

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 831**

51 Int. Cl.:

H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2019 PCT/KR2019/010387**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2020 WO20036444**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2019 E 19849512 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2024 EP 3809497**

54 Título: **Método para preparar electrodo negativo para batería secundaria de litio, y electrodo negativo para batería secundaria de litio preparada usando el mismo**

30 Prioridad:

16.08.2018 KR 20180095548
16.08.2018 KR 20180095547

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PARK, SOL JI;
AHN, KYOUNG HO;
LEE, CHUL HAENG y
HAN, JUN HYEOK

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 981 831 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

Método para preparar electrodo negativo para batería secundaria de litio, y electrodo negativo para batería secundaria de litio preparada usando el mismo

5

Campo técnico

Referencia cruzada a solicitud relacionada

Esta solicitud reivindica prioridad y el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0095548, presentada el 16 de agosto de 2018 y la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0095547, presentada el 16 de agosto de 2018.

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de fabricación de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio y un electrodo negativo para una batería secundaria de litio fabricada usando el mismo, y más específicamente, a un método de fabricación de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que es capaz de reducir la resistencia interfacial, y a un electrodo negativo para una batería secundaria de litio fabricada usando el mismo.

20

Antecedentes de la técnica

A medida que se desarrollan dispositivos de IT personales y redes informáticas debido al desarrollo de la sociedad de información y, por consiguiente, la dependencia de la energía eléctrica aumenta en toda la sociedad, existe la necesidad de desarrollar tecnología para almacenar y utilizar eficientemente energía eléctrica.

25

Entre las tecnologías desarrolladas por la necesidad, la tecnología basada en batería secundaria es la más adecuada para diversas aplicaciones. Las baterías secundarias han atraído un interés considerable porque pueden miniaturizarse para aplicarse a dispositivos de IT personales y similares y también pueden aplicarse a vehículos eléctricos, sistemas de almacenamiento de energía y similares. Entre las tecnologías basadas en baterías secundarias, las baterías secundarias de litio, que son el sistema de baterías que tiene teóricamente la densidad de energía más alta, están en el foco y actualmente se aplican a varios dispositivos.

30

Generalmente, la batería secundaria de litio consiste en un electrodo positivo formado por un óxido de metal de transición que contiene litio, un electrodo negativo capaz de almacenar litio y un electrolito que sirve como medio que transfiere iones de litio, y opcionalmente incluye un separador. Entre estos componentes, el electrolito se conoce como un componente que afecta en gran medida a la estabilidad, seguridad y similares de la batería y, por tanto, se ha realizado activamente investigación sobre los mismos.

35

Dado que el potencial del electrodo negativo está por debajo de la ventana de potencial del electrolito usado en la batería secundaria de litio, el electrolito se descompone de manera reductora en el electrodo negativo durante la activación o carga/descarga de la batería. El producto formado por descomposición reductora del electrolito forma una membrana de interfase de electrolito sólido (SEI) que puede permitir la penetración de los iones de litio y permitir la supresión de la descomposición adicional del electrolito.

40

Mientras tanto, la batería secundaria de litio tiene problemas de un aumento en la resistencia interfacial y la degradación de la capacidad durante la carga/descarga o almacenamiento. Como una de las causas de estos problemas, se sugiere la descomposición adicional de las sales contenidas en el electrolito. Específicamente, después de que se forma la membrana de SEI, las sales contenidas en el electrolito reaccionan adicionalmente con la superficie del electrodo negativo, de manera que el grosor de la membrana de SEI puede aumentarse parcialmente para formar una membrana de SEI irregular o la membrana de SEI inicialmente formada puede dañarse. Como resultado, puede tener lugar una reacción en cadena de descomposición del electrolito, provocando la autodescarga del electrodo negativo.

50

Además, cuando la membrana de SEI no se forma completamente, la descomposición adicional de la disolución de electrolito no se suprime de modo que se daña la membrana de SEI y simultáneamente se aumenta la resistencia interfacial y, por tanto, el potencial general de la batería puede disminuir y las características de capacidad de la batería también pueden degradarse. En particular, cuando la batería está sobrecargada, la disolución de electrolito puede descomponerse adicionalmente de manera más activa, de manera que no sólo pueden producirse los problemas anteriores sino también la generación de calor e ignición dentro de la batería, que están provocados por un aumento en la resistencia interfacial.

60

Mientras tanto, en los últimos años, se ha realizado activamente investigación sobre la aplicación de un electrolito de polímero sólido o un electrolito sólido a la batería para mejorar la seguridad de la batería. Sin embargo, el electrolito de tipo sólido es problemático porque se ve afectado más en gran medida por la resistencia interfacial en comparación con el caso en el que se aplica un electrolito de tipo líquido o gel a la batería.

65

Por tanto, puede diseñarse un método para suprimir un aumento en la resistencia interfacial de un electrodo negativo mientras se mantiene una alta capacidad de una batería formando y manteniendo de manera estable una capa de electrolito sólido sobre el electrodo negativo.

5

(Documento de patente 1) Publicación de patente coreana no examinada n.º 10-2014-0008048

(Documento de patente 2) KR 10-20080032606 A

10 (Documento de patente 3) KR 10-2018-0070418 A

(Documento de patente 4) US 2017-0271091 A1

15 El documento de patente 2 divulga un electrolito para una batería secundaria que comprende una sal de electrolito y un disolvente de electrolito; el documento de patente 3 divulga composiciones de electrolito para baterías secundarias de litio; y el documento de patente 4 divulga una disolución electrolítica no acuosa que tiene una sal de electrolito disuelta en un disolvente no acuoso.

20 **Divulgación**

Problema técnico

La presente invención se refiere a proporcionar un método de fabricación de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que es capaz de reducir la resistencia interfacial entre un electrodo negativo y un electrolito y mejorar las características de capacidad, y a un electrodo negativo fabricado usando el mismo.

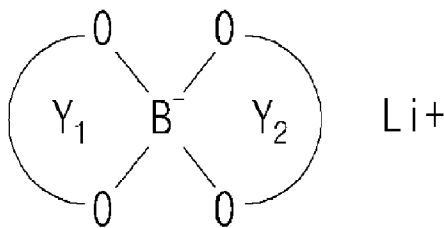
25

Solución técnica

30 Un aspecto de la presente invención proporciona un método de fabricación de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que incluye: preparar un electrodo de trabajo que incluye una película delgada de metal; preparar una composición para formar una primera capa de electrolito sólido que incluye un aditivo que incluye al menos una sal seleccionada de sales representadas por la siguiente fórmula química 1 a la fórmula química 5 y un disolvente a base de glicina; fabricar una semicelda que incluye el electrodo de trabajo, un contraelectrodo, un electrodo de referencia, y la composición para formar una primera capa de electrolito sólido; formar una primera capa de electrolito sólido sobre el electrodo de trabajo haciendo funcionar la semicelda; y separar el electrodo de trabajo sobre el que se ha formado la primera capa de electrolito sólido.

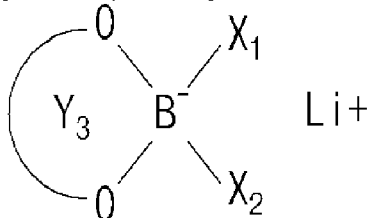
35

[Fórmula química 1]

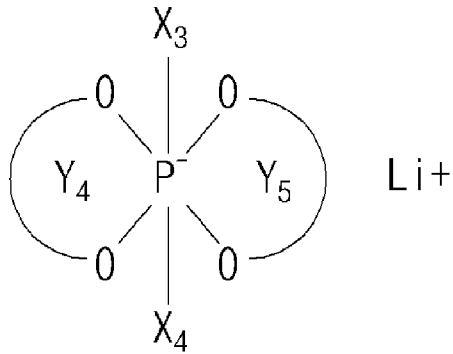


40

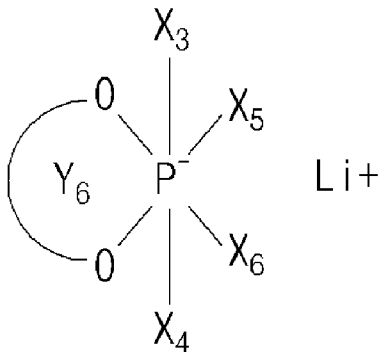
[Fórmula química 2]



[Fórmula química 3]

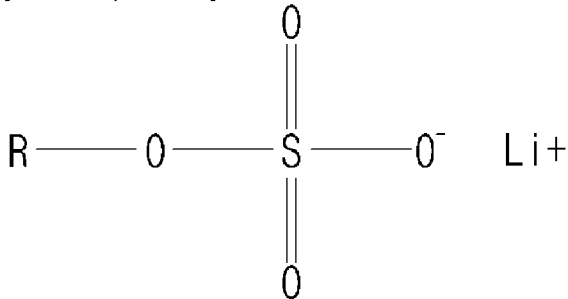


[Fórmula química 4]



5

[Fórmula química 5]



10 En la fórmula química 1 a la fórmula química 4, Y₁ a Y₆ son cada uno independientemente un anillo C1 a C3, el hidrógeno del anillo puede sustituirse con al menos uno de un átomo de halógeno, oxígeno, o un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno,

15 en la fórmula química 2 a la fórmula química 4, X₁ a X₆ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y

en la fórmula química 5, R es un grupo alquilo C1 a C5 sustituido o no sustituido.

20 Por ejemplo, el electrodo de trabajo puede prepararse formando, sobre una película delgada de metal, una segunda capa de electrolito sólido que incluye partículas de óxido inorgánico y un polímero.

El aditivo puede incluirse en una cantidad de 0,1 partes en peso a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición para formar una primera capa de electrolito sólido.

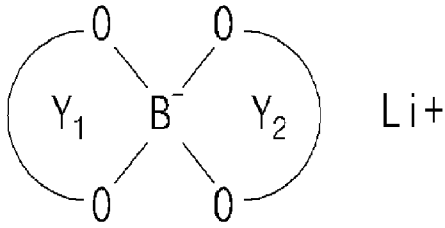
25 Mientras tanto, la película delgada de metal puede incluir al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre, níquel y litio o una combinación de los mismos.

La película delgada de metal puede tener una estructura de múltiples capas e incluir al menos una capa de metal que contiene litio.

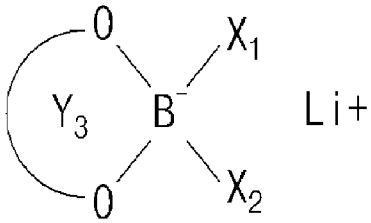
30 Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye una película delgada de metal y una primera capa de electrolito sólido formada sobre la película delgada de

metal, en el que la primera capa de electrolito sólido se forma reduciendo una composición para formar una primera capa de electrolito sólido que incluye un aditivo que incluye al menos una sal seleccionada de sales representadas por la siguiente fórmula química 1 a la fórmula química 5 y un disolvente a base de glicina:

5 [Fórmula química 1]

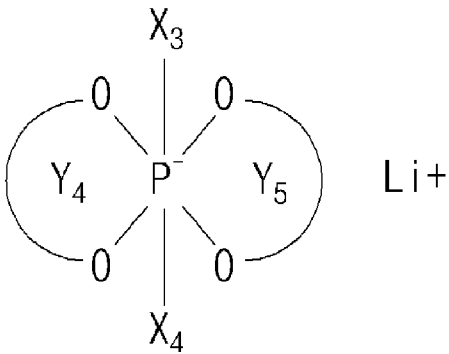


[Fórmula química 2]

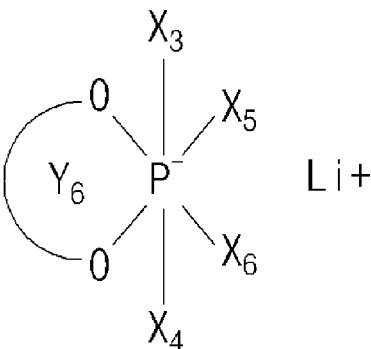


10

[Fórmula química 3]

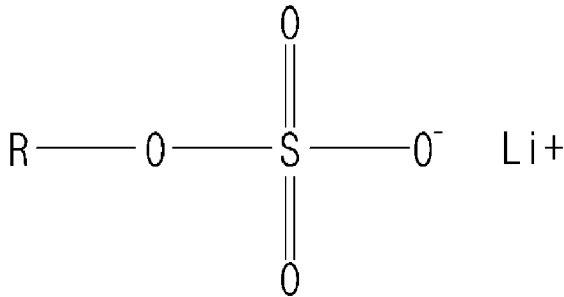


[Fórmula química 4]



15

[Fórmula química 5]



5 En la fórmula química 1 a la fórmula química 4, Y₁ a Y₆ son cada uno independientemente un anillo C1 a C3, el hidrógeno del anillo puede sustituirse con al menos uno de un átomo de halógeno, oxígeno, o un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno,

10 en la fórmula química 2 a la fórmula química 4, X₁ a X₆ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y en la fórmula química 5, R es un grupo alquilo C1 a C5 sustituido o no sustituido.

Mientras tanto, el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención puede incluir además, sobre la primera capa de electrolito sólido, una segunda capa de electrolito sólido que incluye partículas de óxido inorgánico y un polímero.

15 **Efectos ventajosos**

20 Cuando se fabrica un electrodo negativo usando un método de fabricación de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención, es posible la aplicación de un electrodo negativo en el que se forma de manera estable una capa de electrolito sólido a una batería y, por tanto, puede suprimirse la descomposición adicional de un electrolito para evitar el aumento de la resistencia interfacial del electrodo negativo y mejorar las características de capacidad de la batería.

25 **Descripción de los dibujos**

La figura 1 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio según el ejemplo comparativo 1.

30 La figura 2 es una imagen de SEM de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio según el ejemplo 1.

La figura 3 es una imagen de SEM de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio según el ejemplo 3.

La figura 4 es una imagen de SEM de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio según el ejemplo 4.

35 **Modos de la invención**

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle.

40 La terminología proporcionada en el presente documento se usa simplemente con el propósito de describir realizaciones particulares, y no se pretende que sea limitativa de la presente invención. Se pretende que las formas singulares “un”, “una”, “el/la” también incluyan las formas plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

45 Debe entenderse que los términos “comprende”, “que comprende”, “incluye”, “que incluye”, “tiene” y/o “que tiene”, cuando se usan en el presente documento, especifican la presencia de características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes y/o combinaciones de los mismos establecidos, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes y/o combinaciones de los mismos.

50 <Método de fabricación de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio>

Un método de fabricación de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye (1) preparar un electrodo de trabajo, (2) preparar una composición para formar una primera capa de electrolito sólido, (3) fabricar una semicelda, (4) formar una primera capa de electrolito sólido sobre el electrodo de

trabajo, y (5) separar el electrodo de trabajo sobre el que se ha formado la primera capa de electrolito sólido. A continuación en el presente documento, el método se describirá para cada etapa.

(1) Etapa de preparación de electrodo de trabajo

5 En primer lugar, se prepara un electrodo de trabajo que incluye una película delgada de metal. El electrodo de trabajo se usa para fabricar un electrodo para una batería secundaria de litio, y a diferencia de una celda completa, una semicelda puede usar sólo un electrodo de un cátodo y un ánodo como electrodo de trabajo. En este caso, cuando se proporcionan el electrodo de trabajo, un contraelectrodo y un electrodo de referencia y después se interpone entre ellos una composición para formar una interfase de electrolito sólido (SEI), la composición para formar una SEI puede usarse como medio de transferencia iónica haciendo funcionar la semicelda en una etapa posterior y, simultáneamente, reducirse en el electrodo de trabajo, formando así una membrana de SEI.

15 En este caso, el metal usado en la película delgada de metal puede ser al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre, níquel y litio o una combinación de los mismos.

Mientras tanto, la película delgada de metal puede tener una estructura de múltiples capas e incluir al menos una capa de metal que contiene litio.

20 Como ejemplo específico, cuando la película delgada de metal consiste en al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre y níquel o una combinación de los mismos, la película delgada de metal puede incluir además una capa de metal que contiene litio sobre la superficie de la misma. En este caso, con el fin de incluir además la capa de metal que contiene litio, puede usarse sin limitación un método convencional de formación de una capa de metal, por ejemplo, laminación, pulverización catódica o galvanizado de un metal de litio sobre una película delgada de metal.

