

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

(21) **PI0609584-4 A2**



(22) Data de Depósito: 29/03/2006
(43) Data da Publicação: 20/04/2010
(RPI 2050)

(51) *Int.Cl.:*
H01M 4/62 (2010.01)

(54) Título: **CÁTODOS PARA BATERIA**

(30) Prioridade Unionista: 01/04/2005 US 11/096,514

(73) Titular(es): THE GILLETTE COMPANY

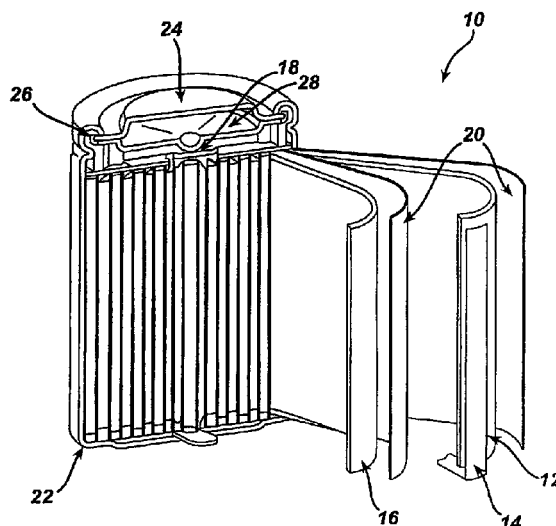
(72) Inventor(es): Fan Zhang, Francis Wang, Joseph E. Sunstrom,
Rimma A. Sirotna, Todd E. Bofinger, William L. Bowden

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006011658 de 29/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/107704 de 12/10/2006

(57) Resumo: CÁTODOS PARA BATERIA. A presente invenção refere-se a uma célula eletroquímica inclui um catodo incluindo MnO_2 e um agente de absorção de CO_2 .



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**CÁTODOS
PARA BATERIA**".

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se a baterias.

5 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

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

Quando uma bateria é usada como fonte de energia elétrica em um dispositivo, é feito contato elétrico com o anodo e o catodo, 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 anodo e o catodo contém íons que fluem através de um separador entre os eletrodos, para manter um balanço de cargas por toda a bateria, durante a descarga.

Há dois tipos básicos de baterias: primária e secundária. As ba-
20 terias primárias geralmente são descarregadas até a exaustão uma vez, enquanto as baterias secundárias são projetadas de modo a serem recarregáveis e, portanto, podem ser descarregadas e recarregadas múltiplas vezes.

As baterias de lítio primárias tipicamente empregam um anodo que inclui um lítio metálico ou uma liga de lítio, um catodo que inclui um ma-
25 terial eletroquimicamente ativo consistindo em um óxido de metal de transição ou calcogeneto, freqüentemente dióxido de manganês (MnO_2), e um eletrólito que inclui um sal de lítio quimicamente estável dissolvido em um solvente orgânico ou em uma mistura de solventes orgânicos. Os solventes orgânicos incluem, por exemplo, ésteres de carbonato como carbonato de propileno e carbonato de etileno. O anodo de lítio freqüentemente é formado
30 a partir de uma lâmina ou folha metálica de lítio metálico ou de liga de lítio, sem qualquer substrato. Uma bateria primária de lítio mencionada mais adi-

ante neste documento como tendo um anodo que inclui lítio destina-se a ser entendido como um anodo que inclui lítio metálico ou uma liga de lítio. Se for usada uma liga de lítio-alumínio, o alumínio está freqüentemente presente em pequena quantidade, por exemplo menos que cerca de um por cento, em
5 peso da liga.

Há diversas formas de MnO_2 disponíveis comercialmente. Algumas são produzidas quimicamente e são conhecidas como "dióxido de manganês quimicamente sintetizado", ou "CMD". Outras são produzidas eletroliticamente e são conhecidas como "dióxido de manganês eletroliticamente sintetizado", ou "EMD".
10

As baterias de lítio primárias que incluem um catodo de MnO_2 podem produzir gás. Ao menos parte do gás pode ser gerado por meio da reação do catodo com o eletrólito não-aquoso. Quando o eletrólito inclui um éster de carbonato, por exemplo, o MnO_2 pode reagir com o éster para gerar
15 CO_2 .

