

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

(21) **PI0608665-9 A2**



(22) Data de Depósito: 30/03/2006
(43) Data da Publicação: 19/01/2010
(RPI 2037)

(51) *Int.Cl.:*
H01M 10/40 (2009.01)
H01M 6/14 (2010.01)

(54) Título: **CÉLULAS ELETROQUÍMICAS NÃO-AQUOSAS**

(57) Resumo: CÉLULAS ELETROQUÍMICAS NÃO-AQUOSAS. A presente invenção refere-se a células eletroquímicas. Em algumas modalidades, uma célula eletroquímica inclui um cátodo, um ânodo e um eletrólito tendo um primeiro sal de lítio e LiBF_4 .

(30) Prioridade Unionista: 08/04/2005 US 11/101,890

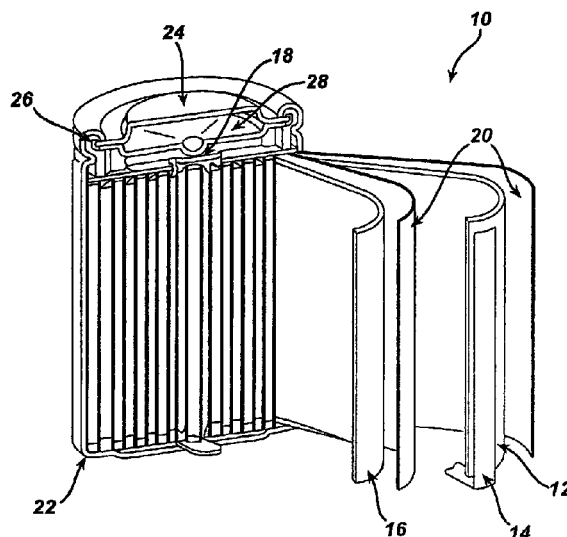
(73) Titular(es): THE GILLETTE COMPANY

(72) Inventor(es): Michael Pozin, Nikolai N. Issaev

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006012156 de 30/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/110355 de 19/10/2006





PI0608665-9

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "CÉLULAS ELETROQUÍMICAS NÃO-AQUOSAS".

Campo Técnico

5 A presente invenção refere-se a células eletroquímicas não-aquosas.

As baterias, ou células eletroquímicas, são fontes de energia elétrica de uso comum. Uma bateria contém um eletrodo negativo, tipicamente chamado ânodo, e um eletrodo positivo, tipicamente denominado cátodo. O ânodo contém um material ativo que pode ser oxidado, enquanto o

10 cátodo contém ou consome um material ativo que pode ser reduzido. O material ativo do ânodo é capaz de reduzir o material ativo do cátodo.

Quando uma bateria é usada como fonte de energia elétrica em um dispositivo, é feito contato elétrico com o ânodo e o cátodo, permitindo que elétrons fluam através do dito dispositivo, e que ocorram as respectivas

15 reações de oxidação e redução para a produção de energia elétrica. Um eletrólito em contato com o ânodo e o cátodo contém íons que fluem através do separador entre os eletrodos, para manter o equilíbrio de cargas em toda a bateria, durante a descarga.

Em um aspecto, a invenção apresenta uma célula eletroquímica,

20 incluindo um cátodo, um ânodo e um eletrólito dotado de um primeiro sal de lítio e LiBF_4 .

As modalidades podem incluir um ou mais dos recursos apresentados a seguir. O primeiro sal de lítio inclui trifluorometanossulfonato de lítio. O eletrólito inclui, ainda, um segundo sal de lítio. O segundo sal de lítio

25 é selecionado do grupo que consiste em LiPF_6 e trifluorometanossulfonilada de lítio. O eletrólito inclui de cerca de 300 ppm a cerca de 40.000 ppm de LiBF_4 . O primeiro sal de lítio inclui trifluorometanossulfonato de lítio, e o eletrólito inclui de cerca de 300 a cerca de 35.000 ppm de LiBF_4 . O primeiro sal de lítio inclui trifluorometanossulfonato de lítio, o eletrólito inclui, ainda, LiPF_6 ,

30 e o eletrólito inclui de cerca de 300 ppm a cerca de 10.000 ppm de LiBF_4 . O primeiro sal de lítio inclui trifluorometanossulfonato de lítio, o eletrólito inclui, ainda, trifluorometanossulfonilamida de lítio e o eletrólito inclui de cerca de

300 ppm a cerca de 40.000 ppm de LiBF_4 . O cátodo inclui óxido de manganês. O ânodo inclui lítio. A célula inclui, ainda, uma superfície de alumínio ou um par de alumínio. O eletrólito inclui, ainda, um material selecionado do grupo consistindo em carbonato de etileno, carbonato de propileno, dimetoxietano e carbonato de butileno. O eletrólito inclui, ainda, carbonato de propileno e dimetoxietano. O eletrólito inclui, ainda, carbonato de etileno. O eletrólito inclui, ainda, carbonato de etileno, carbonato de butileno e dimetoxietano. O eletrólito inclui dioxolano. A célula é uma célula primária.

Em outro aspecto, a invenção apresenta uma célula eletroquímica, incluindo um cátodo que contém óxido de manganês, um ânodo que contém lítio, uma superfície de alumínio ou um par de alumínio e um eletrólito que tem trifluorometanossulfonato de lítio e LiBF_4 .

As modalidades podem incluir um ou mais dos recursos apresentados a seguir. O eletrólito inclui de cerca de 300 ppm a cerca de 40.000 ppm de LiBF_4 . O eletrólito inclui, ainda, um terceiro sal de lítio selecionado do grupo que consiste em LiPF_6 e trifluorometanossulfonilamida de lítio. O eletrólito inclui de cerca de 300 ppm a cerca de 35.000 ppm de LiBF_4 . O eletrólito inclui, ainda, um material selecionado do grupo consistindo em carbonato de etileno, carbonato de propileno, dimetoxietano, carbonato de butileno e dioxolano. O eletrólito inclui, ainda, carbonato de propileno e dimetoxietano. O eletrólito inclui, ainda, carbonato de etileno. O eletrólito inclui, ainda, carbonato de etileno, carbonato de butileno e dimetoxietano. O eletrólito inclui dioxolano. A célula é uma célula primária.

Em outro aspecto, a invenção apresenta um método que inclui descarregar uma célula eletroquímica que tem um cátodo incluindo óxido de manganês, um ânodo incluindo lítio e um eletrólito incluindo trifluorometanossulfonato de lítio e LiBF_4 e descartar a célula sem recarregá-la. O eletrólito pode incluir, ainda, LiPF_6 .

Outros aspectos, características e vantagens encontram-se na descrição, nos desenhos e nas reivindicações.

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

A figura 2 é um gráfico mostrando a densidade de corrente versus função do potencial.

A figura 3 é um gráfico mostrando a densidade de corrente versus função da tensão.

5 A figura 4 é um gráfico mostrando a densidade de corrente versus função da tensão.

A figura 5 é um gráfico mostrando a densidade de corrente versus função do tempo.

10 A figura 6 é um gráfico mostrando o potencial de corrosão versus função da concentração de LiBF_4 .

Com referência à figura 1, uma célula eletroquímica 10 (como uma célula primária de lítio) inclui um ânodo 12 em contato elétrico com um condutor negativo 14, um cátodo 16 em contato elétrico com um condutor positivo 18, um separador 20 e uma solução eletrolítica. O ânodo 12, o cátodo 16, o separador 20 e a solução eletrolítica estão contidos no interior de uma carcaça 22. A solução eletrolítica inclui um sistema solvente e um sal que está ao menos parcialmente dissolvido no sistema solvente. A célula eletroquímica 10 inclui, ainda, uma tampa 24 e uma guarnição isolante anular 26, bem como uma válvula de segurança 28.

20 A solução eletrolítica, ou eletrólito, pode estar sob a forma de líquido, sólido ou gel (por exemplo, polímero). O eletrólito pode conter um solvente orgânico como carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), dimetoxietano (DME), carbonato de butileno (BC), dioxolano (DO), tetraidrofurano (THF), acetonitrila (CH_3CN), gama-butirolactona, carbonato de dietila (DEC), carbonato de dimetila (DMC), carbonato de etil metila (EMC),
25 sulfóxido de dimetila (DMSO), acetato de metila (MA), formiato de metila (MF), sulfolano, ou combinações desses itens. O eletrólito pode, alternativamente, conter um solvente inorgânico, como SO_2 ou SOCl_2 .

