



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

(21) PI 0715455-0 A2



(22) Data de Depósito: 29/06/2007
(43) Data da Publicação: 06/08/2013
(RPI 2222)

(51) Int.Cl.:

H01M 4/24
H01M 4/32
H01M 4/34
H01M 4/48
H01M 4/54
H01M 4/58
H01M 6/04
H01M 4/50
H01M 4/52

(54) Título: BATERIA ALCALINA PRIMÁRIA
CONTENDO ÓXIDO METÁLICO DE BISMUTO

(30) Prioridade Unionista: 10/07/2006 US 11/484,550

(73) Titular(es): The Gillette Company

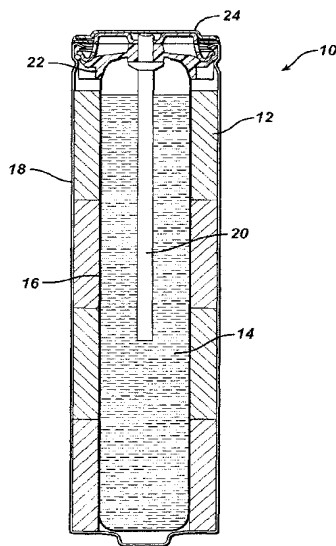
(72) Inventor(es): Cahit Eylem, In Tae Bae, Joseph E. Sunstrom,
Paul A. Christian, Yichum Wang

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

(86) Pedido Internacional: PCT IB2007052540 de 29/06/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/007288de
17/01/2008

(57) Resumo: Patente de Invenção: "BATERIA ALCALINA PRIMÁRIA CONTENDO ÓXIDO METÁLICO DE BISMUTO". A presente invenção refere-se a de baterias alcalinas primárias que contém óxidos metálicos de bismuto pentavalente como material ativo de cátodo. O óxido está na forma de partículas que têm um tamanho médio de 0,005 a 50 microns.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**BATERIA
ALCALINA PRIMÁRIA CONTENDO ÓXIDO METÁLICO DE BISMUTO**".

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a baterias alcalinas primárias.

5 ANTECEDENTES

Baterias, como baterias alcalinas, são comumente usadas como fontes de energia elétrica. Geralmente, uma bateria contém um eletrodo negativo (ânodo) e um eletrodo positivo (cátodo). O eletrodo negativo contém um material eletroativo (como partículas de zinco) que pode
10 ser oxidado, enquanto o eletrodo positivo contém um material eletroativo (como dióxido de manganês) que pode ser reduzido. O material ativo do eletrodo negativo é capaz de reduzir o material ativo do eletrodo positivo. Para evitar a reação direta do material ativo do eletrodo negativo com o material ativo do eletrodo positivo, os eletrodos são mecânica e
15 eletricamente isolados um do outro por um separador permeável a íons.

Quando uma bateria é utilizada como fonte de energia elétrica para um dispositivo, como um telefone celular, o contato elétrico é feito com os eletrodos permitindo que os elétrons fluam através do dispositivo e que as reações de oxidação e redução ocorram nos respectivos eletrodos, de modo
20 a fornecer energia elétrica. Uma solução eletrolítica em contato com os eletrodos contém íons que se difundem através do separador situado entre os eletrodos para manter o equilíbrio da carga elétrica por toda a bateria durante a descarga.

SUMÁRIO

25 A invenção refere-se a baterias alcalinas, como baterias primárias, que incluem bismuto.

Em um aspecto, a invenção apresenta uma bateria (por exemplo, uma bateria primária) que inclui um cátodo com um primeiro material ativo que inclui um óxido de metal que contém bismuto pentavalente (isto é, Bi(V)) e um segundo material ativo, um ânodo, um separador permeável a
30 íons posicionado entre o cátodo e o ânodo e um eletrólito alcalino.

Em outro aspecto, a invenção apresenta uma bateria primária

que inclui um cátodo contendo um óxido eletroquimicamente ativo que contém bismuto pentavalente, sendo que o óxido na forma de partículas têm um tamanho de partícula médio de cerca de 0,005 a 50 microns, um ânodo, um separador posicionado entre o cátodo e o ânodo e um eletrólito.

5 As modalidades podem incluir um ou mais dos recursos apresentados a seguir. O cátodo inclui ainda um segundo material eletroquimicamente ativo. O segundo material eletroquimicamente ativo inclui dióxido de manganês, óxi-hidróxido de níquel, óxido de prata, niquelato de prata, óxido de prata e cobre, permanganato de prata, permanganato de bário, 10 manganato de bário, ou ferrato de bário. O segundo material eletroquimicamente ativo tem um tamanho de partícula médio de cerca de 1 micron a 100 microns. O segundo material eletroquimicamente ativo tem uma área de superfície específica de cerca de 3 a 50 m²/g. O óxido eletroquimicamente ativo inclui um metal alcalino, um metal alcalino-terroso, um metal de transição, 15 ou um metal do grupo principal.

Em outro aspecto, a invenção apresenta uma bateria primária que inclui um cátodo contendo um óxido eletroquimicamente ativo que contém bismuto pentavalente, sendo que o óxido na forma de partículas têm uma densidade de cerca de 5 a 9 g/cc, um ânodo, um separador posiciona- 20 do entre o cátodo e o ânodo e um eletrólito alcalino.

As modalidades podem incluir um ou mais dos recursos apresentados a seguir. O cátodo inclui ainda um segundo material eletroquimicamente ativo. O segundo material eletroquimicamente ativo inclui dióxido de manganês, óxi-hidróxido de níquel, óxido de prata, niquelato de prata, 25 óxido de prata e cobre, permanganato de prata, permanganato de bário, manganato de bário, ou ferrato de bário. O segundo material eletroquimicamente ativo tem um tamanho de partícula médio de cerca de 1 micron a 100 microns. O segundo material eletroquimicamente ativo tem uma área de superfície específica de cerca de 3 a 50 m²/g. O óxido eletroquimicamente ativo inclui um metal alcalino, um metal alcalino-terroso, um metal de transição, 30 ou um metal do grupo principal.

Em outro aspecto, a invenção apresenta uma bateria primária

que inclui um cátodo contendo um óxido eletroquimicamente ativo que contém bismuto pentavalente, sendo que o óxido na forma de partículas têm uma área de superfície específica de cerca de 1 até 40m²/g, um ânodo, um separador posicionado entre o cátodo e o ânodo e um eletrólito alcalino.

5 As modalidades podem incluir um ou mais dos recursos apresentados a seguir. O cátodo inclui ainda um segundo material eletroquimicamente ativo. O segundo material eletroquimicamente ativo inclui dióxido de manganês, óxi-hidróxido de níquel, óxido de prata, niquelato de prata, óxido de prata e cobre, permanganato de prata, permanganato de bário, 10 manganato de bário e ferrato de bário. O segundo material eletroquimicamente ativo tem um tamanho de partícula médio de cerca de 1 micron a 100 microns. O segundo material eletroquimicamente ativo tem uma área de superfície específica de cerca de 3 a 50 m²/g. O óxido eletroquimicamente ativo inclui um metal alcalino, um metal alcalino-terroso, um metal de transição 15 ou um metal do grupo principal.

Em outro aspecto, a invenção apresenta uma bateria primária que inclui um cátodo contendo NaBa₃BiO₆, um ânodo, um separador posicionado entre o cátodo e o ânodo e um eletrólito alcalino.

Em outro aspecto, a invenção apresenta uma bateria primária 20 que inclui um cátodo contendo Ag₂BiO₃, Ag_{7+x}BiO₆, onde 0<x<1,33, Sr₂FeBiO₆, Ba₂FeBiO₆ ou Li₃Zn₂BiO₆, um ânodo, um separador posicionado entre o cátodo e o ânodo e um eletrólito alcalino.

Em outro aspecto, a invenção apresenta uma bateria primária que inclui um cátodo contendo Ba₂LuBiO₆, Ba₂NdBiO₆, Ba₂YBiO₆, 25 Ba₂LaBiO₆, Sr₂LuBiO₆, La₂Bi₂O₇ ou La_{1,5}Sr_{0,5}Bi₂O₇, um ânodo, um separador posicionado entre o cátodo e o ânodo e um eletrólito alcalino.

Em outro aspeto, a invenção apresenta uma bateria primária que inclui um cátodo contendo La₂PbBiO₇, um ânodo, um separador posicionado entre o cátodo e o ânodo e um eletrólito alcalino.

30 As modalidades dos aspectos acima mencionados podem incluir um ou mais dos recursos apresentados a seguir. O óxido inclui um revestimento de superfície eletricamente condutivo contendo carbono ou um

óxido de metal. O revestimento de superfície eletricamente condutivo inclui grafite, negro-de-fumo, negro de acetileno, óxido de cobalto, óxi-hidróxido de cobalto, óxido de prata, óxido de prata e níquel, óxi-hidróxido de níquel, ou óxido de índio. O ânodo inclui zinco. O separador é capaz de impedir que as espécies solúveis de bismuto se difundam do cátodo para o ânodo. O separador pode também ser capaz de capturar espécies solúveis de bismuto. O separador inclui uma pluralidade de camadas incluindo ao menos uma camada de celofane, uma camada microporosa e uma camada de não-tecido. O separador inclui uma camada de não-tecido. O separador inclui celofane, uma membrana microporosa, uma membrana não-microporosa de gel sólido à base de polímero, ou uma camada seletiva de íons. A bateria inclui ainda um primeiro material capaz de reduzir a solubilidade do óxido no eletrólito. O primeiro material inclui hidróxido de bário, óxido de bário, fluoreto de bário e sulfato de bário, fluoreto de magnésio, fluoreto de cálcio, hidróxido de estrôncio, fluoreto de estrôncio, óxido de estrôncio, óxido de zinco, hidróxido de cálcio, óxido de cálcio, fluoreto de potássio, hidróxido de lantânio, hidróxido de cério, hidróxido de praseodímio, hidróxido de neodímio, hidróxido de európio, hidróxido de alumínio, óxido de alumínio, ou óxido de bismuto. O eletrólito é saturado com o primeiro material.

Em outro aspecto, a invenção apresenta uma bateria primária que inclui um cátodo contendo um óxido eletroquimicamente ativo que contém bismuto pentavalente e um segundo material eletroquimicamente ativo que tem um tamanho de partícula médio de cerca 1 a 100 microns, um ânodo, um separador posicionado entre o cátodo e o ânodo e um eletrólito alcalino.

Em outro aspecto, a invenção apresenta uma bateria primária que inclui um cátodo contendo um óxido eletroquimicamente ativo que contém bismuto pentavalente e um segundo material eletroquimicamente ativo que tem um tamanho de partícula médio de cerca 3 até 50 m^2/g , um ânodo, um separador posicionado entre o cátodo e o ânodo e um eletrólito alcalino.

As modalidades dos aspectos acima mencionados podem incluir um ou mais dos recursos apresentados a seguir. O segundo material

eletroquimicamente ativo inclui dióxido de manganês, óxi-hidróxido de níquel, óxido de prata, niquelato de prata, óxido de prata e cobre, permanganato de prata, permanganato de bário, manganato de bário, ou ferrato de bário. O óxido que contém bismuto pentavalente inclui um revestimento de

5 superfície eletricamente condutivo que compreende carbono ou um óxido de metal. O revestimento de superfície eletricamente condutivo inclui grafite, negro-de-fumo, negro de acetileno, óxido de cobalto, óxi-hidróxido de cobalto, óxido de prata, óxido de prata e níquel, óxi-hidróxido de níquel, ou óxido de índio. O ânodo inclui zinco. O separador é capaz de impedir que as espé-

10 cies solúveis de bismuto se difundam do cátodo para o ânodo. O separador pode também ser capaz de capturar espécies solúveis de bismuto. O separador inclui uma pluralidade de camadas. O separador inclui uma camada de não-tecido, celofane, uma membrana microporosa, uma membrana não-microporosa de gel sólido à base de polímero, ou uma camada seletiva de

15 íons. A bateria inclui ainda um primeiro material capaz de reduzir a solubilidade do óxido no eletrólito. O primeiro material inclui hidróxido de bário, óxido de bário, fluoreto de bário, e sulfato de bário, fluoreto de magnésio, fluoreto de cálcio, hidróxido de estrôncio, fluoreto de estrôncio, óxido de estrôncio, óxido de zinco, hidróxido de cálcio, óxido de cálcio, fluoreto de potássio,

20 hidróxido de lantânio, hidróxido de cério, hidróxido de praseodímio, hidróxido de neodímio, hidróxido de európio, hidróxido de alumínio, óxido de alumínio, ou óxido de bismuto. O eletrólito é saturado com o primeiro material. O óxido que contém bismuto pentavalente inclui MBiO_3 , M_3BiO_4 , M_7BiO_6 , $\text{M}_4\text{Bi}_2\text{O}_7$ e $\text{M}_5\text{Bi}_3\text{O}_{10}$, onde M é Li, Na, K, Rb e/ou Cs, Li_5BiO_5 e Li_6KBiO_6 , $\text{Li}_6\text{RbBiO}_3$, ou

25 $\text{NaBa}_3\text{BiO}_6$. O óxido que contém bismuto pentavalente inclui MgBi_2O_6 , SrBi_2O_6 , $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$, $\text{LiSr}_3\text{BiO}_6$, $\text{NaSr}_3\text{BiO}_6$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, onde $0,05 \leq x \leq 0,4$, $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, onde $0,05 \leq x \leq 0,4$, $\text{Li}_2\text{Ba}_5\text{Bi}_2\text{O}_{11}$ ou $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$. O óxido que contém bismuto pentavalente inclui ZnBi_2O_6 , $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$, CdBi_2O_6 , AgBiO_3 , $\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$, Ba_2YBiO_6 , $\text{Ba}_2\text{LaBiO}_6$, $\text{Sr}_2\text{NdBiO}_6$, $\text{Ba}_2\text{InBiO}_6$, $\text{Ba}(\text{Bi,Pb})\text{O}_3$, $\text{Sr}_{18}\text{Ru}_{1,9}\text{Bi}_{4,1}\text{O}_{33}$,

30 $\text{Li}_8\text{PdBi}_2\text{O}_{10}$ e $\text{Sr}_2\text{ScBiO}_6$. Ag_2BiO_3 , $\text{Ag}_{7+x}\text{BiO}_6$, onde $0 < x < 1,33$, $\text{Sr}_2\text{FeBiO}_6$, $\text{Ba}_2\text{FeBiO}_6$ e $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{BiO}_6$, $\text{Ba}_2\text{LuBiO}_6$, $\text{Ba}_2\text{NdBiO}_6$, Ba_2YBiO_6 , $\text{Ba}_2\text{LaBiO}_6$, $\text{Sr}_2\text{LuBiO}_6$, $\text{La}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Bi}_2\text{O}_7$ ou $\text{La}_2\text{PbBiO}_7$.

As baterias primárias destinam-se a serem descarregadas, por exemplo, até a exaustão apenas uma vez e então descartadas. As baterias primárias não se destinam a ser recarregadas. Em comparação, as baterias secundárias podem ser recarregadas várias vezes, por exemplo, mais de
5 cinquenta vezes, mais de cem vezes, ou mais.

O óxido metálico contendo bismuto pentavalente é capaz de melhorar o desempenho de descarga geral das células alcalinas. Por exemplo, as células alcalinas com cátodos que incluem um óxido metálico contendo bismuto pentavalente são capazes de fornecer alta energia (por exemplo, altas densidades energéticas volumétricas teóricas) e substancial
10 capacidade total de descarga a tensões médias de funcionamento comercialmente úteis entre 1,4 e 1,7 V (por exemplo, a taxas baixas de descarga). Uma célula de zinco alcalina primária que tem um cátodo incluindo, por exemplo, uma mistura de um dióxido de manganês eletrolítico (EMD) e um
15 óxido metal contendo bismuto-(V) pode fornecer um melhor desempenho de descarga geral em relação a uma célula alcalina com um cátodo que inclui dióxido de manganês eletrolítico EMD como o único material ativo do cátodo presente. Adicionalmente, uma célula alcalina com um cátodo que inclui, por exemplo, uma mistura de um beta óxi-hidróxido de níquel e um óxido de me-
20 tal que conotem bismuto-(V) pode fornecer um melhor desempenho de descarga geral em relação a uma célula alcalina com um cátodo que inclui beta óxi-hidróxido de níquel como o único material ativo de cátodo presente.

As células alcalinas descritas nesta invenção podem ter uma capacidade volumétrica comparável a ou maior que a das células alcalinas
25 com um cátodo que inclui beta óxi-hidróxido de níquel como o único material ativo do cátodo quando descarregadas a taxas de descarga nominalmente médias (por exemplo, aproximadamente 0,25 a 0,75 W) a altas (por exemplo, ≥ 1 W) e uma capacidade volumétrica substancialmente maior do que quando descarregadas a taxas nominalmente baixas (por exemplo, $< 0,1$ W).
30 Adicionalmente, as células alcalinas descritas nesta invenção podem ter uma capacidade volumétrica maior que a das células alcalinas com um cátodo que inclui dióxido de manganês eletrolítico EMD como o único material

ativo do cátodo quando descarregado a taxas nominalmente médias (por exemplo, aproximadamente 0,25 a 0,75 W) a altas (por exemplo, ≥ 1 W) e uma capacidade volumétrica comparável a ou maior, quando descarregada a taxas nominalmente baixas (por exemplo, $<0,1$ W).

5 As células de zinco alcalinas primárias com cátodos que incluem beta óxi-hidróxido de níquel podem ter tensões de circuito aberto (OCV - open circuit voltages) maiores que cerca de 1,70 V (vs. Zn/Zn^{+2}). As tensões médias de circuito fechado (CCV - closed circuit voltages) podem situar-se na faixa de cerca de 1,45 a 1,65 .

10 As células de zinco alcalinas primárias com cátodos que incluem óxidos metálicos contendo Bi(V) tipicamente podem ter tensões de circuito aberto (OCV) maiores que cerca de 1,75 V (vs. Zn/Zn^{+2}). As tensões médias de circuito fechado (CCV) podem situar-se na faixa de cerca de 1,40 a 1,70 V.

15 As células eletroquímicas alcalinas primárias com cátodos que incluem óxidos de metal contendo Bi(V) são bem adequadas para aplicações de alta potência, por exemplo, em dispositivos eletrônicos digitais como telefones celulares, câmeras fotográficas digitais, câmeras de vídeo digitais (digital camcorders), tocadores de áudio digitais (por exemplo, MP-3), aparelhos portáteis que tocam CD/DVD, assistentes digitais pessoais (isto é, PDA - personal digital assistants), jogos de vídeo de mão e televisões de mão bem como outros dispositivos de alta potência como fontes de luz portáteis de alta densidade (por exemplo, lanternas, lâmpadas) e dispositivos portáteis equipados com motor elétrico, por exemplo, escovas de dentes alimentadas por bateria, aparelhos de barbear ou depilar, e brinquedos de controle remoto. As células aqui descritas podem fornecer vida útil mais longa, por exemplo, em relação a células de dióxido de zinco ou dióxido de manganês convencionais do mesmo tamanho, particularmente quando usadas em aplicações de potências médias a potências altas.

30 As células podem ter perfis de tensão de descarga relativamente planos, adequados ao fornecimento de energia a determinados dispositivos eletrônicos digitais, como câmeras digitais e produtos equipados com

motor destinados ao consumidor como, por exemplo, escovas de dentes e aparelhos de barbear ou depilar. Os óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente são termicamente estáveis e podem fornecer uma boa utilização do cátodo (por exemplo, à taxa de descarga altas ou baixas) em certas formulações de cátodo. O material ativo do cátodo pode ser incorporado a baterias alcalinas cilíndricas de tamanhos diferentes (por exemplo, AA, AAA, AAAA, C e D) bem como a baterias com outros formatos, como células do tipo botão, células em formato de moeda, baterias prismáticas ou planas e células do tipo bolsa, envelope ou saco flexível, a fim de manter um baixo custo. Muitos compostos contendo bismuto têm baixa toxicidade e impacto ambiental benigno, de modo que a fabricação e o descarte de baterias contendo óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente podem causar preocupações ambientais e de saúde relativamente pequenas.

Outros aspectos, características e vantagens ficarão evidentes nos desenhos, na descrição e nas reivindicações.

DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 é uma vista em corte lateral de uma célula primária alcalina.

A figura 2 é uma tabela que resume as capacidades gravimétricas teóricas, as capacidades específicas volumétricas, as tensões médias de circuito fechado e as densidades energéticas volumétricas de materiais ativos selecionados de cátodo incluindo óxidos de metal contendo bismuto pentavalente, β -óxi-hidróxido de níquel, dióxido de manganês eletrolítico e óxido de prata (I).

A figura 3 é uma tabela que resume as capacidades específicas gravimétricas e volumétricas e a utilização de células alcalinas do tipo botão com cátodos incluindo óxidos metálicos contendo bismuto revestidos e não revestidos com CoOOH, EMD e materiais ativos de cátodo β -NiOOH revestidos com CoOOH descarregados a 10 mA/g (por exemplo, "taxa baixa") e 140 mA/g (por exemplo, "taxa alta") a uma tensão de corte de 0,8V.

A figura 4 é um compósito de curvas de descarga de células alcalinas do tipo botão com cátodos que inclui: (a) AgBiO_3 cúbico não revesti-

do, (b) EMD e (c) uma mistura de 10% em peso de AgBiO_3 cúbico e 90% em peso de EMD descarregada a 10 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V.

A figura 5 é uma tabela que resume as capacidades específicas gravimétricas e volumétricas de baterias alcalinas do tipo botão com cátodos que incluem misturas de AgBiO_3 cúbico não revestido e EMD descarregado a 10 mA/g e 140 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V.

A figura 6A é um compósito de curvas de descarga indicando as capacidades gravimétricas específicas (isto é, mAh/g) de células alcalinas do tipo botão com cátodos que incluem: (a) $\beta\text{-NiOOH}$ revestido com CoOOH , (b) MgBi_2O_6 revestido com CoOOH e (c) uma mistura de 67% em peso de MgBi_2O_6 revestido com CoOOH e 33% em peso de $\beta\text{-NiOOH}$ revestido de CoOOH , descarregado a 10 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V. A figura 6B é um compósito de curvas de descarga indicando as capacidades específicas volumétricas (isto é mAh/cm³) de células alcalinas do tipo botão com cátodos incluindo: (a) $\beta\text{-NiOOH}$ revestido com CoOOH , (b) MgBi_2O_6 revestido com CoOOH e (c) uma mistura de 67% em peso de MgBi_2O_6 revestido com CoOOH e 33% em peso de $\beta\text{-NiOOH}$ revestido de CoOOH , descarregado a 10 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V.

A figura 7 é uma tabela que resume as capacidades específicas gravimétricas e volumétricas de células alcalinas do tipo botão com cátodos que incluem misturas de MgBi_2O_6 revestido com CoOOH e $\beta\text{-NiOOH}$ revestido com CoOOH descarregadas a 10 mA/g e 140 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V.

A figura 8 é um compósito de descarga de curvas de células alcalinas do tipo botão com cátodos que incluem: (a) EMD e (b) uma mistura de 6% em peso de NaBiO_3 e 94% em peso de EMD descarregados a 10 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V.

A figura 9 é uma tabela que sumariza as capacidades específicas gravimétricas e volumétricas de células alcalinas do tipo botão com cátodos que incluem misturas de NaBiO_3 e EMD descarregados a 10 mA/g e 50 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V.

A figura 10 mostra as curvas de descarga de uma célula alcali-

na do tipo botão com um cátodo que inclui LiBiO_3 revestido com CoOOH descarregado a 10 mA/g a uma tensão de voltagem de 0,8 V.

A figura 11A mostra as curvas de descarga do AgBiO_3 cúbico revestido com CoOOH em uma célula alcalina tipo botão descarregada a 10 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V. A figura 11B mostra as curvas de
5 descarga do AgBiO_3 hexagonal revestido com CoOOH em uma célula alcalina do tipo botão descarregada a 10 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V.

