



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0517155-5 B1

(22) Data do Depósito: 07/12/2005

(45) Data de Concessão: 18/09/2018



(54) Título: ELETRÓLITO NÃO-AQUOSO COMPREENDENDO ÓXI-ÂNIONS E BATERIA SECUNDÁRIA DE LÍTIO USANDO O MESMO

(51) Int.Cl.: H01M 10/056; H01M 10/26

(30) Prioridade Unionista: 07/12/2004 KR 10-2004-0102532

(73) Titular(es): LG CHEM, LTD.

(72) Inventor(es): HO-CHUN LEE; HYEONG-JIN KIM

(85) Data do Início da Fase Nacional: 06/06/2007

**"ELETRÓLITO NÃO-AQUOSO COMPREENDENDO ÓXI-ÂNIONS E
BATERIA SECUNDÁRIA DE LÍTIO USANDO O MESMO"**

[0001] A presente invenção se relaciona a um eletrólito que pode prevenir a corrosão dos materiais metálicos interiores e exteriores de uma bateria, causada por condições anormais, tal como sobrecarga, sobredescarga e condições de armazenamento a alta temperatura, às quais a bateria é exposta. A presente invenção também se relaciona a um dispositivo eletroquímico, preferivelmente uma bateria secundária de lítio, que compreende o eletrólito acima e assim a degradação na qualidade, causada pela corrosão dos materiais metálicos, é prevenida.

Estado da Arte

[0002] Recentemente, à medida em que os dispositivos eletrônicos ficam menores e mais leves, é mais e mais requerido que as baterias neles usadas como fontes de energia tenham um tamanho compacto e baixo peso. Como as baterias secundárias de lítio são baterias recarregáveis com um tamanho compacto, baixo peso e alta capacidade, elas foram colocadas em uso prático e extensamente usadas em dispositivos eletrônicos portáteis e de comunicação tais como filmadoras compactas, telefones portáteis, CPs *notebook*, ou similares.

[0003] Uma bateria secundária de lítio inclui um catodo, um anodo e um eletrólito. Tais baterias secundárias de lítio são capazes de ciclos repetidos de carga/descarga, porque os íons de lítio removidos de um material ativo de catodo no primeiro ciclo de carga são inseridos em um material ativo de anodo (por exemplo,

partículas de carbono) e removidos novamente durante um ciclo de descarga, de modo que os íons de lítio ficam reciproquos entre ambos eletrodos enquanto transferem energia.

[0004] Em geral, os metais e as ligas de metal, tais como ferro, alumínio, cobre, níquel, etc. são extensamente usados como materiais para formar um recipiente para alojar uma bateria secundária de lítio e formar o coletor de uma bateria secundária de lítio. Tais materiais metálicos não são suscetíveis à corrosão (oxidação) sob condições normais de carga/descarga de uma bateria secundária de lítio. Porém, sob condições extremas, tais como condições de sobrecarga, sobredescarga e armazenamento em alta temperatura, tais materiais metálicos tendem a apresentar uma grande possibilidade de corrosão. Particularmente, quando uma bateria é sobredescarregada a uma voltagem de 0 V com corrente baixa ou sob resistência constante, a voltagem do anodo tendo uma alta capacidade irreversível aumenta antes da voltagem do catodo. Dadas estas circunstâncias, quando a voltagem do anodo alcança uma faixa de voltagem específica de cerca de 3,6 V ou mais alta, neste ponto a chapa de cobre usada como anodo coletor se oxida, ocorre a dissolução do cobre (isto é, oxidação), resultando em danos à bateria. Em resumo, a corrosão de materiais metálicos presentes dentro de uma bateria sob condições de sobrecarga, sobredescarga e armazenamento em alta temperatura, causa os problemas de auto-descarga, queda de capacidade, curto-circuito interno e um aumento na

resistência interna da bateria, resultando em degradação na qualidade da bateria e danos à bateria.

