

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 926 634**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/134** (2010.01)

**H01M 4/62** (2006.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

**C23C 14/06** (2006.01)

**C23C 14/08** (2006.01)

**H01M 4/38** (2006.01)

**H01M 4/04** (2006.01)

**H01M 4/1395** (2010.01)

**H01M 4/36** (2006.01)

**H01M 10/42** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2018 PCT/KR2018/009354**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2019 WO19103282**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2018 E 18881240 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2022 EP 3567660**

54 Título: **Electrodo de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

**24.11.2017 KR 20170158497**

**13.08.2018 KR 20180094525**

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

**27.10.2022**

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)**

**Tower 1, 108, Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu  
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**WOO, KYUNG HWA;  
SHON, JEONG WOO;  
YOON, JONG KEON y  
HAH, HOEJIN**

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

**ES 2 926 634 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 de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo

### 5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un electrodo de litio y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo, y más específicamente, a un electrodo de litio que puede mejorar el rendimiento de ciclo de una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

10

### **Antecedentes de la técnica**

Con el rápido desarrollo de las industrias eléctrica, electrónica, de comunicación e informática, está creciendo la demanda de baterías de alta capacidad. Por tanto, como ánodo que tiene alta densidad de energía, está recibiendo la atención una batería secundaria de metal de litio que usa un metal de litio o una aleación de litio como ánodo.

15

Una batería secundaria de metal de litio es una batería secundaria que usa un metal de litio o una aleación de litio como ánodo. El metal de litio tiene una baja densidad de  $0,54 \text{ g/cm}^3$  y un potencial de reducción estándar muy bajo de  $-3,045 \text{ V}$  (SHE: basado en un electrodo de hidrógeno convencional) y, por tanto, está recibiendo la mayor parte de la atención como material de electrodo.

20

Cuando se usa un metal de litio como ánodo, el metal de litio reacciona con las impurezas, las sales de litio de un electrolito, el agua, un disolvente orgánico, etc., para formar una interfase de electrolito sólido (SEI). Puesto que se produce y extingue repetidamente a medida que se produce repetidamente la carga/descarga del metal de litio, la SEI formada se agrieta o se rompe, y se vuelve inestable.

25

Además, puesto que el metal de litio tiene una reactividad muy fuerte, reacciona continuamente con el electrolito para deteriorar el rendimiento de ciclo de las baterías.

30

Lin, D., Liu, Y. y Cui, Y. "Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries", *Nature Nanotech* 12, 194-206 (2017) resumen el entendimiento de los ánodos de Li, destacan el reciente progreso en el diseño de materiales y en las técnicas de caracterización avanzadas, y finalmente analizan las oportunidades y las posibles direcciones para el futuro desarrollo de ánodos de Li en aplicaciones. Un enfoque incluye la formación de una SEI artificial de capa de óxido de aluminio sobre una capa de metal de litio. Se divulga la técnica anterior relevante adicional en Liping Wang *et al*, "Long lifespan lithium metal anodes enabled by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sputter coating", *Energy Storage Materials*, volumen 10, enero de 2018, páginas 16-23, que enseñan un ánodo de litio que comprende una lámina de metal de litio y una capa protectora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 20 nm o 40 nm de grosor formada sobre el ánodo de metal de litio.

35

### **Divulgación**

40

#### **Problema técnico**

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un electrodo de litio que pueda producir una SEI estable y prevenir una reacción directa entre un electrolito no acuoso y una capa de metal de litio, mejorando de ese modo el rendimiento de ciclo de una batería secundaria de litio, y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

45

#### **Solución técnica**

Un electrodo de litio según un aspecto de la presente invención incluye: una capa de metal de litio; una capa de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) formada sobre la capa de metal de litio; y una capa de carbono formada sobre la capa de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

50

En este caso, el grosor de la capa de óxido de aluminio es de 20 a 100 nm, y puede ser de 30 a 90 nm.

55

Además, el grosor de la capa de carbono es de 10 a 50 nm.

Mientras tanto, el electrodo de litio de la presente invención puede incluir además una película de interfase de electrolito sólido (SEI) formada sobre la capa de carbono.

60

El grosor de la capa de metal de litio puede ser de 10 a  $300 \mu\text{m}$ .

La capa de óxido de aluminio o la capa de carbono puede formarse mediante deposición física de vapor (PVD).

