

(11) Número de Publicação: **PT 2022116 E**

(51) Classificação Internacional:
H01M 4/02 (2007.10) **H01M 4/74** (2007.10)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2007.05.18**

(30) Prioridade(s): **2006.05.24 FR 0604693**

(43) Data de publicação do pedido: **2009.02.11**

(45) Data e BPI da concessão: **2010.08.04**
206/2010

(73) Titular(es):

ELECTRICITÉ DE FRANCE
22-30 AVENUE DE WAGRAM 75008 PARIS FR

(72) Inventor(es):

ELODIE VIDAL FR
STÉPHANE LASCAUD FR

(74) Mandatário:

LUIS MANUEL DE ALMADA DA SILVA CARVALHO
RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA PT

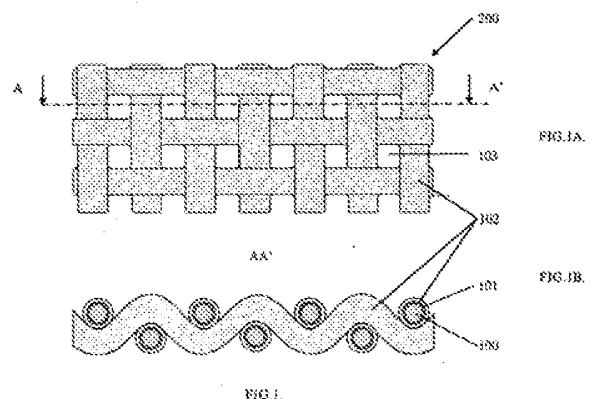
(54) Epígrafe: **ELÉCTRODO COM ESTRUTURA TÊXTIL E ACUMULADOR CONTENDO UM TAL ELÉCTRODO**

(57) Resumo:

A INVENÇÃO DIZ RESPEITO A UM ELÉCTRODO CONSTITUÍDO POR: (A) UM COLECTOR DE ELECTRÓES CONTENDO UM OU MAIS METAIS DE TRANSIÇÃO DOS GRUPOS 4 A 12 DA TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS; E (B) UM MATERIAL ELECTROQUIMICAMENTE ACTIVO, PRESENTE NA SUPERFÍCIE DO COLECTOR DE ELECTRÓES SOB A FORMA DE UMA CAMADA DE CONVERSÃO NANOESTRUTURADA CONTENDO NANOPARTÍCULAS, OU AGLOMERADOS DESTAS MESMAS NANOPARTÍCULAS, APRESENTANDO AS NANOPARTÍCULAS UM DIÂMETRO MÉDIO COMPREENDIDO ENTRE 1NM E 1000NM - DE PREFERÊNCIA ENTRE 10NM E 300NM -, E EM QUE O DITO MATERIAL ELECTROQUIMICAMENTE ACTIVO CONTÉM PELO MENOS UMA COMPOSIÇÃO DO METAL DE TRANSIÇÃO, OU DOS METAIS DE TRANSIÇÃO PRESENTES NO COLECTOR DE ELECTRÓES, CARACTERIZADO POR O ELÉCTRODO APRESENTAR UMA ESTRUTURA TÊXTIL FORMADA POR FIOS OU FIBRAS METÁLICAS. A INVENÇÃO TAMBÉM SE REFERE A UM SEMI-ACUMULADOR E A UMA BATERIA QUE CONTENHAM UM DESTES ELÉCTRODOS COM ESTRUTURA TÊXTIL.

RESUMO**"ELÉCTRODO COM ESTRUTURA TÊXTIL E ACUMULADOR CONTENDO UM
TAL ELÉCTRODO"**

A invenção diz respeito a um eléctrodo constituído por: (a) um colector de electrões contendo um ou mais metais de transição dos grupos 4 a 12 da Tabela Periódica dos Elementos; e (b) um material electroquimicamente activo, presente na superfície do colector de electrões sob a forma de uma camada de conversão nanoestruturada contendo nanopartículas, ou aglomerados destas mesmas nanopartículas, apresentando as nanopartículas um diâmetro médio compreendido entre 1 nm e 1000 nm - de preferência entre 10 nm e 300 nm -, e em que o dito material electroquimicamente activo contém pelo menos uma composição do metal de transição, ou dos metais de transição presentes no colector de electrões, caracterizado por o eléctrodo apresentar uma estrutura têxtil formada por fios ou fibras metálicas. A invenção também se refere a um semi-acumulador e a uma bateria que contenham um destes eléctrodos com estrutura têxtil.



DESCRIÇÃO

"ELÉCTRODO COM ESTRUTURA TÊXTIL E ACUMULADOR CONTENDO UM TAL ELÉCTRODO"

A invenção diz respeito a um novo eléctrodo com base numa estrutura têxtil de fios e/ou de fibras metálicas nanoestruturadas em termos de superfície, assim como a um semi-acumulador e a uma bateria integrando um tal eléctrodo.

O extraordinário crescimento do mercado para os aparelhos electrónicos portáteis tem suscitado, a montante, uma concorrência cada vez mais aguerrida no domínio das pilhas ou baterias recarregáveis. Para além do telefone móvel que tem conhecido um desenvolvimento fulgurante, as vendas de computadores portáteis, com um aumento de 20% ao ano, implicam o aparecimento de novas exigências em relação ao desempenho dos seus sistemas de alimentação. A isso, junta-se igualmente a expansão do mercado dos gravadores e câmaras de vídeo, das máquinas fotográficas digitais, dos leitores portáteis de CD's, das ferramentas sem fios, e de numerosos brinquedos que requerem, de uma maneira cada vez mais frequente, pilhas recarregáveis. Por último, é provável que o século XXI venha a assistir a um aumento considerável do veículo eléctrico, de veículos híbridos e de veículos híbridos recarregáveis na rede eléctrica, cujo

surgimento é o resultado de regulamentações internacionais que se vão tornando cada vez mais severas no que diz respeito às emissões de poluentes e ao efeito de estufa associado aos motores térmicos.