30 Cuando la película delgada de metal que incluye además una capa de metal de litio se usa como electrodo de trabajo de manera que pueden introducirse iones de litio (Li^+) en el electrodo de trabajo y depositarse como metal de litio durante la carga de la batería, puede realizarse una deposición más uniforme en el aspecto de la energía superficial.

35 Mientras tanto, como electrodo de trabajo, puede usarse una película delgada de metal sola, y puede usarse una película delgada de metal sobre la que se ha formado una segunda capa de electrolito sólido que incluye partículas de óxido inorgánico y un polímero.

40 La segunda capa de electrolito sólido puede formarse aplicando una composición para formar una segunda capa de electrolito sólido, que se prepara añadiendo partículas de óxido inorgánico y un polímero a un disolvente y luego agitando, sobre una superficie de la película delgada de metal y luego eliminando el disolvente mediante un método tal como secado y similares.

45 Cuando se usa un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que se fabrica usando, como electrodo de trabajo, la película delgada de metal sobre la que se ha formado una segunda capa de electrolito sólido tal como se describió anteriormente, junto con un electrolito sólido, la resistencia de contacto interfacial entre el electrodo y el electrolito puede reducirse, y la inclusión de partículas de óxido inorgánico con alta conductividad iónica también puede proporcionar la mejora de la conductividad iónica en una batería.

El disolvente puede incluir un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP) y similares.

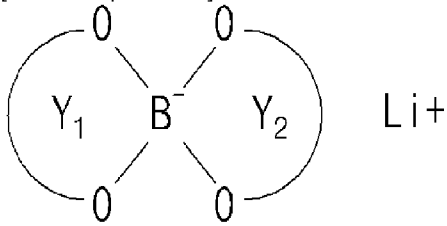
50 La partícula de óxido inorgánico puede incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Li, La, Zr, Ti, Al, Ge, P, W, Nb, Ln, Si, Nd, N, S, Ba, Ga, In, F, Cl, Br, I, As, Se, Te, Sb, Sn y Ru.

55 El polímero no se limita a un tipo específico, y puede usarse cualquier polímero siempre que sea capaz de unir las partículas de óxido inorgánico y puede usarse para mejorar la rigidez física y similares y mejorar la estabilidad a alta temperatura.

(2) Etapa de preparación de la composición para formar la primera capa de electrolito sólido

60 A continuación, se describirá la etapa de preparación de una composición para formar una primera capa de electrolito sólido. Una composición para formar una primera capa de electrolito sólido según la presente invención incluye un aditivo que incluye al menos una sal seleccionada de sales representadas por la siguiente fórmula química 1 a la fórmula química 5 y un disolvente a base de glicina.

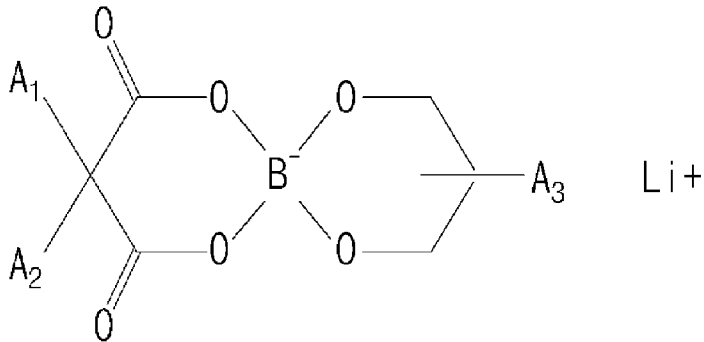
[Fórmula química 1]



5 En la fórmula química 1, Y₁ e Y₂ son cada uno independientemente un anillo C1 a C3, el hidrógeno del anillo puede sustituirse con al menos uno de un átomo de halógeno, oxígeno, o un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

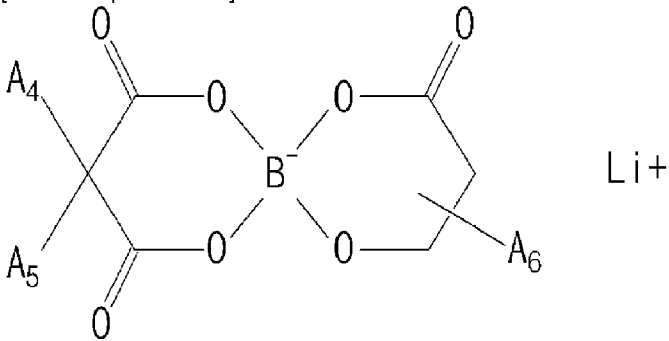
10 En este caso, la sal representada por la fórmula química 1 puede estar representada por al menos una seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas químicas 1-1 a 1-13.

[Fórmula química 1-1]



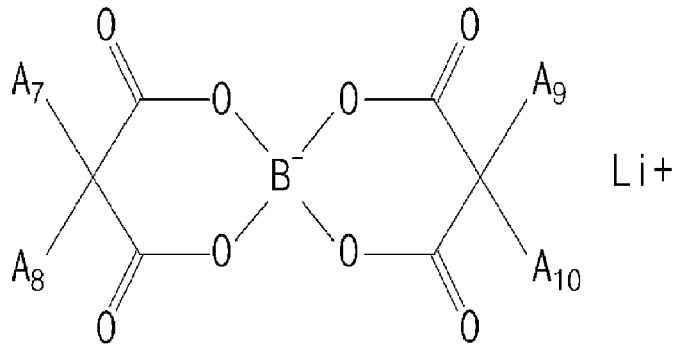
15 En la fórmula química 1-1, A₁ a A₃ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 1-2]



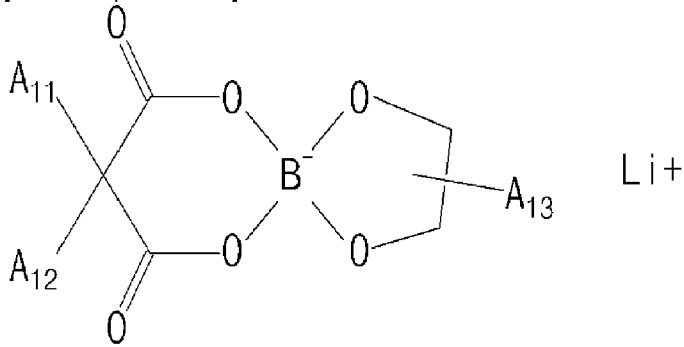
20 En la fórmula química 1-2, A₄ a A₆ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 1-3]



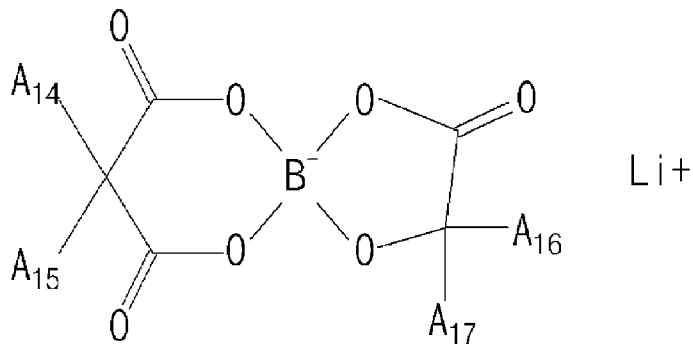
5 En la fórmula química 1-3, A₇ a A₁₀ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 1-4]



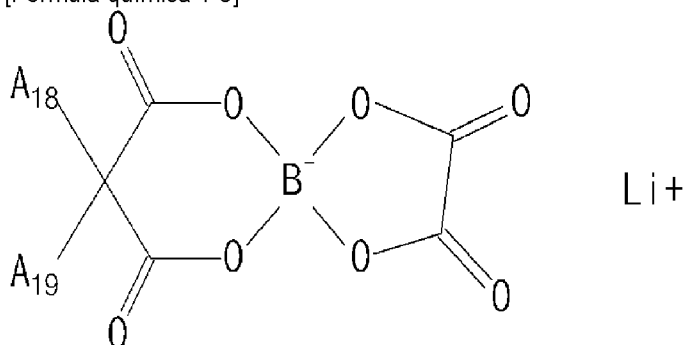
10 En la fórmula química 1-4, A₁₁ a A₁₃ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 1-5]



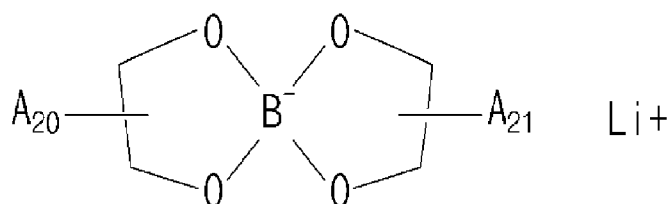
15 En la fórmula química 1-5, A₁₄ a A₁₇ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 1-6]



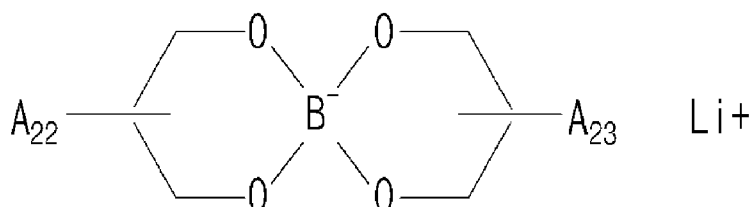
- 5 En la fórmula química 1-6, A_{18} y A_{19} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 1-7]



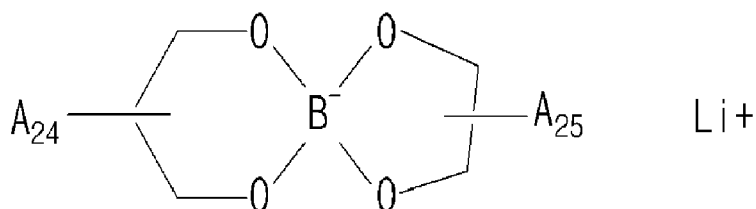
- 10 En la fórmula química 1-7, A_{20} y A_{21} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 sustituido con un átomo de halógeno o no sustituido.

[Fórmula química 1-8]



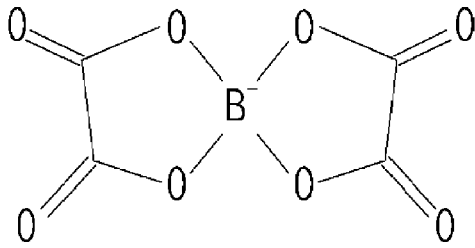
- 15 En la fórmula química 1-8, A_{22} y A_{23} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 1-9]



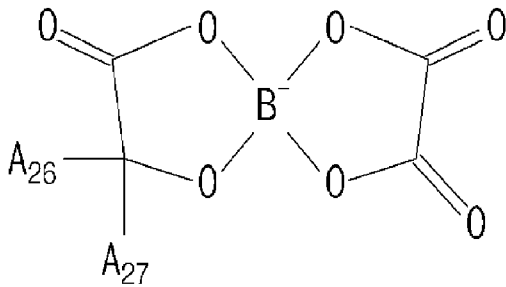
- 20 En la fórmula química 1-9, A_{24} y A_{25} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 1-10]



Li+

[Fórmula química 1-11]

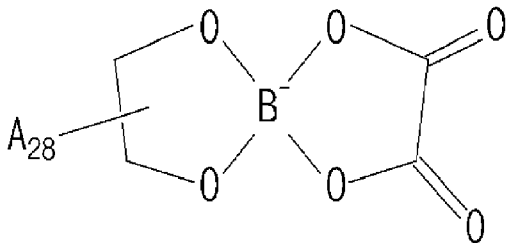


Li+

5

En la fórmula química 1-11, A₂₆ y A₂₇ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

10 [Fórmula química 1-12]

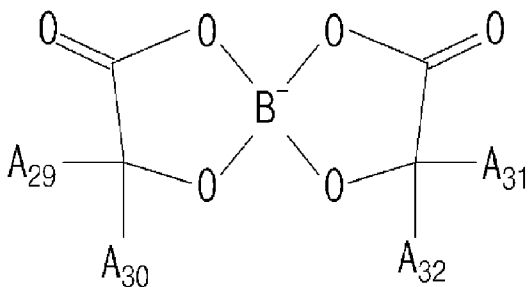


Li+

En la fórmula química 1-12, A₂₈ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

15

[Fórmula química 1-13]

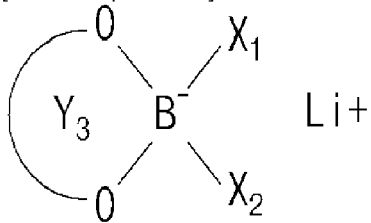


Li+

En la fórmula química 1-13, A₂₉ a A₃₂ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

20

[Fórmula química 2]

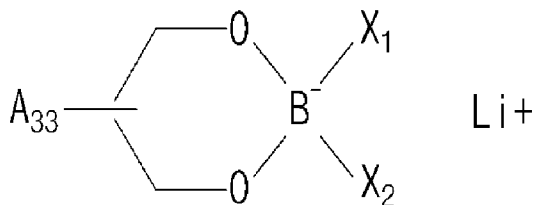


5 En la fórmula química 2, X_1 y X_2 son cada uno independientemente un átomo de halógeno, e Y_3 es un anillo C1 a C3, en el que el hidrógeno del anillo puede estar sustituido con al menos uno de un átomo de halógeno, oxígeno, o un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

En este caso, la sal representada por la fórmula química 2 puede estar representada por al menos una seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas químicas 2-1 a 2-6.

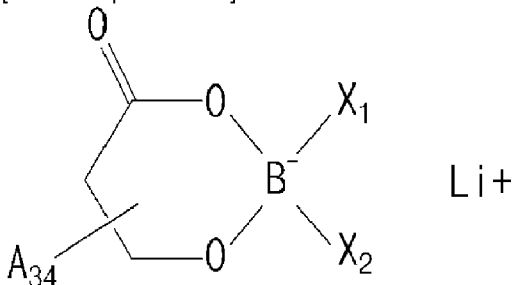
10

[Fórmula química 2-1]



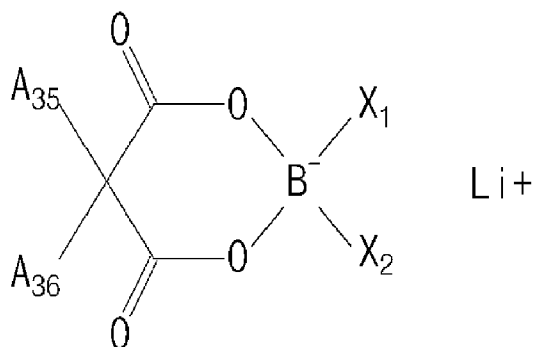
15 En la fórmula química 2-1, X_1 y X_2 son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A_{33} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 2-2]



20 En la fórmula química 2-2, X_1 y X_2 son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A_{34} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

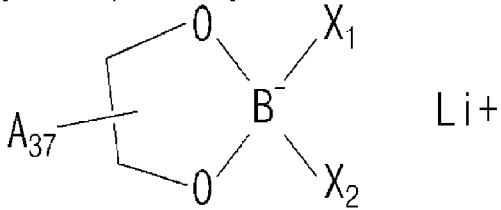
25 [Fórmula química 2-3]



En la fórmula química 2-3, X_1 y X_2 son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A_{35} y A_{36} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo

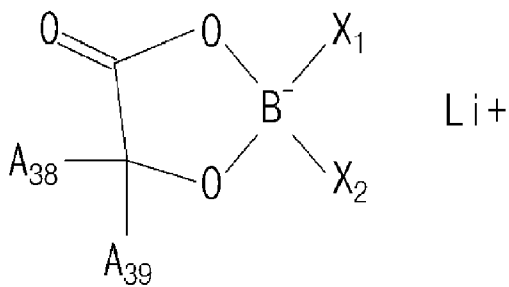
alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 2-4]



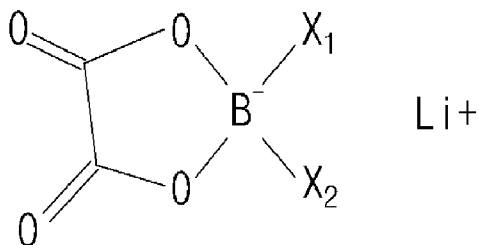
5 En la fórmula química 2-4, X₁ y X₂ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₃₇ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