65

En este caso, la deposición física de vapor (PVD) puede ser evaporación térmica, evaporación por haces de electrones o bombardeo catódico.

Una batería secundaria de litio según otro aspecto de la presente invención incluye un conjunto de electrodo que incluye el electrodo de litio anteriormente explicado como ánodo, un cátodo y un separador interpuesto entre el ánodo y el cátodo, y un electrolito no acuoso para impregnar el conjunto de electrodo.

## 5 Efecto de la invención

La presente invención se caracteriza por incluir una capa de protección en la que una capa de óxido de aluminio y una capa de carbono se depositan secuencialmente sobre una capa de metal de litio, y una capa de óxido de aluminio de este tipo puede prevenir una reacción directa entre un electrolito no acuoso y una capa de metal de litio.

10 Particularmente, puesto que la capa de óxido de aluminio no tiene conductividad eléctrica, la deposición de litio se produce entre la capa de metal de litio y la capa de óxido de aluminio y, por tanto, el metal de litio no se deposita sobre la capa de protección.

15 Además, la capa de carbono produce una película de SEI estable.

## Descripción de los dibujos

20 El dibujo adjunto al presente documento ilustra ejemplos preferibles de la presente invención, pero la presente invención no debe limitarse a la descripción de los dibujos.

La figura 1 es un gráfico que muestra la retención de capacidad a lo largo de la progresión de ciclos de baterías fabricadas según los ejemplos y ejemplos comparativos.

## 25 Mejor modo

A continuación en el presente documento, la presente invención se explicará en detalle con referencia al dibujo. Los términos o las palabras usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones no deben interpretarse como limitativos a los significados habituales o del diccionario, y deben interpretarse como que tienen los significados y conceptos correspondientes a la idea técnica de la presente invención, basándose en el principio de que los inventores pueden definir de manera apropiada el concepto del término para explicar su propia invención del mejor modo.

30 Por tanto, las construcciones descritas en los ejemplos de la memoria descriptiva y los dibujos no son más que los ejemplos más preferibles de la presente invención, y pueden existir diversos equivalentes y modificaciones que pueden reemplazar a los mismos en el momento de presentación de la presente invención.

40 El electrodo de litio según un aspecto de la presente invención incluye: una capa de metal de litio; una capa de óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) formada sobre la capa de metal de litio; y una capa de carbono formada sobre la capa de óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ).

Puesto que el metal de litio tiene una reactividad muy fuerte, puede reaccionar con un electrolito no acuoso en una batería para deteriorar el rendimiento de ciclo de la batería, pero la capa de óxido de aluminio previene una reacción directa entre el electrolito no acuoso y una capa de metal de litio, previniendo de ese modo el deterioro del rendimiento de ciclo de la batería.

45 Mientras tanto, durante una reacción de carga, se produce una reacción de descomposición de electrolito sobre la superficie de un ánodo porque el potencial de reducción del electrolito es relativamente mayor que el potencial del litio. Una reacción de descomposición de electrolito de este tipo forma una interfase de electrolito sólido (SEI) sobre la superficie de un electrodo e inhibe la transferencia de electrones requerida en la reacción entre el ánodo y el electrolito, previniendo de ese modo la descomposición adicional del electrolito. Sin embargo, en el caso de una batería que usa un metal de litio como ánodo, una vez formada, la SEI repite la producción y extinción a medida que progresa la carga/descarga del metal de litio y, por tanto, la capa de SEI producida se agrieta o se rompe, y se vuelve inestable. Además, puesto que el metal de litio tiene una reactividad muy fuerte, reacciona continuamente con el electrolito y deteriora el rendimiento de ciclo de una batería. Sin embargo, si se aplica una capa de carbono como capa de protección como en la presente invención, una vez producida, la capa de SEI mantiene su forma, previniendo de ese modo la reacción continua con el electrolito y mejorando el rendimiento de la batería.

