químicamente en forma de una unión de injerto o similar a la superficie de la película delgada de metal de litio mediante la función del ion diazonio y la reacción de radicales basada en la misma. Como resultado, la capa protectora de electrodo negativo puede suprimir eficazmente problemas provocados por una reacción irreversible y/o por el crecimiento de dendritas de litio aciculares, y problemas de un cortocircuito asociado con las mismas, en la película delgada de metal de litio que sirve como electrodo negativo de una batería secundaria.

Además, la capa protectora de electrodo negativo que incluye iones diazonio y similares puede tener un grosor de 1 nm a 1 μm, o de 2 a 500 nm, o de 5 a 300 nm. Mediante la aplicación de la reacción de formación de ion diazonio del esquema de reacción 1 mencionado anteriormente o similar, puede formarse de manera apropiada la capa protectora de electrodo negativo que tiene el grosor mencionado anteriormente controlando el grosor. Además, mediante la formación de la capa protectora de electrodo negativo que tiene tal grosor, puede suprimirse eficazmente el crecimiento de dendritas aciculares en la superficie del electrodo negativo, y tampoco puede afectar a las características de capacidad del electrodo negativo y la batería secundaria de metal de litio que incluye el mismo.

Mientras tanto, en el electrodo negativo de la invención, el colector de corriente de cobre puede formarse generalmente para tener un grosor de 3 a 500 μm. Además, la película delgada de metal de litio formada sobre el colector de corriente de cobre puede formarse para tener un grosor de 1 a 100 μm, o de 2 a 50 μm, o de 3 a 30 μm, dependiendo de la configuración típica de una batería secundaria de metal de litio. Además, la película delgada de metal de litio puede formarse sobre el colector de corriente de cobre a través de un método conocido ampliamente en la técnica, tal como deposición, electrodeposición, y laminación.

Se proporciona un método para fabricar el electrodo negativo para una batería secundaria que no forma parte de la invención. El método para fabricar tal electrodo negativo puede incluir una etapa de formación de un ion diazonio o una sal del mismo haciendo reaccionar un compuesto de nitrito y un compuesto de amina sobre la película delgada de metal de litio.

El método para fabricar el electrodo negativo puede incluir además una etapa de hacer reaccionar el ion diazonio formado a través de la etapa de reacción anterior, un compuesto que incluye el mismo, o una sal del mismo, con la película delgada de metal de litio. Mediante la reacción con la película delgada de metal de litio, el ion diazonio, por ejemplo, el grupo orgánico A contenido en el mismo, puede unirse químicamente en forma de una unión de injerto a la película delgada de metal de litio para formar una capa protectora de electrodo negativo y un electrodo negativo de una realización.

Sin embargo, la etapa de hacer reaccionar el ion diazonio con la película delgada de metal de litio no se realiza sustancialmente por separado de la etapa de formación del ion diazonio o una sal del mismo, y puede realizarse de manera espontánea y secuencial con la etapa de reacción para formar el ion diazonio o similar en un único sistema de disolventes.

De este modo, la capa protectora de electrodo negativo que contiene ion diazonio mencionada anteriormente puede formarse a través de un único procedimiento sustancialmente en único sistema de disolventes, y el procedimiento de formación de la capa protectora de electrodo negativo puede simplificarse en gran medida en comparación con el método de deposición de capa atómica convencional o similar. Como resultado, puede aplicarse muy fácilmente al procedimiento de producción en masa de baterías secundarias de metal de litio.

Mientras tanto, en el procedimiento de formación de la capa protectora de electrodo negativo mencionada anteriormente, los tipos del compuesto de amina, el compuesto de nitrito y el disolvente para formar el ion diazonio no están limitados particularmente, y puede usarse cualquier componente conocido anteriormente que sea aplicable para formar un ion diazonio o una sal del mismo.