10 [Fórmula química 2-5]



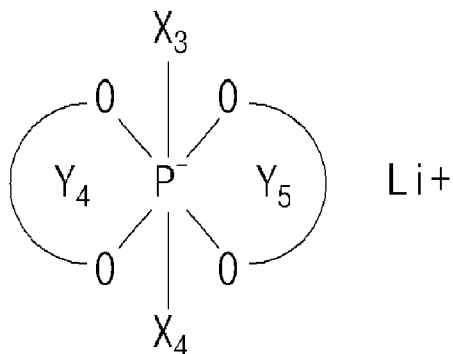
15 En la fórmula química 2-5, X₁ y X₂ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₃₈ y A₃₉ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 2-6]



20 En la fórmula química 2-6, X₁ y X₂ son cada uno independientemente un átomo de halógeno.

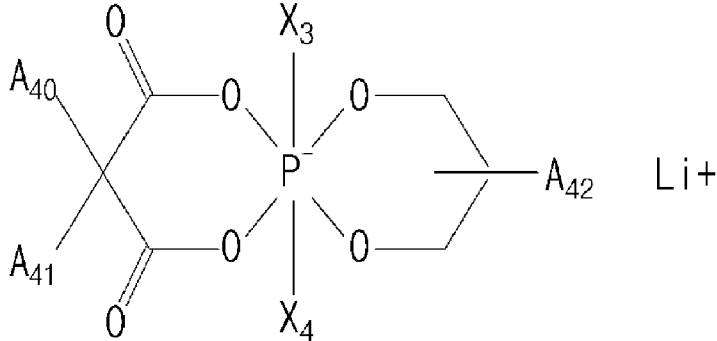
[Fórmula química 3]



25 En la fórmula química 3, X₃ y X₄ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, e Y₄ y Y₅ son cada uno independientemente un anillo C1 a C3, en el que el hidrógeno del anillo puede estar sustituido con al menos uno de un átomo de halógeno, oxígeno, o un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

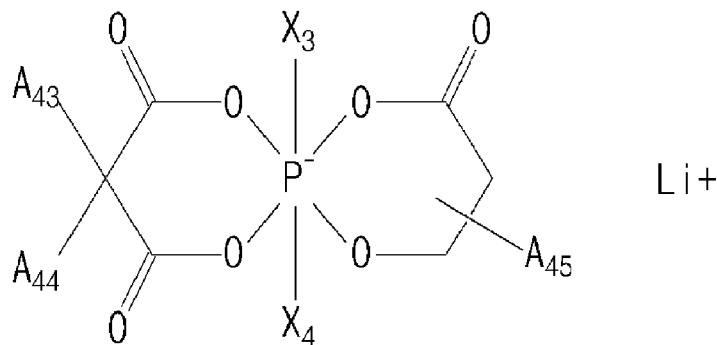
En este caso, la sal representada por la fórmula química 3 puede estar representada por al menos una seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas químicas 3-1 a 3-13.

5 [Fórmula química 3-1]



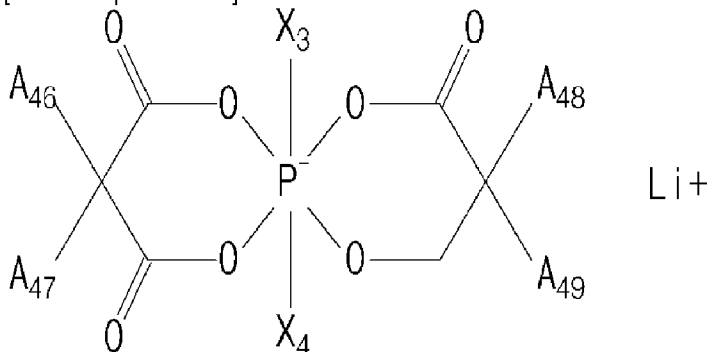
10 En la fórmula química 3-1, X₃ y X₄ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₄₀ a A₄₂ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 3-2]



15 En la fórmula química 3-2, X₃ y X₄ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₄₃ a A₄₅ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

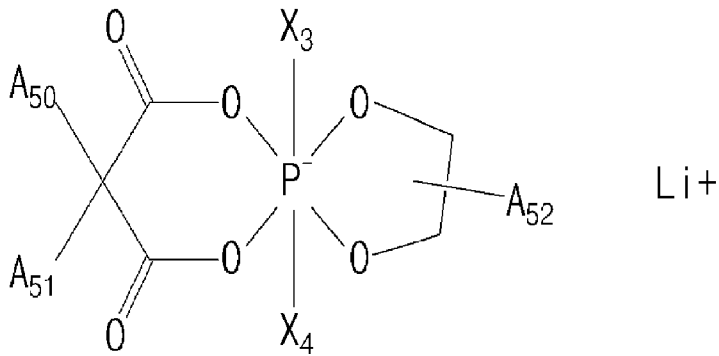
[Fórmula química 3-3]



20 En la fórmula química 3-3, X₃ y X₄ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₄₆ a A₄₉ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

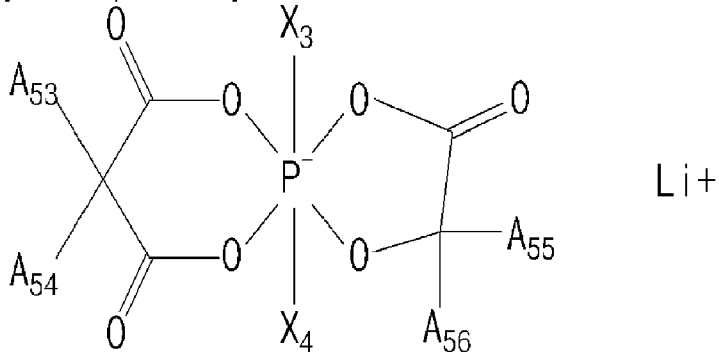
25

[Fórmula química 3-4]



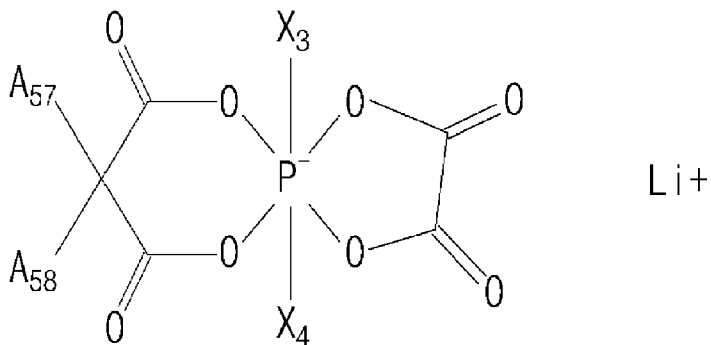
5 En la fórmula química 3-4, X₃ y X₄ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₅₀ a A₅₂ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 3-5]



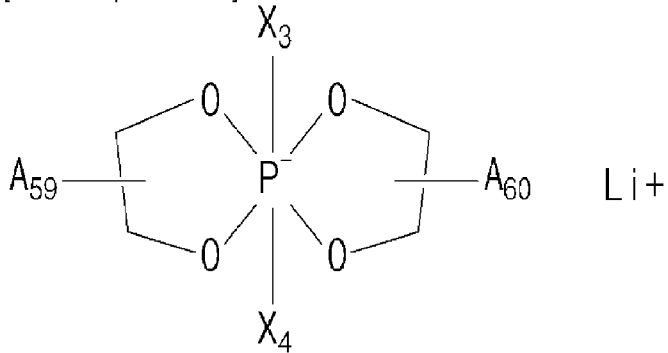
10 En la fórmula química 3-5, X₃ y X₄ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₅₃ a A₅₆ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

15 [Fórmula química 3-6]



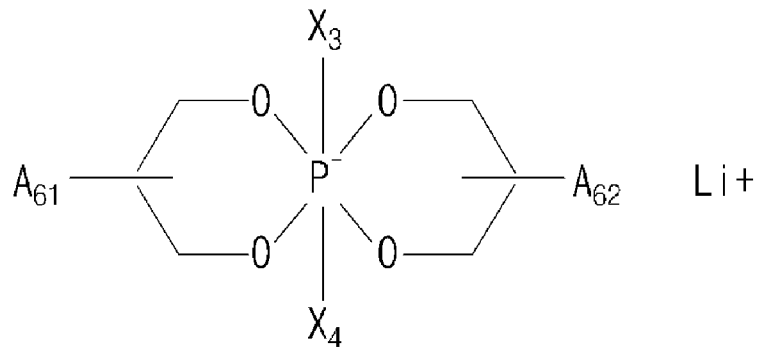
20 En la fórmula química 3-6, X₃ y X₄ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₅₇ y A₅₈ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 3-7]



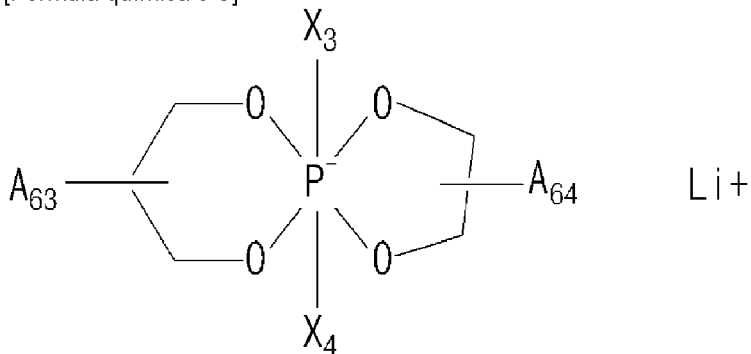
5 En la fórmula química 3-7, X_3 y X_4 son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A_{59} y A_{60} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 3-8]



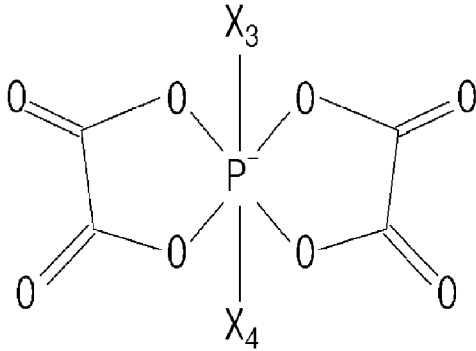
10 En la fórmula química 3-8, X_3 y X_4 son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A_{61} y A_{62} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

15 [Fórmula química 3-9]



20 En la fórmula química 3-9, X_3 y X_4 son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A_{63} y A_{64} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

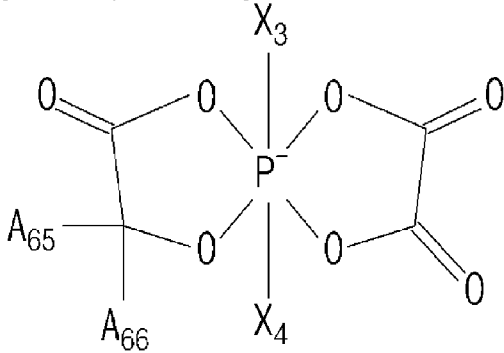
[Fórmula química 3-10]



Li+

5

[Fórmula química 3-11]

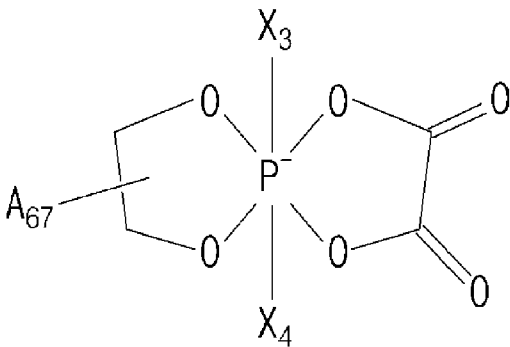


Li+

10

En la fórmula química 3-11, X_3 y X_4 son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A_{65} y A_{66} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 3-12]

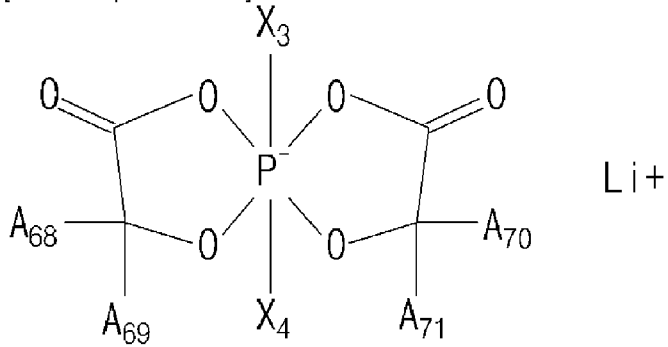


Li+

15

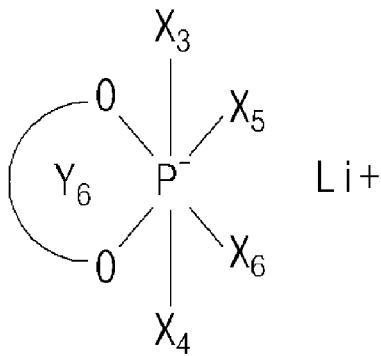
En la fórmula química 3-12, X_3 y X_4 son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A_{67} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 3-13]



- 5 En la fórmula química 3-13, X₃ y X₄ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₆₉ a A₇₁ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

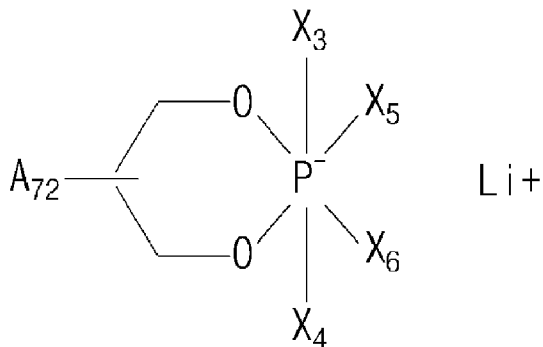
[Fórmula química 4]



- 10 En la fórmula química 4, X₃ a X₆ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, e Y₆ es un anillo C1 a C3, en el que el hidrógeno del anillo puede estar sustituido con al menos uno de un átomo de halógeno, oxígeno, o un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

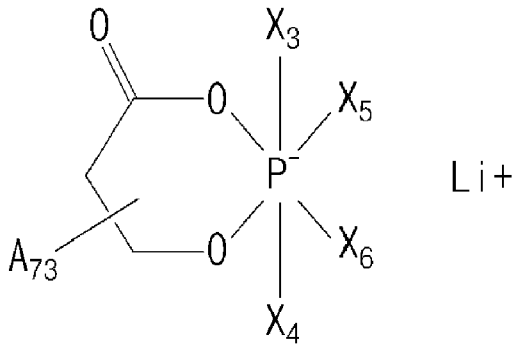
- 15 En este caso, la sal representada por la fórmula química 4 puede estar representada por al menos una seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas químicas 4-1 a 4-6.

