

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 115**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13	(2010.01) H01M 4/1395	(2010.01)
H01M 4/62	(2006.01) H01M 4/36	(2006.01)
H01M 10/42	(2006.01) H01M 4/38	(2006.01)
H01M 4/66	(2006.01) H01M 4/485	(2010.01)
H01M 4/139	(2010.01) H01M 10/0525	(2010.01)
H01M 4/04	(2006.01)	
H01M 10/052	(2010.01)	
H01M 10/0585	(2010.01)	
H01M 4/02	(2006.01)	
H01M 4/134	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2021 PCT/KR2021/005120**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.11.2021 WO21221388**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2021 E 21797917 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2024 EP 4145561**

54 Título: **Electrodo negativo para batería secundaria de litio que tiene un colector de corriente oxidado, y método para fabricación del mismo**

30 Prioridad:

27.04.2020 KR 20200050794

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEE, JUNG PIL;
HAN, GI BEOM y
LEE, DONG CHAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 997 115 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrodo negativo para pila secundaria de litio con colector de corriente oxidado en el mismo, y método de fabricación del mismo

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un electrodo negativo para baterías secundarias de litio que incluye un colector de corriente oxidado y un método de fabricación del mismo, y más particularmente a un electrodo negativo para baterías secundarias de litio configurado de manera que se introduce un material litiofílico en la superficie de un colector de corriente de electrodo negativo para agrandar la porción de la superficie del colector de corriente de electrodo negativo en la que se produce el chapado de litio, por lo que es posible evitar que se formen dendritas de litio en una porción específica del electrodo negativo, y un método de fabricación del mismo.

10

15 **Antecedentes de la invención**

Una batería secundaria de litio, que es reutilizable y tiene una alta densidad de energía, ha llamado la atención como una nueva fuente de energía que tiene características respetuosas con el medio ambiente, ya que la batería secundaria de litio no solo reduce notablemente el uso de combustibles fósiles, sino que tampoco genera subproductos como resultado del uso de energía.

20

La batería secundaria de litio se ha destacado como una fuente de alimentación que tiene una alta densidad de energía adecuada para dispositivos ponibles o dispositivos portátiles y como una fuente de alimentación de alto rendimiento para vehículos eléctricos. Como resultado, la investigación sobre una batería secundaria de litio que tiene un alto voltaje de funcionamiento y densidad de energía se ha llevado a cabo de manera más activa.

25

El voltaje de funcionamiento y la densidad de energía de la batería secundaria de litio se pueden cambiar dependiendo del tipo de material activo del electrodo, el tipo de solución electrolítica y la cantidad de carga de una capa de mezcla de electrodos. Se utiliza un óxido compuesto de litio cobalto o un óxido compuesto de manganeso que contiene litio como material activo de electrodo positivo, y se utiliza metal de litio, un material a base de carbono o silicio como material activo de electrodo negativo. El metal de litio tiene la ventaja de una alta densidad de energía, pero tiene el problema de que, cuando el metal de litio reacciona con la humedad en el aire, se generan subproductos, como LiOH, Li₂O y Li₂CO₃.

30

Los subproductos generados como resultado de la reacción del metal de litio con la solución electrolítica pueden deteriorar considerablemente el rendimiento de la batería y causar un cortocircuito interno.

35

Además, en el caso de que el metal de litio se utilice como electrodo negativo, se forman dendritas de litio en la superficie del metal de litio durante la carga y descarga de la batería. En el caso de que las dendritas de litio crezcan y penetren en un separador, la vida útil de la batería secundaria de litio puede reducirse y puede ocurrir un problema fatal relacionado con la seguridad. Por ejemplo, puede ocurrir un cortocircuito microscópico.

40

El Documento de Patente 1 describe una batería secundaria de polímero de litio configurada de tal manera que se forma una película delgada protectora de polímero reticulante usando un monómero a base de diacrílico sobre la superficie de metal de litio con el fin de mejorar la seguridad de un electrodo negativo de metal de litio, por lo que es posible mejorar las características de interfaz entre el electrodo de metal de litio y un electrolito de polímero.

45

Sin embargo, dado que la película delgada protectora se desprende fácilmente de la superficie del electrodo como resultado del accionamiento de la batería, es difícil obtener suficientemente un efecto de prevención del crecimiento de dendritas de litio.

50

El Documento de Patente 2 describe un electrodo para baterías secundarias de litio que incluye una capa de material activo de electrodo que incluye metal de litio entre un colector de corriente y una capa protectora, donde la capa protectora incluye un material térmicamente conductor, donde el calor se distribuye uniformemente en la superficie del electrodo durante la carga y descarga, por lo que las dendritas de litio crecen uniformemente.

55

Sin embargo, el Documento de Patente 2 no resuelve un problema en el sentido de que las dendritas de litio crecen en la superficie de un electrodo negativo que se enfrenta a un electrodo positivo, por lo que se produce un cortocircuito microscópico. Como se describió anteriormente, el electrodo negativo de metal de litio aún no se ha aplicado a los campos relacionados debido al crecimiento de dendritas de litio a pesar de las ventajas de alta densidad de energía y alto voltaje

60

(Documentos de la técnica anterior)

(Documento de Patente 1) Publicación de Patente Coreana Registrada No. 0425585 (2004.03.22)
(Documento de patente 2) Publicación de solicitud de patente coreana No. 2019-0013630 (2019.02.11)

65

Tan Lei et al. "Oxygen-induced lithiophilicity of tin-based framework towards highly stable lithium metal anode", Chemical Engineering Journal, 394, 2020, 124848; se refiere a un marco litiofílico (CP/Sn/SnO₂) como huésped de almacenamiento de Li para un ánodo de metal de Li estable mediante la introducción de oxígeno como un tipo de SnO₂ en un compuesto de Sn y papel carbónico (CP).

5

Jiang Yunpeng et al., "In situ growth of CuO submicro-sheets on optimized Cu foam to induce uniform Li deposition and stripping for stable Li metal batteries", Electrochimica Acta, Elsevier, vol. 339, 2020, 135941; describe una vía hacia CuO como material litiofílico en un colector de corriente de cobre mediante tratamiento con NH₃.

10

Wu Shuilin et al., "Lithiophilicity conversion of carbon paper with uniform Cu₂+1O coating: Boosting stable Li-Cu₂+1O-CP composite anode through melt infusion", Chemical Engineering Journal, 388, 2020, 124238; divulga la fabricación de un ánodo compuesto Li-Cu₂₊₁ O-CP que se forma revistiendo papel carbónico con Cu a través de pulverización catódica de magnetones seguido de oxidación del Cu con un proceso de recocido en aire estático.

15

Wu Kai et al., "ZnCo₂O₄/ZnO induced lithium deposition in multi-scaled carbon/nickel frameworks for dendrite-free lithium metal anode", J. of Energy Chemistry, vol. 43, 2019, pp 16-23 utiliza nitrato de zinc y nitrato de cobalto para formar una capa de ZnCo₂O₄/ZnO en un material compuesto de litio.

20

WO 2018/210791 A1 se refiere a un método para producir un sustrato (2) que está revestido con un metal alcalino (1), en cuyo método se aplica una capa promotora (3) que está compuesta por un material que reacciona con el metal alcalino (1) mediante al menos reducción química parcial de la capa promotora (3) a una superficie del sustrato (2) y se actúa sobre una superficie de la capa promotora (3) mediante un metal alcalino (1) y luego el metal alcalino (1) se convierte en la fase sólida y se forma un revestimiento que contiene el metal alcalino.

25

Zhao, F. et al., "Trapping lithium deposition in lithiophilic reservoir built by vertically aligned ZnO nanosheets for dendrite-free Li metal anodes", Nano Energy, vol. 62, 2019, págs. 55-63; describe un ánodo para una batería secundaria de litio que comprende espuma de níquel y nanohojas de ZnO litiofílico formadas en la superficie de la espuma de níquel.

30

WO 2019/165412 A1 describe un ánodo para un dispositivo de almacenamiento de energía a base de litio tal como una batería de iones de litio que incluye un colector de corriente eléctricamente conductor que comprende una capa de óxido metálico y una capa de almacenamiento de litio porosa continua proporcionada sobre la capa de óxido metálico. La capa de almacenamiento de litio porosa continua incluye al menos 40 % atómico de silicio, germanio o una combinación de estos.

35

KR 2018 0 091 678 A proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de estado sólido que utiliza litio metálico como electrodo negativo. El electrodo negativo incluye un colector de corriente de electrodo negativo; y una capa de revestimiento que cubre el colector de corriente de electrodo negativo y es capaz de extraer litio metálico a través de una capa de aleación de litio que permite la rápida difusión del litio en el momento de la carga.

40

KR 100 425 585 B1 describe una batería secundaria de metal de litio que comprende un cátodo de metal de litio, una película delgada protectora de polímero reticulado formada en la superficie del electrodo negativo de metal de litio y una capa de electrolito de polímero gelificado formada en la película delgada protectora de polímero reticulado.

45

KR 2019 0 013 630 A se refiere a un electrodo para una batería secundaria de litio que incluye una capa protectora y una batería secundaria de litio que incluye la misma. La capa protectora incluye un material conductor térmico.

[Divulgación]

50

[Problema técnico]

La presente invención se ha realizado en vista de los problemas anteriores, y es un objeto de la presente invención proporcionar un electrodo negativo para baterías secundarias de litio configurado de tal manera que un material de revestimiento revestido sobre un colector de corriente de electrodo negativo se oxida con el fin de evitar la aparición de cortocircuitos como resultado de dendritas de litio que crecen en una porción específica de la superficie del electrodo negativo que entra en contacto con un electrodo positivo y un método de fabricación del mismo.