Por ejemplo, como el compuesto de amina puede usarse un compuesto representado por la siguiente fórmula química 2, y dependiendo del tipo del grupo orgánico A unido a la fórmula química 1, puede seleccionarse y usarse de manera apropiada un compuesto en el que el grupo orgánico se une a un grupo amina:

[Fórmula química 2]

A-NH₂

En la fórmula química 2, A es tal como se define en la fórmula química 1.

5 Además, como compuesto de nitrito que reacciona con el compuesto de amina para formar un ion diazonio, puede usarse nitrito de terc-butilo, nitrito de sodio, o similar. Además de esto, con el fin de hacer reaccionar eficazmente el compuesto de amina y el compuesto de nitrito para formar un ion diazonio, puede realizarse la etapa de reacción de los mismos en presencia de un ácido tal como ácido clorhídrico, si es necesario.

10 Además, la etapa de formación del ion diazonio y la etapa de reacción con la película delgada de metal de litio realizada en un sistema de disolventes idéntico al mismo pueden realizarse en un disolvente orgánico tal como acetonitrilo o tetrahidrofurano. Más específicamente, estas etapas de reacción pueden realizarse, por ejemplo, mediante un método de reacción del compuesto de amina y el compuesto de nitrito en el disolvente orgánico en un estado en el que la película delgada de metal de litio formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo se sumerge en el disolvente orgánico.

15 Mientras tanto, el electrodo negativo para la batería secundaria puede fabricarse mediante un método convencional para formar un electrodo negativo de una batería secundaria de metal de litio, excepto que la capa protectora de electrodo negativo que contiene iones diazonio se forma mediante el método mencionado anteriormente, y por tanto, se omitirán descripciones adicionales del mismo.

Batería secundaria de metal de litio

25 Mientras tanto, según la invención, se proporciona una batería secundaria de metal de litio que incluye dicho electrodo negativo. Tal batería secundaria incluye el electrodo negativo de la realización mencionada anteriormente, un electrolito, y un electrodo positivo.

30 Mientras tanto, el electrolito de la batería secundaria de metal de litio puede ser un electrolito líquido (es decir, una disolución de electrolito) o un electrolito sólido.

35 Cuando el electrolito de la batería secundaria de metal de litio es un electrolito líquido, incluye un disolvente orgánico no acuoso y una sal de litio.

El disolvente orgánico no acuoso sirve como medio capaz de mover iones que están implicados en una reacción electroquímica de una batería.

40 El tipo del disolvente orgánico no acuoso no está limitado particularmente, y puede usarse un disolvente a base de éter, a base de carbonato, a base de éster, a base de cetona, a base de alcohol, o aprótico. Los ejemplos del disolvente a base de carbonato pueden incluir carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de etilpropilo (EPC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC), y similares. Los ejemplos del disolvente a base de éster pueden incluir acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de 1,1-dimetiletilo, propionato de metilo, propionato de etilo, γ -butirolactona, decanólida, valerolactona, mevalonolactona, caprolactona, y similares. Los ejemplos del disolvente a base de éter pueden incluir dimetil éter, 1,2-dimetoxietano, dibutil éter, tetraglima, diglima, 2-metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano, y similares. Los ejemplos del disolvente a base de cetona pueden incluir ciclohexanona y similares. Los ejemplos del disolvente a base de alcohol pueden incluir alcohol etílico, alcohol isopropílico, y similares. Los ejemplos del disolvente aprótico pueden incluir nitrilos tales como R-CN (donde R es un grupo hidrocarbonado de C₂ a C₂₀ lineal, ramificado o cíclico, que puede incluir un doble enlace, un anillo aromático, o un enlace éter), amidas tales como dimetilformamida, dioxolanos tales como 1,3-dioxolano, sulfolano, y similares. Entre ellos, puede usarse de manera apropiada un disolvente a base de éter o un disolvente a base de carbonato desde el punto de vista de mejorar las características de vida útil de la batería secundaria de metal de litio.