As novas gerações de aparelhos electrónicos necessitam do desenvolvimento de pilhas com maiores autonomias, e que se apresentem com um aspecto que seja fino e flexível, compatível com a miniaturização dos objectos. Para o mercado dos veículos eléctricos, híbridos e híbridos recarregáveis na rede eléctrica, torna-se importante dispor de baterias que sejam simultaneamente leves, compactas, seguras e com um preço muito competitivo, para poderem competir com as convencionais soluções de motorização.

A terminologia lítio-metal (ou Li-metal) define genericamente a tecnologia na qual o ânodo ou eléctrodo negativo inclui metal, o electrólito contém iões de lítio, e o cátodo ou eléctrodo positivo inclui pelo menos um material que reage electroquimicamente de forma reversível com o lítio. Tal material que reage electroquimicamente de forma reversível com o lítio será, a título de exemplo, um material de inserção contendo ou não lítio. O electrólito contém geralmente iões de lítio, quer o electrólito seja líquido ou consista num polímero carregado em sal de lítio – falando-se, neste último caso, genericamente em polímero seco.

A terminologia lítio-ião (Li-ião) define genericamente a tecnologia na qual o cátodo inclui um material de inserção contendo lítio, o ânodo inclui pelo menos um material que reage electroquimicamente de forma reversível com o lítio, e o electrólito contém iões de lítio. Tal material que reage electroquimicamente de forma reversível com o lítio será, a título de exemplo, um material de inserção contendo ou não lítio, ou carbono. O electrólito contém geralmente iões de lítio, quer esse electrólito se apresente na forma líquida ou sob a forma de um polímero impregnado em líquido - falando-se, neste último caso, genericamente em eléctrodo plástico.

A tecnologia lítio-metal e a tecnologia lítio-ião são capazes de responder às necessidades dos veículos eléctricos, híbridos, ou híbridos recarregáveis, mas continuam a apresentar preços elevados atendendo à natureza dos materiais utilizados e a um insuficiente nível de segurança.

A densidade de energia mássica das baterias atrás mencionadas, expressa em Wh/kg de bateria, continua a constituir uma limitação importante das baterias para a respectiva aplicação em meios de transporte eléctricos, por exemplo nos veículos eléctricos, híbridos com autonomia eléctrica (recarregáveis ou não), ou nos autocarros eléctricos. Na actualidade, as melhores baterias do tipo lítio-ião apresentam uma densidade de energia mássica que se situa entre 100 Wh/kg e 120 Wh/kg, com um custo ainda

muito elevado para uma utilização em grande escala.

O pedido de patente francesa FR 2 870 639, solicitado em nome do Requerente, divulga um eléctrodo para baterias lítio-ião ou lítio-metal caracterizado pela presença, na superfície do colector de electrões, de um revestimento com material electroquimicamente activo "nanoestruturado", contendo nanopartículas constituídas por uma composição - por exemplo de um óxido, de metal, ou de metais que formam o colector de electrões. A estrutura particular do material electroquimicamente activo permite melhorar o desempenho em termos de potência e de densidade de energia mássica.

No entanto, a densidade de energia mássica das baterias continua a ser limitada, entre outras razões por causa da limitação da capacidade mássica dos eléctrodos.

A densidade de energia mássica destas baterias, expressa em Wh/kg de bateria, é uma função crescente da capacidade mássica dos eléctrodos positivo e negativo, expressa em Ah por kg de eléctrodo. Por outras palavras, um aumento da capacidade mássica do eléctrodo negativo irá conduzir a um aumento da densidade de energia mássica da bateria. A capacidade mássica do eléctrodo negativo pode ser expressa da seguinte forma:

$$C_m = C_s \frac{S_{geo}}{m_-} \quad (1)$$

em que:

C_m é a capacidade mássica do eléctrodo negativo (Ah/kg)

C_s é a capacidade superficial do eléctrodo negativo (Ah/m²)

S_{geo} é a superfície geométrica do eléctrodo negativo (m²)

m_- é a massa do eléctrodo negativo (kg).

A expressão “superfície geométrica”, tal como é usada no presente pedido de patente para descrever o eléctrodo com estrutura têxtil, refere-se às dimensões do tecido metálico à escala macroscópica. Esta superfície geométrica é independente da estrutura têxtil, ou seja, do número, da forma e da dimensão dos fios que a constituem, ou da dimensão das malhas do tecido. Consequentemente, a superfície geométrica apenas reflecte o espaço ocupado pela estrutura têxtil no interior da bateria.

A capacidade superficial do eléctrodo negativo pode-se representar pela seguinte expressão:

$$C_s = \frac{C_-}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{S_{geo}} \quad (2)$$

em que:

C_- é a capacidade do eléctrodo negativo (Ah)

S_{dev} é a superfície desenvolvida do eléctrodo negativo (m²)

S_{geo} é a superfície geométrica do eléctrodo negativo (m²)

A expressão “superfície desenvolvida” pretende designar aqui a superfície do tecido metálico à escala microscópica, ou seja, a interface real entre os fios

metálicos (colector de electrões) e o meio envolvente (antes da formação da camada de conversão), ou a interface entre a camada de conversão formada à superfície dos fios metálicos e o meio ambiente. Esta superfície é expressa em m^2 .