55

60

[Solución técnica]

Para lograr el objeto anterior, un electrodo negativo para baterías secundarias de litio de acuerdo con la presente invención incluye un colector de corriente de electrodo negativo y un material litiofílico (LPM) revestido sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo en un estado disperso, en donde el material litiofílico es un producto oxidado del material de revestimiento revestido sobre el colector de corriente de electrodo

65

negativo e incluye al menos uno de un metal o un óxido metálico, y se forma una capa de óxido sobre una superficie del colector de corriente de electrodo negativo mientras que el material litiofílico se forma sobre este, en donde el material de revestimiento es al menos uno de: una sal metálica que comprende HAuCl_4 , H_2PtCl_6 , AgNO_2 , AuCl , AuCl_3 , $\text{K}(\text{AuCl}_4)$, AuBr_3 , PtCl_2 , PtCl_4 , AgCl o AgCN ; un metal que comprende Au , Ag o Pt ; y en donde el material litiofílico es al menos uno de: un metal que comprende Au , Ag o Pt .

El chapado de litio (chapado de Li) puede ocurrir en el material litiofílico.

El material de revestimiento es al menos uno de: una sal metálica que incluye HAuCl_4 , H_2PtCl_6 , AgNO_3 , AuCl , AuCl_3 , $\text{K}(\text{AuCl}_4)$, AuBr_3 , PtCl_2 , PtCl_4 , AgCl o AgCN ; un metal que incluye Au , Ag o Pt .

El material litiofílico es al menos uno de: un metal que incluye Au , Ag o Pt .

Se forma una capa de óxido en la superficie del colector de corriente del electrodo negativo que no está revestida con el material litiofílico.

Además, la presente invención proporciona un método para fabricar el electrodo negativo. Específicamente, el método incluye 1) preparar un colector de corriente de electrodo negativo, 2) revestir al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo con un material de revestimiento en un estado disperso, y 3) oxidar el colector de corriente de electrodo negativo y el material de revestimiento del paso 2).

La litiofilicidad del material de revestimiento puede aumentar por la oxidación.

El paso de revestimiento se puede realizar mediante inmersión, revestimiento por rotación, revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización, revestimiento con cuchilla rascadora, fundición en solución, revestimiento por goteo, deposición física de vapor (PVD) o deposición química de vapor (CVD).

La oxidación se puede realizar a través de un proceso de tratamiento térmico a una temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

La oxidación se puede realizar durante 1 minuto a 360 minutos.

Además, la presente invención proporciona un conjunto de electrodo que incluye el electrodo negativo.

El conjunto de electrodos puede ser una monocelda en la que se apilan secuencialmente un electrodo positivo, un separador y un electrodo negativo, o una bicelda en la que se apilan secuencialmente un electrodo negativo, un separador, un electrodo positivo, un separador y un electrodo negativo.

El conjunto de electrodos puede incluir un electrodo negativo para baterías secundarias de litio configurado de manera que las superficies opuestas de un colector de corriente de electrodo negativo estén revestidas con materiales litiofílicos.

Alternativamente, el montaje de electrodo puede incluir un colector de corriente de electrodo negativo, una primera superficie del cual está revestida con un material litiofílico y una segunda superficie del cual está revestida sin material litiofílico, en donde la segunda superficie puede disponerse de manera que se enfrente a un electrodo positivo en el estado en el que un separador se interpone entre ellos.

Además, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que tiene el conjunto de electrodos alojado en una caja de batería junto con una solución electrolítica o un electrolito sólido. Además, la presente invención proporciona un módulo de batería o un paquete de baterías que incluye la batería secundaria de litio como una celda unitaria.

[Efectos ventajosos]

Como es evidente a partir de la descripción anterior, en un electrodo negativo para baterías secundarias de litio que incluye un colector de corriente oxidado de acuerdo con la presente invención y un método de fabricación del mismo, toda la superficie de un colector de corriente de electrodo negativo está revestida con un material litiofílico en un estado disperso, por lo que el chapado de litio puede ocurrir sobre toda la superficie del colector de corriente de electrodo negativo. En consecuencia, se reduce el potencial de nucleación y se puede formar una pluralidad de núcleos de litio.

Además, dado que el material litiofílico está ampliamente distribuido, se puede aumentar una tasa a la que se produce un chapado adicional en una pluralidad de núcleos de litio ampliamente dispersos, en comparación con una tasa a la que un núcleo de litio crece en una región específica de la superficie del colector de corriente del electrodo negativo en una dirección vertical. En consecuencia, es posible evitar la aparición local de chapado de litio en la superficie del colector de corriente del electrodo negativo, evitando así el crecimiento de dendritas de

litio.

Además, dado que la porción del colector de corriente del electrodo negativo que está revestida sin material litiofílico está oxidada, la superficie del colector de corriente del electrodo negativo que está revestida sin material litiofílico se reforma para que sea litiofílica. En consecuencia, es posible inhibir aún más la aparición local de chapado de litio.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una fotografía que muestra una superficie de un electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo 1.
 La FIG. 2 es una fotografía SEM del electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo 1.
 La FIG. 3 es una fotografía SEM de un electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo 2.
 La FIG. 4 es una fotografía SEM de un electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo 3.
 La FIG. 5 es una fotografía que muestra una superficie de un electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1.
 La FIG. 6 es una fotografía SEM del electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1.
 La FIG. 7 es una fotografía que muestra una superficie de un electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2.
 La FIG. 8 es una fotografía SEM del electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2.
 La FIG. 9 es una fotografía que muestra una superficie de un electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 3.
 La FIG. 10 es una fotografía que muestra una superficie de un electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 4.
 La FIG. 11 es una fotografía que muestra una superficie de un electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 5.

[Mejor modo]

Ahora, las realizaciones preferidas de la presente invención se describirán en detalle con referencia a los dibujos adjuntos, de modo que la presente invención pueda ser implementada fácilmente por un experto en la técnica a la que pertenece la presente invención. Sin embargo, al describir el principio de funcionamiento de las realizaciones preferidas de la presente invención en detalle, se omitirá una descripción detallada de las funciones y configuraciones conocidas incorporadas en la presente cuando la misma pueda oscurecer el objeto de la presente invención.

Además, se utilizarán los mismos números de referencia en todos los dibujos para referirse a piezas que realizan funciones u operaciones similares. En el caso de que se diga que una parte está conectada a otra parte en la especificación, no solo una parte puede estar conectada directamente a la otra parte, sino que también, una parte puede estar conectada indirectamente a la otra parte a través de una parte adicional. Además, que se incluya un determinado elemento no significa que se excluyan otros elementos, sino que significa que dichos elementos pueden incluirse aún más a menos que se indique lo contrario.

Además, se puede aplicar una descripción para incorporar elementos mediante limitación o adición a todas las invenciones, a menos que esté particularmente restringido, y no limita una invención específica.

Además, en la descripción de la invención y las reivindicaciones, se pretende que las formas singulares incluyan formas plurales a menos que se mencione lo contrario.

Además, en la descripción de la invención y las reivindicaciones, "o" incluye "y" a menos que se indique lo contrario. Por lo tanto, "incluir A o B" significa tres casos, a saber, el caso que incluye A, el caso que incluye B y el caso que incluye A y B.

Además, todos los rangos numéricos incluyen el valor más bajo, el valor más alto y todos los valores intermedios entre ellos, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Un electrodo negativo para baterías secundarias de litio que incluyen metal de litio de acuerdo con la presente invención incluye un colector de corriente de electrodo negativo y un material litiofílico (LPM) revestido sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo en un estado disperso, en donde el material litiofílico, que es un producto oxidado del material de revestimiento revestido sobre el colector de corriente de electrodo negativo, incluye al menos uno de un metal o un óxido metálico, y se forma una capa de óxido sobre una superficie del colector de corriente de electrodo negativo mientras que el material litiofílico se forma sobre este, en donde el material de revestimiento es al menos uno de: una sal metálica que comprende HAuCl_4 , H_2PtCl_6 , AgNO_3 , AuCl , AuCl_3 , $\text{K}(\text{AuCl}_4)$, AuBr_3 , PtCl_2 , PtCl_4 , AgCl o AgCN ; un metal que comprende Au , Ag o Pt ; y en donde el material litiofílico es al menos uno de: un metal que comprende Au , Ag o Pt .

El material de revestimiento en sí es un material que exhibe litiofilicidad o es un material que no exhibe litiofilicidad antes de la oxidación, pero está configurado de tal manera que un producto oxidado del material de revestimiento generado como resultado de la oxidación exhibe litiofilicidad.

- 5 En el caso en el que el propio material de revestimiento es un material que exhibe litiofilicidad, la litiofilicidad puede aumentarse aún más a través de la oxidación. Alternativamente, contrariamente a esto, la mejora en la litiofilicidad a través de la oxidación puede ser insignificante.

10 Además, el colector de corriente del electrodo negativo está en el estado en el que se forma una capa de óxido en la superficie del colector de corriente del electrodo negativo por oxidación. Como resultado de la formación de la capa de óxido, el colector de corriente del electrodo negativo se desnaturaliza para exhibir litiofilicidad. Específicamente, en el caso en que el colector de corriente del electrodo negativo esté hecho de un material de cobre, la litiofilicidad puede aumentarse aún más mediante una capa de óxido de cobre formada por oxidación.

- 15 El material de revestimiento es al menos uno de: una sal metálica que incluye HAuCl_4 , H_2PtCl_6 , AgNO_3 , AuCl , AuCl_3 , $\text{K}(\text{AuCl}_4)$, AuBr_3 , PtCl_2 , PtCl_4 , AgCl o AgCN ; o un metal que incluye Au , Ag , Pt .

