



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

**(11) PI 0511204-4 B1**

**(22) Data do Depósito:** 27/05/2005

**(45) Data de Concessão:** 01/03/2016

**(RPI 2356)**



\* B R P I 0 5 1 1 2 0 4 B 1 \*

---

**(54) Título:** BATERIA SECUNDÁRIA DE LÍTIO

**(51) Int.Cl.:** H01M 10/052

**(30) Prioridade Unionista:** 28/05/2004 KR 10-2004-0038374, 29/12/2004 KR 10-2004-0115350

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

**(72) Inventor(es):** DONG-MYUNG KIM, JONG-MOON YOON, YONG-JEONG KIM, BENJAMIN CHO,  
JUN-YONG JEONG, DAE JUNE-JEONG, JOON-SUNG BAE

## "BATERIA SECUNDÁRIA DE LÍTIO"

A presente invenção se relaciona a uma bateria secundária de lítio, preferivelmente uma bateria de alta voltagem com voltagens de carga e corte acima de 4,35 V, o que melhora as características de ciclo de alta temperatura, de segurança, e as características de armazenamento em alta temperatura. Mais particularmente, a presente invenção se relaciona a uma bateria secundária de lítio usando um eletrólito que compreende um composto com um potencial de reação de 4,7 V ou mais em adição a um composto contendo um grupo nitrilo, em que o composto com um potencial de reação de 4,7 V ou mais resolve os problemas do fenômeno de inchamento da bateria e deteriora a capacidade de recuperação sob condições de armazenamento em alta temperatura, tais problemas sendo causados pelo composto contendo um grupo nitrilo usado no eletrólito para melhorar a segurança e as características de ciclo de alta temperatura.

### **Estado da Arte**

Recentemente, à medida em que os dispositivos eletrônicos ficam menores e mais leves, mais e mais se requer que as baterias neles usadas como fontes de energia tenham um tamanho compacto e baixo peso. Como baterias recarregáveis com tamanho compacto, baixo peso e alta capacidade, as baterias secundárias de lítio foram colocadas em uso prático e são extensamente usadas em dispositivos portáteis eletrônicos e de comunicação, tais como filmadoras compactas, telefones portáteis, computadores tipo *notebook*, etc.

Uma bateria secundária de lítio inclui um catodo, um anodo e um eletrólito. Tais baterias secundárias de lítio são capazes de repetidos ciclos de carga/descarga, porque os íons de lítio retirados 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 retirados novamente durante um ciclo de descarga, de modo que os íons de lítio fazem um caminho recíproco entre ambos eletrodos enquanto transferindo energia.

Geralmente, para converter um bateria secundária de lítio tendo uma voltagem de carga-corte de 4,2 V em uma bateria de alta capacidade, alta saída e alta voltagem com uma voltagem de

carga e corte de 4,35 V ou mais alta, é necessário aumentar a capacidade teoricamente disponível do material ativo de catodo na bateria. Os métodos para aumentar a capacidade disponível de um material ativo de catodo incluem um método para dopar um material ativo de catodo com metais de transição ou metais de não-transição tais como alumínio e magnésio, ou um método para aumentar a voltagem de carga-corte de uma bateria. É possível aumentar a capacidade disponível de um material ativo de catodo em 15% ou mais aumentando-se a voltagem de carga-corte de uma bateria secundária de lítio para 4,35 V ou mais. Porém, porque a reatividade entre o catodo e o eletrólito também aumenta, pode acontecer degradação da superfície do catodo e oxidação do eletrólito, resultando em degradação das características de ciclo em alta temperatura, da segurança e das características de armazenamento em alta temperatura da bateria.

Enquanto isso, uma bateria secundária de lítio tendo uma voltagem de carga-corte de 4,2 V de acordo com o estado da arte anterior usa um agente inibidor de sobrecarga tal como ciclo-hexilbenzeno (CHB) ou bifenil (BF) para melhorar a segurança da bateria e prevenir reações colaterais entre catodo e eletrólito formando uma camada de cobertura no catodo sob condições de armazenamento em alta temperatura. Porém, quando aditivos tendo um potencial de reação de cerca de 4,6 V (por exemplo, CHP ou BF) é usado em uma bateria de alta voltagem tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V ou mais, as características de ciclo da bateria podem ser rapidamente degradadas à temperatura ambiente e alta temperatura. Adicionalmente, tais aditivos podem ser excessivamente decompostos sob condições de armazenamento de alta temperatura para formar um grosso filme isolador que previne o movimento de íons de lítio no catodo, de maneira que nenhuma capacidade de recuperação não pode ser obtida.

#### **Breve Descrição dos Desenhos**

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

A fig. 1 é um gráfico mostrando as características de ciclo de alta temperatura (45 °C) de uma bateria de 4,35 V não usando nenhum aditivo para o eletrólito de acordo com o Exemplo Comparativo 1 e uma bateria de 4,35 V usando  
5 succinonitrilo como elemento aditivo para o eletrólito de acordo com o Exemplo Comparativo 2;

A fig. 2 é um gráfico mostrando as características de ciclo de alta temperatura (45 °C) da bateria de 4,35 V usando succinonitrilo e 3-fluorotolueno como aditivos para o  
10 eletrólito de acordo com o Exemplo 1;

A fig. 3 é um gráfico que mostra os resultados do teste de sobrecarga para a bateria secundária de lítio de 4,35 V de acordo com o Exemplo Comparativo 1 sob condições de 6 V/1A;

A fig. 4 é um gráfico mostrando os resultados do teste de sobrecarga para a bateria secundária de lítio de 4,35 V de acordo com o Exemplo Comparativo 1 sob condições de 12 V/1A;  
15

A fig. 5 é um gráfico que mostra os resultados do teste de sobrecarga para a bateria secundária de lítio de acordo com o Exemplo Comparativo 2 sob condições de 12 V/1A;

A fig. 6 é um gráfico que mostra os resultados do teste de sobrecarga para a bateria secundária de lítio de 4,35 V de acordo com o Exemplo 1 sob condições de 18 V/1A;  
20

A fig. 7 é um gráfico mostrando os resultados do teste de "caixa quente" (150 °C) para a bateria secundária de lítio de acordo com o Exemplo Comparativo 1;  
25

A fig. 8 é um gráfico que mostra os resultados do teste de "caixa quente" para a bateria secundária de lítio de acordo com o Exemplo Comparativo 2;

A fig. 9 é um gráfico mostrando os resultados do teste de "caixa quente" para a bateria secundária de lítio de acordo com o Exemplo 1;  
30

A fig. 10 é um gráfico que mostra os resultados do teste de armazenamento em alta temperatura a longo prazo (30 ciclos = 1 ciclo: 80 °C/3 h + temperatura ambiente/7 h) para cada  
35 bateria secundária de lítio de acordo com o Exemplo 1 e Exemplos Comparativos 2 e 3; e

A fig. 11 é um gráfico mostrando os resultados do teste de armazenamento em alta temperatura a longo prazo (80 °C/5 dias) para cada bateria secundária de lítio de acordo com o Exemplo 1 e Exemplos Comparativos 2 e 3.

5                    **Descrição da Invenção**

Reconhece-se em primeiro lugar que quando um composto contendo um grupo nitrilo, particularmente um composto de dinitrilo alifático, é usado como aditivo para um eletrólito para prevenir a degradação da segurança e a qualidade de uma bateria de alta voltagem tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V ou mais, há problemas como o fenômeno inchamento da bateria e queda significativa da capacidade de recuperação sob condições de armazenamento em alta temperatura.

Adicionalmente, encontrou-se que quando um composto tendo um potencial de reação de 4,7 V ou mais, por exemplo um composto de fluorotolueno, é acrescentado a um eletrólito contendo um composto possuindo um grupo nitrilo adicionado a ele, é possível prevenir os problemas do fenômeno de inchamento da bateria e a queda significativa da capacidade sob condições de armazenamento em alta temperatura, tais problemas sendo causados pelo composto contendo um grupo nitrilo usado com a finalidade de melhorar as características de ciclo em alta temperatura e a segurança da bateria.

Então, é um objetivo da presente invenção prover uma bateria secundária de lítio tendo excelentes características de ciclo em alta temperatura e de segurança, e melhores características de armazenamento em alta temperatura.

