



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

(21) PI 0716645-1 A2



* B R P I 0 7 1 6 6 4 5 A 2 *

(62) Data de Depósito do Pedido Original:
PI0621691 - 19/12/2006

(22) Data de Depósito: 07/08/2007

(43) Data da Publicação: 15/10/2013
(RPI 2232)

(51) Int.Cl.:

H01M 6/04

H01M 4/24

H01M 4/36

(54) Título: CÉLULA ALCALINA COM UM CÁTODO DE OXI-HIDRÓXIDO DE NÍQUEL E UM ÂNODO DE ZINCO

(30) Prioridade Unionista: 09/08/2006 US 11/501,273

(73) Titular(es): The Gillette Company

(72) Inventor(es): James A. Rozelle, Philip D. Trainer

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007075309 de 07/08/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/021799de 21/02/2008

(57) Resumo: MÉTODO E APARELHO PARA TRANSMITIR DADOS. Uma implementação fornece um transmissor que separa porções seqüenciais de dados em um primeiro conjunto de dados por intervalos de tempo permitindo um modo de economia de energia (1005). O transmissor transmite as porções seqüenciais de dados separadas por respectivos intervalos de tempo tendo comprimentos configurados para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia entre as porções de dados de recepção seqüencialmente transmitidas do primeiro conjunto de dados (1010). O transmissor separa as porções seqüenciais de dados em um segundo conjunto por intervalos de tempo que não são de comprimento suficiente para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia durante os intervalos de tempo (1015). O segundo conjunto de dados é depois transmitido (1020).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**CÉLULA AL-CALINA COM UM CÁTODO DE OXI-HIDRÓXIDO DE NÍQUEL E UM ÂNODO DE ZINCO**".

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a uma célula alcalina que tem um cátodo de oxi-hidróxido de níquel e um ânodo de zinco, e uma argila ionicamente condutora aditiva ao cátodo.

ANTECEDENTES

10 Células eletroquímicas alcalinas convencionais são células primárias (não-recarregáveis) que têm um ânodo compreendendo zinco, um cátodo compreendendo dióxido de manganês ou oxi-hidróxido de níquel e misturas dos mesmos, e um eletrólito alcalino. A célula é formada por uma carcaça cilíndrica. A carcaça é inicialmente formada com uma extremidade aberta. Depois que o conteúdo da célula é introduzido, uma tampa que for-
15 ma o terminal negativo com um tampão isolante, como um anel isolante plástico, é inserida na extremidade aberta. A célula é fechada por pressão da borda da carcaça sobre uma borda do tampão isolante e compressão radial do compartimento em redor do dito tampão isolante, para fornecer um lacre hermético. A carcaça serve como o coletor de corrente do cátodo e
20 uma porção dela forma o terminal positivo.

Em geral, uma célula alcalina primária inclui um ânodo, um cátodo, um eletrólito alcalino da presente invenção, e um separador permeável ao eletrólito, tipicamente, contendo uma película de celofane ou celulose entre o ânodo e o cátodo. O ânodo inclui um material ativo do ânodo que
25 compreende partículas de zinco ou de liga de zinco e agentes gelificantes convencionais, como carbóxi metil celulose ou copolímeros de ácido acrílico, e eletrólito. O agente gelificante serve para imobilizar as partículas de zinco em uma suspensão produzindo uma rede de partículas de zinco em contato umas com as outras. Um coletor de corrente do ânodo, tipicamente um pino
30 de metal condutor, é inserido no ânodo de zinco gelificado. O eletrólito alcalino é, tipicamente, uma solução aquosa de hidróxido de potássio, mas pode incluir soluções aquosas de sódio ou hidróxido de lítio. O cátodo inclui um

material ativo de cátodo que pode ser dióxido de manganês ou oxi-hidróxido de níquel ou misturas tanto de dióxido de manganês quanto de oxi-hidróxido de níquel e um aditivo eletricamente condutivo, como grafite, para aumentar a condutividade elétrica do cátodo.

5 As composições de ânodo e cátodo de células alcalinas são geralmente de eletrodo específico. Ou seja, exceto em relação ao eletrólito alcalino que pode estar presente em ambas as composições, de ânodo e de cátodo, os componentes restantes das composições de ânodo e cátodo são geralmente exclusivos para cada um desses eletrodos. Uma análise da técnica anterior de célula alcalina dificilmente revelaria o uso dos mesmos componentes (além de eletrólito) que pudessem efetivamente ser adicionados tanto ao ânodo quanto ao cátodo para proporcionar resultados benéficos iguais ou similares. Por exemplo, na técnica de células alcalinas de zinco/MnO₂, uma inspeção da técnica geral revela que a maioria dos aditivos
10 relatados são de eletrodos específicos. Por exemplo, o mercúrio é conhecido há bastante tempo como um aditivo benéfico aos ânodos de zinco para amalgamação do zinco. Os aditivos de índio e bismuto para redução da emissão de hidrogênio, como relatado na patente US nº 5.240.793, devem ser adicionados à mistura de ânodo de zinco e não à mistura de cátodo MnO₂.
15 Inversamente, os aditivos, como tipos específicos de dióxido de titânio, como relatado na patente US nº 5.342.712 destinam-se a adição ao cátodo MnO₂ de célula alcalina, e não ao ânodo, para aumentar a capacidade específica. Certos tipos de grafite, por exemplo, grafite expandida, como relatado na patente US nº 5.482.798, destinam-se ao uso como aditivos do cátodo MnO₂
20 de célula alcalina e não deve ser considerado como um aditivo viável para o ânodo. De modo similar, outras formas de carbono, como negro de acetileno são destinadas estritamente ao uso como aditivos dos cátodos de célula alcalina.
25

 A argila Laponita (disponível junto à Rockwood, Inc.) é registrada nos folhetos do fabricante como tendo diversas aplicações comerciais, primeiramente como um aditivo de revestimento protetor, um aditivo de verniz e tinta, um enchimento adesivo, um aditivo detergente e de limpeza, e como
30

um aditivo para produtos para cuidados pessoais, como pastas dentais, esmaltes de unha, antiperspirantes, e xampus. A argila Laponita é produzida sinteticamente pela combinação de sais de sódio, magnésio e lítio com silicato de sódio em proporções e temperaturas controladas. A argila Laponita tem uma estrutura cristalina em forma de disco em camadas. Os folhetos do fabricante (Rockwood Inc.) relatam que os cristais se tornam organizados em pilhas que são mantidas juntas eletrostaticamente pelo compartilhamento de íons de sódio em uma camada intermediária entre os cristais adjacentes. Quando revestida sobre um substrato, a argila Laponita pode conduzir eletricidade e dessa forma servir como um agente antiestático.

Na patente US nº 7.005.213 B2 e pedido internacional WO 02/095850 A1 são relatados os benefícios do uso da argila Laponita (Southern Clay Products, agora denominada Rockwood Inc.) como um aditivo para as "misturas de ânodo" de células alcalinas, em particular, os ânodos de uma célula de zinco ou ar. As células de zinco ou ar são tipicamente empregadas na forma de uma célula do tipo botão, como uma fonte de alimentação de aparelhos auditivos. O ânodo compreende uma mistura gelificada que compreende partículas de zinco, agente gelificante e eletrólito alcalino. Nessas referências, é relatado que a argila Laponita pode ser adicionada beneficemente aos ânodos à base de zinco das ditas células. É relatado que a argila Laponita é ionicamente condutora e que as partículas de argila dispersas por todo o ânodo formam uma rede aniônica que acentua o transporte de íons de hidroxila através da matriz do ânodo. É relatado que isso otimiza o desempenho de uma célula de tipo botão de zinco ou ar isenta de mercúrio. Na patente US nº 7.005.213 B2 e WO 02/095850 A1, fica claro que a argila Laponita é destinada ao uso como um aditivo do "ânodo à base de zinco" de uma célula alcalina, em particular, uma célula de zinco ou ar. Não há indicação, nessa referência, de que a dita argila seria benéfica, como aditivo, aos "cátodos" da célula alcalina.