O eletrólito pode, também, conter LiBF_4 e um ou mais sais de lítio, como trifluorometanossulfonato de lítio (LiTFS), trifluorometanossulfonilamida de lítio (LiTFSI) e LiPF_6 . Por exemplo, o eletrólito pode incluir uma
30 mistura de LiTFS e LiBF_4 , uma mistura de LiTFS, LiTFSI e LiBF_4 , ou uma

mistura de LiTFS, LiPF₆ e LiBF₄. Sem se ater à teoria, acredita-se que o LiBF₄ possa reduzir (por exemplo, inibir ou suprimir) a ocorrência de corrosão, como quando a célula 10 incluir um componente de alumínio (por exemplo, um coletor de corrente do cátodo em alumínio) ou um par de alumínio, através da passivação do componente ou par de alumínio por fluoração. Um par geralmente inclui ao menos duas superfícies de metal ou de liga de metais, que estão em contato elétrico uma com a outra. Por exemplo, o cátodo 16 pode incluir um coletor de corrente em alumínio que está em contato elétrico com o condutor positivo 18, o qual pode ser feito de aço. As duas superfícies metálicas que estão em contato elétrico uma com a outra podem ter a mesma composição (por exemplo, ambas as superfícies podem ser feitas do mesmo metal ou liga de metais (por exemplo, ambas as superfícies são feitas de alumínio)), ou podem ter composições diferentes (por exemplo, as duas superfícies podem ser feitas de metais ou ligas de metais diferentes (por exemplo, uma superfície é feita de alumínio e a outra superfície é feita de uma liga de alumínio)). Uma superfície pode ter uma interface entre duas porções com a mesma composição. A interface pode ter uma composição diferente daquela das porções, por exemplo devido à molhagem e difusão.

Em modalidades nas quais o eletrólito inclui uma mistura de sal contendo LiTFS e LiPF₆, a concentração total de sais na mistura de solvente(s) pode situar-se na faixa de cerca de 0,2 M a cerca de 1,2 M. A concentração total de LiTFS e LiPF₆ na mistura de solvente(s) pode ser igual a, ou maior que, cerca de 0,20 M, 0,25 M, 0,30 M, 0,35 M, 0,40 M, 0,45 M, 0,50 M, 0,55 M, 0,60 M, 0,65 M, 0,70 M, 0,75 M, 0,80 M, 0,85 M, 0,90 M, 0,95 M, 1,00 M, 1,05 M, 1,10 M, ou 1,15 M; e/ou igual a ou menor que cerca de 1,2 M, 1,15 M, 1,10 M, 1,05 M, 1,00 M, 0,95 M, 0,90 M, 0,85 M, 0,80 M, 0,75 M, 0,70 M, 0,65 M, 0,60 M, 0,55 M, 0,50 M, 0,45 M, 0,40 M ou 0,35 M, 0,30 M ou 0,25 M. Da concentração total de sais de LiTFS e LiPF₆, a concentração de LiTFS na mistura de solventes pode ser (em fração molar) de cerca de 5 % a cerca de 95 %. Por exemplo, a concentração de LiTFS na mistura de solventes pode ser (em fração molar) igual a ou maior que 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 %, 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 %.

80 %, 85 % ou 90 %, e/ou igual a ou menor que 95 %, 90 %, 85 %, 80 %, 75 %, 70 %, 65 %, 60 %, 55 %, 50 %, 45 %, 40 %, 35 %, 30 %, 25 %, 20 %, 15 % ou 10 %. A concentração de LiPF_6 na mistura de solventes pode ser igual a 100 % menos a concentração de LiTFS na mistura de solventes. Por exemplo, se a concentração total de sal na mistura de solventes for 0,5 M, e a concentração de LiTFS (em fração molar) na mistura de solventes for de 90 % (isto é, 0,45 M), então a concentração de LiPF_6 na mistura de eletrólitos será de 10 % (isto é, 0,05 M).

Em modalidades nas quais o eletrólito inclui LiTFS, a concentração do LiTFS pode situar-se na faixa de cerca de 0,2 M a cerca de 1,2 M. A concentração total de LiTFS na mistura de solvente(s) pode ser igual a, ou maior que, cerca de 0,20 M, 0,25 M, 0,30 M, 0,35 M, 0,40 M, 0,45 M, 0,50 M, 0,55 M, 0,60 M, 0,65 M, 0,70 M, 0,75 M, 0,80 M, 0,85 M, 0,90 M, 0,95 M, 1,00 M, 1,05 M, 1,10 M, ou 1,15 M; e/ou igual a ou menor que cerca de 1,2 M, 1,15 M, 1,10 M, 1,05 M, 1,00 M, 0,95 M, 0,90 M, 0,85 M, 0,80 M, 0,75 M, 0,70 M, 0,65 M, 0,60 M, 0,55 M, 0,50 M, 0,45 M, 0,40 M, 0,35 M, 0,30 M ou 0,25 M.

Em modalidades nas quais o eletrólito inclui uma mistura de sal contendo LiTFS e LiTFSI, a concentração total de sais na mistura de solvente(s) pode situar-se na faixa de cerca de 0,2 M a cerca de 1,2 M. A concentração total de LiTFS e LiTFSI na mistura de solvente(s) pode ser igual a, ou maior que, cerca de 0,20 M, 0,25 M, 0,30 M, 0,35 M, 0,40 M, 0,45 M, 0,50 M, 0,55 M, 0,60 M, 0,65 M, 0,70 M, 0,75 M, 0,80 M, 0,85 M, 0,90 M, 0,95 M, 1,00 M, 1,05 M, 1,10 M, ou 1,15 M; e/ou igual a ou menor que cerca de 1,2 M, 1,15 M, 1,10 M, 1,05 M, 1,00 M, 0,95 M, 0,90 M, 0,85 M, 0,80 M, 0,75 M, 0,70 M, 0,65 M, 0,60 M, 0,55 M, 0,50 M, 0,45 M, 0,40 M, 0,35 M, 0,30 M ou 0,25 M. Da concentração total de sais de LiTFS e LiTFSI, a concentração de LiTFS na mistura de solventes pode ser (em fração molar) de cerca de 5 % a cerca de 95 %. Por exemplo, a concentração de LiTFS na mistura de solventes pode ser (em fração molar) igual a ou maior que cerca de cinco por cento, dez por cento, 15 por cento, 20 por cento, 25 por cento, 30 por cento, 35 por cento, 40 por cento, 45 por cento, 50 por cento, 55 por cento,

60 por cento, 65 por cento, 70 por cento, 75 por cento, 80 por cento, 85 por cento ou 90 por cento; e/ou igual a ou menos que cerca de 95 por cento, 90 por cento, 85 por cento, 80 por cento, 75 por cento, 70 por cento, 65 por cento, 60 por cento, 55 por cento, 50 por cento, 45 por cento, 40 por cento, 35 por cento, 30 por cento, 25 por cento, 20 por cento, 15 por cento ou dez por cento. A concentração de LiTFSI na mistura de solventes pode ser igual a 100 % menos a concentração de LiTFS na mistura de solventes. Por exemplo, se a concentração total de sal na mistura de solventes for 0,5 M e a concentração de LiTFS (em fração molar) na mistura de solventes for de 90 % (isto é, 0,45 M), então a concentração de LiTFSI na mistura de eletrólitos será de 10 % (isto é, 0,05 M).

Conforme indicado anteriormente, além do sal (ou sais) de lítio acima, o eletrólito inclui, ainda, LiBF_4 . Em algumas modalidades, o eletrólito inclui de cerca de 300 ppm a cerca de 40.000 ppm (em relação ao eletrólito) de LiBF_4 , além de outros sais de lítio. O eletrólito pode incluir uma quantidade igual a ou maior que cerca de 300 ppm, 500 ppm, 1.000 ppm, 1.500 ppm, 2.000 ppm, 2.500 ppm, 3.000 ppm, 3.500 ppm, 5.000 ppm, 10.000 ppm, 15.000 ppm, 20.000 ppm, 25.000 ppm, 30.000 ppm ou 35.000 ppm de LiBF_4 ; e/ou menor que ou igual a cerca de 40.000 ppm, 35.000 ppm, 30.000 ppm, 25.000 ppm, 20.000 ppm, 15.000 ppm, 10.000 ppm, 5.000 ppm, 4.000 ppm, cerca de 3.500 ppm, cerca de 3.000 ppm, cerca de 2.500 ppm, 2.000 ppm, cerca de 1.500 ppm, cerca de 1.000 ppm ou cerca de 500 ppm de LiBF_4 .