De acordo com um aspecto da presente invenção, é provido uma bateria secundária de lítio compreendendo um catodo (C), um anodo (A), um separador e um eletrólito, em que o eletrólito inclui (a) um composto contendo um grupo nitrilo, e (b) um composto tendo potencial de reação de 4,7 V ou mais alto.

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

35                    A bateria secundária de lítio de acordo com a presente invenção é caracterizada por usar um composto contendo um grupo nitrilo combinado com um composto de fluorotolueno em um

eletrólito para uma bateria secundária de lítio convencional (preferivelmente, uma bateria de alta voltagem tendo voltagens de carga-corte de mais de 4,35 V).

Devido às características acima da presente invenção, a bateria secundária de lítio de acordo com a presente invenção pode apresentar simultaneamente melhores qualidades gerais incluindo características de ciclo em alta temperatura e características de armazenamento em alta temperatura com melhor segurança.

(1) Na bateria secundária de lítio de acordo com a presente invenção, o composto contendo um grupo nitrilo usado no eletrólito pode melhorar a qualidade da bateria a alta temperatura bem como a segurança da bateria.

O grupo nitrilo altamente polar (-CN) presente no composto contendo um grupo nitrilo usado na presente invenção pode ser unido à superfície de um catodo a alta temperatura, formando assim um complexo. O complexo formado como descrito acima pode servir como um filme de proteção para mascarar os locais ativos da superfície do catodo, e assim pode prevenir que os metais de transição sejam parcialmente dissolvidos durante repetidos ciclos de carga-descarga e sejam precipitados no anodo. Adicionalmente, é possível inibir reações colaterais entre o eletrólito e o catodo depois da geração de gás e fazer com que os íons de lítio sejam inseridos/removidos mesmo em alta temperatura, e assim prevenir a degradação das características de vida de ciclo.

Mais adiante, o composto contendo um grupo nitrilo inibe o calor gerado pela reação entre eletrólito e catodo e pelo colapso estrutural do catodo, e reduz o valor calorífico causado pelo calor. Então, é possível prevenir a combustão acelerada do eletrólito e o fenômeno de fuga térmica causado pelo oxigênio emitido do colapso estrutural do catodo devido às condições de sobrecarga, condições de curto-circuito interno ou condições de alta temperatura, e assim prevenir a ignição e explosão da bateria.

(2) Quando o eletrólito contendo o composto contendo um grupo nitrilo é usado em uma bateria secundária de lítio, preferivelmente em uma bateria secundária de lítio tendo uma

voltagem de carga-corte de 4,35 V ou mais, é possível melhorar as características de ciclo em alta temperatura e a segurança da bateria. Porém, há o problema de que quando a bateria é armazenada por muito tempo em alta temperatura, a bateria pode inchar (por exemplo, a espessura da bateria pode aumentar) devido à geração de gás, resultando em uma queda na capacidade de recuperação.

Ao contrário, de acordo com a presente invenção, um composto de fluorotolueno (por exemplo, 2-fluorotolueno (2-FT) e/ou 3-fluorotolueno (3-FT)) tendo um potencial de reação de 4,7 V ou mais é usado em um eletrólito além do composto contendo um grupo nitrilo. Porque tais compostos de fluorotolueno têm um alto potencial de reação e experimentam pequena mudança nos potenciais de reação durante ciclos repetidos, é possível prevenir a decomposição dos aditivos numa faixa entre 4,35 V e 4,6 V e o assim chamado fenômeno de inchaço da bateria de alta voltagem, e minimizar a queda da capacidade de recuperação. Então, de acordo com a presente invenção, é possível obter sinergia dos efeitos resultantes do composto contendo um grupo nitrilo com o efeito de melhoria das características de armazenamento em alta temperatura.

(3) Mais adiante, quando os aditivos acima forem usados para um eletrólito, é possível reduzir a área da superfície de contato onde as reações colaterais entre catodo e eletrólito possam acontecer, no caso da bateria contendo somente um eletrólito convencional, e assim melhorar a segurança da bateria.

Um componente aditivo do eletrólito de acordo com a presente invenção é um composto contendo um grupo nitrilo (-CN).

Exemplos em particular do composto contendo um grupo nitrilo que pode ser usado incluem compostos contendo ambos um grupo nitrilo aromático e um alifático, compostos de mononitrilo e dinitrilo tendo 1 ou 2 grupos nitrilo sendo preferíveis. Particularmente, compostos de dinitrilo alifático são preferíveis.

Os compostos de dinitrilo de alifático são compostos de dinitrilo lineares C1-C12 ou ramificados tendo um ou mais substituintes. Exemplos não-limitativos incluem succinonitrilo, sebaconitrilo, glutaronitrilo, adiponitrilo, 1,5-dicianopentano, 1,6-diciano-hexano, 1,7-diciano-heptano, 1,8-

diciano-octano, 1,9-dicianononano, 1,10-dicianodecano, 1,12-dicianododecano, tetrametilsucinonitrilo, 2-metilglutaronitrilo, 2,4-dimetilglutaronitrilo, 2,2,4,4-tetrametilglutaronitrilo, 1,4-dicianopentano, 2,5-dimetil-2,5-hexanodicarbonitrilo, 2,6-diciano-  
5 heptano, 2,7-diciano-octano, 2,8-dicianononano, 1,6-dicianodecano, ou similares. Mais particularmente, são preferíveis o sucinonitrilo ou o sebaconitrilo.

O composto contendo um grupo nitrilo é usado no eletrólito em uma quantidade que depende da sua solubilidade no  
10 solvente para o eletrólito. Porém, o composto contendo um grupo nitrilo usado no eletrólito está preferivelmente em uma quantidade entre 0,1 e 10% em peso baseado em 100% em peso do eletrólito. Quando o composto é usado em uma quantidade menor que 0,1% em peso, não é possível melhorar significativamente a segurança da  
15 bateria. Por outro lado, quando o composto é usado em uma quantidade maior que 10% em peso, a viscosidade do eletrólito aumenta excessivamente, resultando em degradação na qualidade da bateria em temperatura ambiente e baixa temperatura.

Outro componente aditivo do eletrólito de acordo  
20 com a presente invenção é um composto tendo um potencial de reação de 4,7 V ou mais. Não há nenhuma limitação particular no composto, contanto que seja um composto tendo um potencial de reação de 4,7 V ou mais. Preferivelmente, o aditivo é um composto de fluorotolueno (FT). Exemplos não-limitativos de compostos de  
25 fluorotolueno incluem um monofluorotolueno, difluorotolueno, trifluorotolueno, ou similares. Entre esses, 2-fluorotolueno (2-FT) e/ou 3-fluorotolueno (3-FT) são mais preferíveis, porque eles têm altos potenciais de reação e experimentam pouca mudança dos potenciais de reação durante ciclos repetidos.

30 Porque o 2-fluorotolueno e/ou o 3-fluorotolueno são fisicamente estáveis e têm um alto ponto de ebulição de modo a prevenir sua decomposição térmica bem como um alto potencial de reação de 4,7 V ou mais (o potencial de reação sendo cerca de 0,1 V mais alto do que o potencial de reação de CHB ou BP), eles podem  
35 melhorar as características de armazenamento em alta temperatura e a segurança de uma bateria usando um eletrólito que os inclua como aditivos, ao contrário dos aditivos convencionais como CHP e BP.

Adicionalmente, porque eles experimentam pouca mudança dos potenciais de reação durante ciclos repetidos, se comparado aos compostos de fluorotolueno convencionais, eles podem prevenir a degradação das características de ciclo de uma bateria de alta  
5 voltagem.

Na realidade, quando é usado um composto de fluorotolueno, diferente do 2-fluorotolueno e 3-fluorotolueno, ou 4-fluorotolueno (4-FT), tendo um potencial de reação semelhante ao do CHB, uma bateria tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V ou  
10 mais apresenta degradação significativa das características de ciclo durante ciclos repetidos devido a uma reação do material ativo de catodo com um átomo de fluorina substituído na para-  
posição. Então, não é possível melhorar a segurança e as características de armazenamento em alta temperatura da bateria.