O pedido internacional WO 02/13304 A1 discute o uso da hectrita sintética e, especificamente, da argila Laponita como aditivos de agente gelificante de argila para os ânodos de célula alcalina. Especificamente, es-

sas referências abordam o benefício da adição da hectorita sintética ou argila Laponita como agente gelificante aos ânodos de células alcalinas que contêm partículas de metal, tais como zinco e eletrólito alcalino. A referência apresenta que, de preferência, o agente gelificante de argila é misturado com, ao menos, um agente gelificante sem argila, por exemplo, carbóxi metilcelulose (CMC) ou polímero reticulado de acrilato (polímero superabsorvente). Tanto os agentes gelificantes com argila quanto os isentos de argila, conforme descrito nessa referência, destinam-se à adição aos ânodos de metal, por exemplo, ânodos à base de zinco de células alcalinas. Diz-se que o aditivo de argila no ânodo de células alcalinas otimiza a suspensão do ânodo gelificado. Especificamente, a adição do aditivo de argila aprimora a estabilidade da rede de zinco nos ânodos das células alcalinas de zinco/MnO₂ que foram testadas. A melhor estabilidade do ânodo protegeu melhor as células na hipótese de queda ou submissão à vibração. Não há menção ou contemplação, na referência, de adição desse aditivo de argila a cátodos de célula alcalina.

É apresentando, na patente US nº 6.207.322 B1, o uso da argila Laponita RDS, disponível junto à Southern Clay Products, Inc. (atualmente denominada Rockwood Inc.) como um possível aditivo para um cátodo de pasta semissólida de uma célula alcalina zinco/MnO₂, conforme mostrado na formulação 1 da referência. Esse aditivo de argila Laponita para o cátodo de pasta semissólida que compreende MnO₂ foi usado para otimizar as propriedades de mistura da pasta e não otimizou, de maneira perceptível, o desempenho da célula e o percentual de utilização do MnO₂. (consulte a patente US nº 6.207.322, tabela 1)

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

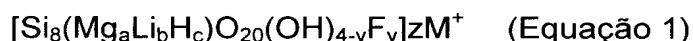
Em um aspecto, a invenção refere-se a células alcalinas que têm um ânodo compreendendo zinco e um cátodo que compreende oxi-hidróxido de níquel. A célula está desejavelmente na forma de uma célula primária (não-recarregável). A invenção é direcionada à adição de uma argila iônica condutora, de preferência, uma hectorita sintética, como uma argila Laponita (disponível junto à Rockwood, Inc.) a cátodos das ditas células de

oxi-hidróxido de níquel.

As argilas são compostas de partículas muito finas de minerais de argila que são camadas de silicatos de alumínio que contém grupos hidroxila estruturais. As argilas cristalinas (ou paracristalinas) que podem mostrar propriedades de condutividade iônica são: caulins, talco e pirofilitas, esmectitas (montmorilonitas), hectoritas, illitas, glauconitas, clorito, vermiculitas, paligorsquita e sepiolitas. (Essas classes de argila são descritas em Kirk-Othmer, The Encyclopedia of Chemical Technology, 4^a Ed., Vol. 6, páginas 381-405). Estima-se, com base nos experimentos apresentados na presente invenção empregando uma argila hectorita sintética (conhecida como argila Laponita, junto à Rockwood, Inc) como um aditivo de cátodo para células alcalinas primárias que compreendem cátodos de oxi-hidróxido de níquel, que as argilas ionicamente condutoras (naturais ou sintéticas) que são selecionadas entre argilas caulins, pirofilitas, esmectitas (montmorilonitas), hectoritas, illitas, glauconitas, clorito e vermiculitas, e misturas das mesmas, poderiam ser adicionadas benéficamente aos cátodos de oxi-hidróxido de níquel das células primárias de oxi-hidróxido de níquel, para otimizar o desempenho das células. O cátodo desejado para essas células compreende, dessa forma, material ativo do cátodo de oxi-hidróxido de níquel, carvão condutor (de preferência grafite), argila ionicamente condutora, e eletrólito alcalino, de preferência, compreendendo hidróxido de potássio aquoso; e um ânodo desejado para essa célula compreende partículas de zinco. A argila ionicamente condutora é desejavelmente adicionada em uma quantidade entre cerca de 0,01 e 0,4%, em peso, ao cátodo contendo oxi-hidróxido de níquel.

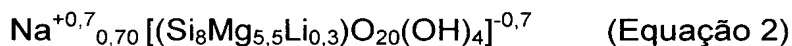
Um aspecto da invenção refere-se a adição de argilas da classe do mineral esmectita (montmorilonitas) aos cátodos que compreendem oxi-hidróxido de níquel, considerando as boas propriedades de condutividade iônica das argilas dessa classe. Uma argila particular da classe mineral esmectita é conhecida como hectorita, como citada no pedido internacional WO 02/13304 A1. A hectorita é um silicato de magnésio no qual a retícula de silicato aniônico pode conter lítio e/ou átomos de flúor e é equilibrada em

termos de carga pelo sódio ou outros cátions. Exemplos de hectoritas incluem sódio silicato de magnésio, sódio magnésio fluorossilicato, sódio silicato de lítio magnésio e sódio fluorossilicato de lítio magnésio. A hectorita sintética tem uma maior pureza do que a hectorita natural, em virtude de poder ser produzida a partir de materiais puros. Como relatado no pedido internacional WO 02/13304 A1, as hectoritas sintéticas podem ter a seguinte fórmula empírica:



em que $a = 4,95$ a $5,7$; $b = 0$ a $1,05$; $c = 0$ a 2 ; $a+b+c = 4$ a 8 , $y = 0$ a 4 , $z = (12-2a-b-c)$ e M é Na^+ , Li^+ ou outro cátion de equilíbrio de carga.

Uma hectorita sintética comercialmente útil está disponível sob a designação comercial de argila Laponita, junto à Rockwood International Inc. (anteriormente denominada Southern Clay Products, Inc). A argila Laponita tem a fórmula empírica:



Em um aspecto principal da presente invenção, determinou-se que a adição da argila Laponita aos cátodos de oxi-hidróxido de níquel para uso em uma célula primária de zinco e oxi-hidróxido de níquel otimiza o desempenho da célula.

A argila Laponita é desejavelmente adicionada em uma quantidade entre cerca de 0,01 e 0,4%, em peso, ao cátodo contendo oxi-hidróxido de níquel. Um aditivo de argila Laponita preferencial do cátodo de oxi-hidróxido de níquel, que apresenta um grau de dispersão rápido, está disponível sob o nome comercial de Laponita RD, junto à Rockwood internacional, Inc.. Outros graus de Laponita seriam também eficazes.

Não se sabe concretamente porque a adição da argila Laponita ao cátodo otimiza o desempenho da célula de zinco e oxi-hidróxido de níquel. É possível que um ou mais dos componentes no cátodo de oxi-hidróxido de níquel acentue a condutividade iônica da argila Laponita para otimização do transporte de íons de hidroxila através do cátodo. A boa condutividade elétrica da argila Laponita em conjunto com o uso de grafite, em particular, o aditivo grafite resistente à oxidação, pode também influenciar a

obtenção do desempenho aprimorado, no contexto de uma mistura de cátodo de oxi-hidróxido de níquel que emprega eletrólito alcalino. O resultado final, quando a argila Laponita é adicionada ao cátodo, é distintamente o desempenho aprimorado da célula primária de zinco e oxi-hidróxido de níquel.

- 5 A adição da argila Laponita ao cátodo de oxi-hidróxido de níquel também reduz a perda da capacidade (mAmp-hrs) no armazenamento da célula a temperaturas elevadas.

Deve-se mostrar desejável a adição da argila Laponita aos cátodo de células recarregáveis à base de níquel, como células recarregáveis de níquel-hidreto metálico. Essas células também incluem oxi-hidróxido de níquel no cátodo, e, dessa forma, estima-se que a adição da argila Laponita ao cátodo dessas células resulte em um desempenho aprimorado da célula sob descarga.

BREVE DESCRIÇÃO DA FIGURA

- 15 A figura é uma vista em seção transversal de uma célula alcalina cilíndrica representativa da invenção, com um cátodo compreendendo oxi-hidróxido de níquel e um ânodo compreendendo partículas à base de zinco.