Breve Descrição dos Desenhos

[0005] Os objetivos, características e vantagens da presente invenção ficarão mais aparentes a partir da seguinte descrição detalhada quando tomados junto com os desenhos acompanhantes, nos quais:

[0006] A fig. 1 é um gráfico mostrando as características de oxidação eletroquímica das paredes internas dos recipientes cilíndricos, nas baterias usando o eletrólito de acordo com o Exemplo 1 e o eletrólito de acordo com o Exemplo 2, aos quais são acrescentados, respectivamente, Li_2MoO_4 e Li_2WO_4 , como um sal de óxido de metal multinário; e na bateria usando um eletrólito convencional de acordo com o Exemplo Comparativo 1, como controle.

Descrição da Invenção

[0007] Então, a presente invenção foi idealizada devido aos problemas acima mencionados. Foi descoberto que quando um sal de óxido de metal, que é dissolvido e dissociado em um solvente de eletrólito não-aquoso para gerar óxi-ânions tendo uma atividade de inibição da oxidação (corrosão) de materiais metálicos, é usado para formar um eletrólito, é possível inibir a corrosão de materiais metálicos formando um dispositivo eletroquímico, tal como um recipiente e um coletor metálicos, e para prevenir o dispositivo eletroquímico de ter sua qualidade degradada pela corrosão dos materiais metálicos.

[0008] Então, é um objetivo da presente invenção prover um eletrólito não-aquoso compreendendo o sal de óxido de metal acima mencionado, e um dispositivo eletroquímico, preferivelmente um bateria secundária de lítio, incluindo o mesmo eletrólito.

[0009] De acordo com um aspecto da presente invenção, é provido um eletrólito compreendendo: (a) um sal de eletrólito; (b) um solvente de eletrólito não-aquoso; e (c) um sal de óxido de metal multinário ou binário. Também é provido um dispositivo eletroquímico, preferivelmente um bateria secundária de lítio, incluindo o mesmo eletrólito.

[0010] A seguir, a presente invenção será explicada em mais detalhes.

[0011] A presente invenção é caracterizada por usar um sal de óxido de metal multinário, capaz de ionização na dissolução em um solvente de eletrólito não-aquoso.

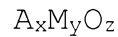
[0012] Ao contrário dos óxidos convencionais (patente U.S. nº 5,168,019), que compreendem ligações covalentes e assim não são dissociados em um solvente do eletrólito, o sal de óxido de metal acima mencionado compreende ligações iônicas, e assim é dissociado com facilidade quando é dissolvido em um solvente de eletrólito atualmente usado em uma bateria. Além disso, o sal de óxido de metal pode gerar óxi-ânions, depois da dissociação, e tais óxi-ânions podem melhorar a resistência à corrosão dos metais. Os óxi-ânions reduzem significativamente a possibilidade de corrosão de materiais metálicos, que caso contrário aumenta sob condições anormais, tais como condições de sobrecarga,

sobredescarga e armazenamento a alta temperatura. Então, os óxi-ânions gerados do sal de óxido de metal podem prevenir a degradação na qualidade de um dispositivo eletroquímico, causada pela corrosão dos materiais metálicos presentes dentro do dispositivo.

[0013] Um componente que forma o eletrólito de acordo com a presente invenção é um sal de óxido de metal multinário ou binário. Não há nenhuma limitação particular no sal de óxido de metal, contanto que compreenda ligações iônicas e seja ionizável em água e/ou solventes orgânicos. Como descrito acima, o sal de óxido de metal é dissociado em óxi-ânions quando é dissolvido em um solvente de eletrólito atualmente usado em uma bateria, e tais óxi-ânions geralmente são adsorvidos em um filme de proteção formado na superfície de um coletor e/ou recipiente metálico. Por exemplo, tais óxi-ânions são adsorvidos em defeitos presentes em um filme de óxido. Imagina-se que tais óxi-ânions adsorvidos previnem qualquer oxidação gerada pelos defeitos. Então, é possível resolver os problemas causados pela corrosão dos materiais metálicos. Tais problemas incluem auto-descarga, queda de capacidade, curto-circuito interno e um aumento na resistência interna de um dispositivo eletroquímico, preferivelmente de uma bateria. Mais adiante, é possível prevenir a degradação da qualidade da bateria e danos à bateria.