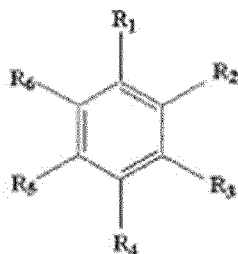
55 Además, el disolvente orgánico no acuoso puede usarse solo o como una mezcla de dos o más del mismo. Cuando el disolvente se usa como una mezcla de dos o más, la razón de mezclado del mismo puede controlarse de manera apropiada según el rendimiento deseado de la batería, lo que puede entenderse ampliamente por los expertos en la técnica.

60 Además, cuando se usa el disolvente a base de carbonato, resulta favorable usar una mezcla de un carbonato cíclico y un carbonato de cadena. En este caso, el carbonato cíclico y el carbonato de cadena se mezclan en una razón en volumen de 1:1 a 1:9, de modo que pueda mostrarse favorablemente el rendimiento de la disolución de electrolito.

65 El disolvente orgánico no acuoso puede incluir además un disolvente orgánico a base de hidrocarburo aromático además del disolvente a base de carbonato, en el que el disolvente a base de carbonato y el disolvente orgánico a base de hidrocarburo aromático pueden mezclarse en una razón en volumen ratio de 1:1 a 30:1.

Como disolvente orgánico a base de hidrocarburo aromático, puede usarse un compuesto a base de hidrocarburo aromático de la siguiente fórmula química 3.

5 [Fórmula química 3]

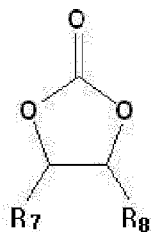


10 en la fórmula química 3, de R_1 a R_6 son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_{10} , un grupo haloalquilo de C_1 a C_{10} , o una combinación de los mismos.

15 El disolvente orgánico a base de hidrocarburo aromático puede incluir benceno, fluorobenceno, 1,2-difluorobenceno, 1,3-difluorobenceno, 1,4-difluorobenceno, 1,2,3-trifluorobenceno, 1,2,4-trifluorobenceno, clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, 1,3-diclorobenceno, 1,4-diclorobenceno, 1,2,3-triclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, yodobenceno, 1,2-diyodobenceno, 1,3-diyodobenceno, 1,4-diyodobenceno, 1,2,3-triyodobenceno, 1,2,4-triyodobenceno, tolueno, fluorotolueno, 1,2-difluorotolueno, 1,3-difluorotolueno, 1,4-difluorotolueno, 1,2,3-trifluorotolueno, 1,2,4-trifluorotolueno, clorotolueno, 1,2-diclorotolueno, 1,3-diclorotolueno, 1,4-diclorotolueno, 1,2,3-triclorotolueno, 1,2,4-triclorotolueno, yodotolueno, 1,2-diyodotolueno, 1,3-diyodotolueno, 1,4-diyodotolueno, 1,2,3-triyodotolueno, 1,2,4-triyodotolueno, xileno, y una combinación de los mismos.

20 El disolvente orgánico no acuoso puede contener además un carbonato de vinileno o un compuesto a base de carbonato de etileno de la siguiente fórmula química 4 con el fin de mejorar la vida útil de la batería:

25 [Fórmula química 4]



30 en la fórmula química 4, R_7 y R_8 son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo halógeno, un grupo ciano (CN), un grupo nitro (NO_2), o un grupo fluoroalquilo de C_1 a C_5 , y al menos uno de R_7 y R_8 es un grupo halógeno, un grupo ciano (CN), un grupo nitro (NO_2), o un grupo fluoroalquilo de C_1 a C_5 .

35 Los ejemplos representativos del compuesto a base de carbonato de etileno pueden incluir carbonato de difluoroetileno, carbonato de cloroetileno, carbonato de dicloroetileno, carbonato de bromoetileno, carbonato de dibromoetileno, carbonato de nitroetileno, carbonato de cianoetileno, carbonato de fluoroetileno y similares. Cuando se usa adicionalmente el carbonato de vinileno o el compuesto a base de carbonato de etileno, las cantidades de uso del mismo pueden ajustarse de manera apropiada para mejorar la vida útil.

