

(51) Classificação Internacional:
H01M 10/525 (2007.10) **H01M 10/565**
(2007.10)
H01M 10/585 (2007.10) **H01M 2/16**
(2007.10)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2003.06.16	(73) Titular(es): ELECTRICITÉ DE FRANCE 22-30 AVENUE DE WAGRAM, 75008 PARIS FRANÇA FR
(30) Prioridade(s): 2002.06.17 FR 0207433	
(43) Data de publicação do pedido: 2005.03.16	
(45) Data e BPI da concessão: 2010.08.04 211/2010	(72) Inventor(es): LUCAS SANNIER FR SYLVIE GRUGEON FR STÉPHANE LASCAUD FR JEAN-MARIE TARASCON FR
	(74) Mandatário: LUÍS MANUEL DE ALMADA DA SILVA CARVALHO RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA PT

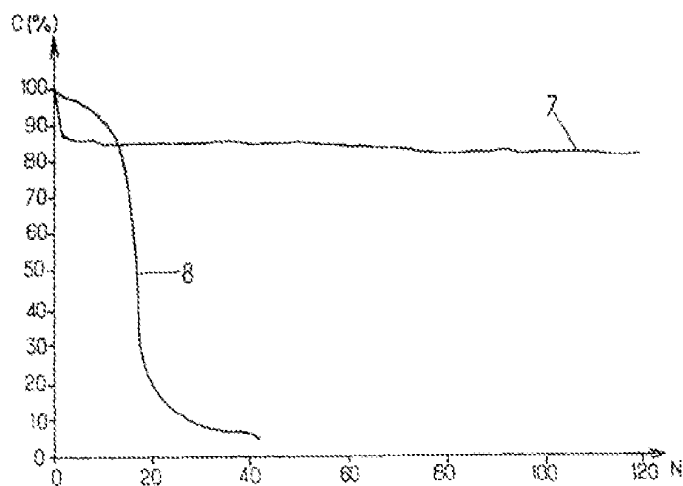
(54) Epígrafe: **BATERIA DE LÍTIO**

(57) Resumo:

A INVENÇÃO REFERE-SE A UMA BATERIA (10; 12; 14) ELECTROQUÍMICA DE CÉLULAS DE LÍTIO COMPREENDENDO, PELO MENOS, UM ELÉCTRODO (5, 6) POSITIVO, PELO MENOS, UM ELECTRÓLITO LÍQUIDO INCLUINDO, PELO MENOS, UM SAL DE LÍTIO E, PELO MENOS, UM ELÉCTRODO (1, 2) NEGATIVO. A REFERIDA BATERIA (10; 12; 14) É CARACTERIZADA POR COMPREENDER, PELO MENOS, UMA CAMADA (3, 13) DE UM SEPARADOR GELIFICADO (SG) COMPREENDENDO, PELO MENOS, UM POLÍMERO (PG) APTO A SER GELIFICADO PELO ELECTRÓLITO LÍQUIDO, QUE É, PELO MENOS EM PARTE, GELIFICADO PELO ELECTRÓLITO LÍQUIDO, EM CONTACTO COM O ELÉCTRODO (1, 2) NEGATIVO, E POR COMPREENDER, PELO MENOS, UMA CAMADA (4) DE UM SEPARADOR PLASTIFICADO (SP) INCLUINDO, PELO MENOS, UM POLÍMERO (PP) APTO A SER PLASTIFICADO PELO ELECTRÓLITO LÍQUIDO, PELO MENOS EM PARTE, EM CONTACTO COM A CAMADA DE SEPARADOR (SG). A INVENÇÃO PODE APLICAR-SE, PARTICULARMENTE, A VEÍCULOS HÍBRIDOS E/OU ELÉCTRICOS OU EQUIPAMENTOS PORTÁTEIS.

RESUMO**"BATERIA DE LÍTIO"**

A invenção refere-se a uma bateria (10; 12; 14) electroquímica de células de lítio compreendendo, pelo menos, um eléctrodo (5, 6) positivo, pelo menos, um electrólito líquido incluindo, pelo menos, um sal de lítio e, pelo menos, um eléctrodo (1, 2) negativo. A referida bateria (10; 12; 14) é caracterizada por compreender, pelo menos, uma camada (3, 13) de um separador gelificado (SG) compreendendo, pelo menos, um polímero (PG) apto a ser gelificado pelo electrólito líquido, que é, pelo menos em parte, gelificado pelo electrólito líquido, em contacto com o eléctrodo (1, 2) negativo, e por compreender, pelo menos, uma camada (4) de um separador plastificado (SP) incluindo, pelo menos, um polímero (PP) apto a ser plastificado pelo electrólito líquido, pelo menos em parte, em contacto com a camada de separador (SG). A invenção pode aplicar-se, particularmente, a veículos híbridos e/ou eléctricos ou equipamentos portáteis.



DESCRIÇÃO

"BATERIA DE LÍTIO"

A invenção refere-se a uma bateria electroquímica de lítio compreendendo, pelo menos, um eléctrodo positivo (ou cátodo), pelo menos, um electrólito líquido compreendendo, pelo menos, um sal de lítio e, pelo menos, um eléctrodo negativo (ou ânodo). A invenção refere-se, também, ao método de fabrico e à utilização de uma bateria deste tipo.

O extraordinário desenvolvimento do mercado dos aparelhos electrónicos portáteis suscita, a montante, uma emulação cada vez mais importante no domínio das baterias recarregáveis ou acumuladores. Para além do telefone móvel que conhece um desenvolvimento fulgurante, as vendas de computadores portáteis, com uma progressão de 20% por ano, implicam novas exigências quanto aos desempenhos das suas alimentações. A isso, acrescenta-se, também, a expansão do mercado das câmaras de filmar, dos aparelhos fotográficos digitais, leitores de CD, dos instrumentos sem fios e de inúmeros brinquedos que requerem cada vez mais frequentemente baterias recarregáveis. Por último, é provável que o século XXI assista a um desenvolvimento considerável do veículo eléctrico, cujo aparecimento resulta da regulamentação internacional cada vez mais apertada quanto às emissões tóxicas dos motores térmicos.

