



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

(21) PI 0715358-9 A2



(22) Data de Depósito: 26/07/2007
(43) Data da Publicação: 18/06/2013
(RPI 2215)

(51) Int.Cl.:
H01M 6/16
H01M 4/40
H01M 4/58

(54) Título: BATERIA

(30) Prioridade Unionista: 27/07/2006 US 11/494,244

(73) Titular(es): The Gillette Company

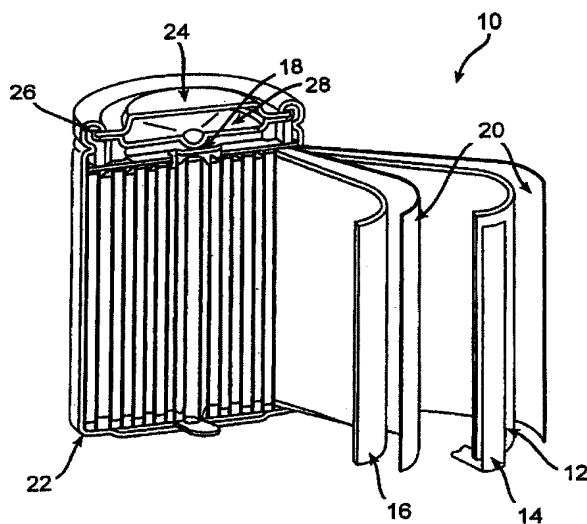
(72) Inventor(es): Rimma A. Sirotna, Thomas N. Kolouris, Todd E. Bofinger, William L. Bowden, Zhiping Jiang

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT IB2007052978 de 26/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/012776de
31/01/2008

(57) Resumo: BATERIA. A presente invenção refere-se a uma bateria que inclui um ânodo tendo metal alcalino como material ativo, um cátodo tendo, por exemplo, dissulfeto de ferro como material ativo, e um eletrólito contendo um sulfolano e 1,3-dioxolano.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "BATERIA".

Campo Técnico

A presente invenção refere-se a baterias, bem como a componentes e métodos relacionados.

5 Antecedentes Da Invenção

As baterias, ou células eletroquímicas, são fontes de energia elétrica de uso comum. Uma bateria contém um eletrodo negativo, tipicamente chamado ânodo e um eletrodo positivo, tipicamente denominado cátodo. O ânodo contém um material ativo que pode ser oxidado; o cátodo
10 contém ou consome um material ativo que pode ser reduzido. O material ativo do ânodo é capaz de reduzir o material ativo do cátodo.

Quando uma bateria é usada como fonte de energia elétrica em um dispositivo, é feito contato elétrico com o ânodo e o cátodo, permitindo que elétrons fluam através do dito dispositivo, e que ocorram as respectivas reações de oxidação e redução para a produção de energia elétrica. Um
15 eletrólito em contato com o ânodo e o cátodo contém íons que fluem através do separador entre os eletrodos, para manter o equilíbrio de cargas na bateria, durante a descarga.

Um tipo de bateria inclui um metal alcalino como o material ativo do ânodo e dissulfeto de ferro como o material ativo do cátodo.
20

Sumário

A invenção refere-se a baterias que têm (1) um ânodo incluindo um metal alcalino, (2) um cátodo incluindo um material ativo do cátodo selecionado do grupo consistindo em polissulfetos de metal de transição, como
25 dissulfeto de ferro, tendo a fórmula $M1_a M2_b S_n$, em que M1 e M2 são metais de transição, $a+b$ é pelo menos 1 e n é pelo menos $2 \times (a+b)$, e (3) um eletrólito incluindo sulfolano e 1,3-dioxolano. Na fórmula do polissulfeto de metal de transição, M1 e M2 podem ser metais de transição iguais ou diferentes. Quando M1 e M2 são o mesmo metal de transição, b é zero. As baterias
30 geralmente apresentam boas características de segurança, emissão de gás limitada e boas propriedades de alta descarga de corrente. O eletrólito inclui, de preferência, de 1% a 30%, em volume, do sulfolano e de 35% a 99%, em

volume, do 1,3-dioxolano.

De preferência, o eletrólito é substancialmente isento de solventes à base de carbonato. O termo substancialmente isento significa que o eletrólito inclui menos que 0,5%, em peso, de solventes à base de carbonato.

As modalidades da bateria podem incluir um ou mais dos recursos apresentados a seguir. O eletrólito inclui de 2% a 25%, em volume, do sulfolano e pelo menos 70%, em volume, do 1,3-dioxolano. O eletrólito inclui menos que 10%, em volume (por exemplo, menos que 5%, menos que 2% ou menos que 1%, em volume), de um solvente diferente do sulfolano e do 1,3-dioxolano. O eletrólito tem uma viscosidade de 0,0002 Pa.s (0,2 cP) a 0,0025 Pa.s (2,5 cP). O eletrólito inclui, também, acetato de vinila (por exemplo de 0,5% a 20%, em volume, de acetato de vinila). O metal alcalino é lítio, e pode ser lítio metálico puro ou lítio metálico em liga com outro metal, como alumínio. O eletrólito inclui um sal de lítio como bis(trifluorometanosulfonil)imida e/ou iodeto de lítio.