A estrutura têxtil metálica será igualmente caracterizada pela sua “área específica”, determinada pelo método BET e que corresponde à relação entre a “superfície desenvolvida” e a “superfície geométrica”, sendo expressa em m^2/m^2 .

A combinação das equações (1) e (2) leva à equação (3) :

$$C_m = \frac{C_-}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{m_-} \quad (3)$$

O valor da razão $\frac{C_-}{S_{dev}}$ está associado com a natureza química e a espessura da camada de material electroquimicamente activo que se encontra presente no eléctrodo. Na verdade, ela pode ser representada como sendo o produto da capacidade por unidade de massa de material activo (C_-/m_{ma}) vezes a massa de material activo por unidade de superfície desenvolvida (m_{ma}/S_{dev}) .

Pelo que:

$$C_m = \frac{C_-}{m_{ma}} \cdot \frac{m_{ma}}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{m_-}$$

A capacidade por unidade de massa de material activo ($C_{_}/m_{ma}$) é proporcional ao número de electrões postos em jogo na equação da reacção electroquímica que se desenrola no eléctrodo. Ela é fixada pela natureza química do material electroquimicamente activo.

A massa de material activo por unidade de superfície desenvolvida (m_{ma}/S_{dev}) corresponde ao produto da espessura da camada de material electroquimicamente activo pela densidade do material activo. Ela fica assim fixada pela natureza química do material activo e pelo respectivo processo de fabrico que determina a espessura da camada.

O Requerente descobriu um meio para aumentar a capacidade mássica de um eléctrodo destinado a baterias do tipo lítio-ião ou lítio-metal e, consequentemente, a densidade de energia mássica dessas baterias, configurando um dos eléctrodos de uma tal bateria sob a forma de uma estrutura têxtil à base de fios e/ou de fibras metálicas (colector de electrões), integrando um revestimento com material electroquimicamente activo nanoestruturado, tal como se encontra descrito no pedido de patente FR 2 870 639.

A escolha de uma estrutura de tipo têxtil para um dos eléctrodos de uma tal bateria lítio-ião ou lítio-metal torna de facto possível, para uma certa natureza química e uma dada espessura de camada do material activo, aumentar consideravelmente a área da interface entre o colector de electrões e o material electroquimicamente activo, por

unidade de massa de eléctrodo (S_{dev}/m) .

Nestas circunstâncias, a presente invenção tem por objecto um eléctrodo destinado a uma bateria lítio-ião ou lítio-metal, constituído por:

(a) um colector de electrões contendo um ou mais metais de transição dos grupos 4 a 12 da Tabela Periódica de Elementos, e

(b) um material electroquimicamente activo, presente na superfície do colector de electrões sob a forma de uma camada de conversão nanoestruturada contendo nanopartículas, ou aglomerados de tais nanopartículas, apresentando as nanopartículas um diâmetro médio compreendido entre 1 nm e 1000 nm - de preferência entre 10 nm e 300 nm -, em que o dito material electroquimicamente activo contenha pelo menos uma composição de metal de transição, ou de metais de transição que se encontrem presentes no colector de electrões,

e caracterizado pelo facto de o eléctrodo apresentar uma estrutura têxtil formada por fios e/ou fibras metálicas, e pelo facto de ele apresentar uma área específica, expressa por unidade de superfície, compreendida entre $2\text{ m}^2/\text{m}^2$ e $100\text{ m}^2/\text{m}^2$ de superfície geométrica de eléctrodo.

Como é explicado no pedido de patente FR 2 870 639, do qual a presente invenção constitui um aperfeiçoamento, a camada nanoestruturada - contendo nanopartículas de, pelo menos, uma composição de um metal

de transição que esteja presente no colector de electrões - é uma camada de conversão, ou seja, uma camada obtida por transformação química ou electroquímica da superfície do metal de base. As vantagens já conhecidas de uma destas camadas de conversão são, em particular, a boa aderência ao substrato do revestimento de superfície formado, e a grande facilidade com que uma tal camada consegue ser fabricada por simples tratamento do metal inicial. A estas vantagens, já conhecidas na tecnologia do tratamento de superfícies de metais, deve-se acrescentar uma vantagem particular que está associada à delicada estrutura têxtil do eléctrodo da invenção. De facto, aquando da formação do material electroquimicamente activo, torna-se indispensável preservar a estrutura têxtil do eléctrodo, ou seja, não deixar desaparecer as aberturas ou malhas do tecido, por obturação. No entanto, a formação de uma camada electroquimicamente activa por deposição de um revestimento sobre a estrutura têxtil implica um risco significativo de obturação das aberturas (malhas) de tal estrutura têxtil, o que anularia as vantagens inerentes a essa mesma estrutura têxtil. Evidentemente que este risco de obturação das aberturas da estrutura têxtil é tanto mais elevado quanto mais pequenas forem tais aberturas. A preparação do material activo, por intermédio da formação de uma camada de conversão, reduz o risco de obturação das aberturas da estrutura têxtil, pois não é trazido do exterior nenhum metal nem qualquer outro material, e as dimensões microscópicas (diâmetro e espaçamento dos fios) do eléctrodo (colector de electrões + material activo) serão

assim sensivelmente idênticas às da estrutura têxtil inicialmente usada.