Específicamente, la sal metálica puede ser nitrato y cloruro.

- 20 El material litiofílico, que es un producto oxidado del material de revestimiento revestido sobre el colector de corriente del electrodo negativo, es al menos uno de: un metal que incluye Au , Ag o Pt .

25 Un metal incluido en el material litiofílico se reduce después de convertirse en un óxido metálico por oxidación, ya que el metal tiene la naturaleza de no oxidarse fácilmente y puede estar en el mismo estado que el material de revestimiento antes de la oxidación. En el caso de que se incluya un metal en el material de revestimiento, por lo tanto, el efecto de mejora en la litiofilicidad debido a la oxidación puede ser bajo.

Sin embargo, dado que el metal corresponde al material litiofílico, el litio se deposita sobre el metal.

- 30 Mientras tanto, entre los metales anteriores, los metales que no se oxidan fácilmente a pesar de la oxidación son metales nobles, por lo que los costos de los materiales pueden aumentar. Particularmente, en el caso en que el tamaño de partícula del metal noble sea pequeño, los costos pueden aumentarse aún más, ya que se necesitan costos de procesamiento adicionales. Por esta razón, el metal noble puede adquirirse utilizando la sal metálica. Es posible reducir los costos de material utilizando la sal metálica como material de revestimiento.

35 Incluso en el caso en el que se incluye un óxido metálico en el material de revestimiento, la diferencia en la litiofilicidad debido a la oxidación es pequeña, ya que el óxido metálico está en un estado de óxido.

- 40 Sin embargo, en el caso de que se incluya una sal metálica en el material de revestimiento, la sal metálica se cambia a un metal que exhibe litiofilicidad como resultado de la oxidación, por lo que una diferencia en la litiofilicidad antes y después de la oxidación puede ser grande.

45 El colector de corriente del electrodo negativo puede incluir cobre, níquel, acero inoxidable, aluminio o una aleación de los mismos.

Específicamente, el colector de corriente del electrodo negativo puede ser una lámina hecha de cobre, níquel, acero inoxidable, aluminio, litio o una aleación de estos. Se puede fabricar un electrodo negativo formando una mezcla de electrodo negativo en el colector de corriente del electrodo negativo revistiendo y secando y enrollando la mezcla de electrodo negativo.

- 50 En general, en el caso en el que se utiliza metal de litio para el electrodo negativo, el electrodo negativo tiene ventajas de alta densidad de energía y alto rendimiento. El metal de litio, que es litio en estado metálico, significa litio puro, que no está aleado con un metal que no sea litio. Sin embargo, el metal de litio puede formar un núcleo de litio en la superficie del electrodo negativo, y el núcleo de litio puede crecer en dendritas de litio. Existe un alto peligro de que las dendritas de litio penetren en un separador, por lo que puede producirse un cortocircuito interno.

55 En consecuencia, la presente invención proporciona un electrodo negativo, cuya superficie está revestida con un material litiofílico a través de un método de oxidación de un colector de corriente de electrodo negativo que tiene una capa de revestimiento formada sobre el mismo, por lo que el revestimiento de litio se produce sobre toda la superficie del colector de corriente de electrodo negativo.

60 Específicamente, el material litiofílico es un material que tiene una alta reactividad con el litio, y el chapado de litio (chapado de Li) se produce en el material litiofílico. En la presente invención, la superficie del colector de corriente del electrodo negativo se reviste con un material de revestimiento que se convierte en el material litiofílico, y el material de revestimiento se oxida. El material litiofílico disminuye el potencial de nucleación en la superficie del colector de corriente del electrodo negativo de modo que se forme una pluralidad de núcleos de litio. Es decir, se

65

puede aumentar una tasa a la que se produce un chapado adicional en una pluralidad de núcleos de litio ampliamente dispersos, en comparación con una velocidad a la que un núcleo de litio crece en una región específica de la superficie del colector de corriente del electrodo negativo en una dirección vertical, por lo que es posible evitar el crecimiento de dendritas de litio en una porción específica de la superficie del colector de corriente del electrodo negativo en la dirección vertical.

Además, en la presente invención, el colector de corriente del electrodo negativo revestido con el material de revestimiento se oxida, por lo que se mejora la litiofilicidad del material litiofilico, que es un producto oxidado del material de revestimiento, y se oxida la parte del colector de corriente del electrodo negativo que no está revestida con el material litiofilico, por lo que se forma una capa de óxido metálico que exhibe litiofilicidad. El chapado de litio puede ocurrir sobre toda la superficie del colector de corriente del electrodo negativo por dicha oxidación.

El colector de corriente de electrodo negativo puede configurarse en cualquiera de diversas formas, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un cuerpo de tela no tejida, cada uno de los cuales tiene un patrón irregular a microescala formado en la superficie del mismo o cada uno de los cuales no tiene un patrón irregular a microescala formado en la superficie del mismo.

Aunque el espesor del colector de corriente del electrodo negativo no está particularmente restringido, el espesor del colector de corriente del electrodo negativo es preferentemente de 5 μm a 30 μm , más preferentemente de 10 μm a 20 μm . Si el espesor del colector de corriente del electrodo negativo es superior a 30 μm , la capacidad del electrodo por volumen puede reducirse. Si el espesor del colector de corriente del electrodo negativo es inferior a 5 μm , puede producirse un fenómeno de pegado en el momento de la fabricación del electrodo.

En la presente invención, se puede incluir opcionalmente una capa de material activo de electrodo. Es decir, el electrodo negativo de acuerdo con la presente invención puede incluir solo un colector de corriente de electrodo negativo revestido con un material litiofilico sin la inclusión de una capa de material activo de electrodo negativo o puede incluir un colector de corriente de electrodo negativo de tipo lámina y una capa de material activo de electrodo negativo.

El material activo del electrodo negativo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un material de carbono, una aleación de litio, un óxido compuesto de metal de litio, óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO) y una combinación de estos. Aquí, la aleación de litio incluye un elemento capaz de alearse con litio, y se puede hacer mención de Si, Sn, C, Pt, Ir, Ni, Cu, Ti, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge o Al como el elemento capaz de alearse con el litio.

El espesor de la capa de material activo del electrodo negativo puede ser de 5 μm a 40 μm , más específicamente de 10 μm a 20 μm .

En la presente invención, un método para formar la capa de material activo de electrodo negativo en el colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente restringido, y se puede usar un método conocido en la técnica. Por ejemplo, la capa de material activo del electrodo negativo puede formarse sobre el colector de corriente del electrodo negativo mediante deposición o revestimiento seco o húmedo.

El material litiofilico se encuentra en el colector de corriente del electrodo negativo en un estado de dispersión sobre el colector de corriente del electrodo negativo. Alternativamente, el material litiofilico puede aglutinarse para disponerse en forma de isla de modo que el colector de corriente del electrodo negativo esté parcialmente expuesto.

En un ejemplo concreto, el material litiofilico puede distribuirse dentro de un intervalo de 5 % a 100 %, específicamente un intervalo de 10 % a 90 %, más específicamente un intervalo de 30 % a 80 %, del área total del colector de corriente de electrodo negativo. Además, más específicamente, el material litiofilico puede distribuirse dentro de un intervalo del 50 % al 70 % del área total del colector de corriente del electrodo negativo.

En el caso en que el área del material litiofilico sea inferior al 5 % del área total del colector de corriente del electrodo negativo, el área de distribución del material litiofilico es pequeña, por lo que es difícil obtener el efecto proporcionado por el material litiofilico, lo cual es indeseable. En el caso en que el área del material litiofilico sea superior al 100 % del área total del colector de corriente del electrodo negativo, lo que significa la introducción de material litiofilico excedente, se reduce la densidad de energía, lo que no es deseable.

Sin embargo, la presente invención se caracteriza porque la totalidad del colector de corriente del electrodo negativo se oxida, por lo que la porción del colector de corriente del electrodo negativo que no está revestida con el material litiofilico también se reforma para que sea litiofilica. Cuando se compara con el caso en el que se proporciona la misma área de revestimiento de material litiofilico y el colector de corriente del electrodo negativo no está oxidado, por lo tanto, el chapado de litio puede ocurrir en una región más grande, por lo que es posible mejorar aún más el efecto de evitar que el chapado de litio ocurra localmente en la superficie del colector de corriente del electrodo negativo.

En un ejemplo concreto, en el caso en que se utilice un colector de corriente de cobre como colector de corriente de electrodo negativo, una capa de óxido metálico formada en la superficie del colector de corriente de electrodo negativo por oxidación puede ser óxido de cobre y, como resultado de la formación del óxido de cobre, la litiofilicidad es mayor que en el colector de corriente de cobre antes de la oxidación

5

La presente invención proporciona un método para fabricar el electrodo negativo para baterías secundarias de litio. Específicamente, el método de fabricación del electrodo negativo para baterías secundarias de litio incluye un paso de preparación de un colector de corriente de electrodo negativo, un paso de revestimiento de al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo con un material de revestimiento en un estado disperso, y un paso de oxidación del colector de corriente de electrodo negativo y el material de revestimiento.

10

Un método de revestimiento de material litiofílico no está particularmente restringido. Por ejemplo, se puede usar inmersión, revestimiento por rotación, revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización, revestimiento con cuchilla rascadora, fundición en solución, revestimiento por goteo, deposición física de vapor (PVD) o deposición química de vapor (CVD).

15

La oxidación se puede realizar a través de un proceso de tratamiento térmico a una temperatura de 50 °C a 500 °C. Específicamente, la oxidación se puede realizar a una temperatura de 80 °C a 400 °C. Más específicamente, la oxidación se puede realizar a una temperatura de 150 °C a 300 °C.