Embora o mercado das baterias seja, hoje em dia, muito atractivo, é contudo importante fazer uma boa escolha

a fim de se poder posicionar para a nova geração de aparelhos electrónicos. Realmente, são os progressos a nível da electrónica que ditam o caderno de encargos para as baterias de amanhã. Aos pedidos de baterias mais autónomas, acrescentou-se, estes últimos anos, devido à miniaturização, o desejo de ter baterias mais finas e mais flexíveis. A tecnologia de polímero seco, bem como a tecnologia de polímeros de Lítio, podem introduzir esta flexibilidade. Contudo, a primeira tecnologia só consegue funcionar a temperaturas superiores a 60 °C e, por conseguinte, não é indicada para aplicações portáteis. Quanto à segunda tecnologia, penetra, actualmente, no mercado do portátil, à custa, mesmo assim, de uma perda em energia associada à utilização do carbono em vez do lítio.

As baterias de iões de lítio utilizam membranas gelificadas de elevado comportamento mecânico à base de polímeros fluorados, por exemplo, PVDF (Poli(Fluoreto de Vinilideno)), que não é, contudo, compatível com Lítio metal (reacção de dimerização na interface). Contudo, para além de problemas de dendrite, outros obstáculos tecnológicos relativos à compatibilidade dos polímeros com Lítio metal permanecem por superar. Com efeito, a tecnologia de polímero seco utiliza POE (Poli(Óxido de Etileno)), e a gelificação deste polímero, embora possível, conduz a uma membrana que adere bem ao Li, mas apresenta um fraco comportamento mecânico e, por conseguinte, é difícil de fabricar. Para resolver estas dificuldades, pensou-se em misturar os dois polímeros POE e PVDF-HFP, copolímero de poli(fluoreto de vinilideno) com hexafluoropropileno, um com o outro de forma a acumular as propriedades de aderência e de comportamento mecânico. Assim, a patente US-A-6165645 descreve um electrólito gelificado para bateria

de lítio-polímero, que compreende uma liga de polímeros e uma solução electrolítica orgânica. Esta liga compreende um polímero dificilmente solúvel na solução electrolítica, por exemplo PVDF, e um outro polímero solúvel na referida solução, por exemplo POE. Contudo, a bateria que utiliza a tecnologia descrita na patente US-A-6165645 sofra de problemas, relacionados com o número de ciclos, associados à formação de dendrites de lítio.

Os inventores descobriram que, graças à bateria de acordo com a invenção, é possível otimizar a utilização de uma camada de separador plastificado, denominado SP, compreendendo, pelo menos, um polímero plastificável, denominado PP, ligeiramente solvatado pelo electrólito líquido, e uma camada de separador gelificado, denominado SG, compreendendo, pelo menos, um polímero gelificável, denominado PG, gelificado, em grande parte, pelo electrólito líquido.

Por «polímero plastificável» entende-se, de acordo com a invenção, um polímero que pode ser plastificado por contacto com o electrólito líquido, ou seja, tendo uma fraca afinidade com o electrólito líquido. Por «camada de separador plastificado» entende-se, de acordo com a invenção, uma camada de um separador compreendendo, em grande parte, pelo menos, um polímero plastificado. Uma camada deste tipo é, geralmente, tal que o comportamento mecânico da camada de polímero plastificável é conservado após contacto com o electrólito líquido, ou seja, após formação da camada de polímero plastificado.

Por «polímero gelificável» entende-se, de acordo com a invenção, um polímero que pode ser gelificado por contacto com o electrólito líquido, ou seja, tendo uma forte afinidade com o electrólito líquido. Por «camada de separador gelificado» entende-se, de acordo com a invenção, uma camada de um separador compreendendo, em grande parte, pelo menos, um polímero gelificado. Uma camada deste tipo é, geralmente, tal que o comportamento mecânico da camada de polímero gelificável é perdido após contacto com o electrólito líquido, ou seja, após formação do gel que é o polímero gelificado.

A bateria de acordo com a invenção é uma bateria electroquímica de lítio compreendendo, pelo menos, um eléctrodo positivo (ou cátodo), pelo menos, um electrólito líquido compreendendo, pelo menos, um sal de lítio e, pelo menos, um eléctrodo negativo (ou ânodo), sendo a referida bateria **caracterizada por** compreender, pelo menos, uma camada de um separador gelificado, SG, compreendendo, pelo menos, um polímero PG, gelificável pelo electrólito líquido, que é, pelo menos em parte e, de preferência, prática e totalmente, gelificado pelo electrólito líquido, em contacto com o eléctrodo negativo, e por compreender, pelo menos, uma camada de um separador plastificado, SP, compreendendo, pelo menos, um polímero PP, plastificável pelo electrólito líquido que é, pelo menos em parte e, de preferência, prática e totalmente, plastificado pelo electrólito líquido em contacto, pelo menos em parte e, de preferência, prática e totalmente, com a camada de separador SG.

A bateria, de acordo com a invenção, compreende assim, pelo menos, uma alternância de eléctrodo positivo,

de separador e de eléctrodo negativo ou célula. De acordo com a invenção, a bateria pode compreender vários destas alternâncias ou células.

De um modo vantajoso, o contacto entre o eléctrodo negativo e a camada de separador SG, devido às propriedades físicas da «cola» que forma o polímero PG gelificado pelo electrólito líquido, assegura uma adesão, bem como uma interface de qualidade. Além disso, a presença de polímero PP permite assegurar o comportamento mecânico do separador SP. Por «separador» entende-se, de acordo com a invenção, um meio físico para separar os dois eléctrodos, ou seja, um meio físico para evitar o contacto entre o eléctrodo negativo e o eléctrodo positivo, permitindo, ao mesmo tempo, a passagem das espécies iónicas necessárias para o funcionamento da bateria.

De acordo com uma forma de realização da invenção, a camada de separador SP está em contacto, pelo menos em parte e, de preferência, prática e totalmente, com o eléctrodo positivo. Num caso destes, fala-se de separador de duas camadas. Assim, neste caso e de preferência, a referida bateria compreende, do eléctrodo positivo ao eléctrodo negativo, uma dupla camada constituída por uma camada de separador SP e uma camada de separador SG.