Preferivelmente, o composto tendo um potencial de reação de 4,7 V ou mais (por exemplo, 2-FT e/ou 3-FT) é acrescentado a um eletrólito em uma quantidade entre 0,1 e 10% em peso baseado em 100% em peso do peso total do eletrólito. Quando o composto é usado em uma quantidade menor que 0,1% em peso, não é  
20 possível melhorar significativamente as características de armazenamento em alta temperatura da bateria. Quando o composto é usada em uma quantidade maior do que 10% em peso, há problemas de que a viscosidade do eletrólito diminui e o aditivo causa uma reação exotérmica emitindo calor excessivamente.

O eletrólito para baterias, ao qual os compostos aditivos acima são acrescentados, compreende componentes atualmente usados em eletrólitos, por exemplo um sal de eletrólito e um solvente orgânico.

O sal de eletrólito que pode ser usado na  
30 presente invenção inclui um sal representado pela fórmula de  $A^+B^-$ , em que  $A^+$  representa um cátion de metal alcalino selecionado do grupo que consiste em  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  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  
35 suas combinações. Particularmente, é usado preferivelmente um sal de lítio.

Exemplos não-limitativos do solvente orgânico incluem carbonato de propileno (CP), carbonato de etileno (CE), carbonato de dietila (CDE), carbonato de dimetila (CDM), carbonato de dipropila (CDP), sulfóxido de dimetila, acetonitrilo, dimetóxi-etano, dietóxi-etano, tetrahidrofurano, N-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de etilmetila (CEM), gama-butirolactona (GBL) ou suas misturas.

Como geralmente conhecido no estado da arte, uma bateria secundária de lítio inclui um catodo (C), um anodo (A), um eletrólito e um separador, em que o eletrólito inclui os aditivos acima descritos.

Tais baterias secundárias de lítio incluem baterias secundárias de metal de lítio, baterias secundárias de íons de lítio, baterias secundárias de polímero de lítio, baterias secundárias de íons de polímero de lítio, etc. Adicionalmente, a presente invenção pode ser aplicada não só a baterias secundárias de lítio convencionais tendo uma voltagem de carga-corte de 4,2 V mas também a baterias de alta voltagem tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V ou mais. Particularmente, são preferíveis baterias de alta voltagem tendo uma voltagem de carga-corte entre 4,35 V e 4,6 V.

De acordo com a presente invenção, a faixa de voltagens de carga-corte da bateria secundária de lítio pode ser controlada para prover baterias de alta voltagem tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V ou mais, preferivelmente entre 4,35 V e 4,6 V. Caso contrário, os materiais ativos de catodo usados nas baterias secundárias de lítio podem ser dopados ou substituídos com outro elemento, ou podem ter sua superfície tratada com uma substância quimicamente estável.

Mais particularmente, a bateria secundária de lítio de acordo com a presente invenção tem uma voltagem de carga-corte de 4,35 V ou mais, preferivelmente entre 4,35 V e 4,6 V. Quando a bateria tem uma voltagem de carga-corte abaixo de 4,35 V, ela é substancialmente a mesma que a de uma bateria convencional de 4,2 V e não apresenta um aumento na capacidade disponível de material ativo de catodo, de modo que uma bateria de alta capacidade não pode ser projetada e obtida. Adicionalmente, quando

a bateria tem uma voltagem de carga-corte de mais de 4,6 V, o material ativo de catodo usado na bateria pode experimentar uma rápida mudança de estrutura devido à presença da fase H13 gerada no material ativo de catodo. Neste caso, há os problemas do metal de transição ser dissolvido fora do óxido composto do metal de transição de lítio usado como material ativo de catodo e pode ocorrer perda de oxigênio. Mais adiante, como a voltagem de carga-corte aumenta, a reatividade entre o catodo e o eletrólito também aumenta, resultando em problemas incluindo explosão da bateria.

10 O material ativo de anodo que pode ser usado na bateria secundária de lítio de alta voltagem tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V ou mais de acordo com a presente invenção inclui materiais ativos de anodo convencionais conhecidos pelos qualificados na arte (por exemplo, materiais capazes de inserção/remoção de íons de lítio). Não há nenhuma limitação particular na seleção do material ativo de anodo. Exemplos não-limitativos de material ativo de anodo incluem ligas de lítio, materiais carbonáceos, óxidos inorgânicos, chalcogênios inorgânicos, nitridos, complexos de metal ou compostos de polímeros orgânicos. Particularmente, são preferidos materiais carbonáceos amorfos ou cristalinos.

O material ativo de catodo que pode ser usado na bateria secundária de lítio de alta voltagem tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V ou mais de acordo com a presente invenção inclui materiais ativos de catodo convencionais conhecidos pelos qualificados na arte (por exemplo, óxidos compostos contendo lítio tendo pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, elementos do grupo 13, elementos do grupo 14, elementos do grupo 15, metais de transição e elementos terrosos raros). Não há nenhuma limitação particular na seleção do material ativo de catodo. Exemplos não-limitativos de material ativo de catodo incluem vários tipos de óxidos compostos de metal de transição de lítio (por exemplo, óxidos compostos de manganês de lítio tal como  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; óxidos de níquel de lítio como  $\text{LiNiO}_2$ ; óxidos de cobalto de lítio como  $\text{LiCoO}_2$ ; óxidos férreos de lítio; os óxidos acima descritos nos quais o manganês, o níquel, o cobalto ou o ferro são parcialmente dopados

ou substituídos com outros metais de transição ou de não-transição (por exemplo, Al, Mg, Zr, Fe, Zn, Ga, Si, Ge ou suas combinações); óxidos de vanádio contendo lítio; e chalcogênios (por exemplo, dióxido de manganês, disulfida de titânio, disulfida de molibdênio, etc.).

Como material ativo de catodo, óxidos compostos de cobalto de lítio opcionalmente dopados com Al, Mg, Zr, Fe, Zn, Ga, Sn, Si e/ou Ge são preferíveis e  $\text{LiCoO}_2$  é o mais preferível.

Na bateria de alta voltagem tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V ou mais de acordo com a presente invenção, a relação de peso (A/C) de material ativo de anodo (A) em relação ao material ativo de catodo (C) por área de unidade de cada eletrodo varia, adequadamente, de 0,44 a 0,70 e mais preferivelmente de 0,5 a 0,64. Quando a relação de peso for menor que 0,44, a bateria é substancialmente igual a uma bateria convencional de 4,2 V. Então, quando a bateria é sobrecarregada a 4,35 V ou mais, o equilíbrio de capacidade pode ser quebrado causando crescimento de dendrite na superfície do anodo, resultando em curto circuito na bateria e em uma rápida queda na capacidade da bateria. Quando a relação de peso for maior que 0,64, existe indesejavelmente uma quantidade excessiva de locais de lítio no anodo, resultando em uma queda na densidade de energia por unidade de volume/massa da bateria.

De acordo com a presente invenção, tal relação de peso controlada de material ativo de anodo em relação ao material ativo de catodo por área de unidade de cada eletrodo pode ser obtida preferivelmente usando  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiMnCoO}_2$  ou  $\text{LiNiMnO}_2$  tendo uma capacidade semelhante àquela do  $\text{LiCoO}_2$ , etc. como material ativo de catodo e usando grafite como material ativo de anodo. Quando são usados materiais de catodo de alta capacidade tais como materiais contendo Ni e/ou materiais de anodo de alta capacidade tal como Si, é possível projetar e fabricar uma bateria secundária de lítio aperfeiçoada tendo alta capacidade, alta saída e melhor segurança recalculando-se a relação de peso considerando uma capacidade diferente. Porém, o escopo da presente invenção não se limita aos materiais ativos de catodo e materiais ativos de anodo acima mencionados.

O material ativo de catodo usado na bateria secundária de lítio de acordo com a presente invenção (por exemplo,  $\text{LiCoO}_2$ ) tem o problema de que eles se deterioram em termos de propriedades térmicas ao serem carregados a 4,35 V ou mais. Para prevenir o problema, é possível controlar a área da superfície específica do material ativo de catodo.

À medida em que o tamanho de partícula do material ativo de catodo aumenta (em outras palavras, à medida em que a área da superfície específica do material ativo de catodo diminui), a reatividade entre o material ativo de catodo e o eletrólito pode diminuir, resultando em melhoria da estabilidade térmica. Por esta razão, é preferível usar um material ativo de catodo tendo um diâmetro de partícula maior do que o de um material ativo de catodo atualmente usado. Então, o material ativo de catodo usado na bateria de acordo com a presente invenção preferivelmente tem um diâmetro de partícula (tamanho de partícula) entre 5 e 30  $\mu$ . Quando o material ativo de catodo tem um diâmetro de partícula menor que 5  $\mu$ , as reações colaterais entre o catodo e o eletrólito aumentam causando o problema de pobre segurança da bateria. Quando o material ativo de catodo tem um diâmetro de partícula maior que 30  $\mu$ , as reações cinéticas podem ser lentas na bateria.