20

En el caso de que la temperatura de oxidación sea inferior a 50 °C, el tiempo de oxidación se alarga excesivamente, por lo que la procesabilidad se deteriora, lo que no es deseable. En el caso de que la temperatura de oxidación sea superior a 500 °C, es difícil ajustar el grado de oxidación, lo que tampoco es deseable.

25

El tiempo de oxidación puede variar de 1 minuto a 360 minutos, específicamente de 5 minutos a 180 minutos, más específicamente de 10 minutos a 60 minutos.

30

En el caso de que el tiempo de oxidación sea inferior a 1 minuto, es difícil ajustar el grado de oxidación, lo que no es deseable. En el caso de que el tiempo de oxidación sea superior a 360 minutos, la procesabilidad se deteriora debido a un tiempo de oxidación tan largo, lo que tampoco es deseable.

35

Sin embargo, dado que la temperatura de oxidación y el tiempo de oxidación son factores que están relacionados entre sí, la temperatura de oxidación y el tiempo de oxidación pueden ajustarse. Por ejemplo, el tiempo de oxidación puede establecerse para que sea corto en el caso en el que la temperatura de oxidación sea alta, y el tiempo de oxidación puede establecerse para que sea largo en el caso en el que la temperatura de oxidación sea baja.

40

Por ejemplo, cuando el tratamiento térmico se realiza a 100 °C, puede ser necesaria una duración de 1 hora o más para obtener el mismo efecto que en el caso en el que la oxidación se realiza a 300 °C durante 1 hora.

45

La presente invención proporciona un conjunto de electrodos que incluye el electrodo negativo para baterías secundarias de litio. En el conjunto de electrodos, un colector de corriente de electrodo negativo del electrodo negativo para baterías secundarias de litio incluye una primera superficie revestida con un material litiofílico y una segunda superficie revestida sin material litiofílico, en donde la segunda superficie está dispuesta de manera que se enfrenta a un electrodo positivo en el estado en el que un separador está interpuesto entre ellas.

50

El electrodo positivo se fabrica, por ejemplo, aplicando una mezcla de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo a un colector de corriente de electrodo positivo y secando la mezcla de electrodo positivo. La mezcla de electrodos positivos puede incluir además opcionalmente un aglutinante, un agente conductor y un relleno, según sea necesario.

55

El colector de corriente del electrodo positivo no está particularmente restringido, siempre que el colector de corriente del electrodo positivo exhiba una alta conductividad, mientras que el colector de corriente del electrodo positivo no induzca ningún cambio químico en una batería a la que se aplica el colector de corriente del electrodo positivo. Por ejemplo, el colector de corriente del electrodo positivo puede estar hecho de acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio o carbono sinterizado. Alternativamente, el colector de corriente del electrodo positivo puede estar hecho de aluminio o acero inoxidable, cuya superficie está tratada con carbono, níquel, titanio o plata. Además, el colector de corriente del electrodo positivo puede tener un patrón desigual a microescala formado en la superficie del mismo para aumentar la fuerza de adhesión del material activo del electrodo positivo. El colector de corriente de electrodo positivo puede configurarse de diversas formas, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un cuerpo de tela no tejida.

60

El material activo del electrodo positivo es un material que es capaz de inducir una reacción electroquímica. El material activo del electrodo positivo puede ser un óxido de metal de transición de litio que incluye dos o más metales de transición. Por ejemplo, el material activo del electrodo positivo puede ser, de modo no limitativo, un compuesto en capas, tal como un óxido de litio cobalto (LiCoO₂) o un óxido de litio níquel (LiNiO₂) sustituido con uno o más metales de transición; un óxido de litio manganeso sustituido con uno o más metales de transición; un

65

5 óxido a base de litio níquel representado por la fórmula química $\text{LiNi}_{1-y}\text{MyO}_2$ (donde $M = \text{Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zn}$ o Ga , al menos uno de los cuales es incluido, y $0,01 \leq y \leq 0,7$); un óxido compuesto de litio níquel cobalto manganeso representado por la fórmula química $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_{1-(b+c+d)}\text{M}_d\text{O}_{(2-e)}\text{A}_e$ (donde $-0,5 \leq z \leq 0,5$, $0,1 \leq b \leq 0,8$, $0,1 \leq c \leq 0,8$, $0 \leq d \leq 0,2$, $0 \leq e \leq 0,2$, $b+c+d < 1$, $M = \text{Al, Mg, Cr, Ti, Si, o Y}$, y $A = \text{F, P, o Cl}$), tal como $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ o $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$; o fosfato metálico de litio a base de olivino representado por la fórmula química $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{PO}_{4-z}\text{X}_z$ (donde $M =$ un metal de transición, preferentemente Fe, Mn, Co o Ni , $M' = \text{Al, Mg}$ o Ti , $X = \text{F, S}$ o N , $-0,5 \leq x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 0,5$ y $0 \leq z \leq 0,1$).

10 El agente conductor generalmente se agrega de modo que el agente conductor represente del 1 % en peso al 30 % en peso en función del peso total de la mezcla, incluido el material activo del electrodo positivo. El agente conductor no está particularmente restringido, siempre que el agente conductor exhiba una alta conductividad sin inducir ningún cambio químico en una batería a la que se aplica el agente conductor. Por ejemplo, se puede usar carbono; grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de humo, tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro de verano; fibra conductora, tal como fibra de carbono o fibra metálica; polvo metálico, tal como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio o polvo de níquel; filamentos conductores, tal como óxido de zinc o titanato de potasio; un óxido metálico conductor, tal como óxido de titanio; o un material conductor, tal como un derivado de polifenileno, como agente conductor.

20 El aglutinante es un componente que ayuda a la unión entre el material activo y el agente conductor y a la unión con el colector de corriente. El aglutinante generalmente se agrega en una cantidad de 1 % en peso a 30 % en peso con base en el peso total de la mezcla que incluye el material activo del electrodo positivo. Como ejemplos del aglutinante, se puede usar fluoruro de polivinilideno, alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, caucho de estireno butadieno, fluorocaucho y varios copolímeros de estos.

25 El relleno es un componente opcional utilizado para inhibir la expansión del electrodo. No hay un límite particular para el relleno, siempre que el relleno esté hecho de un material fibroso, mientras que el relleno no cause cambios químicos en una batería a la que se aplica el relleno. Como ejemplos de la carga, se pueden usar polímeros a base de olefina, tales como polietileno y polipropileno; y materiales fibrosos, tales como fibra de vidrio y fibra de carbono.

30 El conjunto de electrodos de acuerdo con la presente invención incluye un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

35 Se puede usar una película aislante delgada que exhibe alta permeabilidad iónica y resistencia mecánica como separador. Por ejemplo, el separador puede ser un sustrato poroso hecho de cualquiera seleccionado del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, polibutileno, polipenteno, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliéster, poliacetil, poliamida, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, polietersulfona, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno y naftalato de polietileno o una mezcla de dos o más de los mismos.

40 En lo sucesivo, la presente invención se describirá con referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se proporcionan solo para una comprensión más fácil de la presente invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la presente invención.

45 **Fabricación del electrodo negativo**

<Ejemplo 1>

50 Se prepararon un colector de corriente de cobre y una solución de revestimiento que incluía un material de revestimiento, la solución de revestimiento se dejó caer sobre el colector de corriente de cobre y el revestimiento por rotación se realizó a 3,000 rpm durante 1 minuto para formar una capa de revestimiento.

55 Se utilizó como solución de revestimiento una solución en la que se disolvió HAuCl_4 en etanol para tener una concentración de 10 mg/ml.

El colector de corriente del electrodo negativo revestido con la solución de revestimiento se trató térmicamente a 300 °C durante 60 minutos para fabricar un electrodo negativo en el que se oxidaron el colector de corriente de cobre y el material de revestimiento.

60 No solo la porción del colector de corriente del electrodo negativo revestida con el material de revestimiento, sino también la parte del colector de corriente del electrodo negativo revestida sin material de revestimiento se reformó para ser litiofílica a través de dicho método.

65 Una fotografía de la superficie del electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo 1 se muestra en la FIG. 1, y una fotografía SEM del electrodo negativo se muestra en la FIG. 2.

<Ejemplo 2>

5 Se fabricó un electrodo negativo usando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que el HAuCl_4 en la solución de revestimiento se cambió a H_2PtCl_6 en el Ejemplo 1. Una fotografía de la superficie del electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo 2 se muestra en la FIG. 3.

<Ejemplo 3>

10 Se fabricó un electrodo negativo usando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que el HAuCl_4 en la solución de revestimiento se cambió a AgNO_3 en el Ejemplo 1. Una fotografía de la superficie del electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo 3 se muestra en la FIG. 4.

<Ejemplo Comparativo 1>

15 Se preparó un colector de corriente de cobre, cuya superficie se revistió sin material litiofílico y que no se trató térmicamente, para ser utilizado como electrodo negativo. Una fotografía de la superficie del electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1 se muestra en la FIG. 5, y una fotografía SEM del electrodo negativo se muestra en la FIG. 6.

20 **<Ejemplo Comparativo 2>**

25 Se fabricó un electrodo negativo usando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que no se realizó ningún tratamiento térmico en el Ejemplo 1. Una fotografía de la superficie del electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2 se muestra en la FIG. 7, y una fotografía SEM del electrodo negativo se muestra en la FIG. 8.

<Ejemplo Comparativo 3>

30 Un colector de corriente de cobre revestido sin LPM se trató térmicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos para fabricar un electrodo negativo. Una fotografía de la superficie del electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 3 se muestra en la FIG. 9.