DESCRIÇÃO DETALHADA

- 20 Com referência à figura, a célula eletroquímica 10 inclui um cátodo 12 (eletrodo positivo) que compreende oxi-hidróxido de níquel, um ânodo 14 (eletrodo negativo) que compreende partículas de zinco, um separador 16 e uma carcaça cilíndrica 18. A célula 10 inclui um coletor de corrente 20, um tampão isolante 22, e uma tampa de metal negativa 24, que serve como o terminal negativo da célula. A carcaça 18 tem um corpo cilíndrico 49, uma
- 25 extremidade aberta 25 e uma extremidade fechada oposta 45. Um conjunto de tampa 50 é inserido na extremidade aberta 25 da carcaça 18. A borda periférica 46 da carcaça 18 é dobrada sobre uma porção do conjunto de tampa 50, de modo a fechar a dita extremidade aberta. O conjunto de tampa 50 compreende um tampão isolante 22, um coletor de corrente 20, uma
- 30 tampa negativa 24, e um disco metálico de suporte 60 entre a tampa 24 e o tampão isolante 22. O coletor de corrente 20 é inserido através de uma abertura central no tampão isolante 22, e a extremidade superior 20a do coletor

de corrente é soldada à tampa 60. Quando o conjunto de tampa 50 é inserido na extremidade aberta da carcaça 25, a extremidade de ponta do coletor de corrente 20b penetra no ânodo 14. A borda periférica da carcaça 46 é dobrada sobre a borda do disco metálico de suporte 60, com a borda periférica do tampão isolante 22 posicionada entre ambas. O conjunto de tampa 50 fica, desse modo, firmemente preso à carcaça, com o disco de suporte 60 em compressão radial. A tampa 24 é isolada da carcaça 18 por meio de uma arruela de papel ou plástico 30. A tampa 24 está em contato elétrico com o ânodo 14 através de um coletor de corrente do ânodo 20 e, assim, forma o terminal negativo da célula. O cátodo 12 está em contato com a carcaça 18 e uma porção dela, tipicamente na extremidade fechada ao fundo, forma o terminal positivo 40. O tampão isolante 22 é um elemento plástico que, de preferência, contém um diafragma ou membrana rompível (não-mostrado) formado integralmente ao mesmo conforme descrito, por exemplo, na patente US nº 3.617.386. A membrana forma uma região delgada no interior do tampão isolante 22, e é projetada para romper-se, caso o gás no interior da célula chegue a um nível elevado, por exemplo acima de cerca de 689 kPa (100 psig), tipicamente entre cerca de 1,379 e 3,447 kPa (200 e 500 psig).

O cátodo 12 tem uma estrutura anular com uma superfície externa em contato elétrico com a superfície interna da carcaça 18, que também serve como o coletor de corrente do cátodo e o terminal positivo da célula externa. O cátodo 12 inclui um material ativo de cátodo de oxi-hidróxido de níquel, um aditivo de argila ionicamente condutora, partículas de carvão condutor, e uma solução eletrolítica. O cátodo 12 pode também incluir um material aglutinante. O cátodo 12 pode ser formado por empilhamento de múltiplas placas, discos, péletes ou anéis menores 12a, os quais podem ser fundidos em matriz ou moldados por compressão. Alternativamente, o cátodo 12 pode ser formado por extrusão através de um bocal formando um único cátodo contínuo 12 com um centro oco. O cátodo 12 pode também ser formado por uma pluralidade de anéis 12a com centros ocos, sendo que cada anel é extrudado para dentro da carcaça 18.

Uma solução eletrolítica torna-se dispersa por toda a célula 10,

contatando o ânodo e o cátodo. A célula 10 pode ser, por exemplo, uma célula cilíndrica de tamanho AA, AAA, AAAA, C ou D. Alternativamente, a célula 10 pode ser uma célula do tipo prismático, laminar ou delgado, ou uma célula do tipo moeda ou botão.

5 Determinou-se que a adição de uma hectorita sintética, denominada argila Laponita (disponível junto à Rockwood, Inc.) aos cátodos compreendendo oxi-hidróxido de níquel em uma célula alcalina de zinco e oxi-hidróxido de níquel otimiza o desempenho da célula.

10 A argila Laponita pode ser adicionada em quantidades entre cerca de 0,01 e 0,4%, em peso, ao cátodo contendo oxi-hidróxido de níquel, de preferência, entre cerca de 0,01 e 0,04%, em peso, ao dito cátodo contendo oxi-hidróxido de níquel. Um aditivo de argila Laponita apresentando um grau de dispersão rápido, preferencial para os cátodos de oxi-hidróxido de níquel está disponível sob o nome comercial de Laponita RD, junto à Rockwood
15 internacional, Inc. (a argila Laponita RD tem uma área superficial BET de cerca de 300 m²/g).

20 As hectoritas sintéticas, em particular, a argila Laponita, apresentam propriedades de condutividade iônica elevadas, o que, acredita-se, desempenha um papel principal na otimização do transporte iônico, incluindo o transporte de íon de hidroxila, no interior da matriz do cátodo de oxi-hidróxido de níquel. A presença de íons de níquel e grafite no cátodo pode ter efeito sinérgico sobre a argila ionicamente condutora para acentuar ainda mais a condutividade iônica e elétrica através do cátodo. O resultado líquido é um aperfeiçoamento do desempenho da célula primária de oxi-hidróxido
25 de níquel quando a argila ionicamente condutora é adicionada ao cátodo em pequenas quantidades, por exemplo, entre cerca de 0,01 e 0,4%, em peso, desejavelmente, entre cerca de 0,01 e 0,04%, em peso, por exemplo, entre cerca de 0,01 e 0,03%, em peso, do cátodo. Embora a hectorita sintética, como a argila Laponita, seja preferencial, acredita-se que outras argilas, de
30 outras classes de argilas ionicamente condutoras, como caulins, pirofilitas, esmectitas (montmorilonitas), hectoritas, ilitas, glauconitas, clorito e vermiculitas, e paligorsquita e sepiolitas possam ser aditivos desejáveis para o cáto-

do de oxi-hidróxido de níquel.

O ânodo 14 pode ser formado de qualquer dos materiais à base de zinco convencionalmente usados em ânodos de bateria de zinco. Por exemplo, o ânodo 14 pode ser uma pasta fluida de zinco que pode incluir partículas de zinco ou de liga de zinco, um agente gelificante e pequenas quantidades de aditivos, como um inibidor de emissão de gases. Além disso, uma porção da solução eletrolítica pode estar dispersa por todo o ânodo. As partículas à base de zinco podem ser qualquer das partículas à base de zinco convencionalmente usadas em ânodos de pasta fluida de zinco. O ânodo pode incluir, por exemplo, entre 60% e 80%, em peso, entre 63% e 75%, em peso, ou entre 67 e 71%, em peso, de partículas à base de zinco. As partículas à base de zinco podem ser de tamanho pequeno, como sólidos finos de zinco ou poeira de zinco. Uma partícula à base de zinco pode ser formada, por exemplo, de zinco ou de uma liga de zinco. As partículas à base de zinco preferenciais são essencialmente isentas tanto de mercúrio como de chumbo. Os metais capazes de formar liga com o zinco para fornecer partículas à base de zinco incluem, de preferência, aqueles que podem inibir a emissão de gases, como índio, bismuto, alumínio e misturas dos mesmos. Para uso na presente invenção, o termo "emissão de gases" refere-se a à liberação de gás de hidrogênio resultante de uma reação do zinco metálico com o eletrólito. A presença de gás de hidrogênio no interior de uma bateria lacrada é indesejável, pois um acúmulo de pressão pode causar vazamentos do eletrólito. Em geral, uma partícula à base de zinco formada de uma liga de zinco é maior que 95%, em peso de zinco, tipicamente, maior que 99,9%, em peso de zinco. O termo "zinco" ou "pó de zinco", para uso na presente invenção, destina-se a ser entendido como incluindo pó de liga de zinco que compreende uma concentração alta de zinco e que, como tal, tem um funcionamento eletroquímico essencialmente igual ao do zinco puro.

O ânodo 14 inclui, de preferência, sólidos finos de zinco que são misturados a partículas à base de zinco com tamanho médio maior. Uma medida conveniente da quantidade de sólidos finos de zinco no total de partículas de zinco é a porcentagem em peso do total de partículas de zinco

que passam através de uma peneira com tamanho de malha 200. Portanto, para uso na presente invenção, "sólidos finos de zinco" são partículas à base de zinco suficientemente pequenas para passar através de uma peneira de 200 malha. O tamanho de malha de referência 200 é um padrão Tyler
5 comumente usado na indústria, e corresponde a uma peneira padrão norte-americana com aberturas quadradas de 0,075 mm. (Há tabelas disponíveis de conversão dos tamanhos de malha Tyler específicos para aberturas quadradas em milímetros, conforme relatado no relatório descritivo de U.S.A. Standard Taylor Screen Specification ASTM E-11.)