O EMD é a forma mais comum de MnO_2 usada em catodos para baterias de lítio primárias. O EMD é, tipicamente, tratado por calor para remover ou reduzir a água residual na superfície, antes de sua incorporação ao catodo. O EMD tratado por calor geralmente é conhecido como "HEMD".
20 O EMD que é tratado por calor para produzir HEMD tem, tipicamente, uma estrutura que é amplamente do tipo gama. A remoção da água residual reduz a quantidade de gás gerado durante o funcionamento da bateria. Os métodos para fabricação de HEMD são descritos, por exemplo, na patente U.S. Nº 4.133.856 de Ikeda et al., que está aqui incorporada, a título de referência.
25

A patente U.S. Nº 6.190.800 de Ilchev et al., aqui incorporada a título de referência, descreve um processo para a produção de um outro tipo de óxido de manganês que pode ser usado em uma bateria: Um MnO_2 litado e tratado por calor ("LiMD"), que está amplamente na forma gama. O processo descrito pela patente de Ilchev inclui o tratamento do MnO_2 (por exemplo, EMD) com uma fonte líquida de cátions de lítio, para promover a
30 troca iônica dos cátions de lítio com prótons nos sítios da retícula cristalográfica.

fica e nos sítios de superfície. O MnO_2 litiado é, então, tratado por calor para eliminar ou reduzir a água residual, e para formar o LiMD.

A invenção refere-se, geralmente, a catodos de MnO_2 que incluem um agente de absorção de CO_2 . O termo "agente de absorção de CO_2 ",
5 para uso na presente invenção, significa um composto que tem a capacidade de reagir com CO_2 para formar carbonatos, os quais podem ser relativamente menos propensos a reagir com outros componentes de uma bateria e/ou de afetar de modo adverso o desempenho da mesma. Os catodos podem ser usados, por exemplo, em baterias (por exemplo, baterias primárias,
10 como baterias de lítio primárias) que incluem um anodo contendo lítio ou liga de lítio.

Em um aspecto, a invenção apresenta uma célula eletroquímica que inclui um catodo incluindo MnO_2 e um agente de absorção de CO_2 , um anodo contendo lítio e um eletrólito.

15 Em outro aspecto, a invenção apresenta uma célula eletroquímica que inclui um catodo incluindo MnO_2 e um agente de absorção de CO_2 , um anodo e um eletrólito não-aquoso.

Em um aspecto adicional, a invenção apresenta um catodo para uma célula eletroquímica, o qual inclui MnO_2 e um agente de absorção de
20 CO_2 .

Em um outro aspecto, a invenção apresenta um método para fabricação de uma célula eletroquímica, o qual inclui a combinação de um agente de absorção de CO_2 a MnO_2 para obtenção de um catodo, e a incorporação do catodo em uma célula eletroquímica.

25 As modalidades podem incluir um ou mais dos recursos apresentados a seguir.

A célula eletroquímica pode ser uma célula primária ou uma célula secundária.

O MnO_2 pode ser gama- MnO_2 . Em algumas modalidades, o
30 MnO_2 pode ser litiado. Em determinadas modalidades, o MnO_2 pode conter de 0,1 % a 2 % de lítio, em peso.

O anodo pode incluir um metal alcalino. O lítio pode ser uma liga

de lítio.

O agente de absorção de CO₂ pode ser um óxido metálico ou um hidróxido metálico. O agente de absorção de CO₂ pode ser CaO, BaO, Li₂O, Na₂O, SrO, Ca(OH)₂, NaOH, Mg(OH)₂, Al(OH)₃, Sr(OH)₂, LiOH ou cal sodada. Em determinadas modalidades, o agente de absorção de CO₂ pode não conter lítio. O catodo pode incluir de 0,1 % a 15 % (por exemplo, de 0,5 % a 10 %) do agente de absorção de CO₂, em peso.

O eletrólito pode ser não-aquoso. Em algumas modalidades, o eletrólito pode consistir em carbonato de propileno ou carbonato de etileno.

O método pode incluir, ainda, as etapas de: (a) tratar um material de gama-MnO₂ com LiOH e calor, para obter um MnO₂ litiado, (b) aquecer o MnO₂ litiado para remover a umidade, e (c) combinar o MnO₂ obtido (b) ao agente de absorção de CO₂.