A figura 12A mostra as curvas de descarga do Ag_3BiO_3 em uma célula alcalinada tipo botão descarregada a 10 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V. A figura 12B mostra as curvas de descarga do $\text{Ag}_3\text{BiO}_{3+\delta}$ ($\delta \approx 0,5$)
10 em uma célula alcalina do tipo botão descarregada a 10 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V.

A figura 13A mostra as curvas de descarga do Ag_2BiO_3 em uma célula alcalina do tipo botão descarregada a 10 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V. A figura 13B mostra as curvas de descarga do $\text{Ag}_2\text{BiO}_{3+\delta}$ ($\delta \approx 0,5$) em células alcalinas do tipo botão descarregadas a 10 mA/g a uma
15 tensão de corte de 0,8 V.

A figura 14 mostra as curvas de descarga do $\text{Ag}_{7+x}\text{BiO}_6$ ($x \approx 0,5$) em uma célula alcalina do tipo botão descarregada a 10 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V.
20

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERENCIAIS

Com referência à figura 1, uma bateria 10 inclui uma carcaça cilíndrica 18, um cátodo 12 na carcaça, um ânodo 14 na carcaça e um separador 16 posicionado entre o cátodo e o ânodo. A bateria 10 inclui também
25 um coletor de corrente 20, um lacre 22 e uma tampa superior em metal 24, que serve como o terminal negativo da bateria. O cátodo 12 está em contato com a carcaça 18 e o terminal positivo da bateria 10 está na extremidade da mesma, em oposição ao terminal negativo 24. Uma solução de eletrólito, por exemplo uma solução alcalina, é dispersa por toda a bateria 10.

30 O cátodo 12 inclui um material eletroquimicamente ativo que tem um ou mais óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente e um ou mais segundos materiais eletroquimicamente ativos diferentes do(s) óxido(s)

metálico(s) contendo bismuto pentavalente, um ou mais aditivos eletricamente condutores e opcionalmente, um aglutinante. Exemplos do segundo material eletroquimicamente ativo incluem γ -dióxido de manganês (γ - MnO_2), β -óxi-hidróxido de níquel (β - NiOOH), γ -óxi-hidróxido de níquel (γ - NiOOH), óxi-
 5 do de prata(I) (Ag_2O), óxido de prata(II) (AgO), óxido de prata e cobre (Ag-CuO_2), niquelato de prata (AgNiO_2), permanganato de prata (AgMnO_4), permanganato de bário ($\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$), manganato de bário (BaMnO_4) e ferrato de bário (BaFeO_4). Sem se ater à teoria, acredita-se que o óxido metálico contendo bismuto pentavalente pode melhorar a capacidade e o desempenho
 10 de descarga da bateria 10 porque o óxido metálico contendo bismuto pentavalente pode ter capacidades volumétricas teóricas que excedem às daquelas do segundo material eletroquimicamente ativo. Por exemplo, o óxido metálico contendo bismuto pentavalente pode ter uma capacidade volumétrica teórica que excede aquela do EMD ou óxi-hidróxido de níquel, por exemplo, em cerca
 15 de 15% ou mais, em cerca de 30% ou mais, em cerca de 50% ou mais.

O óxido metálico contendo bismuto pentavalente, por vezes denominado "bismutato", é geralmente um óxido metálico complexo contendo bismuto pentavalente, isto é, Bi(V) , opcionalmente bismuto trivalente, isto é, Bi(III) como um constituinte minoritário (por exemplo menor que cerca de
 20 50, em porcentagem atômica) e um ou mais metais. Por exemplo, em uma unidade de fórmula química de óxido metálico complexo, ao menos cerca de 50, em porcentagem atômica (por exemplo, ao menos cerca de 60, 70, 80, 90 ou 95, em porcentagem atômica) de bismuto é formalmente bismuto pentavalente. Os óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente são capazes
 25 de proporcionar à bateria 10 alta densidade energética volumétrica (por exemplo, a densidade energética volumétrica teórica pode ser mais alta que a de células de zinco alcalinas primárias disponíveis comercialmente, que incluem MnO_2/Zn , β - NiOOH/Zn ou $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Zn}$) e têm uma faixa de tensão média de funcionamento comercialmente útil (por exemplo, uma tensão de circuito
 30 fechado, CCV em cerca de 1,4 a 1,7 V) conforme mostrado, por exemplo, na figura 2. Nas modalidades, os óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente podem ter baixa solubilidade, por exemplo, menor que cerca de

300 ppm, menor que cerca de 100 ppm ou menor que cerca de 70 ppm à temperatura ambiente, em um eletrólito alcalino. Os óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente podem permanecer termicamente estáveis no ar a temperaturas acima de cerca de 200°C (por exemplo, acima de cerca de 300°C). Acredita-se que a boa estabilidade térmica dos óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente é um indicador da estabilidade estrutural intrínseca da retícula cristalográfica dos ditos óxidos, bem como da estabilidade química dos óxidos na presença de eletrólitos e de outros materiais incluídos na bateria. Os óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente podem conter estruturas como rútilo, trirrútilo, ilmenita, fluorita, estruturas do tipo pirocloro, estruturas relacionadas à weberita, estruturas do tipo perovskita ou outras estruturas de retícula cristalográfica relacionadas. Conforme discutido abaixo, o metal do óxido metálico contendo bismuto pentavalente pode ser um metal alcalino, um metal alcalino-terroso, um metal de transição, um lantanídeo e/ou um metal do grupo principal, ou uma mistura dos mesmos.

Nas modalidades em que o óxido metálico contendo bismuto pentavalente inclui um metal alcalino, o metal pode ser lítio, sódio, potássio, rubídio e/ou célio. Exemplos de óxidos metálicos com bismuto pentavalente com um metal alcalino incluem MBiO_3 , M_3BiO_4 , M_7BiO_6 , $\text{M}_4\text{Bi}_2\text{O}_7$, $\text{M}_5\text{Bi}_3\text{O}_{10}$ (onde M é Li, Na, K, Rb, e/ou Cs), Li_5BiO_5 e Li_6KBiO_6 . As sínteses dos óxidos metálicos que contêm um metal alcalino e bismuto pentavalente são descritas, por exemplo, em J. Trehoux et al., *Mater. Res. Bull.*, 17, 1235-43 (1982); E. Nomura et al., *J. Solid State Chem.*, 52, 91-3 (1984); C. Greaves et al., *Mater. Res. Bull.*, 24, 973-980 (1989); S. Kodialam et al., *Mater. Res. Bull.*, 27, 1379-1384 (1992); T. N. Nguyen et al., *Chem. Mater.*, 5(9), 1273-6 (1993); B.K. Kasenov et al., *Zhur. Fiz. Khim.*, 71(6), 1146-8 (1997); N. Kumada et al., *J. Solid State Chem.*, 126, 121-6 (1996); *Mater. Res. Bull.*, 32(8), 1003-1009 (1997); C. Muhle et al., *Inorg. Chem.*, 43, 874-881 (2004); e S. Vensky et al., *Z. Kristallogr.*, 220, 231-244 (2005). Qualquer um dos óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente pode incluir mais de um tipo de metal alcalino, em qualquer combinação, por exemplo, pela substituição de íons ou troca iônica. Alguns exemplos incluem $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{BiO}_3$ e $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$,

(onde $0 < x < 1$), KLi_6BiO_6 e $\text{RbLi}_6\text{BiO}_6$. Os óxidos de metais alcalinos contendo bismuto pentavalente podem ser estequiométricos ou não-estequiométricos e podem incluir bismuto trivalente como um constituinte minoritário, por exemplo, menos que cerca de 50 em porcentagem atômica, 30 em porcentagem atômica, 10 em porcentagem atômica ou 5 em porcentagem atômica. As sínteses de óxidos de metais alcalinos contendo bismuto pentavalente são descritas, por exemplo, em R. Huebenthal & R. Hoppe, *Acta Chem. Scand.*, 45(8), 805-811 (1991); e V. A. Carlson & A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.*, 96, 332-343 (1992).

Nas modalidades em que o óxido metálico contendo bismuto pentavalente inclui um metal alcalino-terroso, o dito metal pode ser magnésio, cálcio, estrôncio e/ou bário. Exemplos de óxidos de bismuto com metal alcalino incluem MgBi_2O_6 , SrBi_2O_6 , $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$, $\text{LiSr}_3\text{BiO}_6$, $\text{NaSr}_3\text{BiO}_6$, $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$ ou $\text{Li}_2\text{Ba}_5\text{Bi}_2\text{O}_{11}$. As sínteses de óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente e um metal alcalino-terroso são descritas, por exemplo, em K. Kumada et al., *Mater. Res. Bull.*, 32, 1003-8 (1997); K. Kumada et al., *Solid State Ionics*, 122, 183-9(1999); D. E. Cox & A.W. Sleight, *Solid State Commun.*, 19, 969-973 (1976); O. Knop et al., *Can. J. Chem.*, 58, 2221-4 (1980); A. Ramanan & J. Gopalakrishnan, *Rev. Chim. Miner.*, 19, 225-30 (1982); e nos pedidos de Patente US N° 10/716.358 (depositado em 17 de novembro de 2003) e 10/913.922 (depositado em 6 de agosto de 2004) todos, por meio desta, incorporados por referência. Em alguns casos, por exemplo, óxidos de bismuto de alcalino-terroso como o $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$ relacionado a perovsqita, o bismuto pode conter valência mista, isto é, tanto Bi(V) como Bi(III). Como ocorre com os óxidos de metais alcalinos contendo bismuto pentavalente, qualquer dos óxidos de metais alcalino-terrosos contendo bismuto pentavalente pode incluir mais de um tipo de metal alcalino-terroso, uma combinação de um ou mais metais alcalinos e um ou mais metais alcalino-terrosos, em qualquer combinação. Alguns exemplos incluem $\text{NaBa}_3\text{BiO}_6$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (onde $0,05 \leq x \leq 0,4$), $\text{LiSr}_3\text{BiO}_6$ e $\text{Li}_2\text{Ba}_5\text{Bi}_2\text{O}_{11}$. Os óxidos de bismuto de alcalino-terrosos podem ser estequiométricos ou não-estequiométricos e podem incluir bismuto trivalente como um constituinte

minoritário, por exemplo, menos que cerca de 50 em porcentagem atômica, 30 em porcentagem atômica, 10 em porcentagem atômica ou 5 em porcentagem atômica. Os bismutatos metálicos não-estequiométricos podem incluir bismutatos com defeitos do retículo cristalino como lacunas de metal ou oxigênios. As sínteses de óxidos mistos de metais alcalinos e alcalino-terrosos contendo bismuto pentavalente são descritas, por exemplo, em A. W. *Sleight et al., *Solid State Commun.*, 17, 27-8 (1975); *J. Solid State Chem.*, 78, 319 (1989); M. L. Norton, *Mater. Res. Bull.*, 24, 1391-7 (1989); S.F. Liu & W.T. Fu, *Mater. Res. Bull.*, 36, 1505-12(2001); e V. A. Carlson & A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.*, 96, 332-343 (1992).

O óxido metálico contendo bismuto pentavalente pode incluir um ou mais metais de transição e/ou um ou mais metais do grupo principal. O metal de transição pode ser da primeira linha (por exemplo, Sc, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn), da segunda linha (por exemplo, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Pd, Ag ou Cd) ou da terceira linha (por exemplo, Ta, W). Exemplos de óxidos de metais de transição contendo bismuto pentavalente incluem ZnBi_2O_6 , $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$, CdBi_2O_6 , AgBiO_3 , Ag_2BiO_3 , $\text{Ag}_{7+x}\text{BiO}_6$ ($0 \leq x < 1,33$), $\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$, Ba_2YBiO_6 , $\text{Sr}_2\text{ScBiO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeBiO}_6$, $\text{Ba}_2\text{FeBiO}_6$, $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{BiO}_6$, $\text{Sr}_{18}\text{Ru}_{1.9}\text{Bi}_{4.1}\text{O}_{33}$ e $\text{Li}_8\text{PdBi}_2\text{O}_{10}$. A fase de bismutato de prata AgBiO_3 pode conter estruturas cúbicas e hexagonais. Outras fases de bismutato de prata que contêm Bi(V) podem ser preparadas oxidando-se bismutato de prata contendo somente Bi(III), por exemplo, Ag_3BiO_3 e Ag_5BiO_4 , ou bismutato de prata contendo valência mista Bi(III) e Bi(V), por exemplo, Ag_2BiO_3 . Um bismutato de prata contendo Bi(III) pode ser oxidado por uma solução aquosa de um peróxidisulfato alcalino, por exemplo, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ou $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, uma solução aquosa de um hipoclorito alcalino, por exemplo, NaOCl , ou por um gás, por exemplo, oxigênio ou ozônio. Uma fase de bismutato de prata pode ter uma composição variável, por exemplo, $\text{Ag}_{7+x}\text{BiO}_6$, onde $0 < x < 1,33$. As sínteses de óxidos de metais de transição contendo bismuto pentavalente são descritas, por exemplo em N. Kumada et al., *Mater. Res. Bull.*, 32, 1003-8 (1997); *Adv. Ion-Exchange for Industry Research*, 239, 212-217 (1999); *Mater. Res. Bull.*, 35(2), 2397-2402 (2000); H. Mizoguchi et al., *Chem. Commun.*, (9), 1084-5

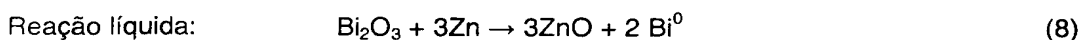
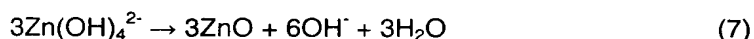
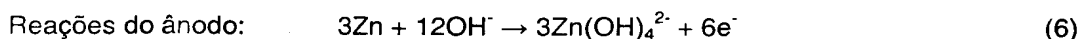
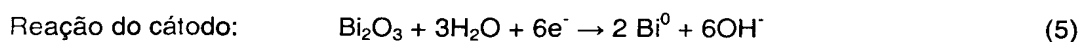
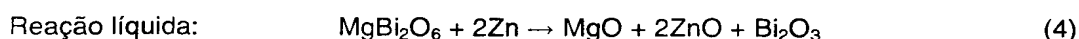
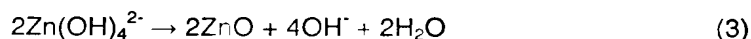
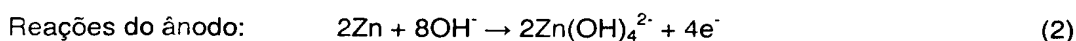
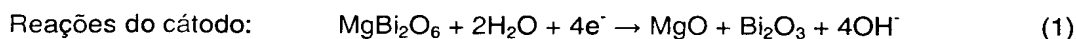
(2003); M. Bortz & M. Jansen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 612, 113-7 (1992); M. Jansen et al., *J. Solid State Chem.*, 147, 117-21(1999); *J. Solid State Chem.*, 162, 142-7 (2001); C.P.M. Oberndorfer e M. Jansen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 628, 1951-4 (2002); M. S. Martin-Gonzalez et al., *J. Solid State Chem.*, 173, 203-8 (1993); S.-H. Byeon et al., *Materials Letters*, 12, 163-7 (1991); C. Greaves & S.M.A. Katib, *Mat. Res. Bull.*, 25, 1175-82 (1990); e Y. Laligant & A. LeBail, *Euro. J. Solid State Inorg. Chem.*, 30, 689-698 (1993).

Em outras modalidades onde o óxido metálico contendo bismuto pentavalente inclui um metal de transição, o metal de transição inclui um lantanídeo que inclui La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e/ou Yb. Exemplos de óxidos de lantanídeos contendo bismuto pentavalente incluem $\text{Ba}_2\text{LuBiO}_6$, $\text{Ba}_2\text{NdBiO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{YbBiO}_6$ (que tem uma estrutura dupla perovsqita), $\text{Ba}_2\text{LaBiO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{LuBiO}_6$ (que tem uma estrutura perovsqita monoclinicamente destorcida), e $\text{La}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Bi}_2\text{O}_7$ (que tem uma estrutura do tipo pirocloro). As sínteses de óxidos de lantanídeos contendo bismuto pentavalente são descritas, por exemplo, em H. Mizoguchi et al., *Chem. Commun.*, (9), 1084-5 (2003); A. Lenz & H. Mueller-Buschbaum, *J. Less Common Metals*, 161(1), 141-6 (1990); W.T.A. Harrison et al., *Chem. Mater.*, 7, 2161-7 (1995); R.B Macquart & B.J. Kennedy, *Chem. Mater.*, 17, 1905-9 (2005); e S. Uma & J. Gopalakrishnan, *J. Solid State Chem.*, 105, 595-8 (1993).

Ainda em outras modalidades, o óxido metálico contendo bismuto pentavalente inclui um metal do grupo principal. O metal pode ser, por exemplo, In, Sn, Pb ou Sb. Exemplos de óxidos de metais do grupo principal contendo bismuto pentavalente inclui $\text{Ba}_2\text{InBiO}_6$, $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ e $\text{La}_2\text{PbBiO}_7$. As sínteses de óxidos de metais do grupo principal contendo bismuto pentavalente são descritas, por exemplo em W. T. Fu et al., *Mater. Res. Bull.*, 35, 1205 (2000); S. Uma & J. Gopalakrishnan, *J. Solid State Chem.*, 105, 595 (1993; e A. W. Sleight et al., *Solid State Commun.*, 17, 27 (1975). Como ocorre com os óxidos metálicos que contêm bismuto pentavalente acima descritos, os óxidos de metais do grupo principal, de lantanídeos, ou de metais de transição, contendo bismuto pentavalente, podem incluir mais de um tipo

de metal, em qualquer combinação. Os óxidos metálicos contendo bismuto pentavalentes podem ser estequiométricos ou não estequiométricos e podem conter também bismuto com valência mista, isto é, espécies tanto de Bi(V) como de Bi(III).

- 5 Em algumas modalidades, os materiais de cátodo ativos à base de óxido metálico contendo bismuto pentavalente podem ser reduzidos, por exemplo, a bismuto metálico durante a descarga, sem consumir água da solução de eletrólito. Por exemplo, com referência às equações 1 a 8 abaixo, o MgBi_2O_6 é capaz de ser submetido a uma redução em ao menos duas e-
10 tapas. A primeira etapa (equação 1) é uma redução de dois elétrons por bismuto para Bi_2O_3 e a segunda etapa (equação 5) é uma redução de três elétrons por bismuto para Bi metálico.



- As reações líquidas de descarga da célula são mostradas nas
15 equações 4 e 8. Como a água não é consumida em qualquer das reações líquidas de descarga da célula, a quantidade total de água incluída na bateria 10 (por exemplo, no eletrólito) pode ser diminuída sem comprometer o desempenho. Como resultado, mais material ativo de eletrodo pode ser adicionado ao cátodo 12 e/ou ao ânodo 14 na bateria 10, aumentando assim a
20 capacidade total de descarga. Se o produto de descarga da equação 1 contendo Mg é hidróxido de magnésio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, em vez de MgO , um mol de água pode ser adicionado ao eletrólito para compensar a água consumida por cada mol de MgBi_2O_6 descarregada.

O óxido metálico contendo bismuto pentavalente pode ser um semicondutor como o MgBi_2O_6 , ZnBi_2O_6 e $\text{Ba}_2\text{InBiO}_6$. Em algumas modalidades, o óxido metálico contendo bismuto pentavalente pode ser um semicondutor de tipo n, degenerado, como o MgBi_2O_6 e ZnBi_2O_6 conforme descrito em H. Mizoguchi et al., *Chem. Commun.*, (9), 1084-5 (2003).

Em algumas modalidades, para otimizar a condutividade elétrica por volume, as partículas de óxido metálico contendo bismuto pentavalente podem incluir uma porção eletricamente condutiva, por exemplo, um revestimento de superfície que melhora a condutividade elétrica interpartículas. O revestimento de superfície condutivo pode servir também para melhorar a capacidade total de descarga e/ou a tensão média de funcionamento da bateria (por exemplo, a taxas baixas de descarga), bem como melhorar a utilização efetiva do cátodo (por exemplo, a taxas altas e baixas de descarga). O revestimento condutivo pode também melhorar a estabilidade do material de cátodo no eletrólito, por exemplo ao servir como uma camada protetora durante o armazenamento a temperaturas elevadas. O revestimento de superfície condutivo pode incluir um material carbonáceo, como grafite (natural ou sintético), negro-de-fumo e/ou negro-de-fumo grafitizado. Adicional ou alternativamente, o revestimento de superfície condutivo pode incluir um metal como ouro ou prata, e/ou um óxido metálico condutivo ou semicondutivo, como óxido de cobalto (por exemplo, Co_3O_4), óxi-hidróxido de cobalto, óxido de prata, niquelato de prata, bismutato de prata, óxi-hidróxido de níquel, óxido de índio ou óxido de índio e estanho. A camada condutiva pode incluir um óxido metálico condutivo nanoparticulado. O revestimento de superfície condutivo pode ser aplicado ou depositado, por exemplo, usando-se técnicas de solução, incluindo precipitação e subsequente oxidação química, eletrodeposição, deposição sem eletrodos ou deposição em fase de vapor (por exemplo, bombardeamento iônico, deposição física de vapor ou deposição de vapor químico). Uma espessura do revestimento condutivo pode ser obtida através da aplicação do material condutivo a um teor de cerca de 2 a 15%, em peso, (por exemplo, maior que ou igual a cerca de 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11%, 12%, 13% ou 14%, em peso, e/ou

menor que ou igual a cerca de 15%, 14%, 13%, 12%, 11%, 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4% ou 3%, em peso) em relação ao peso total do óxido metálico contendo bismuto pentavalente. A camada condutiva pode cobrir ao menos cerca de 60% (por exemplo, ao menos cerca de 75%, ao menos cerca de 90%) de uma superfície de óxido metálico complexo contendo Bi(V).

Os óxidos metálicos contendo bismuto(V) podem incluir partículas discretas, agregados ou aglomerados de partículas que podem ter morfologia cúbica, cuboctaédrica, semelhante a placa, semelhante a haste, e prismática retangular ou trigonal. As partículas podem ter um tamanho médio na faixa de cerca de 0,005 a 50 microns (por exemplo, cerca de 0,05 a 20 microns, cerca de 0,1 a 15 microns). Tipicamente, os óxidos metálicos contendo bismuto(V) podem ter densidades verdadeiras (isto é, determinadas experimentalmente com um picnômetro a hélio) na faixa de cerca de 5 a 9 g/cm³ (por exemplo, cerca de 6 a 8 g/cm³) e áreas de superfícies específicas (isto é, determinadas experimentalmente através de isotermas de adsorção de N₂ pelo método B.E.T.) na faixa de cerca de 1 a 40 m²/g (por exemplo, cerca de 2 a 20 m²/g, cerca de 3 a 10 m²/g).

O cátodo 12 pode incluir um ou mais (por exemplo, dois, três ou mais) dos óxidos metálicos mencionados acima contendo bismuto pentavalente, em qualquer combinação. Por exemplo, o cátodo 12 pode incluir uma mistura de AgBiO₃, MgBi₂O₆, KBiO₃ e/ou ZnBi₂O₆.

Conforme indicado acima, além de conter um ou mais óxido(s) metálico(s) contendo bismuto pentavalente, o cátodo 12 inclui ainda um ou mais segundos materiais eletroquimicamente ativos. Exemplos de segundos materiais eletroquimicamente ativos incluem o dióxido de manganês (MnO₂), óxi-hidróxido de níquel (NiOOH), óxido de prata(I) (Ag₂O), óxido de prata(II) (AgO), niquelato de prata (AgNiO₂), óxido de prata e cobre (AgCuO₂), permanganato de prata (AgMnO₄), permanganato de bário (Ba(MnO₄)₂), manganato de bário (BaMnO₄) e ferrato de bário (BaFeO₄). Em algumas modalidades, o(s) segundo(s) material(is) eletroquimicamente ativo(s) pode(m) ter um circuito aberto (OCV) e/ou tensões médias de circuito fechado (CCV comparáveis àquelas do(s) óxido(s) metálico(s) contendo bismuto pentava-

lente (por exemplo, MgBi_2O_6 ou AgBiO_3) para evitar reações de autodescarga parasíticas. Em outras modalidades, o(s) segundo(s) material(is) eletroquimicamente ativo(s) pode(m) ter uma capacidade volumétrica teórica (isto é Ah/cm^3) igual a ou maior que cerca de $1,2 \text{ Ah/cm}^3$.