<Ejemplo Comparativo 4>

35 Un colector de corriente de cobre revestido sin LPM se trató térmicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 360 minutos para fabricar un electrodo negativo. Una fotografía de la superficie del electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 4 se muestra en la FIG. 10.

40 **<Ejemplo Comparativo 5>**

Se fabricó un electrodo negativo usando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de tratamiento térmico se alargó de 60 minutos a 360 minutos en el Ejemplo 1. Una fotografía de la superficie del electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 5 se muestra en la FIG. 11.

45 Con referencia a las FIGS. 1 a 11, cuando se comparan las FIGS. 5 y 6, que muestran el electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1, en el que no se trató el colector de corriente de cobre, y las FIGS. 7 y 8, que muestran el electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2, en el que el colector de corriente de cobre se revistió con el LPM, entre sí, se puede ver que la superficie del electrodo negativo de la FIG. 7 se revistió con el LPM en forma circular, y también se puede ver en la vista ampliada que la superficie del electrodo negativo estaba revestida con oro (Au).

50 El Ejemplo 1 corresponde al Ejemplo Comparativo 2 que se trató térmicamente adicionalmente. Cuando se comparan las FIGS. 1 y 2, que muestran la superficie del electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo 1, y las FIGS. 7 y 8, que muestran el electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2, entre sí, se puede ver que el material LPM formado en la superficie del colector de corriente del electrodo negativo por revestimiento, es decir, oro, y el colector de corriente se oxidaron, por lo que se produjo una diferencia de color en la apariencia.

55 Con referencia a la FIG. 3, que es una fotografía SEM del electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo 2, se puede ver que la superficie del colector de corriente del electrodo negativo se revistió con Pt en un estado disperso. Sin embargo, el Pt puede dispersarse de manera no uniforme dependiendo del estado de la superficie del colector de corriente del electrodo negativo.

60 Sin embargo, se forma una capa de óxido en la superficie del colector de corriente del electrodo negativo por oxidación, por lo que la superficie del colector de corriente del electrodo negativo en la que el Pt se dispersa de manera no uniforme se reforma para que sea litiofílica y, por lo tanto, es posible agrandar la porción del colector

de corriente del electrodo negativo en la que se produce el chapado de litio.

Con referencia a la FIG. 4, que es una fotografía SEM del electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo 3, se puede ver que la totalidad de la superficie del colector de corriente del electrodo negativo se revistió con Ag aunque la Ag se congregó parcialmente debido al estado de la superficie del colector de corriente del electrodo negativo, por lo que la Ag se oxidó junto con el colector de corriente del electrodo negativo y, por lo tanto, se reformó.

Con referencia a la FIG. 9, que muestra el electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 3, la periferia exterior del colector de corriente del electrodo negativo se laminó más que en el electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo 1, y la superficie del colector de corriente del electrodo negativo se oxidó mediante tratamiento térmico.

Con referencia a la FIG. 10, que muestra el electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 4, y la FIG. 11, que muestra el electrodo negativo fabricado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 5, el tiempo de oxidación fue demasiado largo, por lo que la forma de cada electrodo negativo se deformó y la superficie de cada electrodo negativo se rasgó o peló parcialmente.

Como se describió anteriormente, cada uno de los electrodos negativos fabricados de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 4 y el Ejemplo Comparativo 5 estaba en un estado en el que no se usaba como colector de corriente y, por lo tanto, no se realizaron los siguientes experimentos de ocurrencia de cortocircuitos.

Experimentos de ocurrencia de cortocircuitos

Las celdas Coin se fabricaron usando los electrodos negativos fabricados de acuerdo con el Ejemplo 1 al Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 1 al Ejemplo Comparativo 3.

Con el fin de fabricar una suspensión para la formación de electrodos positivos, NCM811, como material activo de electrodo positivo, carbono, como agente conductor, y fluoruro de polivinilideno, como aglutinante, se mezclaron entre sí en una proporción en peso de 95:2:3.

La suspensión para la formación de electrodos positivos se aplicó a un colector de corriente de aluminio para tener un espesor de 20 µm usando una cuchilla rascadora y luego se secó al vacío a 120 °C durante 4 horas.

El colector de corriente de aluminio que tiene la suspensión secada al vacío para la formación del electrodo positivo se laminó usando una prensa de rodillos para fabricar 3 mAh/cm² de un electrodo positivo.

Para fabricar un electrolito líquido, se agregaron 1 M de LiPF₆, como sal de litio, 0,5 % en volumen de carbonato de vinileno y 1 % en volumen de carbonato de fluoroetileno a una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de etilmetilo mezclados entre sí para tener una proporción de volumen (% en volumen) de 3:7.

Se fabricó una celda de moneda utilizando el electrolito líquido, el electrodo positivo y el electrodo negativo. El número de cargas y descargas a las que se produjo el cortocircuito se midió mientras la celda de la bobina se cargaba y descargaba en las siguientes condiciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Condición de carga: corriente constante (CC)/voltaje constante (CV), 4,25 V, 0,5 C, corte de corriente 0,1C
Condición de descarga: condición de corriente constante (CC) 3V, 0,5C

El número de cargas y descargas en las que se produce un cortocircuito significa un punto en el tiempo en el que el voltaje no aumenta, sino que se mantiene uniforme o disminuye a pesar de que el voltaje no alcanza el voltaje de corte mientras se realiza la evaluación de la vida útil en las condiciones de carga y descarga.

[Tabla 1]

	Ciclo (Número de cargas y descargas)
Ejemplo 1	28
Ejemplo 2	21
Ejemplo 3	25
Ejemplo Comparativo 1	3
Ejemplo Comparativo 2	15
Ejemplo Comparativo 3	8

Con referencia a la Tabla 1 anterior, se puede ver que, en el caso en que el colector de corriente del electrodo negativo esté revestido con el LPM y oxidado, no se produce fácilmente un cortocircuito.

5 Además, se puede observar que, en el caso en el que no se realiza revestimiento de LPM mientras no se realiza oxidación, se produce un cortocircuito más fácilmente que en el caso en el que se realiza revestimiento de LPM mientras no se realiza oxidación y que, en el caso en el que el colector de corriente del electrodo negativo se oxida mientras no se realiza revestimiento de LPM en el colector de corriente del electrodo negativo (Ejemplo Comparativo 3), se produce un cortocircuito más temprano que en el caso en el que se realiza revestimiento de LPM mientras no se realiza oxidación (Ejemplo Comparativo 2). En consecuencia, se puede ver que, en el caso
10 de que el colector de corriente del electrodo negativo esté revestido con el LPM, en lugar de oxidarse, es posible aumentar la vida útil de una batería secundaria de litio y mejorar la seguridad de la misma.

En el Ejemplo Comparativo 4 y el Ejemplo Comparativo 5, el tiempo de oxidación fue demasiado largo, por lo que fue difícil mantener la forma de cada colector de corriente, o la capa superficial se separó, por lo que el uso como
15 colector de corriente fue imposible.

Por lo tanto, en el caso de que la oxidación se realice a una temperatura alta de 300 °C, es preferible que la oxidación se realice durante un tiempo inferior a 360 minutos.

20 **[Aplicabilidad industrial]**

Como es evidente a partir de la descripción anterior, en un electrodo negativo para baterías secundarias de litio que incluye un colector de corriente oxidado de acuerdo con la presente invención y un método de fabricación del mismo, toda la superficie de un colector de corriente de electrodo negativo está revestida con un material litiofílico
25 en un estado disperso, por lo que el chapado de litio puede ocurrir sobre toda la superficie del colector de corriente de electrodo negativo. En consecuencia, se reduce el potencial de nucleación y se puede formar una pluralidad de núcleos de litio.

Además, dado que el material litiofílico está ampliamente distribuido, se puede aumentar una tasa a la que se produce un chapado adicional en una pluralidad de núcleos de litio ampliamente dispersos, en comparación con una tasa a la que un núcleo de litio crece en una región específica de la superficie del colector de corriente del electrodo negativo en una dirección vertical. En consecuencia, es posible evitar la aparición local de chapado de litio en la superficie del colector de corriente del electrodo negativo, evitando así el crecimiento de dendritas de litio.
30