60 Particularmente, puesto que la capa de óxido de aluminio no tiene conductividad eléctrica, los electrones generados en la capa de metal de litio no se mueven hacia la capa de óxido de aluminio. Por tanto, entre la capa de metal de litio y la capa de óxido de aluminio, se congregan los iones de litio y los electrones y se deposita el metal de litio. Es decir, el metal de litio no se deposita sobre la capa de óxido de aluminio ni sobre la capa de carbono. Cuando un metal de litio se deposita sobre la capa de óxido de aluminio, puede generarse un cortocircuito interno de una batería, y puede formarse litio muerto, y puesto que una capa de protección de electrodo no puede prevenir una reacción con el electrolito, el electrolito y el metal de litio se consumen para deteriorar el rendimiento de la batería, pero la presente invención puede superar tales problemas porque el metal de litio no se deposita sobre la capa de óxido de aluminio.

65

En este caso, el grosor de la capa de óxido de aluminio es de 20 a 100 nm, y puede ser de 30 a 90 nm, o de 40 a 80 nm. Si el grosor de la capa de óxido de aluminio es menor de 20 nm, es difícil formar una capa de protección uniforme y puede depositarse el metal de litio sobre la capa de protección, lo que no es preferible. Además, si el grosor es mayor de 100 nm, la resistencia eléctrica puede aumentar excesivamente, lo que no es preferible.

El grosor de la capa de carbono es de 10 a 50 nm, y puede ser de 20 a 40 nm. Si el grosor de la capa de carbono es menor de 10 nm, es difícil formar una capa de protección uniforme, y si es mayor de 50 nm, aunque un aumento en la resistencia puede no ser significativo, puede aumentar el coste del procedimiento de deposición, lo que no es preferible.

Mientras tanto, una película de SEI formada sobre una capa de metal de litio sobre la cual no se forma una capa de protección es blanda y, por tanto, puede agrietarse o romperse fácilmente mediante la deposición o separación de la capa de metal de litio y puede ser inestable, pero en la presente invención, puesto que se forma una capa de protección que incluye una capa de óxido de aluminio y una capa de carbono sobre una capa de metal de litio, el metal de litio no se deposita sobre la capa de protección y, por tanto, la película de SEI formada sobre la capa de protección puede permanecer estable.

Además, la capa de metal de litio de la presente invención es un metal de tipo placa, el ancho puede controlarse según la forma de un electrodo para facilitar la fabricación del electrodo, y el grosor de la capa de metal de litio puede ser de 10 a 300  $\mu\text{m}$ , de 20 a 200  $\mu\text{m}$ , o de 20 a 100  $\mu\text{m}$ .

El método de formación de la capa de óxido de aluminio o la capa de carbono no está específicamente limitado pero, por ejemplo, puede formarse mediante deposición física de vapor (PVD). En este caso, la deposición física de vapor (PVD) puede incluir evaporación térmica, evaporación por haces de electrones o bombardeo catódico, y preferiblemente, puede usarse deposición por bombardeo catódico. La deposición por bombardeo catódico tiene las ventajas de que el coste es bajo, y es posible formar una película de protección delgada uniforme sobre una capa de metal de litio.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un conjunto de electrodo que incluye el electrodo de litio anteriormente explicado según la presente invención como ánodo, un cátodo y un separador interpuesto entre el ánodo y el cátodo, y un electrolito no acuoso para impregnar el conjunto de electrodo.

El cátodo puede consistir en un colector de corriente de cátodo y una capa de material activo de cátodo recubierta sobre uno o ambos lados del colector de corriente de cátodo. Los ejemplos no limitativos del colector de corriente de cátodo incluyen láminas preparadas a partir de aluminio, níquel, o una combinación de los mismos, y los materiales activos de cátodo incluidos en el capa de material activo de cátodo pueden ser uno seleccionado del grupo que consiste en  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiNiMnCoO}_2$  y  $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$  (donde  $\text{M}_1$  y  $\text{M}_2$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg y Mo, x, y y z son cada uno independientemente una fracción atómica de los elementos que constituyen el óxido, donde  $0 \leq x < 0,5$ ,  $0 \leq y < 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$  y  $x+y+z \leq 1$ ), o una mezcla de dos o más clases de los mismos.

La capa de material activo de cátodo puede incluir además aditivos conductores para mejorar la conductividad eléctrica. En este caso, los aditivos conductores no están específicamente limitados siempre que sean materiales electroconductores que no provoquen ningún cambio químico en una batería secundaria de litio. En general, puede usarse negro de carbono, grafito, fibra de carbono, nanotubos de carbono, un polvo de metal, un óxido de metal conductor, un material conductor orgánico, etc., y los productos disponibles comercialmente en la actualidad pueden incluir la serie de negro de acetileno (productos de Chevron Chemical Company, Gulf Oil Company, etc.), la serie Ketjen Black EC (productos de Armac Company), Vulcan XC-72 (un producto de Cabot Company) y Super P (un producto de MMM Company), etc. Por ejemplo, puede usarse negro de acetileno, negro de carbono, grafito, etc.