Adicionalmente, para prevenir a degradação das reações cinéticas na bateria inteira, causada pelo uso de um material ativo de catodo tendo um diâmetro de partícula maior do que aquele de um material ativo de catodo atualmente usado, é possível controlar a quantidade de carregamento do material ativo de catodo e do material ativo de anodo por área de unidade de cada eletrodo.

É preferível que a quantidade de carregamento de material ativo de catodo por unidade de área do catodo varie de 10 a 30  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Quando a quantidade de carregamento de material ativo de catodo é menor do que 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , a bateria pode se degradar em termos de capacidade e eficiência. Quando a quantidade de carregamento de material ativo de catodo é maior do que 30  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , a espessura do catodo aumenta, resultando em degradação das reações cinéticas na bateria. Adicionalmente, é preferível que a

quantidade de carregamento de material ativo de anodo por unidade de área do anodo varie de 4,4 a 21 mg/cm<sup>2</sup>. Quando a quantidade de carregamento do material ativo de anodo é menos do que 4,4 mg/cm<sup>2</sup>, o equilíbrio de capacidade não pode ser mantido, causando assim  
5 degradação na segurança da bateria. Quando a quantidade de carregamento do material ativo de anodo é maior do que 21 mg/cm<sup>2</sup>, uma quantidade excessiva de locais de lítio está indesejavelmente presente no anodo, resultando em uma queda da densidade de energia por unidade de volume/massa da bateria.

10 O eletrodo usado na bateria de acordo com a presente invenção pode ser fabricado por um processo convencional conhecido pelos qualificados na arte. Em uma forma de incorporação, a borra para cada eletrodo é aplicada sobre um coletor de corrente formado por uma chapa de metal, sendo em  
15 seguida enrolada e secada.

A borra para cada eletrodo, por exemplo, a borra para um catodo e um anodo pode ser obtida misturando-se o material ativo de catodo/material ativo de anodo acima descrito com um ligante e um meio de dispersão. Cada borra para catodo e anodo  
20 contém preferivelmente uma pequena quantidade de agente condutivo.

Não há nenhuma limitação particular no agente condutivo, contanto que o agente condutivo seja um material eletrocondutivo que não experimente nenhuma mudança química na bateria usando o mesmo. Exemplos particulares do agente condutivo  
25 que pode ser usado incluem negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de ketchen, negro de fumo ou negro térmico; grafite natural, grafite artificial e fibra de carbono condutiva, etc., negro de carbono, pó de grafite ou fibra de carbono sendo preferidos.

30 O ligante que pode ser usado inclui resinas termoplásticas, resinas termo-curáveis ou combinações relacionadas. Entre tais resinas, polivinilideno difluorido (PVdF), borracha de butadieno estireno (BBE) ou politetrafluoroetileno (PTFE) são preferíveis, PVdF sendo o mais preferível.

35 O meio de dispersão que pode ser usado inclui meios de dispersão aquosos ou meios de dispersão orgânicos tal como N-metil-2-pirollidona.

Em ambos os eletrodos da bateria secundária de lítio de acordo com a presente invenção, a relação da espessura do catodo (C) em relação à do anodo (A) varia adequadamente de 0,7 a 1,4, mais preferivelmente de 0,8 a 1,2. Quando a relação de espessura for menor que 0,7, pode acontecer perda de densidade de energia por unidade de volume da bateria. Quando a relação de espessura for maior que 1,4, as reações cinéticas podem ser lentas na bateria inteira.

A bateria secundária de lítio de acordo com a presente invenção (preferivelmente, uma bateria de alta voltagem tendo voltagens de carga-corte acima de 4,35 V) pode ser fabricada por um método geralmente conhecido por aqueles qualificados na arte. Em uma forma de incorporação do método, um separador poroso é interposto entre catodo e anodo para prover uma montagem de eletrodos, e então o eletrólito, ao qual os componentes aditivos acima são acrescentados, é introduzido.

Embora não haja nenhuma limitação particular no separador que pode ser usado na presente invenção, podem ser usados separadores porosos. Exemplos particulares de separadores porosos incluem separadores porosos baseados em polipropileno, baseados em polietileno e baseados em poliolefina.

Não há nenhuma limitação particular no formato da bateria secundária de lítio de acordo com a presente invenção. A bateria secundária de lítio pode ser cilíndrica, prismática, do tipo bolsa ou uma bateria do tipo moeda.

#### **Melhor Modo de Execução da Invenção**

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

#### Exemplo 1. Fabricação de uma bateria secundária de lítio tendo voltagem de carga-corte de 4,35 V

(Fabricação do catodo)

95% em peso de  $\text{LiCoO}_2$  tendo um diâmetro de partícula de 10  $\mu$ , 2,5% em peso de agente condutivo e 2,5% em peso de um ligante foram misturados para formar uma borra. A borra foi uniformemente aplicada em ambas as superfícies de uma chapa de

alumínio tendo uma espessura de 15  $\mu$  que foi enrolada, para prover um catodo tendo um peso de material ativo de 19,44 mg/cm<sup>2</sup>. O catodo acabado tinha uma espessura de 128  $\mu$ .

(Fabricação do anodo)

5 A 95,3% em peso de grafite, 4,0% em peso de um ligante e 0,7% em peso de um agente condutivo foram adicionados e misturados para formar uma borra. A borra foi uniformemente aplicada em ambas as superfícies de uma chapa de cobre tendo uma espessura de 10  $\mu$  que foi enrolada, para prover um anodo tendo um  
10 peso de material ativo de 9,56 mg/cm<sup>2</sup>. A relação de peso (A/C) do material ativo de anodo em relação ao material ativo de catodo por unidade de área de cada eletrodo foi de 0,49, e o anodo acabado tinha uma espessura de 130  $\mu$ .

(Preparação do eletrólito)

15 A uma solução contendo carbonato de etileno e carbonato de dimetila em uma relação de volume de 1:2 (CE:CDM), foi dissolvido 1M de LiPF<sub>6</sub>, e então 3% em peso de succinonitrilo e 3-fluorotolueno (3-FT) foram adicionados para prover um eletrólito.

20 (Fabricação da bateria)

O catodo e o anodo obtidos como descrito acima foram usado para prover uma bateria prismática.

Exemplo 2. Fabricação de uma bateria secundária de lítio tendo voltagem de carga-corte de 4,2 V

25 O Exemplo 1 foi repetido para prover um bateria secundária de lítio, exceto que um catodo (C) tendo um peso de material ativo de 19,44 mg/cm<sup>2</sup> e um anodo tendo um peso de material ativo de 8,56 mg/cm<sup>2</sup> foram usados para ajustar em 0,44 a relação de peso (A/C) do material ativo de anodo em relação ao  
30 material ativo de catodo por unidade de área de cada eletrodo.

Exemplos 3-10

O Exemplo 1 foi repetido para prover baterias secundárias de lítio, exceto que os compostos contendo um grupo nitrilo e os compostos de fluorotolueno foram usados conforme  
35 descrito na seguinte Tabela 1.

[Tabela 1]

	conteúdo de compostos contendo grupo nitrilo	conteúdo de compostos de fluorotolueno
Ex. 3	sucinonitrilo 3% em peso	3-fluorotolueno 1% em peso
Ex. 4	sucinonitrilo 3% em peso	2-fluorotolueno 1% em peso
Ex. 5	sucinonitrilo 3% em peso	3-fluorotolueno 2% em peso
Ex. 6	sucinonitrilo 3% em peso	2-fluorotolueno 2% em peso
Ex. 7	sucinonitrilo 1% em peso	3-fluorotolueno 3% em peso
Ex. 8	sucinonitrilo 2% em peso	3-fluorotolueno 3% em peso
Ex. 9	sucinonitrilo 1% em peso	2-fluorotolueno 3% em peso
Ex. 10	sucinonitrilo 2% em peso	2-fluorotolueno 3% em peso

Exemplos comparativos 1-3

Fabricação de baterias secundárias de lítio

Exemplo comparativo 1

5 O Exemplo 1 foi repetido para prover uma bateria secundária de lítio, exceto que nem sucinonitrilo nem 3-fluorotolueno foram usados no eletrólito.