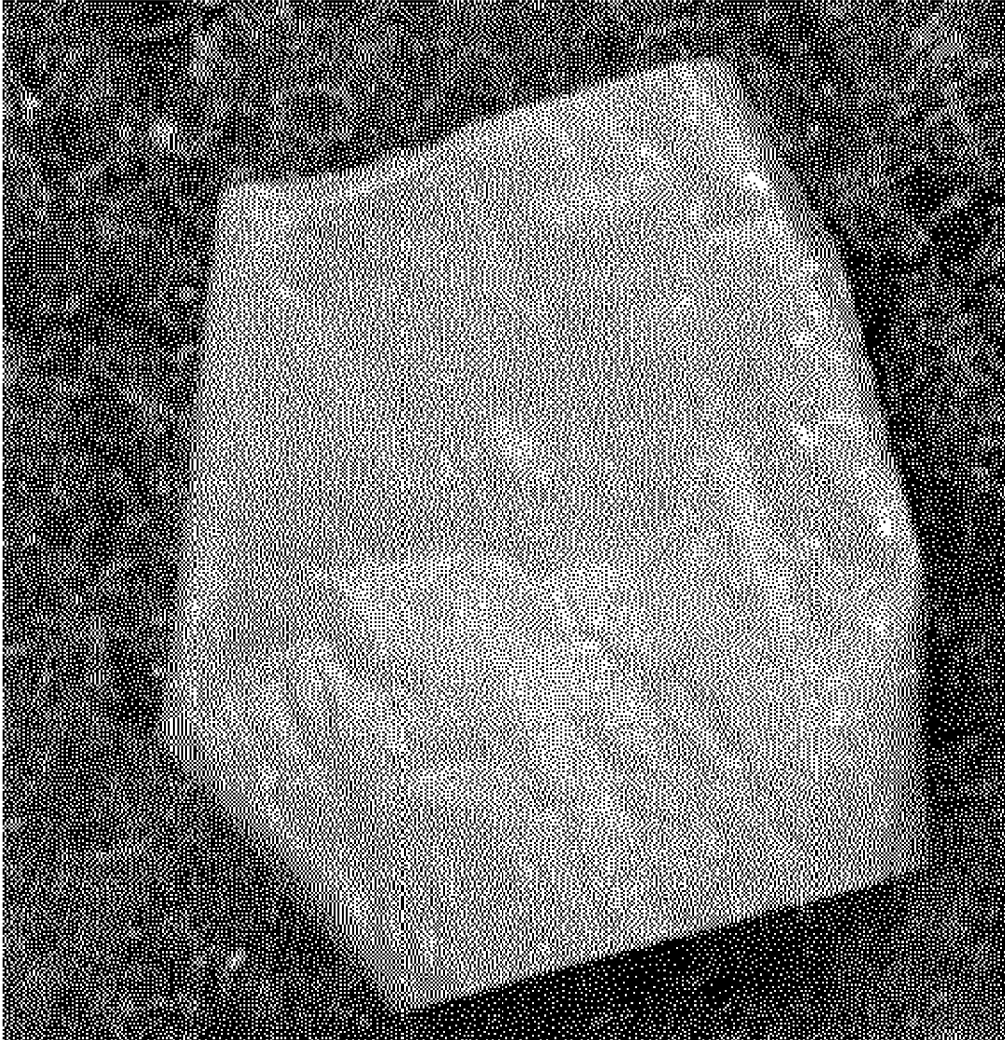
Además, dado que la porción del colector de corriente del electrodo negativo que está revestida sin material litiofílico está oxidada, la superficie del colector de corriente del electrodo negativo que está revestida sin material litiofílico se reforma para que sea litiofílica. En consecuencia, es posible inhibir aún más la aparición local de chapado de litio.
35

REIVINDICACIONES

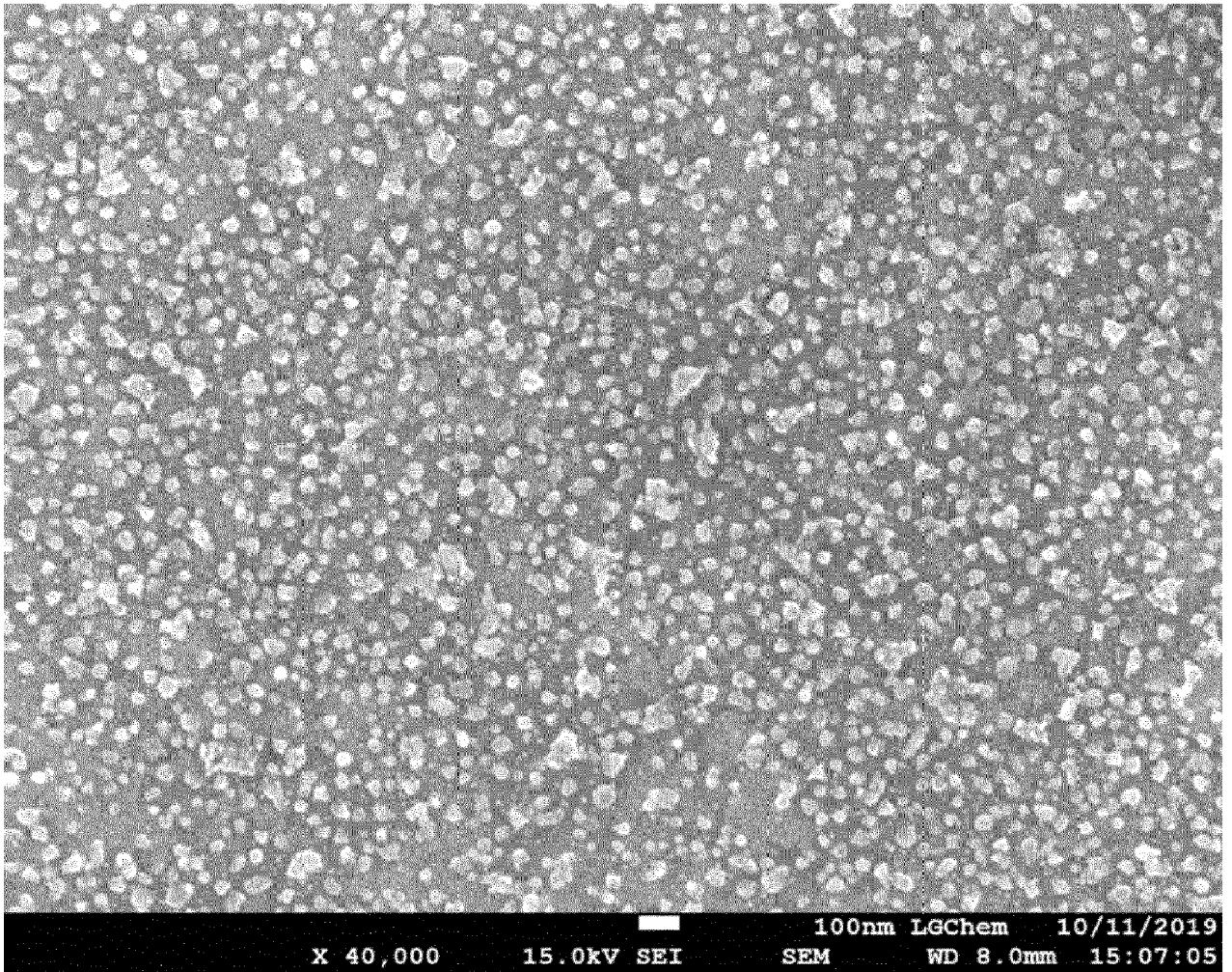
1. Un electrodo negativo para baterías secundarias de litio, el electrodo negativo comprende:
 un colector de corriente de electrodo negativo; y
 5 un material litiofílico (LPM) revestido sobre al menos una superficie del colector de corriente del electrodo negativo en un estado disperso,
 en donde el material litiofílico es un producto oxidado del material de revestimiento que reviste el colector de corriente del electrodo negativo y comprende al menos uno de un metal o un óxido metálico, y
 se forma una capa de óxido sobre una superficie del colector de corriente de electrodo negativo mientras se forma
 10 el material litiofílico sobre la misma,
 en donde el material de revestimiento es al menos uno de: una sal metálica que comprende HAuCl_4 , H_2PtCl_6 , AgNO_2 , AuCl , AuCl_3 , $\text{K}(\text{AuCl}_4)$, AuBr_3 , PtCl_2 , PtCl_4 , AgCl , o AgCN ; un metal que comprende Au, Ag, o Pt; y
 en donde el material litiofílico es al menos uno de: un metal que comprende Au, Ag o Pt.
- 15 2. El electrodo negativo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el chapado de litio (chapado de Li) se produce en una superficie del material litiofílico.
3. El electrodo negativo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa de óxido se forma sobre una superficie del colector de corriente del electrodo negativo que no está revestida con el material litiofílico.
- 20 4. Un método para fabricar el electrodo negativo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el método comprende:
 1) preparar un colector de corriente de electrodo negativo;
 2) revestir al menos una superficie del colector de corriente del electrodo negativo con un material de revestimiento
 25 en un estado disperso; y
 3) oxidar el colector de corriente del electrodo negativo y el material de revestimiento del paso 2).
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la litiofilicidad del material de revestimiento aumenta por la oxidación.
- 30 6. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el paso de revestimiento se realiza mediante inmersión, revestimiento por rotación, revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización, revestimiento con cuchilla rascadora, fundición en solución, revestimiento por goteo, deposición física de vapor (PVD) o deposición química de vapor (CVD).
- 35 7. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la oxidación se realiza a través de un proceso de tratamiento térmico a una temperatura de 50 °C a 500 °C.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la oxidación se realiza durante 1 minuto a 360 minutos.
- 40 9. Un conjunto de electrodos que comprende el electrodo negativo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 45 10. El conjunto de electrodos de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el conjunto de electrodos es:
 una monocelda en la que un electrodo positivo, un separador y un electrodo negativo se apilan secuencialmente;
 o
 una bicelda en la que se apilan secuencialmente un electrodo negativo, un separador, un electrodo positivo, un separador y un electrodo negativo.