Em outro aspecto, a invenção refere-se a baterias que têm (1) um ânodo incluindo um metal alcalino, (2) um cátodo incluindo um material ativo do cátodo selecionado do grupo consistindo em polissulfetos de metal de transição, como dissulfeto de ferro, tendo a fórmula $M1_a M2_b S_n$, em que M1 e M2 são metais de transição, $a+b$ é pelo menos 1 e n é pelo menos $2 \times (a+b)$, e (3) um eletrólito incluindo um sulfolano e um monômero redutor de viscosidade, de preferência acetato de vinila.

Outros aspectos da invenção referem-se a métodos para uso e produção das baterias acima descritas.

Para uso na presente invenção, o termo "um sulfolano" abrange a molécula sulfolano bem como metil, etil e dimetil sulfolano.

Outros recursos e vantagens ficarão evidentes a partir da descrição detalhada, dos desenhos e das reivindicações.

Descrição dos Desenhos

A figura 1 é uma vista em corte de uma modalidade de uma célula eletroquímica não-aquosa.

Descrição Detalhada

Com referência à Figura 1, uma célula eletroquímica primária 10 inclui um ânodo 12 em contato elétrico com um condutor negativo 14, um cátodo 16 em contato elétrico com um fio condutor positivo 18, um separador 20 e um eletrólito. O ânodo 12, o cátodo 16, o separador 20 e o eletrólito estão contidos no interior de uma carcaça 22. O eletrólito inclui um sulfolano e um 1,3-dioxolano como solventes, e um sal de lítio que é ao menos parcialmente dissolvido no sistema solvente. A célula eletroquímica 10 inclui, ainda, uma tampa 24 e uma vedação isolante anular 26, bem como uma válvula de segurança 28.

O cátodo 16 inclui um coletor de corrente do cátodo e um material de cátodo que é revestido sobre ao menos um lado do dito coletor de corrente do cátodo. O material de cátodo inclui o(s) material(is) ativo(s) do cátodo e pode, também, incluir um ou mais materiais condutores (por exemplo, auxiliares de condutividade, agentes de controle de carga) e/ou um ou mais aglutinantes.

O material ativo do cátodo pode incluir um ou mais polissulfetos de metal de transição tendo a fórmula $M1_a M2_b S_n$, em que M1 e M2 são metais de transição, $a+b$ é pelo menos 1 e n é pelo menos $2 \times (a+b)$. Em algumas modalidades, n é 2. Em outras modalidades, n é maior que 2,5 ou 3,0. Exemplos de metais de transição incluem cobalto, cobre, níquel e ferro. Exemplos de polissulfetos de metal de transição incluem FeS_2 , CoS_2 , NiS_2 , MoS_2 , Co_2S_9 , Co_2S_7 , Ni_2S_7 e Fe_2S_7 , Mo_2S_3 e $NiCoS_7$. Os polissulfetos de metal de transição são descritos com mais detalhes, por exemplo, nas patentes U.S. nº 4.481.267 de Bowden et al. e U.S. nº 4.891.283 de Bowden et al. O material de cátodo inclui, por exemplo, pelo menos cerca de 85%, em peso, e/ou até cerca de 92%, em peso, de material ativo do cátodo.

Os materiais condutores podem acentuar a condutividade eletrônica do cátodo 16 no interior da célula eletroquímica 10. Exemplos de materiais condutores incluem auxiliares de condutividade e agentes de controle de carga. Exemplos específicos de materiais condutores incluem negro-de-fumo, negro-de-fumo grafitizado, negro de acetileno e grafite. O material de

cátodo inclui, por exemplo, pelo menos cerca de 3%, em peso, e até cerca de 8%, em peso, de um ou mais materiais condutores.

Os aglutinantes podem ajudar a manter a homogeneidade do material de cátodo e podem acentuar a estabilidade do cátodo. Exemplos de aglutinantes incluem copolímeros lineares di e tribloco. Exemplos adicionais de aglutinantes incluem polímeros tribloco lineares reticulados com resina de melamina, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, termoplásticos fluorados tribloco, polímeros fluorados, borracha de nitrila hidrogenada, copolímeros de fluoroetileno-éter vinílico, poliuretanos termoplásticos, olefinas termoplásticas, copolímeros de bloco de estireno-etileno-butileno-estireno e homopolímeros de fluoreto de polivinilideno. O material de cátodo inclui, por exemplo, pelo menos cerca de 1%, em peso, e/ou até cerca de 5%, em peso, de um ou mais aglutinantes.