A estrutura têxtil de fios metálicos usada para formar o eléctrodo, em conformidade com a invenção, pode consistir numa estrutura têxtil tecida, não tecida, ou tricotada. Tratar-se-á, de preferência, de uma estrutura têxtil tecida.

A estrutura têxtil metálica utilizada para formar o eléctrodo da presente invenção será de preferência constituída por fios muito finos, relativamente pouco espaçados uns dos outros. De facto, quanto mais finos forem os fios e quanto maior for o número de fios por unidade de área, mais elevado será o valor da área específica BET tal como foi anteriormente definida (superfície desenvolvida por m^2 de superfície geométrica). Contudo, a finura dos fios pode ficar limitada pela aptidão para a fiação dos metais ou ligas metálicas utilizados. Se bem que certos metais e ligas metálicas - como o cobre, alumínio, bronze, latão e alguns aços de liga com crómio e níquel - se prestem muito bem à fiação, e possam portanto ser obtidos sob a forma de fios muito finos, existem outros metais ou ligas - como por exemplo os aços carbono - que são de fiação mais difícil e apenas conseguem ser obtidos sob a forma de fios relativamente mais grossos, apresentando um diâmetro equivalente da ordem de algumas centenas de micrometros.

De um modo geral, o diâmetro equivalente da secção dos fios ou fibras metálicas que constituem a estrutura têxtil inicial, ou dos fios do eléctrodo com estrutura têxtil revestidos com uma camada de conversão de material activo, estará compreendido entre 5 μm e 1 mm - preferencialmente entre 10 μm e 100 μm , e em particular entre os 15 μm e os 50 μm . Por "diâmetro equivalente" quer-se significar o diâmetro de um círculo que apresente a mesma área que a secção dos fios.

O pequeno diâmetro equivalente dos fios que formam o eléctrodo da presente invenção tem a vantagem de permitir a limitação da massa do mesmo, tendo em vista a sua utilização em baterias. Nestas circunstâncias, o eléctrodo em conformidade com a invenção, constituído pelo colector de electrões revestido com uma camada de conversão, irá vantajosamente apresentar uma massa superficial inferior a 1000 g/m² de superfície geométrica, que estará de preferência compreendida entre 10 e 500 g/m² de superfície geométrica.

Como foi explicado na introdução, o principal objectivo da presente invenção passa por disponibilizar eléctrodos para baterias de lítio-ião ou lítio-metal apresentando uma superfície activa máxima para um mínimo de massa do colector de electrões (redução dos custos associados à matéria-prima metálica) e para uma minimização do espaço ocupado (miniaturização de baterias). Ao utilizar estruturas têxteis metálicas tal como anteriormente

descritas, o Requerente conseguiu preparar eléctrodos que apresentavam uma área específica (expressa por unidade de superfície) entre $2\text{ m}^2/\text{m}^2$ e $100\text{ m}^2/\text{m}^2$ - de preferência entre $20\text{ m}^2/\text{m}^2$ e $80\text{ m}^2/\text{m}^2$ de superfície geométrica de eléctrodo - ou uma superfície desenvolvida por unidade de massa de eléctrodo compreendida entre $10^{-3}\text{ m}^2/\text{g}$ e $5\text{ m}^2/\text{g}$ - de preferência entre $10^{-2}\text{ m}^2/\text{g}$ e $3\text{ m}^2/\text{g}$ de eléctrodo.

O eléctrodo em conformidade com a presente invenção distingue-se daquele que foi divulgado e reivindicado no pedido de patente FR 2 870 639 do Requerente principalmente devido à sua estrutura têxtil. No que diz respeito à composição química do colector de electrões e da camada de conversão, as características técnicas do eléctrodo da presente invenção são semelhantes às que foram divulgadas no documento FR 2 870 639, com a pequena diferença de ser necessário seleccionar, de entre os metais e ligas metálicas divulgadas nesse mesmo documento, aqueles que apresentem uma apropriada aptidão para a fiação e tecelagem.

Num modelo de realização preferido para a invenção, esse ou esses metais de transição do colector de electrões serão seleccionados dentro do grupo composto por níquel, cobalto, manganésio, cobre, crómio e ferro, de preferência entre o ferro e o crómio.

Aquando da formação da camada de conversão que constitui o material activo do eléctrodo em conformidade

com a invenção, estes metais são convertidos através de um tratamento apropriado, que será adiante descrito com maior detalhe, numa composição desse ou desses metais de transição. Esta composição consistirá, de preferência, numa composição mineral e será vantajosamente escolhida entre os calcogenetos e os halogenetos - de preferência entre os calcogenetos (oxigénio, enxofre, selénio e telúrio) - e, de uma forma particularmente preferida, a composição metálica presente na camada de conversão consistirá num óxido metálico.

Num modelo de realização particularmente preferido para a invenção, a composição do metal de transição será uma composição com uma fórmula do tipo



em que $1 \leq x \leq 3$ e $1 \leq y \leq 5$ - de preferência $1 \leq y \leq 4$ - e em que M é, pelo menos, um metal de transição. Esta composição é escolhida de preferência dentro do grupo constituído pelas estruturas espinelas AB_2O_4 , onde A consiste em, pelo menos, um metal de transição seleccionado dentro do grupo constituído por Fe, Mn, Cr, Ni, Co e Cu, e B consiste em, pelo menos, um metal seleccionado dentro do grupo constituído por Fe, Cr e Mn, e/ou dentro do grupo formado pelos sesquióxidos M'_2O_3 , onde M' consiste em, pelo menos, um metal de transição seleccionado dentro do grupo constituído por Fe, Mn, Cr, Ni, Co e Cu.