[Fórmula química 4-1]



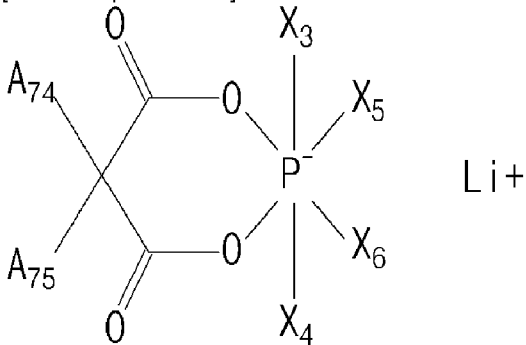
- 20 En la fórmula química 4-1, X₃ a X₆ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₇₂ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 4-2]



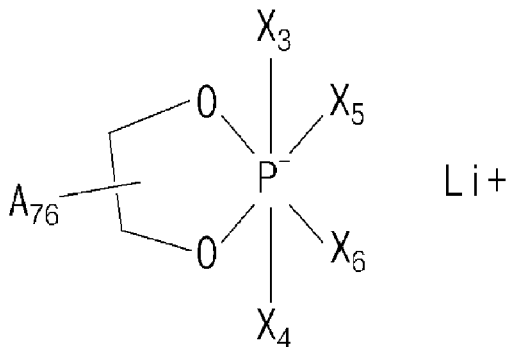
5 En la fórmula química 4-2, X₃ a X₆ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₇₃ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 4-3]



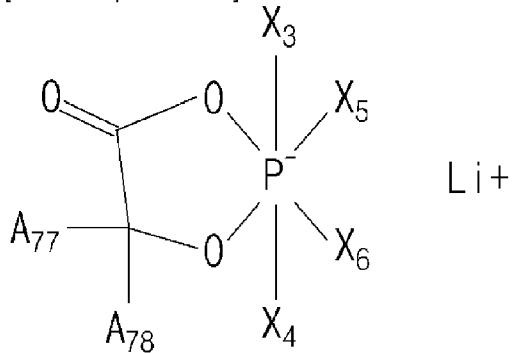
10 En la fórmula química 4-3, X₃ a X₆ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₇₄ y A₇₅ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

15 [Fórmula química 4-4]



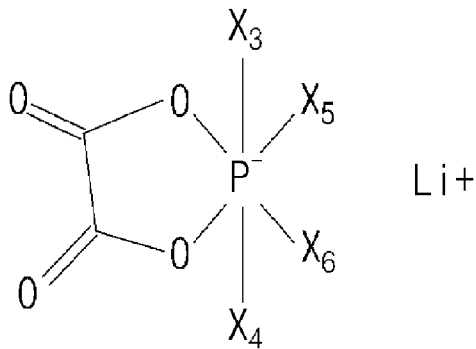
20 En la fórmula química 4-4, X₃ a X₆ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₇₆ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 4-5]



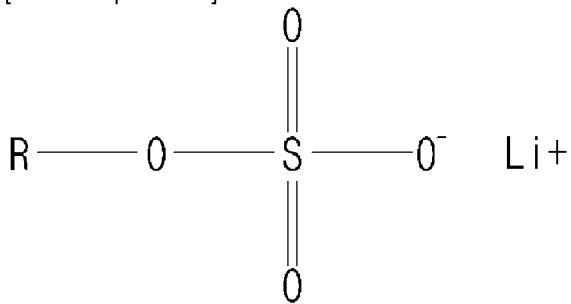
5 En la fórmula química 4-5, X_3 a X_6 son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A_{77} y A_{78} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

[Fórmula química 4-6]



10 En la fórmula química 4-6, X_3 a X_6 son cada uno independientemente un átomo de halógeno.

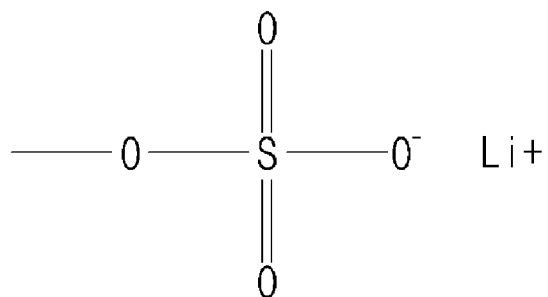
[Fórmula química 5]



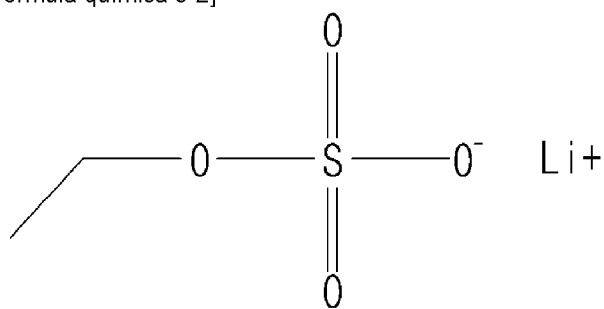
15 En la fórmula química 5, R es un grupo alquilo C1 a C5 sustituido o no sustituido.

20 En este caso, la sal representada por la fórmula química 5 puede estar representada por al menos una seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas químicas 5-1 a 5-5.

[Fórmula química 5-1]

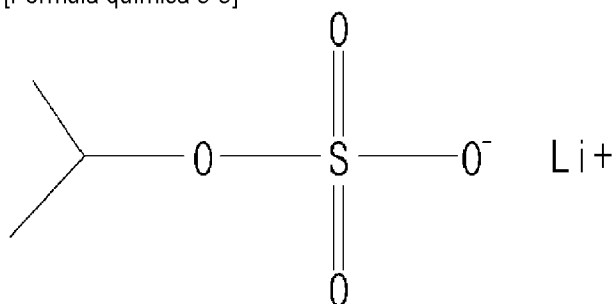


[Fórmula química 5-2]



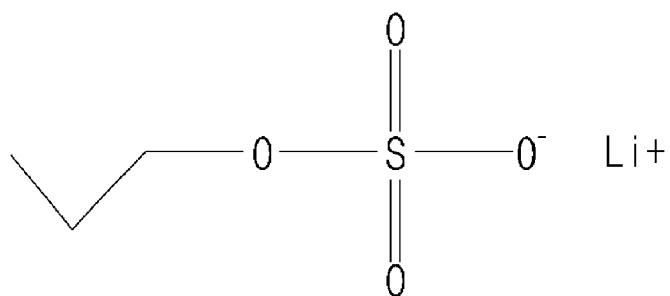
5

[Fórmula química 5-3]

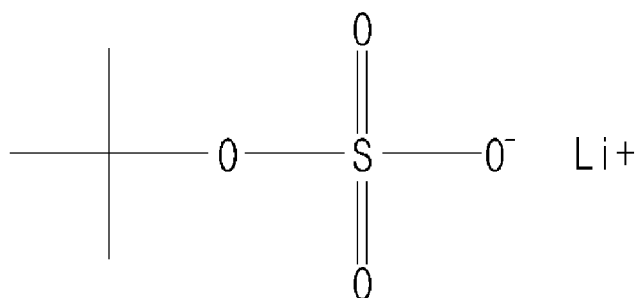


10

[Fórmula química 5-4]



[Fórmula química 5-5]



15

Dado que el aditivo usado en la composición para formar una primera capa de electrolito sólido se reduce a un potencial mayor que un potencial de reducción del disolvente a base de glima incluido en la composición para formar una primera capa de electrolito sólido, el aditivo se reduce preferiblemente sobre el disolvente a base de glima mientras que se forma una primera capa de electrolito sólido haciendo funcionar la semicelda. Por tanto, el producto formado reduciendo el aditivo puede incluirse de manera más estable en la primera capa de electrolito sólido.

Mientras tanto, el aditivo puede incluirse en una cantidad de 0,1 partes en peso a 30 partes en peso, preferiblemente de 1 parte en peso a 15 partes en peso, y más preferiblemente de 2 partes en peso a 7 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la composición para formar una primera capa de electrolito sólido. Cuando el aditivo se incluye dentro del intervalo descrito anteriormente, puede formarse de manera estable y uniforme una primera capa de electrolito sólido con un grosor constante sobre el electrodo de trabajo, y la solubilidad del aditivo puede mantenerse a un nivel específico o superior.

En este caso, el aditivo es un aditivo iónico y, por tanto, puede disociarse considerablemente cuando se usa el disolvente a base de glima. Además, cuando el aditivo disociado de este modo está presente en un estado iónico, avanza uniformemente una reacción de reducción, de manera que puede formarse una membrana de SEI de manera más estable en el electrodo de trabajo. Por ejemplo, cuando se compara con un disolvente a base de carbonato generalmente usado en un electrolito, el disolvente a base de glima tiene un momento dipolar relativamente alto de manera que el grado de movimiento de iones de litio y el grado de disociación de sales pueden mejorarse, así puede avanzar de manera estable una reacción de reducción.

El disolvente a base de glima incluye compuestos de glima y poliglima. Como ejemplo específico, el disolvente a base de glima puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter de etilenglicol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), dimetil éter de dietilenglicol ($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$), dietil éter de dietilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$), dimetil éter de trietilenglicol ($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$), dietil éter de trietilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$) y dimetil éter de tetraetilenglicol ($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$).

(3) Etapa de fabricación de la semicelda

A continuación, se describirá la etapa de fabricación de una semicelda. Una semicelda según la presente invención incluye un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia, un contraelectrodo y una composición para formar una primera capa de electrolito sólido. Dado que las descripciones del electrodo de trabajo y la composición para formar una primera capa de electrolito sólido según la presente invención son las mismas que se han descrito anteriormente, se omitirán descripciones detalladas de las mismas.

Mientras tanto, el electrodo de referencia se usa como un sensor de retroalimentación para mantener una tensión constante y una corriente constante midiendo y monitorizando el potencial de un contraelectrodo. Como electrodo de referencia, puede usarse una película delgada de metal, específicamente, una película delgada de metal tal como platino, litio y similares.

El contraelectrodo también se denomina electrodo auxiliar y permite que la corriente fluya de manera que tenga lugar una reacción sobre la superficie del electrodo de trabajo. Cuando la corriente fluye entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo, puede tener lugar una reacción de oxidación o una reacción de reducción sobre la superficie del electrodo de trabajo según el flujo de la corriente. En general, como contraelectrodo, puede usarse una película delgada de metal tal como platino, litio y similares. En los últimos años, también se han realizado investigaciones sobre la introducción de grafeno.

Una celda completa está en forma de una celda integra en la que sustancialmente tanto un electrodo positivo como un electrodo negativo que van a usarse están implicados en una reacción electroquímica, mientras que una semicelda usa sólo un electrodo de un cátodo y un ánodo como electrodo de trabajo para inducir la reacción. En la presente invención, la semicelda se forma para inducir una reacción para formar una primera capa de electrolito sólido sobre el electrodo de trabajo según una etapa que se describirá a continuación.

Más específicamente, en la presente invención, un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo se disponen secuencialmente, y una composición para formar una primera capa de electrolito sólido que sirve como un conductor iónico que transfiere iones se interpone entonces entre los electrodos. La manera de interponer la composición para formar una primera capa de electrolito sólido puede variar dependiendo de la forma de la composición, pero la presente invención no se limita a un método específico. Mientras tanto, la composición para formar una primera capa de electrolito sólido no sólo reacciona para formar una primera capa de electrolito sólido sobre el electrodo de trabajo, sino que también sirve para transferir iones entre los electrodos.

(4) Etapa de formación de la primera capa de electrolito sólido sobre el electrodo de trabajo

A continuación, se describirá la etapa de formación de una primera capa de electrolito sólido sobre el electrodo de trabajo. Se forma una primera capa de electrolito sólido sobre el electrodo de trabajo haciendo funcionar la semicelda fabricada en la etapa anterior.

Específicamente, durante la carga de la semicelda, se forma una primera capa de electrolito sólido mientras tiene lugar una oxidación electroquímica ($A \rightarrow A^+ + e^-$) en el electrodo de trabajo y tiene lugar una reducción ($B^+ + e^- \rightarrow B$) de la composición para formar una primera capa de electrolito sólido en la interfaz con el electrodo de trabajo. Cuando se hace funcionar la semicelda, la tensión que comienza desde la tensión de circuito abierto (OCV) cae hasta que está cerca de 0 V.

Si la primera capa de electrolito sólido se forma sobre el electrodo de trabajo haciendo funcionar la semicelda puede determinarse usando una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM). A diferencia de un electrodo de trabajo que no se ha sometido a ningún procedimiento de tratamiento (véase la figura 1), la figura 2 y la figura 3 muestran que la primera capa de electrolito sólido se forma sobre el electrodo de trabajo.

Mientras tanto, incluso cuando una celda completa ensamblada con un electrodo negativo que no se ha sometido al procedimiento de tratamiento según la presente invención se carga inicialmente (procedimiento de formación), puede formarse la primera capa de electrolito sólido. Sin embargo, dado que los componentes que constituyen la primera capa de electrolito sólido pueden variar dependiendo de la composición de un electrolito, y dado que el electrolito aplicado a la celda completa debe considerar otros tipos de rendimiento de la batería además de la formación de la primera capa de electrolito sólido, puede tener lugar una reacción secundaria, en la que el disolvente del electrolito se descompone en primer lugar mientras se forma la primera capa de electrolito sólido en el procedimiento de carga inicial. Debido a esta reacción secundaria, la membrana de SEI no se forma de manera estable y uniforme en el electrodo en la carga inicial.

La primera capa de electrolito sólido sirve para transferir sólo iones mientras se suprime la reacción interfacial entre el electrodo y el electrolito, y si la primera capa de electrolito sólido no se forma de manera estable sobre la superficie del electrodo negativo, la primera capa de electrolito sólido puede colapsarse fácilmente en condiciones de alta temperatura, sobrecarga o similares. Si la primera capa de electrolito sólido se colapsa, la reacción interfacial entre el electrodo y el electrolito no se suprime de manera que pueden producirse la generación de calor y el descontrol térmico que son provocados por la reacción secundaria, y como resultado, pueden degradarse no sólo las características de vida útil sino también la seguridad a alta temperatura de la batería.

Por tanto, la presente invención supera los problemas mencionados anteriormente haciendo funcionar la semicelda para formar la primera capa de electrolito sólido sobre el electrodo de trabajo y usando un electrodo negativo sobre el que se ha formado la primera capa de electrolito sólido como electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

(5) Etapa de separación del electrodo de trabajo

Finalmente, se describirá la etapa de separación del electrodo de trabajo. Con el fin de usar el electrodo de trabajo sobre el que se ha formado la primera capa de electrolito sólido a través de las etapas anteriores como electrodo negativo para una batería secundaria de litio, sólo el electrodo de trabajo sobre el que se ha formado la primera capa de electrolito sólido se separa retirando todos los demás componentes que constituyen la semicelda.

En el procedimiento de separación, puede llevarse a cabo adicionalmente un procedimiento adicional tal como secar el electrodo de trabajo, lavar para retirar impurezas, o similares, pero la presente invención no se limita a un procedimiento específico, y puede llevarse a cabo cualquier procedimiento de tratamiento sin limitación.

<Electrodo negativo para batería secundaria de litio>

Un electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye una película delgada de metal y una primera capa de electrolito sólido formada sobre la película delgada de metal.

La película delgada de metal puede incluir al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre, níquel y litio o una combinación de los mismos.

Mientras tanto, la película delgada de metal puede tener una estructura de múltiples capas e incluir al menos una capa de metal que contiene litio.

Como ejemplo específico, cuando la película delgada de metal consiste en al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre y níquel o una combinación de los mismos, la película delgada de metal puede incluir además una capa de metal que contiene litio sobre la superficie de la misma. En este caso, como manera de incluir además la capa de metal que contiene litio, puede usarse sin limitación un método convencional de formación de una capa de metal, tal como laminación, pulverización catódica, galvanizado de un metal de litio sobre una película delgada de metal, o similar.

Cuando la película delgada de metal incluye una capa de metal de litio y se usa un electrodo negativo que incluye la misma, es posible el autosuministro de iones de litio de manera que estos iones de litio se depositan como un metal

de litio a medida que la batería se carga/descarga, e incluso cuando se disminuye la cantidad de iones de litio, el contenido de iones de litio en la batería puede mantenerse a un nivel específico de manera que pueden mejorarse las características de vida útil de la batería.

5 La primera capa de electrolito sólido formada sobre la película delgada de metal se forma haciendo funcionar la semicelda. Más específicamente, cuando se hace funcionar la semicelda, la composición para formar una primera capa de electrolito sólido que incluye un aditivo que incluye al menos una sal seleccionada de las sales representadas por la fórmula química 1 a la fórmula química 5 y un disolvente a base de glicina se reduce para formar una primera capa de electrolito sólido. Dado que la descripción de la primera capa de electrolito sólido es la misma que la descrita anteriormente, se omitirán descripciones detalladas de la misma.

15 Se forma una segunda capa de electrolito sólido sobre la primera capa de electrolito sólido. Con referencia al método de fabricación descrito anteriormente, aunque la segunda capa de electrolito sólido se forma en primer lugar sobre la película delgada de metal, la primera capa de electrolito sólido se forma entre la película delgada de metal y la segunda capa de electrolito sólido, de manera que la película delgada de metal, la primera capa de electrolito sólido, la segunda capa de electrolito sólido, se forman en el orden escrito. Dado que la descripción de la segunda capa de electrolito sólido también es la misma que se ha descrito anteriormente, se omitirán descripciones detalladas de la misma.

20 <Batería secundaria de litio>

Una batería secundaria de litio según la presente invención incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito para una batería secundaria de litio. Opcionalmente, puede incluirse además un separador según la forma del electrolito para una batería secundaria de litio. Dado que la descripción del electrodo negativo según la presente invención es la misma que la descrita anteriormente, se omitirán descripciones detalladas de la misma.