5 Como um exemplo, os materiais eletroquimicamente ativos do cátodo 12 podem incluir uma mistura de um ou mais óxido(s) metálico(s) contendo bismuto pentavalente e um dióxido de manganês (por exemplo, $\gamma\text{-MnO}_2$ (EMD) eletroliticamente sintetizado $\gamma\text{-MnO}_2$ (CMD) quimicamente sintetizado ou uma mistura de EMD e CMD. O dióxido de manganês pode ser
10 preparado por meio de uma variedade de métodos sintéticos. O dióxido de manganês eletrolítico pode ser preparado eletroquimicamente por meio de eletrodeposição a partir de uma solução aquosa ácida de sulfato de manganês(II). O dióxido de manganês quimicamente sintetizado pode ser preparado por meio de oxidação de uma solução aquosa de um sal de manganês(II) com um oxidante químico forte como hipoclorito alcalino ou peroxidissulfato alcalino ou por meio de redução de um sal de manganês(VII) como permanganato alcalino, por exemplo, KMnO_4 , por um agente redutor como um ácido orgânico ou um aldeído ou uma solução de um sal de manganês(II). O dióxido de manganês pode ser EMD com um coeficiente de alta
20 potência, conforme descrito na Patente US N° 6.509.117, aqui incorporada em sua totalidade, a título de referência. O EMD pode ter um tamanho de partícula médio de cerca de 1 a 100 microns, por exemplo, de cerca de 25 a 45 microns e uma área de superfície específica de 20 a $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Os óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente podem melhorar a tensão média
25 de funcionamento e/ou a densidade energética volumétrica de uma célula contendo EMD. Além disto, devido ao fato de que os óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente podem ter densidades verdadeiras substancialmente mais altas (por exemplo, de cerca de $6 \text{ a } 8 \text{ g/cm}^3$) do que o EMD (de cerca de $4,4 \text{ a } 4,6 \text{ g/cm}^3$) e em algumas modalidades eles não consomem
30 água durante a descarga, ao contrário do EMD, as capacidades volumétricas das células alcalinas que contêm óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente podem ser maior que o das células alcalinas convencionais com cá-

todos que incluem EMD como o único material ativo. Em alguns casos, por exemplo, a capacidade de descarga específica acima de cerca de 0,8 V das células alcalinas que contém um ou mais óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente como aditivos pode ser aumentada substancialmente em comparação a células contendo EMD como único material de cátodo ativo. Além disto, o uso de cátodo (por exemplo, abaixo de cerca de 0,8 V) de células alcalinas com os óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente como aditivos pode ser aumentado devido à formação de Bi metálico via redução de Bi_2O_3 formado pela descarga inicial de Bi(V) a Bi(III).

10 Como outro exemplo, assim como os materiais eletroquimicamente ativos do cátodo 12, um óxido metálico contendo bismuto pentavalente pode ser misturado com um segundo material eletroquimicamente ativo, por exemplo, óxi-hidróxido de níquel. O óxi-hidróxido de níquel é apresentado na Patente US N° 69.91.875 e concedido à mesma requerente do pedido
15 US N° 10/831.899 depositado em 26 de abril de 2004. Por exemplo, o óxi-hidróxido de níquel pode ser preparado por meio de oxidação química de um hidróxido de níquel. O hidróxido de níquel pode incluir hidróxido de níquel de fase beta, hidróxido de níquel de fase alfa e/ou um hidróxido de níquel com fases misturadas incluindo várias combinações de hidróxidos de níquel das
20 fases alfa e beta e, opcionalmente, fases amorfas. O hidróxido de níquel pode incluir partículas aproximadamente esféricas, esferóides ou elipsoidais com tamanho médio na faixa de cerca de 5 a 50 microns. Oxidantes químicos à base de solução incluem, por exemplo, uma solução básica de hipoclorito de sódio (NaClO) ou hipoclorito de potássio (KClO) e uma solução
25 aquosa de peroxidissulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), peróxidissulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ou peróxidissulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). O hidróxido de níquel(II) também pode ser misturado a um sal hidróxido alcalino a uma atmosfera livre de ar e então oxidado no estado sólido com gás ozônio umidificado, conforme apresentado no pedido US N° 10/086.807 depositado em 4
30 de março de 2002 e concedido à mesma requerente. Alternativamente, uma dispersão de hidróxido de níquel pode ser oxidada eletroliticamente a óxi-hidróxido de níquel em uma solução aquosa de um sal haleto de metal alca-

lino, por exemplo cloreto de sódio ou potássio, conforme apresentado na publicação do pedido de Patente US N° 2003/0186125 A1. O óxi-hidróxido de níquel pode incluir óxi-hidróxido de níquel de fase beta, óxi-hidróxido de níquel(III, IV) de fase gama, uma solução sólida de óxi-hidróxido de níquel das fases beta e gama ou misturas dos mesmos e opcionalmente pode incluir fases amorfas. O óxi-hidróxido de níquel pode ser um pó incluindo partículas com um formato nominalmente esférico, esferóide ou elipsóide. O tamanho médio das partículas de óxi-hidróxido de níquel pode situar-se na faixa de cerca de 2 a 50 microns (por exemplo, cerca de 5 a 30 microns, cerca de 10 a 25 microns, cerca de 15 a 20 microns). A área de superfície específica do óxi-hidróxido de níquel pode situar-se na faixa de cerca de 3 a 50 m²/g (por exemplo, cerca de 5 a 20 m²/g). Óxi-hidróxidos de níquel podem ser obtidos comercialmente junto à, por exemplo, Tanaka Chemical Co. (Fukui, Japão), Kansai Catalyst Co., Ltd. (Osaka, Japão, H.C. Starck GmbH & Co. (Goslar, Alemanha) e Umicore Canada Inc. (Leduc, Alberta, Canada).

O segundo material eletroquimicamente ativo (por exemplo, óxi-hidróxido de níquel) pode incluir um dopante opcional, por exemplo, um dopante a granel em solução sólida. O dopante pode ser selecionado entre sódio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário, escândio, ítrio, lantânio, metais terras raras, titânio, zircônio, háfnio, cromo, manganês, níquel, cobre, prata, zinco, cádmio, alumínio, gálio, índio, bismuto ou combinações dos mesmos. O dopante pode estar presente em uma porcentagem de peso menor que cerca de 10% (por exemplo, menor que cerca de 5% ou menor que cerca de 2%) em relação ao segundo material eletroquimicamente ativo.

Em algumas modalidades, o segundo material eletroquimicamente ativo (por exemplo, óxi-hidróxido de níquel) pode ainda incluir um revestimento de superfície condutivo, conforme descrito anteriormente neste documento. Por exemplo, o óxi-hidróxido de níquel pode incluir um revestimento de óxi-hidróxido de cobalto(III) condutivo na superfície das partículas do óxi-hidróxido de níquel para melhorar a condutividade elétrica interparticular no cátodo 12. O revestimento de superfície condutivo pode estar presente em uma porcentagem em peso de cerca de 1 a cerca de 10% (por e-

xemplo, de cerca de 2 a cerca de 8%, ou de cerca de 3 a cerca de 5%) em relação ao peso total do(s) segundo(s) material(is) eletroquimicamente ativos e o revestimento de superfície. O revestimento de superfície condutivo pode cobrir ao menos cerca de 60% (por exemplo, ao menos cerca de 70%, 80%, 90%) da superfície do(s) segundo(s) material(is) eletroquimicamente ativo(s). O revestimento de superfície condutivo pode ainda incluir um dopante opcional (por exemplo, sódio, magnésio, cálcio, bário, estrôncio) conforme descrito acima.

Em outras modalidades, o cátodo 12 inclui entre cerca de 50% e cerca de 95%, em peso, por exemplo entre cerca de 60% e cerca de 90%, em peso, ou entre cerca de 70% e cerca de 85%, em peso, do material eletroquimicamente ativo do cátodo, em peso. O cátodo 12 pode incluir mais que ou igual a cerca de 50%, cerca de 55%, cerca de 60% cerca de 65%, cerca de 70%, cerca de 75%, cerca de 80%, cerca de 85%, ou cerca de 90%, em peso, e/ou menor que ou igual a cerca de 95%, cerca de 90%, cerca de 85%, cerca de 80%, cerca de 75%, cerca de 70%, cerca de 65%, cerca de 60%, ou cerca de 55%, em peso, dos materiais ativos do cátodo. Da quantidade total de materiais eletroquimicamente ativos no cátodo 12, o(s) óxido(s) metálico(s) contendo bismuto pentavalente pode(m) perfazer mais que cerca de um por cento e menos que cerca de 100 por cento, em peso, dos materiais ativos. Por exemplo, o cátodo 12 pode incluir maior que ou igual a cerca de 1%, cerca de 5%, cerca de 10%, cerca de 15%, cerca de 20%, cerca de 25%, cerca de 30%, cerca de 35%, cerca de 40%, cerca de 45%, cerca de 50%, cerca de 55%, cerca de 60%, cerca de 65%, cerca de 70%, cerca de 75%, cerca de 80%, cerca de 85%, cerca de 90% ou cerca de 95% em peso de óxido(s) metálico(s) contendo bismuto pentavalente e/ou menor ou igual a cerca de 99%, cerca de 95%, cerca de 90%, cerca de 85%, cerca de 80%, cerca de 75%, cerca de 70%, cerca de 65%, cerca de 60%, cerca de 55%, cerca de 50%, cerca de 45%, cerca de 40%, cerca de 35%, cerca de 30%, cerca de 25%, cerca de 20%, cerca de 15%, cerca de 10% ou cerca de 5% em peso de um ou mais óxidos metálicos contendo bismuto pentavalente.

O desempenho otimizado de uma célula alcalina primária que inclui uma mistura de materiais de cátodo eletroquimicamente ativos, por exemplo, incluindo ao menos um óxido metálico contendo bismuto pentavalente e um ou mais segundo materiais eletroquimicamente ativos é demonstrado da seguinte forma. A figura 4 mostra as curvas de descarga de células alcalinas do tipo botão com cátodos que incluem: (a) 75% em peso de bismutato de prata cúbico (AgBiO_3 cúbico), 20% em peso de grafite resistente à oxidação (por exemplo, Timrex® SFG-15) e 5% em peso de solução eletrólítica de KOH a 9N, (b) 75% em peso de EMD (por exemplo, Kerr McGee, Trona D), 20% em peso de grafite resistente à oxidação e 5% em peso de solução eletrólítica de KOH a 9N e (c) 67,5% em peso de EMD, 7,5% em peso de AgBiO_3 cúbico, 20% em peso de grafite resistente à oxidação e 5% em peso de solução eletrólítica de KOH a 9N, que foram descarregadas sem uso prévio a uma taxa baixa (por exemplo, C/20; 10 mA/g ativo) a uma tensão de corte de 0,8 V. A tensão média de circuito fechado das células contendo AgBiO_3 cúbico como o único material ativo do cátodo mostrado na curva (a) da figura 4 foi cerca de 1,68 V. A capacidade gravimétrica a uma taxa baixa das células foi cerca de 200 mAh/g, o que corresponde a cerca de 91% da capacidade específica teórica de três elétrons de AgBiO_3 de 220 mAh/g, conforme mostrado na figura 2. A tensão média de circuito fechado das células contendo EMD como o único material ativo do cátodo mostrado pela curva (b) na figura 4 foi cerca de 1,25 V. A capacidade gravimétrica de taxa baixa das células foi cerca de 287 mAh/g, o que corresponde a cerca de 93% da capacidade específica teórica de um elétron de EMD de 307 mAh/g. Em comparação, a curva de descarga (c) da figura 4 de células alcalinas do tipo botão com cátodos contendo uma mistura de AgBiO_3 cúbico e EMD em uma razão de peso de 1:9 (isto é, 7,5% em peso de AgBiO_3 cúbico e 67,5% em peso de EMD) tinham uma capacidade gravimétrica de taxa baixa de cerca de 351 mAh/g que é cerca de 22% maior que a das células com cátodos contendo EMD como único material ativo e mais de 75% maior que a das células com cátodos que contêm AgBiO_3 cúbico como único material ativo.

Além disto, devido ao fato de a densidade verdadeira (isto é, medido por picnômetro a hélio) de AgBiO_3 cúbico ser substancialmente maior que a de EMD (dióxido de manganês eletrolítico), a capacidade volumétrica teórica (isto é, Ah/cm^3) de AgBiO_3 cúbico ($1,81 \text{ Ah/cm}^3$) como único material ativo de cátodo pode ser até 30% maior que a do dióxido de manganês como único material ativo de cátodo conforme apresentado na figura 2. A capacidade volumétrica (isto é, calculada das densidades correspondentes experimentais e das capacidades gravimétricas para os respectivos materiais ativos do cátodo) das células da curva (c) na figura 4 com cátodos incluindo uma mistura de AgBiO_3 cúbico e EMD em uma razão de peso de 1:9 é quase 33% maior que a das células da curva (b) na figura 4 com cátodos que incluem EMD com único material ativo, conforme apresentado na figura 5. De modo similar, a capacidade volumétrica (isto é, calculada usando-se as densidades correspondentes experimentais e as capacidades gravimétricas experimentais para os respectivos materiais ativos do cátodo) das células com cátodos incluindo uma mistura de AgBiO_3 cúbico e EMD em uma razão de peso de 1:3 (isto é, 18,75% em peso de AgBiO_3 cúbico e 56,25% em peso de EMD) mostrado na figura 5 é cerca de 37% maior que a das células da curva (b) na figura 4 com cátodos que incluem EMD como único material ativo. As células com cátodos que incluem uma mistura de AgBiO_3 cúbico e EMD em uma razão de peso tão baixa como 1:19 ainda forneceram uma melhora de cerca de 20% na capacidade volumétrica de taxa baixa. Entretanto, a uma taxa alta de descarga (por exemplo, 140 mA/g ativo), as células do tipo botão com cátodos que incluem uma mistura de AgBiO_3 cúbico e EMD em uma razão de peso de 1:3 forneceram uma capacidade volumétrica a uma tensão de corte de $0,8 \text{ V}$ que foi somente 5% maior que o das células com cátodos que incluem EMD como único material ativo. Alternativamente, o AgBiO_3 cúbico revestido com CoOOH , AgBiO_3 hexagonal ou MgBi_2O_6 revestido com CoOOH pode ser substituído pelo AgBiO cúbico na mistura com EMD.

Como um exemplo adicional, o desempenho das células alcalinas do tipo botão com cátodos que incluem misturas de bismutato de mag-

nésio (MgBi_2O_6) revestido com CoOOH e β -óxi-hidróxido de níquel (β - NiOOH) revestido com CoOOH em várias razões de peso, descarregadas a taxas baixas e alta é sumarizado na figura 7. As células do tipo botão com cátodos que incluem ou MgBi_2O_6 revestido com CoOOH ou β - NiOOH revestido com CoOOH como o único material ativo de cátodo descarregadas a taxa baixa (por exemplo, 10 mA/g ativo) tiveram curvas de descarga com a mesma CCV média de cerca de 1,67 V. As células do tipo botão com cátodos que incluem uma mistura de MgBi_2O_6 revestido com CoOOH e β - NiOOH revestido com CoOOH em uma razão de peso de 2:1 tiveram uma capacidade específica gravimétrica que foi cerca de 20% menor que o das células com cátodos que incluem o EMD como único material ativo quando descarregadas a uma baixa taxa de drenagem, conforme mostrado na figura 6A. Entretanto, as células com cátodos que incluem uma mistura de MgBi_2O_6 revestido com CoOOH e β - NiOOH revestido com CoOOH em uma razão de peso de 2:1 tiveram uma capacidade volumétrica que foi cerca de 17% maior que o das células com cátodos que incluem o EMD como único material ativo conforme mostrado na figura 6B. A uma alta taxa de descarga (por exemplo, 140 mA/g ativo), a diferença na capacidade volumétrica de células do tipo botão com cátodos que incluem uma mistura de MgBi_2O_6 revestido com CoOOH e β - NiOOH revestido com CoOOH em uma razão de peso de 2:1 foi menos significativa que à taxa baixa, por exemplo, somente cerca de 5 a 7% maior que a das células com cátodos que incluem o EMD como único material ativo.

Sem se ater à teoria, acredita-se que cátodos incluindo MgBi_2O_6 revestido com CoOOH não podem suportar densidades correntes tão grandes como aquelas dos cátodos que incluem β - NiOOH . Desta forma, a uma alta taxa de descarga, um cátodo que inclui MgBi_2O_6 revestido com CoOOH pode estar sujeito a um nível maior de polarização do que um cátodo que inclui β - NiOOH revestido com CoOOH como o único material ativo, diminuindo assim a capacidade volumétrica. Pela adição de β - NiOOH revestido com CoOOH a cátodos que incluem MgBi_2O_6 revestidos de CoOOH , maiores densidades de corrente podem ser suportadas e a capacidade vo-

lumétria a altas taxas de descarga pode ser melhorada. Alternativamente, o ZnBi_2O_6 revestido com CoOOH pode ser substituído pelo MgBi_2O_6 revestido com CoOOH na mistura com $\beta\text{-NiOOH}$ revestido com CoOOH .

O desempenho das células alcalinas do tipo botão com cátodos contendo misturas de bismutato de sódio hidratado ($\text{NaBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $1.1 \leq x \leq 1.4$) e EMD em várias razões de peso, descarregadas a baixas (por exemplo, 10 mA/g) e médias (por exemplo, 50 mA/g) taxas, está sumarizado na figura 9. Com referência à figura 8, curvas de descarga são mostradas para células alcalinas do tipo botão com cátodos contendo: (a) 75% em peso de EMD, 20% em peso de grafite resistente à oxidação (por exemplo, Timrex® SFG-15) e 5% em peso de solução eletrolítica de KOH a 9N e (b) uma mistura de 70,5% em peso de EMD, 4,5% em peso de NaBiO_3 (isto é, a razão de peso entre NaBiO_3 a EMD de cerca de 1:16), 20% em peso de grafite resistente à oxidação e 5% em peso de solução eletrolítica de KOH a 9N descarregada sem uso prévio a uma baixa taxa (por exemplo, 10 mA/g ativa) a uma tensão de corte de 0,8 V. A tensão média de circuito fechado (CCV) das células que contêm EMD como o único material ativo de cátodo da curva (a) na figura 8 foi 1,25 V. A capacidade gravimétrica à baixa taxa das células foi cerca de 287 mAh/g, o que corresponde a cerca de 93% da capacidade específica teórica de um elétron de EMD de 307 mAh/g. As células da curva (b) da figura 8 com cátodos que incluem uma mistura de NaBiO_3 e EMD em uma razão de peso de 1:16 (isto é, 4,5% em peso de NaBiO_3 e 70,5% em peso de EMD) tinham uma capacidade gravimétrica à taxa baixa de cerca de 341 mAh/g, que é cerca de 10% maior que aquela das células incluindo somente EMD (dióxido de manganês eletrolítico).

Além disto, a capacidade volumétrica calculada (isto é, calculada usando-se as densidades correspondentes experimentais e as capacidades gravimétricas dos respectivos materiais ativos do cátodo) das células com cátodos que incluem uma mistura de NaBiO_3 e EMD em uma razão de peso de 1:16, dada na figura 9, é cerca de 10% maior que aquela para as células com cátodos incluindo EMD como único material ativo. No caso de células com cátodos que incluem uma razão de peso maior de NaBiO_3 para

EMD (por exemplo, cerca de 1:9 ou cerca de 1:3), o aumento na capacidade volumétrica em relação a aquela das células que incluem EMD como único material ativo do cátodo foi um pouco menor conforme mostrado na figura 9. A taxas nominalmente médias (por exemplo, 50 mA/g) ou altas (por exemplo, 140 mA/g), as diferenças nas capacidades volumétricas foram tipicamente menos significativas que a baixas taxas de descarga (por exemplo, 10 mA/g). O NaBiO_3 hidratado pode ser uma nanopartícula NaBiO_3 hidratada. Alternativamente, LiBiO_3 revestido com CoOOH ou KBiO_3 revestido com CoOOH pode ser substituído por NaBiO_3 hidratado em misturas com EMD.

Novamente com referência à figura 1, conforme indicado acima, o cátodo 12 pode incluir um ou mais aditivos eletricamente condutores capazes de melhorar a condutividade elétrica por volume do cátodo 12. Exemplos de aditivos condutores incluem partículas de grafite natural ou não-sintética, grafite natural ou não-sintética resistente à oxidação, grafite sintética, grafite sintética resistente à oxidação, negros-de-fumo altamente grafitizados, pó de ouro, óxidos de cobalto como, por exemplo, óxi-hidróxido de cobalto, e/ou nanofibras de carbono. Em determinadas modalidades, as partículas de grafite são partículas de grafite não-sintéticas e não-expandidas disponíveis, por exemplo, junto à Brazilian Nacional de grafite, Itapeirica, MG, Brasil (por exemplo, MP-0702X). Em certas modalidades, as partículas de grafite são partículas de grafite sintéticas e não-expandidas disponíveis, por exemplo junto à Timcal, Ltd., Bodio, Suíça (por exemplo, Timrex® KS4, KS6, KS10, KS15, KS44). Em outras modalidades, o aditivo condutor é fortemente resistente à oxidação por um material de cátodo à base de óxido metálico contendo Bi(V) e pode ter um potencial de oxidação que é capaz de oxidar diretamente o aditivo durante o armazenamento da célula, particularmente durante o armazenamento a temperaturas elevadas. A oxidação da grafite pode diminuir a condutividade do cátodo por volume, bem como formar dióxido de carbono, o qual pode reagir com o eletrólito alcalino para formar carbonato de potássio em solução. Um aumento na concentração de íon carbonato pode diminuir a condutividade iônica do eletrólito e aumentar a polarização do ânodo de zinco, diminuindo assim o desempenho da célula.

As partículas de grafite resistentes à oxidação podem ser partículas sintéticas ou naturais, não-expandidas ou não-esfoliadas.