As modalidades podem incluir uma ou mais das vantagens apresentadas a seguir.

O agente de absorção de CO₂ pode ajudar reduzir a emissão de gases nas baterias, e pode torná-las menos propensas a vazamentos (por exemplo, como resultado de acúmulo de gás) do que baterias comparáveis que não incluem catodos com um agente de absorção de CO₂. Em algumas modalidades, as baterias que incluem os catodos podem ser operadas sem uma etapa de pré-descarga para controlar a emissão de gases e, portanto, podem ter uma capacidade da célula relativamente alta, podendo ser mais fáceis de fabricar que as baterias que cujo funcionamento depende de uma etapa de pré-descarga. Em determinadas modalidades, as baterias que incluem um catodo tendo um agente de absorção de CO₂ podem ter capacidade de corrente, capacidade de descarga e/ou tensão em circuito fechado relativamente altas (e portanto podem ser usadas, por exemplo, em uma câmera digital), ao mesmo tempo em que também exibem uma emissão de gás relativamente pequena. Em algumas modalidades, o agente de absorção de CO₂ pode ser relativamente eficaz na redução da emissão de gases, mesmo quando presente no catodo em uma quantidade relativamente pequena (por exemplo, menos que cerca de um por cento, em peso). Por e-

xemplo, em algumas modalidades nas quais o catodo inclui menos que cerca de 1 %, em peso, do agente de absorção de CO₂, o dito agente pode reduzir a emissão de gás em cerca de 20 %.

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

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

A figura 2 mostra um gráfico do desempenho elétrico de quatro diferentes modalidades de um catodo.

A figura 3 mostra um gráfico do desempenho elétrico de quatro diferentes modalidades de um catodo.

A figura 4 mostra um gráfico da diferença em emissão de gases ao longo do tempo, entre uma e outra modalidades de célula eletroquímica.

A figura 5 mostra um gráfico do desempenho elétrico de diferentes modalidades de células eletroquímicas.

Com referência à figura 1, uma célula eletroquímica primária inclui um anodo 12 em contato elétrico com um condutor negativo 14, um catodo 16 em contato elétrico com um condutor positivo 18, um separador 20 e uma solução eletrolítica. O anodo 12, o catodo 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. O condutor positivo 18 conecta o catodo 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.

O catodo 16 inclui um material ativo do catodo e um agente de absorção de CO₂. Em algumas modalidades, o agente de absorção de CO₂ pode ser combinado (por exemplo, misturado) ao material ativo do catodo. Em determinadas modalidades, o material ativo do catodo pode ser revestido com o agente de absorção de CO₂.

O material ativo do catodo no catodo 16 pode, por exemplo, ser um óxido metálico, como um óxido de manganês. Em algumas modalidades, o material ativo do catodo pode ser MnO_2 , como EMD, CMD, gama- MnO_2 , ou uma combinação (por exemplo, uma blenda) de qualquer desses materiais. Os distribuidores de dióxido de manganês incluem Kerr-McGee Corp. (fabricante de, por exemplo, Trona D e EMD de alta potência), Tosoh Corp., Delta Manganese, Delta EMD Ltd., Mitsui Chemicals, ERACHEM e JMC. O gama- MnO_2 é descrito, por exemplo, em "Structural Relationships Between the Manganese (IV) Oxides", Manganese Dioxide Symposium 1, The Electrochemical Society, Cleveland, 1975, páginas de 306 a 327, que está aqui incorporada a título de referência, em sua totalidade. O material ativo do catodo no catodo 16 pode ser um outro tipo de composição de óxido de manganês. Por exemplo, o material ativo do catodo pode ser HEMD, ou pode ser uma composição de óxido de lítio e manganês, como MnO_2 litiado, ou LiMD. Em determinadas modalidades, o material ativo do catodo pode ser uma composição de óxido de lítio e manganês que é formada mediante a litiação do MnO_2 , e o subsequente tratamento por calor (por exemplo, a uma temperatura de ao menos cerca de 430°C) do MnO_2 litiado em uma atmosfera de oxigênio (por exemplo, uma atmosfera de ao menos cerca de 70 % de oxigênio). Em algumas modalidades, o material ativo do catodo pode ser um MnO_2 que inclui de cerca de 0,1 % a cerca de 2 % de lítio, em peso. As composições de óxido de manganês são descritas, por exemplo, nos pedidos de patente U.S. Nº 10/761.415, depositado em 22 de janeiro de 2004 e intitulado "Cathode Material for Lithium Battery", e U.S. Nº 10/951.936, depositada em 28 de setembro de 2004 e intitulado "Battery Cathodes", estando ambos aqui incorporados em sua totalidade, a título de referência.