30 El electrodo positivo puede fabricarse aplicando, sobre un colector de corriente de electrodo positivo metálico, una suspensión de mezcla de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un material conductor, un disolvente y similares.

35 El colector de corriente de electrodo positivo metálico generalmente tiene un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de corriente de electrodo positivo metálico no está particularmente limitado siempre que no provoque un cambio químico en la batería y tenga conductividad. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, o aluminio o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con carbono, níquel, titanio, plata, o similares.

40 El material activo de electrodo positivo puede incluir un compuesto que permite la intercalación y desintercalación reversibles de litio, específicamente, un óxido compuesto de litio-metal que incluye litio y uno o más tipos de metales tales como cobalto, manganeso, níquel y aluminio.

45 El aglutinante es un componente que ayuda a la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el material conductor y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente. Específicamente, el aglutinante puede ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno (PE), polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno butadieno, caucho de flúor, diversos copolímeros de los mismos, o similares.

50 El material conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo positivo. El material conductor no está particularmente limitado siempre que no provoque un cambio químico en la batería y tenga conductividad. Por ejemplo, puede usarse grafito; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico o similares; una fibra conductora tal como una fibra de carbono, una fibra metálica o similares; un polvo metálico tal como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio, polvo de níquel o similares; una fibra corta monocristalina conductora que consiste en óxido de zinc, titanato de potasio o similares; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio o similares; y un polímero conductor tal como un derivado de polifenileno o similares.

60 El disolvente puede incluir un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP) o similar y puede usarse en una cantidad tal que se muestre una viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo positivo y, opcionalmente, el aglutinante, el material conductor y similares.

65 El electrolito para una batería secundaria de litio es un medio usado para la conducción de iones entre ambos electrodos y puede seleccionarse de un electrolito líquido, un electrolito de polímero en gel y un electrolito sólido. La forma del electrolito puede variar dependiendo del dispositivo al que se aplica la batería secundaria de litio y no se limita a un tipo específico.

Cuando el electrolito para una batería secundaria de litio es un electrolito líquido, se incluyen un disolvente orgánico

y una sal de litio, cuando el electrolito es un electrolito líquido iónico, se usan juntas una sal fundida y una sal de litio, cuando el electrolito es un electrolito de polímero sólido, se usan juntas un polímero y una sal de litio, y cuando el electrolito es un electrolito de polímero en gel, se usan juntos un polímero, un disolvente orgánico y una sal de litio. En este caso, en el caso del electrolito de polímero en gel, en primer lugar, puede inyectarse un oligómero y luego curarse a través de un procedimiento adicional para formar un polímero.

La sal de litio sirve para conferir conductividad iónica, y los ejemplos específicos de la sal de litio incluyen LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, cloroborano de litio, ácido carbónico alifático inferior de litio, y similares.

El disolvente orgánico puede ser, por ejemplo, un disolvente orgánico aprótico tal como N-metil-2-pirrolidona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidroxifroxano, 2-metil-tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de fosfato, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulfolano, metil sulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éteres, piroponato de metilo, propionato de etilo, o similares.

Mientras tanto, el disolvente orgánico puede incluir además un líquido iónico según sea necesario. El líquido iónico es un componente que tiene alta conductividad iónica y mejora el movimiento de iones de litio, flujo de Li⁺, en el electrolito de polímero en gel, de manera que puede ajustarse de manera uniforme un fenómeno de chapado o decapado de Li⁺ sobre la superficie del electrodo negativo para suprimir la formación de dendritas de litio. Además, cuando se aplica al interior de la batería, el líquido iónico puede realizar estabilidad debido a que tiene retardancia de llama.

Por ejemplo, el líquido iónico puede incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en trifluorometanosulfonato de dietilmetilamonio, trifluorometanosulfonato de dimetilpropilamonio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de N,N-dietil-N-metil-N-(2-metoxietil)amonio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propilpiperidinio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-butil-N-metilpirrolidinio y trifluorometanosulfonilimida de metilpropilpiperidinio.

El separador puede usarse cuando el electrolito para una batería secundaria de litio es un electrolito líquido o un electrolito de polímero en gel. Cuando el electrolito para una batería secundaria de litio es un electrolito de polímero sólido, el electrolito de polímero sólido también puede servir como separador y, por tanto, puede usarse sin añadir un separador.

El separador se interpone entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y se usa como separador una película delgada aislante que tiene alta permeabilidad a iones y resistencia mecánica. El separador tiene generalmente un diámetro de poro de 0,01 μm a 10 μm y un grosor de 5 μm a 300 μm. Como separador de este tipo, puede usarse, por ejemplo, un material textil no tejido o una lámina elaborada de un polímero a base de olefina tal como polipropileno con resistencia química e hidrofobia; fibra de vidrio; polietileno; o similares.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle por medio de ejemplos específicos. Sin embargo, estos ejemplos se proporcionan sólo para promover la comprensión de la presente invención, y el alcance de la presente invención no se limita a estos ejemplos en ningún sentido. El alcance de la presente invención está determinado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

1. Ejemplo 1

Se prepararon una película delgada de metal de litio como contraelectrodo, una película delgada de metal de litio como electrodo de referencia y una película delgada de metal de cobre como electrodo de trabajo. Se preparó una composición para formar una primera capa de electrolito sólido añadiendo 0,7 g de bis(oxalato)borato de litio (LiBOB) como aditivo a 9,3 g de DME como disolvente. Se dispusieron secuencialmente el contraelectrodo, el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, luego se inyectó la composición para formar una primera capa de electrolito sólido para fabricar una semicelda, y se hizo funcionar la semicelda hasta que una tensión que comienza a partir de la tensión de circuito abierto (OCV) alcanzó 0,2 V. Después de eso, se separó de la semicelda el electrodo de trabajo en el que se había formado una primera capa de electrolito sólido y se secó, fabricando así un electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

2. Ejemplo 2

Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó una película delgada de metal de cobre sobre la que se había depositado un metal de litio como electrodo de trabajo.

3. Ejemplo 3

5 Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó una composición para formar una primera capa de electrolito sólido preparada añadiendo 0,7 g de difluoro(oxalato)fosfato de litio (LiDFOP) como aditivo a 9,3 g de DME como disolvente.

4. Ejemplo 4

10 Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó una composición para formar una primera capa de electrolito sólido preparada añadiendo 0,7 g del compuesto representado por la fórmula química 5-2 como aditivo a 9,3 g de DME como disolvente.

5. Ejemplo 5

15 Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó una composición para formar una primera capa de electrolito sólido preparada añadiendo 0,5 g de LiBOB como aditivo a 9,5 g de dimetil éter de tetraetilenglicol (TEGDME) como disolvente.

20 6. Ejemplo 6

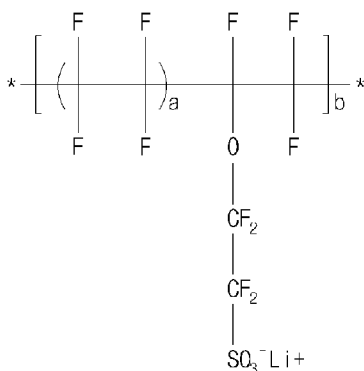
Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó una composición para formar una primera capa de electrolito sólido preparada añadiendo 0,5 g de LiDFOP como aditivo a 9,5 g de TEGDME como disolvente.

25 7. Ejemplo 7

30 Se proporcionó una película delgada de metal de cobre (grosor: 20 μm), y se preparó una composición para formar una segunda capa de electrolito sólido añadiendo 1 g de un polímero (peso molecular promedio en peso (Mw) = 100.000 g/mol, a = 600, b = 150) que incluye una unidad de repetición representada por la siguiente fórmula química A y 2 g de partículas de óxido inorgánico LLZO a 97 g de N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente y agitando la mezcla. Después de eso, se aplicó la composición para formar una segunda capa de electrolito sólido sobre una superficie de la película delgada de metal de cobre y se secó para eliminar completamente el disolvente, preparando así un electrodo de trabajo en el que se había formado una segunda capa de electrolito sólido de 1 μm de grosor sobre la película delgada de metal de cobre.

40 Se proporcionaron una película delgada de metal de litio como contraelectrodo y una película delgada de metal de litio como electrodo de referencia. Después de eso, se preparó una composición para formar una primera capa de electrolito sólido añadiendo 0,7 g de LiBOB como aditivo a 9,3 g de DME como disolvente. Se dispusieron secuencialmente el contraelectrodo, el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, luego se inyectó la composición para formar una primera capa de electrolito sólido para fabricar una semicelda, y se hizo funcionar la semicelda hasta que una tensión que comienza a partir de la OCV alcanzó 0,2 V. Después de eso, se separó de la semicelda el electrodo de trabajo en el que se había formado la primera capa de electrolito sólido sobre la segunda capa de electrolito sólido y se secó, fabricando así un electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

[Fórmula química A]



50 8. Ejemplo 8

Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se usó una película delgada de metal de cobre sobre la que se había depositado un metal de litio como

electrodo de trabajo.

9. Ejemplo 9

5 Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se usó una composición para formar una primera capa de electrolito sólido preparada añadiendo 0,7 g de LiDFOP como aditivo a 9,3 g de DME como disolvente.

10. Ejemplo 10

10 Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se usó una composición para formar una primera capa de electrolito sólido preparada añadiendo 0,7 g del compuesto representado por la fórmula química 5-2 como aditivo a 9,3 g de DME como disolvente.

11. Ejemplo 11

15 Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se usó una composición para formar una primera capa de electrolito sólido preparada añadiendo 0,5 g de LiBOB como aditivo a 9,5 g de TEGDME como disolvente.

12. Ejemplo 12

20 Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se usó una composición para formar una primera capa de electrolito sólido preparada añadiendo 0,5 g de LiDFOP como aditivo a 9,5 g de TEGDME como disolvente.

13. Ejemplo 13

30 Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se formó una segunda capa de electrolito sólido para tener un grosor de 2 μm .

[Ejemplos comparativos]

1. Ejemplo comparativo 1

35 Se proporcionó una película delgada de metal de cobre (grosor: 20 μm) como electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

2. Ejemplo comparativo 2

40 Se proporcionó una película delgada de metal de cobre (grosor: 20 μm) sobre la que se había depositado un metal de litio como electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

3. Ejemplo comparativo 3

45 Se proporcionó un electrodo de silicio (Si) como electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

4. Ejemplo comparativo 4

50 Se proporcionó un electrodo de grafito como electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

5. Ejemplo comparativo 5

55 Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó carbonato de vinileno (VC) en lugar de LiBOB como aditivo de una composición para formar una primera capa de electrolito sólido.

6. Ejemplo comparativo 6

60 Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó tetrahidrofurano (THF) en lugar de DME como disolvente de una composición para formar una primera capa de electrolito sólido.

7. Ejemplo comparativo 7

65 Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 7,

excepto que se usó VC en lugar de LiBOB como aditivo de una composición para formar una primera capa de electrolito sólido.

8. Ejemplo comparativo 8

5 Se fabricó un electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se usó THF en lugar de DME como disolvente de una composición para formar una primera capa de electrolito sólido.

10 [Fabricación de batería secundaria de litio]

15 Se añadieron el 94 % en peso de un compuesto de LiCoO_2 de clase 4,2 V como material activo de electrodo positivo, el 4 % en peso de negro de carbono como material conductor y el 2 % en peso de PVDF como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo. Se aplicó la suspensión de material activo de electrodo positivo con un grosor de 10 μm sobre la superficie de una película delgada de aluminio (Al) de 20 μm de grosor y luego se secó, fabricando así un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que incluye una capa de material activo de electrodo positivo formada en la misma.

20 Como electrolito para una batería secundaria de litio, se preparó un electrolito añadiendo LiPF_6 a una concentración de 1 M en una disolución de electrolito que incluía carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) mezclados en una razón en volumen de 5:25:70, y luego añadiendo VC como aditivo al 1 % en peso con respecto al peso total de la disolución de electrolito.

25 Como separador, se proporcionó una lámina de polietileno (PE).

30 Se apilaron secuencialmente el electrodo positivo fabricado, el separador y cada uno de los electrodos negativos fabricados según los ejemplos y los ejemplos comparativos para preparar un conjunto de electrodos, luego se colocó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería de tipo bolsa y se inyectó el electrolito para una batería secundaria de litio, fabricando así una batería secundaria de litio de clase 4,2 V (celda completa) según cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos.

[Ejemplos experimentales]

35 1. Ejemplo experimental 1: Evaluación de la capacidad de la batería secundaria de litio

40 Se sometió cada una de las baterías secundarias de litio fabricadas según los ejemplos y los ejemplos comparativos a un procedimiento de formación y luego un ciclo de carga/descarga a una velocidad de carga/descarga de 0,2 C/0,5 C a cada una de la temperatura ambiente (25 °C) y alta temperatura (45 °C) para medir la capacidad de descarga inicial. Después de eso, se midió la razón de la capacidad de descarga de cada batería secundaria de litio con respecto a la capacidad de descarga de referencia, y se muestran los resultados de la misma en la siguiente tabla 1. En este caso, se usó la capacidad de la batería secundaria de litio del ejemplo 1 como capacidad de descarga de referencia para los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 6, y se usó la capacidad de la batería secundaria de litio del ejemplo 7 como capacidad de descarga de referencia para los ejemplos 7 a 13 y los ejemplos comparativos 7 y 8.

[Tabla 1]

	Razón de capacidad (%)	
	Temperatura ambiente (25 °C)	Alta temperatura (65 °C)
Ejemplo 1	100	100
Ejemplo 2	121	148
Ejemplo 3	116	160
Ejemplo 4	97	98
Ejemplo 5	92	92
Ejemplo 6	109	151
Ejemplo 7	100	100
Ejemplo 8	126	163
Ejemplo 9	120	172

Ejemplo 10	96	98
Ejemplo 11	94	95
Ejemplo 12	111	168
Ejemplo 13	95	97
Ejemplo comparativo 1	5	6
Ejemplo comparativo 2	8	8
Ejemplo comparativo 3	70	66
Ejemplo comparativo 4	76	72
Ejemplo comparativo 5	36	33
Ejemplo comparativo 6	24	30
Ejemplo comparativo 7	29	26
Ejemplo comparativo 8	19	24

Con referencia a la tabla 1, puede observarse que las capacidades de los ejemplos comparativos fueron significativamente menores que las de los ejemplos.

5 2. Ejemplo experimental 2: Prueba para la medición de la resistencia interfacial

10 Se midieron las resistencias interfaciales de las baterías secundarias de litio fabricadas según los ejemplos y ejemplos comparativos usando un instrumento Biologic VMP3 (intervalo de 1 MHz a 100 uHz, condición de 25 °C), y se midió la razón de resistencia interfacial de cada batería secundaria de litio con respecto a la resistencia interfacial de referencia, y se muestran los resultados de la misma en la siguiente tabla 2. En este caso, se usó la resistencia interfacial de la batería secundaria de litio del ejemplo 1 como resistencia interfacial de referencia para los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 6, y se usó la resistencia interfacial de la batería secundaria de litio del ejemplo 7 como resistencia interfacial de referencia para los ejemplos 7 a 13 y los ejemplos comparativos 7 y 8.

15 [Tabla 2]

	Razón de resistencia interfacial (%)
Ejemplo 1	100
Ejemplo 2	100
Ejemplo 3	81
Ejemplo 4	105
Ejemplo 5	107
Ejemplo 6	86
Ejemplo 7	100
Ejemplo 8	100
Ejemplo 9	96
Ejemplo 10	126
Ejemplo 11	128
Ejemplo 12	101
Ejemplo 13	106
Ejemplo comparativo 1	1870
Ejemplo comparativo 2	1910
Ejemplo comparativo 3	156
Ejemplo comparativo 4	134
Ejemplo comparativo 5	370
Ejemplo comparativo 6	215

Ejemplo comparativo 7	510
Ejemplo comparativo 8	262

Con referencia a la tabla 2, puede observarse que las resistencias interfaciales de los ejemplos comparativos fueron significativamente mayores que las de los ejemplos.