De forma mais específica, em modalidades nas quais o eletrólito inclui LiTFS e LiBF_4 , a concentração de LiBF_4 pode situar-se na faixa de cerca de 300 ppm a cerca de 35.000 ppm. O eletrólito pode incluir uma quantidade igual a ou maior que cerca de 300 ppm, 500 ppm, 1.000 ppm, 1.500 ppm, 2.000 ppm, 2.500 ppm, 3.000 ppm, 3.500 ppm, 5.000 ppm, 10.000 ppm, 15.000 ppm, 20.000 ppm, 25.000 ppm, 30.000 ppm de LiBF_4 ; e/ou menor que ou igual a cerca de 35.000 ppm, 30.000 ppm, 25.000 ppm, 20.000 ppm, 15.000 ppm, 10.000 ppm, 5.000 ppm, 4.000 ppm, cerca de 3.500 ppm, cerca de 3.000 ppm, cerca de 2.500 ppm, 2.000 ppm, cerca de 1.500 ppm, cerca de 1.000 ppm, ou cerca de 500 ppm de LiBF_4 .

Em modalidades nas quais o eletrólito inclui LiTFS, LiTFSI e LiBF₄, a concentração de LiBF₄ pode situar-se na faixa de cerca de 300 ppm a cerca de 40.000 ppm. O eletrólito pode incluir uma quantidade igual a ou maior que cerca de 300 ppm, 500 ppm, 1.000 ppm, 1.500 ppm, 2.000 ppm, 2.500 ppm, 3.000 ppm, 3.500 ppm, 5.000 ppm, 10.000 ppm, 15.000 ppm, 20.000 ppm, 25.000 ppm, 30.000 ppm ou 35.000 ppm de LiBF₄; e/ou menor que ou igual a cerca de 40.000 ppm, 35.000 ppm, 30.000 ppm, 25.000 ppm, 20.000 ppm, 15.000 ppm, 10.000 ppm, 5.000 ppm, 4.000 ppm, cerca de 3.500 ppm, cerca de 3.000 ppm, cerca de 2.500 ppm, 2.000 ppm, cerca de 1.500 ppm, cerca de 1.000 ppm ou cerca de 500 ppm de LiBF₄.

Em modalidades nas quais o eletrólito inclui LiTFS, LiPF₆ e LiBF₄, a concentração de LiBF₄ pode situar-se na faixa de cerca de 300 ppm a cerca de 10.000 ppm. O eletrólito pode incluir uma quantidade igual a ou maior que cerca de 300 ppm, 500 ppm, 1.000 ppm, 1.500 ppm, 2.000 ppm, 2.500 ppm, 3.000 ppm, 3.500 ppm, 5.000 ppm ou 10.000 ppm de LiBF₄; e/ou menor que ou igual a cerca de 10.000 ppm, 5.000 ppm, 4.000 ppm, cerca de 3.500 ppm, cerca de 3.000 ppm, cerca de 2.500 ppm, 2.000 ppm, cerca de 1.500 ppm, cerca de 1.000 ppm, ou cerca de 500 ppm de LiBF₄.

Em adição aos sais, o eletrólito inclui uma mistura de um ou mais solventes. Exemplos de misturas de solvente incluem DME e PC; EC, PC e DME; EC, BC e DME; e dioxolano. Em uma mistura de solventes tendo DME e PC, a concentração de DME na mistura de solventes pode situar-se na faixa de cerca de 30 % a cerca de 90 %, em peso. A concentração de DME na mistura de solventes pode ser igual a ou maior que cerca de 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 %, 70 %, 75 %, 80 % ou 85 %, em peso, e/ou igual a ou menor que cerca de 90 %, 85 %, 80 %, 75 %, 70 %, 65 %, 60 %, 55 %, 50 %, 45 %, 40 % ou 35 %, em peso. A concentração de PC na mistura de solventes pode ser igual a 100 % menos a concentração de DME. Por exemplo, se a concentração de DME na mistura de solventes for de 75 %, em peso, então a concentração de PC na mistura de solventes será de 25 %, em peso. Se a concentração de DME na mistura de solventes for de 50 % a 75 %, em peso, então a concentração de PC na mistura de

solventes será de 25 % a 50 %, em peso.

Em uma mistura de solventes incluindo EC, DME e PC, a concentração de EC na mistura de solventes pode ser de cerca de 5 % a cerca de 30 %, em peso. A concentração de EC na mistura de solventes pode ser igual a ou maior que 5 %, 10 %, 15 %, 20 % ou 25 %, em peso, e/ou igual a ou menor que 30 %, 25 %, 20 %, 15 % ou 10 %, em peso. A concentração de DME na mistura de solventes pode situar-se na faixa de cerca de 30 % a cerca de 90 %, em peso. A concentração de DME na mistura de solventes pode ser igual a ou maior que 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 %, 70 %, 75 %, 80 % ou 85 %, em peso, e/ou igual a ou menor que cerca de 90 %, 85 %, 80 %, 75 %, 70 %, 65 %, 60 %, 55 %, 50 %, 45 %, 40 % ou 35 %, em peso. A concentração de PC na mistura de solventes pode ser igual a 100 % menos a concentração de EC e DME. Por exemplo, se a concentração de EC na mistura de solventes for de 15 %, em peso, e a concentração de DME na mistura de solventes for de 60 %, em peso, então a concentração de PC na mistura de solventes será de 25 %, em peso. Exemplos de uma mistura de solvente EC:DME:PC são 14:62:24 % e 10:75:15 %, em peso.

Uma mistura de solventes incluindo EC:BC:DME pode ter, geralmente, as mesmas concentrações acima descritas para EC:PC:DME, respectivamente.

O cátodo 16 inclui um material de cátodo ativo, o qual é geralmente aplicado como revestimento sobre o coletor de corrente do cátodo. O coletor de corrente pode incluir aço, como um aço inoxidável (por exemplo, um aço inoxidável série 200, 300 ou 400, ou aço rolado a frio), alumínio (por exemplo, sob a forma de um papel alumínio), uma liga incluindo alumínio, e titânio ou níquel. Em algumas modalidades, o coletor de corrente pode ser uma grade metálica. O coletor de corrente geralmente tem ao menos uma dimensão (por exemplo, o comprimento, a largura e/ou o diâmetro) que é maior que cerca de 0,2 milímetro (por exemplo, maior que cerca de 0,5 milímetro, maior que cerca de um milímetro, maior que cerca de 1,5 milímetros, maior que cerca de 2 milímetros). O material ativo pode ser, por exemplo,

um óxido metálico, um haleto ou um calcogeneto sendo que, alternativamente, o material ativo pode ser enxofre, um polímero organossulfurado, ou um polímero condutor. Exemplos específicos incluem óxidos de manganês (como MnO_2), óxidos de cobalto, óxidos de lítio com metal misturado (por exemplo, Co, Ni, Cr), espinélios de manganês, V_2O_5 , CoF_3 , materiais à base de molibdênio como MoS_2 e MoO_3 , FeS_2 , SOCl_2 , S e $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_n$ e $(\text{S}_3\text{N}_2)_n$, onde n é ao menos dois. O material ativo pode, também, ser um monofluoreto de carbono. Um exemplo é o composto de fórmula CF_x , em que x é de 0,5 a um, ou maior. O material ativo pode ser misturado a um material condutor, como carbono, e a um aglutinante como politetrafluoroetileno (PTFE) ou Krypton (disponível junto à Shell). Um exemplo de cátodo é um que inclui uma lâmina de alumínio revestida com MnO_2 . O cátodo pode ser preparado conforme descrito na Patente U.S. N° 4.279.972. Os materiais de cátodo específicos são uma função, por exemplo, do tipo de célula (como primária ou secundária).