DIBUJOS

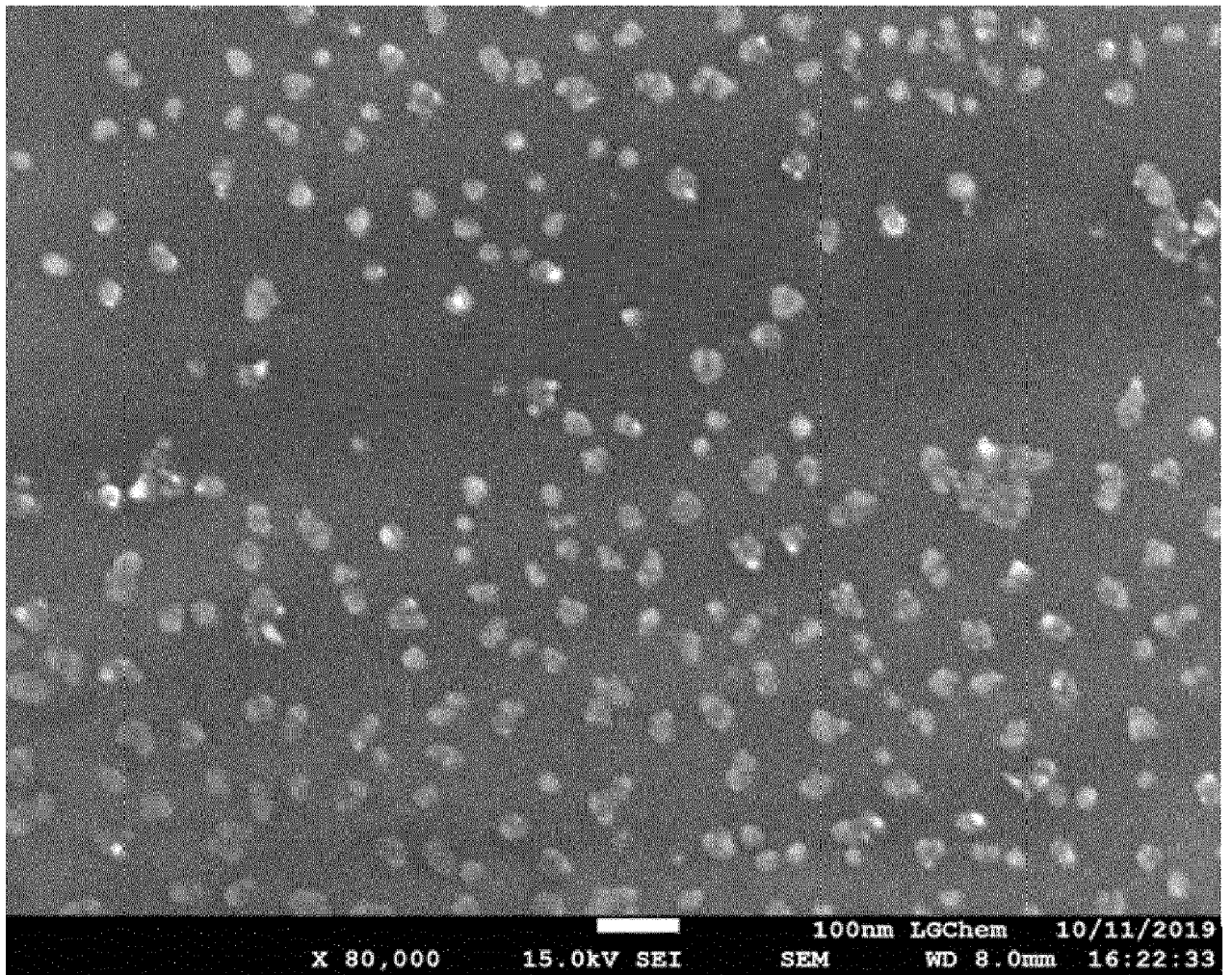
【FIG. 1】



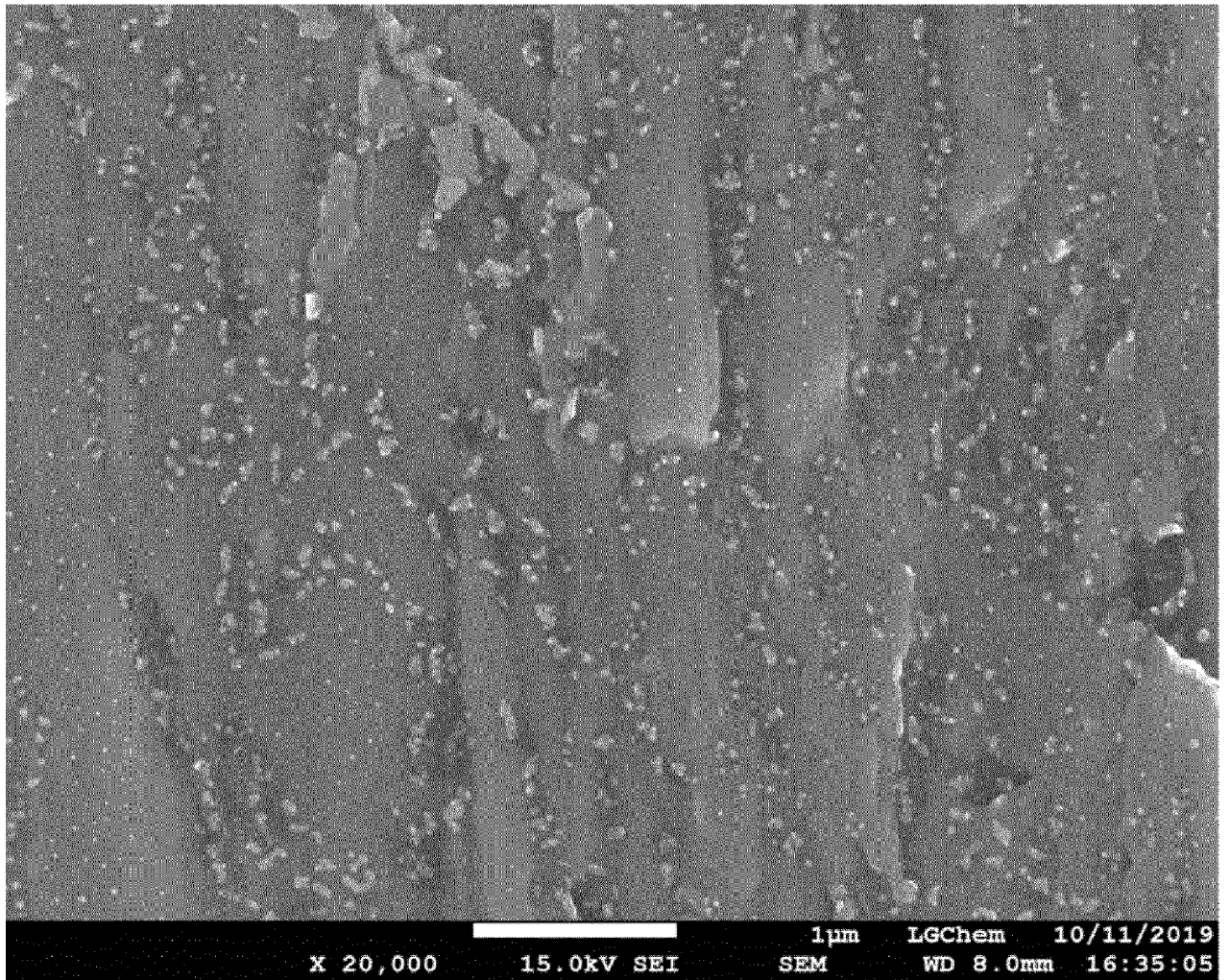
【FIG. 2】



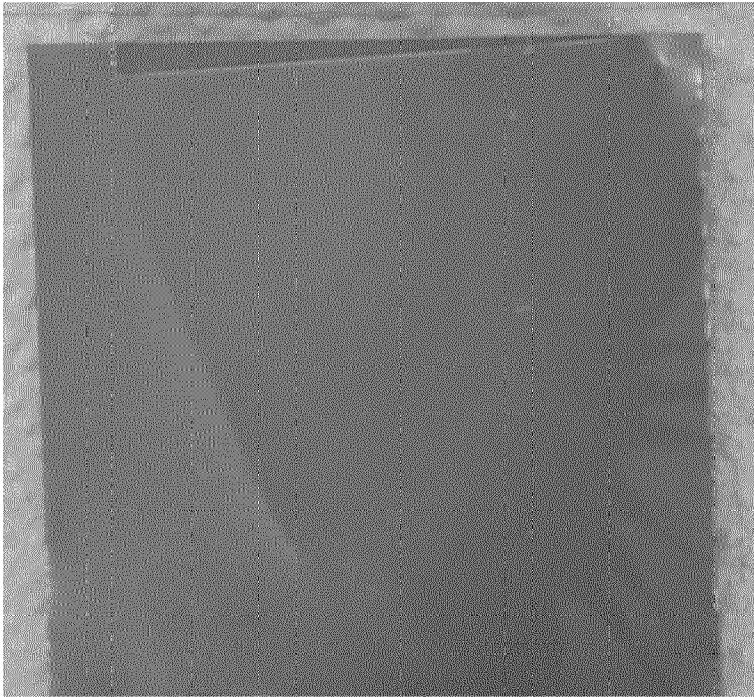
【FIG. 3】



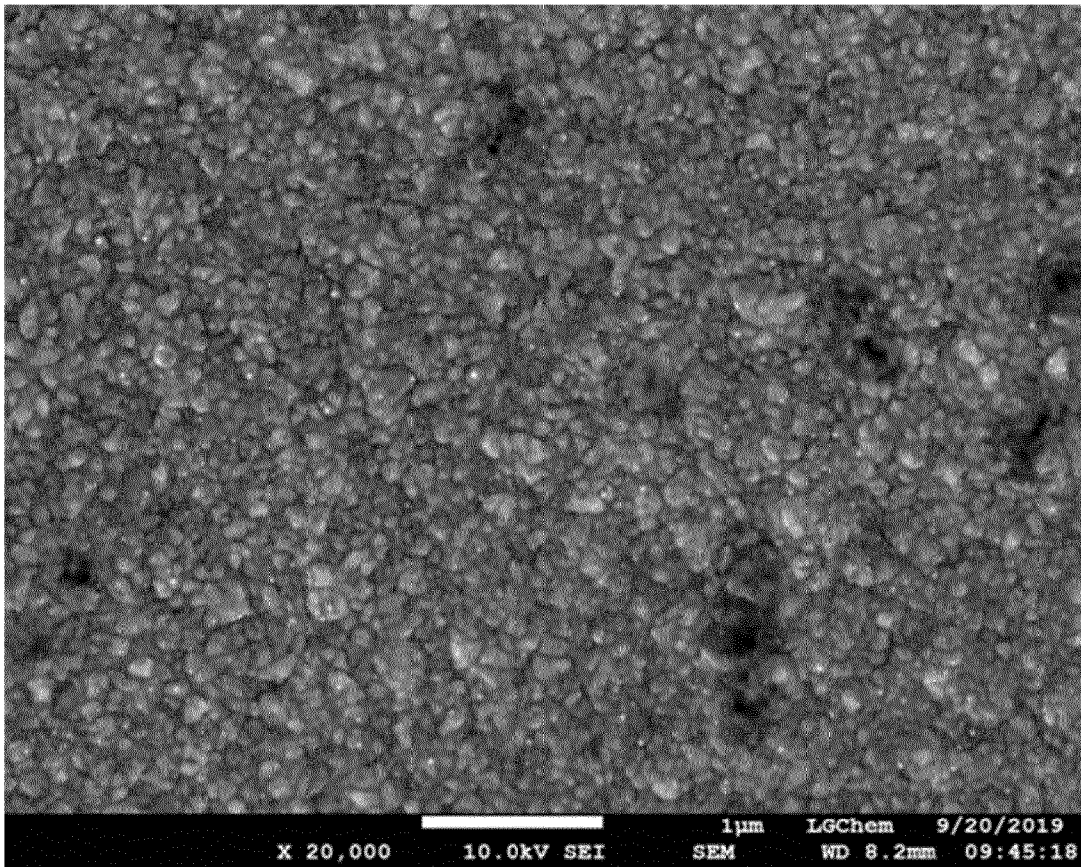