O coletor de corrente do cátodo pode ser formado, por exemplo, por um ou mais metais e/ou ligas metálicas. Exemplos de metais incluem titânio, níquel e alumínio. Exemplos de ligas metálicas incluem ligas de alumínio (por exemplo 1N30 e 1230) e aço inoxidável. O coletor de corrente geralmente pode estar sob a forma de uma grade ou lâmina metálica. A lâmina metálica pode ter, por exemplo, uma espessura de até cerca de 35 microns e/ou ao menos cerca de 20 microns.

O cátodo 16 pode ser formado combinando-se primeiro um ou mais materiais ativos do cátodo, materiais condutores e aglutinantes com um ou mais solventes, para formar uma pasta fluida (por exemplo, mediante a dispersão dos materiais ativos do cátodo, materiais condutores e/ou aglutinantes nos solventes, usando-se um misturador planetário duplo) e, então, aplicando-se a pasta fluida como revestimento sobre o coletor de corrente, por exemplo mediante revestimento de matriz por extensão ou revestimento por cilindro. O coletor de corrente revestido é, então, seco e calandrado para obter-se a espessura e a porosidade desejadas.

O ânodo 12 inclui um ou mais metais alcalinos (por exemplo, lítio, sódio, potássio) como o material ativo do ânodo. O metal alcalino pode ser o metal puro ou uma liga do metal. O lítio é o metal preferencial; o lítio

pode estar em liga, por exemplo, com um metal alcalino-terroso ou alumínio. A liga de lítio pode conter, por exemplo, pelo menos cerca de 50 ppm e até cerca de 5.000 ppm (por exemplo, pelo menos cerca de 500 ppm e até cerca de 2.000 ppm) de alumínio ou outro metal em liga. O lítio, ou a liga de lítio, pode ser incorporado à bateria sob a forma de uma lâmina metálica.

Alternativamente, o ânodo 12 pode incluir um material particulado como compostos de inserção de lítio, por exemplo LiC_6 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou LiTiS_2 como o material ativo do ânodo. Nessas modalidades, o ânodo 12 pode incluir um ou mais aglutinantes. Exemplos de aglutinantes incluem polietileno, polipropileno, borracha de estireno-butadieno e fluoreto de polivinilideno (PVDF). A composição do ânodo inclui, por exemplo, pelo menos cerca de 2% em peso e até cerca de 5%, em peso, de aglutinante. Para formar o ânodo, o material ativo do ânodo e um ou mais aglutinantes podem ser misturados para formar uma pasta que pode ser aplicada a um substrato. Após a secagem, o substrato pode, opcionalmente, ser removido antes de o ânodo ser incorporado à carcaça.

O ânodo inclui, por exemplo, pelo menos cerca de 90% e até cerca de 100%, em peso, de material ativo do ânodo.

O eletrólito está, de preferência, sob a forma de líquido. O eletrólito tem uma viscosidade de, por exemplo, pelo menos cerca de 0,0002 Pa.s (0,2 cP) (por exemplo pelo menos cerca de 0,0005 Pa.s (0,5 cP)) e até cerca de 0,0025 Pa.s (2,5 cP) (por exemplo até cerca de 0,002 Pa.s (2 cP) ou até cerca de 0,0015 Pa.s (1,5 cP)). Para uso na presente invenção, a viscosidade é medida como viscosidade cinemática, mediante o uso de um tubo de viscosímetro calibrado Ubbelohde (Cannon Instrument Company, modelo C558) a 22°C.

O eletrólito inclui, como solventes, um sulfolano e 1,2-dimetoxietano. O eletrólito pode, opcionalmente, incluir outros solventes como tetraidrofurano e/ou dimetoxietano. O eletrólito inclui, por exemplo, pelo menos cerca de 1%, em volume (por exemplo pelo menos cerca de 5%, pelo menos cerca de 10% ou pelo menos 15%, em volume) e/ou, por exemplo, até cerca de 30%, em volume (por exemplo até cerca de 25% ou até cerca

de 20%, em volume) do sulfolano. O eletrólito inclui, por exemplo, pelo menos cerca de 35%, em volume (por exemplo pelo menos 50%, pelo menos cerca de 75% ou pelo menos cerca de 80%, em volume) e/ou até cerca de 99%, em volume (por exemplo até cerca de 95%, até cerca de 90% ou até
5 cerca de 85%, em volume) do 1,3-dioxolano. Geralmente, é incluída uma quantidade suficiente de 1,3-dioxolano para reduzir a viscosidade do eletrólito até o alvo desejado.