Em algumas modalidades, o cátodo 16 contém uma pequena quantidade de água. Sem se ater à teoria, acredita-se que, na presença de água, o LiPF_6 e o LiBF_4 podem se hidrolisar para formar ácido fluorídrico, que tende a corroer rapidamente os componentes da célula 10. Mediante a redução da quantidade de água no cátodo 16, a formação de ácido fluorídrico é reduzida, otimizando-se assim o desempenho da célula 10. Em algumas modalidades, o cátodo 16 inclui de cerca de 50 ppm a cerca de 2.000 ppm de água. Por exemplo, o cátodo 16 pode incluir uma quantidade menor que ou igual a cerca de 2.000 ppm, cerca de 1.500 ppm, cerca de 1.000 ppm, cerca de 500 ppm, ou cerca de 100 ppm de água; e/ou maior que ou igual a cerca de 50 ppm, cerca de 100 ppm, cerca de 500 ppm, cerca de 1.000 ppm, ou cerca de 1.500 ppm de água. Em comparação, determinados materiais de cátodo, como dióxido de manganês, podem conter até 2 %, em peso, de água. A quantidade de água no cátodo 16 pode ser controlada, por exemplo, apenas expondo o cátodo a ambientes secos, como uma caixa seca, e/ou mediante o aquecimento do material de cátodo (por exemplo, a cerca de 200°C , sob vácuo). O material de cátodo à base de óxido de manganês está

disponível, por exemplo, junto a Kerr McGee, a Delta ou a ChemMetals. Em algumas modalidades, o teor de água na célula 10 pode ser ligeiramente mais alto que o teor de água do cátodo 16, como quando o eletrólito contém uma pequena quantidade de água (por exemplo, um máximo de cerca de 50 ppm).

Para uso na presente invenção, o teor de água do cátodo 16 é determinado experimentalmente mediante o uso de titulometria-padrão de Karl Fisher. Por exemplo, a detecção de umidade pode ser feita com o uso de um analisador de umidade Mitsubishi (como CA-05 ou CA-06) com uma unidade de pirolização (VA-05 ou VA-21) ajustada para 110°C a 115°C.

O ânodo 12 pode incluir um material de ânodo ativo, geralmente sob a forma de um metal alcali (por exemplo, lítio, sódio, potássio) ou um metal alcali-terroso (por exemplo, cálcio, magnésio). O ânodo pode incluir uma liga de um metal alcali (por exemplo, lítio) com um metal alcalino-terroso, ou uma liga de um metal alcalino com alumínio. O ânodo pode ser usado com ou sem um substrato. O ânodo pode, também, incluir um material de ânodo ativo e um aglutinante. Nesse caso um material de ânodo ativo pode incluir materiais à base de estanho, materiais à base de carbono, como carvão, grafite, um carbono acetilênico de mesofase, coque, um óxido metálico e/ou um óxido metálico litiado. O aglutinante pode ser, por exemplo, PTFE. O material de ânodo ativo e o aglutinante podem ser misturados para formar uma pasta, a qual pode ser aplicada ao substrato do ânodo 12. Os materiais de ânodo específicos são uma função, por exemplo, do tipo de célula (como primária ou secundária).

O separador 20 pode ser formado a partir de qualquer dos materiais separadores-padrão utilizados em células eletroquímicas. Por exemplo, o separador 20 pode ser formado de polipropileno (por exemplo, polipropileno não-tecido ou polipropileno microporoso), polietileno, uma polissulfona, ou combinações desses itens.

A carcaça 22 pode ser feita de metal (por exemplo, alumínio, liga de alumínio, níquel, aço niquelado) ou plástico (por exemplo, cloreto de polivinila, polipropileno, polissulfona, ABS ou uma poliamida).

O condutor positivo 18 e/ou a tampa 24 podem ser feitos de, por exemplo, alumínio, níquel, titânio ou aço.

A célula eletroquímica 10 pode ser uma célula primária ou uma célula secundária. As células eletroquímicas primárias destinam-se a serem
5 descarregadas, por exemplo, até a exaustão apenas uma vez e, então, descartadas. As células primárias não se destinam a ser recarregadas. As células primárias são descritas, por exemplo, em "Handbook of Batteries", de David Linden (McGraw-Hill, 2a. Edição, 1995). As células eletroquímicas secundárias podem ser recarregadas várias vezes, por exemplo mais de cin-
10 quenta vezes, mais de cem vezes, ou mais. Em alguns casos, células secundárias podem incluir separadores relativamente robustos, como aquelas tendo várias camadas e/ou que são relativamente espessas. As células secundárias também podem ser projetadas de modo a acomodar alterações, como expansão, que podem ocorrer nas células. As células secundárias são
15 descritas, por exemplo, em Falk & Salkind, "Alkaline Storage Batteries", John Wiley & Sons, Inc. 1969, na Patente U.S. N° 345.124, e na Patente Francesa N° 164.681, todos aqui incorporados a título de referência.

Para a montagem da célula, o separador 20 pode ser recortado em pedaços de tamanhos similares aos do ânodo 12 e do cátodo 16, e colo-
20 cado entre os eletrodos conforme mostrado na figura 1. O ânodo 12, o cátodo 16 e o separador 20 são, então, colocados no interior da carcaça 22 que é, então, preenchida com a solução eletrolítica e lacrada. Uma extremidade da carcaça 22 é fechada por uma tampa 24 e uma guarnição isolante anular 26 que pode proporcionar uma vedação impermeável a gases e fluidos. O
25 condutor positivo 18 conecta o cátodo 16 à tampa 24. A válvula de segurança 28 está disposta no lado interno da tampa 24, sendo configurada para diminuir a pressão no interior da célula eletroquímica 10 quando a dita pressão exceder um valor predeterminado. Métodos adicionais para a montagem da célula são descritos nas Patentes U.S. N° 4.279.972, 4.401.735 e
30 4.526.846.

Outras configurações da célula eletroquímica 10 também podem ser usadas, incluindo, por exemplo, a configuração de célula em formato de

moeda ou células prismáticas. As células eletroquímicas podem ter diferentes tensões como, por exemplo, 1,5 V, 3,0 V ou 4,0 V.

A invenção é descrita com mais detalhes nos exemplos apresentados a seguir, os quais não limitam o escopo da invenção descrita nas reivindicações. Nos exemplos, as células foram montadas mediante o uso dos
5 procedimentos descritos em U.S.S.N. 10/719.056, U.S.S.N. 10/719.025 e U.S.S.N. 10/719.014, todos depositados em 24 de novembro de 2003, e todos aqui incorporados por referência.

Experimento com célula de vidro

10 Uma célula eletroquímica de vidro foi construída com um eletrodo de trabalho em Al, um eletrodo de referência em Li e dois eletrodos auxiliares em Li. O eletrodo de trabalho foi fabricado a partir de uma haste de 99,999 % de alumínio inserida em uma luva de Teflon para criar uma área de eletrodo plana de $0,33 \text{ cm}^2$. A camada nativa de óxido foi removida pri-
15 meiramente através do polimento da superfície plana de trabalho com papel de óxido de alumínio de $3 \text{ }\mu\text{m}$ sob uma atmosfera de argônio, seguido por um completo enxágüe do eletrodo de alumínio com um eletrólito. Todos os experimentos foram realizados em uma caixa de luvas com umidade controlada (menor que 5 ppm) sob uma atmosfera de argônio

20 Voltametria cíclica

As medições da corrente de corrosão foram feitas de acordo com um procedimento modificado descrito geralmente em X. Wang et al., *Electrochemica Acta*, vol. 45, páginas 2677 a 2684 (2000). O potencial de corrosão do alumínio foi determinado por voltametria cíclica contínua. Em
25 cada ciclo, o potencial foi inicialmente ajustado para um potencial de circuito aberto, depois, anodicamente ajustado em +4,5 V e revertido para um potencial de circuito aberto. Foi selecionada uma taxa de variação de 50 mV/s , que é a taxa na qual se obteve uma boa reprodutibilidade do potencial de corrosão do alumínio. O potencial de corrosão do alumínio foi definido como
30 o potencial no qual a densidade de corrente anódica atingiu 10^{-4} A/cm^2 no primeiro ciclo.

Cronoamperometria

As medições de corrente de corrosão foram feitas de acordo com o procedimento descrito em EP 0 852 072. O eletrodo de alumínio foi polarizado em vários potenciais versus um eletrodo de referência de Li, sendo registrada a corrente versus tempo. As medições de corrente versus tempo foram feitas durante um período de 30 minutos. A área sob a curva de corrente versus tempo foi usada como a medida da corrosão do alumínio. O experimento poderia, também, ser interrompido se a densidade de corrente atingisse 3 mA/cm^2 antes que transcorresse o período de tempo de 30 minutos e sem que ocorresse qualquer supressão da corrosão. A supressão da corrosão ocorreu quando a densidade de corrente resultante foi observada em uma faixa de 10^{-6} A/cm^2 .