Como aglutinante que mantiene el material activo de cátodo sobre el colector de corriente de cátodo y conecta entre los materiales activos, pueden usarse diversas clases de aglutinantes tales como poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), caucho de estireno-butadieno (SBR), carboximetilcelulosa (CMC), etc.

El separador puede consistir en un sustrato de polímero poroso, y como sustrato de polímero poroso, puede usarse uno cualquiera de los usados habitualmente en baterías secundarias de litio, y por ejemplo, puede usarse una membrana porosa a base de poliolefina o un material textil no tejido, pero no se limita a los mismos.

Los ejemplos de la membrana porosa a base de poliolefina pueden incluir membranas formadas de polímeros a base de poliolefina tales como un polietileno tal como polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de baja densidad, polietileno de ultra-alto peso molecular, polipropileno, polibutileno, polipenteno, etc., solos o en combinaciones.

Como material textil no tejido, además de un material textil no tejido a base de poliolefina, por ejemplo, pueden usarse

materiales textiles no tejidos formados de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéter éter cetona, poliéter sulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno) y poli(naftalato de etileno), etc., solos o en combinaciones. El material textil no tejido puede ser un material textil no tejido hilado o un material textil no tejido soplado en fusión que consiste en fibras largas.

5 El grosor del sustrato de polímero poroso no está específicamente limitado, pero puede ser de 1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , o de 5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ .

10 El tamaño de los poros existentes en el sustrato de polímero poroso y la porosidad no están específicamente limitados, pero pueden ser de 0,001  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$  y del 10% al 95%, respectivamente.

15 La sal de electrolito incluida en el electrolito no acuoso que puede usarse en la presente invención es una sal de litio. Como sal de litio, pueden usarse las habitualmente usadas en un electrolito para una batería secundaria de litio sin limitaciones. Por ejemplo, el anión de la sal de litio puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ ,  $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  y  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ .

20 Como disolvente orgánico incluido en el electrolito no acuoso, pueden usarse los habitualmente usados en un electrolito para una batería secundaria de litio sin limitaciones, y por ejemplo, pueden usarse éter, éster, amida, carbonato lineal, carbonato cíclico, etc., solos o en combinaciones de dos o más clases.

25 Entre ellos, de manera representativa, pueden usarse carbonatos cíclicos, carbonatos lineales, o una mezcla de los mismos.

30 Específicamente, los ejemplos de los carbonatos cíclicos pueden incluir carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno, carbonato de vinileno, productos halogenados de los mismos, y una mezcla de los mismos. Los productos halogenados de los mismos pueden incluir, por ejemplo, carbonato de fluoroetileno (FEC), etc., pero no se limitan a los mismos.

35 Los ejemplos específicos del carbonato lineal pueden incluir carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de metilo y propilo, carbonato de etilo y propilo, y mezclas de los mismos, pero no se limitan a los mismos.

40 Particularmente, entre los disolventes orgánicos a base de carbonato, los carbonatos cíclicos de carbonato de etileno y carbonato de propileno son disolventes orgánicos con alta viscosidad y alta dielectricidad y, por tanto, pueden disociar mejor las sales de litio en un electrolito, y si tal carbonato cíclico se mezcla con un carbonato lineal de baja viscosidad y baja dielectricidad tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo en una razón apropiada, puede formarse un electrolito con mayor conductividad eléctrica.

45 Entre los disolventes orgánicos, como éter, puede usarse uno seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metil etil éter, metil propil éter, etil propil éter, o mezclas de los mismos, pero no se limita a los mismos.

50 Entre los disolventes orgánicos, como éster, puede usarse uno seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo,  $\gamma$ -butirolactona,  $\gamma$ -valerolactona,  $\gamma$ -caprolactona,  $\sigma$ -valerolactona,  $\varepsilon$ -caprolactona, o mezclas de los mismos, pero no se limita a los mismos.