O eletrólito pode, também, incluir acetato de vinila e/ou outro monômero redutor de viscosidade, ou outro componente. O eletrólito inclui,
10 por exemplo, pelo menos cerca de 0,5%, em volume (por exemplo pelo menos cerca de 2,5% ou pelo menos cerca de 5%, em volume) e/ou até cerca de 30%, em volume (por exemplo até cerca de 20%, até cerca de 15% ou até cerca de 10%, em volume) de acetato de vinila e/ou de outros monômeros redutores de viscosidade.

15 O eletrólito pode incluir um ou mais sais. Os sais de lítio preferenciais incluem bis(trifluorometanossulfonil)imida de lítio (LiTFSI), trifluorometanossulfonato de lítio (LiTFS) e iodeto de lítio (LiI). Outros exemplos de sais de lítio incluem hexafluorofosfato de lítio (LiPF₆), bis(oxalato)borato de lítio (LiB(C₂O₄)₂) e bis(perfluoroetil)sulfonimida de lítio (LiN(SO₂C₂F₅)₂). Ex-
20emplos de outros sais são descritos na patente U.S. n° 5.595.841 de Suzuki et al., e na publicação de pedido de patente U.S. n° 2005/0202320 A1 de Totir et al. O eletrólito inclui, por exemplo, pelo menos cerca de 0,1 M (por exemplo pelo menos cerca de 0,5 M ou pelo menos cerca de 0,7 M) e/ou até cerca de 2 M (por exemplo até cerca de 1,5 M ou até cerca de 1,0 M) dos
25 sais de lítio.

O eletrólito pode incluir outros sais aditivos, por exemplo, inibidores de corrosão como perclorato de lítio (LiClO₄) e nitrato de lítio (LiNO₃). O eletrólito pode, também, incluir piridina, por exemplo de cerca de 0,05% a 1%, em peso, de piridina.

30 O condutor positivo 18 pode incluir aço inoxidável, alumínio, uma liga de alumínio, níquel, titânio ou aço. O condutor positivo 18 pode ter formato anular, e pode estar disposto coaxialmente ao cilindro de uma célula

- cilíndrica. O condutor positivo 18 pode, também, incluir extensões radiais na direção do cátodo 16 que podem engatar o coletor de corrente. Uma extensão pode ser redonda (por exemplo, circular ou oval), retangular, triangular ou de outro formato. O condutor positivo 18 pode incluir extensões tendo

5 formatos diferentes. O condutor positivo 18 e o coletor de corrente estão em contato elétrico. O contato elétrico entre o condutor positivo 18 e o coletor de corrente pode ser obtido mediante contato mecânico. Em algumas modalidades, o condutor positivo 18 e o coletor de corrente podem ser soldados um ao outro.

10 O separador 20 pode ser formado a partir de qualquer dos materiais separadores padrão utilizados em células eletroquímicas. Por exemplo, o separador 20 pode ser formado de polipropileno (por exemplo, polipropileno não-tecido ou polipropileno microporoso), polietileno e/ou uma polissulfona. Os separadores são descritos, por exemplo, na patente U.S. nº

15 5.176.968 de Blasi et al. O separador pode também, por exemplo, ser um camada de compósito polimérico poroso isolante (por exemplo borracha de poliestireno e sílica finamente dividida).

O invólucro 22 pode ser feito, por exemplo, de um ou mais metais (por exemplo, alumínio, ligas de alumínio, níquel, aço niquelado ou aço

20 inoxidável) e/ou plásticos (por exemplo, cloreto de polivinila, polipropileno, polissulfona, ABS ou uma poliamida).

A tampa 24 pode ser feita, por exemplo, de alumínio, níquel, titânio ou aço.

Embora a célula eletroquímica 10 na Figura 1 seja uma célula

25 primária, em algumas modalidades uma célula secundária pode ter um cátodo que inclui o material ativo acima descrito. As células eletroquímicas primárias destinam-se a serem descarregadas (por exemplo, até a exaustão) apenas uma vez e, então, descartadas. As células primárias não se destinam a ser recarregadas. As células primárias são descritas, por exemplo,

30 em Handbook of Batteries, de David Linden (McGraw-Hill, 2ª Edição, 1995). As células eletroquímicas secundárias podem ser recarregadas muitas vezes, por exemplo mais de cinquenta vezes, mais de cem vezes, ou mais. Em

alguns casos, células secundárias podem incluir separadores relativamente robustos, como aquelas tendo várias camadas e/ou que são relativamente espessas. As células secundárias também podem ser projetadas de modo a acomodar alterações, como expansão, que podem ocorrer nas células. As células secundárias são descritas, por exemplo, em "Alkaline Storage Batteries" de Falk & Salkind, John Wiley & Sons, Inc. 1969 e na patente U.S. nº 345.124 DeVirloy et al.