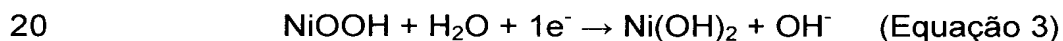
10 O ânodo 14 compreende, de preferência, sólidos finos de zinco que podem ser misturados a partículas à base de zinco com tamanho médio maior. O ânodo desejavelmente inclui ao menos 10%, ao menos 15%, ao menos 30%, ou ao menos 80%, em peso, tipicamente entre 35% e 75%, em peso, do total de zinco ou de partículas de liga de zinco suficientemente pe-
15 quenas para passar através de uma peneira de malha-200. Esses sólidos finos de zinco podem tipicamente ter um tamanho médio de partícula entre cerca de 1 e 75 microns, por exemplo, cerca de 75 microns. A inclusão de sólidos finos de zinco no ânodo 14 de células de zinco e oxi-hidróxido de níquel demonstrou otimização do desempenho, como relatado na patente concedida à mesma requerente U.S. nº 6.991.875

20 O ânodo 14 pode tipicamente ter um teor total de mercúrio menor do que cerca de 100 partes por milhão (ppm) de partes de zinco, em peso, de preferência menor que 50 partes de mercúrio por milhão de partes de zinco, em peso. A célula também não contém, de preferência, nenhuma
25 quantidade adicionada de chumbo e, assim, é essencialmente isenta de chumbo, ou seja, o teor total de chumbo é menor que 30 ppm, desejavelmente menor que 15 ppm do total de zinco no ânodo. O ânodo pode, tipicamente, incluir uma solução eletrolítica aquosa de KOH, um agente gelificante (*por exemplo* um copolímero de ácido acrílico reticulado, disponível sob o
30 nome comercial de CARBOPOL C940, junto à B.F. Goodrich), e tensoativos (*por exemplo*, tensoativos à base de éster de fosfato orgânico disponíveis sob o nome comercial de GAFAC RA600, junto à Rhône Poulenc).(Podem

ser usados outros agentes gelificantes convencionais, como carbóxi metil celulose de sódio ou o sal de sódio de um copolímero de ácido acrílico) Essa composição do ânodo é apresentada apenas como um exemplo ilustrativo e não se destina a restringir a presente invenção.

5 O cátodo 12 pode incluir oxi-hidróxido de níquel (NiOOH) como o material ativo de cátodo, partículas de carvão condutor incluindo grafite, e uma solução alcalina de eletrólito. Opcionalmente, o cátodo pode também incluir um aditivo oxidante, um aglutinante, ou combinações dos mesmos. Geralmente, o cátodo pode incluir, por exemplo, entre 60% e 97%, em peso,
10 entre 80% e 95%, em peso, ou entre 85% e 90%, em peso, de oxi-hidróxido de níquel. Opcionalmente, o cátodo 12 pode incluir uma mistura de dois ou mais materiais ativos de cátodo, por exemplo uma mistura de oxi-hidróxido de níquel e dióxido de gama-manganês (isto é, dióxido de manganês produzido por meio de eletrólise ou quimicamente) conforme apresentado, por exemplo, na patente US nº 6.566.009.

15 A reação de descarga eletroquímica básica no envoltório do cátodo envolve a redução de oxi-hidróxido de níquel, de acordo com seguinte reação representativa principal, embora reações secundárias também sejam possíveis:



Um hidróxido de níquel adequado pode consistir de partículas que são aproximadamente de formato esférico, (*isto é*, as superfícies externas das partículas tem formatos aproximados de esferas, esferóides ou elipsóides). O hidróxido de níquel pode incluir um hidróxido de beta-níquel, um
25 hidróxido de beta-níquel revestido com hidróxido de cobalto, um hidróxido de alfa-níquel, um hidróxido de alfa-níquel revestido com hidróxido de cobalto, e misturas dos mesmos. De preferência, o oxi-hidróxido de níquel inclui essencialmente partículas esféricas não-fraturadas. O oxi-hidróxido de níquel pode ter tamanho médio de partícula na faixa de, por exemplo, 2 a 50 microns,
30 5 a 30 microns, 10 a 25 microns ou de 15 a 20 microns. Beta-oxi-hidróxidos de níquel e oxi-hidróxidos de cobalto revestido de beta-oxi-hidróxido de níquel adequados comercialmente podem ser obtidos, por e-

xemplo, junto à Kansai Catalyst Co. (Osaka, Japão), Tanaka Chemical Co. (Fukui, Japão), H.C. Starck GmbH & Co. (Goslar, Alemanha), ou Umicore-Canadá Inc., (Sherwood Park, Alberta, Canadá).

O cátodo 12 pode incluir um aglutinante opcional. Exemplos de
5 aglutinantes adequados incluem polímeros como polietileno, polipropileno, ou poliacrilamida, ou uma resina de fluorocarboneto como, por exemplo, difluoreto de polivinilideno ou politetrafluoroetileno. Um aglutinante de polietileno adequado está disponível sob o nome comercial COATHYLENE HA-1681 (disponível junto à Hoechst). O cátodo pode incluir, por exemplo, entre
10 0,05% e 5%, ou entre 0,1% e 2%, em peso, de aglutinante. Uma porção da solução eletrolítica pode ser dispersa por todo o cátodo 12, e as porcentagens em peso fornecidas acima e abaixo são determinadas após a solução eletrolítica ter sido assim dispersa.

O cátodo 12 pode incluir partículas de carvão condutor, as quais
15 podem estar presentes em uma mistura com o oxi-hidróxido de níquel, para otimizar a condutividade elétrica em volume do cátodo. Mais especificamente, o cátodo pode incluir entre 2% e 12%, em peso, ou entre 4% e 10%, em peso, ou entre 6% e 8%, em peso, de partículas de carvão condutor. As partículas de carvão condutor podem incluir carbono grafitizado, negro-de-fumo, coque de petróleo ou negro de acetileno. As partículas de carvão condutor preferenciais são altamente grafitizadas. O carbono grafitizado pode incluir grafite natural, grafite sintética, grafite expandida, negro-de-fumo grafitizado
20 ou uma mistura dos mesmos. A grafite natural ou sintética pode ser uma grafite resistente à oxidação. De preferência, as partículas de carvão condutor compreendem de 10% a 100%, em peso, ou, por exemplo, entre cerca de
25 10% e 90%, em peso, de grafite resistente à oxidação. O carbono grafitizado pode incluir nanofibras de carbono grafitico sozinhos ou em uma mistura com grafite natural, sintética ou expandida. Essas misturas têm finalidade ilustrativa e não se destinam a restringir a invenção.

30 Uma grafite preferencial para uso como um aditivo condutor nos cátodos que compreende oxi-hidróxido de níquel é a grafite resistente à oxidação, conforme relatado no pedido de patente US 2004-0197656 A1 con-

cedido à mesma requerente. As grafites sintéticas resistentes à oxidação adequadas estão disponíveis comercialmente sob a designação comercial "TIMREX SFG", junto à Timcal America Co. (Westlake, Ohio, EUA.). As grafites do tipo SFG adequadas ao uso em uma mistura com oxi-hidróxido de níquel no cátodo da célula da presente invenção, incluem as grafites SFG44, SFG15, SFG10 e SFG6. As grafites sintéticas resistentes à oxidação particularmente preferenciais incluem as grafites TIMREX[®] SFG10 e SFG15.

O ânodo 14 compreende pó de liga de zinco entre cerca de 60% e 80%, em peso, entre 62 e 75%, em peso, e de preferência, entre cerca de 62% e 72%, em peso, de partículas de zinco. De preferência, o pó de liga de zinco compreende entre cerca de 62 a 72%, em peso, (99,9%, em peso, de zinco contendo índio, contendo 200 a 500 ppm de índio na forma de material em liga e folheado), uma solução aquosa de KOH, compreendendo 35,4%, em peso, de KOH e cerca de 2%, em peso, de ZnO; um agente gelificante de polímero reticulado de ácido acrílico disponível comercialmente sob o nome comercial de "CARBOPOL C940", junto à B.F. Goodrich (por exemplo, 0,5 a 2%, em peso) e um agente gelificante denominado poliácridonitrila hidrolisada enxertada em uma cadeia principal de amido, comercialmente disponível sob o nome comercial de "Waterlock A-221", junto à Grain Processing Co. (entre 0,01 e 0,5%, em peso); tensoativo à base de éster de fosfato orgânico RA-600 ou tensoativo à base de éster de fosfato de dionil fenol, disponível sob o nome comercial de RM-510, junto à Rhone Poulenc (entre 100 e 1.000 ppm). O termo zinco, para uso na presente invenção deve ser entendido como incluindo pó de liga de zinco, que compreende uma concentração muito alta de zinco, por exemplo, ao menos 99,9% em peso de zinco. Esse material de liga de zinco tem um funcionamento eletroquímico essencialmente igual ao do zinco puro. As partículas de zinco no ânodo 14 podem ser quaisquer partículas de zinco convencionalmente usadas em ânodos de zinco de célula alcalina. O tamanho médio de partícula do pó de zinco situa-se, desejavelmente, entre cerca de 1 e 350 microns, desejavelmente entre cerca de 1 e 250 microns e, de preferência, entre cerca de 20 e 250 microns.