A composição de metal de transição será, em particular, Cr_2O_3 ou uma composição que satisfaça a fórmula $\text{Fe}_{x'}\text{Cr}_{y'}\text{Mn}_{z'}\text{O}_4$,

onde $0 \leq x' \leq 1$, $0 \leq z' \leq 1$, e $x' + y' + z' = 3$

De preferência, a valência de M será igual a 2 ou a 3, em particular igual a 3. As composições com a fórmula $\text{Fe}_{x'}\text{Cr}_{y'}\text{Mn}_{z'}\text{O}_4$ englobam, por exemplo, as composições com a fórmula $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ em que x' assume o valor indicado acima.

Como foi anteriormente mencionado, a camada de conversão do eléctrodo com estrutura têxtil da presente invenção consiste numa camada “nanoestruturada” que contém nanopartículas apresentando um diâmetro médio compreendido entre 1 nm e 1000 nm – de preferência entre 10 nm e 300 nm. Uma tal camada nanoestruturada distingue-se por uma estrutura rugosa e porosa, e contém pelo menos 50% do seu peso em nanopartículas, de preferência pelo menos 70% do seu peso.

Na camada de conversão do eléctrodo com estrutura têxtil, as nanopartículas estarão preferencialmente reagrupadas e aglomeradas umas com as outras, apresentando os aglomerados uma dimensão média que se situa de preferência entre 1 nm e 1000 nm – em particular entre 10 nm e 300 nm. A estrutura porosa à base de aglomerados de nanopartículas pode ser evidenciada, por exemplo,

recorrendo à microscopia electrónica de varrimento.

A camada de conversão (material electroquimicamente activo) irá de preferência recobrir completamente a superfície do colector de electrões, e irá de preferência apresentar uma espessura compreendida entre 30 nm e 15 000 nm – em particular entre 30 nm e 12 000 nm.

De acordo com um modelo de realização particularmente atractivo, o colector de electrões consistirá num tecido feito com uma liga contendo crómio, por exemplo uma liga de ferro e crómio. Preferencialmente, o colector de electrões será em aço inoxidável.

Os tecidos metálicos à base de metais de transição susceptíveis de serem utilizados, após a formação de uma camada de conversão nanoestruturada tal como foi atrás descrita, para funcionarem como eléctrodo de uma bateria lítio-ião ou lítio-metal são já conhecidos nesta tecnologia e encontram-se comercialmente disponíveis, por exemplo com as seguintes designações: malha quadrada unida, malha quadrada cruzada, canelado de trama unida, canelado de trama cruzada, canelado de teia unida, canelado de teia cruzada.

A formação da camada de conversão nanoestruturada encontra-se descrita no pedido de patente FR 2 870 639. O tratamento utilizado neste documento pode ser aplicado sem adicionais precauções ou alterações às estruturas têxteis

metálicas atrás descritas. Esse tratamento de conversão consistirá, por exemplo, num tratamento térmico a alta temperatura sob atmosfera redutora, neutra ou oxidante. Tais tratamentos são tratamentos já conhecidos pelos especialistas nesta tecnologia e são habitualmente usados.

Pode por exemplo tratar-se de um tratamento com hidrogénio a uma temperatura compreendida entre 500 °C e 1000 °C - de preferência entre 600 °C e 800 °C, por exemplo a uma temperatura próxima dos 700 °C - por um período que pode ir de 1 hora a 16 horas.

Também se pode tratar de um tratamento térmico com ar a uma temperatura por exemplo compreendida entre 600 °C e 1200 °C - de preferência entre 800 °C e 1150 °C, por exemplo a uma temperatura próxima dos 1000 °C - durante um período que varia de 1 minuto a 16h.

A camada de conversão formada no final do tratamento térmico de oxidação ou de redução não irá geralmente apresentar a estrutura nanoestruturada final desejada para o eléctrodo com estrutura têxtil da invenção. A nanoestruturação final do eléctrodo, ou seja a formação de nanopartículas, apenas será produzida aquando da primeira descarga da bateria. Evidentemente que se pode submeter o eléctrodo com estrutura têxtil a uma tal descarga, antes de o incorporar numa bateria de lítio. Esta descarga inicial pode ser realizada, por exemplo, promovendo a redução do eléctrodo com estrutura têxtil em

relação a um eléctrodo de lítio num electrólito orgânico carregado com sal de lítio, para uma densidade de corrente reduzida ($0,05\text{ mA/cm}^2$ a $0,5\text{ mA/cm}^2$ de superfície geométrica do eléctrodo) até um potencial de 20 mV relativamente ao lítio, seguida de uma oxidação do dito eléctrodo com estrutura têxtil para uma densidade de corrente reduzida ($0,05\text{ mA/cm}^2$ a $0,5\text{ mA/cm}^2$ de superfície geométrica do eléctrodo) até um potencial de 3000 mV relativamente ao lítio.

Um outro objecto da presente invenção é constituído por um semi-acumulador electroquímico e uma bateria electroquímica contendo um eléctrodo com estrutura têxtil, tal como atrás descrito.