Para a montagem da célula, o separador 20 pode ser recortado em pedaços de tamanhos similares aos do ânodo 12 e do cátodo 16, e colocado entre estes. O ânodo 12, o cátodo 16 e o separador 20 são, então, colocados no interior da carcaça 22 que é, então, preenchida com a solução eletrolítica e lacrada. Uma extremidade da carcaça 22 é fechada por uma tampa 24 e uma vedação isolante anular 26 que pode proporcionar uma vedação impermeável a gases e fluidos. O condutor positivo 18 conecta o cátodo 16 à tampa 24. A válvula de segurança 28 está disposta no lado interno da tampa 24, sendo configurada para diminuir a pressão no interior da célula eletroquímica 10 quando a dita pressão exceder um valor predeterminado. Os métodos para montagem de uma célula eletroquímica são descritos, por exemplo, nas patentes U.S. nº 4.279.972, de Moses, U.S. nº 4.401.735 de Moses et al., e U.S. nº 4.526.846 de Kearney et al.

Outras configurações de célula eletroquímica também podem ser usadas inclusive, por exemplo, a configuração de célula do tipo botão ou moeda, a configuração de célula prismática, a configuração de célula laminar rígida e a configuração de célula do tipo bolsa, envelope ou saco flexível. Além disso, uma célula eletroquímica pode ter qualquer dentre várias diferentes tensões (por exemplo 1,5 V, 3,0 V ou 4,0 V). Células eletroquímicas com outras configurações são descritas, por exemplo, em U.S.S.N. 10/675.512 de Berkowitz et al., na publicação de pedido de patente U.S. 2005/0112467 A1, e na publicação de pedido de patente U.S. 2005/0202320 A1 de Totir et al.

Os exemplos a seguir têm finalidade ilustrativa e não têm efeito limitador.

Exemplo 1

Um eletrólito foi preparado a partir de uma solução de estoque feita de sulfolano não-substituído, disponível junto à Aldrich com grau de reagente (100 ml) e dioxolano, disponível junto à Ferro Corp. (400 ml), com 0,5 gramas de piridina (Aldrich). O sulfolano usado na solução de estoque é pré-tratado de um dia para outro, por exemplo com KMnO_4 sólido para oxidar impurezas e, após o tratamento, o sulfolano é destilado a vácuo para remover as impurezas, o potássio e o manganês, resultando em sulfolano branco como água.

Em uma caixa-luva preenchida com argônio, cerca de 300 ml da solução de estoque foram adicionados a um frasco volumétrico de 500 mL. A esse frasco, foram adicionados 114,8 gramas de LiTFSI (3M), sob agitação e em pequenas porções. O restante da solução de estoque foi, então, adicionado.

Exemplo 2

A preparação do Exemplo 2 foi idêntica àquela do Exemplo 1, exceto pelo fato de que 71,75 gramas de LiTFSI e 33,5 gramas de LiI (Aesar) anidro foram usados como sais de lítio.

Exemplo 3

Um eletrólito foi preparado a partir de uma solução de estoque feita de sulfolano não-substituído (purificado como no Exemplo 1) (50 ml) e dioxolano, disponível junto à Ferro Corp. (450 ml), com 0,5 gramas de piridina (Aldrich). Em uma caixa-luva preenchida com argônio, cerca de 300 ml da solução de estoque foram adicionados a um frasco volumétrico de 500 mL. A esse frasco, foram adicionados 114,8 gramas de LiTFSI (3M), sob agitação e em pequenas porções. O restante da solução de estoque foi, então, adicionado.

Exemplo 4

A preparação do Exemplo 4 foi idêntica àquela do Exemplo 3, exceto pelo fato de que 71,75 gramas de LiTFSI e 33,5 gramas de LiI (Aesar) anidro foram usados como sais de lítio.

Exemplo 5

Um eletrólito foi preparado a partir de uma solução de estoque feita de sulfolano (purificado como no Exemplo 1) (25 ml) e dioxolano, disponível junto à Ferro Corp. (475 ml), com 0,5 gramas de piridina (Aldrich). Em uma caixa-luva com argônio, cerca de 300 ml da solução de estoque foram adicionados a um frasco volumétrico de 500 mL. A esse frasco foram adicionados 71,75 gramas de LiTFSI e 33,5 gramas de Lil anidro (Aesar). O restante da solução de estoque foi, então, adicionado.

Exemplo 6

Um eletrólito foi preparado a partir de uma solução de estoque feita de sulfolano não-substituído (purificado como no Exemplo 1) (100 ml) e dioxolano, disponível junto à Ferro Corp. (375 ml), com 0,5 gramas de piridina (Aldrich) e 25 ml de acetato de vinila (Aldrich). Em uma caixa-luva preenchida com argônio, cerca de 300 ml da solução de estoque foram adicionados a um frasco volumétrico de 500 mL. A esse frasco foram adicionados 71,75 gramas de LiTFSI e 33,5 gramas de Lil anidro (Aesar). O restante da solução de estoque foi, então, adicionado.