40 En el electrolito de la batería secundaria de metal de litio, la sal de litio se disuelve en el disolvente orgánico para actuar como una fuente de suministro de iones de litio en la batería, permitiendo de ese modo un funcionamiento básico de una batería secundaria de litio de otra realización, y promoviendo el movimiento de los iones de litio entre un electrodo positivo y un electrodo negativo.

45 Como sal de litio, puede usarse generalmente una sal de litio aplicada ampliamente a un electrolito. Por ejemplo, como ejemplo experimental descrito a continuación en el presente documento, puede usarse bis(fluorosulfonil)imida de litio ($LiFSI$), pero adicionalmente puede usarse $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (donde, x e y son un número natural), $LiCl$, LiI , $LiB(C_2O_4)_2$ (bis(oxalato)borato de litio; $LiBOB$) o una combinación de los mismos.

Además, en el electrolito, la concentración de la sal de litio puede controlarse dentro del intervalo de 0,1 a 5,0 M.

Dentro de este intervalo, la disolución de electrolito puede tener una conductividad y viscosidad adecuadas, de modo que los iones de litio puedan moverse eficazmente dentro de la batería secundaria de metal de litio. Sin embargo, esto es meramente un ejemplo, y la invención no se limita a ello.

El electrolito puede estar impregnado en un separador poroso dispuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo. En este caso, el separador poroso puede usarse sin limitación siempre que separe el electrodo negativo y el electrodo positivo para proporcionar un paso para mover los iones de litio, y por tanto se usa normalmente en una batería de litio. Es decir, pueden usarse aquellos que tienen baja resistencia al movimiento iónico del electrolito y que tienen excelente capacidad hidratante del electrolito.

Por ejemplo, el separador puede seleccionarse de fibra de vidrio, poliéster, teflón, polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE) o una combinación de los mismos, y puede estar en forma de material textil no tejido o material textil tejido. Por ejemplo, para las baterías de iones de litio se usan principalmente separadores de polímero a base de poliolefina tales como polietileno y polipropileno. Puede usarse un separador recubierto que contiene un componente cerámico o un material polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica. Opcionalmente, puede usarse en una estructura de una sola capa o de múltiples capas.

Mientras tanto, cuando el electrolito de la batería secundaria de litio es un electrolito sólido, el electrolito sólido que puede usarse no está limitado particularmente.

Además, independientemente del electrolito de la batería secundaria de metal de litio, el electrodo positivo incluye un colector de corriente de electrodo positivo, y una capa de mezcla de electrodo positivo dispuesta sobre el colector de corriente de electrodo positivo.

En este caso, la capa de mezcla de electrodo positivo puede fabricarse mediante la mezcla de un material activo de electrodo positivo y un aglutinante, y opcionalmente, un material conductor o una carga, etc. en un disolvente para producir una mezcla de electrodo positivo en forma de suspensión, y luego recubrir el colector de corriente de electrodo positivo con la mezcla de electrodo positivo. Dado que el método de fabricación de electrodos positivos mencionado anteriormente se conoce ampliamente en la técnica, se omitirá una descripción detallada del mismo en el presente documento.

En el caso del material activo de electrodo positivo, incluye uno o más de óxidos complejos de cobalto, manganeso, níquel, hierro, o una combinación de metales; y litio.