5 3. Ejemplo experimental 3: Observación con microscopio electrónico de barrido (SEM)

10 Se observaron los electrodos negativos para una batería secundaria de litio que se fabricaron según el ejemplo comparativo 1, el ejemplo 1, el ejemplo 3 y el ejemplo 4 bajo un microscopio electrónico de barrido (SEM), y se muestran los resultados de los mismos en la figura 1 (ejemplo comparativo 1), la figura 2 (ejemplo 1), la figura 3 (ejemplo 3) y la figura 4 (ejemplo 4).

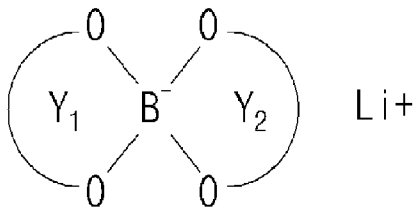
15 En el caso de las figuras 2 a 4, puede observarse que se formó la primera capa de electrolito sólido sobre el electrodo de trabajo, al contrario que el electrodo de trabajo (véase la figura 1) que no se sometió a ningún tratamiento. Mientras tanto, la figura 4 mostró que no hubo diferencia significativa con respecto a la figura 2, en la que sólo se formó la segunda capa de electrolito sólido, en cuanto a la superficie incluso después de que se formara la primera capa de electrolito sólido, y puede observarse mediante este resultado que la primera capa de electrolito sólido se formó uniformemente en una interfaz entre el electrodo de trabajo y la segunda capa de electrolito sólido.

REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, comprendiendo el método:

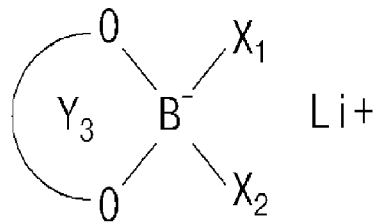
- 5 preparar un electrodo de trabajo que incluye una película delgada de metal;
- preparar una composición para formar una primera capa de electrolito sólido que incluye un aditivo que incluye al menos una sal seleccionada de sales representadas por la siguiente fórmula química 1 a la fórmula química 5 y un disolvente a base de glicina;
- 10 fabricar una semicelda que incluye el electrodo de trabajo, un contraelectrodo, un electrodo de referencia, y la composición para formar la primera capa de electrolito sólido;
- 15 formar la primera capa de electrolito sólido sobre el electrodo de trabajo haciendo funcionar la semicelda; y
- separar el electrodo de trabajo sobre el que se ha formado la primera capa de electrolito sólido,

[Fórmula química 1]



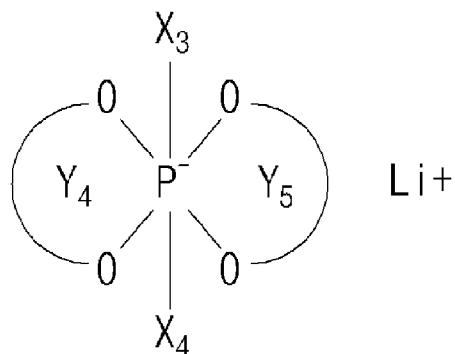
20

[Fórmula química 2]

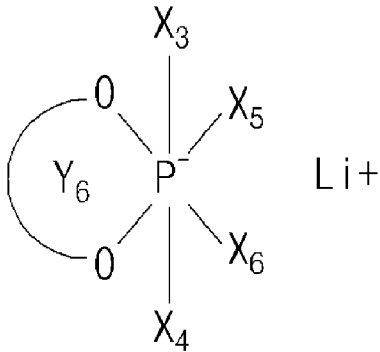


25

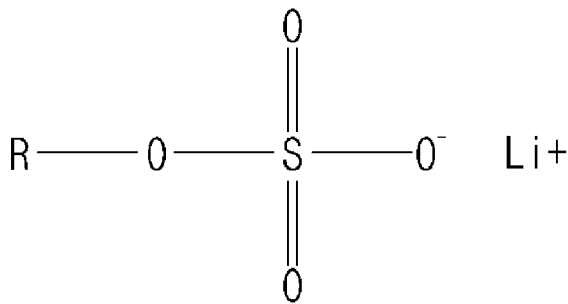
[Fórmula química 3]



[Fórmula química 4]



[Fórmula química 5]



5

en las que, en la fórmula química 1 a la fórmula química 4, Y₁ a Y₆ son cada uno independientemente un anillo C1 a C3, y el hidrógeno del anillo se sustituye con al menos uno de un átomo de halógeno, oxígeno, o un grupo alquilo C1 a C3 sustituido con un átomo de halógeno o no sustituido,

10

en la fórmula química 2 a la fórmula química 4, X₁ a X₆ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y

15

en la fórmula química 5, R es un grupo alquilo C1 a C5 sustituido o no sustituido.

2. Método según la reivindicación 1, en el que la preparación de un electrodo de trabajo incluye además formar, sobre la película delgada de metal, una segunda capa de electrolito sólido que incluye partículas de óxido inorgánico y un polímero.

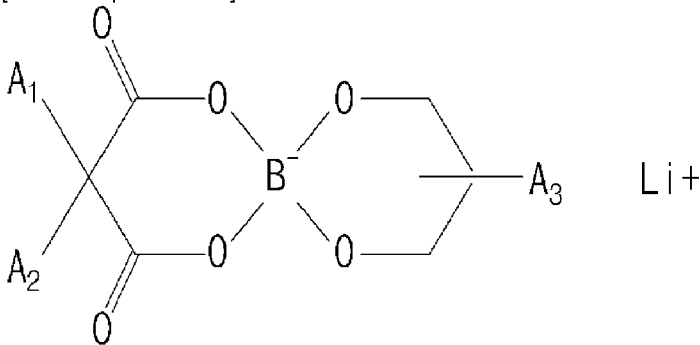
20

3. Método según la reivindicación 2, en el que la primera capa de electrolito sólido se forma entre la película delgada de metal y la segunda capa de electrolito sólido.

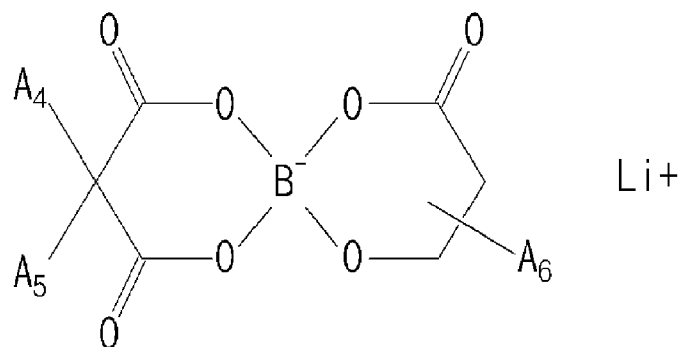
4. Método según la reivindicación 1, en el que la sal representada por la fórmula química 1 está representada por al menos una seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas químicas 1-1 a 1-13:

25

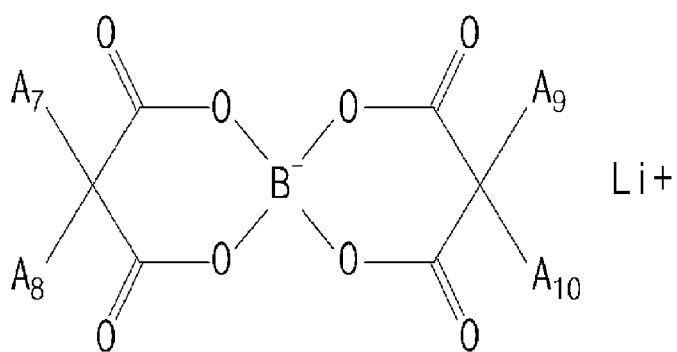
[Fórmula química 1-1]



[Fórmula química 1-2]

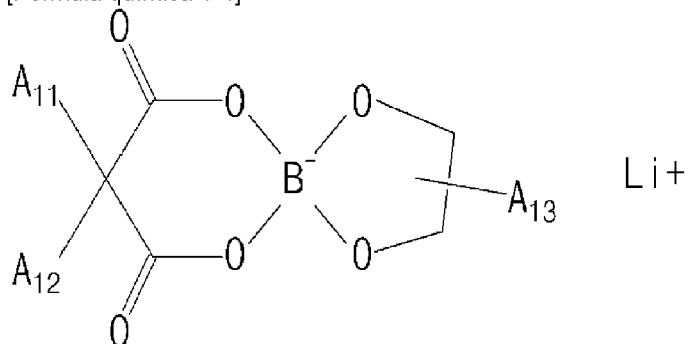


[Fórmula química 1-3]



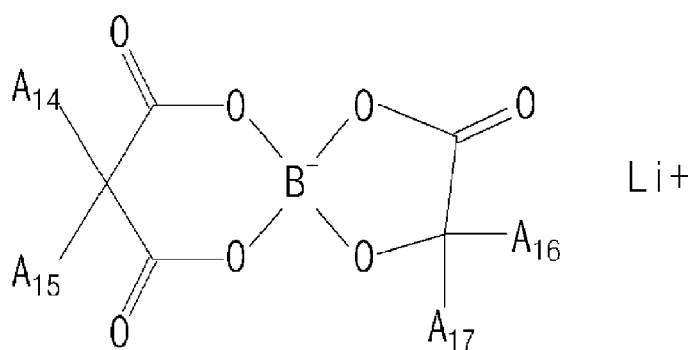
5

[Fórmula química 1-4]

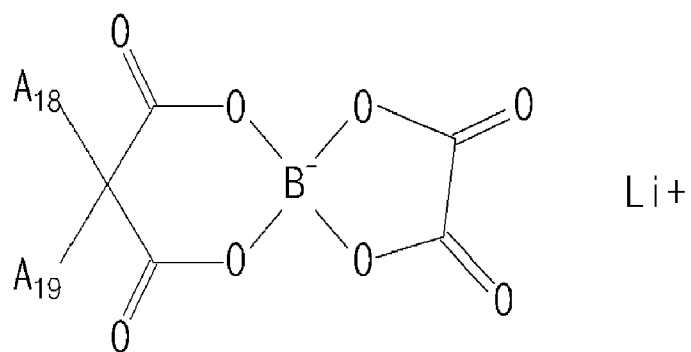


10

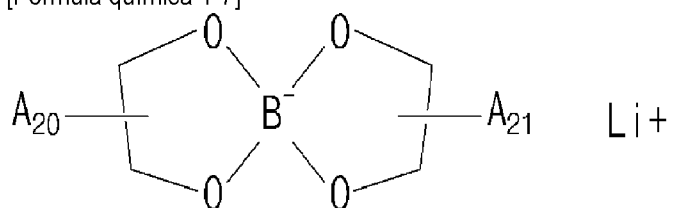
[Fórmula química 1-5]



[Fórmula química 1-6]

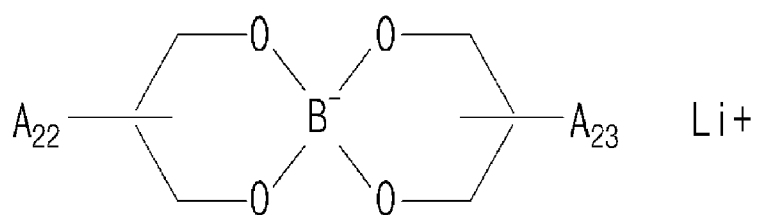


[Fórmula química 1-7]



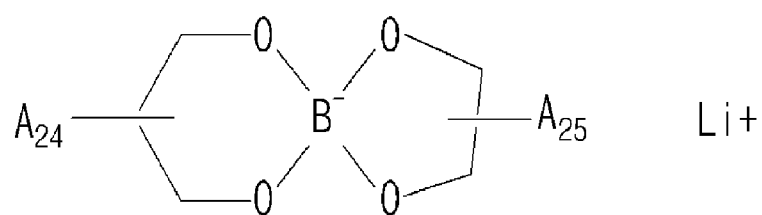
5

[Fórmula química 1-8]

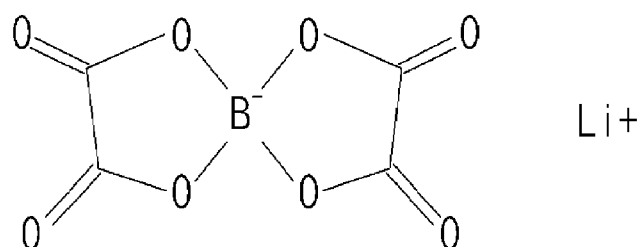


10

[Fórmula química 1-9]

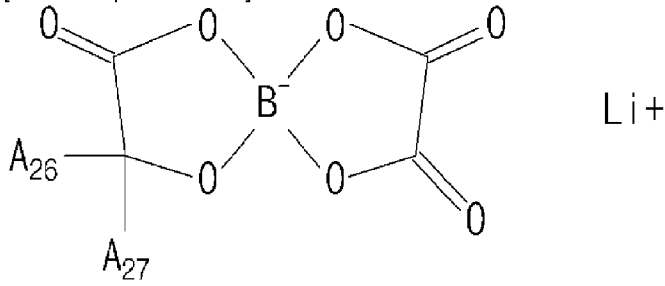


[Fórmula química 1-10]

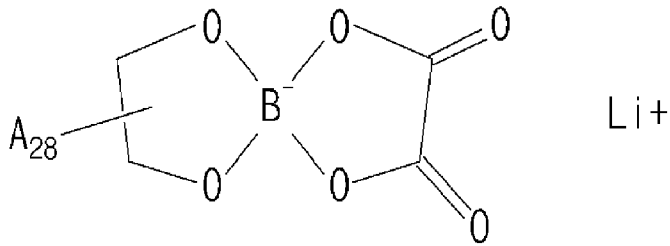


15

[Fórmula química 1-11]

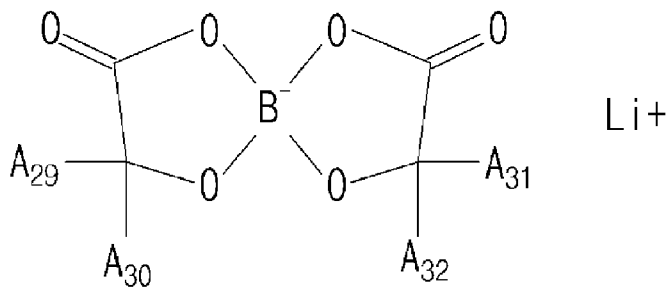


[Fórmula química 1-12]



5

[Fórmula química 1-13]



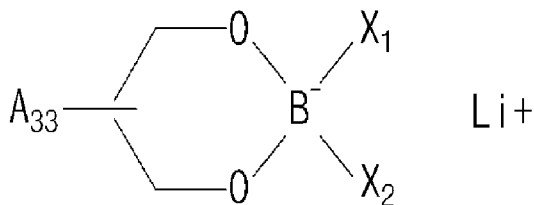
10

en las que, en la fórmula química 1-1 a la fórmula química 1-13, A₁ a A₃₂ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

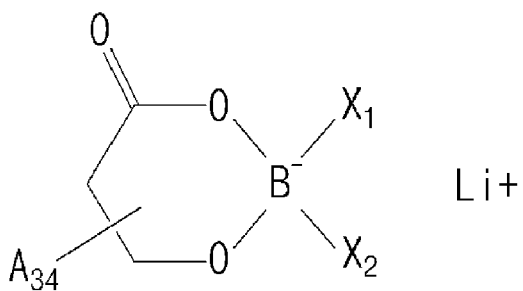
15

5. Método según la reivindicación 1, en el que la sal representada por la fórmula química 2 está representada por al menos una seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas químicas 2-1 a 2-6:

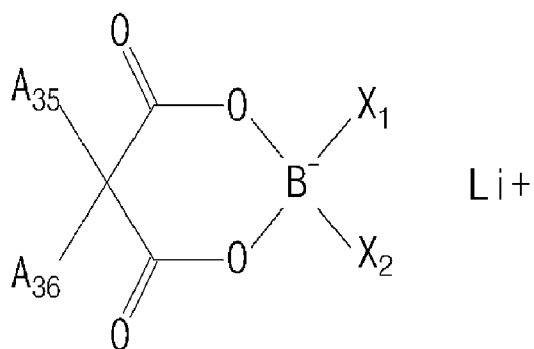
[Fórmula química 2-1]



[Fórmula química 2-2]