De acordo com uma outra forma de realização da invenção, a bateria compreende, além disso, uma outra camada de separador SG, denominada SGa, pelo menos em parte e, de preferência, prática e totalmente, entre o eléctrodo positivo e a camada de separador SP. Para simplificar, quando se fala, na sequência do texto, de propriedades ou natureza da camada de separador SG, isso refere-se,

igualmente, à camada de separador SGa. Num caso destes, fala-se de separador tricamada. Assim, neste caso e de preferência, a referida bateria compreende, do eléctrodo positivo ao eléctrodo negativo, uma camada tripla constituída por uma camada de separador SGa, uma camada de separador SP e uma camada de separador SG.

O polímero PP é escolhido, geralmente, do grupo formado pelo poli(fluoreto de vinilideno) PVDF, o poliestireno PS, o poli(cloreto de vinilo) PVC, o policarbonato PC, o monómero de etileno-propileno-dieno EPDM e seus derivados. Por «derivados» entende-se qualquer copolímero ou polímero reticulado obtido a partir de um destes polímeros. De preferência, o polímero PP é escolhido do grupo formado pelo poli(fluoreto de vinilideno) PVDF e poli(fluoreto de vinilideno)-co-hexafluoropropileno PVDF-HFP compreendendo, geralmente, de 0 (excluído) a 30%, de preferência, 4 a 12%, em moles, de HFP. De modo ainda mais preferido, o polímero PP é um PVDF-HFP compreendendo, geralmente, de 0 (excluído) a 30%, de preferência, 4 a 12%, em moles, de HFP.

O polímero PG é escolhido, geralmente, do grupo formado pelo poli(metacrilato de metilo) PMMA, o poli(óxido de etileno) POE e o poli(acrilonitrilo) PAN e seus derivados, tais como, por exemplo, os copolímeros de poli(óxido de etileno) reticulados compreendendo, geralmente, pelo menos, um padrão escolhido do grupo formado pelos padrões de epicloridrina, os padrões de óxido de propileno e os padrões de éter alil glicidílico. De preferência, o polímero PG é o POE.

O eléctrodo positivo compreende, de preferência,

carbono, matéria activa, polímero PP e, eventualmente, pelo menos, um plastificante. Por «plastificante» entende-se um líquido orgânico ou um oligómero tendo uma fraca afinidade com o polímero PP. Este plastificante permite a criação, no interior do polímero PP, de poros que ele ocupa. De preferência, esses poros podem ser libertados por uma passagem num banho de um não solvente do polímero PP ou por qualquer outro método conhecido pelos especialistas na técnica para permitir a extracção do plastificante sem alterar a estrutura do polímero PP. De um modo vantajoso, aquando do funcionamento da bateria de lítio, esses poros são ocupados pelo electrólito líquido, que participa nas reacções electroquímicas no interior do eléctrodo positivo.

De um modo mais geral, o eléctrodo positivo pode compreender, pelo menos, um óxido de metal de transição (elemento dos grupos da Classificação Periódica dos Elementos) apto a intercalar e desintercalar lítio de forma reversível, por exemplo, escolhido do grupo formado por LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiV_3O_8 , V_2O_5 , V_6O_{13} , LiFePO_4 e Li_xMnO_2 ($0 < x < 0,5$). O eléctrodo positivo compreende, geralmente e além disso, um colector de corrente, por exemplo, alumínio.

O eléctrodo negativo é, de preferência, à base de lítio metal, ou seja, compreende, principalmente, lítio metal. Mas, de um modo mais geral, o eléctrodo negativo pode compreender lítio metálico, uma liga de lítio e carbono ou um composto inorgânico apto a intercalar e desintercalar lítio de forma reversível. O eléctrodo negativo pode, também, compreender um colector de corrente, por exemplo, cobre.

O electrólito líquido compreende, geralmente e

pelo menos, um sal de lítio, tal como, por exemplo, os sais escolhidos do grupo formado por LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiPF_6 e LiBF_4 .

O plastificante eventualmente presente é escolhido, geralmente, do grupo formado pelos oligómeros de POE, o Dibutilftalato (DBP) e o carbonato de propileno (CP).

A invenção refere-se, igualmente, a um método de fabrico de uma bateria electroquímica de lítio compreendendo, pelo menos, um eléctrodo positivo (ou cátodo), pelo menos, um electrólito líquido compreendendo, pelo menos, um sal de lítio e, pelo menos, um eléctrodo negativo (ou ânodo) compreendendo uma montagem de, pelo menos, uma camada de separador gelificado, SG, compreendendo pelo menos, um polímero PG, gelificável pelo electrólito líquido, sobre o eléctrodo negativo, pelo menos, uma camada de separador plastificado, SP, compreendendo, pelo menos, um polímero PP, plastificável pelo electrólito líquido, sobre a referida camada de separador SG, eventualmente, pelo menos, uma outra camada de separador gelificado SG, denominada SGa, compreendendo, pelo menos, um polímero PG, sobre a referida camada de separador SP, constituindo o conjunto destas duas ou três camadas um separador entre o eléctrodo negativo e o eléctrodo positivo, uma montagem do referido separador sobre o eléctrodo positivo, uma impregnação do referido separador por electrólito líquido.

Numa forma de realização do método de acordo com a invenção, o eléctrodo positivo é fabricado, geralmente,

em solução a partir de um polímero PP, carbono, matéria activa, plastificante e solvente.

Numa outra forma de realização do método de acordo com a invenção, o eléctrodo positivo é fabricado, geralmente, por extrusão a partir de um polímero PP, carbono, matéria activa e plastificante.

Numa forma de realização do método de acordo com a invenção, a camada de separador SP é fabricada, geralmente, em solução a partir de um polímero PP, plastificante e solvente.

Numa outra forma de realização do método de acordo com a invenção, a camada de separador SP é fabricada, geralmente, por extrusão a partir de um polímero PP, plastificante ou electrólito líquido.