Exemplo 7

Células de tamanho AA enroladas foram preparadas mediante o uso de um ânodo de lâmina metálica de lítio com 0,152 mm de espessura, 39 mm de largura e cerca de 310 mm de comprimento, tendo um peso aproximado de 1,0 grama (disponível junto à FMC Corp Lithco Div.) e um cátodo consistindo em FeS_2 a 89,2 %, finamente dividido (Chemetall) e aderido a um papel alumínio (Allfoils) com pequenas quantidades de carvão (1% Super P MMM Carbon), 7% de grafite (KS-6 Timcal Graphite) e 3% de aglutinante à base de poliestireno (Kraton) com um peso típico de cerca de 6,7 gramas e uma espessura de 0,185 mm. O separador usado foi Celgard 2500 (Hoechst-Celanese).

Os eletrólitos dos Exemplos de 1 a 6 foram incorporados às células AA. De 1,9 a 2,2 gramas de eletrólito foram colocados em cada célula. As células foram, então, franzidas e pré-descarregadas, e a tensão em circuito aberto e a tensão de carga foram determinadas.

As células foram, então, descarregadas em um teste de câmera digital acelerado, consistindo na aplicação de uma drenagem de 1.500 mW durante 2 segundos, seguida de uma drenagem de 650 mW durante 28 segundos, repetindo-se essa sequência até a célula falhar. O desempenho foi medido pelo número de pulsos até que a tensão de carga de 1.500 mW atingisse 1,05 V. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

Formulação	Pulsos de câmera digital						Média
Exemplo 1	<u>619</u>	<u>628</u>	<u>601</u>	<u>612</u>	<u>586</u>	<u>597</u>	<u>607</u>
Exemplo 2	<u>585</u>	<u>549</u>	<u>595</u>	<u>561</u>	<u>556</u>	<u>579</u>	<u>571</u>
Exemplo 3	<u>584</u>	<u>620</u>	<u>609</u>	<u>611</u>	<u>603</u>	<u>626</u>	<u>609</u>
Exemplo 4	<u>588</u>	<u>582</u>	<u>613</u>	<u>590</u>	<u>596</u>	<u>589</u>	<u>593</u>
Exemplo 5	<u>587</u>	<u>597</u>	<u>607</u>	<u>545</u>	<u>593</u>	<u>597</u>	<u>588</u>
Exemplo 6	<u>610</u>	<u>576</u>	<u>579</u>	<u>560</u>	<u>601</u>	<u>683</u>	<u>600</u>

As células AA com os eletrólitos dos Exemplos 1 e de 3 a 6 foram artificialmente envelhecidas mediante o armazenamento em um forno a 60°C durante 20 dias. As células foram então removidas do forno, deixadas resfriar até a temperatura ambiente de um dia para outro e novamente submetidas ao teste de câmera digital acelerado, com os resultados mostrados abaixo.

Tabela 2

Formulação	Pulsos de câmera digital						Média
Exemplo 1	<u>568</u>	<u>632</u>	<u>605</u>	<u>590</u>	<u>614</u>	<u>635</u>	<u>607</u>
Exemplo 2	<u>611</u>	<u>586</u>	<u>555</u>	<u>575</u>	<u>587</u>	<u>592</u>	<u>584</u>
Exemplo 3	<u>577</u>	<u>597</u>	<u>559</u>	<u>545</u>	<u>572</u>	<u>566</u>	<u>569</u>
Exemplo 4	<u>395</u>	<u>452</u>	<u>518</u>	<u>507</u>			<u>469</u>
Exemplo 5	<u>535</u>	<u>569</u>	<u>595</u>	<u>565</u>	<u>562</u>	<u>544</u>	<u>561</u>

15 Exemplos de 8 a 12

Os eletrólitos adicionais foram preparados conforme mostrado acima, mediante o uso de uma mistura de sulfolano não-substituído a 20 v/o e dioxolano a 80 v/o com 0,15%, em peso, de piridina, conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3

Nome	Molaridade de TFSI	Molaridade de Lil
Exemplo 8	<u>0,4</u>	<u>0,6</u>
Exemplo 9	<u>0,3</u>	<u>0,7</u>
Exemplo 10	<u>0,2</u>	<u>0,6</u>
Exemplo 11	<u>0,1</u>	<u>0,7</u>
Exemplo 12	<u>0</u>	<u>0,8</u>

Exemplo 13

- Conforme descrito acima, as células AA foram preparadas e preenchidas com 1,8 a 2,2 gramas dos eletrólitos dos Exemplos de 8 a 12, e
- 5 descarregadas mediante o uso do teste de câmara digital acelerado. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4