A resistência da grafite à oxidação pode ser determinada por diversos fatores contribuintes. Por exemplo, acredita-se que a taxa de oxidação da grafite está, ao menos parcialmente, relacionada à área de superfície específica das partículas de grafite, isto é, quanto menor a área superficial específica, mais resistente à oxidação será a grafite. De maneira similar, a resistência da grafite à oxidação pode estar, ao menos parcialmente, relacionada ao tamanho médio de partícula bem como a sua distribuição. Como partículas de tamanho maior têm tipicamente menores áreas de superfície, estas podem ser mais resistentes à oxidação. Além do mais, a grafite com uma grande fração de partículas pequenas pode ter menor resistência à oxidação que aquela com uma fração menor de partículas pequenas. No entanto, nas modalidades, o tamanho médio de partícula é suficientemente pequeno para formar uma rede condutiva eficiente dentro do cátodo onde as partículas de grafite podem estar em contato íntimo tanto com as partículas de óxido metálico contendo Bi (V), como com as demais partículas de grafite. Uma grafite resistente à oxidação pode ter um tamanho médio de partícula de cerca de 2 a 50 microns (por exemplo, cerca de 3 a 30 microns, cerca de 5 a 20 microns). Além disto, acredita-se que a resistência à oxidação está, ao menos parcialmente, relacionada ao tamanho médio do cristalito das partículas de grafite. Uma grafite com um grande tamanho médio de cristalito (por exemplo, cristalinidade mais alta) pode exibir boa resistência à oxidação. Em modalidades, o tamanho de cristalito médio (que pode ser determinado por meio de difração de raios X) é maior que cerca de 2000 angstroms ao longo da direção do eixo, L_a e maior que cerca de 1500 angstroms ao longo da direção do eixo c, L_c . Outro indicador do grau de cristalinidade da grafite que pode ser determinado por meio de difração de raios X é o espaçamento de retícula do pico 002 (d_{002}) o que corresponde à distância entre planos de grafeno adjacentes na estrutura de cristal de grafite. Como o valor de d_{002} se aproxima daquele de um cristal de grafite ideal, especificamente, 0,3354 nm, o grau de cristalinidade aumenta. Além disto, acredita-se que a

resistência à oxidação também pode depender, ao menos parcialmente, do número relativo de defeitos do retículo cristalino, defeitos de superfície ou deslocamentos presentes nas partículas de grafite. Por exemplo, defeitos do retículo podem incluir defeitos de empilhamento romboédricos. Defeitos de superfície podem incluir átomos de carbono superficialmente desordenados, superfícies prismáticas, bordas polares e grupos funcionais contendo oxigênio associadas a bordas polares. Espectroscopia por laser micro-Raman pode ser usada para detectar a presença de defeitos de superfície em grafites. Tipicamente, a razão das intensidades normalizadas ou alternativamente, as áreas de pico integradas dos dois picos que aparecem no espectro Raman de primeira ordem, centralizados a cerca de 1570 a 1580 cm^{-1} (uma banda "G" aguda, intensa) e a cerca de 1330 a 1360 cm^{-1} (uma banda "D" mais ampla, mais fraca) comumente conhecida como "razão de defeitos" da grafite, pode ser correlada com o número relativo de defeitos. Um método para avaliação do grau relativo de resistência à oxidação de uma grafite foi apresentado na Patente US N° 10/831.899, depositada em 26 de abril de 2004 e concedido à mesma requerente. Caracteristicamente, uma grafite resistente à oxidação pode ter níveis de defeitos relativamente baixos conforme refletido pelos valores relativamente baixos da razão de defeitos de grafite. Tipicamente, partículas pequenas de grafite produzidas por meio de trituração mecânica de partículas maiores têm níveis maiores de defeitos do que as partículas iniciais maiores. Em algumas modalidades, pequenas partículas de grafite podem ter níveis de defeito mais baixos do que partículas maiores do mesmo tipo de grafite.

Uma grafite resistente à oxidação pode ser preparada pelo tratamento de uma grafite natural ou sintética de alta pureza e não-expandida em uma atmosfera inerte, a alta temperatura, por exemplo acima de cerca de 2.500°C ou acima de cerca de 3.000°C . Acredita-se que, pelo tratamento térmico de uma grafite sintética ou natural de alta pureza a uma alta temperatura de grafitização durante um período de tempo prolongado, por exemplo 48 horas, pode-se produzir uma grafite com um grau mais alto de cristalinidade, um maior tamanho médio do cristalito, menos defeitos de superfície,

uma menor área de superfície específica e uma maior pureza química (por exemplo, menor teor de cinzas) do que a grafite inicial. Em algumas modalidades, o teor máximo de cinzas é menor que cerca de 0,1%, em peso, por exemplo, menor que cerca de 0,05%, em peso. O tratamento térmico adicional de uma partícula pequena de grafite após a trituração mecânica pode diminuir o nível de defeitos de superfície e do retículo gerados durante a redução de tamanho e deste modo produzir uma grafite de partículas pequenas com um alto nível de resistência à oxidação.

Podem ser usadas misturas de aditivos condutores, como uma mistura de partículas de grafite (por exemplo, que inclui cerca de 10 a cerca de 100% em peso de grafite resistente à oxidação), microfibras de carbono e nanofibras de carbono. Grafites sintéticas ou naturais resistentes à oxidação estão disponíveis, por exemplo, junto à Timcal, Ltd., Bodio, Suíça (por exemplo, Timrex® SFG6, SFG10, SFG15, SFG44, SLP30) ou Superior Graphite Co., Chicago, Illinois, EUA. (por exemplo, 2939 APH-M). Grafites sintéticas de partículas pequenas resistentes à oxidação estão disponíveis junto à Timcal, Ltd., Bodio, Suíça (por exemplo, Timrex® SFG4HT, SFG6HT, SFG15HT). Microfibras de carbono estão disponíveis comercialmente junto à, por exemplo, Showa Denko Carbon Sales, Inc., Ridgeville, SC, EUA (por exemplo, VGCF®-H, VGCF®-S). Nanofibras de carbono são descritas, por exemplo, em USSN 09/658.042 depositado em 7 de setembro de 2000 e em USSN 09/829.709 depositado em 10 de abril de 2001, ambos concedidos à mesma requerente. O cátodo 12 pode incluir cerca de 3 a cerca de 35% em peso de aditivo condutor. Por exemplo, o cátodo 12 pode incluir uma quantidade maior que ou igual a cerca de 3, 5, 10, 15, 20, 25 ou 30, por cento em peso do aditivo condutor e/ou menor que ou igual a cerca de 35, 30, 25, 20, 15 ou 10 ou 5 por cento em peso do aditivo condutor.

Um aglutinante opcional pode ser adicionado para acentuar a integridade estrutural do cátodo 12. Exemplos de aglutinantes incluem pós de polietileno, poliacrilamidas, cimento Portland e diversas resinas de fluorocarboneto, como fluoreto de polivinilideno (PVDF) e politetrafluoroetileno (PTFE). Um exemplo de um aglutinante de polietileno está disponível sob o

nome comercial Coathylene HA-1681 (junto à Hoescht). O cátodo 12 pode incluir, por exemplo, de cerca de 0,1% a cerca de 2% em peso de aglutinante. O cátodo 12 pode também incluir outros aditivos opcionais. Por exemplo, a adição de pequenas quantidades (por exemplo, de cerca de 0,01% a cerca de 1%, em peso) de um sal de fluoreto, por exemplo fluoreto de potássio ou fluoreto de bário, ao envoltório do cátodo pode melhorar a utilização do cátodo.

A solução eletrolítica está também dispersa por todo o cátodo 12, por exemplo, a cerca de 5 a 7 por cento em peso. As porcentagens em peso aqui fornecidas são determinadas após a solução eletrolítica ter sido dispersa no cátodo 12. A solução eletrolítica pode ser qualquer uma das soluções eletrolíticas comumente utilizadas em baterias alcalinas. A solução eletrolítica pode ser uma solução alcalina, como uma solução aquosa de hidróxido de metais alcalinos, por exemplo LiOH, NaOH, KOH ou misturas de soluções de hidróxidos de metais alcalinos (por exemplo KOH e NaOH, ou KOH e LiOH). Por exemplo, a solução aquosa de hidróxido de metal alcalino pode incluir entre cerca de 20 e cerca de 45 por cento em peso do hidróxido de metal alcalino, em cerca de KOH a 7 N, 8,5 N, e 9 N (isto é, cerca de 30, 35, e 37 por cento em peso de KOH, respectivamente). Em algumas modalidades, a solução eletrolítica pode também incluir até cerca de 6% em peso de óxido de zinco, por exemplo, cerca de 2% em peso de óxido de zinco.

Em algumas modalidades, a solução eletrólítica é formulada de modo que a dissolução do material ativo do cátodo no eletrólito é minimizada. Em soluções eletrólíticas fortemente alcalinas, por exemplo KOH a 7N ou KOH a 9N, alguns dos materiais ativos do cátodo à base de óxido metálico contendo Bi(V) podem se dissolver e/ou tornar-se instáveis em relação à decomposição a materiais contendo Bi(III). Alguns dos óxidos metálicos contendo Bi(V) são um tanto solúveis (por exemplo, < 800 ppm Bi, <400 ppm Bi, < 100 ppm Bi em peso) mesmo à temperatura ambiente em uma solução eletrolítica de KOH 7N ou 9N. Sem se ater à teoria, acredita-se que os óxidos metálicos contendo Bi(V) tipicamente não oxidam o eletrólito alcalino à

temperatura ambiente mas em vez disto, podem sofrer um processo de troca iônica, por exemplo, com os íons de K^+ do eletrólito KOH. No caso do $MgBi_2O_6$, $ZnBi_2O_6$ e $AgBiO_3$, por exemplo, os íons Mg^{2+} , Zn^{2+} e Ag^+ podem ser trocados completamente por íons de potássio para formar outro composto contendo Bi(V), bismutato de potássio (por exemplo, $KBiO_3$). Mesmo que a solubilidade do $KBiO_3$ possa ser substancialmente menor que aquela de alguns materiais ativos de cátodo à base de óxido metálico contendo Bi(V), não submetidos à troca, a capacidade volumétrica teórica (isto é, Ah/cm^3) de $KBiO_3$ é cerca de 70% que aquela de $MgBi_2O_6$ e $ZnBi_2O_6$ e cerca de 60% daquela de materiais ativos de cátodo de $AgBiO_3$.

Outros efeitos deletérios podem ocorrer como resultado da dissolução do material ativo do cátodo. Por exemplo, a dissolução do material ativo do cátodo é, com efeito, um processo de autodescarga do cátodo que pode diminuir a capacidade total da célula. Além disto, os íons metálicos de transição dissolvidos e altamente oxidados podem difundir-se para o ânodo de zinco, onde eles podem ser quimicamente reduzidos pelo zinco e depositados na superfície do mesmo sob a forma de partículas metálicas, por exemplo bismuto. O ânodo de zinco pode ser oxidado e, com efeito, passar por uma autodescarga, o que pode diminuir ainda mais a capacidade total de uma célula equilibrada, às vezes mais rapidamente que pelos processos de autodescarga do cátodo, pois a redução de uma espécie metálica altamente oxidada para seu estado metálico pode consumir mais equivalentes de zinco do que seriam consumidos durante a descarga normal da célula. Este processo de autodescarga do ânodo pode causar um aumento na taxa de emissão de hidrogênio, já que o metal, por exemplo, bismuto, depositado na superfície das partículas de zinco pode causar um sobrepotencial de hidrogênio mais baixo do que causaria com o zinco puro ou em uma liga à base de zinco. Um volume de gás hidrogênio maior do que seria tipicamente esperado, pode ser emitido do ânodo de zinco na ausência da espécie metálica altamente oxidada e a pressão do gás pode acumular-se dentro da célula resultando no vazamento da célula. As partículas de metal formadas pela redução da espécie metálica solúvel podem depositar-se nas partículas de

zincos de modo a formar dendritos que podem crescer para fora da superfície das partículas do zinco em direção ao cátodo, penetrando o separador e causando um curto-circuito interno na célula. Como resultado, a vida útil de uma célula alcalina tendo um material ativo de cátodo solúvel pode ser gravemente degradada, especialmente durante o armazenamento a temperaturas elevadas, por exemplo, 60°C.

Consequentemente, o eletrólito pode conter um ou mais aditivos solúveis para diminuir a solubilidade do material eletroativo do cátodo no eletrólito. Sem se ater à teoria, acredita-se que o aditivo seja capaz de reduzir (por exemplo, suprimir) a troca iônica dos íons metálicos presentes no material ativo do cátodo por íons de K^+ do eletrólito contendo KOH, suprimindo assim a formação de $KBiO_3$, inibindo a dissolução do material ativo do cátodo e limitando a concentração de espécies iônicas Bi^{5+} no eletrólito. Como resultado, pode-se otimizar a estabilidade geral de um material de cátodo à base de óxido metálico contendo Bi (V) em contato com um eletrólito contendo KOH a temperaturas elevadas, bem como o desempenho de descarga da célula, por exemplo após o armazenamento durante um período prolongado de tempo à temperatura ambiente.

O aditivo solúvel pode ser um composto de metal alcalino, um composto de metal alcalino-terroso, um composto de metal de transição, um composto de metal do grupo principal, um composto de lantanídeo, ou uma mistura dos mesmos. O fluoreto de potássio é um exemplo de um composto de metal alcalino. Exemplos de compostos de metais alcalino-terrosos incluem sais e óxidos, como fluoreto de magnésio, hidróxido de bário, óxido de bário, fluoreto de bário, carbonato de bário, sulfato de bário, hidróxido de estrôncio, óxido de estrôncio, fluoreto de estrôncio, hidróxido de cálcio, óxido de cálcio, fluoreto de cálcio e combinações dos mesmos. O hidróxido de bário no eletrólito pode também servir para diminuir a emissão de hidrogênio pelo ânodo de zinco durante o armazenamento, por exemplo, a temperaturas elevadas. Exemplos de compostos de lantanídeos incluem hidróxido de lantânio, óxido de lantânio, hidróxido de cério, hidróxido de praseodímio, hidróxido de neodímio e hidróxido de európio. O óxido de zinco é um exemplo

de aditivo à base de composto de metal de transição. Exemplos de compostos de metais do grupo principal incluem hidróxido de alumínio, óxido de alumínio, hidróxido de gálio, óxido de gálio, hidróxido de índio, óxido de índio, óxi-hidróxido de índio e hidróxido de bismuto. A adição de fluoreto de bário a uma solução eletrolítica alcalina (por exemplo, KOH 6M + LiOH 0,6M) a uma concentração de cerca de 0,0001 a 0,001M pode melhorar a duração e a eficiência do ciclo, por exemplo, conforme apresentado na Patente US N° 5.681.672 de células alcalinas recarregáveis de níquel e zinco. A adição de fluoreto de potássio por si só (por exemplo, de 18% a 30%, em peso) ou de uma combinação de fluoreto de potássio (por exemplo, cerca de 0,5 a 4M) e carbonato de potássio (por exemplo, cerca de 0,5 a 4M) a uma solução eletrolítica alcalina (por exemplo, KOH 3M + LiOH 0,5M) pode melhorar a retenção da capacidade e do desempenho a taxas altas, por exemplo conforme apresentado nas Patentes US N° 4.247.610 e 5.302.475 de células alcalinas recarregáveis de níquel e zinco.

Os aditivos solúveis podem ser incluídos no cátodo 12, no eletrólito e/ou no ânodo 14, em qualquer combinação. Por exemplo, os aditivos podem ser incluídos sob a forma de um sólido, uma solução (por exemplo, uma solução saturada), ou em ambas as formas. Em algumas modalidades, o eletrólito é saturado com os aditivos. A concentração de saturação do aditivo de eletrólito depende do aditivo específico, bem como da concentração do eletrólito. Por exemplo, a concentração de saturação do hidróxido de bário em solução eletrolítica de KOH a 9N pode ser de cerca de 6.200 ppm de Ba, em peso, após 10 dias a 60°C, enquanto que aquela do fluoreto de bário pode ser de cerca de 1.265 ppm de Ba, em peso. Em comparação, a concentração de saturação do hidróxido de alumínio na solução eletrolítica de KOH a 7N pode ser de cerca de 13%, em peso, (por exemplo, como Al_2O_3). No entanto, uma alta concentração de hidróxido de alumínio pode aumentar a viscosidade da solução eletrolítica, resultando em uma diminuição substancial na condutividade iônica. Por exemplo, a condutividade iônica de uma solução saturada de hidróxido de bário em eletrólito à base de KOH a 9N a 20°C pode ser de cerca de 0,53 Siemens/cm, enquanto que a condutividade

iônica de uma solução saturada de hidróxido de alumínio em eletrólito à base de KOH a 7N pode ser de cerca de 0,19 Siemens/cm. Para fins de comparação, a condutividade iônica de eletrólito à base de KOH a 9N a 20°C sem qualquer aditivo pode ser de cerca de 0,58 Siemens/cm.

5 O ânodo 14 pode ser formado de qualquer um dos materiais-padrão à base de zinco usados em ânodos para bateria alcalina. Por exemplo, o ânodo 14 pode ser um gel que inclui partículas de zinco metálico e/ou partículas de liga de zinco, um agente gelificante e pequenas quantidades de aditivos, como um inibidor de emissão de gases. Além disto, uma porção da
10 solução eletrólítica é dispersa por todo o ânodo.

As partículas de zinco podem ser qualquer uma das partículas à base de zinco usadas em ânodos de zinco gelificado. As partículas à base de zinco podem ser formadas a partir de um material à base de zinco, por exemplo, zinco ou uma liga de zinco. A liga de zinco é composta tipicamente
15 por zinco e pode incluir índio e/ou bismuto. Exemplos de partículas à base de zinco incluem aquelas descritas nas Patentes US N° 6.284.410; 6.472.103; 6.521.378 e concedidas à mesma requerente do pedido de Patente US N° 11/001.693, depositado em 1 de dezembro de 2004, todos, por meio desta, incorporados por referência. O ânodo pode incluir, por exemplo,
20 entre cerca de 60% e cerca de 80%, entre cerca de 62% e 75%, entre cerca de 62% e cerca de 72%, ou entre cerca de 67% e cerca de 71% em peso de partículas à base de zinco. O ânodo pode incluir menos de cerca de 68 por cento, 64 por cento, 60 por cento, 55 por cento ou 45 por cento em peso de partículas à base de zinco.

25 As partículas à base de zinco podem ser formadas por meio de vários processos: dilatação ou sopradas a ar. As partículas à base de zinco podem ser de formato esférico ou não esférico. As partículas não-esféricas podem ter formato acicular (isto é, um comprimento ao longo de um eixo principal é ao menos duas vezes um comprimento ao longo de um eixo menor) ou formato do tipo floco (isto é, com uma espessura não maior que 20
30 por cento do comprimento da dimensão linear máxima). As superfícies das partículas à base de zinco podem ser lisas ou ásperas. Para uso na presente

invenção, uma "partícula à base de zinco" refere-se a uma partícula única ou primária de um material à base de zinco em vez de uma aglomeração ou agregação de mais de uma partícula. Uma porcentagem das partículas à base de zinco pode ser sólidos finos de zinco. Para uso na presente invenção, os sólidos finos de zinco incluem partículas à base de zinco suficientemente pequenas para passar através de uma peneira com tamanho de malha 200 (isto é, uma peneira com aberturas quadradas de 0,075 mm em um lado) durante uma operação normal de peneiração (isto é, agitando a peneira manualmente). Os sólidos finos de zinco capazes de passar através de uma peneira de tamanho de malha de 200 podem ter um tamanho médio de partícula de cerca de 1 a 75 microns, por exemplo, cerca de 75 microns. A porcentagem dos sólidos finos de zinco (isto é, malha - 200) pode constituir cerca de 10 por cento, 25 por cento, 50 por cento, 75 por cento, 80 por cento, 90 por cento, 95 por cento, 99 por cento ou 100 por cento em peso do total das partículas à base de zinco. Uma porcentagem das partículas à base de zinco pode ser poeira de zinco que é suficientemente pequena para passar através de uma peneira de malha 325 (isto é, uma peneira com aberturas quadradas de 0,045 mm de um lado) durante uma operação normal de peneiração. A poeira de zinco capaz de passar através de uma peneira com tamanho de trama de 325 pode ter um tamanho médio de partícula de cerca de 1 a 35 microns (por exemplo, cerca de 35 microns). A porcentagem da poeira de zinco pode constituir cerca de 10 por cento, 25 por cento, 50 por cento, 75 por cento, 80 por cento, 90 por cento, 95 por cento, 99 por cento ou 100 por cento, em peso, do total das partículas à base de zinco. Mesmo quantidades muito pequenas de sólidos finos de zinco, por exemplo ao menos cerca de 5%, ou ao menos cerca de 1% em peso do total de partículas à base de zinco, podem ter um efeito benéfico sobre o desempenho do ânodo. O total das partículas à base de zinco no ânodo pode consistir só em sólidos finos de zinco, de nenhum sólido finos de zinco ou de misturas de sólidos de zinco e poeira (por exemplo, de cerca de 35 a cerca de 75 por cento em peso) com partículas à base de zinco de tamanho maior (por exemplo, malha - 20 a +200). Uma mistura de partículas à base de zinco pode proporcionar

bom desempenho geral em relação à capacidade de taxa do ânodo de um amplo espectro de requisitos de taxa de drenagem, além de proporcionar boas características de armazenamento. Para melhorar o desempenho a altas taxas de descarga após armazenamento, uma porcentagem substancial de sólidos finos de zinco e/ou poeira de zinco pode ser incluída no ânodo.

Exemplos de agentes gelificantes incluem ácidos poliacrílicos, materiais de amido enxertado, sais de ácidos poliacrílicos, poliacrilatos, carboximetilcelulose ou combinações dos mesmos. Exemplos de ácidos poliacrílicos são Carbopol® 940 e 934 (disponíveis junto à B.F. Goodrich) e Polygel 4P (disponível junto à 3V) e um exemplo de material de amido enxertado é Waterlock A221 (disponível junto à Grain Processing Corporation, Muscatine, Iowa). Um exemplo de um sal de ácido poliacrílico é o Alcosorb® G1 (disponível junto à Ciba Specialties). O ânodo pode incluir, por exemplo, de 0,1% a cerca de 1% em peso, de agente gelificante.

Os inibidores de emissão de gases podem ser materiais inorgânicos, como bismuto, estanho, chumbo e índio incluídos em ligas à base de zinco, ou compostos solúveis como acetato de índio, hidróxido de índio, sulfato de índio, óxido de bismuto e hidróxido de bário, incluídos no ânodo. Alternativamente, os inibidores de emissão de gases podem ser compostos orgânicos, como ésteres de fosfato, tensoativos iônicos ou tensoativos não-iônicos. Exemplos de tensoativos iônicos são apresentados, por exemplo, na Patente US N° 4.777.100, que está aqui incorporada por referência.

O separador 16 pode ter qualquer dos designs usados para separadores de bateria alcalina primária. Em algumas modalidades, o separador 16 pode ser formado por duas camadas de material não-tecido e não-membranoso, estando uma camada disposta na superfície da outra. Para minimizar o volume do separador 16 e ao mesmo tempo obter uma bateria eficiente, cada camada de material não-tecido e não-membranoso pode ter um peso básico de cerca de 54 gramas por metro quadrado, uma espessura de cerca de 0,14 mm (5,4 mils) quando seca e uma espessura de cerca de 0,25 mm (10 mils) quando molhada. O separador pode incluir uma camada de material de membrana permeável a íons ou uma camada de adesivo en-

tre as camadas de não-tecido e não-membranas. As camadas podem ser substancialmente desprovidas de cargas, como partículas inorgânicas. Em algumas modalidades, o separador pode incluir partículas inorgânicas.

Em outras modalidades, o separador 16 pode incluir ao menos
 5 uma camada de celofane e uma camada de material não-tecido. O separador pode também incluir uma camada adicional de material não-tecido. A camada de celofane pode estar adjacente ao cátodo 12. O material não-tecido pode conter de cerca de 78% a cerca de 82% em peso de álcool polivinílico (PVA) e de cerca de 18% a cerca de 22% em peso de raiom, e uma
 10 quantidade-traço de tensoativo. Estes materiais não-tecidos estão disponíveis junto à PDM sob o nome comercial PA25. Um exemplo de um separador que inclui uma camada de celofane laminado a um material não-tecido é o Duralam® DT225 (Duracell® Inc., Aarschot, Bélgica).

O separador 16 pode ser um separador permeável a íons e se-
 15 letivo de íons. O separador íon-seletivo pode incluir uma membrana ou revestimento íon-seletivo ou uma membrana microporosa que pode limitar eficazmente, durante a descarga e armazenamento da célula, a taxa de difusão da espécie iônica solúvel que contém Bi^{3+} and Bi^{5+} através do separador. Além disto, em algumas modalidades, o separador 16 pode limitar a di-
 20 fusão do íon de zincato solúvel, por exemplo, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ do ânodo ao cátodo. O íon de zincato pode interferir com a redução e a oxidação do material ativo do cátodo, resultando assim em uma perda de eficiência coulômbica e, no final, em vida útil diminuída. O separador pode incluir um substrato poli-
 25 mérico com uma membrana microporosa de polipropileno revestida com acetato de celulose molhável (por exemplo, Celgard® 3559, Celgard® 5550 ou Celgard® 2500) e um revestimento íon-seletivo aplicado ao menos a uma superfície do substrato. Os revestimentos íon-seletivos incluem éteres poliaromáticos (como um derivado sulfonatado de poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenóxido)) tendo um número finito de unidades monoméricas recorrentes
 30 de fenileno, cada uma das quais pode ser substituída com um ou mais grupos de alquila inferior ou fenila e um grupo de ácido sulfônico ou ácido carboxílico. O separador pode também incluir um substrato como celofane, náí-

Ion (por exemplo, Pellon®, disponível comercialmente junto à Freudenberg, Inc.), uma membrana de polipropileno microporoso (por exemplo, Celgard® 3559, disponível comercialmente junto à Celgard, Inc.) ou um material composto incluindo uma dispersão de um material carboxílico de troca iônica em uma membrana microporosa de copolímero de acrílico (por exemplo, PD2193, disponível comercialmente junto à Pall-RAI, Inc.). Exemplos de separadores são descritos nas Patentes US N° 5.798.180, 5.910.366 e 5.952.124.