55 La introducción del electrolito no acuoso puede llevarse a cabo en una etapa apropiada durante el procedimiento de preparación de una batería secundaria de litio, según el procedimiento de preparación y las propiedades requeridas del producto final. Es decir, puede aplicarse antes del ensamblaje de una batería secundaria de litio, en la etapa de ensamblaje final de una batería secundaria de litio, etc.

60 Para la batería secundaria de litio según la presente invención, pueden aplicarse los procedimientos de laminación, apilamiento y plegado de un separador y un electrodo. Además, la cubierta de electrodo puede tener una forma cilíndrica, cuadrada, de bolsa o de moneda, etc.

A continuación en el presente documento, la presente invención se explicará en detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos pueden modificarse de diversas formas, y no debe interpretarse que el alcance de la presente invención se limita a los ejemplos descritos a continuación. Los ejemplos de la presente invención se proporcionan para que un experto habitual en la técnica entienda mejor la presente invención.

1. Ejemplo 1

(1) Preparación de un cátodo

Se preparó una suspensión de material activo de cátodo que consistía en el 95% en peso de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  como material activo de cátodo, el 2,5% en peso de Super P como material conductor y el 2,5% en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante, y luego se recubrió la suspensión de material activo de cátodo sobre un colector de corriente de aluminio y se secó para preparar un cátodo.

(2) Preparación de un ánodo

Sobre una capa de metal de litio con un grosor de  $40\ \mu\text{m}$ , se depositaron secuencialmente una capa de óxido de aluminio y una capa de carbono mediante deposición por bombardeo catódico para preparar un ánodo. En este caso, para el bombardeo catódico, se usó un equipo fabricado por SNTek Co. Ltd., y como materias primas de óxido de aluminio y de grafito, se usaron productos de RND Korea.

Las condiciones del bombardeo catódico son tal como se muestran en la tabla 1, y la deposición se repitió dos veces, la deposición de la capa de óxido de aluminio se llevó a cabo durante un total de 20 minutos y la deposición de la capa de carbono se llevó a cabo durante un total de 40 minutos. Se midió que el grosor total de la capa de óxido de aluminio y la capa de carbono preparadas era de  $34,0\ \text{nm}$ , y se midió que la rugosidad de superficie era de  $0,69\ \text{nm}$ .

[Tabla 1]

Material depositado	Tipo de potencia	Materia prima	Potencia (W)	Tiempo de deposición (min)	Gas (Ar, $\text{cm}^3/\text{min}$ )	Presión (mTorr)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	RF	$\text{Al}_2\text{O}_3$	350	10	40	10
Carbono	RF	Grafito	200	20	40	10

(3) Preparación de una batería secundaria de litio

Se insertó un conjunto de electrodo formado mediante la interposición de un separador (sobre ambos lados de un sustrato de polímero poroso de polietileno, se formó una capa de recubrimiento porosa formada de una mezcla de alúmina y un aglutinante de PVDF) entre el cátodo y el ánodo anteriormente preparados en una cubierta de batería de tipo bolsa, y luego se inyectó un electrolito no acuoso ( $\text{LiPF}_6$  1 M, VC al 1% en peso, FEC:EMC=3:7 (razón en volumen)) en la cubierta de batería, que luego se selló completamente para preparar una batería secundaria de litio.

2. Ejemplo comparativo 1

Se fabricó una batería secundaria de litio mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que, como ánodo, se usó uno preparado mediante la deposición de una capa de carbono sobre una capa de metal de litio que tenía un grosor de  $40\ \mu\text{m}$  durante 1 hora a través de deposición por bombardeo catódico. Como referencia, se midió que el grosor de la capa de carbono era de  $25,2\ \text{nm}$  y se midió que la rugosidad de superficie era de  $0,37\ \text{nm}$ .

3. Ejemplo comparativo 2

Se fabricó una batería secundaria de litio mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que, como ánodo, se usó uno preparado mediante la deposición de una capa de óxido de aluminio sobre una capa de metal de litio que tenía un grosor de  $40\ \mu\text{m}$  durante 1 hora a través de deposición por bombardeo catódico. Como referencia, se midió que el grosor de la capa de óxido de aluminio era de  $64,5\ \text{nm}$  y se midió que la rugosidad de superficie era de  $0,29\ \text{nm}$ .

4. Ejemplo comparativo 3

Se fabricó una batería secundaria de litio mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que, como ánodo, se usó una capa de metal de litio que tenía un grosor de  $40\ \mu\text{m}$ .