En un ejemplo más específico, puede usarse un compuesto representado por cualquiera de las siguientes fórmulas químicas como material activo de electrodo positivo. $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$ (donde, $0,90 \leq a \leq 1,8$ y $0 \leq b \leq 0,5$); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (donde, $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, y $0 \leq c \leq 0,05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{R}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (donde, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_\alpha$ (donde, $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$ y $0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_\alpha$ (donde, $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$ y $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_2$ (donde, $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$ y $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_\alpha$ (donde, $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$ y $0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_\alpha$ (donde, $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$ y $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_2$ (donde, $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,05$ y $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (donde, $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,9$, $0 \leq c \leq 0,5$ y $0,001 \leq d \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ (donde, $0,90 \leq a \leq 1,8$, $0 \leq b \leq 0,9$, $0 \leq c \leq 0,5$, $0 \leq d \leq 0,5$ y $0 \leq e \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (donde, $0,90 \leq a \leq 1,8$ y $0,001 \leq b \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (donde, $0,90 \leq a \leq 1,8$ y $0,001 \leq b \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (donde, $0,90 \leq a \leq 1,8$ y $0,001 \leq b \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (donde, $0,90 \leq a \leq 1,8$ y $0,001 \leq b \leq 0,1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiTO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); y LiFePO_4 .

En las fórmulas químicas anteriores, A es Ni, Co, Mn o una combinación de los mismos; R es Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, un elemento de tierras raras o una combinación de los mismos; D es O, F, S, P o una combinación de los mismos; E es Co, Mn o una combinación de los mismos; Z es F, S, P o una combinación de los mismos; G es Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V o una combinación de los mismos; Q es Ti, Mo, Mn o una combinación de los mismos; T es Cr, V, Fe, Sc, Y o una combinación de los mismos; y J es V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu o una combinación de los mismos.

Naturalmente, también puede usarse uno que tenga una capa de recubrimiento sobre la superficie del compuesto mencionado anteriormente, o puede usarse una mezcla del compuesto con un compuesto que tenga una capa de recubrimiento. La capa de recubrimiento puede incluir un compuesto de elemento de recubrimiento, tal como óxido de elemento de recubrimiento, hidróxido, oxihidróxido de elemento de recubrimiento, oxicarbonato de elemento de recubrimiento o hidroxicarbonato de elemento de recubrimiento. Los compuestos que forman estas capas de recubrimiento pueden ser amorfos o cristalinos. Como elemento de recubrimiento incluido en la capa de recubrimiento, pueden usarse Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr o una mezcla de los mismos. Como procedimiento de formación de la capa de recubrimiento, puede usarse cualquier método de recubrimiento siempre que pueda recubrirse mediante un método (por ejemplo, un método de recubrimiento por pulverización o inmersión, etc.) que no afecte adversamente a las propiedades físicas del material activo de electrodo positivo usando estos elementos en el compuesto. Dado que este es un contenido que pueden entender ampliamente los

expertos en la técnica, se omitirán descripciones detalladas del mismo.

El colector de corriente de electrodo positivo se produce normalmente para que tenga un grosor de 3 a 500 μm . El colector de corriente de electrodo positivo no está limitado particularmente siempre que tenga alta conductividad sin provocar un cambio químico en la batería y, por ejemplo, puede estar formado por acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido o un material formado mediante el tratamiento de superficie de una superficie de aluminio o acero inoxidable con carbono, níquel, titanio, plata o similares. El colector de corriente puede tener salientes y depresiones finas formadas en una superficie del mismo para potenciar la adherencia de un material activo de electrodo positivo, y puede conformarse en diversas formas tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y una estructura de material textil no tejido.

El material conductor no está limitado particularmente siempre que sea un material electrónicamente conductor sin provocar un cambio químico en la batería. Como ejemplos del mismo, puede usarse grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negros de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibra de carbono y fibra de metal; polvos de metal tales como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas conductoras tales como óxido de cinc y titanato de potasio; óxidos de metal conductor tales como óxido de titanio; materiales conductores tales como derivados de polifenileno.

La batería secundaria de metal de litio de la invención puede no sólo usarse en una celda unitaria usada como fuente de alimentación para un dispositivo pequeño, sino que también puede usarse como una celda unitaria en un módulo de batería de tamaño medio o grande que incluye una pluralidad de celdas de batería. Además, puede configurarse un bloque de baterías que incluye el módulo de batería.