Um separador íon-seletivo pode ser uma folha laminada que inclui múltiplas camadas de membranas íon-seletivas inclusive, por exemplo, uma ou mais camadas de celofane, uma ou mais membranas microporosas de polietileno enxertado de baixa densidade, uma ou mais membranas microporosas de polietileno enxertado de alta densidade, e/ou uma ou mais camadas de não-tecido opcionais. Um exemplo de um separador multicamadas comercial inclui um separador laminado que consiste em uma única membrana de celofane laminada entre duas camadas de membranas microporosas de polietileno enxertado de alta densidade (por exemplo, SLO-083(3) junto à Shanghai ShiLong High-Tech Co., Ltd.). Outro exemplo de um separador multicamadas comercial inclui um separador laminado que consiste em uma única camada microporosa de polietileno de baixa densidade de enxerto único laminada entre duas camadas de celofane (por exemplo, CN2052(3) da Shanghai ShiLong High-Tech Co., Ltd.). Uma lâmina separadora íon-seletiva pode incluir uma membrana microporosa laminada a uma camada de não-tecido ou a uma camada de celofane. Por exemplo, uma membrana microporosa de polietileno de baixa densidade de enxerto único pode ser laminada entre uma única camada de celofane e uma única camada de material não-tecido, (por exemplo, PA25). A impedância elétrica deste tipo de lâmina separadora íon-seletiva pode ser menor que aquela de um separador laminado íon-seletivo que inclui duas camadas de celofane ou duas membranas microporosas. Um separador multicamadas laminado com uma única camada de celofane, uma única camada de membrana microporosa e uma única camada de não-tecido pode ser tanto eficaz quanto os se-

paradores multicamadas comerciais que incluem camadas de membranas múltiplas de celofane ou microporosas, a taxas de difusão limitadoras, de espécies iônicas que contêm Bi^{3+} e Bi^{5+} solúveis do cátodo ao ânodo.

Em outras modalidades, o separador 16 pode incluir uma ou
5 mais camadas de captura de íons. A camada de captura de íons pode, por meio de uma reação química, converter uma espécie iônica de bismuto solúvel em bismuto metálico ou em outra espécie contendo bismuto que é menos solúvel no eletrólito. A camada pode incluir partículas inorgânicas, como as nanopartículas de óxidos metálicos, por exemplo, ZrO_2 e TiO_2 que podem
10 formar um composto insolúvel ou um complexo insolúvel com uma espécie de bismuto solúvel para limitar a difusão das espécies iônicas que contêm Bi^{3+} e Bi^{5+} solúveis através do separador ao ânodo. Uma ou mais camadas de captura de íons podem ser usadas para absorver espécies iônicas contendo bismuto. Os separadores com uma ou mais camadas íon-seletivas
15 podem também incluir uma ou mais camadas de captura de íons. Exemplos de separadores adsorventes são descritos no pedido comumente chamado US N° 10/682.740 depositado em 9 de outubro de 2003 e aqui incorporado a título de referência em sua totalidade. Outras camadas de captura de íons foram já apresentadas nas Patentes US N° 5.026.617, 6.706.442 e nas publicações de pedido das Patentes US N° 2005/0079424 A1 e 2005/0084761
20 A1. Além de partículas inorgânicas, uma camada de captura de íons pode incluir compostos orgânicos como os agentes sequestradores de metais, agentes quelantes e agentes complexantes incluindo, por exemplo, compostos de ciclodextrina bem como polióis de cadeia linear incluindo, por exemplo, xilitol, que são estáveis em solução alcalina de eletrólito. Tais compostos orgânicos complexantes de íons metálicos são tipicamente enxertados ou de outra forma ligados a um substrato polimérico que é estável e insolúvel no eletrólito. Um polímero enxertado pode ser aplicado como um revestimento a uma camada de não-tecido ou a uma membrana permeável. Um exemplo de
25 um separador de complexantes de íons incluindo um revestimento de superfície modificado com ciclodextrina de um substrato polimérico hidrofóbico de não-tecido é descrito na Patente US N° 6.613.703.
30

Em algumas modalidades, o separador 16 pode incluir partículas de fluoreto de metais alcalino-terrosos, por exemplo, fluoreto de cálcio, fluoreto de magnésio, fluoreto de estrôncio ou fluoreto de bário, que são essencialmente insolúveis em eletrólito alcalino mas incorporados a uma película de celulose regenerada para se dissolverem lentamente no eletrólito e liberar o aditivo do eletrólito, conforme descrito na Patente US N° 6.682.854.

Em algumas modalidades, o separador 16 pode incluir uma ou mais membranas não-microporosas de gel sólido à base de polímero, que contêm espécies iônicas na fase de solução do gel e que são condutivas a ânions ou cátions. Por exemplo, uma membrana pode incluir uma porção de gel ou película à base de polímero tendo um eletrólito em solução com o produto de polimerização de um iniciador de polimerização e um ou mais monômeros de ácido ou de amida etilenicamente insaturados e solúveis em água, como metileno bisacrilamida, acrilamida, ácido metacrílico, ácido acrílico, 1-vinil-2-pirrolidinona ou combinações dos mesmos. Exemplos de eletrólitos incluem hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, hidróxido de lítio ou combinações dos mesmos. Alternativamente ou adicionalmente, as espécies iônicas podem vir de uma solução aquosa neutra preparada de combinações de cloreto de amônio, sulfato de potássio e/ou cloreto de sódio. O separador 16 pode incluir um elemento de reforço, como um polímero iônico, por exemplo polissulfona (aniônica) ou poli(sódio-4-estirenosulfonato). A adição do elemento de reforço pode acentuar a condutividade iônica e a resistência mecânica do separador. Em algumas modalidades, um agente de reticulação, como metileno bisacrilamida ou etileno bisacrilamida, pode também ser usado. Outras modalidades de separador 16 bem como métodos de fabricação do mesmo são descritas na Patente US N° 6.358.651.

Em geral, o separador 16 pode incluir qualquer uma ou mais camadas ou lâminas separadoras acima descritas, em qualquer combinação. A espessura total e a composição da resultante pilha de multicamadas do separador podem ser selecionadas para proporcionar uma resistividade (por exemplo, impedância) suficientemente baixa para minimizar a degradação do desempenho da célula a taxas altas de descarga.

A carcaça da célula 18 pode ser qualquer carcaça utilizada para baterias alcalinas primárias. A carcaça pode incluir uma parede metálica interna e um material externo eletricamente não-condutivo, como um rótulo em plástico termoencolhível. A carcaça pode servir como o coletor de corrente do cátodo. Uma fina camada de material condutor pode estar disposta entre a parede interna da carcaça e o cátodo 12. A camada pode estar disposta ao longo da superfície interna da parede, ao longo da circunferência do cátodo 12, ou ambos. A camada pode incluir um aglutinante formador de película. O material condutor pode ser, por exemplo, um material carbonáceo. Materiais exemplares para a formação de camadas condutivas incluem LB1000 (Timcal, Ltd.), Eccocoat 257 (W. R. Grace & Co.), Electrodag 109 (Acheson Colloids, Co.), Electrodag 112 (Acheson) e EB0005 (Acheson). Em algumas modalidades, a oxidação do material carbonáceo na camada condutiva por um material ativo de cátodo à base de óxido metálico contendo Bi(V) pode aumentar a resistência ao contato entre o cátodo e a carcaça, degradando assim o desempenho de descarga a taxas altas, especialmente após armazenamento. Para minimização da degradação oxidativa, a camada condutiva pode incluir uma grafite resistente à oxidação, por exemplo, Timrex® SFG15 (Timcal, Ltd.) bem como um aglutinante formador de filme resistente à oxidação. Os métodos para aplicação das camadas condutivas são apresentados, por exemplo, na Patente canadense 1.263.697, que está aqui incorporada, por referência.

O coletor de corrente do ânodo 20 é feito de um metal adequado, como latão. O lacre 22 pode ser feito, por exemplo, de náilon.

A bateria 10 pode ser montada por meio de métodos convencionais. A bateria 10 pode ser, por exemplo, uma bateria AA, AAA, AAAA, C ou D. Em outras modalidades, a bateria 10 pode ser não-cilíndrica, como células em formato de moeda, células do tipo botão, células prismáticas, células planas, células do tipo bolso, células do tipo saco de contenção, células em bolsa ou células em formato de pista de corrida.

Os exemplos a seguir são ilustrativos e não se destinam a ser limitadores.

Exemplo 1

Preparação de bismutato de magnésio revestido com CoOOH: o bismutato de magnésio, MgBi_2O_6 , foi preparado de acordo com o método ensinado no exemplo 2 do pedido da Patente US comumento chamado N° 10/913.922, depositado em 6 de agosto de 2004.

Para se aumentar a condutividade elétrica de um cátodo formado de MgBi_2O_6 em pó, um revestimento delgado de CoOOH foi depositado na superfície das partículas de MgBi_2O_6 . Uma pasta fluida aquosa contendo 9,43 g de MgBi_2O_6 em pó misturada a uma pequena quantidade de água desionizada foi adicionada sob agitação a 50 ml de uma solução aquosa de de peroxidissulfato de sódio a 0,8 M, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Alfa-Aesar, $\geq 98\%$) e a mistura foi agitada e aquecida a uma temperatura de 74 a 76°C em um frasco de 500 ml. Uma solução aquosa de vinte (20) mL de sulfato de cobalto hidratado a 0,175 M ($\text{CoSO}_4 \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$, Alfa-Aesar) foi adicionada e a mistura foi agitada durante cerca de 15 minutos. A seguir, uma solução de cerca de 40 mL de KOH a 5N foi adicionada à mistura, seguido de agitação a cerca de 74 a 76°C durante um período adicional de 45 minutos. A mistura foi depois resfriada à temperatura ambiente e um sólido marrom-escuro foi separado por meio de filtragem a vácuo. O sólido foi lavado cuidadosamente com água desionizada e seco a 60°C em ar durante cerca de 24 horas. A área de superfície específica determinada pelo método B.E.T de adsorção isotérmica de N_2 aumentou de cerca de 2 a 7 m^2/g para o MgBi_2O_6 não revestido, a cerca de 9 a 15 m^2/g para o MgBi_2O_6 revestido com CoOOH. A densidade verdadeira medida pelo picnômetro de He diminui de cerca 7,2 g/cm^3 para o MgBi_2O_6 não revestido a cerca de 6,7 g/cm^3 para o MgBi_2O_6 revestido com CoOOH.

Exemplo 2

Descarga de bismutato de magnésio revestido com óxi-hidróxido de cobalto: o desempenho de descarga sem uso prévio do MgBi_2O_6 revestido com CoOOH do exemplo 1 foi avaliado em células alcalinas de botão do tipo 635. As misturas de cátodo foram preparadas misturando-se completamente em um almofariz com pilão cerca de 7,50 g de MgBi_2O_6 (75 %, em

peso) com 2,00 g de uma grafite sintética, resistente à oxidação (20 % em peso) (por exemplo, Timrex® SFG-15; Timcal, Ltd., Bodio, Suíça) e 0,50 g de solução eletrolítica de KOH a 9 N saturada com cerca de 0,6 % em peso de hidróxido de bário (5 % em peso). Um disco de cátodo pesando cerca de 0,40 g foi prensado diretamente sobre uma fina tela de arame de níquel soldada ao fundo do envoltório do cátodo aplicando-se uma pressão de 22.241 N (5.000 libra-força). Para se minimizar a difusão da espécie de bismuto solúvel no ânodo, duas lâminas de separador multicamadas laminado foram utilizadas. Uma lâmina incluiu uma camada de celofane laminado sobre uma camada de não-tecido (por exemplo, Duralam® DT-225; Duracélula®). A outra lâmina incluiu uma camada de celofane laminado entre duas camadas de membranas microporosas de polietileno enxertado de alta densidade, (por exemplo, SL083; Shanghai Shi Long High-Tech). Ambas as lâminas foram umedecidas com solução eletrolítica de KOH a 9 N e posicionadas no topo do disco do cátodo de maneira que uma das camadas de polietileno da última lâmina separadora estava em contato com o cátodo e a outra camada de polietileno estava em contato com a camada de celofane da outra lâmina separadora. Um lacre plástico foi posicionado sobre o envoltório do ânodo e 2,50 g de pasta fluida de zinco contendo 60% em peso, de partículas de liga de zinco, 39,5%, em peso de solução eletrolítica de KOH a 9 N e cerca de 0,5% em peso de agente gelificante foram adicionados ao dito envoltório do ânodo. As células foram fechadas e hermeticamente lacradas por meio de compressão mecânica.

As células foram mantidas à temperatura ambiente durante 24 horas para garantir um umedecimento completo dos cátodos e separadores. As células foram descarregadas sem uso prévio a uma taxa alta de dreno constante de 10 mA/g (isto é, C/20) e a uma taxa alta de dreno de cerca de 140 mA/g (isto é, 0,7C) a uma tensão de corte de 0,8 V conforme mostrado na curva (b) da figura 6A. A CCV média a uma taxa baixa de dreno foi cerca de 1,68 V. A capacidade específica total a uma taxa baixa de dreno foi cerca de 154 mAh/g, o que corresponde a cerca de 77 por cento da capacidade teórica de quatro elétrons de cerca de 199 mAh/g. A capacidade específica

total a uma taxa alta de dreno foi cerca de 135 mAh/g, o que corresponde a cerca de 68% da capacidade teórica. A CCV média a uma taxa baixa de dreno foi cerca de 1,49 V.

Exemplo comparativo 1

5 Descarga do óxi-hidróxido de β -níquel revestido com óxi-hidróxido de cobalto: O desempenho de descarga sem uso prévio do óxi-hidróxido de β -níquel revestido com óxi-hidróxido de cobalto foi avaliado nas células alcalinas do tipo botão. As misturas de cátodo foram preparadas misturando-se em um almofariz com pilão cerca de 2,25 g de óxi-hidróxido de β -níquel revestido com CoOOH (75 %, em peso) (por exemplo, Kansai Catalyst Co.) com 0,6 g de uma grafite sintética resistente à oxidação (20 % em peso) (por exemplo, Timrex® SFG-15; Timcal, Ltd., Bodio, Suíça) e 0,15 g de solução eletrolítica de KOH a 9N saturada com cerca de 0,6 % em peso, de hidróxido de bário (5 % em peso). As células do tipo botão foram montadas da mesma forma conforme descrito no exemplo 2. As mesmas duas lâminas separadoras de multicamadas foram posicionadas com a mesma orientação relativa em relação ao cátodo como nas células do exemplo 2. Todas as células foram armazenadas antes da descarga à temperatura ambiente durante 24 horas, a seguir descarregadas a uma taxa baixa de dreno constante de 10 mA/g (isto é, C/30) e a uma taxa alta de dreno constante de cerca de 140 mA/g (isto é, C/2) a uma tensão de corte de 0,8 V conforme mostrado na curva (a) da figura 6A. A CCV média a uma taxa baixa de dreno foi cerca de 1,67 V. A capacidade específica total a uma taxa baixa de dreno foi cerca de 223 mAh/g, o que corresponde a cerca de 76 por cento da capacidade teórica de um elétron de cerca de 292 mAh/g. A capacidade específica total a uma taxa alta de dreno foi cerca de 197 mAh/g, o que corresponde a cerca de 67% da capacidade teórica. A CCV média a uma taxa baixa de dreno foi cerca de 1,51 V.

Exemplo 3

30 Descarga de misturas de óxi-hidróxido de β -níquel revestido com óxi-hidróxido de cobalto e bismutato de magnésio revestido com óxi-hidróxido de cobalto: o desempenho de descarga sem uso prévio de mistu-

ras de cátodo contendo MgBi_2O_6 revestido com CoOOH do exemplo 2 e β - NiOOH revestido com CoOOH do exemplo comparativo 1 misturados em várias razões de peso foi avaliado em células alcalinas do tipo botão. As misturas contendo razões de peso de MgBi_2O_6 revestido com β - CoOOH para NiOOH revestido com CoOOH de 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, e 1:5 foram incluídas nos cátodos das células dos exemplos 3a, 3b, 3c, 3d e 3e, respectivamente. As misturas de cátodo foram preparadas misturando-se em um almofariz com pilão 7,50 g de cada mistura de cátodo (75 % em peso) com 2,00 g de uma grafite sintética resistente à oxidação (por exemplo, Timrex® SFG-15; Timcal, Ltd., Bodio, Suíça) e 0,50 g de solução eletrolítica de KOH a 9N saturada com cerca de 0,6 % em peso de hidróxido de bário.

As células alcalinas do tipo botão foram montadas da mesma forma conforme descrito no exemplo 2. Para cada uma das células dos exemplos 3a a 3e, a mesma combinação de duas lâminas separadoras foi posicionada na mesma orientação relativa aos cátodos como nas células do exemplo 2. Todas as células foram armazenadas durante 24 horas à temperatura ambiente antes de serem descarregadas a uma taxa baixa constante de 10 mA/g e uma taxa alta constante de cerca de 140 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V.

Todas as células com cátodos que incluem misturas de MgBi_2O_6 revestidos com CoOOH e β - NiOOH revestidos com CoOOH foram descarregadas quase à mesma CCV média de cerca de 1,65 V à taxa baixa, conforme mostrado na figura 6A. À taxa baixa de descarga, a capacidade específica total situava-se na faixa de cerca de 160 a 210 mAh/g das células com cátodos que incluíram quantidades crescentes de β - NiOOH revestido com CoOOH . À taxa baixa de descarga, o aumento da quantidade de β - NiOOH revestido com CoOOH em relação a MgBi_2O_6 revestido com CoOOH , aumentou o valor da capacidade específica total (isto é, mAh/g) proporcionalmente à quantidade de NiOOH adicionada. Por exemplo, uma célula com um cátodo que inclui uma mistura de MgBi_2O_6 revestido com CoOOH e β - NiOOH revestido com CoOOH em uma razão de peso de 2:1 teve uma capacidade específica de cerca de 180 mAh/g, conforme mencionado na

curva (c) da figura 6A.

À taxa alta de descarga, o aumento da quantidade de β -NiOOH em relação a MgBi_2O_6 aumentou a capacidade específica total (isto é, mAh/g) proporcionalmente à quantidade de β -NiOOH adicionada. A capacidade total das células com cátodos que incluem misturas de β -NiOOH e MgBi_2O_6 à alta taxa de descarga, estava na faixa de cerca de 150 a 200 mAh/g, conforme mostrado na figura 7.

As capacidades volumétricas foram também calculadas (por exemplo, ver a figura 7) para as células do exemplo 3, a partir das capacidades específicas e das densidades interpoladas das misturas, determinadas experimentalmente, baseado em densidades reais medidas (isto é, picnômetro a hélio) de $6,72 \text{ g/cm}^3$ para MgBi_2O_6 revestido com CoOOH e $4,1 \text{ g/cm}^3$ do β -NiOOH revestido com CoOOH. Por exemplo, à taxa baixa de descarga, as células do exemplo 3b com cátodos que incluem uma razão de peso de 2:1 de MgBi_2O_6 revestido com CoOOH para β -NiOOH revestido com CoOOH (isto é, 50 % em peso de MgBi_2O_6 a 25 % em peso, de NiOOH baseado no peso total do cátodo) tinham capacidades volumétricas cerca de 17% maiores que aquelas do exemplo comparativo 1 incluindo somente β -NiOOH revestido com CoOOH e cerca de 3% maiores que aqueles do exemplo 2 incluindo somente MgBi_2O_6 revestido com CoOOH, conforme mostrado na figura 7. À alta taxa de descarga, as diferenças nas capacidades volumétricas eram menos significativas.

Exemplo comparativo 2

Descarga de dióxido de manganês eletrolítico: o desempenho de descarga sem uso prévio de EMD foi avaliado em células alcalinas do tipo botão. Uma mistura de cátodo foi preparada misturando-se em um almofariz com pilão 7,50 g (75 %, em peso) de EMD (por exemplo, Trona D; Kerr-McGee) com 2,00 g de uma grafite sintética resistente à oxidação (por exemplo, Timrex® SFG-15; Timcal, Ltd., Bodio, Suíça) e 0,50 g de solução eletrolítica de KOH a 9N. Todas as células foram mantidas, antes da descarga, à temperatura ambiente durante 24 horas e então descarregadas a uma taxa baixa de dreno constante de 10 mA/g (isto é, C/30) e a uma taxa alta de

- dreno de cerca de 140 mA/g (isto é, $C/2$) a uma tensão de corte de 0,8 V. A CCV média a uma taxa baixa de dreno foi cerca de 1,2 V. A uma taxa baixa de descarga, a capacidade específica foi cerca de 287 mAh/g, o que corresponde a cerca de 93% da capacidade específica teórica de 307 mAh/g de um elétron, conforme mostrado na curva (b) da figura 4. A capacidade específica à taxa alta de descarga foi cerca de 182 mAh/g, o que corresponde a cerca de 59% da capacidade específica teórica.

Exemplo 4

- Preparação de bismutato de prata cúbico, AgBiO_3 : um bismutato de prata de fase cúbica pode ser preparado pelo tratamento de bismutato de potássio hidratado $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($1.1 \leq x \leq 1.4$) com uma solução aquosa de nitrato de prata, AgNO_3 , à temperatura ambiente. O bismutato de potássio pode ser preparado adicionando-se $\text{NaBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a um material fundido oxidante de KOH e superóxido de potássio, KO_2 . Uma mistura consistindo em 125 g de KOH (Fisher, reagente ACS) e 5,0 g de KO_2 (Alfa Aesar, 96,5%) foi colocada em um béquer de PTFE (politetrafluoroetileno) de 125 mL e aquecida até 250°C em ar para formar o material fundido. Em uma única porção, 30 g de $\text{NaBiO}_3 \cdot 1.37\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, reagente ACS) foi adicionado ao material fundido e a mistura resultante mantida a 250°C durante cerca de 1 hora. O material fundido foi resfriado rapidamente derramando-se sobre o mesmo cerca de 2 litros de água desionizada à temperatura ambiente. Um sólido vermelho-tijolo foi coletado por filtração a vácuo e lavado em várias porções de água desionizada. O sólido lavado foi seco em ar a uma temperatura de cerca de 60°C durante 24 horas.
- O sólido seco foi caracterizado por meio de difração de raios X no pó e análise térmica. O padrão da difração de raios X no pó medido foi consistente com aquele relatado em Trehous et al. (por exemplo, *Mat. Res. Bull.*, 17, 1235-43 (1982)) para o bismutato de potássio hidratado, $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, tendo uma estrutura do tipo KSbO_3 cúbica (JCPDS #46-0806). A análise térmica do sólido seco por meio de DTA/TGA (10°C/min a 600°C) teve uma perda de peso abaixo de 250°C, que pode ser atribuída à perda de água de hidratação (isto é, cerca de 0,6 % em peso, correspondente a $x =$

0,1) e decomposição para K_2O e Bi_2O_3 acompanhada de perda de oxigênio. A perda de peso experimental total de 5,4 por cento em peso apresenta uma correspondência próxima àquela da perda de peso calculada de 5,8 por cento, em peso, baseado no $KBiO_3$ anidro. A área de superfície específica do $KBiO_3$ foi determinada pelo método isoterma de adsorção B.E.T de N_2 em cerca de $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$. A densidade verdadeira do $KBiO_3$ medido pelo picnômetro de He foi cerca de $5,4 \text{ g/cm}^3$. O tamanho médio de partícula, D_{50} (isto é, a distribuição de volume cumulativo) foi determinado por um método de difração a laser (por exemplo, por Sympatec Helios) em cerca de 5 microns com uma distribuição de tamanho de partícula, D_{10} a D_{90} , de cerca de 2 a 10 microns. O método de difração a laser Fraunhofer está descrito, por exemplo, por M. Puckhaber & S. Röthele em *Powder Handling & Processing (processamento e manuseio do pó)*, 11(1), 91-5 (1999).