O agente de absorção de CO_2 no catodo 16 pode ser, por exemplo, um óxido, como um óxido metálico. Exemplos de óxidos metálicos incluem óxido de cálcio (CaO), óxido de bário (BaO), óxido de lítio (Li_2O), óxido de sódio (Na_2O), e óxido de estrôncio (SrO). Os óxidos de cálcio, de bário, de lítio, de sódio e de estrôncio podem formar carbonatos a partir de CO_2 , de acordo com as seguintes reações:

(1) Primeiro, CaO reage com a água na célula: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$

Então, Ca(OH)_2 reage com CO_2 : $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(2) Primeiro, BaO reage com a água na célula: $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba(OH)}_2$

5 Então, Ba(OH)_2 reage com CO_2 : $\text{Ba(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(3) Primeiro, Li_2O reage com a água na célula: $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH}$

Então, LiOH reage com CO_2 : $2\text{LiOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(4) Primeiro, Na_2O reage com a água na célula: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$

10 Então, NaOH reage com CO_2 : $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(5) Primeiro, SrO reage com a água na célula: $\text{SrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sr(OH)}_2$

Então, Sr(OH)_2 reage com CO_2 : $\text{Sr(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{SrCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Em algumas modalidades, o agente de absorção de CO_2 pode ser um hidróxido, como um hidróxido metálico. Exemplos de hidróxidos metálicos incluem hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2), hidróxido de alumínio (Al(OH)_3), hidróxido de estrôncio (Sr(OH)_2) e hidróxido de lítio (LiOH). Esses hidróxidos metálicos podem formar carbonatos a partir de CO_2 , de acordo com as seguintes reações:

20 (6) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(7) $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(8) $\text{Mg(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(9) $2\text{Al(OH)}_3 + 3\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

(10) $\text{Sr(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{SrCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

25 (11) $2\text{LiOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Em determinadas modalidades, o agente de absorção de CO_2 pode incluir uma mistura de um ou mais óxidos e/ou hidróxidos. Por exemplo, o agente de absorção de CO_2 pode incluir cal sodada, que é uma mistura de hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. Um exemplo de cal sodada disponível comercialmente é SODASORB (disponível junto à W.R. Grace & Co.). Em algumas modalidades, o agente de absorção de CO_2 pode ser cal sodada dispersa em um suporte de CaO. Em

determinadas modalidades, o agente de absorção de CO₂ pode não incluir lítio.

Em determinadas modalidades, o catodo 16 pode incluir ao menos cerca de 0,1 %, em peso (por exemplo, ao menos cerca de 1 %, ao menos cerca de 5 %, ou ao menos cerca de 10 %, em peso), e/ou no máximo cerca de 15 %, em peso (por exemplo, no máximo cerca de 10 %, no máximo cerca de 5 %, ou no máximo cerca de 1 %, em peso) do agente de absorção de CO₂. Por exemplo, o catodo 16 pode incluir de cerca de 0,1 % a cerca de 15 %, em peso (por exemplo, de cerca de 0,5 % a cerca de 10 %, em peso) do agente de absorção de CO₂.

Além de conter um material ativo de catodo e um agente de absorção de CO₂, o catodo 16 pode incluir, ainda, um aglutinante. Exemplos de aglutinantes incluem aglutinantes poliméricos, como PTFE, PVDF, Kraton® e Viton® (por exemplo, um copolímero de difluoreto de vinilideno e hexafluoropropileno). Em algumas modalidades, o catodo 16 pode incluir uma fonte de carbono como, por exemplo, negro-de-fumo, grafite sintético inclusive grafite expandido, ou grafite não-sintético inclusive grafite natural, um carbono acetilênico de mesofase, coque, nanofibras de carbono grafitizado ou um semicondutor poliacetilênico.