[0014] De acordo com uma forma de incorporação preferida da presente invenção, o sal de óxido de metal é representado pela fórmula 1 a seguir, mas não é limitado a ela:

[Fórmula 1]



onde A é pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em metais alcalinos e metais alcalino-terrosos;

M é pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em não-metais, metalóides e metais de transição;

$$1 \leq x \leq 6;$$

$$1 \leq y \leq 7; \text{ e}$$

$$2 \leq z \leq 24.$$

[0015] Exemplos não-limitativos do sal de óxido de metal multinário representado pela fórmula 1 incluem: Li_4SiO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li_2MoO_4 , Li_2WO_4 , Li_2CrO_4 , Li_2TiO_3 , Li_2ZrO_3 , LiTaO_3 , LiNbO_3 , Na_4SiO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 , Na_2CrO_4 , Na_2TiO_3 , Na_2ZrO_3 , NaTaO_3 , NaNbO_3 , Cs_4SiO_4 , $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Cs_2MoO_4 , Cs_2WO_4 , Cs_2CrO_4 , Cs_2TiO_3 , Cs_2ZrO_3 , CsTaO_3 , CsNbO_3 , Mg_2SiO_4 , MgB_4O_7 , MgMoO_4 , MgWO_4 , MgCrO_4 , MgTiO_3 , MgZrO_3 , Ba_4SiO_4 , BaB_4O_7 , BaMoO_4 , BaWO_4 , BaCrO_4 , BaTiO_3 , BaZrO_3 e suas misturas. Particularmente, quando um sal de óxido de metal contendo lítio for usado como o sal de óxido de metal multinário, é possível minimizar a degradação na qualidade de uma bateria, causada pelo uso do aditivo para eletrólito, porque uma concentração mais alta de íons de lítio está disponível para as reações eletroquímicas que acontecem na bateria. Além dos sais acima descritos, quaisquer compostos podem ser usados no escopo da presente invenção embora os seus elementos ou configurações, contanto que eles sejam dissolvidos em um

solvente de eletrólito não-aquoso e gerem óxi-ânions que servirão para inibir a corrosão dos materiais metálicos.

[0016] Preferivelmente, o sal de óxido de metal multinário é usado em uma quantidade de 0,01 a 10% em peso por 100 partes em peso do eletrólito, mas o conteúdo do sal de óxido de metal não se limita a isto. Se o conteúdo do sal de óxido de metal for menor que 0.01% em peso, não é possível obter o efeito de prevenção da corrosão dos materiais metálicos em um grau suficiente. Por outro lado, se o conteúdo do sal de óxido de metal for maior que 10% em peso, o sal de óxido de metal pode não se dissolver completamente no eletrólito.

[0017] O eletrólito, ao qual o sal de óxido de metal é acrescentado, pode incluir componentes de eletrólito convencionais conhecidos pelos qualificados na arte, por exemplo, um sal de eletrólito e um solvente de eletrólito não-aquoso.

[0018] O sal de eletrólito que pode ser usado na presente invenção inclui um sal representado pela fórmula de A^+B^- , onde A^+ representa um cátion de metal alcalino selecionado do grupo que consiste em Li^+ , Na^+ , K^+ e suas combinações, e B^- representa um ânion selecionado do grupo que consiste em PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$ e suas combinações. Exemplos não-limitativos do solvente de eletrólito não-aquoso incluem carbonato de propileno (CP), carbonato de etileno (CE), carbonato de dietil (CDE), carbonato de dimetil (DM), carbonato de dipropil (CDP), sulfóxido de dimetil, acetonitrilo, dimetóxi-

etano, dietóxi-etano, tetrahidrofurano, N-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de etilmetil (CEM), gama-butirolactona (GBL) e suas misturas.