A 100 mL de $AgNO_3$ a 0,25 M de solução aquosa (Aldrich, 1,0 N padronizada), foram adicionados 4,00 g de $KBiO_3 \cdot 0,1H_2O$ e a mistura foi agitada durante 24 horas à temperatura ambiente. Um sólido preto formado foi coletado por filtragem a vácuo, lavado cuidadosamente com água desionizada e seco a 60°C em ar durante 24 horas. O sólido preto seco foi armazenado em uma garrafa âmbar para evitar a decomposição pela luz.

O sólido seco foi caracterizado por meio de difração de raios X no pó e análise térmica. O padrão da difração de raios X medido foi correspondente àquele relatado por Sharma et al. (por exemplo, *Indian J. Chem.*, 43A, 11-17 (2004)) de um bismutato de prata, $AgBiO_3$ com a mesma estrutura cúbica do tipo de $KSbO_3$ como o $KBiO_3$. Entretanto, as linhas de difração características de $KBiO_3$ deslocaram-se para ângulos de difração dois-teta mais altos, de acordo com a contração do volume de célula unitária devido à troca dos íons de K^+ (por exemplo, $1,38 \text{ \AA}$) por íons de Ag^+ menores (por exemplo, $1,15 \text{ \AA}$). A análise térmica do sólido seco por meio de DTA/TGA ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ a 600°C) revelou um pico exotérmico a cerca de 200°C que pode ser atribuído a uma transição da fase cúbica à fase hexagonal. A perda de peso abaixo de 300°C pode ser atribuída à decomposição do $AgBiO_3$ cúbico a uma fase ternária intermediária $Ag/Bi(III)/O$ e finalmente ao metal Ag e

Bi₂O₃ com perda de oxigênio. A perda de peso total experimental de 6,24 % em peso está de acordo com a perda de peso calculada de 6,58 % em peso. A área de superfície específica foi determinada pelo método B.E.T de adsorção isotérmica de N₂ em cerca de 2,6 m²/g de AgBiO₃ cúbico. A densidade verdadeira foi medida pelo picnômetro de He em cerca de 7,8 g/cm³ de AgBiO₃ cúbico. O tamanho médio de partícula, D₅₀ (isto é, na base de volume cumulativo) foi determinado pelo método de difração a laser (por exemplo, por Sympatec Helios) em cerca de 5 microns com uma distribuição de tamanho de partícula, D₁₀ a D₉₀, de cerca de 2 a 7,5 microns.

10 Exemplo 5

Descarga de bismutato de prata cúbico: o desempenho de descarga sem uso prévio de AgBiO₃ cúbico do exemplo 4 foi avaliado em células alcalinas do tipo botão. Misturas de cátodo foram preparadas misturando-se completamente em um almofariz com pilão 75 % em peso de AgBiO₃ cúbico com 20 % em peso de grafite sintética resistente à oxidação (por exemplo, Timrex SFG-15; Timcal, Ltd., Bodio, Suíça), e 5 % em peso, de solução eletrolítica de KOH a 9N. As células do tipo botão foram fabricadas da mesma forma conforme descrito no exemplo 2. Todas as células foram armazenadas, antes da descarga, à temperatura ambiente durante 24 horas.

20 As células foram descarregadas a uma taxa baixa constante de 10 mA/g (isto é, C/22) e a uma taxa alta de cerca de 140 mA/g (isto é, 0,65C) a uma tensão de corte de 0,8 V. A OCV antes da descarga da célula foi de cerca de 1,78 V. Uma curva de descarga de células do tipo botão com cátodos incluindo AgBiO₃ cúbico descarregadas a uma taxa baixa de dreno
25 é mostrada na curva (a) da figura 4. À taxa baixa de descarga, a capacidade específica total foi cerca de 200 mAh/g, o que corresponde a cerca de 91 por cento da capacidade teórica de três elétrons de cerca de 220 mAh/g. A CCV média a uma taxa baixa de descarga foi cerca de 1,50 V. Três platôs de tensão distintos acima de 0,8 V estavam presentes na curva de descarga de
30 taxa baixa: cerca de 1,60, 1,45 e 0,9 V conforme mostra a curva (a) da figura 4. A capacidade específica à taxa alta de descarga foi cerca de 183 mAh/g, o que corresponde a cerca de 83% da capacidade teórica. A CCV média a

uma taxa baixa de descarga foi cerca de 1,18 V. Dois platôs de tensão distintos acima de 0,8 V estavam presentes na curva de descarga de taxa alta: cerca de 1,45 e 1,18 V. O platô de 1,45 V contribuiu com cerca de 40% da capacidade de descarga total acima de 0,8 V.

5 Exemplo 6

Descarga de misturas de EMD e de AgBiO_3 cúbico: o desempenho de descarga sem uso prévio de misturas de cátodo que incluem AgBiO_3 cúbico do exemplo 5 e um dióxido de manganês eletrolítico misturado em várias razões de peso foi avaliado nas células do tipo botão. As células com cátodos que incluíram misturas com razões de peso nominais entre AgBiO_3 cúbico e EMD de 9:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:9, 5:95, e 1:99 foram fabricadas como nos exemplos 6a a 6g, respectivamente, como mostrado na figura 5. As misturas de cátodo foram preparadas misturando-se em um almofariz com pilão 7,50 g de cada mistura de AgBiO_3 cúbico e EMD (75 % em peso, Trona D; Kerr-McGee) com 2,00 g de uma grafite sintética resistente à oxidação (por exemplo, Timrex® SFG-15; Timcal, Ltd., Bodio, Suíça), e 0,50 g de solução eletrolítica de KOH a 9 N.

O desempenho da descarga eletroquímica das várias misturas de AgBiO_3 cúbico e EMD foi avaliado nas células do tipo botão fabricadas da mesma forma conforme descrito no exemplo 2. Todas as células foram armazenadas, antes da descarga, à temperatura ambiente durante pelo menos 24 horas.

As células foram descarregadas à temperatura ambiente a uma taxa baixa constante de cerca de 10 mA/g e a uma taxa alta constante de cerca de 140 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V. A capacidade específica total a uma baixa taxa de descarga estava na faixa de cerca de 200 a 351 mAh/g das células com cátodos incluindo várias misturas de EMD e de AgBiO_3 cúbico. A taxas baixas de descarga, a capacidade específica total (isto é, mAh/g) aumentou geralmente com um aumento de conteúdo de EMD até uma razão de peso de 3:1 de EMD para AgBiO_3 cúbico. Em razões de peso mais altas entre EMD e AgBiO_3 cúbico, a capacidade específica diminui. As capacidades específicas das células dos exemplos 6a a 6g com cá-

todos que incluem as razões de peso indicadas entre AgBiO_3 cúbico e EMD(dióxido de manganês eletrolítico), bem como os valores correspondentes das células que incluem somente EMD ou AgBiO_3 cúbico como o material ativo de cátodo são dadas na figura 5. Por exemplo, as células do exemplo 6e com cátodos que incluem uma mistura de AgBiO_3 cúbico e EMD em uma razão de peso de 1:9 tiveram uma capacidade específica de cerca 350 mAh/g, conforme mostrado na curva (c) da figura 4. Em comparação, as células do exemplo 5 que incluem somente AgBiO_3 cúbico e as células do exemplo comparativo 2 que incluem somente EMD tiveram capacidades específicas de cerca de 200 mAh/g conforme mostrado na curva (a) e 287 mAh/g conforme mostrado na curva (b), respectivamente, da figura 4. A capacidade específica das células do exemplo 6e foi cerca de 22% maior que aquela para as células do exemplo comparativo 2 que contêm somente EMD e cerca de 75% maior que aquela para as células do exemplo 5 contendo somente AgBiO_3 cúbico. As capacidades específicas a uma taxa alta de descarga não variaram tão extensamente (isto é, cerca de 176 ± 6 mAh/g) com o aumento do conteúdo de EMD conforme mostrado na figura 5.

As capacidades volumétricas correspondentes das células deste exemplo descarregadas a taxas baixas e altas, foram calculadas a partir das capacidades específicas e das densidades interpoladas das várias misturas com base nos valores da densidade verdadeira (isto é, medidas por meio de picnômetro a hélio) de $7,98 \text{ g/cm}^3$ de AgBiO_3 cúbico e $4,45 \text{ g/cm}^3$ de EMD e são exibidas na figura 5. As maiores capacidades volumétricas a uma taxa de descarga mais baixa de cerca de $1,74\text{-}1,76 \text{ mAh/cm}^3$ foram obtidas para as células dos exemplos 6c e 6d com razões de peso entre AgBiO_3 cúbico e EMD de 1:1 e 1:3, respectivamente. Esta faixa de capacidade volumétrica foi cerca de 40% maior que aquela das células do exemplo comparativo 2 que incluiu somente EMD e cerca de 12% maior que o das células do exemplo 5 que incluiu somente AgBiO_3 cúbico. Entretanto, a uma taxa alta de descarga, as capacidades volumétricas das células dos exemplos 6a a 6f tipicamente diminuiram monotonicamente com um aumento da quantidade de EMD conforme exibido na figura 5.

Exemplo 7

Descarga de misturas de dióxido de manganês eletrolítico e bismutato de sódio hidratado, $\text{NaBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($1,1 < x < 1,4$): o desempenho de descarga sem uso prévio de misturas de cátodo que incluem NaBiO_3 hidratado e EMD misturados em várias razões de peso foi avaliado em células do tipo botão. O desempenho de descarga sem uso prévio de misturas de cátodo que incluem um bismutato de sódio comercial (por exemplo, Spectrum Chemical Mfg. Co., Gardena, CA), NaBiO_3 e um dióxido de manganês eletrolítico (Trona-D, Kerr-McGee) misturados em várias razões de peso foi avaliado em células do tipo botão. O tamanho médio de partícula (D_{50}) do NaBiO_3 comercial foi cerca de 17 microns com uma distribuição de tamanho de partícula ampla, bimodal, (D_{10} a D_{90}) na faixa de cerca de 2,5 a 42,9 microns. A densidade verdadeira do NaBiO_3 comercial, medido por meio do picnômetro de He, situava-se na faixa de cerca de 4,63 a 4,76 g/cm^3 . As células com cátodos que incluem misturas de EMD e nominalmente 25%, 10 %, e 6 % em peso de NaBiO_3 foram fabricadas como nos exemplos 7a a 7c, respectivamente. Tipicamente, as misturas de cátodo foram preparadas misturando-se em um almofariz com pilão 7,50 g de cada mistura de NaBiO_3 e EMD (75 % em peso) com 2,00 g de uma grafite sintética resistente à oxidação (por exemplo, Timrex® SFG-15; Timcal, Ltd., Bodio, Suíça) e 0,50 g de solução eletrolítica de KOH a 9 N.

As células do tipo botão foram fabricadas da mesma forma conforme descrito no exemplo 2. Todas as células foram armazenadas, antes da descarga, à temperatura ambiente durante pelo menos 24 horas. As células foram descarregadas à temperatura ambiente a uma taxa baixa constante de cerca de 10 mA/g e uma taxa intermediária constante de cerca de 50 mA/g a uma tensão de corte de 0,8 V. À taxa baixa de descarga, a capacidade específica total situava-se na faixa de cerca de 333 a 339 e a uma taxa de descarga intermediária, de 222 a 244 mAh/g. As capacidades específicas das células dos exemplos 7a a 7c com cátodos que incluem 25,10 ou 6 por cento de NaBiO_3 , em peso, e os valores correspondentes das outras células com cátodos que incluem somente o EMD ou NaBiO_3 são exi-

bidos na figura 9. Por exemplo, as células do exemplo 7c com um cátodo que inclui 6 por cento em peso de NaBiO_3 teve uma capacidade específica a uma taxa baixa de cerca de 339 mAh/g conforme mostrado na curva (b) da figura 8. Este valor foi substancialmente maior que aquele das células do exemplo comparativo 1 do pedido comumente chamado US N° de série 10/716.358 depositado em 17 de novembro de 2003 e concedido à mesma requerente, com cátodos que incluem somente NaBiO_3 com uma capacidade específica de cerca de 20 mAh/g a uma taxa baixa de descarga (isto é, cerca de 10% da capacidade teórica de dois elétrons de 200 mAh/g) e 10 por cento maior que o das células do exemplo comparativo 2 que incluem somente EMD com uma capacidade específica de cerca de 309 mAh/g conforme mostrado na curva (a) da figura 8. A uma taxa de descarga intermediária, as capacidades específicas de todas as células com cátodos que incluem misturas de NaBiO_3 e EMD foram menores do que aquelas das células com cátodos que incluem somente EMD conforme exibido na figura 9.

As capacidades volumétricas das células do exemplo 7 descarregadas a taxas baixas e intermediárias foram calculadas a partir das capacidades específicas e das densidades interpoladas das várias misturas com base nas densidades verdadeiras (isto é, medidas por meio de picnômetro a hélio) de cerca de 4,59 g/cm³ de NaBiO_3 e 4,45 g/cm³ de EMD e são exibidas na figura 9. À taxa baixa de descarga, as capacidades volumétricas foram maiores para as células com cátodos que incluem 6 a 10 por cento em peso de NaBiO_3 e menores para as células com cátodos que contêm mais de 10 por cento em peso de NaBiO_3 , por exemplo, 25 por cento em peso de NaBiO_3 conforme exibido na figura 9.

Exemplo 8

Preparação e descarga de bismutato de lítio: o bismutato de lítio foi preparado por meio de um método semelhante àquele ensinado para o MgBi_2O_6 do exemplo 2 do pedido de Patente comumente chamado US N° 10/913.922 depositado em 16 de agosto de 2004. A uma solução de 2,4 g de hidróxido de lítio ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$; Alfa Aesar; Technical) em 70 ml de água desionizada foram adicionados 4,07 g de bismutato de sódio hidratado (NaBi

$\text{O}_3 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$; Mallinckrodt; $\geq 80\%$ de pureza) e a mistura resultante foi lacrada em um recipiente de pressão de 125 ml forrado com PTFE. O recipiente de pressão foi aquecido a 120°C , mantido a 120°C durante 6 dias e resfriado à temperatura ambiente antes da abertura.

- 5 Um sólido foi separado da mistura de reação por filtração a vácuo. O sólido foi lavado com várias porções de água desionizada, coletado por filtragem a vácuo e seco a cerca de 60°C durante 24 horas em ar para produzir um pó roxo-escuro.

- 10 O sólido foi caracterizado por meio de difração de raios X no pó, análise química e análise térmica. O padrão da difração de raios X no pó do sólido estava de acordo com aquele relatado por Sleight et al. do bismutato de lítio, LiBiO_3 com uma estrutura do tipo ilmenita. Não foi detectado nenhum sódio residual na análise do pó por SEM/EDS sugerindo uma troca iônica de sódio por lítio quase completa. A análise térmica do sólido usando-se DTATGA ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ a 600°C) em fluxo de ar revelou uma perda de peso em três etapas que teve início a cerca de 300°C correspondente à perda consecutiva de oxigênio. A perda total de peso experimentalmente observada de 6,1 por cento em peso a 550°C condiz bem com a perda de peso calculada de 6,1 por cento em peso correspondente à redução do LiBiO_3 a LiBiO_2 (ou $\text{Li}_2\text{O} + \text{Bi}_2\text{O}_3$). A área de superfície específica do LiBiO_3 foi determinada pelo método B.E.T de adsorção isotérmica de N_2 em cerca de $1,7 \text{ m}^2/\text{g}$. A densidade verdadeira medida pelo picnômetro de He foi cerca de $7,39 \text{ g}/\text{cm}^3$.

- 25 Para se aumentar a condutividade elétrica do cátodo que contém o LiBiO_3 em pó, um revestimento delgado de CoOOH foi depositado na superfície das partículas de LiBiO_3 por meio de um processo semelhante àquele descrito no exemplo 1 para o MgBi_2O_6 revestido com CoOOH .

- 30 O desempenho de descarga sem uso prévio do LiBiO_3 revestido com CoOOH foi avaliado em células alcalinas do tipo botão. As misturas de cátodo foram preparadas conforme descrito no exemplo 2, misturando-se em um almofariz com pilão 75 % em peso de LiBiO_3 com 20 % em peso de grafite sintética resistente à oxidação (por exemplo, Timrex SFG-15; Timcal,

Ltd., Bodio, Suíça) e 5 % em peso de solução eletrolítica de KOH a 9N. As células do tipo botão foram fabricadas da mesma forma conforme descrito no exemplo 2. Antes da descarga, todas as células foram armazenadas à temperatura ambiente durante 24 horas.

5 As células foram descarregadas a um taxa baixa constante de 10 mA/g (isto é, C/20) e a uma taxa alta de cerca de 140 mA/g (isto é, 0,7C) a uma tensão de corte de 0,8 V. A OCV antes da descarga foi cerca de 1,73 V. A CCV média a uma taxa baixa de descarga foi cerca de 1,67 V. A curva de descarga da taxa baixa é mostrada na figura 10. À taxa baixa de
10 descarga, a capacidade específica total foi cerca de 118 mAh/g, o que corresponde a cerca de 58 por cento da capacidade teórica de cerca de 203 mAh/g de dois elétrons. A CCV média a uma taxa alta de descarga foi cerca de 1,20 V. A capacidade específica total à taxa alta de descarga foi cerca de 69 mAh/g, o que corresponde a cerca de 34% da capacidade teórica.
15 ca.

Exemplo 9

Preparação e descarga do bismutato de prata cúbico revestido com CoOOH: para se aumentar a condutividade elétrica do cátodo que contém AgBiO₃ cúbico, um revestimento delgado de CoOOH pode ser deposita-
20 do na superfície das partículas de AgBiO₃ por meio de um processo semelhante àquele descrito para o MgBi₂O₆ do exemplo 1. A área de superfície específica do AgBiO₃ revestido com CoOOH foi determinada pelo método B.E.T de adsorção isotérmica de N₂ em cerca de 4 m²/g. A densidade verdadeira do AgBiO₃ revestido com CoOOH medida pelo picnômetro de He foi
25 cerca de 7,2 g/cm³. O tamanho médio de partícula do AgBiO₃ cúbico revestido com CoOO, D₅₀ (isto é, com base no volume cumulativo) foi determinado por meio do método de difração a laser (por exemplo, Sympatec Helios) em cerca de 7,8 microns com uma distribuição de tamanho de partícula, D₁₀ a D₉₀, de cerca de 3 a 17 microns.

30 As misturas de cátodo foram preparadas misturando-se completamente 75 % em peso de AgBiO₃ cúbico revestido com CoOOH com 20 % em peso de grafite sintética resistente à oxidação (por exemplo, Timrex

SFG 15) e 5 % em peso de solução eletrolítica de KOH a 9N saturada com hidróxido de bário. O desempenho da descarga eletroquímica do AgBiO_3 revestido com CoOOH foi avaliado nas células do tipo botão fabricadas da mesma forma do MgBi_2O_6 revestido com CoOOH , conforme descrito no exemplo 2. Todas as células foram armazenadas, antes da descarga, à temperatura ambiente durante pelo menos 24 horas.

As células foram descarregadas a um taxa baixa constante de 10 mA/g (isto é, C/20) e a uma taxa alta constante de cerca de 140 mA/g (isto é, 0,65C) a uma tensão de corte de 0,8 V. A OCV antes da descarga foi cerca de 1,78 V. Uma curva de descarga de células com cátodos incluindo AgBiO_3 revestido com CoOOH descarregadas a uma taxa baixa é mostrada na figura 11A. À taxa baixa de descarga, a capacidade específica total das células foi cerca de 190 mAh/g a uma tensão de corte de 0,8 V, o que corresponde a cerca de 86% da capacidade teórica de três elétrons de cerca de 220 mAh/g. Quatro platôs de tensão distintos acima de 0,8 V estavam presentes na curva de descarga de taxa baixa a voltagens nominais de cerca de 1,65, 1,50, 1,10 e 0,9 V conforme mostra a figura 11A. O platô de 1,50 V contribuiu com mais de 50% da capacidade total acima de 0,8 V. À taxa alta de descarga, a capacidade específica total foi cerca de 170 mAh/g. Dois platôs distintos acima de 0,8 V estavam presentes nas curvas de descarga de taxa alta a voltagens nominais de cerca de 1,50 e 1,35 V. O platô de 1,35 V contribuiu com cerca de 70% da capacidade total acima de 0,8 V.

Exemplo 10

Preparação e descarga do bismutato de prata hexagonal: o bismutato de prata, AgBiO_3 com uma estrutura cristalina hexagonal do tipo ilmenita foi preparado pelo método exibido no exemplo 4 do pedido de Patente comumente chamado US N°.10/913.922 depositado em 6 de agosto de 2004. A densidade verdadeira do AgBiO_3 hexagonal foi medida pelo picnômetro de He em cerca de 6,7 g/cm³. O tamanho médio de partícula (D_{50}) do AgBiO_3 hexagonal foi cerca de 13 microns com uma distribuição de tamanho de partícula ampla, bimodal, (D_{10} a D_{90}) na faixa de cerca de 1,7 a 28,5 microns. Para se aumentar a condutividade elétrica do cátodo que contém Ag-

BiO₃ hexagonal, um revestimento delgado de CoOOH foi depositado na superfície das partículas de AgBiO₃ hexagonal por meio de um processo semelhante àquele descrito no exemplo 1 para o MgBi₂O₆ revestido com CoOOH.

O desempenho de descarga sem uso prévio do AgBiO₃ hexagonal revestido com CoOOH foi avaliado em células alcalinas do tipo botão. As misturas de cátodo foram preparadas misturando-se em um almofariz com pilão 75 % em peso de AgBiO₃ com 20 % em peso de grafite sintética resistente à oxidação (por exemplo, Timrex[®] SFG-15; Timcal, Ltd., Bodio, Suíça) e 5 % em peso de solução eletrolítica de KOH a 9N. As células do tipo botão foram fabricadas da mesma forma conforme descrito no exemplo 2. Todas as células foram armazenadas antes da descarga à temperatura ambiente durante 24 horas.

As células foram descarregadas a um taxa baixa constante de 10 mA/g (isto é, C/20) e a uma taxa alta de cerca de 140 mA/g (isto é, 0,65C) a uma tensão de corte de 0,8 V. A OCV antes da descarga foi cerca de 1,78 V. Uma curva de descarga das células do tipo botão que contêm AgBiO₃ hexagonal revestido com CoOOH descarregadas a uma taxa baixa é mostrada na figura 11B. A CCV média à taxa baixa de dreno foi cerca de 1,50 V. À taxa baixa, a capacidade específica total foi cerca de 170 mAh/g, o que corresponde a cerca de 77 por cento da capacidade teórica de cerca de 220 mAh/g de três elétrons. Quatro platôs de tensão distintos acima de 0,8 V estavam presentes na curva de descarga de taxa baixa a voltagens nominais de cerca de 1,72 V, 1,63 V, 1,48 V e 0,9 V conforme mostra a figura 11B. O platô de 1,50 V contribuiu com cerca de 54% da capacidade total acima de 0,8 V. A CCV média a uma taxa alta de descarga foi cerca de 1,20 V. À taxa alta de descarga, a capacidade específica total foi cerca de 156 mAh/g, o que corresponde a cerca de 71% da capacidade teórica conforme exibido na figura. Somente dois platôs de tensão acima de 0,8 V estavam presentes na curva de descarga de taxa alta a voltagens nominais de cerca de 1,5 e 1,2 V.

30 Exemplo 11

Preparação e descarga de bismutato de prata, Ag₃BiO₃: Uma fase de bismutato de prata que contém somente Bi(III) e com a estequiome-

tria Ag_3BiO_3 foi preparada por meio de um procedimento semelhante ao do relatado por M. Jansen e colaboradores (consulte, por exemplo, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 628(6), 1951-4 (2002)). Em um almofariz de ágata foram completamente misturados 5,968 g de Ag_2O e 4,0 g de Bi_2O_3 (isto é, na razão molar 3:2). A mistura foi adicionada em porções em um béquer de Teflon de 125 mL, com tampa bem apertada, contendo 80 ml de solução de KOH 50% a 90°C. A mistura foi agitada durante 6 horas a 90°C no escuro. Um sólido marrom-alaranjado foi separado da mistura por filtração a vácuo. O sólido foi lavado por redispersação em água desionizada e coletado por filtragem a vácuo várias vezes e finalmente seco a cerca de 60°C durante 24 horas em ar.