Exemplo 1:

Corrosão do alumínio em LiTFS contendo eletrólito com adição de LiBF_4 .

Com referência à figura 2, os voltamogramas cíclicos tomados no eletrólito contendo LiTFS e DME:EC:PC indicaram alterações significativas no potencial de corrosão do eletrodo de alumínio. A adição de LiBF_4 ao eletrólito alterou o potencial do alumínio na direção positiva, o que acredita-se indicar supressão da corrosão.

As curvas da figura 2 mostram os voltamogramas cíclicos do eletrodo de alumínio no eletrólito contendo diferentes concentrações de LiBF_4 (de 0 a 3 por cento em p/p). A adição de 0,1 % de LiBF_4 ao eletrólito alterou o potencial do alumínio em 127 mV na direção positiva (curva "b"); a adição de 0,5 % de LiBF_4 ao eletrólito alterou o potencial em 228 mV (curva "c"); a adição de 1 % de LiBF_4 ao eletrólito alterou o potencial em 284 mV (curva "d"); a adição de 2 % de LiBF_4 ao eletrólito alterou o potencial em 380 mV (curva "e"); e a adição de 3 % de LiBF_4 ao eletrólito alterou o potencial em 1580 mV (curva "f"). Acredita-se que estes resultados demonstrem que a adição de quantidades crescentes de LiBF_4 ao eletrólito contendo sal de LiTFS e mistura de DME:EC:PC produza graus crescentes de proteção contra a corrosão do eletrodo de alumínio. A janela eletroquímica da estabilidade do alumínio pode ser aumentada em pelo menos +4,42 V (versus um eletrodo de referência de Li) mediante o aumento da concentração de LiBF_4

para 3 por cento, em p/p. Em uma concentração de LiBF_4 de 3 %, acredita-se que a corrosão do alumínio seja suprimida de forma efetiva a 4,42 V.

Exemplo 2:

Corrosão do alumínio em LiTFS+ LiTFSI contendo eletrólito com a adição de

5 LiBF_4 .

Com referência à figura 3, a curva "a" apresenta o potencial de corrosão de um eletrodo de alumínio submetido a um eletrólito contendo uma mistura de sais de LiTFS e LiTFSI, de DME:EC:PC, e sem LiBF_4 . A adição de 0,47 % de LiBF_4 ao eletrólito alterou o potencial do alumínio em 283 mV na direção positiva (curva "b"); a adição de 0,9 % de LiBF_4 ao eletrólito alterou o potencial em 336 mV (curva "c"); a adição de 1,97 % de LiBF_4 ao eletrólito alterou o potencial em 408 mV (curva "d"); a adição de 2,55 % de LiBF_4 ao eletrólito alterou o potencial em 480 mV (curva "e"); e a adição de 3,04 % de LiBF_4 ao eletrólito alterou o potencial em 558 mV (curva "f"). Acredita-se que estes resultados demonstrem que a adição de quantidades crescentes de LiBF_4 ao eletrólito contendo sal de LiTFS e uma mistura de DME:EC:PC produza graus crescentes de proteção contra a corrosão do eletrodo de alumínio.

Exemplo 3:

20 Corrosão do alumínio em LiTFS+ LiPF_6 contendo eletrólito com a adição de LiBF_4 .

Com referência à figura 4, a curva "a" apresenta o potencial de corrosão do alumínio submetido a um eletrólito contendo uma mistura de sais de LiTFS e LiPF_6 , DME:EC:PC, e sem LiBF_4 . A adição de 0,24 % de LiBF_4 a este eletrólito alterou o potencial de corrosão do alumínio em 161 mV na direção positiva (curva "b"); a adição de 0,47 % de LiBF_4 ao eletrólito alterou o potencial em 423 mV (curva "c"); e a adição de 0,9 % de LiBF_4 ao eletrólito alterou o potencial em 1389 mV (curva "d"). Acredita-se que estes resultados demonstrem que a adição de quantidades crescentes de LiBF_4 ao eletrólito contendo a mistura de sais de LiTFS, LiPF_6 e DME:EC:PC produza graus crescentes de proteção contra a corrosão do eletrodo de alumínio. A janela eletroquímica da estabilidade de alumínio po-

de ser aumentada em pelo menos +4,27 V (versus a um eletrodo de referência de Li) mediante o aumento da concentração de LiBF_4 para 0,9 por cento em p/p. Em uma concentração de LiBF_4 de 0,9 %, acredita-se que a corrosão do alumínio seja efetivamente suprimida a 4,27 V.

- 5 Com referência à figura 5, uma curva mostra um cronoamperograma do eletrodo de alumínio exposto ao eletrólito contendo LiTFS, LiPF_6 , DME:EC:PC com LiBF_4 a 0,24 %₄ adicionado. Conforme mostrado na figura 5, em uma concentração de LiBF_4 de 0,24 %, acredita-se que a corrosão do alumínio em +3,6 V (em comparação com um eletrodo de referência de Li) seja efetivamente suprimida, e que a corrente de corrosão seja menor que 10^{-6} A/cm^2 após 30 minutos de medição.

Exemplo 4:

Potencial de corrosão do alumínio em diferentes eletrólitos com a adição de LiBF_4 .

- 15 Com referência à figura 6, as curvas A, B e C mostram o potencial de corrosão do eletrodo de alumínio submetido a eletrólitos de diferentes composições contendo concentrações diferentes de LiBF_4 . A curva A mostra o potencial de corrosão do alumínio submetido ao eletrólito contendo LiTFS e DME:EC:PC e diferentes concentrações de LiBF_4 . A adição de 0,318 M de LiBF_4 a este eletrólito alterou o potencial de corrosão do alumínio em 1580 mV na direção positiva, e acredita-se que suprima de forma efetiva a corrosão do alumínio. A curva B mostra o potencial de corrosão do alumínio submetido a eletrólito contendo LiTFS + LiTFSI e DME:EC:PC e diferentes concentrações de LiBF_4 . A adição de 0,35 M de LiBF_4 a este eletrólito alterou o potencial de corrosão do alumínio em 558 mV na direção positiva. A curva C mostra o potencial de corrosão do alumínio submetido a eletrólito contendo LiTFS + LiPF_6 e DME:EC:PC e diferentes concentrações de LiBF_4 . A adição de 0,096 M de LiBF_4 a este eletrólito alterou o potencial de corrosão do alumínio em 1389 mV na direção positiva. Necessita-se de uma concentração menor de LiBF_4 para suprimir efetivamente a corrosão do alumínio contendo LiTFS+ LiPF_6 em relação aos eletrólitos contendo LiTFS e LiTFS+LiTFSI: 0,096 M versus 0,35 M. Acredita-se que esta diferença seja indicativa de um

efeito sinérgico da combinação de sais de LiBF_4 e LiPF_6 para a supressão da corrosão do alumínio.

Exemplo 6:

Desempenho de armazenamento

5 A Tabela 1 mostra o desempenho das células de teste após o armazenamento por 20 dias a 60°C . A Tabela 1 mostra os dados sobre desempenho de células de teste em um teste de "câmara digital" à temperatura ambiente.

10 O teste de câmara digital é usado para simular as condições de funcionamento na câmara digital. O teste inclui a etapa de submeter as células de teste a um certo número de pulsos de drenagem de energia constante, medindo-se a tensão. O teste foi realizado com um sistema de teste Arbin, disponível junto à Arbin Co.

15 Dez células prismáticas carregadas com eletrólito (grau de bateria) fornecidas por Ferro Co. tendo 0,54 M de LiTFS , 0,36 M de LiPF_6 e 0,9 por cento em p/p, de LiBF_4 foram incluídas em um grupo experimental. Foram usados cátodos com coletores de corrente de alumínio para o grupo experimental. O teor de umidade dos cátodos desse grupo experimental estava na faixa de 400 a 600 ppm.