Exemplo comparativo 2

10 O Exemplo 1 foi repetido para prover uma bateria secundária de lítio, exceto que sucinonitrilo foi usado e 3-fluorotolueno não foi usado no eletrólito.

Exemplo comparativo 3

15 O Exemplo 1 foi repetido para prover uma bateria secundária de lítio, exceto que sebaconitrilo foi usado em vez de sucinonitrilo e 3-fluorotolueno não foi usado no eletrólito.

Exemplo experimental 1 - Avaliação das características de ciclo da bateria secundária de lítio

20 A bateria secundária de lítio tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V ou mais de acordo com a presente invenção foi avaliada para as características de ciclo em alta temperatura, como se segue.

25 A bateria secundária de lítio usando sucinonitrilo e 3-fluorotolueno como aditivos para o eletrólito de acordo com o Exemplo 1 foi usada como amostra. Como controles, a bateria não usando nenhum aditivo para o eletrólito de acordo com o Exemplo comparativo 1 e a bateria usando sucinonitrilo como

aditivo para o eletrólito de acordo com o Exemplo comparativo 2 foram usadas.

Cada bateria foi testada em uma faixa de voltagem de carga/descarga entre 3,0 V e 4,35 V e foi sujeita a ciclos de carga/descarga de corrente de 1C ( $\approx$  880 mA). Na zona de voltagem constante de 4,35 V, a voltagem foi mantida a 4,35 V até que a corrente caiu para 50 mA e o teste foi executado a 45 °C.

Depois da experiência, a bateria secundária de lítio usando o eletrólito sem conter nenhum aditivo de acordo com o Exemplo comparativo 1 apresentou uma queda significativa nas características de ciclo em alta temperatura (veja-se a fig. 1). Ao contrário, as baterias usando o eletrólito contendo sucinonitrilo como aditivo de acordo com o Exemplo 1 (veja-se a fig. 2) e o Exemplo comparativo 2 (veja-se a fig. 1) apresentaram melhores características de ciclo em alta temperatura.

#### Exemplo experimental 2 - Avaliação de segurança da bateria secundária de lítio

Os seguintes testes foram executados para avaliar a segurança a bateria secundária de lítio tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V ou mais de acordo com a presente invenção.

##### 2-1 - Teste de sobrecarga

A bateria secundária de lítio usando sucinonitrilo e 3-fluorotolueno como aditivos para o eletrólito de acordo com o Exemplo 1 foi usada como amostra. Como controles, a bateria sem usar nenhum aditivo para o eletrólito de acordo com o Exemplo comparativo 1 e a bateria usando sucinonitrilo como aditivo para o eletrólito de acordo com o Exemplo comparativo 2 foram usadas.

Cada bateria foi carregada sob as condições de 6 V/1A, 12 V/1A e 10 V/1A e então conferidas.

Depois de conferida, a bateria usando o eletrólito sem conter nenhum aditivo para o eletrólito de acordo com o Exemplo comparativo 1 apresentou um rápido aumento na temperatura da bateria sob condições de sobrecarga, resultando em ignição e explosão da bateria (vejam-se as figs. 3 e 4). Ao contrário, cada bateria secundária de lítio usando o eletrólito

contendo succinonitrilo como aditivo apresentou excelente segurança sob condições de sobrecarga (vejam-se as figs. 5 e 6).

#### 2-2. Teste de "caixa quente"

A bateria secundária de lítio usando succinonitrilo e 3-fluorotolueno como aditivos para o eletrólito de acordo com o Exemplo 1 foi usada como amostra. Como controles, a bateria sem usar nenhum aditivo para o eletrólito de acordo com o Exemplo comparativo 1 e a bateria usando succinonitrilo como aditivo para o eletrólito de acordo com o Exemplo comparativo 2 foram usadas.

Cada bateria de acordo com o Exemplo 1 e o Exemplo comparativo 2 foi carregada a 4,5 V sob 1C por 2,5 horas e então mantida sob uma condição de voltagem constante. Então, cada bateria foi introduzida em um forno capaz de convecção, aquecida a partir da temperatura ambiente até uma alta temperatura de 150 °C a uma taxa de 5°C/min, e exposta a tais condições de alta temperatura durante 1 hora. Adicionalmente, cada bateria foi conferida com relação a explosão. A bateria de acordo com o Exemplo comparativo 1 foi carregada a 4,4 V sob 1C por 2,5 horas e então mantida sob uma condição de voltagem constante, seguido pelo mesmo procedimento acima descrito.

Depois da experiência, a bateria secundária de lítio de acordo com o Exemplo comparativo 1, não usando nenhum aditivo para o eletrólito e carregada a 4,4 V, incendiou-se neste teste de "caixa quente" (veja-se a Tabela 7). Ao contrário, as baterias secundárias de lítio usando succinonitrilo como aditivo para o eletrólito de acordo com o Exemplo 1 e o Exemplo comparativo 2 apresentaram excelente segurança mesmo sob as condições em que elas foram carregadas a 4,5 V. Então, pode ser visto que o succinonitrilo podem contribuir para melhorar a segurança da bateria (vejam-se as figs. 8 e 9).

#### Exemplo experimental 3 - Avaliação das características de armazenamento em alta temperatura da bateria secundária de lítio

A bateria secundária de lítio de alta voltagem tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V ou mais foi avaliada nos seguintes testes de armazenamento em alta temperatura.

4-1 - Teste de armazenamento em alta temperatura a longo prazo (ciclo térmico de Siemens)

A bateria secundária de lítio usando succinonitrilo e 3-fluorotolueno como aditivos para o eletrólito de acordo com o Exemplo 1 foi usada como amostra. Como controles, as baterias usando succinonitrilo e sebaconitrilo como aditivos para o eletrólito de acordo com os Exemplos comparativos 2 e 3, respectivamente, foram usadas.

Cada bateria foi carregada a uma corrente de carga de 1C a 4,35 V (em que cada bateria foi mantida a voltagem constante até que a corrente elétrica caiu para 18 mA), e foi descarregada a 3,1 V com pulsos GSM para determinar a capacidade de descarga inicial. A seguir, cada bateria foi recarregada a 4,35 V usando as mesmas condições conforme descrito acima, e foi sujeita a 30 ciclos de armazenamento (1 ciclo = armazenamento de 3 horas a 80 °C/armazenamento de 7 horas a 25 °C). Depois de 30 ciclos, cada bateria foi medida para espessura, variações de voltagem em circuito aberto (VCO) e impedância. Então, cada bateria foi descarregada sob condições de pulsos GSM para determinar a capacidade residual de cada bateria. Depois da medição da capacidade residual, cada bateria foi sujeita a três ciclos de carga/descarga e medidas para a capacidade de recuperação de GSM.

Depois da experiência, a bateria secundária de lítio tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V e usando succinonitrilo e 3-fluorotolueno como aditivos para o eletrólito de acordo com o Exemplo 1 apresentou um fenômeno de inchaço significativamente mais baixo se comparado às baterias usando succinonitrilo e sebaconitrilo como aditivos para o eletrólito de acordo com o Exemplo comparativo 2 e o Exemplo comparativo 3, respectivamente. Então, a bateria secundária de lítio de acordo com a presente invenção apresentou melhores características de armazenamento em alta temperatura a longo prazo (veja-se a fig. 10).

3-2 - Teste de armazenamento em alta temperatura a longo prazo (80 °C/5 dias: Armazenamento de Siemens)

A bateria secundária de lítio usando succinonitrilo e 3-fluorotolueno como aditivos para o eletrólito de acordo com o Exemplo 1 foi usada como amostra. Como controles, as baterias usando succinonitrilo e sebaconitrilo como aditivos para o eletrólito de acordo com os Exemplos Comparativos 2 e 3, respectivamente, foram usadas.

O Exemplo experimental 3-1 (ciclo térmico de Siemens) foi repetido para medir a capacidade de recuperação de cada bateria, exceto que cada bateria foi armazenada a 80 °C durante 5 dias.