A continuación en el presente documento, se describen ejemplos preferidos de la presente divulgación, ejemplos comparativos y ejemplos de prueba para evaluarlos. Sin embargo, los siguientes ejemplos son sólo ejemplos preferidos de la presente divulgación, y la presente divulgación no se limita a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Fabricación de un electrodo negativo en el que se forma una capa protectora de electrodo negativo que contiene iones diazonio

Se disolvieron 10 mmol de 4-nitroanilina y 10 mmol de nitrito de terc-butilo en 50 ml de acetonitrilo, y luego se sumergió metal de litio durante 2 horas en condiciones de 25 °C. A continuación, se lavó con acetonitrilo y se secó a vacío durante 12 horas para fabricar un electrodo negativo en el que se formó una capa protectora de electrodo negativo.

Ejemplo experimental 1: Análisis de superficie de cada electrodo negativo (confirmación de formación de la capa protectora)

Se analizó la superficie del electrodo negativo formado en el ejemplo mediante mapeo por TEM y EELS (espectroscopía electrónica de pérdida de energía). Los resultados de tal análisis de superficie se muestran en la figura 1. Con referencia a la figura derecha de la figura 1 (resultado del análisis de EELS), se confirmó que el componente de nitrógeno derivado de iones diazonio se distribuyó bien sobre la superficie del electrodo negativo. A partir de esto, se confirmó que la capa protectora de electrodo negativo se formó de manera uniforme y favorable sobre la superficie del electrodo negativo. Además, se confirmó que el componente de nitrógeno en la capa protectora de electrodo negativo estaba incluido en una cantidad del 6,16 % en peso.

Ejemplo 2: Fabricación de batería secundaria de metal de litio que incluye el electrodo negativo del ejemplo

Se usaron $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ como material activo de electrodo positivo, Super-P como material conductor y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante, respectivamente, y se mezclaron el material activo de electrodo positivo : el material conductor : el aglutinante en una razón en peso de 94:3:3 para formar una mezcla. Se añadió NMP como disolvente a la mezcla para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo. Con la suspensión de material activo de electrodo positivo se recubrió una superficie de una lámina de aluminio (grosor: 10 μm), y se secó a 120 °C durante 30 minutos. El electrodo positivo producido se perforó con un diámetro de 11 mm, y luego se secó a vacío a 120 °C durante 12 horas para fabricar un electrodo positivo.

Se fabricó una celda de botón de tipo 2032 usando cada muestra de electrodo negativo del ejemplo 1 y el electrodo positivo en una cámara sellada con guantes bajo una atmósfera de argón. En ese momento, se usó un separador de múltiples capas de PP/PE/PP como separador y LiPF_6 1,3 M disuelto en un disolvente mixto (30:20:50 en % en volumen) de DMC, EMC, y DEC como disolución de electrolito, inyectándose 100 μl en la celda de botón. De ese modo se fabricó una batería secundaria de metal de litio del ejemplo 2.

Ejemplo comparativo 1: Fabricación de batería secundaria de metal de litio

Se fabricó una batería secundaria de metal de litio del ejemplo comparativo 1 de la misma manera que en el ejemplo

2, excepto en que se usó metal de litio en el que no se formó la capa protectora de electrodo negativo como electrodo negativo, en lugar del electrodo negativo del ejemplo 1.

Ejemplo experimental 2: Evaluación de la tasa de retención de capacidad y el cortocircuito de la batería secundaria (confirmación de las características de supresión del crecimiento de dendritas)

Usando las celdas fabricadas en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1, en primer lugar, se realizaron la carga y la descarga tres veces a una densidad de corriente de $12 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Después, se realizó una prueba de carga/descarga a corriente constante en el intervalo de 3,5 V a 4,9 V. En este momento, se realizó una prueba de carga/descarga a una densidad de corriente de $120 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ a 60°C , y se evaluó el ciclo en el que la razón de retención de capacidad con respecto a capacidad se convirtió en el 80 % durante la carga/descarga inicial y se muestra en la tabla 1 a continuación.