O sólido seco foi caracterizado por meio de difração de raios X no pó. O padrão de difração foi consistente com aquele relatado para o Ag_3BiO_3 (por exemplo, JCPDS# 49-0140).

O desempenho de descarga eletroquímica do Ag_3BiO_3 foi avaliado em células alcalinas do tipo botão. As misturas de cátodo foram preparadas conforme descrito no exemplo 4 para o bismutato de prata cúbico não revestido, AgBiO_3 , misturando-se em um almofariz com pilão 75 % em peso de Ag_3BiO_3 com 20 % em peso de grafite sintética, resistente à oxidação (por exemplo, Timrex® SFG-15; Timcal, Ltd., Bodio, Suíça) e 5 % em peso de solução eletrolítica de KOH a 9N. As células do tipo botão foram fabricadas da mesma forma conforme descrito no exemplo 2. Todas as células foram armazenadas antes da descarga à temperatura ambiente durante 24 horas,

As células foram descarregadas a um taxa baixa constante de 10 mA/g (isto é, C/20) e a uma taxa alta de cerca de 140 mA/g (isto é, 0,65C) a uma tensão de corte de 0,8 V. A OCV média foi cerca de 1,5 V. Uma curva de descarga típica de células do tipo botão contendo AgBiO_3 descarregadas a uma taxa baixa, é mostrada na figura 12A. À taxa baixa de descarga, a CCV média foi cerca de 1,47 V. À taxa baixa, a capacidade específica total foi cerca de 147 mAh/g, o que corresponde a cerca de 100 por cento da capacidade teórica de 140 mAh/g de três elétrons. Dois platôs de

tensão distintos acima de 0,8 V estavam presentes na curva de descarga de taxa baixa a taxas nominais de cerca de 1,47 V e 0,9 V conforme mostra a figura 12A. À taxa alta de descarga, a capacidade específica foi cerca de 125 mAh/g, o que corresponde a cerca de 90% da capacidade teórica. A

5 CCV média a uma taxa alta de descarga foi cerca de 1,2 V.

Exemplo 12

Preparação e descarga de bismutato de prata, Ag_2BiO_3 : uma fase de bismutato de prata contendo valências mistas Bi(III) e Bi(V) e com estequiometria Ag_2BiO_3 foi preparada conforme o procedimento relatado por

10 M. Jansen e colaboradores (consulte, por exemplo, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 628(6), 1951 - 4 (2002)). Ag_3BiO_3 e AgBiO_3 cúbico (razão molar 1:1) foram os materiais de partida. Em um almofariz de ágata foram misturados intimamente 2,5 g de AgBiO_3 cúbica, não revestida (preparado conforme descrito

-- no exemplo 4) e 3,978 g de Ag_3BiO_3 (preparado conforme descrito no exem-

15 plo 11) (isto é, 1:1, m/m). A mistura foi adicionada em porções em um béquer de Teflon de 125 mL, com tampa bem apertada, contendo 80 ml de solução de KOH 50% a 90°C. A mistura foi agitada durante 6 horas a 90°C no escuro. Um sólido marrom-preto foi separado da mistura por filtração a vá-

-- cuo. O sólido foi lavado por redispersação em água desionizada e coletado

20 por filtragem a vácuo várias vezes e finalmente seco a cerca de 60°C durante 24 horas em ar.

O sólido seco foi caracterizado por meio de difração de raios X no pó. O padrão da difração de raios X no pó estava de acordo com aquele relatado por M. Jansen e colaboradores para a fase de Ag_2BiO_3 .

25 O desempenho de descarga eletroquímica de Ag_2BiO_3 foi avaliado em células alcalinas do tipo botão. As misturas de cátodo foram preparadas conforme foi descrito para o bismutato de prata cúbico, não revestido, AgBiO_3 do exemplo 5, misturando-se em um almofariz com pilão 75 % em peso de Ag_2BiO_3 com 20 % em peso de grafite sintética, resistente à oxida-

30 ção (por exemplo, Timrex® SFG-15; Timcal, Ltd., Bodio, Suíça) e 5 % em peso de solução eletrolítica de KOH a 9N. As células do tipo botão foram fabricadas da mesma forma geral conforme descrito no exemplo 2. Todas as

células foram armazenadas antes da descarga à temperatura ambiente durante 24 horas,. As células foram descarregadas a uma taxa baixa constante de 10 mA/g (isto é, C/20) e a uma taxa alta de cerca de 140 mA/g (isto é, 0,65C) até uma tensão de corte de 0,8 V. A OCV média foi cerca de 1,4 V.

- 5 Uma curva de descarga típica para células do tipo botão contendo Ag_2BiO_3 descarregadas a uma taxa baixa é mostrada na figura 13A. A CCV média a uma taxa baixa foi cerca de 1,40 V. A capacidade específica total a uma taxa baixa de descarga foi cerca de 1730 mAh/g, o que corresponde a cerca de 100 por cento da capacidade teórica de 170 mAh/g de três elétrons. Quatro
- 10 platôs de tensão distintos acima de 0,8 V estavam presentes na curva de descarga de taxa baixa a voltagens nominais de cerca de 1,4 V, 1,25 V, 1,15 V e 0,9 V conforme mostra a figura 13A. À taxa alta de descarga, a capacidade específica foi cerca de 154 mAh/g, o que corresponde a cerca de 90% da capacidade teórica. A CCV média a uma taxa alta de descarga foi cerca
- 15 de 1,10 V.

Exemplo 13

- Preparação de bismutatos de prata oxidados, $\text{Ag}_3\text{BiO}_{3+\delta}$ e $\text{Ag}_2\text{BiO}_{3+\delta}$: o bismutato de prata contendo Bi(III), Ag_3BiO_3 pode ser oxidado a $\text{Ag}_3\text{BiO}_{3+\delta}$ ($0 < \delta \leq 1$) com uma solução aquosa de peroxidissulfato. Seme-
- 20 lhantemente, o bismutato de prata Ag_2BiO_3 com valência mista Bi(III) e Bi(V) pode ser oxidado a $\text{Ag}_2\text{BiO}_{3+\delta}$ ($0 < \delta \leq 0,5$) utilizando-se uma solução aquosa de peroxidissulfato. Por exemplo, foram adicionados 2 g de Ag_3BiO_3 do exemplo 11 ou 2 g Ag_2BiO_3 do exemplo 12 a 80 mL de uma solução alcalina, por exemplo, KOH a 9 N, contendo excesso de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (razão molar 1:3) em
- 25 um recipiente de pressão de 125 ml forrado com PTFE. O recipiente de pressão foi lacrado e aquecido a 90°C durante 12 horas. O recipiente de pressão foi resfriado à temperatura ambiente antes da abertura. Os produtos sólidos foram separados das misturas de reação por filtração de vácuo. Os sólidos foram lavados com várias porções de água desionizada, coletados
- 30 por filtração a vácuo e secos a cerca de 60°C durante 24 horas em ar.

Os sólidos secos foram caracterizados por meio de difração de raios X no pó. Os padrões de difração de raios X no pó foram semelhantes

a, mas não idênticos àqueles obtidos para as fases iniciais de Ag_2BiO_3 e Ag_3BiO_3 dos exemplos 11 e 12, respectivamente.

Os desempenhos de descarga eletroquímica dos dois bismutatos de prata oxidados foram avaliados nas células alcalinas do tipo botão. As misturas de cátodo foram preparadas conforme descrito para a AgBiO_3 cúbico, não revestido do exemplo 5, misturando-se em um almofariz com pilão 75 % em peso ou de $\text{Ag}_3\text{BiO}_{3+\delta}$ (exemplo 13a) ou de $\text{Ag}_2\text{BiO}_{3+\delta}$ (exemplo 13b), 20 % em peso de grafite sintética, resistente à oxidação (por exemplo, Timrex® SFG-15; Timcal, Ltd., Bodio, Suíça) e 5 % em peso de solução eletrólita de KOH a 9N. As células do tipo botão foram fabricadas da mesma forma geral conforme descrito no exemplo 2. Todas as células foram armazenadas antes da descarga à temperatura ambiente durante 24 horas. As células foram descarregadas a uma taxa baixa constante de 10 mA/g (isto é, C/20) a uma tensão de corte de 0,8 V. As curvas de descarga das células do tipo botão que contêm $\text{Ag}_3\text{BiO}_{3+\delta}$ e $\text{Ag}_2\text{BiO}_{3+\delta}$ descarregadas a uma taxa baixa são mostradas nas figuras 12B e 13B. À taxa baixa de descarga, os valores CCV médios do $\text{Ag}_3\text{BiO}_{3+\delta}$ do exemplo 13a e do $\text{Ag}_2\text{BiO}_{3+\delta}$ do exemplo 13b foram de 1,45 V e 1,35 V, respectivamente. À taxa baixa de descarga, a capacidade específica do $\text{Ag}_2\text{BiO}_{3+\delta}$ foi cerca de 189 mAh/g o que é consistente com a oxidação de um elétron de Ag_2BiO_3 a $\text{Ag}_2\text{BiO}_{3,5}$ e corresponde a cerca de 85% da capacidade específica teórica de quatro elétrons de $\text{Ag}_2\text{BiO}_{3,5}$ de 223 mAh/g, conforme exibidos na figura 2. À taxa baixa de descarga, a capacidade específica do $\text{Ag}_3\text{BiO}_{3+\delta}$ foi cerca de 170 mAh/g o que foi consistente com a oxidação de um elétron de Ag_3BiO_3 a $\text{Ag}_3\text{BiO}_{3,5}$ e corresponde a cerca de 93% da capacidade específica teórica de quatro elétrons de 182 mAh/g conforme exibido na figura 2.

Exemplo 14

Preparação e descarga de bismutato de prata, $\text{Ag}_{7+x}\text{BiO}_6$: uma fase de bismutato de prata com a estequiometria nominal de $\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$ (isto é, $\text{Ag}_{8,33}\text{BiO}_6$) foi preparada à pressão ambiente sob refluxo em uma solução aquosa de KOH 50% conforme relatado por M. Jansen e colaboradores (consulte, por exemplo, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 628(6), 1951 - 4 (2002))

como um método alternativo de tratamento a altas pressões de oxigênio (por exemplo, 10 mPa) previamente relatado por M. Bortz & M. Jansen (consulte, por exemplo, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 612(6), 113 - 7 (1992)).

Um bismutato de prata com a composição nominal de
5 $\text{Ag}_{7+x}\text{BiO}_7$ ($0 < x < 1,33$) foi preparado sob condições hidrotérmicas a partir de uma mistura de Bi_2O_3 , AgBiO_3 cúbico e Ag_2O em uma razão molar de 1:2:9 (isto é, correspondente à estequiometria $\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$). O AgBiO_3 cúbico foi preparado conforme descrito no exemplo 5. Foram misturados 0,7 g de Bi_2O_3 nanoparticulado, 0,548 g de AgBiO_3 cúbico e 4,178 g de Ag_2O em um
10 almofariz de ágata. Os óxidos mistos foram adicionados a 80 ml de solução aquosa de KOH 50% em um recipiente de pressão de 125 ml forrado com PTFE. O recipiente de pressão foi lacrado, aquecido a 100°C e mantido a esta temperatura durante 8 dias. O recipiente de pressão foi resfriado à temperatura ambiente, antes da abertura. O produto sólido foi separado da mis-
15 tura da reação por filtração a vácuo, redispersado em várias porções de água desionizada, coletado por filtração a vácuo e seco a uma temperatura de cerca de 60°C durante 24 horas em ar.

O sólido seco foi caracterizado por meio de difração de raios X no pó. O padrão da difração de raios X no pó do sólido seco foi consistente
20 com uma fase intermediária contendo uma composição nominal de $\text{Ag}_{7+x}\text{BiO}_6$, em vez da fase estequiométrica $\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$ (consulte, JCPDS N° 80-2246), conforme relatado por M. Jansen e colaboradores como o produto final de reação (consultar, por exemplo, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 612(6), 113-7 (1992)).

25 O desempenho de descarga eletroquímico sem uso prévio da fase $\text{Ag}_{7+x}\text{BiO}_6$ foi avaliado em células alcalinas de botão do tipo. As misturas de cátodo foram preparadas conforme descrito para o AgBiO_3 cúbico do exemplo 5, misturando-se em um almofariz com pilão 75 % em peso de $\text{Ag}_{7+x}\text{BiO}_6$ com 20 % em peso de grafite sintética, resistente à oxidação (por
30 exemplo, Timrex® SFG-15; Timcal, Ltd., Bodio, Suíça) e 5 % em peso de solução eletrolítica de KOH a 9 N. As células do tipo botão foram fabricadas da mesma forma geral conforme descrito no exemplo 2. Todas as células

foram armazenadas antes da descarga à temperatura ambiente durante 24 horas,. As células foram descarregadas a uma taxa baixa constante de 10 mA/g (isto é, C/20) a uma tensão de corte de 0,8 V. A OCV média foi cerca de 1,4 V. Uma curva de descarga típica de células to tipo botão contendo

- 5 $\text{Ag}_{7+x}\text{BiO}_6$ descarregadas a uma taxa baixa é mostrada na figura 14. À taxa baixa de descarga, a CCV média foi cerca de 1,50 V. Três platôs de tensão acima de 0,8 V estavam presentes na curva de descarga de taxa baixa a voltagens nominais a cerca de 1,50 V, 1,45 V e 0,9 V conforme mostrado na figura 14. À taxa baixa de descarga, a capacidade específica total do
- 10 $\text{Ag}_{7+x}\text{BiO}_6$ foi cerca de 213 mAh/g, o que corresponde a cerca de 93 por cento da capacidade teórica de 9 elétrons do Ag_7BiO_6 de 228 mAh/g, conforme exibido na figura 2. Este valor de capacidade é consistente com cerca de 25% de bismuto presente como Bi(III) e x igual a cerca de 0,5 da estequiometria nominal de $\text{Ag}_{7,5}\text{BiO}_6$.

- 15 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 primária caracterizada compreendendo:
um cátodo que compreende um óxido eletroquimicamente ativo
contendo um bismuto pentavalente, sendo que o óxido sob a forma de partí-
5 culas tem um tamanho médio de partícula de 0,005 a 50 microns,
um ânodo,
um separador entre o cátodo e o ânodo e
um eletrólito alcalino.
2. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, em que o catodo
10 ainda compreende um segundo material eletroquimicamente ativo é selecionado do grupo que consiste em dióxido de manganês, óxi-hidróxido de níquel, óxido de prata, niquelato de prata, óxido de prata e cobre, permanganato de prata, permanganato de bário, manganato de bário e ferrato de bário.
3. Bateria, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o segundo material eletroquimicamente ativo tem um tamanho médio de partícula de cerca de 1 micron a 100
15 microns.
4. Bateria, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o segundo material eletroquimicamente ativo tem uma área de superfície específica de cerca de 3 a 50 m²/g.
20
5. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, em que o óxido eletroquimicamente ativo compreende um metal alcalino.
6. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, em que o óxido eletroquimicamente ativo compreende um metal alcalino-terroso.
25
7. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, em que o óxido eletroquimicamente ativo compreende um metal de transição.
8. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, em que o óxido eletroquimicamente ativo compreende um metal do grupo principal.
9. Bateria primária, compreendendo:
30 um cátodo que compreende um óxido eletroquimicamente ativo, contendo bismuto pentavalente, sendo que o óxido na forma de partículas

tem uma densidade verdadeira de cerca de 5 a 9 g/cc,
um ânodo,
um separador entre o cátodo e o ânodo e
um eletrólito alcalino.

- 5 10. Bateria, de acordo com a reivindicação 9, em que o cátodo
compreende ainda um segundo material eletroquimicamente ativo é selecionado do grupo que consiste em dióxido de manganês, óxi-hidróxido de níquel, óxido de prata, niquelato de prata, óxido de prata e cobre, permanganato de prata, permanganato de bário, manganato de bário e ferrato de bário.
- 10

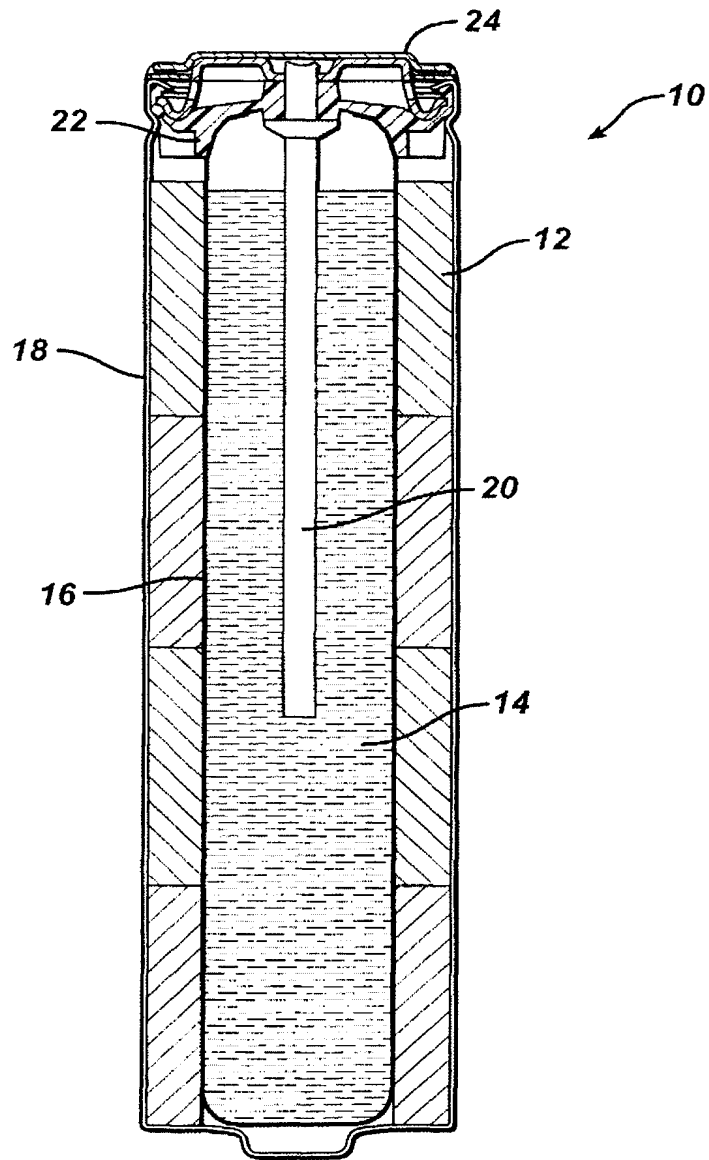
FIG. 1

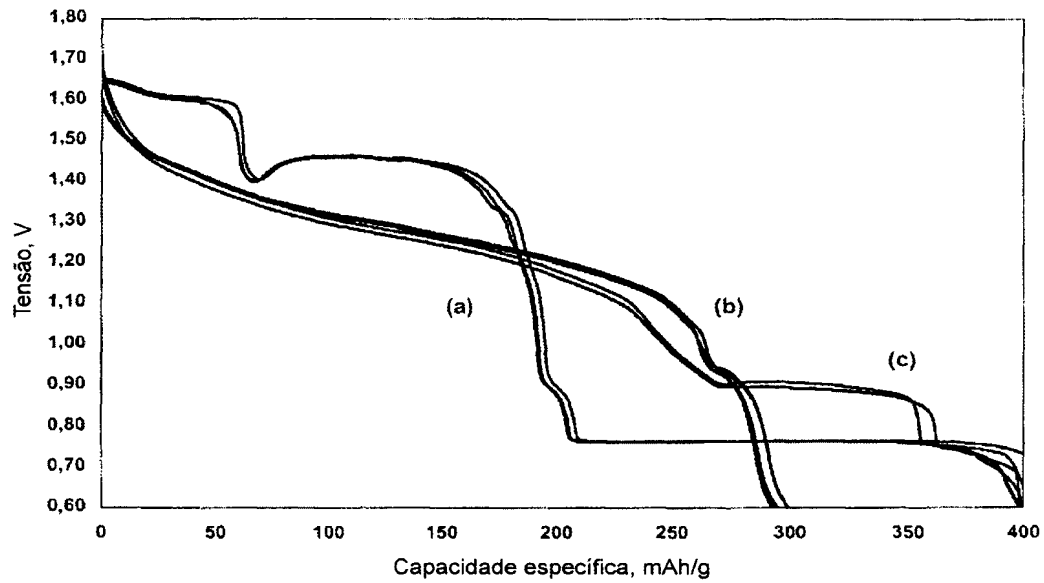
FIG. 2

Material de Cátodo Ativo	No. e- por unidade de fórmula	Teórica Capacidade específica (mAh/g)	CCV média (V)	Densidade (g/cm ³)	Teórica Capacidade volumétrica (Ah/cm ³)	Teórica Densidade de energia (Wh/cm ³)
β -NiOOH	1	292	1,55	4,10	1,20	1,86
EMD	1	307	1,23	4,45	1,37	1,68
Ag ₂ O	2	231	1,55	7,14	1,65	2,56
LiBiO ₃	2	203	1,65	7,56	1,54	2,54
KBiO ₃	2	181	1,60	5,87	1,06	1,70
AgBiO ₃	3	220	1,55	8,18	1,81	2,80
Ag ₂ BiO ₃	3	170	1,40	8,69	1,48	2,07
Ag ₂ BiO _{3,5}	4	223	1,35	8,67	1,93	2,61
MgBi ₂ O ₆	4	199	1,67	7,92	1,58	2,64
ZnBi ₂ O ₆	4	185	1,65	8,44	1,56	2,57
SrBi ₂ O ₆	4	178	1,65	7,01	1,25	2,06
Ag ₃ BiO _{3,5}	4	182	1,40	8,65	1,57	2,20
Ag ₃ BiO ₄	5	225	1,45	8,60	1,93	2,80
Ag ₇ BiO ₆	9	227	1,50	8,26	1,88	2,82

FIG. 3

Ex. Nº	Material de cátodo (revestido com CoOOH)	Capacidade gravimétrica 10 mA/g (mAh/g)	Capacidade Volume, 10 mA/g (Ah/cm ³)	% Utilização	Capacidade Grav., 140 mA/g (mAh/g)	Capacidade Volume, 140 mA/g (Ah/cm ³)	% Utilização
10	hexag-AgBiO ₃	170	1,39	77	156	1,27	71
9	cubic-AgBiO ₃	190	1,55	86	175	1,43	80
5	*cubic-AgBiO ₃	206	1,61	94	187	1,46	85
11	*Ag ₃ BiO ₃	147	1,27	100	125	1,08	91
12	*Ag ₂ BiO ₃	173	1,50	100	154	1,34	90
13b	*Ag ₂ BiO _{3+δ}	189	1,64	85	---	---	--
13a	*Ag ₃ BiO _{3+δ}	173	1,50	82	---	---	--
14	*Ag _{7,5} BiO ₆	213	1,83	93	---	---	--
---	ZnBi ₂ O ₆	95	0,80	51	52	0,44	28
2	MgBi ₂ O ₆	154	1,07	77	135	0,96	68
---	SrBi ₂ O ₆	89	0,62	50	67	0,47	38
8	LiBiO ₃	118	0,78	58	66	0,50	33
---	KBiO ₃	105	0,61	58	70	0,41	39
C2	EMD	287	1,28	93	182	0,81	59
C1	β-NiOOH	220	0,90	75	196	0,80	67