Numa forma de realização do método de acordo com a invenção, a camada de separador SG é fabricada, geralmente, em solução a partir de um polímero PG, solvente e, eventualmente, plastificante.

Numa outra forma de realização do método de acordo com a invenção, a camada de separador SG é fabricada, geralmente, por extrusão a partir de um polímero PG e, eventualmente, plastificante ou electrólito líquido.

De preferência, o polímero PP está, geralmente, carregado com, pelo menos, um composto mineral, por exemplo, escolhido do grupo formado por MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , BaTiO_3 e os sais de lítio, tais como LiAlO_2 ou LiI .

De um modo preferido, o polímero PG está, geralmente, carregado com, pelo menos, um composto mineral, por exemplo, escolhido do grupo formado por MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , BaTiO_3 e os sais de lítio, tais como LiAlO_2 ou LiI .

Numa forma de realização, a montagem das duas ou três camadas SP ou SG num separador faz-se por laminação ou calandragem a quente. Por laminação, entende-se a passagem das camadas entre dois rolos cujo afastamento é mantido constante. Por calandragem, entende-se a passagem das camadas entre dois rolos, sendo a pressão aplicada pelos dois rolos constante. Por laminação ou calandragem a quente, entende-se a uma temperatura geralmente compreendida entre 50 e 140 °C, por exemplo, igual a cerca de 130 °C. A pressão exercida pelos rolos está compreendida, geralmente, entre cerca de 5 e cerca de 30 psi, ou seja, entre cerca de 0,035 e cerca de 0,21 MPa e, por exemplo, igual a cerca de 20 psi (ou seja, cerca de 0,14 MPa).

Numa outra forma de preparação, as referidas camadas formam um separador tricamada que é obtido pela passagem da camada de separador SP em solução de polímero PG ou numa solução de electrólito líquido na qual o polímero PG é dissolvido.

Numa outra forma de preparação, as referidas camadas formam um separador de duas camadas que é obtido pela passagem de uma camada de separador SP, previamente montada com o eléctrodo positivo, em solução de polímero PG ou numa solução de electrólito líquido na qual o polímero PG é dissolvido.

O eléctrodo positivo e o separador são montados, geralmente, por laminação ou calandragem a quente para formar um complexo plástico.

Além disso, o ou os plastificante (s) eventualmente presente(s) na montagem do eléctrodo positivo e do separador é (são) evacuado(s), geralmente, por lavagem ou extracção a vácuo de forma a obter-se uma montagem praticamente isenta de plastificante.

A montagem do separador e do eléctrodo positivo, de preferência, praticamente isenta de plastificante, é geralmente posta em contacto com o eléctrodo negativo por uma etapa de laminação ou calandragem eventualmente a quente.

O polímero PP, o polímero PG, o eléctrodo positivo, o eléctrodo negativo, o electrólito líquido e o plastificante, no âmbito do método de acordo com a invenção, são escolhidos geralmente do mesmo modo que previamente explicado no caso da bateria de acordo com a invenção.

A invenção refere-se, por último, à utilização de uma bateria, tal como descrita previamente ou fabricada de acordo com o método descrito previamente para um veículo híbrido, veículo eléctrico, aplicação estacionária (*i. e.*, o socorro eléctrico assegurado por uma bateria no caso de uma avaria da rede eléctrica) ou equipamento portátil.

A invenção será compreendida mais correctamente e outras características e vantagens aparecerão durante a

leitura da descrição que se segue, dada a título não limitativo, recorrendo às figuras 1 à 7.

A figura 1 representa um corte esquemático de uma bateria com separador de duas camadas de acordo com a invenção.

A figura 2 representa um corte esquemático de uma bateria comparativa de acordo com a técnica anterior.

A figura 3 representa a percentagem da capacidade restituída (C em %) em relação ao número (N) de ciclos, com a bateria de acordo com a invenção da figura 1 e com a bateria de acordo com a técnica anterior da figura 2, em regime lento.

A figura 4 representa a percentagem da capacidade restituída (C em %) em relação ao número (N) de ciclos, com a bateria de acordo com a invenção da figura 1, em regime rápido.

A figura 5 representa um corte esquemático de uma bateria de acordo com a invenção.

A figura 6 representa a percentagem da capacidade restituída (C em %) em relação ao número (N) de ciclos, com uma bateria de acordo com a invenção da figura 5.

A figura 7 representa um corte esquemático de uma bateria com separador tricamada de acordo com a invenção.

A figura 1 representa um corte esquemático de uma bateria 10 com separador de duas camadas (3, 4) de acordo com a invenção. A bateria 10 compreende um colector 1 de eléctrodo negativo, por exemplo em cobre, um eléctrodo 2 negativo (parte activa) que é, por exemplo, uma camada de Li metal, uma camada 3 que é constituída, por exemplo, por

uma camada de POE, uma camada 4 que é constituída, por exemplo, por uma camada de PVDF-HFP compreendendo 12% em moles de HFP, uma camada 5 (parte activa do eléctrodo positivo) e um colector 6 de corrente de eléctrodo positivo, por exemplo, em alumínio. A presença do colector 1 não é obrigatória; é por isso que este colector 1 foi representado a tracejado.

A figura 2 representa um corte esquemático de uma bateria 11 comparativa de acordo com a técnica anterior, que retoma todos os elementos da figura 1 no caso da presença de um colector 1, com excepção da camada 3.

A figura 3 é comentada a seguir no exemplo 1.

A figura 4 é comentada a seguir no exemplo 2.

A figura 5 representa um corte esquemático de uma bateria 12 com separador de duas camadas (13, 4) de acordo com a invenção, que retoma todos os elementos da figura 1 com excepção da camada 3. No lugar da camada 3 encontra-se uma camada 13 que é constituída, por exemplo, por uma camada de gel de POE, espalhada, por exemplo, a pincel, sobre a camada 4 aquando do fabrico da bateria 12.

A figura 6 é comentada a seguir no exemplo 4.

A figura 7 representa um corte esquemático de uma bateria 14 com separador (3, 4, 15) tricamada de acordo com a invenção. A bateria 14 retoma todos os elementos da figura 1, aos quais acrescenta-se uma camada 15, por exemplo, de POE, entre a camada 4 e a camada 5.