Exemplos

O desempenho das células alcalinas de zinco e oxi-hidróxido de níquel (Zn/NiOOH) 10 foi testado para determinar o efeito da adição de argila Laponita ao cátodo. O primeiro conjunto de testes foi realizado usando-se células de tamanho AAA (9 mm x 44 mm) e o segundo conjunto de testes foi realizado usando-se células de tamanho AA (13,7 mm x 47,3 mm). Foram usadas células cilíndricas que têm a configuração geral conforme mostrado na figura. Em cada conjunto (células de tamanhos AAA e AA), uma célula alcalina de controle foi construída com ânodo 14 que compreende zinco e cátodo 12 que compreende oxi-hidróxido de níquel, sem haver, entretanto, nenhuma adição de argila Laponita ao cátodo. Posteriormente, a mesma célula com essencialmente as mesmas composições de ânodo e de cátodo foram construídas com argila Laponita adicionada ao cátodo de oxi-hidróxido de níquel. As composições de cátodo e ânodo das células de tamanho AAA são apresentadas nas tabelas 1 e 2, respectivamente; e as composições de cátodo e ânodo das células de tamanho AA são apresentadas nas tabelas 3 e 4, respectivamente.

A composição do cátodo 12 das células experimentais e das células de controle de tamanho AAA (tabela 1) compreendia oxi-hidróxido de níquel, grafite, aglutinante de polietileno e eletrólito alcalino. As composições do cátodo eram essencialmente iguais, exceto pelo fato de que o cátodo da célula experimental (fórmula B) continha 0,35%, em peso, de uma solução aquosa de argila Laponita 4% (argila Laponita pura era $0,04 \times 0,35 = 0,014\%$, em peso, da mistura de cátodo), enquanto o cátodo da célula de controle (fórmula A) continha quantidades iguais (0,35%, em peso) de água desionizada adicionada no lugar da solução aquosa de argila Laponita. Como pode ser visto na tabela 2, a mesma composição de ânodo 14 (formulação C) que compreende partículas de zinco, de eletrólito alcalino, de agentes gelificantes e de tensoativos foi usada tanto em células de controle como em células experimentais de tamanho AAA. As composições de ânodo 14 e de cátodo 12 podem ser preparadas pela mistura dos componentes da presente invenção em um misturador convencional operando à temperatura ambiente.

Foi testado um conjunto de células do grupo I. As células do grupo I eram de tamanho AAA, sendo que as células de controle tinham uma formulação de cátodo A (tabela 1) e uma formulação de ânodo C (tabela 2). As células experimentais para teste tinham uma formulação de cátodo B (tabela 1) e uma formulação de ânodo C (tabela 2).

De modo similar, as composições de cátodo das células experimentais e das células de controle de tamanho AA (tabela 3) eram essencialmente iguais, exceto pelo fato de que um cátodo da célula experimental (fórmula E) compreendia 0,35%, em peso, de uma solução aquosa de argila Laponita de 5% (a argila Laponita pura era $0,05 \times 0,35 = 0,0175\%$, em peso, da mistura de cátodo) e um segundo cátodo da célula experimental (fórmula F) compreendia uma quantidade de argila Laponita duplicada, ou seja, 0,70%, em peso, de uma solução aquosa de argila Laponita (argila Laponita pura era $0,05 \times 0,70 = 0,035\%$, em peso, da mistura de cátodo). O cátodo da célula de controle (fórmula D) continha água desionizada no lugar de argila Laponita. Como pode ser observado na tabela 4, a mesma composição de ânodo (formulação G) compreendendo partículas de zinco, de eletrólito alcalino, de agentes gelificantes e de tensoativo foi usada tanto na célula de controle quando nas células experimentais de tamanho AA.

Foi testado um conjunto de células do grupo II. As células do grupo II eram de tamanho AA, sendo que as células de controle tinham uma formulação de cátodo D (tabela 3) e formulação de ânodo G (tabela 4). As células experimentais para teste tinham uma formulação de cátodo E (tabela 3) e uma formulação de ânodo G (tabela 4).

Foi testado um conjunto de células do grupo III. As células do grupo III eram de tamanho AA, sendo que as células de controle tinham uma formulação de cátodo D (tabela 3) e formulação de ânodo G (tabela 4). As células experimentais para teste tinham uma formulação de cátodo F (tabela 3) e uma formulação de ânodo G (tabela 4).

Grupo I - Células de Controle e Células de Teste de Zn/NiOOH de Tamanho AAA

(Os cátodos das células de teste continham 0,014% de Laponita pura)

As capacidades no ânodo e no cátodo desse grupo de células AAA (as células de teste continham 0,014%, em peso, de Laponita pura) foram equilibradas de forma que a capacidade teórica do NiOOH (à base de 292 mAmp-hr por grama de NiOOH) dividida pela capacidade teórica de zinco (à base de 820 mAmp-hr por grama de zinco) era de cerca de 0,861. O

5

Grupo II - Células de Controle e Células de Teste de Zn/NiOOH de Tamanho AA

(Os cátodos de célula de teste continham 0,017% de Laponita pura)

10

As capacidades no ânodo e no cátodo desse grupo de células AA (as células de teste continham 0,017%, em peso, de Laponita) foram equilibradas de forma que a capacidade teórica do NiOOH (à base de 292 mAmp-hr por grama de NiOOH) dividida pela capacidade teórica de zinco (à base de 820 mAmp-hr por grama de zinco) era de cerca de 0,701. O

15

Grupo III - Células de Controle e Células de Teste de Zn/NiOOH de Tamanho AA

(As células de teste continham 0,035%, em peso, de Laponita pura no cátodo)

20

As capacidades no ânodo e no cátodo desse grupo de células AA (as células de teste continham 0,035%, em peso, de Laponita) foram equilibradas de forma que a capacidade teórica do NiOOH (à base de 292 mAmp-hr por grama de NiOOH) dividida pela capacidade teórica de zinco (à base de 820 mAmp-hr por grama de zinco) era de cerca de 0,698. O

25

Tabela 1

Formulações de Cátodo para Células de Tamanho AAA

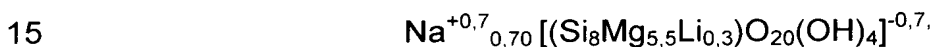
Componente do Cátodo	Fórmula A - Controle (% , em peso)	Fórmula B - Experimental (% , em peso)
NiOOH ¹	84,65	84,65
Argila (Laponita) ² (4% de solução de	0,0	0,35

Componente do Cátodo	Fórmula A - Controle (% , em peso)	Fórmula B - Experimental (% , em peso)
Laponita)		
Água desionizada	0,35	0,0
Grafite ³	8,0	8,0
Aglutinante de polietileno ⁴	1,0	1,0
Solução eletrolítica ⁵	6,0	6,0
Total	100,0	100,0

Notas:

1. O pó de NiOOH era primeiramente compreendido de beta-níquel(+3) oxi-hidróxido esférico que tem um tamanho médio de partícula (D50) de 12 microns. As partículas de NiOOH continham aproximadamente 5 1,5%, em peso, de cobalto, 3,0%, em peso, de zinco, e 0,4%, em peso, de potássio. As partículas de NiOOH tinham uma área superficial BET de 16,2 m²/g.

2. A argila era uma Laponita RD ionicamente condutora, disponível junto à Rockwood Inc. O cristal Laponita típico pode conter 30.000 a 10 40.000 células unitárias. A argila Laponita foi adicionada à mistura de cátodo na forma de uma mistura aquosa dispersa consistindo em 4%, em peso, de argila Laponita em água. Dessa forma, a real quantidade de argila Laponita pura dispersa na mistura de cátodo da fórmula experimental B é 0,04 x 0,35 = 0,014%, em peso. A argila Laponita tem a fórmula empírica:



como relatado por Rockwood Inc..