Depois da experiência, as baterias de acordo com os Exemplos comparativos 2 e 3 apresentaram um significativo fenômeno de inchaço da bateria depois de serem armazenadas a 80 °C durante 5 dias (veja-se a fig. 11). Isto indica que quando um composto contendo um grupo nitrilo tal como succinonitrilo ou sebaconitrilo é usado em uma bateria de alta voltagem tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V ou mais como aditivo para o eletrólito, a bateria apresenta melhores segurança e características de ciclo em alta temperatura, porém, apresenta uma queda na capacidade de recuperação porque o composto de dinitrilo é decomposto sob as condições de armazenamento em alta temperatura formando um grosso filme isolante, resultando no fenômeno de inchaço da bateria. Ao contrário, a bateria secundária de lítio tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V e usando succinonitrilo e 3-fluorotolueno como aditivos para o eletrólito de acordo com o Exemplo 1 não apresentou nenhum inchaço mesmo depois de ser armazenada a 80 °C por um longo tempo (veja-se a fig. 11)

Então, pode ser visto que um composto de fluorotolueno tendo um potencial de reação de 4,7 V ou mais pode resolver o problema relacionado com as características de armazenamento em alta temperatura, causado por um composto contendo um grupo nitrilo usado como aditivo para eletrólito para melhorar as características de ciclo em alta temperatura e segurança de uma bateria de alta voltagem tendo uma voltagem de carga-corte de 4,35 V ou mais.

#### **Aplicabilidade Industrial**

Como pode ser visto acima, a bateria secundária de lítio de acordo com a presente invenção pode prevenir os problemas causados por um composto contendo um grupo nitrilo adicionado ao eletrólito com a finalidade de melhorar as características de ciclo em alta temperatura e a segurança (tais problemas como o fenômeno de inchaço da bateria e queda na capacidade de recuperação sob condições de armazenamento em alta temperatura), através da adição de um composto tendo um potencial de reação de 4,7 V ou mais.

10 Enquanto esta invenção foi descrita em relação ao que é agora considerado ser a forma de incorporação mais prática e preferida, deve ser entendido que a invenção não é limitada à forma de incorporação descrita e aos desenhos. Pelo contrário, é pretendido que cubra várias modificações e variações  
15 dentro do espírito e escopo das reivindicações anexadas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Bateria secundária de lítio compreendendo:

(i) um catodo (C) em que o material ativo de catodo tem um tamanho de partícula na faixa de 5 a 30  $\mu\text{m}$  e é carregado em uma quantidade entre 10 e 30  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ;

(ii) um anodo (A) em que o material ativo de anodo é carregado em uma quantidade entre 4,4 e 21  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ;

(iii) um separador e

(iv) um eletrólito,

em que o eletrólito é **caracterizado** por compreender:

(a) um composto de dinitrilo alifático; e

(b) pelo menos um composto de fluorotolueno selecionado do grupo que consiste em 2-fluorotolueno (2-FT) e 3-fluorotolueno (3-FT),

o composto de dinitrilo alifático é usado em uma quantidade entre 0,1% em peso e 10% em peso baseado em 100% em peso do eletrólito e o composto de fluorotolueno é usado em uma quantidade entre 0,1% em peso e 10% em peso baseado em 100% em peso do eletrólito,

a bateria possui uma relação de peso (A/C) entre o material ativo de anodo (A) e o material ativo de catodo (C) por área de unidade de cada eletrodo que varia de 0,44 a 0,70 e possui uma relação (A/C) entre as espessuras do catodo (C) e de anodo (A) está na faixa de 0,7 a 1,4.

2. Bateria secundária de lítio, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o composto de dinitrilo alifático é succinonitrilo ou sebaconitrilo.

3. Bateria secundária de lítio, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que é obtida usando-se um material ativo de catodo capaz de inserção/remoção de lítio, o material ativo de catodo sendo dopado com pelo menos um metal selecionado do grupo consistindo em Al, Mg, Zr, Fe, Zn, Sn, Si e Ge.

4. Bateria secundária de lítio, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o material ativo de catodo é um óxido composto contendo lítio compreendendo pelo

menos um elemento selecionado do grupo que consiste em metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, elementos do grupo 13, elementos do grupo 14, elementos do grupo 15, metais de transição e elementos terrosos raros.