5. Medición de la retención de capacidad de baterías secundarias de litio

Para las baterías secundarias de litio preparadas en el ejemplo y los ejemplos comparativos, mientras se repetía la carga a una densidad de corriente de  $0,3\ \text{C}$  y la descarga a una densidad de corriente de  $0,5\ \text{C}$ , se midió la retención de capacidad de las baterías según el número de ciclos de las baterías, y se muestra en la figura 1.

Haciendo referencia a la figura 1, puede observarse que en el caso del ejemplo y los ejemplos comparativos, la retención de capacidad disminuyó de manera similar hasta los 40 ciclos, pero después de eso, hasta los 100 ciclos, en los ejemplos comparativos, la retención de capacidad disminuyó hasta menos del 80%, y particularmente, en el ejemplo comparativo 3 en el que no se formó ninguna capa de protección sobre la capa de metal de litio, se midió que

la retención de capacidad era de aproximadamente el 40%.

6. Medición de la retención de capacidad según el grosor de la capa de óxido de aluminio y la capa de carbono

5 Con el fin de confirmar la influencia de cada grosor de la capa de óxido de aluminio y la capa de carbono en la capacidad de una batería secundaria de litio, se fabricaron baterías secundarias de litio mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que se usaron ánodos preparados con cambios en los grosores de la capa de óxido de aluminio y la capa de carbono.

10 Para las baterías secundarias de litio fabricadas, mientras se repetía la carga a una densidad de corriente de 0,3 C y la descarga a una densidad de corriente de 0,5 C, se midió la retención de capacidad de las baterías según el número de ciclos, y se midió el número de ciclos cuando la retención de capacidad era del 80%, y se muestra en la siguiente tabla 2.

15 [Tabla 2]

		Grosor de la capa de carbono					
		0 nm	5 nm	10 nm	30 nm	50 nm	70 nm
Grosor de la capa de óxido de aluminio	0 nm	64 ciclos	-	70 ciclos	75 ciclos	73 ciclos	-
	20 nm	-	83 ciclos	100 ciclos	115 ciclos	105 ciclos	85 ciclos
	60 nm	81 ciclos	85 ciclos	110 ciclos	120 ciclos	115 ciclos	88 ciclos
	100 nm	-	81 ciclos	94 ciclos	90 ciclos	90 ciclos	80 ciclos
	140 nm	-	-	72 ciclos	70 ciclos	65 ciclos	-

20 Haciendo referencia a la tabla 2, cuando el grosor de la capa de óxido de aluminio satisface de 20 a 100 nm y simultáneamente el grosor de la capa de carbono satisface de 10 a 50 nm, se midió que el número de ciclos cuando la retención de capacidad era del 80% era de 90 o más, confirmando de ese modo que se muestra una excelente retención de capacidad cuando se satisfacen los intervalos de grosores anteriores.

**REIVINDICACIONES**

1. Electrodo de litio, que comprende:
- 5 una capa de metal de litio;
- una capa de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) formada sobre la capa de metal de litio; y
- 10 una capa de carbono formada sobre la capa de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- en el que el grosor de la capa de óxido de aluminio es de 20 a 100 nm y el grosor de la capa de carbono es de 10 a 50 nm.
- 15 2. Electrodo de litio según la reivindicación 1, en el que el grosor de la capa de óxido de aluminio es de 30 a 90 nm.
3. Electrodo de litio según la reivindicación 1, que comprende además una película de interfase de electrolito sólido (SEI) formada sobre la capa de carbono.
- 20 4. Electrodo de litio según la reivindicación 1, en el que el grosor de la capa de metal de litio es de 10 a 300  $\mu\text{m}$ .
5. Electrodo de litio según la reivindicación 1, en el que la capa de óxido de aluminio o la capa de carbono se forma mediante deposición física de vapor (PVD).
- 25 6. Electrodo de litio según la reivindicación 8, en el que la deposición física de vapor (PVD) es evaporación térmica, evaporación por haces de electrones o bombardeo catódico.
7. Batería secundaria de litio, que comprende:
- 30 un conjunto de electrodo que comprende el electrodo de litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como ánodo, un cátodo y un separador interpuesto entre el ánodo y el cátodo; y
- un electrolito no acuoso para impregnar el conjunto de electrodo.

【FIG. 1】