EXEMPLOS

Os exemplos que se seguem ilustram a invenção sem, no entanto, lhe limitarem o alcance.

Método de fabrico da bateria de acordo com a invenção dos exemplos 1 e 2

O método de fabrico abaixo descreve o fabrico de uma bateria 10 monocelular, ou seja, constituído por uma só sucessão de eléctrodo (5, 6) negativo, de eléctrodo (1, 2) positivo e de um separador de duas camadas (3, 4) constituído por uma camada 3 de polímero PG que é, por exemplo, POE gelificado pelo electrólito líquido, e uma camada 4 de polímero plastificado que é, por exemplo, PVDF-HFP, estando a camada 3 colocada entre o eléctrodo (1, 2) negativo e a camada 4, e a camada 4 colocada entre o eléctrodo (5, 6) positivo e a camada 3. No caso descrito nos exemplos 1 a 4, o eléctrodo (1, 2) negativo compreende lítio metal 2, com a presença eventual de um colector 1 de cobre. O eléctrodo (5, 6) positivo compreende um colector 6 de corrente de alumínio que compreende uma camada 5 de matéria activa.

A camada 3 POE é fabricada a partir de uma mistura POE + acetonitrilo que se deixa evaporar durante algumas horas sobre uma placa de vidro ou sobre uma folha Mylar®. Tem, tipicamente, uma espessura de 15 µm. A camada 4 PVDF-HFP é obtidos de acordo com uma tecnologia que consiste em estender sobre um suporte Mylar®, devido a um aparelho de tipo "Doctor Blade", uma solução de PVDF-HFP, DBP (Dibutilftalato), SiO₂ e acetona. Uma camada plástica

para o eléctrodo positivo é obtida estendendo uma solução PVDF-HFP, DBP, material activo (LiV_3O_8) e carbono com uma proporção de 10: 1 em peso. A montagem da célula compreende, em primeiro lugar, a aderência a quente do eléctrodo 5 plástico positivo ao colector 6 de corrente de alumínio por calandragem a quente a uma temperatura vizinha de 135 °C e a uma pressão de cerca de 20 psi (ou seja, cerca de 0,14 MPa). O conjunto resultante é soldado, seguidamente, por laminação a quente a uma temperatura vizinha de 130 °C e a uma pressão de cerca de 20 psi (ou seja, cerca de 0,14 MPa) às camadas 3 e 4 do separador de duas camadas (3, 4) (PVDF-HFP, POE). O DBP é extraído, seguidamente, por passagem do conjunto num banho de éter para obter uma membrana porosa. Esta membrana porosa é, seguidamente, seca e introduzida numa caixa estanque dotada de luvas de tipo Jacomex, por exemplo, Jacomex BS531NMT4, garantindo uma taxa de humidade inferior a 1 ppm e cheia de gás inerte (árgon) para ser, de novo, embebida por um electrólito líquido. Este preenche os poros deixados vagos pelo plastificante e gelifica o POE. A membrana (3, 4, 5, 6) assim obtida é, finalmente, depositada sobre o eléctrodo 2 negativo de Li metal previamente laminado a quente com uma grelha 1 de cobre como colector de corrente. É importante salientar que a interface Li/electrólito faz-se *in situ* por meio da formação de um gel aquando do contacto da camada POE com o electrólito líquido. O conjunto é, depois, vedado de modo hermético num saco de plástico à base de alumínio (do tipo «blue bag» da Shield Pack) para ser testado electroquimicamente.

De acordo com a invenção, pode-se salientar que, para o fabrico do separador (3, 4) (PVDF-HFP/POE), também é possível proceder diferentemente, nomeadamente, proceder:

- À passagem da membrana PVDF-HFP numa solução de acetonitrilo POE de forma a deixar uma fina película em superfície ou aplicando, por exemplo, a pincel, a referida fina película (ver exemplo 3),
- À passagem da membrana PVDF-HFP num electrólito líquido no qual foi já colocada em solução uma determinada quantidade de POE (ver exemplo 4).

Exemplo 1: número de ciclos de uma bateria em regime lento

De acordo com as condições de montagem descritas acima, uma bateria que utiliza um eléctrodo (5, 6) positivo à base de LiV_3O_8 , um separador PVDF-HFP/POE (3, 4) constituído por duas camadas 3 e 4, bem como um eléctrodo (1,2) negativo em lítio metálico, é submetida a um ciclo galvanostático entre 3,5 e 2 volts a um regime equivalente à inserção de um ião lítio em 5 horas. O electrólito líquido utilizado é uma mistura de carbonato de etileno e carbonato de Propileno numa proporção de 1:1 em massa e sal de lítio conhecido sob o nome LiTFSI (para Trifluorometanosulfonimida de Lítio) (de facto, sal $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ vendido sob o nome comercial Fluorad™ HQ-115 pela firma 3M) numa concentração de 1 mole por litro de solvente. A figura 3 representa a percentagem da capacidade restituída (C em %) em relação ao número (N) de ciclos, devido às curvas 7 e 8. A curva 7 representa a curva obtida com uma bateria 10 de acordo com a invenção, tal como representada esquematicamente na figura 1. A curva 8 representa a curva obtida com uma bateria 11 comparativa, tal como representado esquematicamente na figura 2. A comparação entre as duas curvas 7 e 8 mostra que a

intercalação de uma camada de POE gelificado entre o ânodo de lítio metálico e o separador à base de PVDF-HFP permite a uma bateria fazer mais de 120 ciclos, guardando, ao mesmo tempo, uma capacidade superior a 80% da sua capacidade inicial (critério de fim de vida para as baterias industriais).

Exemplo 2: número de ciclos de uma bateria de acordo com o exemplo 1 em regime rápido

A fim de aproximar-se das exigências dos industriais em termos de regime de ciclos, a bateria 10 representada na figura 1 foi submetida ao programa de teste electroquímico seguinte:

- Um primeiro ciclo compreendendo uma descarga a $-0,2\text{mAh/cm}^2$ e uma carga a $0,1\text{mAh/cm}^2$
- Os outros ciclos compreendem uma descarga da bateria em 2 horas (C/2), bem como uma carga em 10 horas (C/10).