Por otro lado, usando las celdas fabricadas en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1, se evaluó el punto de tiempo de aparición de un cortocircuito de celda mediante el siguiente método. Es decir, se realizó la carga hasta 4,9 V con una densidad de corriente de $12 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, y se aplicó de manera continua una tensión constante de 4,9V para confirmar el tiempo en el que se produjo el cortocircuito en la celda. El tiempo transcurrido hasta el cortocircuito en la celda se muestra en la tabla 1 a continuación.

Como referencia, durante el proceso de carga de la batería secundaria de metal de litio, se produce una reacción de electrodeposición de litio sobre la superficie del electrodo negativo y, como resultado, crece una dendrita acicular. Cuando tales dendritas aciculares continúan creciendo debido a la carga continuada, pueden romperse a través del separador y provocar un cortocircuito de la celda. Por tanto, el tiempo transcurrido hasta que se produce el cortocircuito en la celda puede reflejar el crecimiento de dendritas aciculares y el grado de supresión de las mismas sobre la superficie del electrodo negativo.

[Tabla 1]

	Tasa de retención de capacidad (80 %)	Tiempo de aparición del cortocircuito en la celda (h)
Ejemplo comparativo 1	52 ciclos	21 horas
Ejemplo 2	76 ciclos	34 horas

Con referencia a la tabla 1, se confirmó que en el ejemplo 2, el crecimiento de dendritas aciculares se suprimió eficazmente por la formación de la capa protectora de electrodo negativo, y el tiempo transcurrido hasta que se produjo el cortocircuito en la celda fue mucho mayor que el del ejemplo comparativo 1. Además, se confirmó que al suprimir el crecimiento de dendritas aciculares, la batería del ejemplo 2 mostró una tasa de retención de capacidad del 80 % en un ciclo muy largo en comparación con el ejemplo comparativo 1 y podría tener excelentes características de vida útil.

REIVINDICACIONES

1. Batería secundaria de metal de litio, que comprende:
 - 5 un electrodo negativo que comprende:
 - un colector de corriente de electrodo negativo;
 - una película delgada de metal de litio (metal de Li) formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo; y
 - 10 una capa protectora de electrodo negativo que incluye un ion diazonio unido químicamente a la película delgada de metal de litio,
 - 15 un electrolito, y
 - un electrodo positivo que comprende:
 - 20 un colector de corriente de electrodo positivo; y
 - una capa de mezcla de electrodo positivo dispuesta sobre el colector de corriente de electrodo positivo,
 - en la que la capa de mezcla de electrodo positivo incluye un material activo de electrodo positivo de uno o más de óxidos complejos de cobalto, manganeso, níquel, hierro o su combinación, y litio.
 - 25 2. Batería secundaria de metal de litio según la reivindicación 1, en la que la capa protectora de electrodo negativo incluye un ion diazonio de la siguiente fórmula química 1, o incluye una sal del ion diazonio:

[Fórmula química 1]

$$A-N^+ \equiv N$$

en la fórmula química 1, A es un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 40 átomos de carbono.
 - 35 3. Batería secundaria de metal de litio según la reivindicación 2, en la que el grupo orgánico A incluido en el ion diazonio está unido químicamente en forma de una unión de injerto a la superficie de la película delgada de metal de litio.
 - 40 4. Batería secundaria de metal de litio según la reivindicación 1, en la que la capa protectora de electrodo negativo tiene un grosor de 1 nm a 1 μ m.
 - 45 5. Batería secundaria de metal de litio según la reivindicación 1, en la que el colector de corriente de electrodo negativo incluye un cobre.
 - 50 6. Batería secundaria de metal de litio según la reivindicación 1, en la que

el electrolito incluye una sal de litio seleccionada entre bis(fluorosulfonil)imida de litio (LiFSI), LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂), (donde, x e y son un número natural), LiCl, LiI, LiB(C₂O₄)₂ (bis(oxalato)borato de litio; LiBOB) o una combinación de los mismos; y un disolvente orgánico no acuoso.

【FIG. 1】