【FIG. 4】



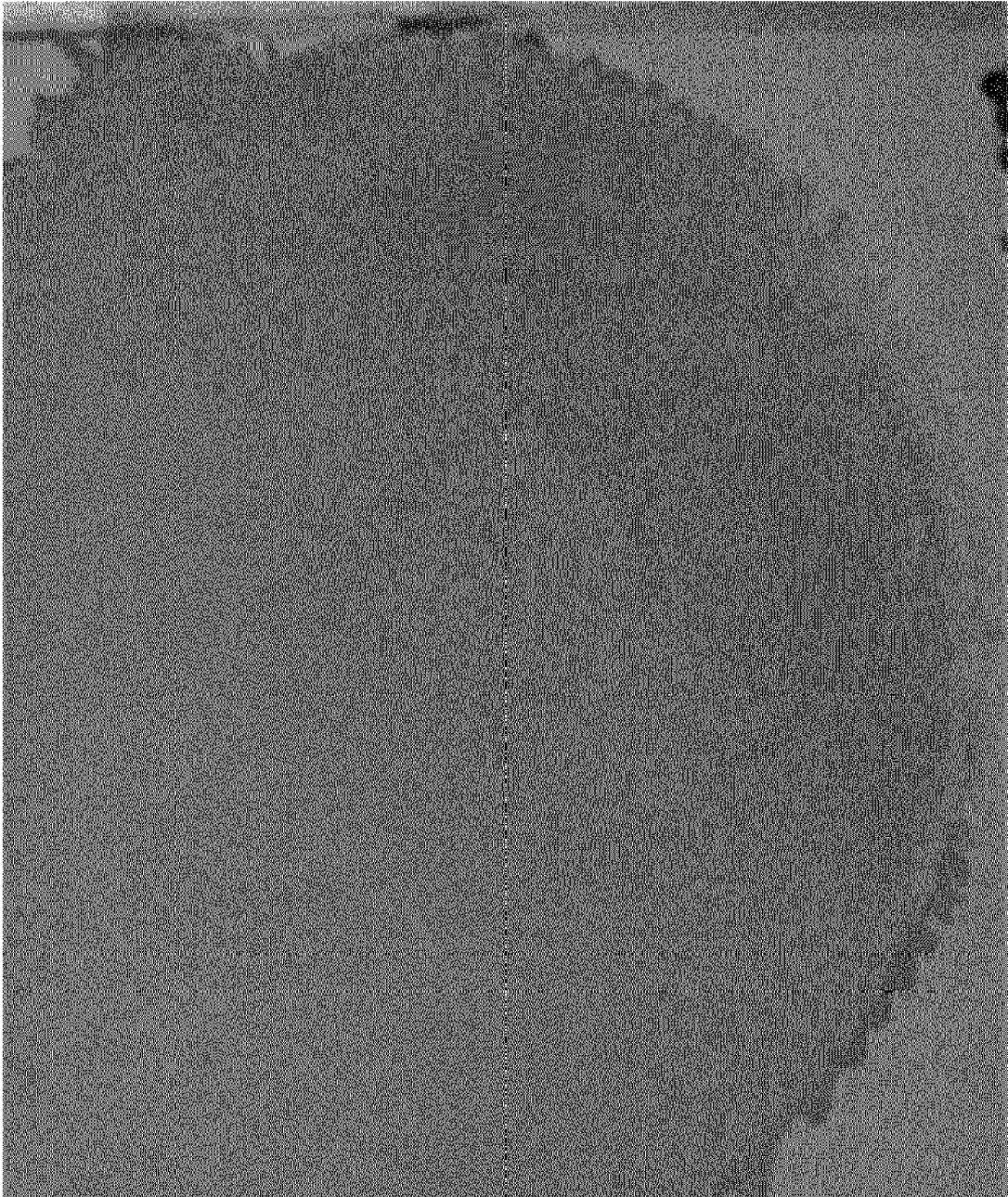
【FIG. 5】



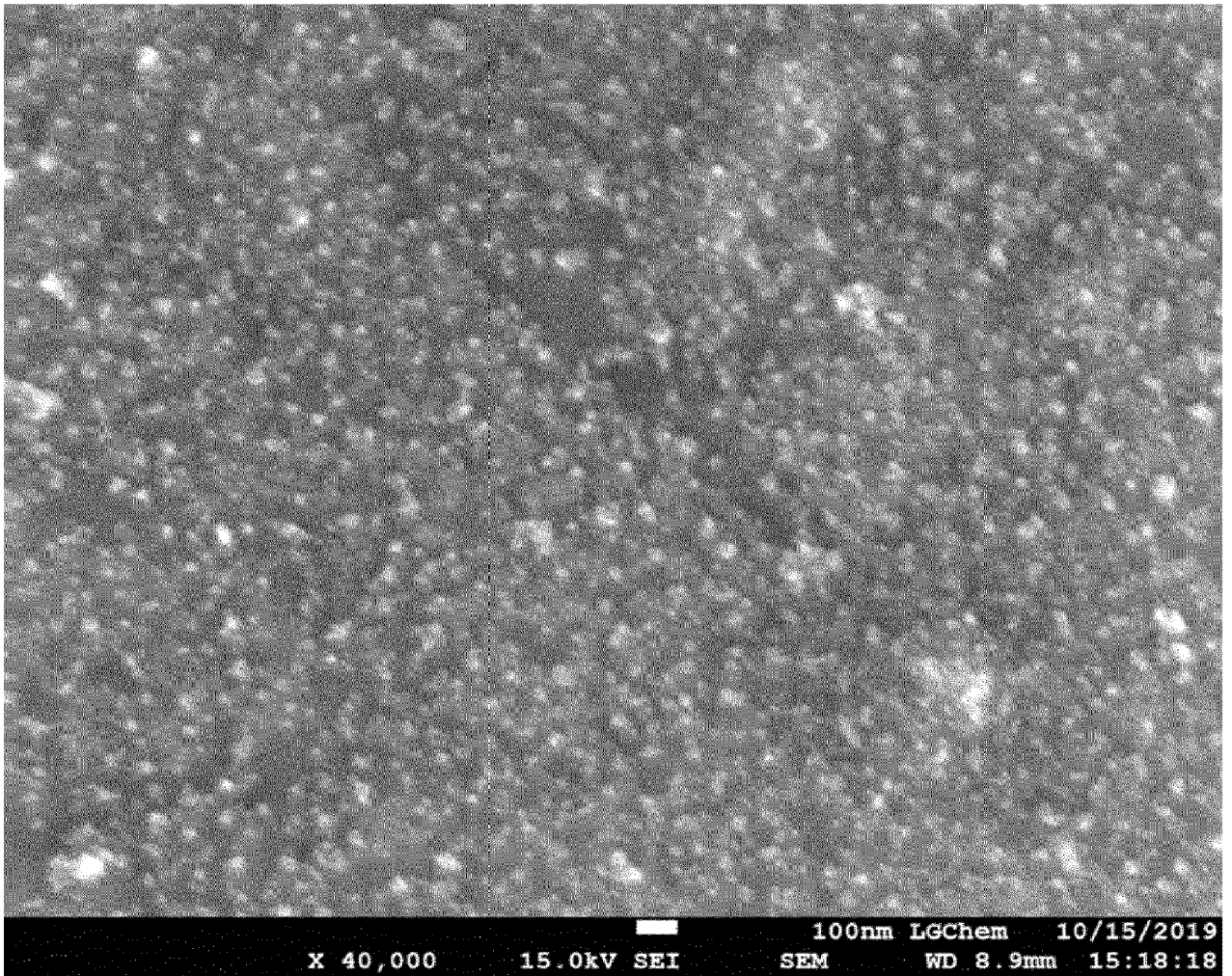
【FIG. 6】



【FIG. 7】



【FIG. 8】



【FIG. 9】



【FIG. 10】



【FIG. 11】