Nos dois casos, as tensões limites são 3,3V e 2V.

A figura 4 representa a percentagem da capacidade restituída (C em %) em relação ao número (N) de ciclos. A curva 9 representa a curva obtida com uma bateria de acordo com a invenção, tal como representada esquematicamente na figura 1. Durante estes testes, a técnica de aplicação da bateria 10 é a mesma que no exemplo precedente.

Apesar de um regime de descarga elevado, constata-se que a bateria de acordo com a invenção utilizando uma camada de POE (totalmente gelificado após entrar em contacto com o electrólito líquido) entre o lítio

e o separador à base de PVDF-HFP, está apto a restituir mais de 80% da sua capacidade inicial que dura 350 ciclos.

Exemplo 3: bateria construída a partir de uma membrana PVDF coberta por uma solução de POE

Nos dois exemplos precedentes, o POE é preparado sob forma de camada antes de ser posto em contacto com o electrólito líquido. No presente exemplo, a fim de eliminar, de um modo vantajoso, uma etapa no processo de fabrico, utiliza-se POE directamente sob a forma de gel. Para isso, o POE é posto na presença de um solvente (tipicamente, acetonitrilo) a fim de se obter um gel. Esta bateria é representada esquematicamente na figura 5. Com a ajuda de um pincel, uma fina camada desta solução é espalhada pela superfície do lítio. Paralelamente, o conjunto cátodo/separador PVDF-HFP é impregnado de electrólito líquido. O conjunto é montado para formar uma bateria. Assim, o PEO é utilizado directamente sob a forma de gel.

Exemplo 4: bateria construída a partir de uma membrana PVDF impregnada por um electrólito líquido no qual existe, em solução, POE.

O mesmo princípio, exposto no exemplo 3, pode ser transposto utilizando o electrólito líquido (EC: PC: LiTFSI 1mol/L) como solvente do PEO. Neste caso, o complexo cátodo/separador PVDF-HFP é embebido pelo gel. As condições para o número de ciclos da bateria representada são as mesmas que no exemplo 2. A bateria testada é representada esquematicamente na figura 5.

O comportamento em termos de capacidade é idêntico ao obtido nas baterias que utilizam uma camada de PEO.

A figura 6 representa a percentagem da capacidade restituída (C em %) em relação ao número N de ciclos de uma bateria 12, tal como representada na figura 5. A curva 18 representa a curva obtida com esta bateria 12 de acordo com a invenção.

Constata-se que o comportamento em termos de capacidade é idêntico ao obtido nas baterias de acordo com a invenção que utilizam uma camada de POE.

Lisboa, de 25 de Outubro de 2010

REIVINDICAÇÕES

1. Bateria (10; 12; 14) electroquímica de lítio compreendendo

- pelo menos, um eléctrodo (5, 6) positivo,
- pelo menos, um electrólito líquido compreendendo, pelo menos, um sal de lítio, e
- pelo menos, um eléctrodo (1, 2) negativo

sendo a referida bateria (10; 12; 14) caracterizada por compreender, pelo menos, uma camada (3; 13) de um separador gelificado, SG, compreendendo, pelo menos, um polímero PG escolhido do grupo formado pelo poli(metacrilato de metilo) (PMMA), o poli(óxido de etileno) (POE) e o poliacrilonitrilo (PAN) e seus derivados, gelificável pelo electrólito líquido, que é, pelo menos em parte, gelificado pelo electrólito líquido em contacto com o eléctrodo (1, 2) negativo e por compreender, pelo menos, uma camada (4) de um separador plastificado, SP, compreendendo, pelo menos, um polímero PP escolhido do grupo formado pelo poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), o poliestireno (PS), o poli(cloreto de vinilo) (PVC), o policarbonato (PC), os copolímeros de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM) e seus derivados, plastificável pelo electrólito líquido, em contacto, pelo menos em parte, com a camada (3; 13) de separador SG.

2. Bateria de acordo com a reivindicação 1, em que a camada (4) de separador SP está em contacto, pelo menos em parte, com o eléctrodo (5, 6) positivo.

3. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, compreendendo ainda outra camada (15) de separador SG, denominada SGa, pelo menos em parte, entre o eléctrodo (5, 6) positivo e a camada (4) de separador SP.

4. Bateria de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, em que o polímero PP é escolhido do grupo formado pelo poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e poli(fluoreto de vinilideno)-co-hexafluoropropileno (PVDF-HFP) e, de um modo preferido, o polímero PP é um PVDF-HFP.

5. Bateria de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, em que o polímero PG é o POE.

6. Bateria de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, em que o eléctrodo (5, 6) positivo compreende carbono, matéria activa, polímero PP e, eventualmente, pelo menos, um plastificante.

7. Método de fabrico de uma bateria (10; 12; 14) electroquímica de lítio compreendendo, pelo menos, um eléctrodo positivo (5, 6), pelo menos, um electrólito líquido compreendendo, pelo menos, um sal de lítio e, pelo menos, um eléctrodo (1, 2) negativo compreendendo uma montagem de, pelo menos, uma camada (3; 13) de separador gelificado, SG, compreendendo, pelo menos, um polímero PG escolhido do grupo formado pelo poli(metacrilato de metilo) (PMMA), o poli(óxido de etileno) (POE) e o poli(acrilonitrilo) (PAN) e seus derivados, gelificável pelo electrólito líquido, sobre o eléctrodo (1, 2) negativo, pelo menos, uma camada (4) de separador plastificado, SP, compreendendo, pelo menos, um polímero PP escolhido do grupo formado pelo poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), o

poliestireno (PS), o poli(cloreto de vinilo) (PVC), o policarbonato (PC), os copolímeros de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM) e seus derivados, plastificável pelo electrólito líquido, sobre a referida camada de separador SG, eventualmente, pelo menos, uma outra camada (15) de separador gelificado SG, denominada SGa, compreendendo, pelo menos, um polímero PG, sobre a referida camada (4) de separador SP, constituindo o conjunto destas duas ou três camadas um separador entre o eléctrodo (1, 2) negativo e o eléctrodo (5, 6) positivo, uma montagem do referido separador sobre o eléctrodo (5, 6) positivo e uma impregnação do referido separador pelo electrólito líquido.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, em que o eléctrodo (5, 6) positivo é fabricado em solução a partir de um polímero PP, carbono, matéria activa, plastificante e solvente.