20 Dez células prismáticas carregadas com um eletrólito de "controle" (grau de bateria) fornecidas por Ferro Co. tendo 0,54 M de LiTFS , 0,36 M de LiTFSI e 0,25 por cento em p/p, de LiClO_4 foram incluídas em um grupo de controle. Foram usados cátodos com coletores de corrente de alumínio para o grupo de controle. O teor de umidade dos cátodos desse grupo de
25 controle estava na faixa de 400 a 600 ppm.

Após a montagem, as células prismáticas foram submetidas a um teste de armazenamento por 20 dias em um forno de emissão a 60°C .

30 Conforme mostrado na Tabela 1, as células preenchidas com 0,54 M de LiTFS , 0,36 M de LiPF_6 e 0,9 por cento em p/p de eletrólito experimental de LiBF_4 têm, após o armazenamento, um desempenho relativo às células carregadas de eletrólito de controle (0,54 M de LiTFS , 0,36 M de LiTFSI e 0,25 por cento em p/p de LiClO_4). O "Desempenho versus Controle"

foi calculado como a razão porcentual entre os pulsos distribuídos do grupo experimental e do grupo de controle após o armazenamento.

Tabela 1

Teste	Grupo de controle	Grupo experimental	Desempenho versus Controle (%)
TA, 2,0 V	230	232	100,9
TA, 1,7 V	255	250	98,0
TA, 1,5 V	267	259	97,0

- 5 Todas as publicações, patentes e pedidos de patente mencionados neste pedido estão aqui incorporados, a título de referência, com a mesma abrangência como se cada publicação, patente ou pedido de patente individual estivesse específica e individualmente indicado como estando incorporado por referência.

REIVINDICAÇÕES

1. Célula eletroquímica, compreendendo um cátodo, um ânodo e um eletrólito que compreende um primeiro sal de lítio e LiBF_4 .

2. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que o primeiro sal de lítio compreende trifluorometanossulfonato de lítio.

3. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que o eletrólito compreende, ainda, um segundo sal de lítio.

4. Célula, de acordo com a reivindicação 3, em que o segundo sal de lítio é selecionado do grupo que consiste em LiPF_6 e trifluorometanosulfonilamida de lítio.

5. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que o eletrólito compreende de cerca de 300 ppm a cerca de 40.000 ppm de LiBF_4 .

6. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que o primeiro sal de lítio compreende trifluorometanossulfonato de lítio, e o eletrólito compreende de cerca de 300 a cerca de 35.000 ppm de LiBF_4 .

7. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que o primeiro sal de lítio compreende trifluorometanossulfonato de lítio, o eletrólito compreende, ainda, LiPF_6 , e o eletrólito compreende de cerca de 300 ppm a cerca de 10.000 ppm de LiBF_4 .

8. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que o primeiro sal de lítio compreende trifluorometanossulfonato de lítio, o eletrólito compreende, ainda, trifluorometanossulfonilamida de lítio, e o eletrólito compreende de cerca de 300 ppm a cerca de 40.000 ppm de LiBF_4 .

9. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que o cátodo compreende óxido de manganês.

10. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que o ânodo compreende lítio.

11. Célula, de acordo com a reivindicação 1, compreendendo, ainda, uma superfície de alumínio ou um par de alumínio.

12. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que o eletrólito compreende, ainda, um material selecionado do grupo consistindo em carbonato de etileno, carbonato de propileno, dimetoxietano e carbonato de bu-

tileno.

13. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que o eletrólito compreende, ainda, carbonato de propileno e dimetoxietano.

14. Célula, de acordo com a reivindicação 13, em que o eletrólito
5 compreende, ainda, carbonato de etileno.

15. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que o eletrólito compreende, ainda, carbonato de etileno, carbonato de butileno e dimetoxietano.

16. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que o eletrólito
10 compreende dioxolano.

17. Célula, de acordo com a reivindicação 1, em que a célula é uma célula primária.

18. Célula eletroquímica, compreendendo:
um cátodo que compreende óxido de manganês;
15 um ânodo que compreende lítio;
uma superfície de alumínio ou um par de alumínio; e
um eletrólito que compreende trifluorometanossulfonato de lítio e LiBF_4 .

19. Célula, de acordo com a reivindicação 18, em que o eletrólito
20 compreende de cerca de 300 ppm a cerca de 35.000 ppm de LiBF_4 .

20. Célula, de acordo com a reivindicação 18, em que o eletrólito compreende, ainda, um terceiro sal de lítio selecionado do grupo que consiste em LiPF_6 e trifluorometanossulfonilamida de lítio.

21. Célula, de acordo com a reivindicação 20, em que o eletrólito
25 compreende de cerca de 300 ppm a cerca de 35.000 ppm de LiBF_4 .

22. Célula, de acordo com a reivindicação 18, em que o eletrólito compreende, ainda, um material selecionado do grupo consistindo em carbonato de etileno, carbonato de propileno, dimetoxietano, carbonato de butileno e dioxolano.

23. Célula, de acordo com a reivindicação 18, em que o eletrólito
30 compreende, ainda, carbonato de propileno e dimetoxietano.

24. Célula, de acordo com a reivindicação 23, em que o eletrólito

compreende, ainda, carbonato de etileno.

25. Célula, de acordo com a reivindicação 21, em que o eletrólito compreende, ainda, carbonato de etileno, carbonato de butileno e dimetoxietano.

5 26. Célula, de acordo com a reivindicação 21, em que o eletrólito compreende dioxolano.

27. Célula, de acordo com a reivindicação 21, em que a célula é uma célula primária.

10 28. Método, compreendendo:
descarregar uma célula eletroquímica que compreende
um cátodo que compreende óxido de manganês;
um ânodo compreendendo lítio; e
um eletrólito que compreende trifluorometanossulfonato de lítio e

LiBF₄;

15 e

descartar a dita célula sem recarregá-la.