3. A grafite usada era uma grafite resistente à oxidação, disponível sob a designação Timrex[®] SFG15, que é uma grafite sintética resistente à oxidação com um tamanho médio de partícula de cerca de 9 microns, uma 20 área superficial BET de cerca de 9,5 m²/g, um tamanho do cristalito, Lc >100 nm, e está disponível junto à Timcal-America (Westlake, OH, EUA).

4. O aglutinante de polietileno sob a designação comercial "Coathylene" está disponível junto à Hoechst Celanese.

5. A solução eletrolítica contém 35,4%, em peso, de hidróxido de

potássio (KOH) dissolvido em água.

Tabela 2

Formulação do Ânodo para Células de Controle e Células Experimentais de Tamanho AAA

Componente do Ânodo	Formulação C (% , em peso)
Zinco de partículas grandes ¹ (malha -20/+200)	19,20
Sólidos finos de zinco ² (malha -325)	44,80
Agente gelificante 1 ³	0,522
Agente gelificante 2 ⁴	0,036
Tensoativo ⁵	0,080
Inibidor de emissão de gases ⁶	0,098
Eletrólito ⁷	35,264
Total	100,0

5 Notas:

1. As partículas à base de zinco tinham um tamanho médio de cerca de 370 microns e foram misturadas com índio, a liga de zinco-índio formada foi folheada com índio, resultando em uma liga com um teor total de índio de cerca de 350 ppm. A malha -20/+200 indica que as partículas de zinco nesse grupo têm um tamanho suficientemente pequeno para passar através de uma tela Taylor com aberturas quadradas de tamanho da malha 20 (0,850 mm) mas não passam através de uma tela Taylor com malhas de aberturas quadradas de tamanho de malha 200 (0,075 mm).

15 2. As partículas à base de zinco tinham um tamanho médio de cerca de 35 microns e foram misturadas com índio; a liga de zinco-índio formada foi folheada com índio, resultando em uma liga com um teor total de índio de cerca de 700 ppm. As partículas de zinco nesse grupo tinham um tamanho suficientemente pequeno para passar através de uma tela Taylor de aberturas quadradas de comprimento 325 (0,045 mm).

20 3. Um agente gelificante à base de ácido poliacrílico (polímero de ácido poliacrílico reticulado) disponível sob o nome comercial de agente gelificante Carbopol 940, junto à B.F. Goodrich Co.

4. Um agente gelificante baseado em amido enxertada (copolímero com enxerto de amido, por exemplo, na forma de poliácridonitrila hidrolisada enxertada em uma cadeia principal de amido) disponível sob o nome comercial de agente gelificante Waterlock A221, junto à Grain Processing Corp.

5. Um tensoativo à base de éster de fosfato orgânico, disponível na forma de solução a 3%, em peso, sob o nome comercial RM 510, disponível junto à Rhone Poulenc.

6. Tricloreto de índio, adicionado como um inibidor inorgânico de emissão de gases.

7. A solução eletrolítica continha 35,4%, em peso, de KOH dissolvido em água e cerca de 2%, em peso, de óxido de zinco dissolvido no eletrólito total.

Tabela 3

15 Formulações do Cátodo para Células de Tamanho AA

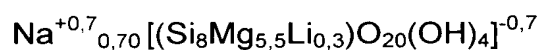
Componente do cátodo	Fórmula D - Controle (% em peso)	Fórmula E - Experimental (% em peso)	Fórmula F - Experimental (% em peso)
NiOOH ¹	84,30	84,65	84,30
Argila (Laponita) ² (5% de solução de Laponita.)	0,0	0,35	0,70
Água Desionizada	0,70	0,0	0,0
Grafite ³	8,0	8,0	8,0
Aglutinante de polietileno ⁴	1,0	1,0	1,0
Solução de eletrólito ⁵	6,0	6,0	6,0
Total	100,0	100,0	100,0

Notas:

1. O pó de NiOOH era primeiramente compreendido de beta esférica -níquel(+3) oxi-hidróxido que tem um tamanho médio de partícula (D50) de 12 microns. As partículas de NiOOH continham aproximadamente 1,5%, em peso, de cobalto, 3,0%, em peso, de zinco, e 0,4%, em peso, de potássio. As partículas de NiOOH tinham uma área superficial BET de 16,2

m²/g.

2. A argila era uma Laponita RD ionicamente condutora, disponível junto à Rockwood Inc. O cristal Laponita típico pode conter 30.000 a 40.000 células unitárias. A argila Laponita foi adicionada à mistura de cátodo na forma de uma mistura aquosa dispersa consistindo em 5%, em peso, de argila Laponita em água. Dessa forma, a quantidade real de argila Laponita pura dispersa na mistura de cátodo de fórmula E é de $0,05 \times 0,35 = 0,0175\%$, em peso, e a quantidade de argila Laponita pura na mistura de cátodo da fórmula experimental F é de $0,05 \times 0,70 = 0,035\%$, em peso. A argila Laponita tem a fórmula empírica:



conforme informado por Rockwood Inc.

3. A grafite usada era uma grafite resistente à oxidação, disponível sob a designação Timrex[®] SFG15, que é uma grafite sintética resistente à oxidação com um tamanho médio de partícula de cerca de 9 microns, uma área superficial BET de cerca de 9,5 m²/g, um tamanho do cristalito, Lc >100 nm, e está disponível junto à Timcal-America (Westlake, OH, EUA).

4. O aglutinante de polietileno sob a designação comercial "Coathylene" está disponível junto à Hoechst Celanese.

5. A solução eletrolítica contém 35,4%, em peso, de hidróxido de potássio (KOH) dissolvido em água.

Tabela 4

Formulação do Ânodo para Células de Controle e Células Experimentais de Tamanho AA

Componente do Ânodo	Formulação- G (%, em peso)
Zinco de partículas grandes ¹ (malha -20/+200)	19,20
Sólidos finos de zinco ² (malha -325)	44,80
Agente gelificante 1 ³	0,522
Agente gelificante 2 ⁴	0,036
Tensoativo ⁵	0,080
Inibidor de emissão de gases ⁶	0,074

Componente do Ânodo	Formulação- G (%, em peso)
Eletrólito ⁷	35,288
Total	100,0

Notas:

1. As partículas à base de zinco tinham um tamanho médio de cerca de 370 microns e foram misturadas com índio; a liga de zinco-índio formada foi folheada com índio, resultando em uma liga com um teor total de índio de cerca de 350 ppm. A malha -20/+200 indica que as partículas de zinco nesse grupo têm um tamanho suficientemente pequeno para passar através de uma tela Taylor com malhas de aberturas quadradas de tamanho 20 (0,850 mm) mas não passam através de uma tela Taylor com malhas de aberturas quadradas de tamanho 200 (0,075 mm).

2. As partículas à base de zinco tinham um tamanho médio de cerca de 35 microns e foram misturadas com índio; a liga de zinco-índio formada foi folheada com índio, resultando em uma liga com um teor total de índio de cerca de 700 ppm. As partículas de zinco nesse grupo têm um tamanho suficientemente pequeno para passar através de uma tela Taylor de aberturas quadradas de comprimento 325 (0,045 mm).

3. Um agente gelificante à base de ácido poliacrílico (polímero de ácido poliacrílico reticulado) disponível sob o nome comercial de agente gelificante Carbopol 940, junto à B.F. Goodrich Co.

4. Um agente gelificante baseado em amido enxertada (copolímero com enxerto de amido, por exemplo, na forma de poliacrilonitrila hidrolisada enxertada em uma cadeia principal de amido) disponível sob o nome comercial de agente gelificante Waterlock A221, junto à Grain Processing Corp.

5. Um tensoativo à base de éster de fosfato orgânico, disponível na forma de solução a 3%, em peso, sob o nome comercial RM 510, disponível junto à Rhone Poulenc.

6. Tricloreto de índio, adicionado como um inibidor inorgânico de emissão de gases.

7. A solução eletrolítica continha 35,4%, em peso, de KOH dis-

solvido em água e cerca de 2%, em peso, de óxido de zinco dissolvido no eletrólito total.

Testes de Desempenho

5 As células de tamanho AAA do grupo I e as células de tamanho AA dos grupos II e III descritas acima foram então submetidas a vários testes de desempenho para simular o uso normal dessas células em câmeras digitais e similares, e após armazenamento.

10 Tendo em vista que a célula de zinco/oxi-hidróxido de níquel pode perder uma parte de sua capacidade quando as células sem uso prévio são armazenadas antes da utilização, as células de controle e as células experimentais de teste foram submetidas às condições de armazenamento acelerado antes da testagem, contudo, as células também foram testadas também sem uso prévio.