9. Método de acordo com a reivindicação 7, em que o eléctrodo (5, 6) positivo é fabricado por extrusão a partir de um polímero PP, carbono, matéria activa e plastificante.

10. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 9, em que a camada (4) de separador SP é fabricada em solução a partir de um polímero PP, plastificante e solvente.

11. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 9, em que a camada (4) de separador SP é fabricada por extrusão a partir de um polímero PP, plastificante ou electrólito líquido.

12. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 11, em que a camada (3; 13; 15) de separador SG é fabricada em solução a partir de um polímero PG, solvente e, eventualmente, plastificante.

13. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 11, em que a camada (3; 13; 15) de separador SG é fabricada por extrusão a partir de um polímero PG e, eventualmente, plastificante ou electrólito líquido.

14. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 13, em que o polímero PP está carregado com, pelo menos, um composto mineral escolhido do grupo formado por MgO, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, BaTiO₃, LiI e LiAlO₂.

15. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 14, em que o polímero PG está carregado com, pelo menos, um composto mineral escolhido do grupo formado por MgO, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, BaTiO₃, LiI e LiAlO₂.

16. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 15, em que a montagem das duas ou três camadas SP e SG num separador faz-se por laminação ou calandragem a quente.

17. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 15, em que as referidas camadas formam um separador (3; 4; 15) tricamada que é obtido pela passagem da camada (4) de separador SP em solução de polímero PG ou numa solução de electrólito líquido no qual o polímero PG é dissolvido.

18. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 16, em que as referidas camadas formam um separador de duas camadas que é obtido pela passagem de uma camada (4)

de separador SUPERIOR, previamente montada com o eléctrodo positivo, em solução de polímero PG ou numa solução de electrólito líquido no qual o polímero PG é dissolvido.

19. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 18, em que o eléctrodo (5, 6) positivo e o separador são montados por laminação ou calandragem a quente para formar um complexo plástico.

20. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 19, em que o ou os plastificante(s) eventualmente presente(s) na montagem do eléctrodo (5, 6) positivo e o separador é (são) evacuado(s) por lavagem ou extracção a vácuo de forma a obter uma montagem praticamente isenta de plastificante.

21. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 20, em que a montagem do separador e do eléctrodo (5, 6) positivo, de preferência praticamente isenta de plastificante, é posta em contacto com o eléctrodo (1, 2) negativo por uma etapa de laminação ou calandragem.

22. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 21, em que o plastificante eventualmente presente é escolhido do grupo formado pelos oligómeros de POE, Dibutilftalato (DBP) e carbonato de propileno (CP).

23. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 22, em que o polímero PP é o PVDF-HFP.

24. Método de acordo com uma das reivindicações 7 a 23, em que o polímero PG é escolhido do grupo formado pelo poli(óxido de etileno) (POE) e o poliacrilonitrilo

(PAN) e seus derivados e, de preferência, o polímero PG é o POE.

25. Utilização de uma bateria (10; 12; 14) de acordo com uma das reivindicações 1 a 6 ou fabricada de acordo com o método de uma das reivindicações 7 a 24 para veículo híbrido, veículo eléctrico, aplicação estacionária ou equipamento portátil.

Lisboa, 25 de Outubro de 2010

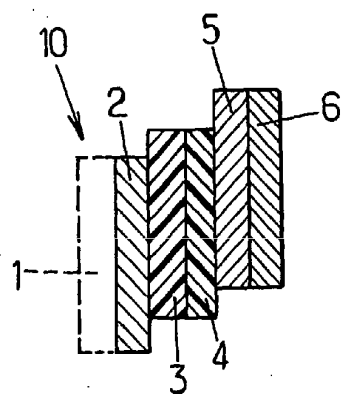


FIG.1.

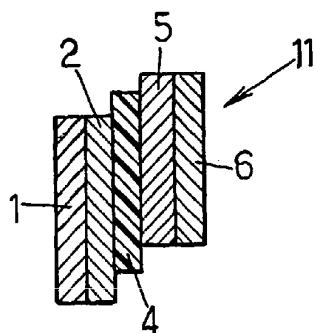


FIG.2.

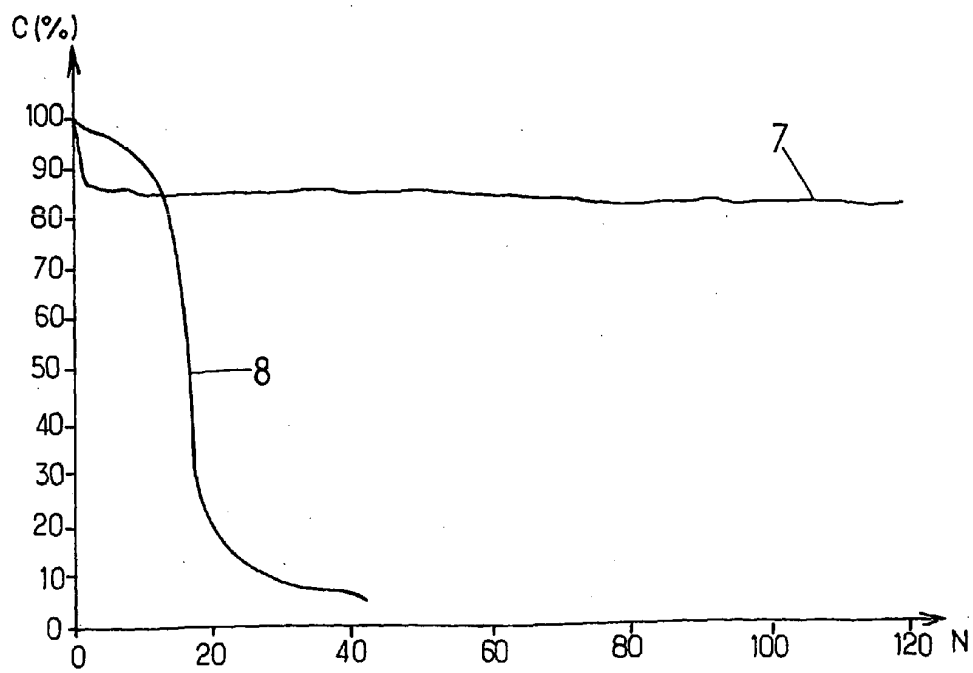


FIG.3.