[0019] De acordo com outro aspecto da presente invenção, é provido um dispositivo eletroquímico compreendendo um catodo, um anodo e um eletrólito, onde o eletrólito inclui o sal de óxido de metal multinário acima descrito.

[0020] Tais dispositivos eletroquímicos incluem qualquer dispositivo no qual acontecem reações eletroquímicas, e exemplos particulares incluem todos os tipos de baterias primárias, baterias secundárias, células de combustível, células solares ou capacitores. Particularmente, o dispositivo eletroquímico é uma bateria secundária de lítio incluindo uma bateria secundária de metal de lítio, uma bateria secundária de íons de lítio, uma bateria secundária de polímero de lítio ou uma bateria secundária de polímero de íons de lítio.

[0021] O dispositivo eletroquímico pode ser fabricado por um método convencional conhecido pelos qualificados na arte. Em uma forma de incorporação do método para fabricar o dispositivo eletroquímico, um separador é interposto entre o catodo e o anodo para prover uma montagem, e então um eletrólito, contendo o sal de óxido de metal adicionado, é injetado.

[0022] Não há nenhuma limitação particular no eletrodo que pode ser aplicado junto com o eletrólito de acordo com a presente invenção. O eletrodo pode ser formado aplicando-se um material ativo de eletrodo em um coletor

de corrente de acordo com um método conhecido pelos qualificados na arte.

[0023] Mais particularmente, materiais ativos de catodo podem incluir quaisquer materiais ativos convencionais de catodo usados atualmente em um catodo de um dispositivo eletroquímico convencional. Exemplos particulares não-limitativos de materiais ativos de catodo incluem: óxidos compostos de um metal de transição de lítio, tal como um óxido composto representado pela fórmula de LiM_xO_y , onde $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c$ (por exemplo óxidos compostos de manganês de lítio; óxidos de níquel de lítio; óxidos de cobalto de lítio; óxidos férreos de lítio; outros óxidos compostos relacionados, nos quais o manganês, o níquel, o cobalto e o ferro presentes nos óxidos acima são parcialmente substituídos com outros metais de transição; e óxidos de vanádio contendo lítio); compostos de chalcogênios (por exemplo dióxido de manganês, dióxido de titânio, dióxido de molibdênio, etc.); e suas misturas.

[0024] Adicionalmente, os materiais ativos de anodo podem incluir quaisquer materiais ativos convencionais de anodo usados atualmente em um anodo de um dispositivo eletroquímico convencional. Exemplos particulares não-limitativos de materiais ativos de anodo incluem: metal de lítio; ligas de lítio; carbono; coque de petróleo; carbono ativado; grafite; outros materiais carbonáceos; e materiais de intercalação de lítio capazes de intercalação/remoção de lítio e tendo um potencial menor que 2 V baseado em lítio, por exemplo, TiO_2 e SnO_2 .

[0025] Exemplos não-limitativos de um catodo coletor de corrente incluem uma chapa formada de alumínio, níquel ou uma combinação relacionada. Exemplos não-limitativos de um anodo coletor de corrente incluem uma chapa formada de cobre, ouro, níquel, ligas de cobre ou uma combinação relacionada.

[0026] Não há nenhuma limitação particular no separador que pode ser usado na presente invenção, contanto que seja um material poroso que interrompa um curto-circuito interno entre ambos eletrodos e esteja saturado com o eletrólito. Exemplos particulares não-limitativos de separadores porosos incluem separadores porosos baseados em polipropileno, baseados em polietileno, baseados em poliolefina, e separadores porosos compostos compreendendo os separadores porosos acima, aos quais os materiais inorgânicos são acrescentados.

[0027] Não há nenhuma limitação particular no formato do dispositivo eletroquímico de acordo com a presente invenção. O dispositivo eletroquímico pode ser do tipo recipiente cilíndrico, prismático, ou um dispositivo eletroquímico do tipo bolsa ou do tipo moeda. Particularmente, um dispositivo cilíndrico compreendendo um recipiente metálico conectado com o anodo de uma bateria é preferido, uma bateria secundária de lítio cilíndrica sendo mais preferida. Neste último caso, o efeito de prevenir a corrosão do recipiente metálico, derivado do óxido de metal multinário quando a bateria é exposta a condições de sobrecarga, sobredescarga ou armazenamento em alta temperatura, é mais significativo

se comparado a outras baterias tendo formatos diferentes.