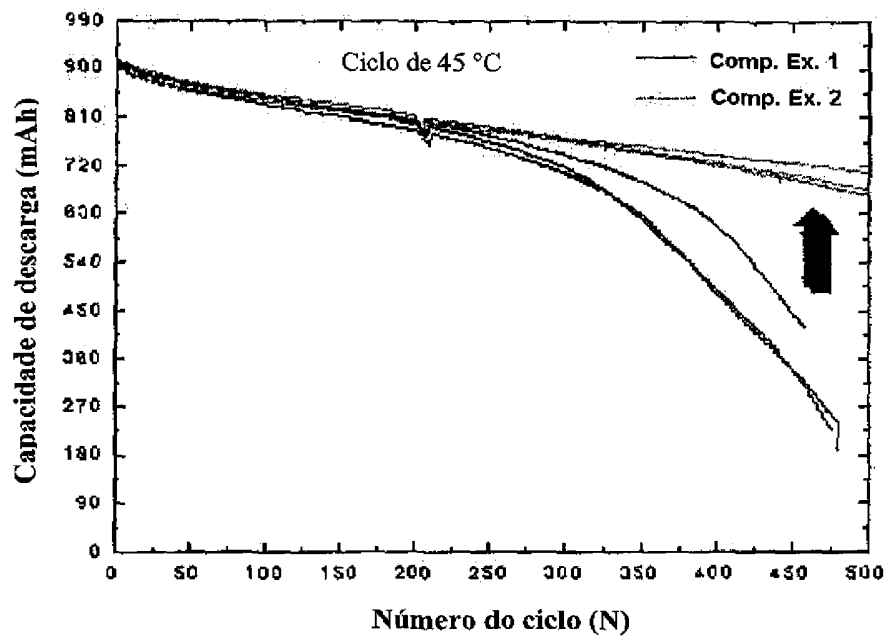


FIG. 1

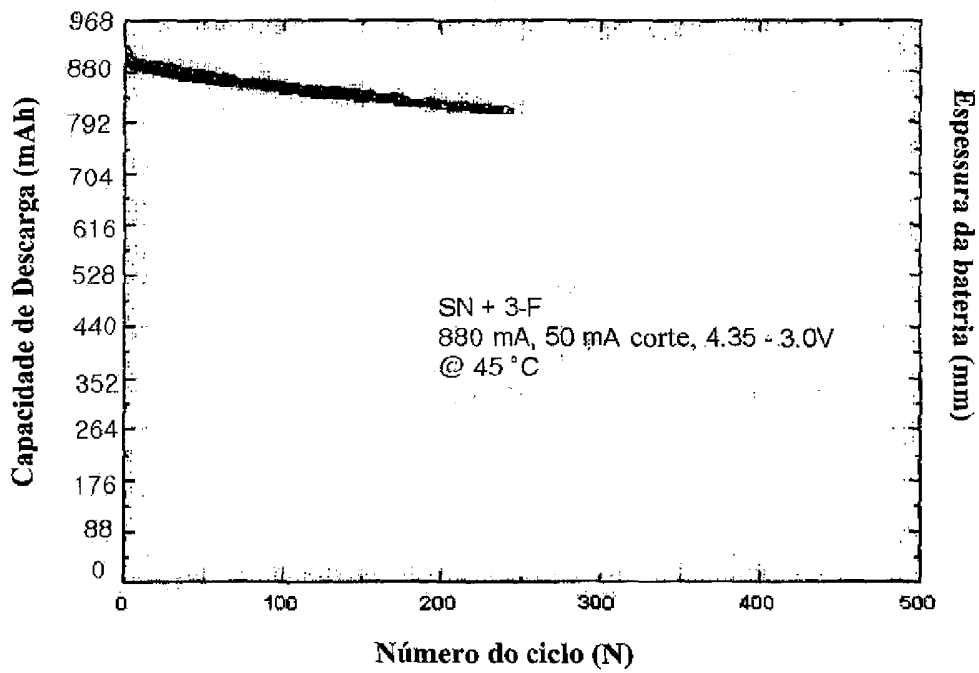


FIG. 2

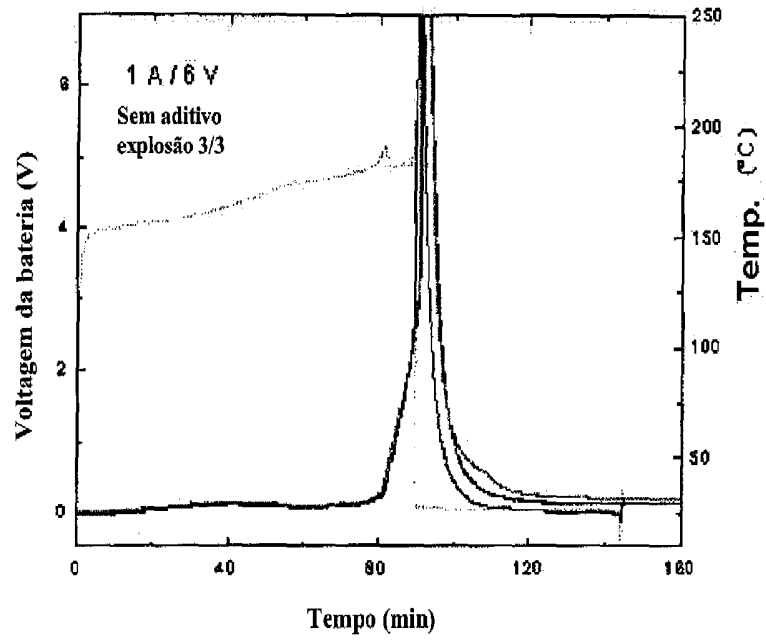


FIG. 3

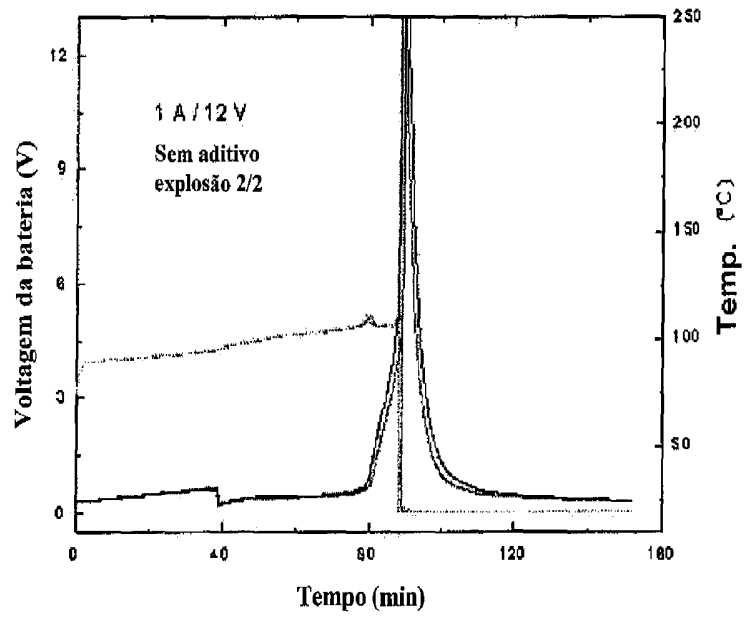


FIG. 4

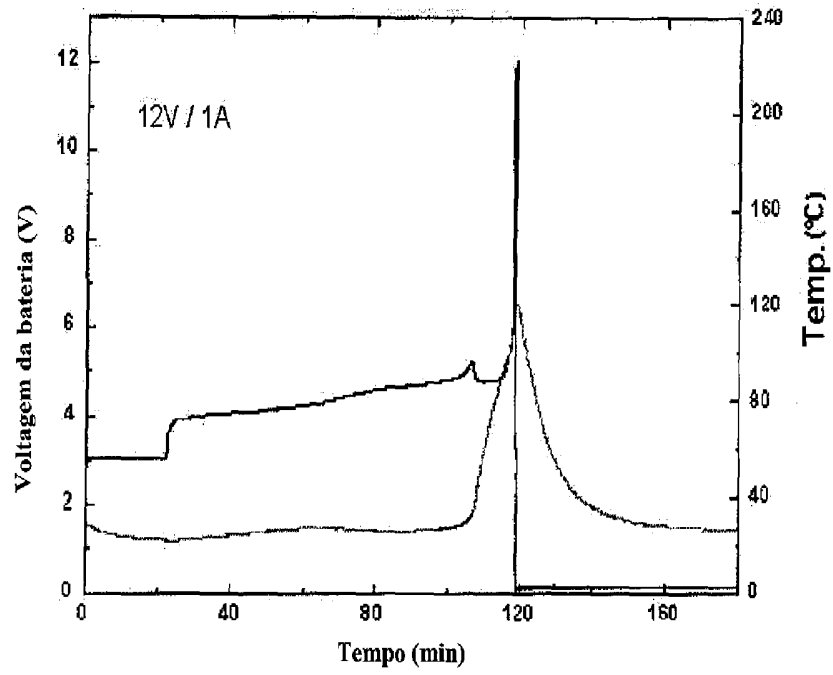


FIG. 5

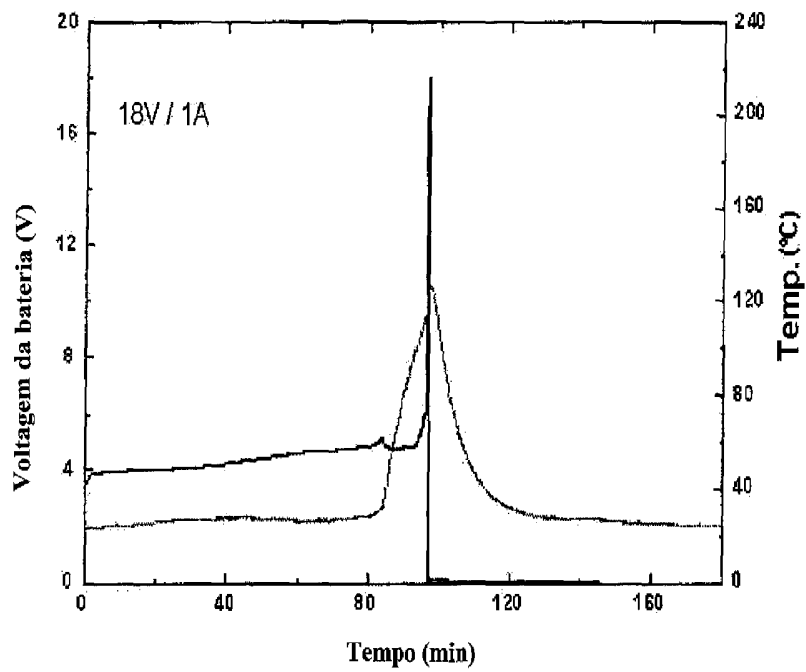


FIG. 6

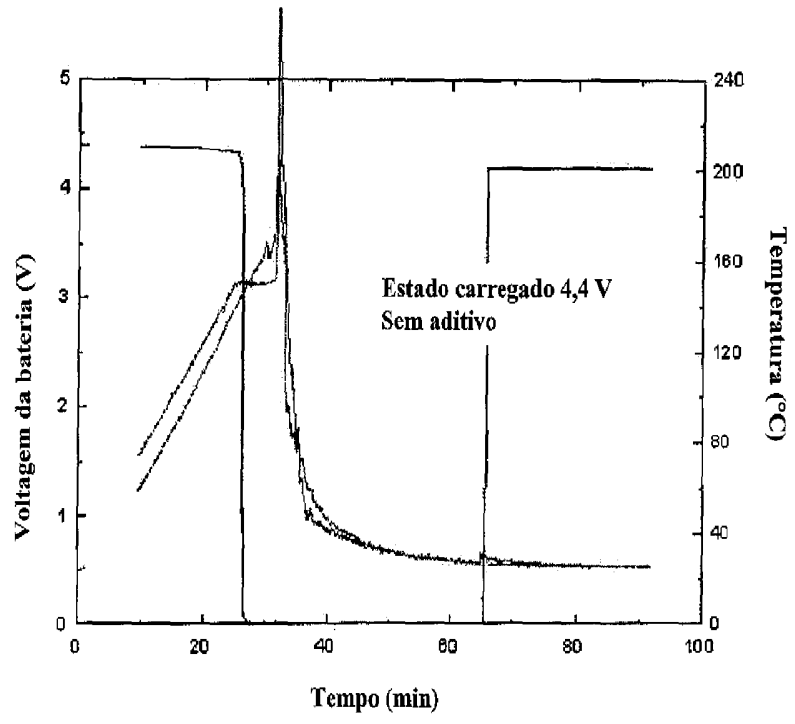


FIG. 7

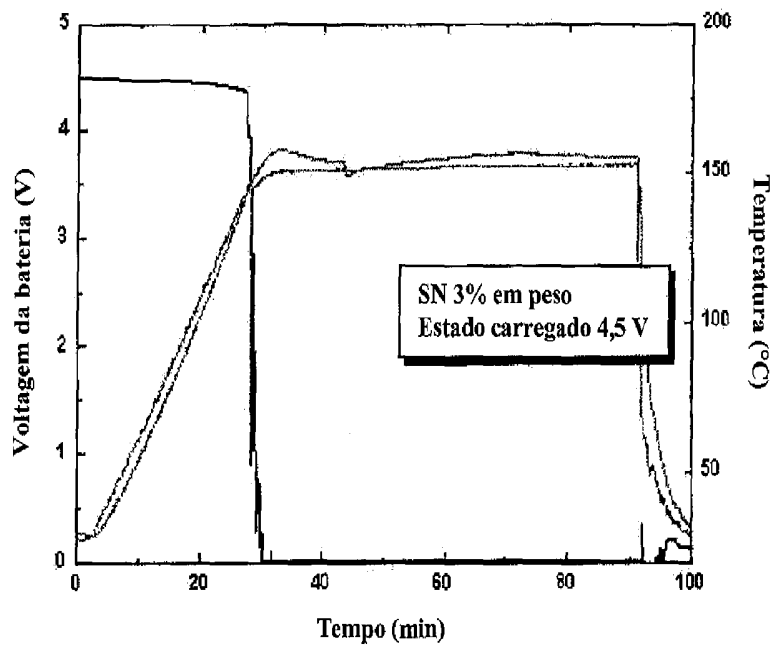


FIG. 8

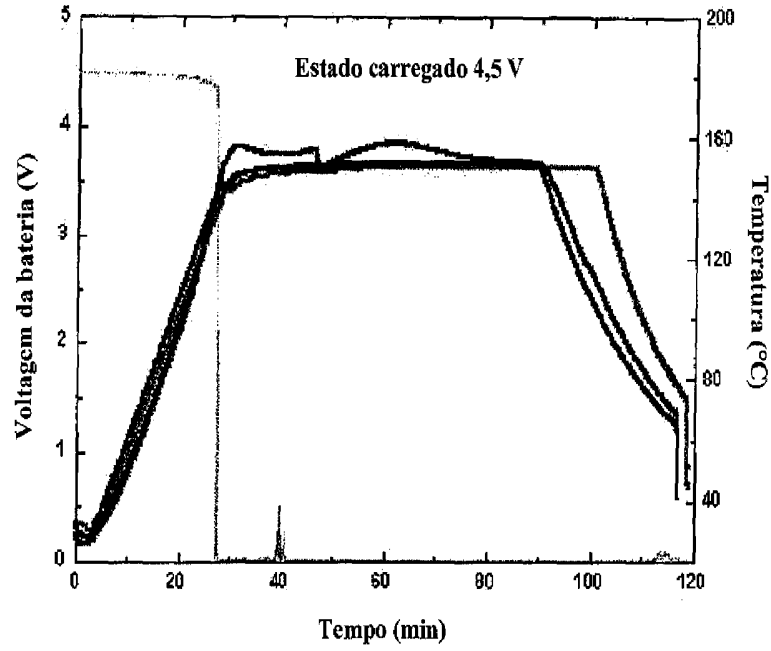


FIG. 9

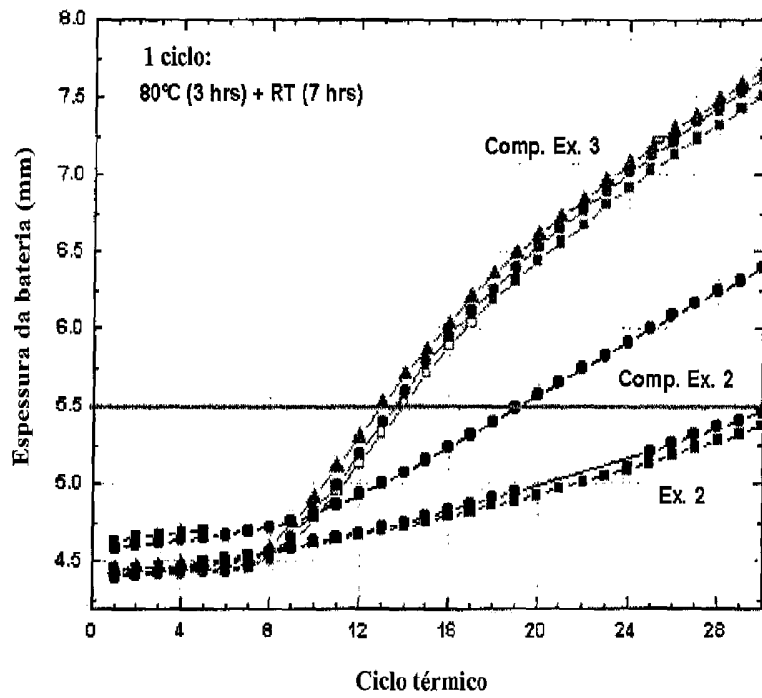


FIG. 10

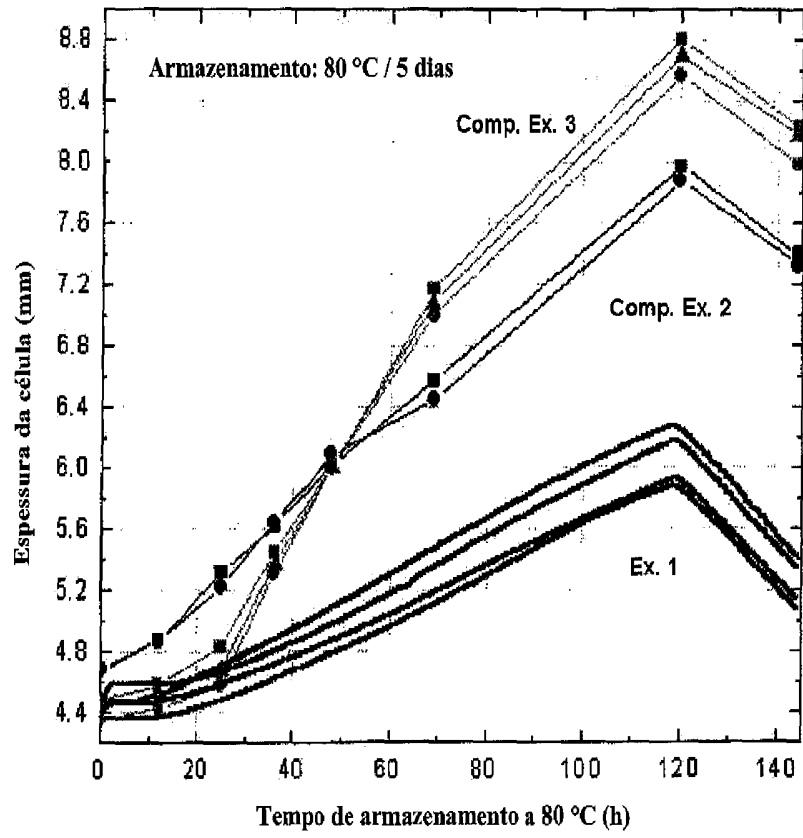


FIG. 11

## R E S U M O

### "BATERIA SECUNDÁRIA DE LÍTIQ"

É descrita uma bateria secundária de lítio incluindo um catodo (C), um anodo (A), um separador e um eletrólito, em que o eletrólito compreende: (a) um composto  
5 contendo um grupo nitrilo e (b) um composto tendo um potencial de reação de 4,7 V ou mais. A bateria secundária de lítio pode prevenir os problemas causados por um composto contendo um grupo nitrilo acrescentado ao eletrólito com a finalidade de melhorar as  
10 características de ciclo em alta temperatura e a segurança (tais problemas, como o fenômeno de inchaço da bateria e queda da capacidade de recuperação sob condições de armazenamento em alta temperatura (>80°C)), pela adição de um composto de fluorotolueno.