* = revestido

FIG. 4**FIG. 5**

Ex. N°	% AgBiO ₃ (w/w)	% EMD (w/w)	Capacidade Grav., 10 mA/g (mAh/g)	Capacidade folum., 10 mA/g (Ah/cm ³)	Capacidade grav., 140 mA/g (mAh/g)	Capacidade volume., 140 mA/g (Ah/cm ³)
5	100	0	200	1,635	183	1,480
6a	90	10	221	1,682	182	1,390
6b	75	25	242	1,714	178	1,264
6c	50	50	281	1,744	176	1,094
6d	25	75	329	1,756	174	0,927
6e	10	90	351	1,686	175	0,842
6f	5	95	332	1,530	170	0,785
6g	1	99	301	1,350	177	0,794
C2	0	100	287	1,280	182	0,880

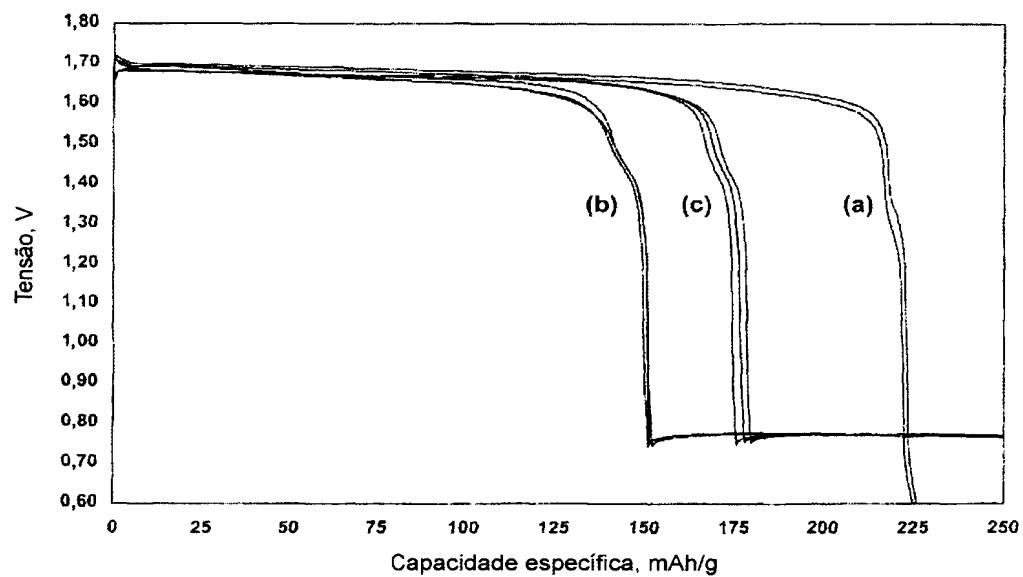
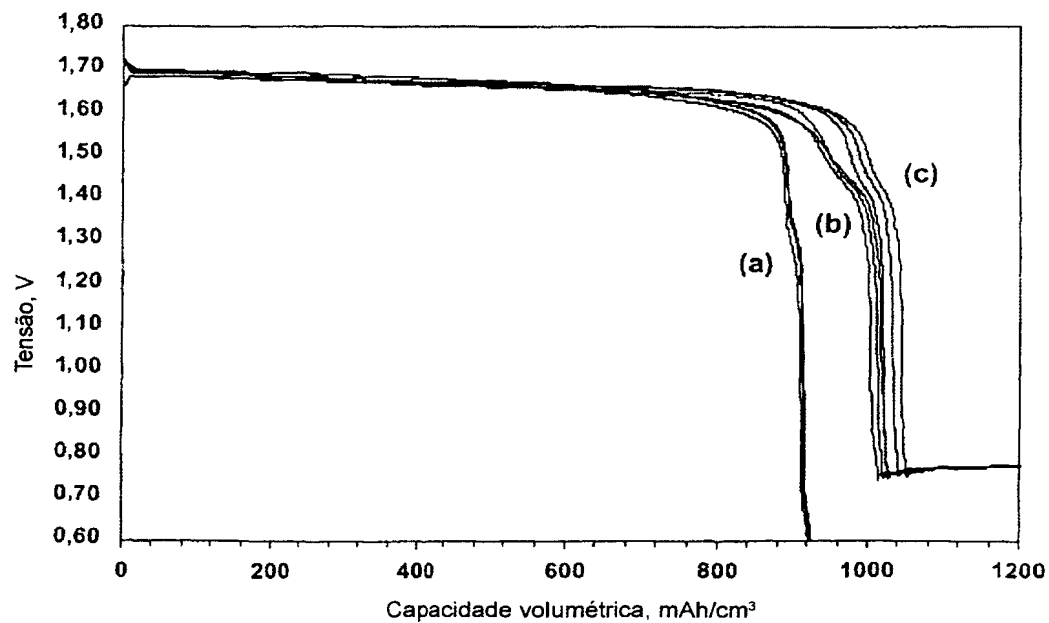
FIG. 6A**FIG. 6B**

FIG. 7

Ex. N°	% MgBi ₂ O ₆ (w/w)	% NiOOH (w/w)	Capacidade grav., 10 mA/g (mAh/g)	Capacidade volume., 10 mA/g (Ah/cm ³)	Capacidade grav., 140 (mAh/g) (mAh/g)	Capacidade volume., 140 mA/g (Ah/cm ³)
2	100	0	150	1,02	135	0,91
3a	83	17	162	1,03	150	0,94
3b	67	33	180	1,05	161	0,94
3c	50	50	182	0,98	167	0,90
3d	33	67	189	0,94	183	0,91
3e	17	83	209	0,95	200	0,91
Cl	0	100	223	0,91	212	0,88

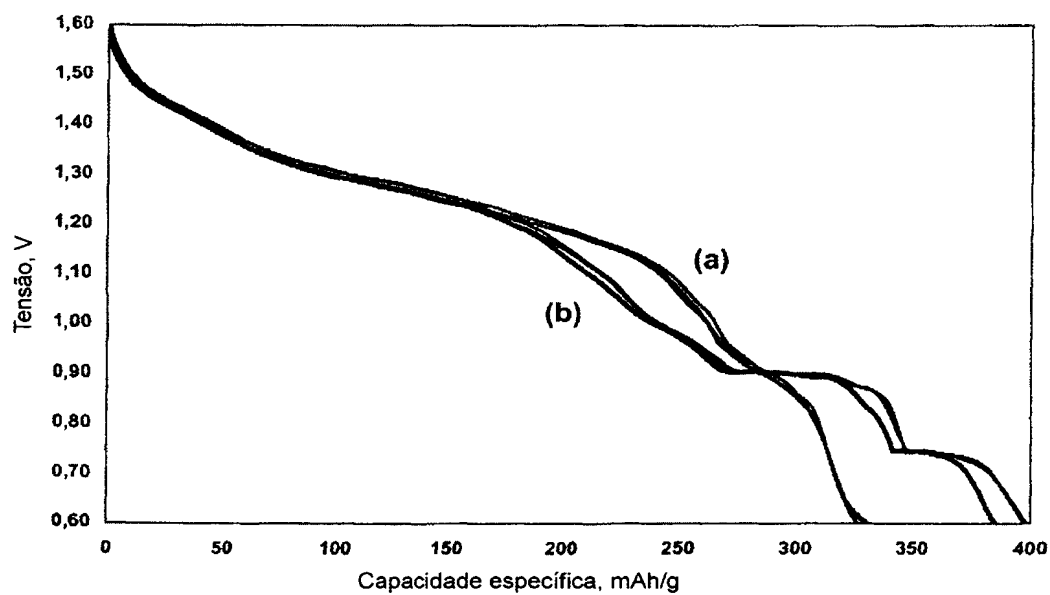
FIG. 8

FIG. 9

Ex. N°	% NaBiO ₃ (w/w)	% EMD (w/w)	Capacidade grav., 10 mA/g (mAh/g)	Capacidade volume., 10 mA/g (Ah/cm ³)	Capacidade grav., 50 mA/g (mAh/g)	Capacidade volume., 50 mA/g (Ah/cm ³)
---	100	0	20	0.09	---	---
7a	25	75	302	1.35	160	0.72
7b	10	90	339	1.51	180	0.80
7c	6	94	338	1.51	240	1.07
C1	0	100	309	1.37	262	1.17

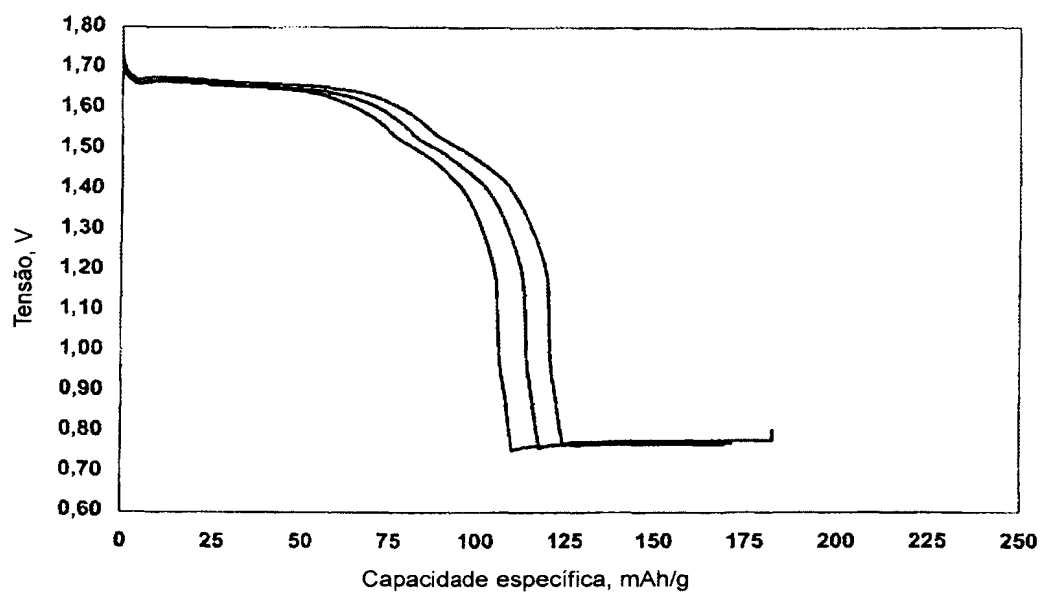
FIG. 10

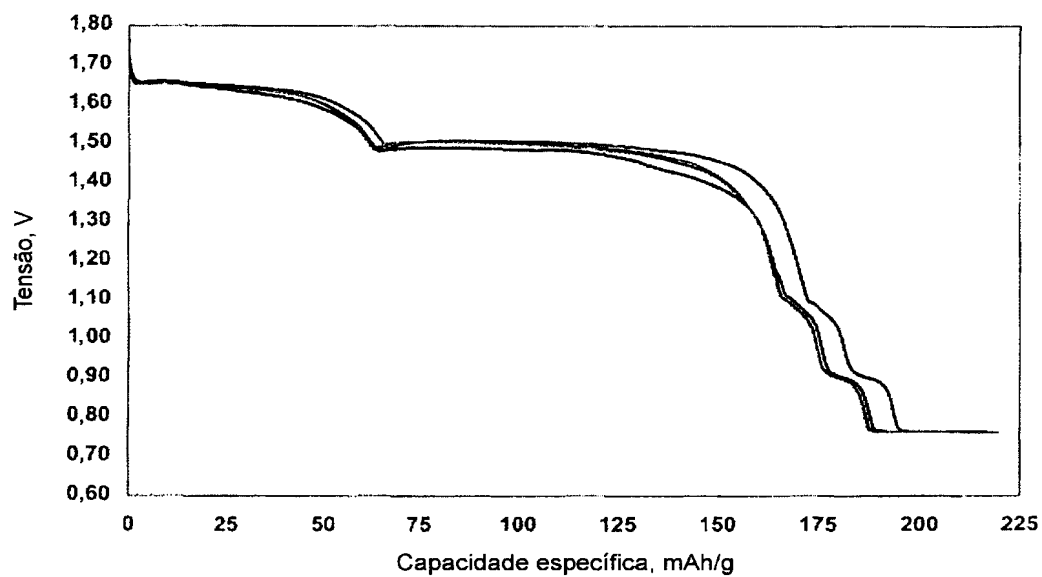
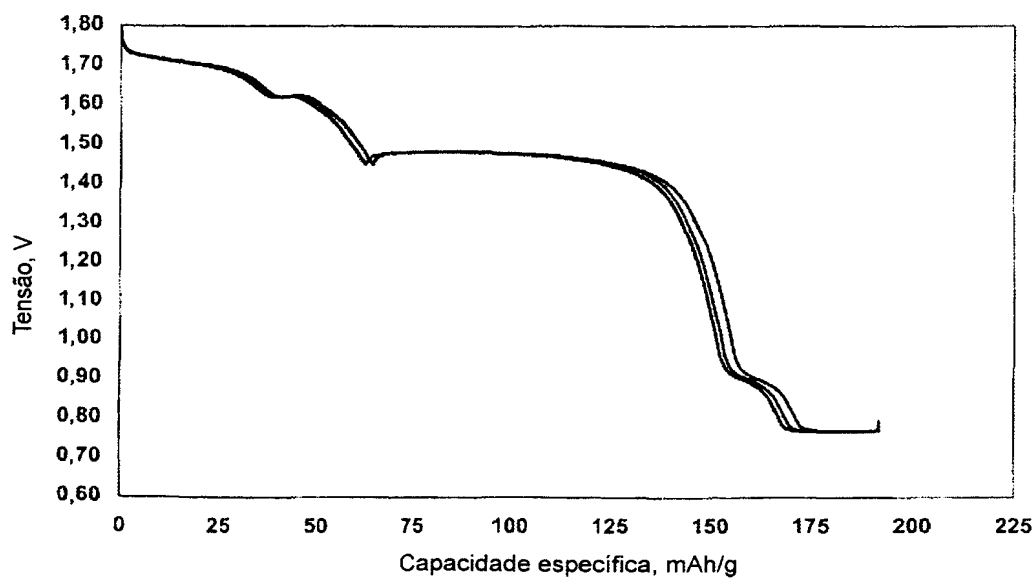
FIG. 11A**FIG. 11B**

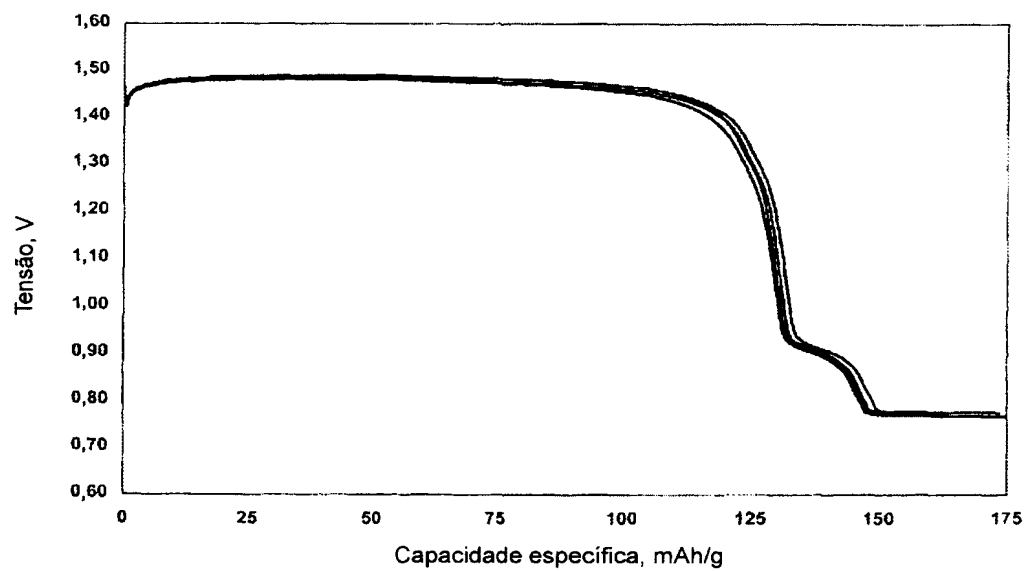
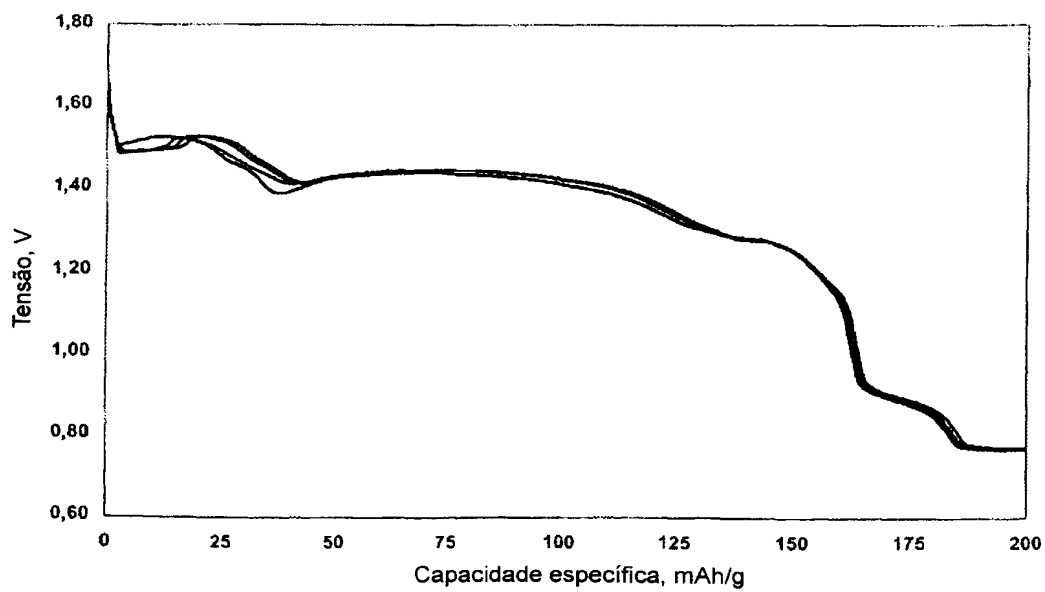
FIG. 12A**FIG. 12B**

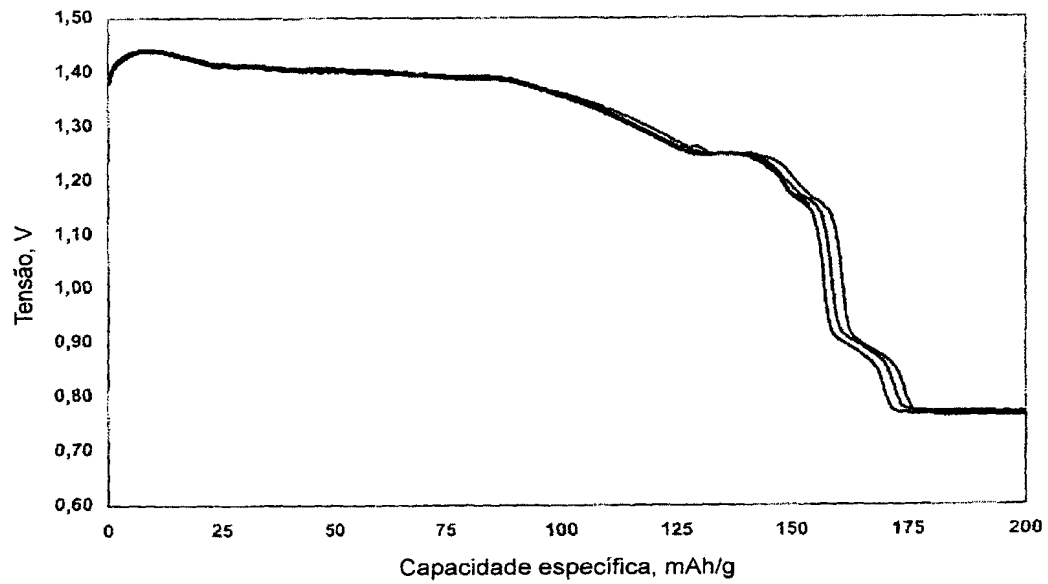
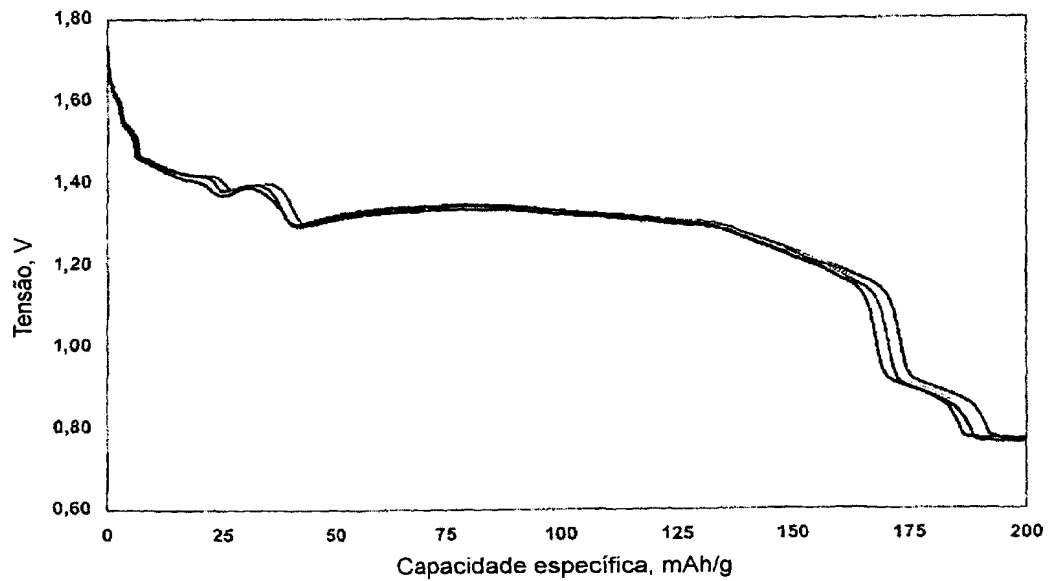
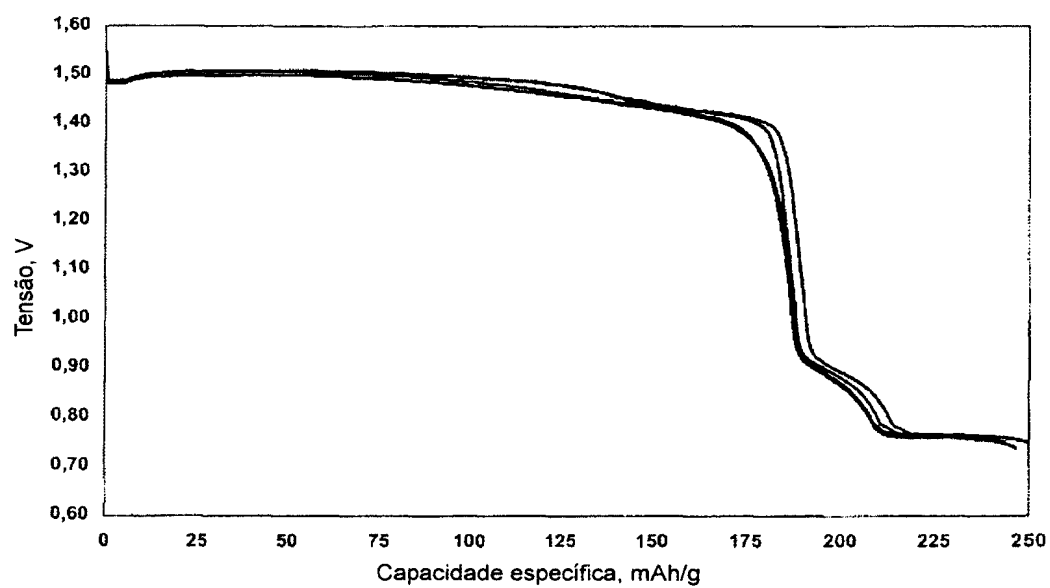
FIG. 13A**FIG. 13B**

FIG. 14

RESUMO

Patente de Invenção: "**BATERIA ALCALINA PRIMÁRIA CONTENDO ÓXIDO METÁLICO DE BISMUTO**".

- 5 A presente invenção refere-se a de baterias alcalinas primárias que contêm óxidos metálicos de bismuto pentavalente como material ativo de cátodo. O óxido está na forma de partículas que têm um tamanho médio de 0,005 a 50 microns.