29. Método, de acordo com a reivindicação 28, em que o eletrólito compreende, ainda, LiPF₆.

FIG. 1

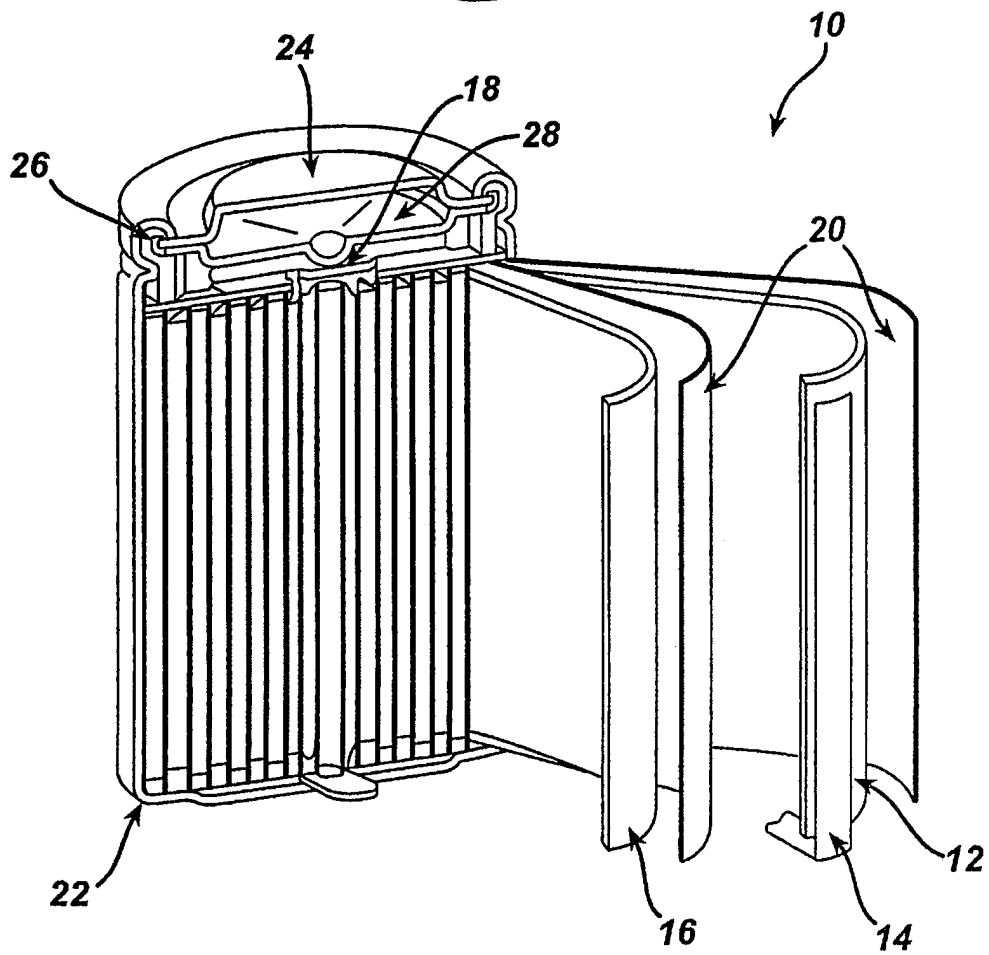


FIG. 2

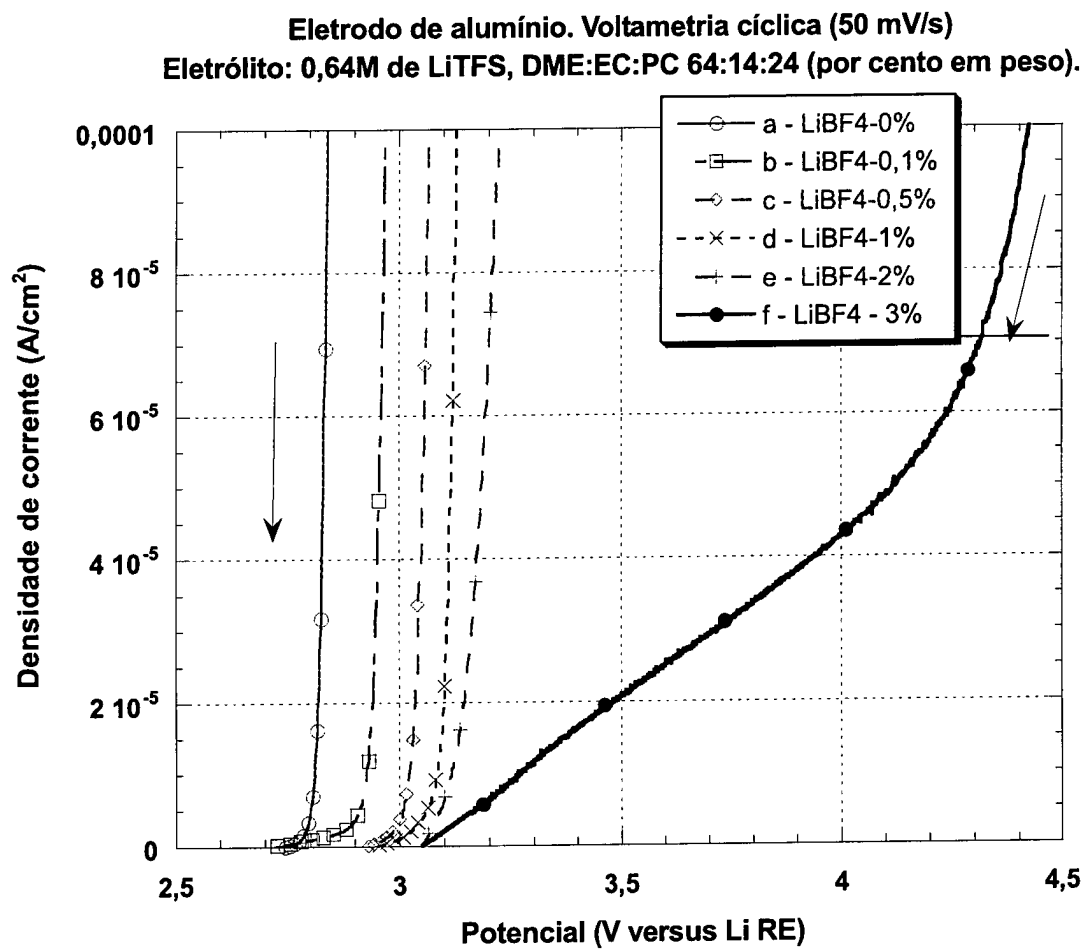


FIG. 3

Eletrodo de alumínio. Voltametria cíclica (50 mV/s)
Eletrólito: 0,54M de LiTFS, 0,36 de LiTFSI,
DME:EC:PC 75:10:15 (por cento em peso).

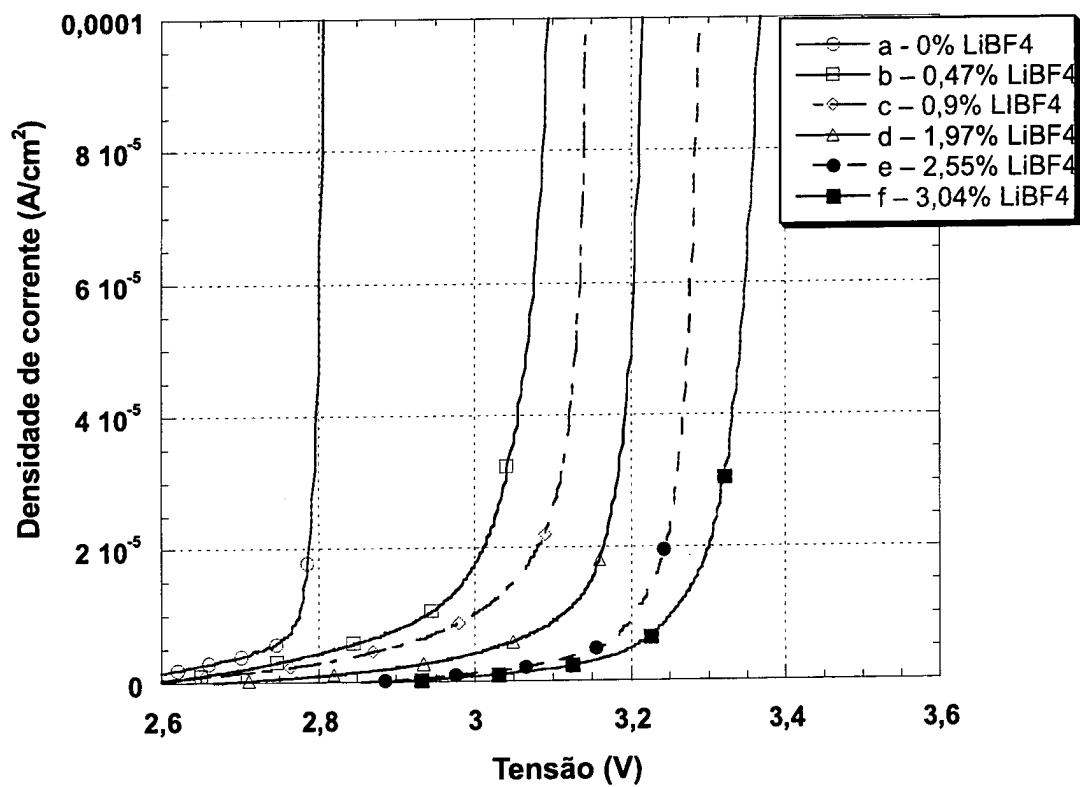


FIG. 4

Eletrodo de alumínio. Voltametria cíclica (50 mV/s)
Eletrólito: 0,54M de LiTFS, 0,36M de LiPF₆,
DME:EC:PC 75:10:15 (por cento em peso).