O catodo 16 inclui um coletor de corrente sobre o qual o material ativo do catodo pode ser revestido ou, de outro modo, depositado. O coletor de corrente pode ter uma região em contato com o condutor positivo 18, e uma segunda região em contato com o material ativo do catodo. O coletor de corrente serve para conduzir eletricidade entre o condutor positivo 18 e o material ativo do catodo. O coletor de corrente pode ser feito de um material resistente e que seja um bom condutor elétrico (que apresente baixa resistividade). Exemplos desses materiais incluem metais (por exemplo, titânio ou alumínio) e ligas de metais (por exemplo, aço inoxidável, liga de alumínio). Em algumas modalidades, o coletor de corrente pode assumir a forma de uma tela ou grade de metal expandido, como um laminado de metal expandido não-tecido. As grades de aço inoxidável, alumínio ou ligas de alumínio estão disponíveis junto à Exmet Corporation (Branford, CT, EUA).

Um catodo pode ser feito mediante o revestimento de um material de catodo sobre um coletor de corrente, seguido da secagem e calandragem do coletor de corrente revestido. O material de catodo pode ser preparado mediante a mistura do material ativo do catodo juntamente com outros componentes, como um aglutinante, um solvente/água e uma fonte de carbono. Por exemplo, um material ativo do catodo como MnO_2 pode ser combinado com carbono (por exemplo, grafite, negro-de-acetileno) e misturado com uma pequena quantidade de água, para formar uma pasta fluida para catodo. O coletor de corrente pode, então, ser revestido com a pasta fluida para catodo. Em algumas modalidades, o agente de absorção de CO_2 pode ser misturado ao material ativo do catodo antes que este seja misturado a outros componentes do catodo. Em determinadas modalidades, o agente de absorção de CO_2 pode ser adicionado à pasta fluida para catodo, durante ou após a formação da mesma. O agente de absorção de CO_2 pode, por exemplo, ser incorporado à pasta fluida para catodo durante um estágio de misturação de alto cisalhamento, que pode maximizar a dispersão do dito agente por todo o catodo.

O catodo 16 pode ter uma capacidade de descarga relativamente alta. Em algumas modalidades, o catodo 16 pode ter uma capacidade de descarga de ao menos cerca de 180 mAh por grama (por exemplo, ao menos cerca de 210 mAh por grama, ou ao menos cerca de 250 mAh por grama) de material ativo do catodo, e/ou no máximo cerca de 280 mAh por grama (por exemplo, no máximo cerca de 250 mAh por grama, ou no máximo cerca de 210 mAh por grama) de material ativo do catodo. A capacidade de descarga do catodo de uma bateria pode ser medida, por exemplo, descarregando-se a bateria em um resistor de 100 Ohm até uma tensão de corte de cerca de 1,8 Volts, mediante o uso de um sistema para teste de baterias Maccor 2300, que então calcula a capacidade de descarga do catodo.

O anodo 12 pode incluir um material de anodo ativo, geralmente sob a forma de um metal alcalino (por exemplo, lítio, sódio, potássio) ou um metal alcalino-terroso (por exemplo, cálcio, magnésio). Em algumas modalidades, o anodo 12 pode incluir uma liga de álcali ou metal alcalino-terroso, e

um ou mais metais diferentes. Por exemplo, o anodo 12 pode incluir uma liga de um metal alcalino (por exemplo, lítio) com um metal alcalino-terroso, ou uma liga de um metal alcalino com alumínio. Por exemplo, o anodo 12 pode incluir uma liga de lítio-alumínio. Um anodo que inclui lítio pode incluir lítio
5 elementar, uma ou mais ligas de lítio, um ou mais compostos de inserção de lítio (por exemplo, LiC_6 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiTiS_2), ou uma combinação dos mesmos. O anodo 12 pode ser usado com ou sem um substrato. Em determinadas modalidades, o anodo 12 pode incluir tanto um material ativo do anodo como um aglutinante. Nessas modalidades, o material ativo do anodo pode incluir
10 um material à base de estanho, um material à base de carbono (por exemplo, carvão, grafite, um carbono acetilênico de mesofase, coque), um óxido metálico e/ou um óxido metálico litiado. O aglutinante pode ser, por exemplo, polietileno, polipropileno, uma borracha de estireno-butadieno, ou fluoreto de polivinilideno (PVDF). O material de anodo ativo e o aglutinante podem ser
15 misturados para formar uma pasta, a qual pode ser aplicada, por exemplo, a um substrato do anodo 12. Os materiais ativos do anodo específicos que são usados em uma célula podem ser uma função, por exemplo, do tipo de célula (como primária ou secundária).