Um semi-acumulador electroquímico de acordo com a invenção integra um eléctrodo com estrutura têxtil disposto de uma camada de conversão nanoestruturada, conforme atrás descrita, sendo este eléctrodo com estrutura têxtil recoberto, ao longo de toda a sua superfície, por um revestimento que assegura a função de separador de eléctrodos de bateria. Este revestimento está destinado a isolar electricamente os dois eléctrodos da bateria. Por outro lado, este separador deverá poder ser impregnado por um líquido electrolítico compreendendo pelo menos um sal de lítio e, consequentemente, irá de preferência dispor de uma estrutura porosa ou uma estrutura de tipo polímero susceptível de ser preenchida pelo electrólito. No intuito de manter as vantagens que resultam directamente da

estrutura têxtil do eléctrodo da presente invenção, ou seja uma área específica elevada que se traduz em significativas capacidade mássica e densidade de energia mássica, torna-se essencial efectuar a deposição do separador de maneira que esta estrutura têxtil se mantenha sempre evidenciada no semi-acumulador. Dito por outras palavras, a deposição do separador não deve obturar as aberturas ou malhas da estrutura têxtil metálica que forma o eléctrodo, antes devendo preservar, de preferência, pelo menos 50% - em particular pelo menos 70% e, idealmente, a totalidade - das aberturas da estrutura têxtil metálica inicialmente existentes. A obturação ou a preservação dessas aberturas depende, entre outros factores, da espessura do separador depositado. Este deverá apresentar uma espessura suficientemente pequena para que pelo menos uma parte das aberturas do eléctrodo com estrutura têxtil não seja fechada pelo dito separador.

Se bem que a deposição de um tal separador possa ser feita por diferentes métodos apropriados - tais como a imersão, pulverização, ou deposição química em fase de vapor - a deposição deste revestimento será de preferência realizada por via electroquímica e, em particular, segundo uma técnica conhecida pela designação de cataforese. Esta técnica - em que a estrutura metálica ou o fio a ser revestido é introduzida, funcionando como cátodo, numa solução aquosa contendo os componentes básicos do revestimento a ser depositado - permite de facto obter um depósito extremamente fino, regular e contínuo, que cobre

toda a superfície de uma estrutura, mesmo que a sua geometria seja muito complexa. Para poder migrar para o cátodo, ou seja em direcção à estrutura ou ao fio a ser revestido, o componente a depositar deverá ter uma carga positiva. É já conhecida, a título de exemplo, a utilização de monómeros catiónicos que, após a sua deposição sobre o cátodo e polimerização, formam um revestimento polímero insolúvel.

Num modelo de realização preferido para o semi-acumulador da presente invenção, o separador será depositado por cataforese a partir de uma solução aquosa contendo aqueles monómeros catiónicos, preferivelmente monómeros catiónicos comportando funções amina quaternária.

Num modelo de realização preferido para o semi-acumulador da presente invenção, o separador é depositado por cataforese, a partir da dita solução aquosa, sobre o eléctrodo com estrutura têxtil apresentando uma camada de conversão nanoestruturada tal como atrás descrito. No entanto também se pode considerar um modelo de realização em que o separador seja depositado por cataforese, a partir da dita solução aquosa, sobre os fios ou as fibras metálicas apresentando uma camada de conversão nanoestruturada como atrás descritos, antes de estes serem montados com recurso a, por exemplo, uma técnica para tecer ou tricotar visando a realização de uma estrutura têxtil.

O semi-acumulador aqui descrito, formado pelo

eléctrodo com estrutura têxtil revestido por um separador, pode ser incorporado numa bateria electroquímica - objecto da presente invenção - que integra, para além de tal semi-acumulador, um líquido electrolítico impregnando o separador do semi-acumulador, e um eléctrodo com polaridade oposta à do semi-acumulador, de preferência recobrindo completamente a superfície do separador impregnado pelo electrólito.

Num modelo de realização preferido para a presente invenção, a bateria será uma bateria lítio-ião de que fazem parte:

- (i) um semi-acumulador conforme atrás descrito, compreendendo um ânodo com um separador,
- (ii) um líquido electrolítico contendo um sal de lítio, impregnando o separador do semi-acumulador,
- (iii) para funcionar como cátodo, uma mistura integrando um material de inserção com iões de lítio, um aglutinante em polímero e um condutor electrónico secundário, recobrindo a superfície do separador impregnado pelo electrólito, e
- (iv) um colector de corrente do cátodo, por exemplo em alumínio.

Os líquidos electrolíticos integrando um sal de lítio, utilizáveis em baterias lítio-ião, são já conhecidos pelos especialistas nesta tecnologia. A título de exemplo, podem ser citados os sais de lítio $\text{LiCF}_3\text{SCO}_3$, LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiPF_6 e LiBF_4 .

Haverá preferência em que o referido sal seja seleccionado dentro do grupo formado por $\text{LiCF}_3\text{SCO}_3$, LiClO_4 , LiPF_6 e LiBF_4 .

De uma forma geral, este sal é dissolvido num solvente orgânico anidro, geralmente constituído por misturas em proporções variáveis de carbonato de propileno, carbonato de dimetilo e carbonato de etileno. Nestas circunstâncias, o mencionado electrolito irá genericamente integrar, como é já conhecido pelos especialistas nesta tecnologia, pelo menos um carbonato cíclico ou acíclico, de preferência cíclico. A título de exemplo, tal electrolito será o LP30 – composição comercial da empresa Merck – integrando EC (carbonato de etileno), DMC (Carbonato de dimetilo), e sal LiPF_6 , sendo a solução 1 molar em termos de sal e 50%/50% em peso em termos de solvente.