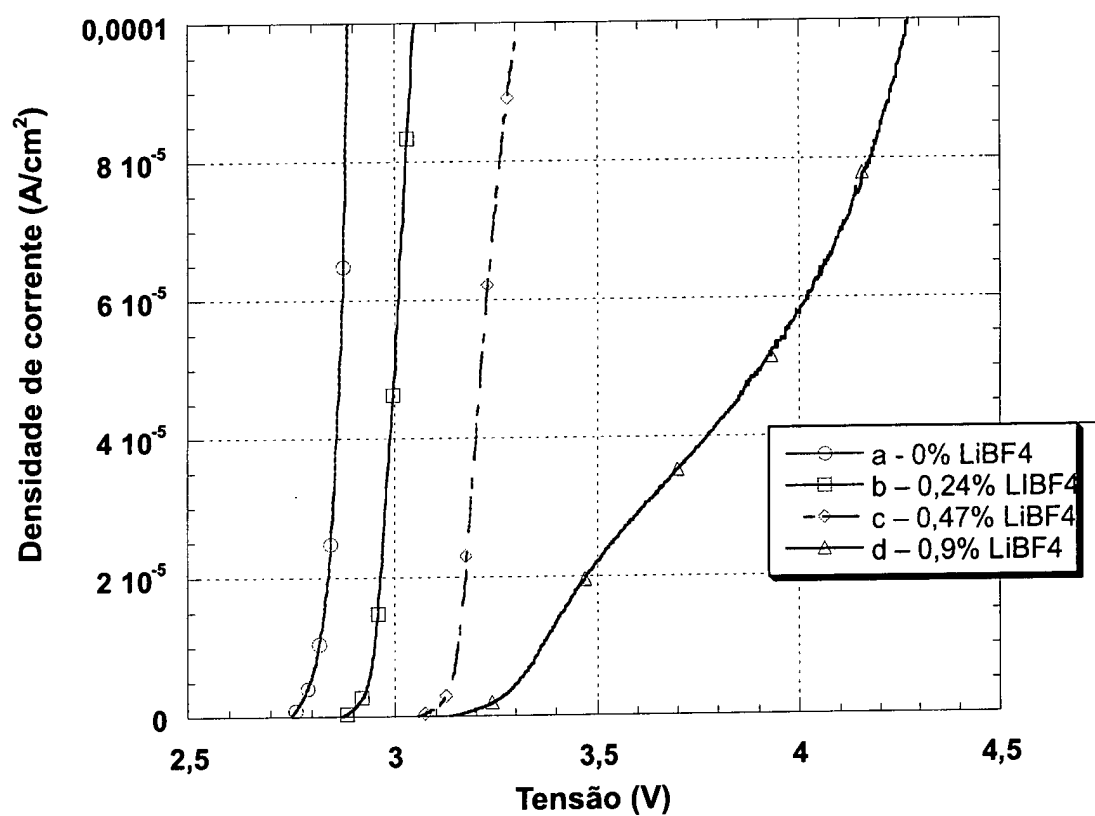


FIG. 5

Eletrodo de alumínio. Cronoamperometria ($E = 3,6 \text{ V}$).
Eletrólito: 0,54M de LiTFS, 0,36M de LiPF₆, 0,24 por cento em peso de LiBF₄,
DME:EC:PC 75:10:15 (por cento em peso).

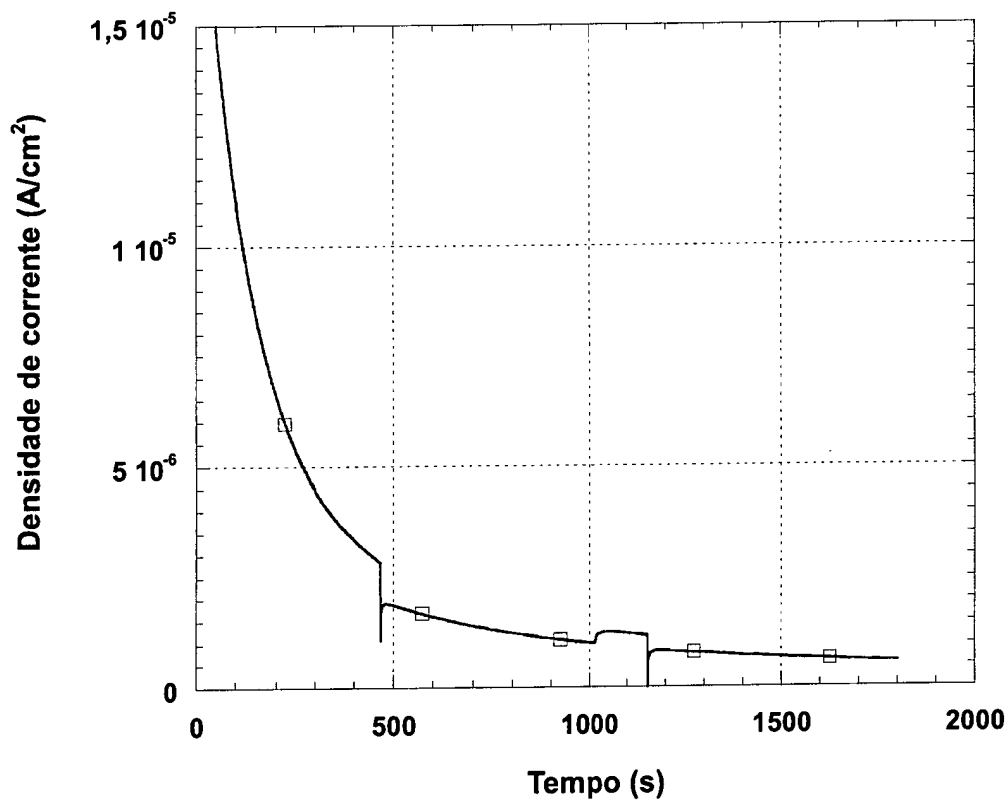
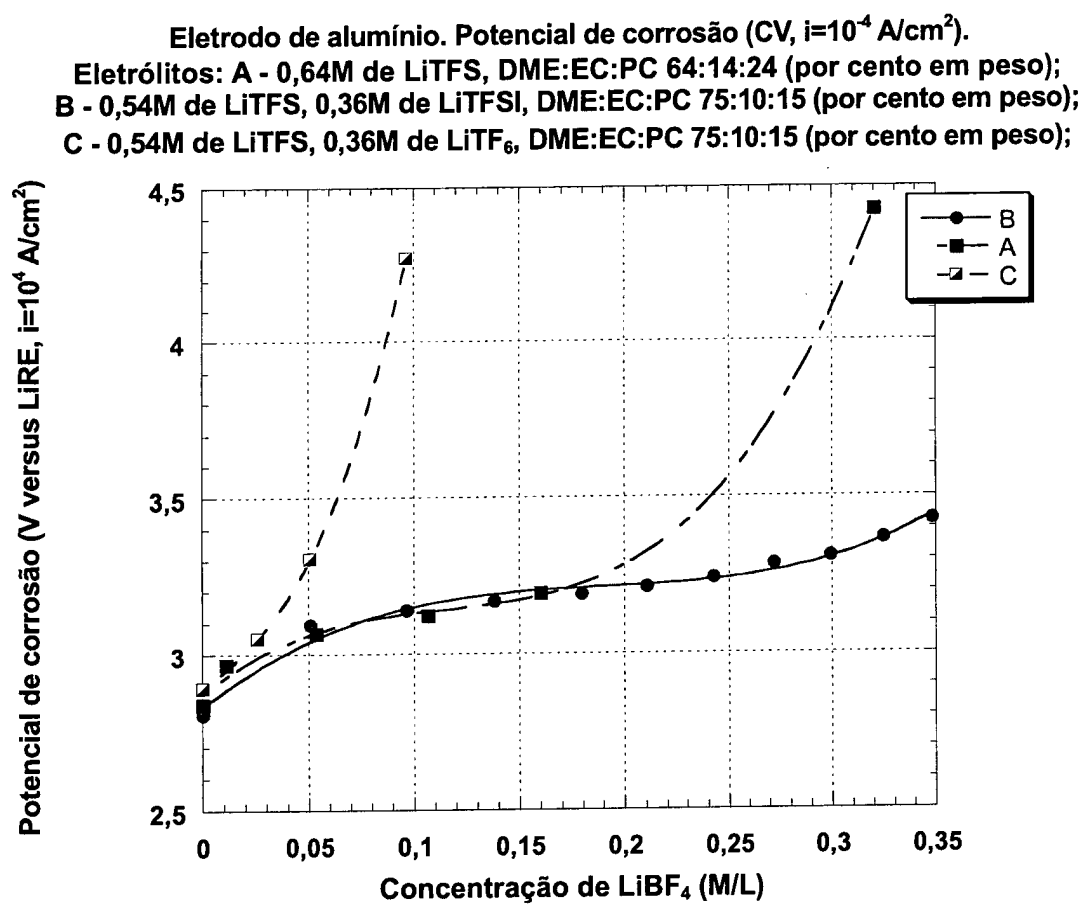


FIG. 6



RESUMO

Patente de Invenção: "**CÉLULAS ELETROQUÍMICAS NÃO-AQUOSAS**".

A presente invenção refere-se a células eletroquímicas. Em algumas modalidades, uma célula eletroquímica inclui um cátodo, um ânodo e
5 um eletrólito tendo um primeiro sal de lítio e LiBF_4 .