Formulação	Pulsos de câmara digital						Média
Exemplo 8	<u>589</u>	<u>549</u>	<u>566</u>	<u>559</u>	<u>591</u>	<u>529</u>	<u>564</u>
Exemplo 9	<u>551</u>	<u>522</u>	<u>564</u>	<u>567</u>	<u>535</u>	-----	<u>548</u>
Exemplo 10	<u>472</u>	<u>490</u>	<u>509</u>	<u>497</u>	<u>534</u>	<u>510</u>	<u>502</u>
Exemplo 11	<u>522</u>	<u>412</u>	<u>524</u>	<u>529</u>	<u>508</u>	<u>483</u>	<u>496</u>
Exemplo 12	<u>451</u>	<u>376</u>	<u>459</u>	<u>469</u>	<u>467</u>	<u>406</u>	<u>438</u>

- As células AA adicionais preenchidas com os eletrólitos dos Exemplos de 8 a 12 foram preparadas e armazenadas durante 20 dias em
- 10 um forno a 60°C, deixadas resfriar e, então, descarregadas no teste de câmara digital acelerado acima descrito. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5

Formulação	Pulsos de câmara digital						Média
Eletrólito 8	<u>387</u>	<u>580</u>	<u>495</u>	<u>532</u>	----		<u>499</u>
Eletrólito 9	<u>505</u>	<u>538</u>	<u>535</u>	<u>514</u>	---	-----	<u>523</u>
Eletrólito 10	<u>473</u>	<u>485</u>	<u>527</u>	---	---	---	<u>495</u>
Eletrólito 11	<u>482</u>	<u>458</u>	<u>487</u>	<u>477</u>	<u>493</u>	---	<u>479</u>
Eletrólito 12	<u>385</u>	<u>360</u>	<u>399</u>	<u>361</u>	<u>374</u>	---	<u>376</u>

Os resultados de descarga, tanto para células sem uso prévio

como para aquelas submetidas a envelhecimento acelerado, mostram que as células de Li/FeS_2 com os eletrólitos são eficientes para fazer funcionar uma câmera digital.

Outras Modalidades

- 5 Embora certas modalidades tenham sido descritas, outras modalidades são possíveis. Por exemplo, a modalidade acima descrita usa um eletrólito que inclui acetato de vinila, um sulfolano e 1,3-dioxolano. Outras modalidades não incluem o 1,3-dioxolano ou incluem, por exemplo, menos que cerca de 70%, em volume (por exemplo, menos que cerca de 60%, me-
- 10 nos que cerca de 50%, menos que cerca de 40% ou menos que cerca de 30%, em volume), mas incluem sulfolano e um monômero que reduz a viscosidade do sulfolano. As quantidades de sulfolano e de monômero podem ser, por exemplo, aquelas anteriormente discutidas. O eletrólito pode ser usado, por exemplo, em baterias incluindo qualquer dos componentes ou in-
- 15 gredientes anteriormente discutidos.

Todas as referências mencionadas neste documento, como pedidos de patente, publicações e patentes, estão aqui incorporados na íntegra a título de referência.

Outras modalidades estão nas reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Bateria, caracterizada pelo fato de que compreende uma carcaça, a qual contém:

(a) um ânodo compreendendo um metal alcalino;

5 (b) um cátodo compreendendo um material ativo do cátodo, selecionado do grupo consistindo em polissulfetos de metal de transição tendo a fórmula $M1_a M2_b S_n$, em que M1 e M2 são metais de transição, $a+b$ é pelo menos 1, e n é pelo menos $2 \times (a+b)$; e

10 (c) um eletrólito compreendendo de 1% a 30%, em volume, de um sulfolano e de 35% a 99%, em volume, de 1,3-dioxolano.

sendo que o eletrólito não inclui 1,2,-dimetoxietano, lítio bis(trifluorometanossulfonil)imida, iodeto de alumínio ou alumínio tri(sec-butóxido).

15 2. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o eletrólito inclui de 5% a 20%, em volume, do sulfolano e pelo menos 75%, em volume, do 1,3-dioxolano.

3. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o eletrólito inclui menos que 25%, em volume, do sulfolano.

20 4. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o eletrólito é substancialmente isento de ésteres de carbonato.

5. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o eletrólito inclui menos que 10%, em volume, de um solvente diferente do sulfolano e do 1,3-dioxolano.

25 6. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o eletrólito inclui menos que 2%, em volume, de um solvente diferente do sulfolano e do 1,3-dioxolano.

7. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o eletrólito tem uma viscosidade de 0,0002 Pa.s (0,2 cP) a 0,0025 Pa.s (2,5 cP).

30 8. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o eletrólito tem uma viscosidade de 0,0005 Pa.s (0,5 cP) a 0,0015 Pa.s (1,5 cP).

9. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o eletrólito compreende, ainda, acetato de vinila.
10. Bateria de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que o eletrólito inclui de 0,5% a 20%, em peso, de acetato de vinila.
- 5 11. Bateria de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o eletrólito inclui menos que 10%, em volume, do acetato de vinila.
12. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o metal alcalino é lítio.
- 10 13. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o lítio está em liga com alumínio.
14. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o lítio metálico não está em liga com outro metal.
- 15 15. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o material ativo do cátodo é dissulfeto de ferro.
16. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o metal alcalino é lítio, o material ativo do cátodo é dissulfeto de ferro, e o eletrólito inclui de 5% a 20%, em volume, do sulfolano e pelo menos 70%, em volume, do 1,3-dioxolano.
- 20 17. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o sulfolano é sulfolano não-substituído.
18. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o eletrólito compreende, ainda, um sal de lítio.
19. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo
- 25 fato de que o eletrólito inclui, ainda, iodeto de lítio.
20. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o sulfolano é sulfolano não-substituído, e o eletrólito inclui de 15% a 25%, em volume, do sulfolano não-substituído e de 75% a 85%, em volume, do 1,3-dioxolano.
- 30 21. Bateria de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender, ainda, piridina.
22. Bateria de acordo com a reivindicação 21, caracterizada

pelo fato de compreender cerca de 0,1 M, em peso, de piridina.

23. Bateria, caracterizada pelo fato de que compreende uma carcaça, a qual contém:

(a) um ânodo compreendendo um metal alcalino;

5 (b) um cátodo compreendendo um material ativo do cátodo, selecionado do grupo consistindo em polissulfetos de metal de transição tendo a fórmula $M1_a M2_b S_n$, em que M1 e M2 são metais de transição, $a+b$ é pelo menos 1, e n é pelo menos $2 \times (a+b)$; e

10 (c) um eletrólito compreendendo um sulfolano e um monômero redutor de viscosidade,

sendo que o eletrólito não inclui 1,2,-dimetoxietano, lítio bis(trifluorometanossulfonil)imida, iodeto de alumínio ou alumínio tri(sec-butóxido).

15 24. Bateria de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de que o monômero é acetato de vinila.

25. Bateria de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de que o material ativo do cátodo é dissulfeto de ferro.

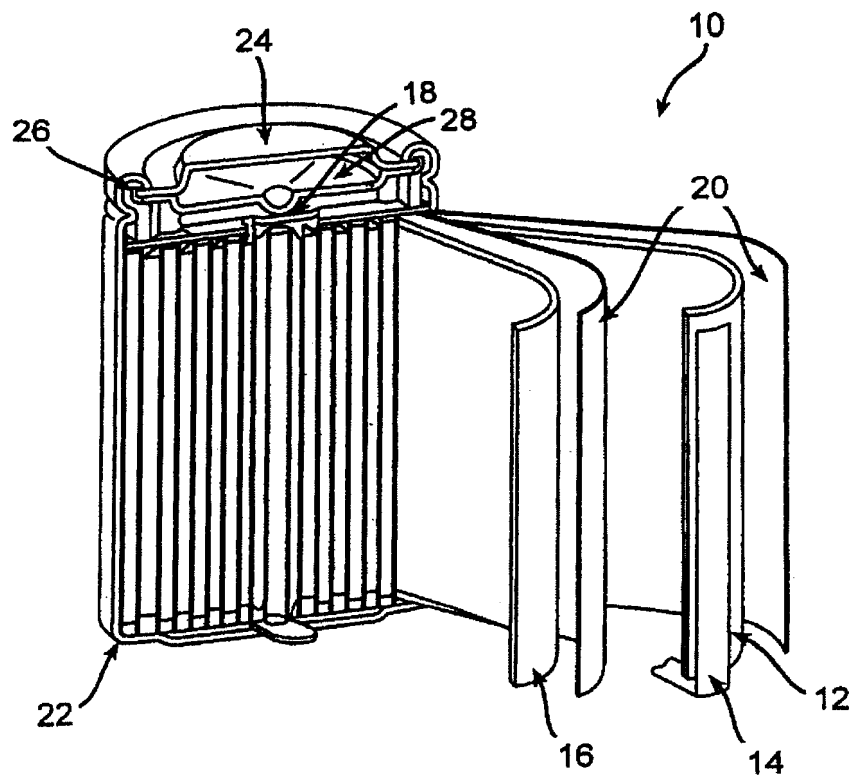


FIG. 1

RESUMO

Patente de Invenção: "**BATERIA**".

A presente invenção refere-se a uma bateria que inclui um ânodo tendo metal alcalino como material ativo, um cátodo tendo, por exemplo, dissulfeto de ferro como material ativo, e um eletrólito contendo um sulfolano e 1,3-dioxolano.