O cátodo da bateria lítio-ião irá por exemplo incluir, de uma maneira já conhecida, pelo menos um material de inserção com iões de lítio, como o LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, ou LiMn_2O_4 , ou uma composição do tipo LiMX_2 , onde M é um metal de transição e X representa um átomo de halogeno.

Ao contrário do que foi anteriormente explicado relativamente à deposição do separador sobre o eléctrodo com estrutura têxtil, não é essencial que a dita estrutura têxtil do eléctrodo se mantenha sempre evidenciada após a deposição do material que constitui o eléctrodo de carga

oposta, mais particularmente o cátodo da bateria lítio-íão. Por outras palavras, o material que constitui o eléctrodo de polaridade oposta à do eléctrodo com estrutura têxtil irá de preferência preencher pelo menos uma parte das aberturas ou malhas do semi-acumulador, aparecendo portanto a bateria sob a forma de uma folha contínua ou de um conjunto de folhas, em que cada folha envolve a estrutura têxtil atrás descrita.

Num específico modelo de realização para a bateria da presente invenção, a bateria apresenta uma estrutura têxtil, garantindo não apenas as funções de eléctrodo e de separador - ou seja, as funções de semi-acumulador -, mas também a função de colector de corrente para o eléctrodo de polaridade oposta. A função de semi-acumulador será então assegurada, por exemplo, pelos fios de teia da estrutura têxtil, e a função de colector de corrente para o eléctrodo de polaridade oposta será desempenhada pelos fios de trama, ou vice-versa. Os fios de teia serão, neste caso, fios metálicos compostos por um ou mais metais de transição dos grupos 4 a 12 da Tabela Periódica dos Elementos, com uma camada de conversão nanoestruturada e revestidos por uma camada de separação, tais como foram descritas anteriormente. Os fios de trama consistirão em fios metálicos que podem desempenhar as funções de colector de corrente para o eléctrodo positivo, por exemplo em alumínio.

A invenção também tem como objectivo a utilização

de uma bateria tal como atrás descrita, funcionando como bateria para veículos híbridos (recarregáveis ou não), veículos eléctricos, equipamento portáteis e aplicações estacionárias.

Por último, a invenção tem ainda como objectivo um supercondensador integrando um eléctrodo com estrutura têxtil de acordo com a presente invenção.

A Figura 1 representa um esquema de um semi-acumulador em conformidade com a invenção, numa vista de cima (Figura 1A), e em secção de corte (Figura 1B) realizado através do plano AA' da Figura 1A. Um tal semi-acumulador **200** inclui um colector de electrões **100**, normalmente sob a forma de tecido observado em secção de corte na Figura 1A, à superfície do qual foi formada uma camada **101** de material activo. Esta camada de material activo foi produzida por tratamento térmico do colector **100**, por exemplo submetendo-o a ar a elevada temperatura. O colector **100** é normalmente feito em aço inoxidável. O crómio (Cr), o ferro (Fe) e o manganésio (Mn), componentes do colector **100**, reagiram com o oxigénio (O₂) do ar para formar óxidos, principalmente à base de crómio, sob a forma de nanopartículas. Não foi adicionado qualquer material exterior, como por exemplo um condutor electrónico secundário tal como negro de carbono, um aglutinante, ou um outro metal. Sobre este colector **100** e respectiva camada de conversão nanoestruturada **101** foi depositada uma camada de separador **102**, tipicamente por um processo de cataforese,

sob a forma de uma fina película completamente recobrindo toda a superfície dos fios de tecido metálico com a sua camada de conversão. Este revestimento **102** foi depositado de maneira a não obturar as aberturas **103** do tecido, que podem ser distinguidas na Figura 1A. Este separador apresenta a particularidade de poder ser impregnado por um líquido electrolítico para bateria lítio-ião.

Lisboa, 18 de Outubro de 2010

REIVINDICAÇÕES

1. Um eléctrodo constituído por:

(a) um colector de electrões contendo um ou mais metais de transição dos grupos 4 a 12 da Tabela Periódica dos Elementos, e

(b) um material electroquimicamente activo, presente na superfície do colector de electrões sob a forma de uma camada de conversão nanoestruturada contendo nanopartículas, ou aglomerados destas mesmas nanopartículas, apresentando as nanopartículas um diâmetro médio compreendido entre 1 nm e 1000 nm - de preferência entre 10 nm e 300 nm -, em que o dito material electroquimicamente activo contém pelo menos uma composição do metal de transição ou dos metais de transição presentes no colector de electrões,

caracterizado por o eléctrodo ter uma estrutura têxtil formada por fios e/ou fibras metálicas, e **caracterizado por** apresentar uma área específica, expressa por unidade de superfície, compreendida entre $2\text{ m}^2/\text{m}^2$ e $100\text{ m}^2/\text{m}^2$ de superfície geométrica de eléctrodo.

2. Eléctrodo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a estrutura têxtil de fios metálicos consistir numa estrutura têxtil tecida, não tecida, ou tricotada, sendo de preferência uma estrutura têxtil tecida.

3. Eléctrodo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado por** o diâmetro equivalente da secção dos fios ou fibras do eléctrodo com estrutura têxtil revestidos com uma camada de conversão em material activo estar compreendido entre $5\text{ }\mu\text{m}$ e 1 mm - preferencialmente entre $10\text{ }\mu\text{m}$ e $100\text{ }\mu\text{m}$, e em particular entre os $15\text{ }\mu\text{m}$ e os $50\text{ }\mu\text{m}$.