Grupo I - Resultados do Teste de Desempenho

15 Células de Teste e Células de Controle de Zinco/NiOOH de Tamanho AAA (As células de Teste Continham 0,014%, em peso, de Laponita Pura no Cátodo)

20 Foram testadas células de teste e células de controle com composições de ânodo de zinco e de cátodo de NiOOH descritas acima para as células do grupo I (os cátodos de células de teste continham 0,014%, em peso, de argila Laponita pura). Um primeiro subgrupo de células de teste e células de controle foi testado como células sem uso prévio. Um segundo subgrupo de células de teste e células de controle foi armazenado por uma semana, a 60°C, antes de descarga à temperatura ambiente. Um segundo

25 subgrupo de células de teste e células de controle foi armazenado por duas semanas, a 60°C, antes de descarga à temperatura ambiente. Essas células foram todas descarregadas para simular um regime de teste "câmera digital" da seguinte forma: Descarga a 900 mWatt por dois segundos, seguida imediatamente por descarga a 390 mWatt por 30 segundos; esse ciclo repetido

30 durante cinco minutos, seguido de um período de descanso de 55 minutos, sendo o ciclo completo repetido até que a tensão da célula unitária diminuísse a uma tensão de corte de 1,05 volt.

As células do primeiro subgrupo (células descarregadas sem uso prévio) tinham uma contagem total de 251 pulsos, em comparação com os 250 pulsos da célula de controle. As células do segundo subgrupo (células descarregadas após uma semana de armazenamento, a 60°C) tinham uma contagem total de 207 pulsos em comparação com os 200 pulsos da célula de controle. As células do segundo subgrupo (células descarregadas após duas semanas de armazenamento, a 60°C) tinham uma contagem total de 191 pulsos em comparação com os 177 pulsos da célula de controle.

As células de teste de zinco/NiOOH (contendo 0,014%, em peso, de argila Laponita pura no cátodo) mostraram aproximadamente a mesma capacidade das células de controle quando testadas sem uso prévio. Entretanto, as células de teste mostraram maior capacidade do que as células de controle de zinco/NiOOH (sem nenhum aditivo de argila no cátodo) quando as células foram submetidas às condições de armazenamento de uma semana, a 60°C ou de duas semanas, a 60°C, antes do teste.

As células de teste e as células de controle foram submetidas a dois outros testes: um para simular o uso em um tocador DT de MP3 e outro, um teste remoto de acordo com a ANSI/IEC. Antes de serem submetidas a esses regimes de teste, as células de teste e as células de controle, as células foram primeiramente submetidas à seguinte sequência de simulação de armazenagem acelerada diária (24 horas), por 14 dias: Diminuição gradual de temperatura de 28 a 25°C (por um período de seis horas); elevação gradual de temperatura de 25 a 34°C (4,5 horas); elevação gradual de temperatura de 34 a 43°C (duas horas); elevação gradual de temperatura de 43 a 48°C (uma hora); elevação gradual de temperatura de 48 a 55°C (uma hora); diminuição gradual de temperatura de 55 a 48°C (uma hora); diminuição gradual de temperatura de 48 a 43°C (uma hora); diminuição gradual de temperatura de 43 a 32°C (três horas); e diminuição gradual de temperatura de 32 a 28°C (4,5 horas).

Após serem submetidas a esse regime de armazenamento acelerado, as células de teste e as células de controle foram submetidas ao teste DT/MP3. O protocolo de teste foi da seguinte forma: Descarga a 50 mWatt

por 40 segundos, seguida imediatamente por descarga a 225 mWatt por 30 segundos; esse ciclo repetido por 52 vezes, seguido de um período de descanso de três horas, sendo o ciclo completo repetido até que a tensão da célula diminuisse a uma tensão de 0,8. O total de horas de vida útil da célula de teste foi de 7,71 em comparação com as 7,6 horas das células de controle.

Em um outro teste, após serem submetidas ao regime de armazenamento acelerado acima, as células de teste e as células de controle foram submetidas a um teste remoto de acordo com a ANSI/IEC. O protocolo de teste foi da seguinte forma: Descarga a 24 Ohm por 15 segundos por minuto durante oito horas por dia até uma tensão de corte de 1,0 volt. O total de horas de vida útil da célula de teste foi de 10,2 em comparação com as 9,4 horas de vida útil das células de controle.

GRUPO II - Resultados do Teste de Desempenho

15 Células de Controle e Células de Teste de zinco/NiOOH de Tamanho AA (As células de Teste Continham 0,017%, em peso, de Laponita Pura no Cátodo)

Foram testadas células de teste e células de controle com composições de cátodo de NiOOH e de ânodo de zinco descritas acima para as células do grupo II (os cátodos de célula de teste continham 0,017%, em peso, de argila Laponita pura). Um primeiro subgrupo de células de teste e células de controle foi testado como células sem uso prévio. Um segundo subgrupo de células de teste e células de controle foi armazenado por uma semana, a 60°C, antes de descarga à temperatura ambiente. Um segundo subgrupo de células de teste e células de controle foi armazenado por duas semanas, a 60°C, antes de descarga à temperatura ambiente. Essas células foram todas descarregadas para simular um regime de teste de "câmera digital" usando-se o protocolo de teste de câmera digital ANSI (American National Standards Institute), da seguinte forma: Descarga a 1500 mWatt por dois segundos, seguida imediatamente por descarga a 650 mWatt por 28 segundos; esse ciclo repetido durante cinco minutos, seguido de um período de descanso de 55 minutos, sendo o ciclo completo repetido até que a

tensão da célula diminuisse a uma tensão de corte de 1,05 volt.

As células do primeiro subgrupo (células descarregadas sem uso prévio) tinham uma contagem total de 286 pulsos em comparação com os 266 pulsos da célula de controle. As células do segundo subgrupo (células descarregadas após uma semana de armazenamento, a 60°C), tinham uma contagem total de 237 pulsos em comparação com os 207 pulsos da célula de controle. As células do segundo subgrupo (células descarregadas após duas semanas de armazenamento, a 60°C) tinham uma contagem total de 212 pulsos em comparação com os 204 pulsos da célula de controle.

As células de teste de zinco/NiOOH (contendo 0,017%, em peso, de argila Laponita pura no cátodo), mostraram, claramente, maior capacidade do que as células de controle de zinco/NiOOH (sem nenhum aditivo de argila no cátodo), quando as células foram submetidas ao teste sem uso prévio, bem como às condições de armazenamento de uma semana, a 60°C ou duas semanas, a 60°C antes da testagem.

Após serem submetidas ao regime de armazenamento acelerado (vide grupo I, referente ao regime de armazenamento acelerado), as células de teste e as células de controle foram submetidas a um teste de flash de foto de acordo com a ANSI/IEC. O protocolo de teste foi da seguinte forma: Descarga a 1 Amp durante dez segundos por minuto por uma hora por dia, até uma tensão de corte de 0,9 volt. A contagem total de pulsos da célula de teste foi de 489 em comparação com os 476 pulsos da célula de controle.

Em um outro teste, após serem submetidas ao regime de armazenamento acelerado (consulte grupo I, referente ao regime de armazenamento acelerado), as células de teste e as células de controle foram submetidas a um teste remoto de acordo com a ANSI/IEC. O protocolo de teste foi da seguinte forma: Descarga a 24 Ohm por 15 segundos por minuto durante oito horas por dia até uma tensão de corte de 1,0 volt. O total de horas de vida útil da célula de teste foi de 24,9 em comparação com as 24,6 horas de vida útil das células de controle.

GRUPO III - Resultados do Teste de Desempenho

Células de Controle e Células de Teste de zinco/NiOOH de Tamanho AA

(As células de Teste Continham 0,035%, em peso, de Laponita Pura no cátodo)

Foram testadas células de teste e células de controle com composições de cátodo de NiOOH e ânodo de zinco descritas acima para as células do grupo III (os cátodos de célula de teste continham 0,035%, em peso, de argila Laponita pura). Um primeiro subgrupo de células de teste e células de controle foi testado como células sem uso prévio. Um segundo subgrupo de células de teste e células de controle foi armazenado por uma semana, a 60°C, antes de descarga à temperatura ambiente. Um segundo subgrupo de células de teste e células de controle foi armazenado por duas semanas, a 60°C, antes de descarga à temperatura ambiente. Essas células foram todas descarregadas para simular um regime de teste de "câmera digital" usando-se o protocolo de teste de câmera digital ANSI (American National Standards Institute), da seguinte forma: Descarga a 1500 mWatt por dois segundos, seguida imediatamente por descarga a 650 mWatt por 28 segundos; esse ciclo repetido durante cinco minutos, seguido de um período de descanso de 55 minutos, sendo o ciclo completo repetido até que a tensão da célula diminuísse a uma tensão de corte de 1,05 volt.