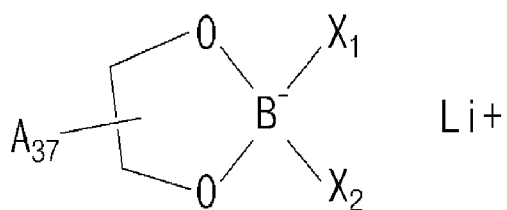


[Fórmula química 2-3]



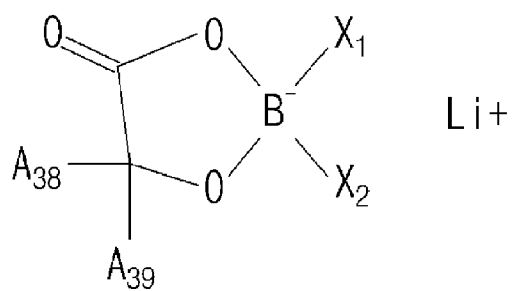
5

[Fórmula química 2-4]

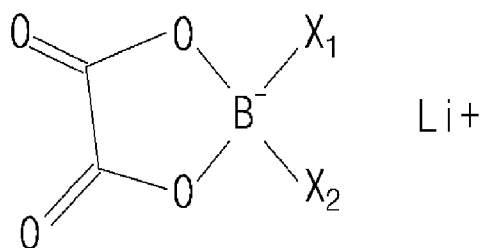


10

[Fórmula química 2-5]



[Fórmula química 2-6]

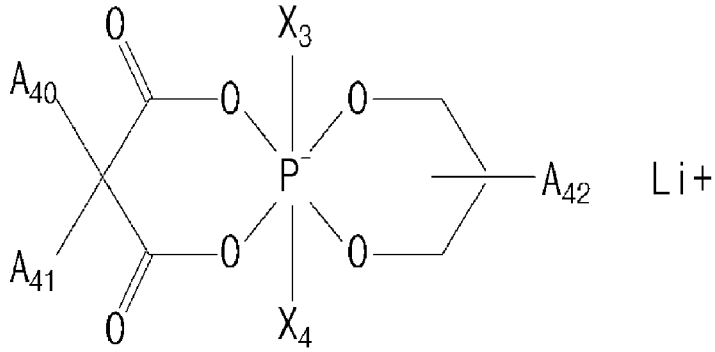


15

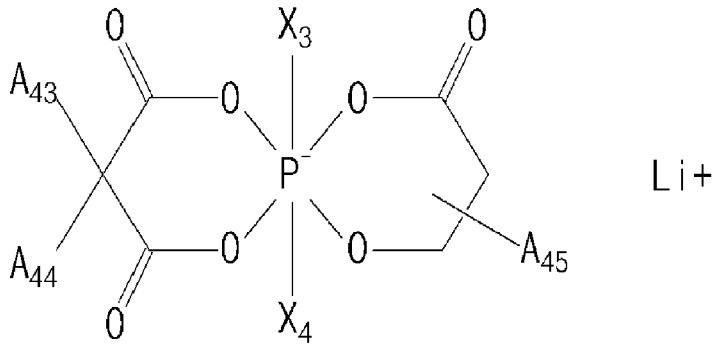
en las que, en la fórmula química 2-1 a la fórmula química 2-6, X_1 y X_2 son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A_{33} a A_{39} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

- 5
6. Método según la reivindicación 1, en el que la sal representada por la fórmula química 3 está representada por al menos una seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas químicas 3-1 a 3-13:

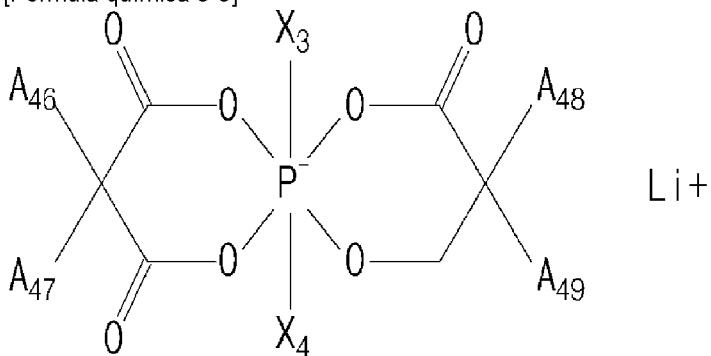
[Fórmula química 3-1]



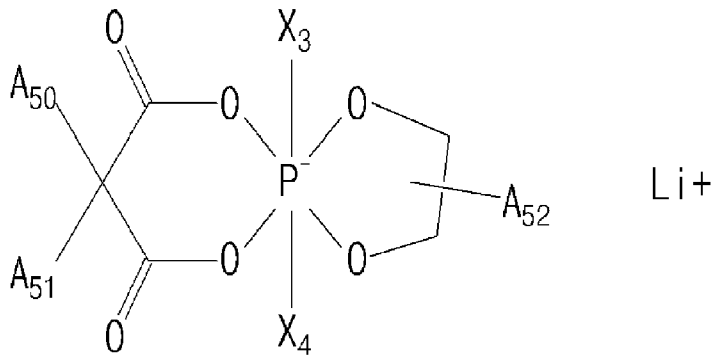
[Fórmula química 3-2]



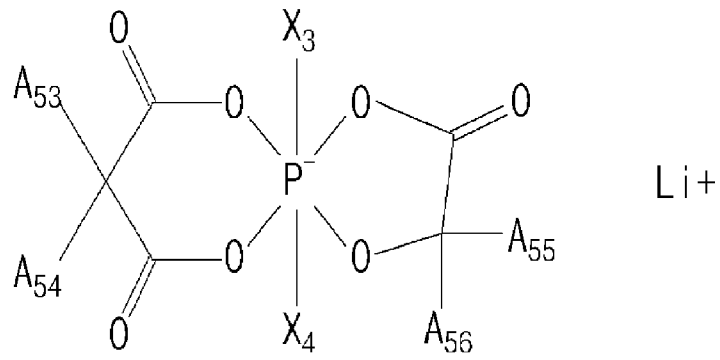
[Fórmula química 3-3]



[Fórmula química 3-4]

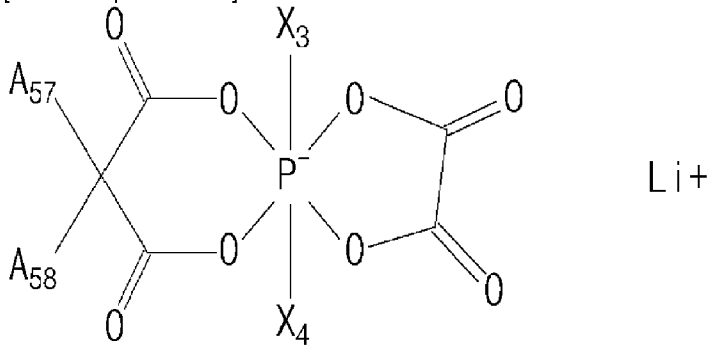


[Fórmula química 3-5]



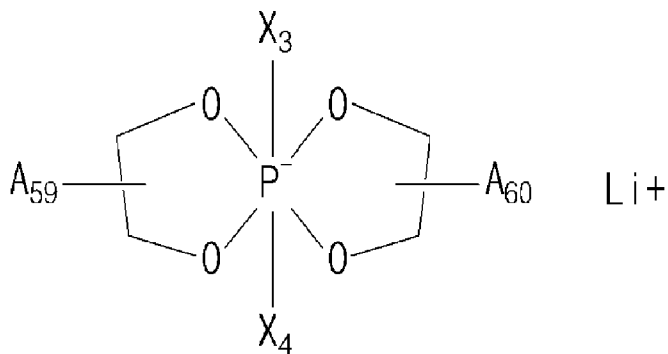
5

[Fórmula química 3-6]

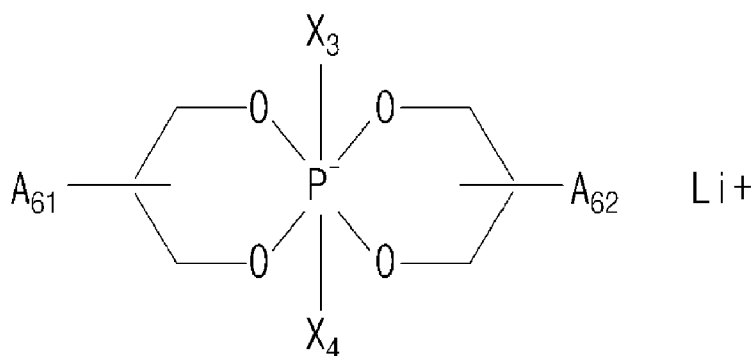


10

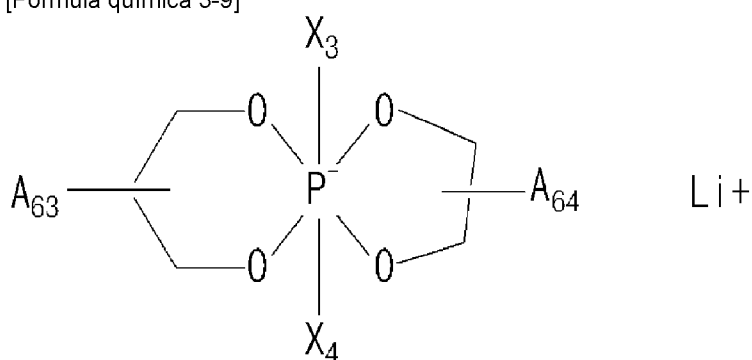
[Fórmula química 3-7]



[Fórmula química 3-8]

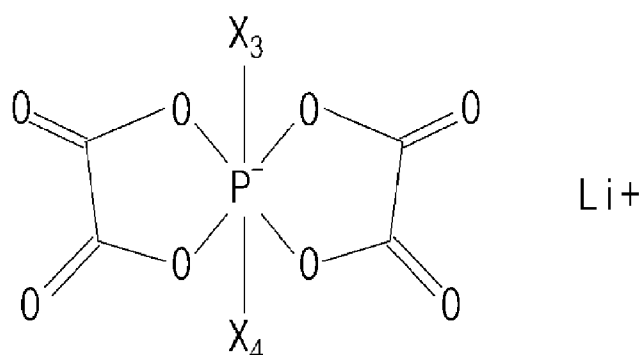


[Fórmula química 3-9]



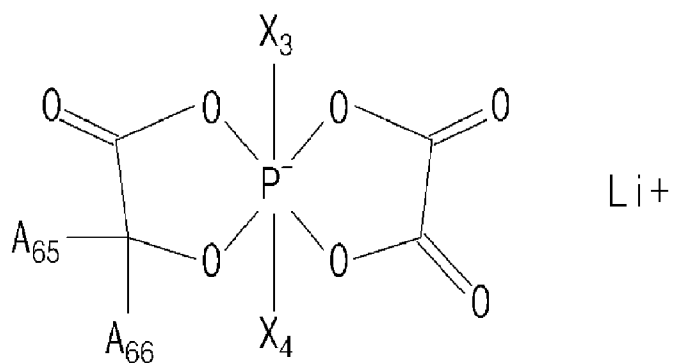
5

[Fórmula química 3-10]

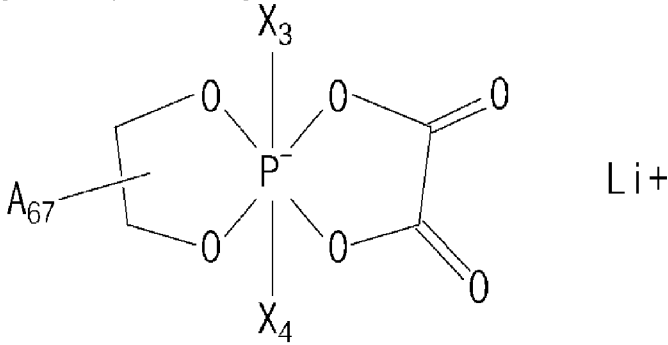


10

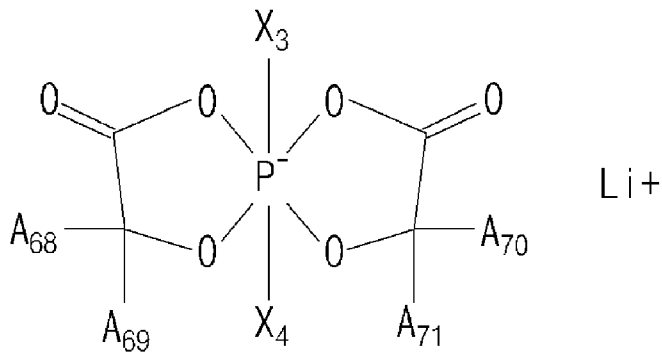
[Fórmula química 3-11]



[Fórmula química 3-12]



[Fórmula química 3-13]



5

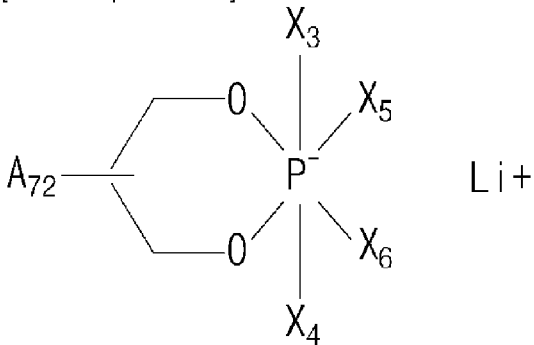
en las que, en la fórmula química 3-1 a la fórmula química 3-13, X₃ y X₄ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₄₀ a A₇₁ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

10

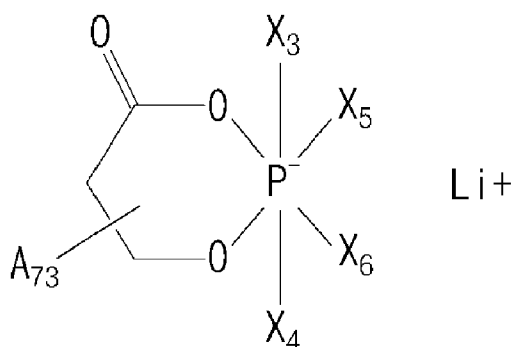
7. Método según la reivindicación 1, en el que la sal representada por la fórmula química 4 está representada por al menos una seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas químicas 4-1 a 4-6:

15

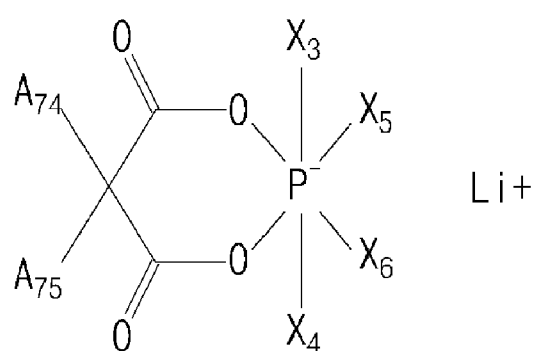
[Fórmula química 4-1]



[Fórmula química 4-2]

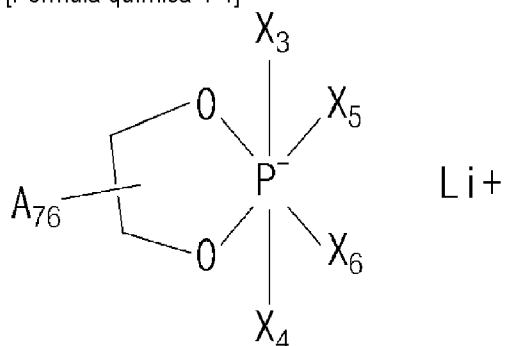


[Fórmula química 4-3]



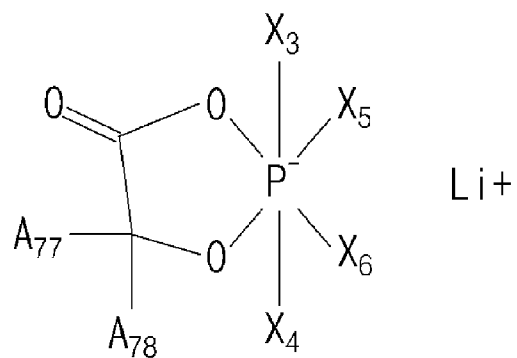
5

[Fórmula química 4-4]

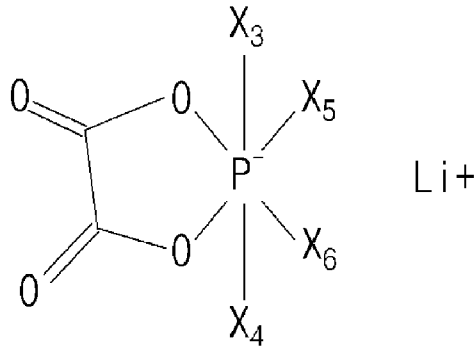


10

[Fórmula química 4-5]



[Fórmula química 4-6]



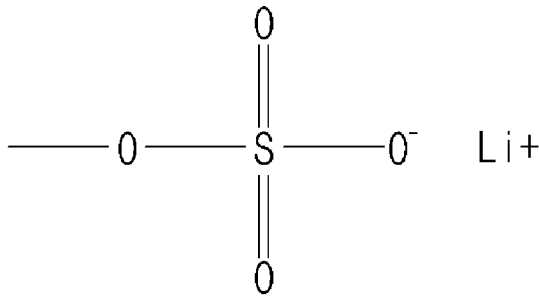
5

en las que, en la fórmula química 4-1 a la fórmula química 4-6, X₃ a X₆ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y A₇₂ a A₇₈ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, y un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno.