4. Eléctrodo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado por** ele apresentar uma massa superficial inferior a 1000 g/m^2 de superfície geométrica, a qual estará de preferência compreendida entre 10 g/m^2 e 500 g/m^2 de superfície geométrica.

5. Eléctrodo de acordo com qualquer uma das precedentes reivindicações, **caracterizado por** ele apresentar uma área específica, expressa por unidade de superfície, compreendida entre $20\text{ m}^2/\text{m}^2$ e $80\text{ m}^2/\text{m}^2$ de superfície geométrica de eléctrodo.

6. Eléctrodo de acordo com qualquer uma das precedentes reivindicações, **caracterizado por** ele apresentar uma superfície desenvolvida por unidade de massa de eléctrodo compreendida entre $10^{-3}\text{ m}^2/\text{g}$ e $5\text{ m}^2/\text{g}$ de eléctrodo.

7. Eléctrodo de acordo com qualquer uma das precedentes reivindicações, **caracterizado por** o, ou os ditos metais de transição do colector de electrões serem

seleccionados dentro do grupo composto por níquel, cobalto, manganésio, cobre, crómio e ferro, de preferência escolhidos entre o ferro e o crómio.

8. Eléctrodo de acordo com qualquer uma das precedentes reivindicações, **caracterizado por** a composição - ou as composições - de metal de transição serem escolhidas entre os calcogenetos e os halogenetos, de preferência entre os calcogenetos.

9. Eléctrodo acordo com a reivindicação 8, **caracterizado por** a composição - ou as composições - de metal de transição serem escolhidas entre os óxidos.

10. Eléctrodo de acordo com qualquer uma das precedentes reivindicações, **caracterizado por** o material electroquimicamente activo recobrir completamente a superfície do colector de electrões, sob a forma de uma camada de conversão apresentando uma espessura compreendida entre 30 nm e 15 000 nm, de preferência entre 30 nm e 12 000 nm.

11. Eléctrodo de acordo com qualquer uma das precedentes reivindicações, **caracterizado por** o colector de electrões ser feito em aço inoxidável.

12. Semi-acumulador electroquímico integrando um eléctrodo com estrutura têxtil, de acordo com qualquer uma das precedentes reivindicações, recoberto por um separador

ao longo de toda a sua superfície, em que esse separador apresenta uma espessura suficientemente pequena para que, pelo menos 50% das aberturas do eléctrodo com estrutura têxtil não sejam obturadas pelo referido separador.

13. Semi-acumulador electroquímico de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado por** o separador incluir um polímero catiónico, de preferência um polímero que comporte funções amina quaternária.

14. Bateria electroquímica constituída por:

(i) um semi-acumulador de acordo com a reivindicação 12 ou 13,

(ii) um líquido electrolítico impregnando o separador do semi-acumulador, e

(iii) um eléctrodo com polaridade oposta à do semi-acumulador, recobrindo completamente a superfície do separador impregnado pelo electrólito.

15. Bateria lítio-ião de acordo com a reivindicação 14, constituída por:

(i) um semi-acumulador de acordo com a reivindicação 12 ou 13, integrando um ânodo com um separador,

(ii) um líquido electrolítico contendo um sal de lítio, impregnando o separador ou o semi-acumulador,

(iii) funcionando como cátodo, uma mistura integrando um material de inserção com iões de lítio, um aglutinante em polímero e um condutor electrónico

secundário recobrindo a superfície do separador impregnado pelo electrólito, e

(iv) um colector de corrente do cátodo, por exemplo em alumínio.

16. Supercondensador integrando um eléctrodo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11.

Lisboa, 18 de Outubro de 2010

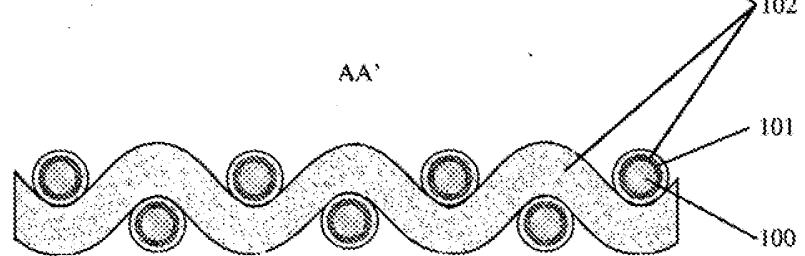
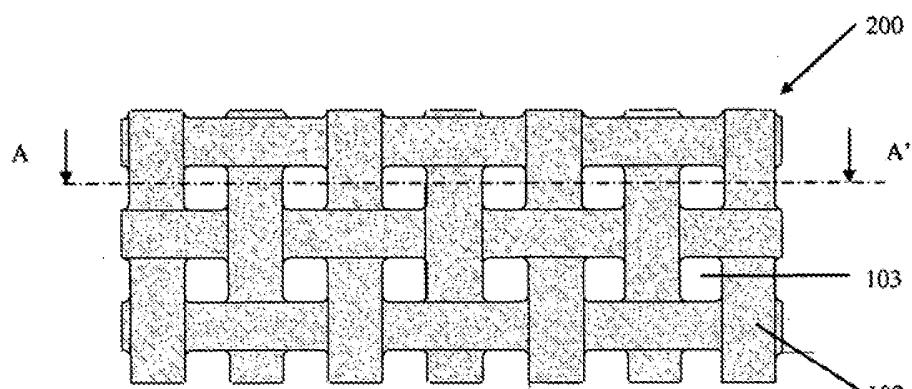


FIG.1.