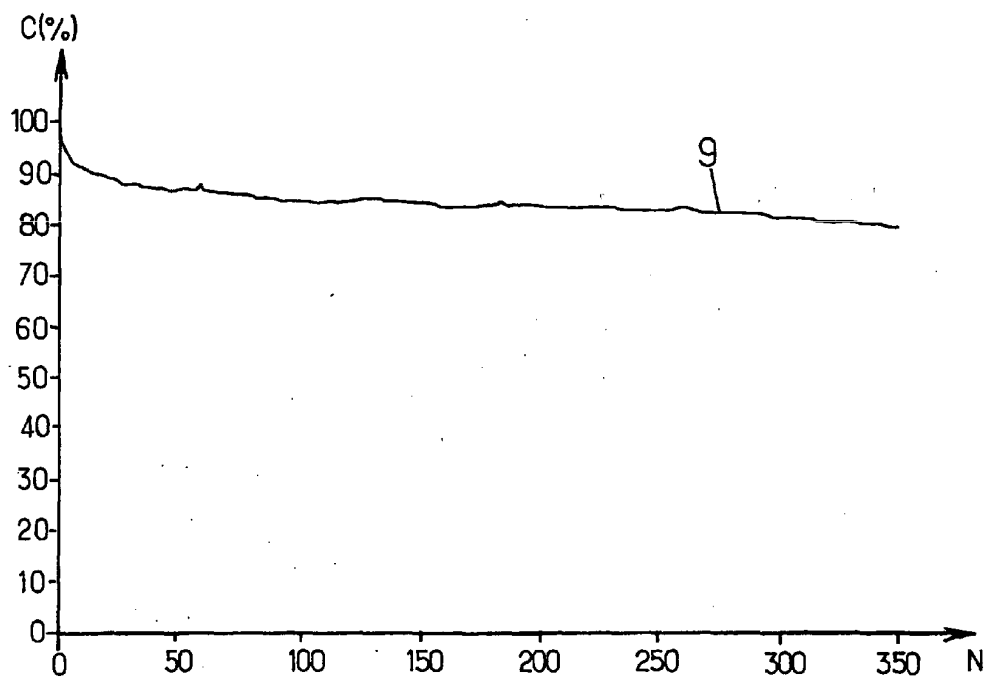


FIG.4.

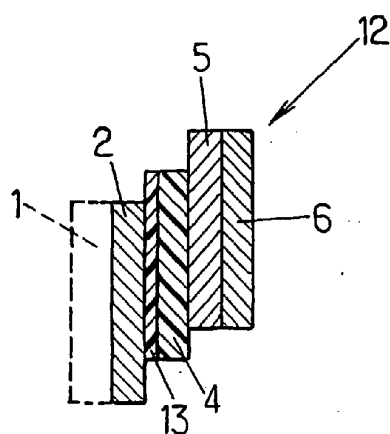


FIG.5.

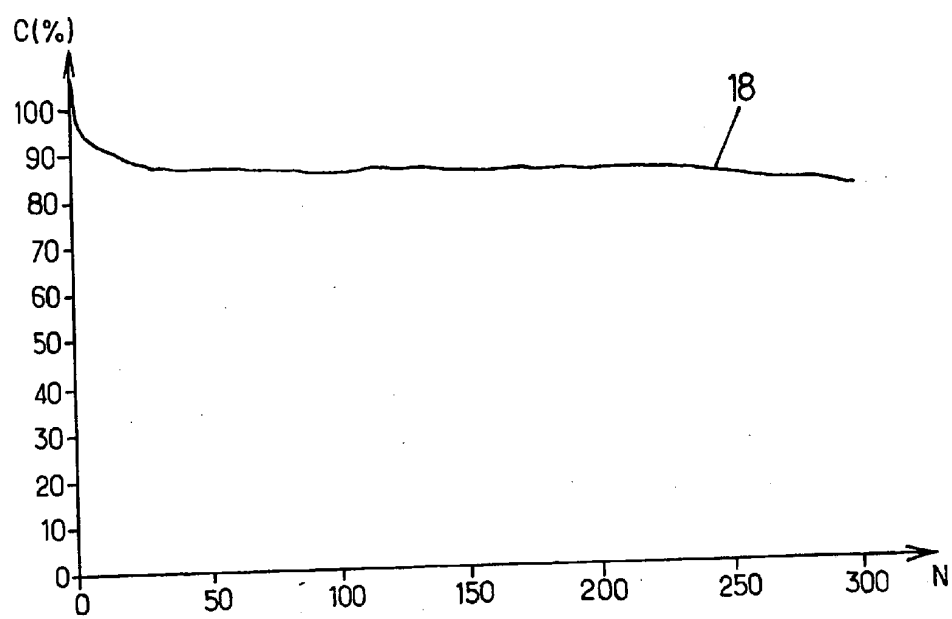


FIG. 6.

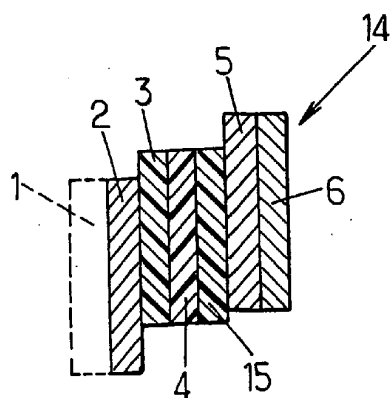


FIG. 7.