Melhor Maneira de Execução da Invenção

[0028] Referência será feita agora em detalhes às formas de incorporação preferidas da presente invenção. Será entendido que os exemplos seguintes são apenas ilustrativos e a presente invenção não se limita a nenhum deles.

[Exemplos 1-2] - Fabricação de Baterias Secundárias de Lítio

Exemplo 1

[0029] LiCoO_2 foi provido como um material ativo de catodo. A seguir, 90% em peso de LiCoO_2 , 5% em peso de Super-P como um agente condutivo e 5% em peso de PVDF (polivinilideno difluorida), como um ligante, foram misturados, e então a mistura resultante foi acrescentada a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como um solvente para formar uma borra de catodo. A borra foi aplicada em um coletor de alumínio (Al) para formar um catodo. Então, metal de lítio como um anodo, e o catodo formado como descrito acima foram usados para fabricar uma bateria cilíndrica. Como um eletrólito, uma solução de CE/CEM contendo 1M de LiPF_6 foi usada, e 0,5% em peso de Li_2MoO_4 foi acrescentado ao eletrólito.

Exemplo 2

[0030] O Exemplo 1 foi repetido para fabricar uma bateria secundária cilíndrica de lítio, exceto que Li_2WO_4 foi usado ao invés de Li_2MoO_4 .

Exemplo Comparativo 1

[0031] O Exemplo 1 foi repetido para fabricar uma bateria secundária de lítio cilíndrica, exceto que nenhum aditivo foi acrescentado ao eletrólito.

Exemplo Experimental 1 - Avaliação da Oxidação

[0032] As características de oxidação dos materiais metálicos foram avaliadas usando o eletrólito ao qual um sal de óxido de metal foi acrescentado de acordo com a presente invenção.

[0033] Os eletrólitos de acordo com os Exemplos 1 e 2, contendo Li_2MoO_4 e Li_2WO_4 , respectivamente, como um sal de óxido de metal multinário, foram usados. Como controle, um eletrólito convencional de acordo com o Exemplo Comparativo 1 foi usado.

[0034] A parede interna de um recipiente atualmente usada em uma bateria cilíndrica foi usado como um eletrodo de trabalho, metal de lítio foi usado como um eletrodo de referência, e um eletrodo de fio de platina (Pt) foi usado como um eletrodo contador, para executar uma voltametria de varredura linear. Fazendo assim, cada um dos eletrólito de acordo com os Exemplos 1 e 2 e Exemplo Comparativo 1 foram avaliados para seu efeito das características de oxidação eletroquímica da parede interna do recipiente de uma bateria cilíndrica. Os resultados são mostrados na fig. 1. Durante a avaliação, uma taxa de esquadramento de 10 mV/s foi usada, e as características de oxidação foram determinadas em uma caixa de luva sob uma atmosfera de argônio contendo no máximo 10 ppm de umidade e oxigênio.

[0035] Depois do teste, os eletrólitos de acordo com os Exemplos 1 e 2 ao qual são acrescentados Li_2MoO_4 e

Li_2WO_4 , respectivamente, apresentaram uma voltagem de iniciação de oxidação aumentada acima de 0,4 V, quando comparado ao eletrólito convencional de acordo com o Exemplo Comparativo 1. Adicionalmente, os eletrólitos de acordo com os Exemplos 1 e 2 apresentaram uma corrente de oxidação significativamente diminuída (veja-se a fig. 1). Isto indica que o sal de óxido de metal multinário acrescentou aos eletrólito uma melhor resistência à oxidação do recipiente cilíndrico.

[0036] Então, o eletrólito de acordo com a presente invenção, incluindo um sal de óxido de metal como um aditivo, pode melhorar a resistência a oxidação de materiais metálicos usados em uma bateria.