10

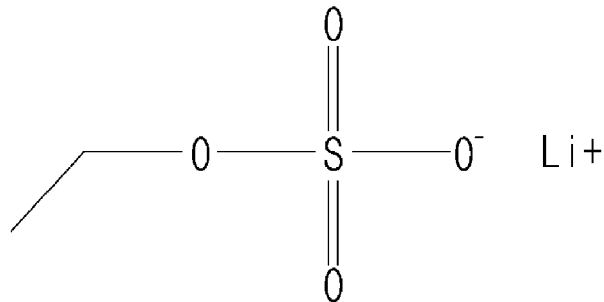
8. Método según la reivindicación 1, en el que la sal representada por la fórmula química 5 está representada por al menos una seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas químicas 5-1 a 5-5:

[Fórmula 5-1]

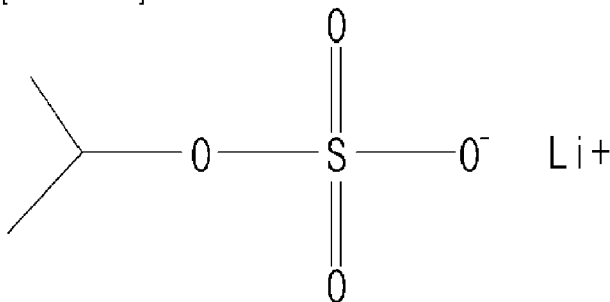


15

[Fórmula 5-2]

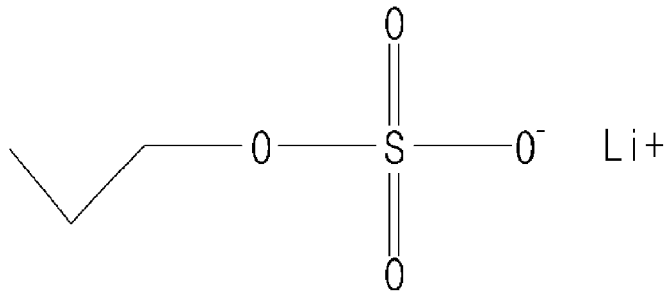


[Fórmula 5-3]

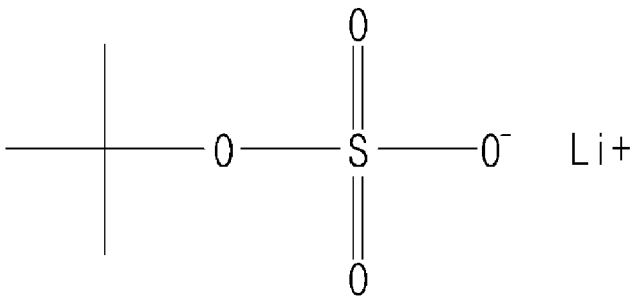


20

[Fórmula 5-4]



[Fórmula 5-5]



5

9. Método según la reivindicación 1, en el que el aditivo se incluye en una cantidad de 0,1 partes en peso a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición para formar una primera capa de electrolito sólido.

10

10. Método según la reivindicación 2, en el que las partículas de óxido inorgánico incluyen al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Li, La, Zr, Ti, Al, Ge, P, W, Nb, Te, Ln, Si, Nd, N, S, Ba, Ga, In, F, Cl, Br, I, As, Se, Te, Sb, Sn y Ru.

15

11. Método según la reivindicación 1, en el que la película delgada de metal incluye al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre, níquel y litio.

12. Método según la reivindicación 11, en el que la película delgada de metal tiene una estructura de múltiples capas e incluye al menos una capa de metal que contiene litio.

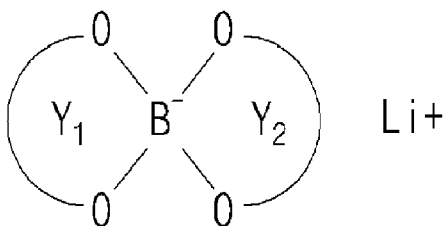
20

13. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que comprende una película delgada de metal y una primera capa de electrolito sólido formada sobre la película delgada de metal,

25

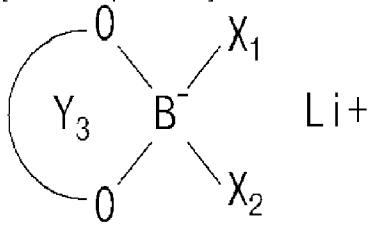
en el que la primera capa de electrolito sólido se forma reduciendo una composición para formar una primera capa de electrolito sólido que incluye un aditivo que incluye al menos una sal seleccionada de sales representadas por la siguiente fórmula química 1 a la fórmula química 5 y un disolvente a base de glicol:

[Fórmula química 1]

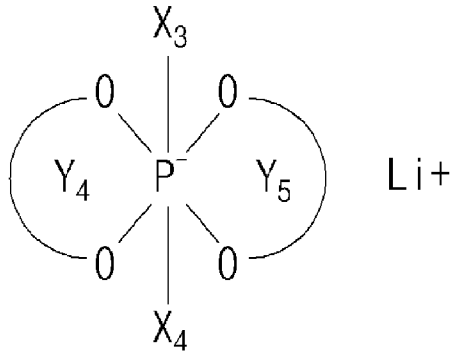


30

[Fórmula química 2]

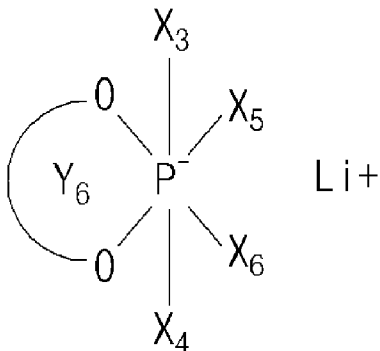


[Fórmula química 3]



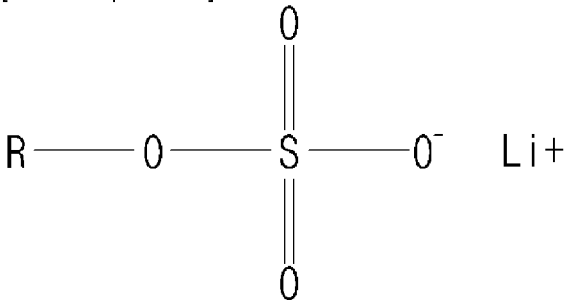
5

[Fórmula química 4]



10

[Fórmula química 5]



15

en las que, en la fórmula química 1 a la fórmula química 4, Y₁ a Y₆ son cada uno independientemente un anillo C1 a C3, y el hidrógeno del anillo se sustituye con al menos uno de un átomo de halógeno, oxígeno, o un grupo alquilo C1 a C3 no sustituido o sustituido con un átomo de halógeno,

20

en la fórmula química 2 a la fórmula química 4, X₁ a X₆ son cada uno independientemente un átomo de halógeno, y

en la fórmula química 5, R es un grupo alquilo C1 a C5 sustituido o no sustituido.

14. Electrodo negativo según la reivindicación 13, que comprende además, sobre la primera capa de electrolito sólido, una segunda capa de electrolito sólido que incluye partículas de óxido inorgánico y un polímero.

FIG. 1

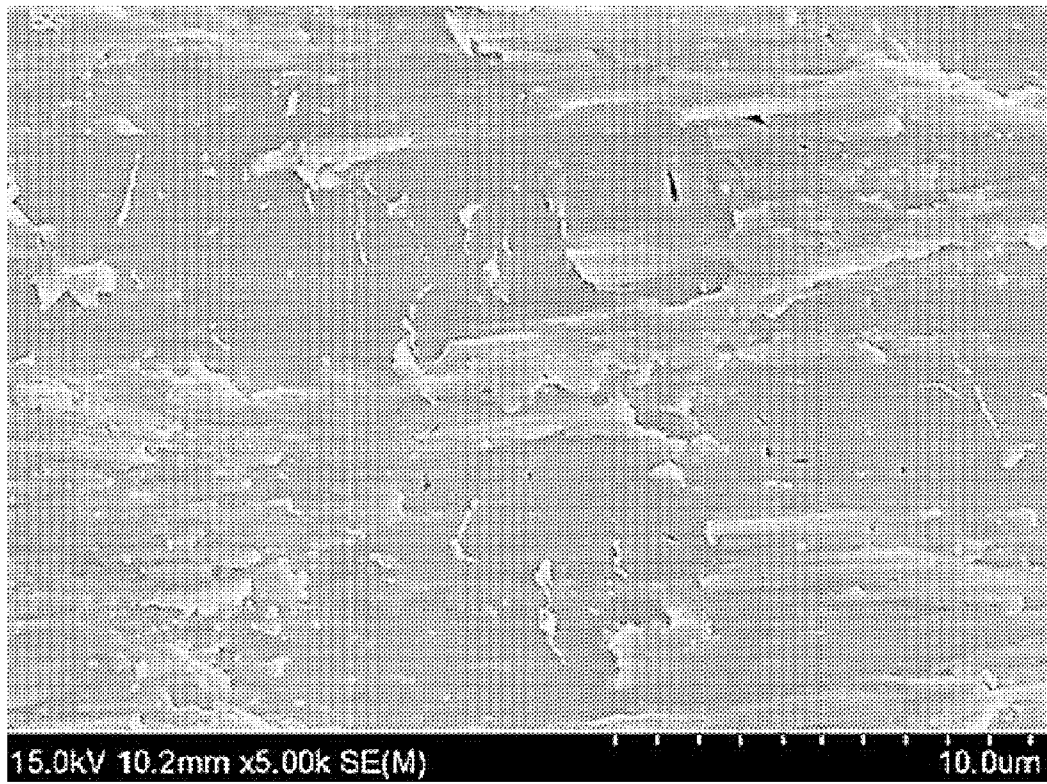


FIG. 2

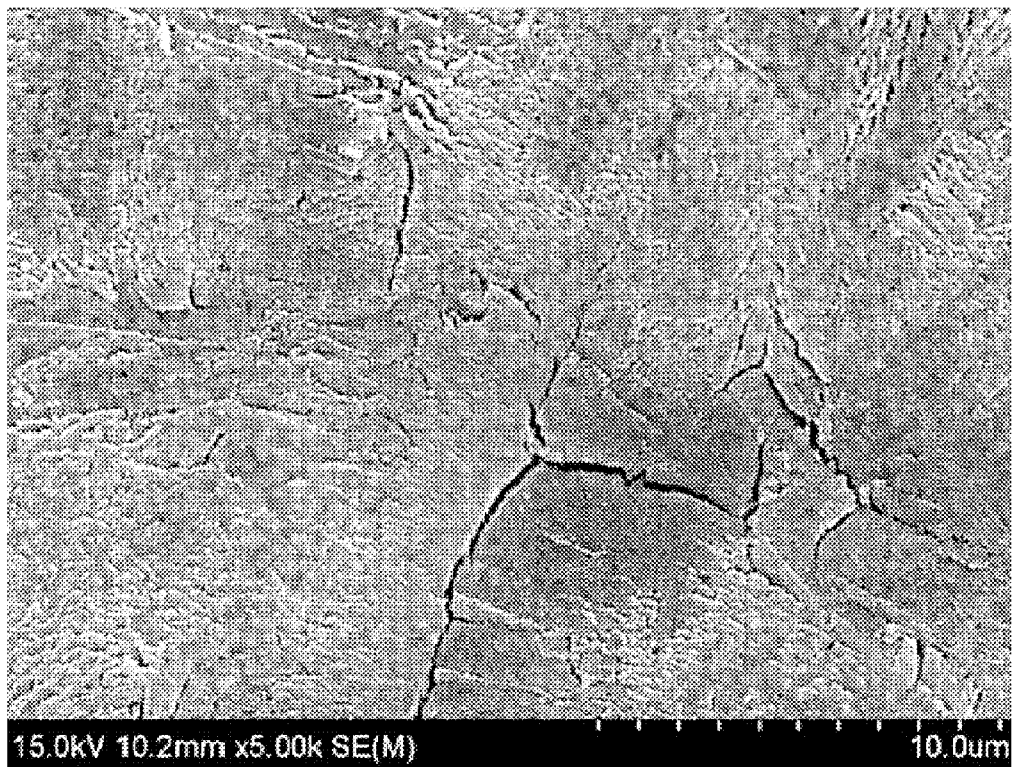


FIG. 3

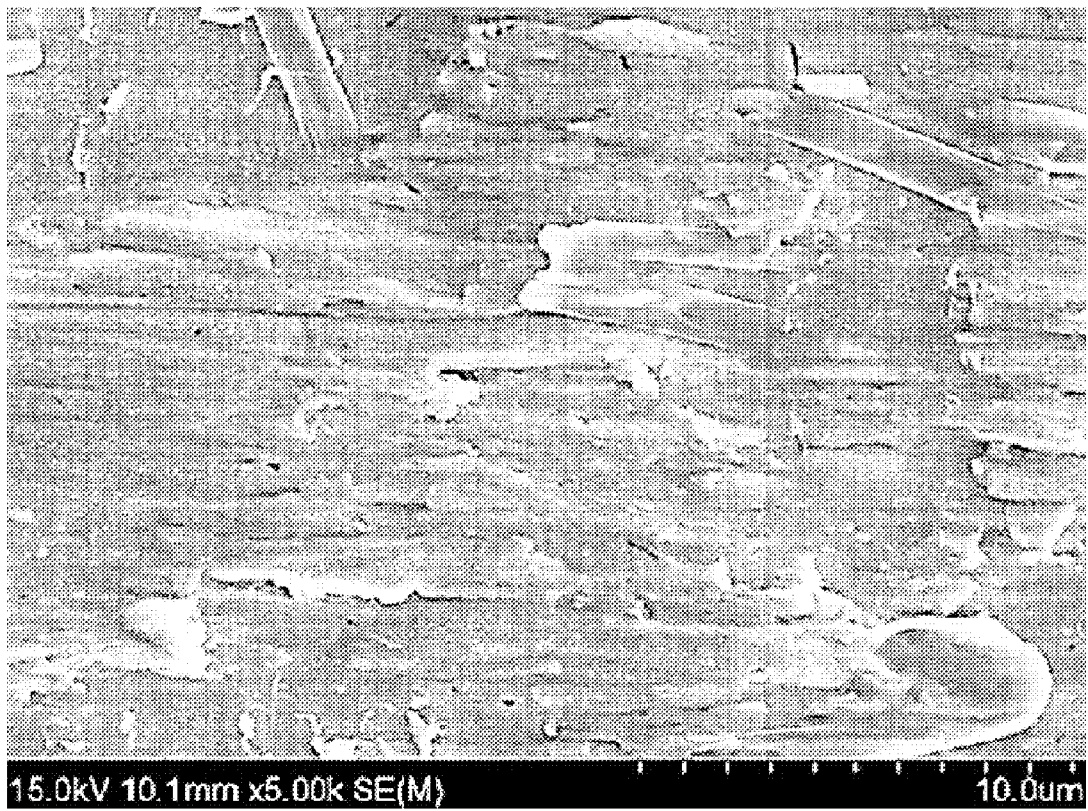


FIG. 4