As células do primeiro subgrupo (células descarregadas sem uso prévio) tinham uma contagem total de 271 pulsos em comparação com os 266 pulsos da célula de controle. As células do segundo subgrupo (células descarregadas após uma semana de armazenamento, a 60°C) tinham uma contagem total de 207 pulsos em comparação com os 207 pulsos da célula de controle. As células do segundo subgrupo (células descarregadas após duas semanas de armazenamento, a 60°C) tinham uma contagem total de 201 pulsos em comparação com os 204 pulsos da célula de controle.

As células de teste de zinco/NiOOH (contendo 0,035%, em peso, de argila Laponita pura no cátodo), não mostraram nenhuma capacidade de melhoria sobre as células de controle de zinco/NiOOH (sem nenhum aditivo de argila no cátodo), uma vez que os números de pulsos das células de teste e de controle eram praticamente iguais para o teste da câmera digital. As células de teste não mostraram uma melhoria quando submetidas primei-

ramente às condições de armazenamento acelerados, mas mostraram uma melhoria quando foram testadas sem uso prévio.

Após serem submetidas ao regime de armazenamento acelerado (vide grupo I, referente ao regime de armazenamento acelerado), as células de teste e as células de controle foram submetidas a um teste de flash de foto de acordo com a ANSI/IEC. O protocolo de teste foi da seguinte forma: Descarga a 1 Amp durante dez segundos por minuto por uma hora por dia, até uma tensão de corte de 0,9 volt. A contagem total de pulsos da célula de teste foi de 493 em comparação com os 473 pulsos da célula de controle.

Em um outro teste, após serem submetidas ao regime de armazenamento acelerado (vide grupo I, referente ao regime de armazenamento acelerado), as células de teste e as células de controle foram submetidas a um teste remoto de acordo com a ANSI/IEC. O protocolo de teste foi da seguinte forma: Descarga a 24 Ohm por 15 segundos por minuto durante oito horas por dia até uma tensão de corte de 1,0 volt. O total de horas de vida útil da célula de teste foi de 25,1 em comparação com as 24,6 horas de vida útil das células de controle.

Os testes de desempenho como um todo indicam que existe um benefício de desempenho geral significativo resultante da adição de pequenas quantidades de argila ionicamente condutora, tal como argila Laponita, aos cátodos que compreendem oxi-hidróxido de níquel em uma célula alcalina de zinco/oxi-hidróxido de níquel.

Embora a invenção tenha sido descrita no que se refere a diversas modalidades específicas, deve-se considerar que outras modalidades são possíveis e estão dentro do conceito da invenção. Portanto, a presente invenção não tem a intenção de limitar-se às modalidades específicas aqui apresentadas, e é refletida pelo escopo das reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Célula alcalina primária, caracterizada pelo fato de compreendendo um terminal negativo e um terminal positivo e uma carcaça externa; sendo que a dita célula é caracterizada adicionalmente por
5 compreender um ânodo e um cátodo no interior da dita carcaça; o dito ânodo compreendendo partículas de zinco; e o dito cátodo compreendendo partículas de oxi-hidróxido de níquel e uma argila ionicamente condutora dispersa no interior do dito cátodo; sendo que a dita célula compreende adicionalmente um separador entre o dito ânodo e o cátodo, e uma solução
10 de eletrólito alcalino em contato com o dito ânodo e o cátodo.

2. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que a dita argila compreende entre cerca de 0,01 e 0,4%, em peso, do dito cátodo e é dispersa ao longo do dito cátodo.

3. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que a dita argila ionicamente condutora é selecionada do grupo que consiste em caulins, pirofilitas, esmectitas, hectoritas, ilitas, glauconitas, clorito, e vermiculitas, e misturas dos mesmos.
15

4. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que a dita argila ionicamente condutora compreende uma hectorita.
20

5. Célula alcalina, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito zinco no ânodo está na forma de um pó com um tamanho médio de partículas entre cerca de 1 e 250 microns.

6. Célula alcalina, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito zinco no ânodo está na forma de um pó com um tamanho médio de partículas entre cerca de 20 e 250 microns.
25

7. Célula alcalina, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito cátodo compreende partículas de oxi-hidróxido de níquel, uma argila ionicamente condutora e um carvão condutor.

8. Célula alcalina, de acordo com a reivindicação 7, em que dito
30 cátodo compreende adicionalmente partículas de dióxido de manganês misturadas às ditas partículas de oxi-hidróxido de níquel, à argila ionicamente condutora e ao carvão condutor.

9. Célula alcalina, de acordo com a reivindicação 1, em que a dita solução eletrolítica compreende hidróxido de potássio aquoso.

10. Célula alcalina, de acordo com a reivindicação 1, em que as ditas partículas de oxi-hidróxido de níquel têm um tamanho médio entre cerca de 2 a 50 microns.

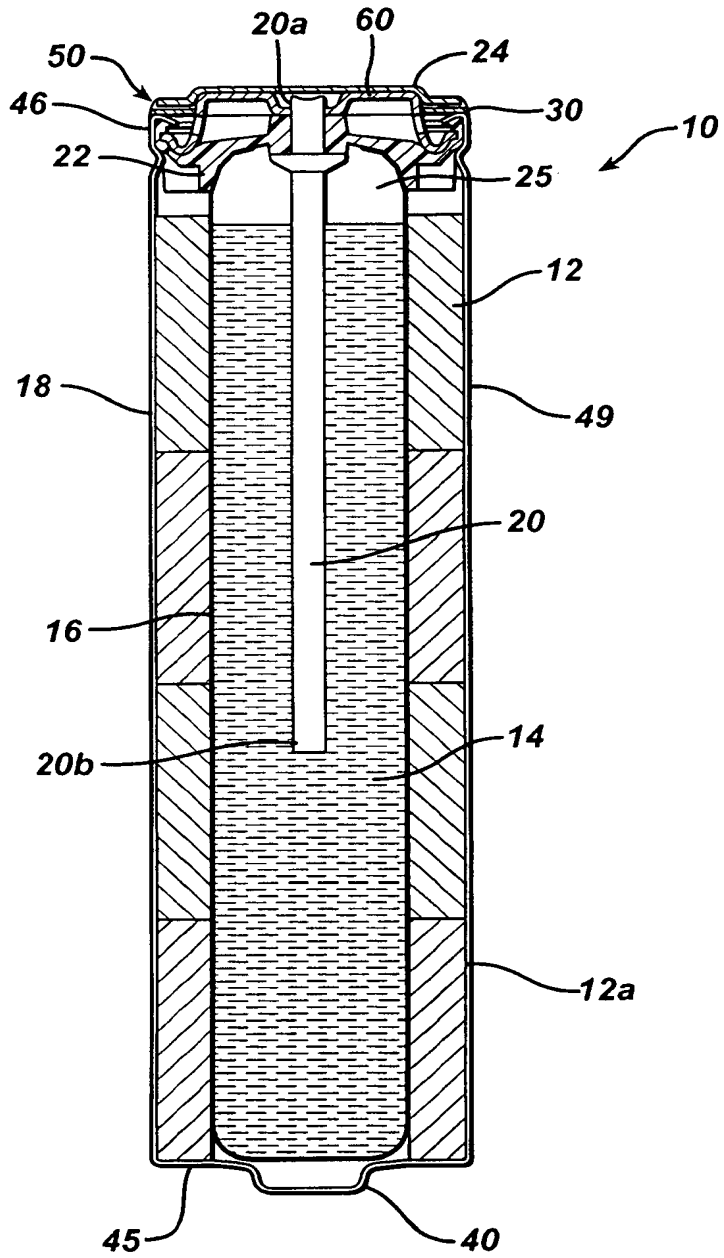


Fig. 1

RESUMO

Patente de Invenção: **"CÉLULA ALCALINA COM UM CÁTODO DE OXI-HIDRÓXIDO DE NÍQUEL E UM ÂNODO DE ZINCO"**.

5 A presente invenção refere-se a uma célula alcalina primária com um cátodo que inclui um oxi-hidróxido de níquel e um ânodo que inclui partículas de zinco ou de liga de zinco. O desempenho da célula alcalina contendo oxi-hidróxido de níquel é aprimorado pela adição de uma argila ionicamente condutora ao cátodo.