Aplicabilidade Industrial

[0037] Como pode ser visto acima, o eletrólito de acordo com a presente invenção compreendendo um sal de óxido de metal multinário que é dissolvido em um solvente de eletrólito não-aquoso e gera óxi-ânions capazes de melhorar a resistência à oxidação de metais, pode prevenir a corrosão de materiais metálicos presentes em um dispositivo eletroquímico, tal como um coletor e um recipiente metálico, e pode minimizar a degradação da qualidade do dispositivo, causada pela corrosão dos materiais metálicos.

REIVINDICAÇÕES

1. Eletrólito não-aquoso compreendendo óxi-ânions, compreendendo:

(a) um sal de eletrólito;

(b) um solvente de eletrólito não-aquoso;

e

(c) um sal de óxido de metal multinário ou binário;

caracterizado por o sal de óxido de metal ser pelo menos um sal selecionado a partir de Li_2WO_4 .

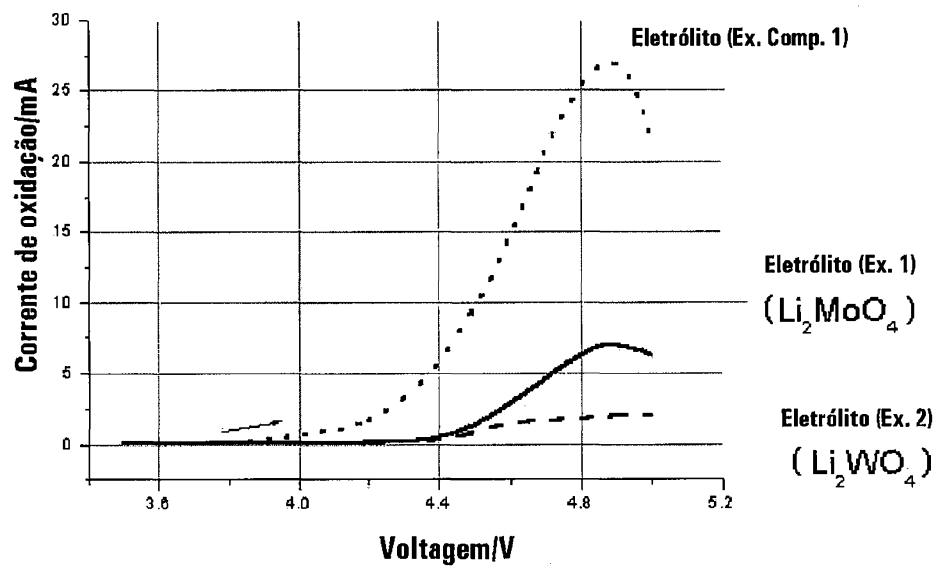
2. Eletrólito, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o sal de óxido de metal é um sal de óxido ligado ionicamente.

3. Eletrólito, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o sal de óxido de metal é usado em uma quantidade de 0,01 a 10% em peso por 100% em peso do eletrólito.

4. Eletrólito, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o sal de eletrólito é um sal representado pela fórmula de A^+B^- , em que A^+ representa um cátion de metal alcalino selecionado do grupo que consiste em Li^+ , Na^+ e K^+ , e B^- representa um ânion selecionado do grupo que consiste em PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , CH_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ e $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$; e o solvente de eletrólito não-aquoso é pelo menos um solvente selecionado do grupo que consiste em carbonato de propileno (CP), carbonato de etileno (CE), carbonato de dietil (CDE), carbonato de dimetil (CDM), carbonato de dipropil (CDP), sulfóxido de dimetil, acetonitrilo, dimetóxi-etano, dietóxi-etano,

tetrahidrofurano, N-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de etilmetil (CEM) e gama-butirolactona (GBL).

5. Bateria secundária de lítio usando eletrólito não-aquoso compreendendo óxi-ânions tendo um catodo, um anodo e um eletrólito **caracterizado** por ser como definido na reivindicação 1.

*Fig. 1*