A solução eletrolítica, ou eletrólito, pode estar sob a forma de
20 líquido, sólido ou gel (polímero). Por exemplo, o eletrólito pode ser uma solução eletrolítica não-aquosa que inclui um solvente e um ou mais sais. O eletrólito pode conter um solvente orgânico, como um carbonato, um éter, um éster, uma nitrila ou um fosfato. Exemplos de solventes orgânicos incluem carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), dimetóxi etano
25 (EMD) (por exemplo, 1,2-dimetóxi etano), carbonato de butileno (BC), dioxolano (DX), tetraidrofurano (THF), gama-butirolactona, carbonato de dietila (DEC), carbonato de dimetila (DMC), carbonato de etilmetila (EMC), sulfóxido de dimetila (DMSO), formiato de metila (MF), sulfolano, propionato de metila, propionato de etila, butirato de metila, gama-butirolactona, acetonitrila,
30 la, fosfato de trietila, trimetilfosfato, éter dietílico, éter dimetílico, dietoxietano, tetraidrofurano (THF), sulfolano, ou uma combinação (por exemplo, uma mistura) dos mesmos. O eletrólito pode, alternativamente, conter um solven-

te inorgânico, como SO_2 ou SOCl_2 . O eletrólito pode, também, conter um ou mais sais (por exemplo, dois sais, três sais, quatro sais). O sal pode ser um sal alcalino ou alcalino-terroso, como um sal de lítio, um sal de sódio, um sal de potássio, um sal de cálcio, um sal de magnésio ou combinações desses

5 itens. Exemplos de sais de lítio incluem tetrafluoroborato de lítio, hexafluoroarsenato de lítio, perclorato de lítio, iodeto de lítio, brometo de lítio, tetraclo-roaluminato de lítio, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ e $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2$, trifluorometanossulfonato de lítio (LiTFS), trifluorometanossulfonimida de lítio (LiTFSI), hexafluorofosfa-to de lítio (LiPF_6) e combinações dos mesmos. Os sais de lítio adicionais que

10 podem ser incluídos estão listados na patente U.S. Nº 5.595.841 de Suzuki, que está aqui incorporada, a título de referência, em sua totalidade. Um sal perclorato, como perclorato de lítio, pode ser incluído no eletrólito para aju-dar a impedir a corrosão do alumínio ou uma liga de alumínio na célula, por exemplo no coletor de corrente. A concentração do sal na solução de eletró-

15 lito pode situar-se na faixa de 0,01 molar a 3 molares, de 0,5 molar a 1,5 mo-lar e, em determinadas modalidades, pode ser de um molar. Outros sais que podem ser incluídos no eletrólito são sais de bis(oxalato)borato. Os sais de bis(oxalato)borato são descritos, por exemplo, no pedido de patente U.S. Nº 10/800.905, depositado em 15 de março de 2004 e intitulado "Non-Aqueous

20 Electrochemical Cells", que está aqui incorporado, a título de referência, em sua totalidade.

O separador 20 pode ser formado a partir de qualquer dos mate-riais separadores padrão usados em células eletroquímicas (por exemplo, células primárias ou secundárias à base de lítio). Por exemplo, o separador

25 20 pode ser formado de polipropileno (por exemplo, polipropileno não-tecido ou polipropileno microporoso), polietileno, politetrafluoroetileno, uma polia-mida (por exemplo, um náilon), uma polissulfona, um cloreto de polivinila, ou combinações dos mesmos. Em algumas modalidades, o separador 20 pode ter uma espessura de cerca de 12 microns a cerca de 75 microns (por e-

30 xemplo, de 12 microns a cerca de 37 microns). Em determinadas modalida-des, o separador 20 pode ser recortado em pedaços de tamanhos similares aos do anodo 12 e do catodo 16, e colocado entre estes conforme mostrado

na figura 1.

A carcaça 22 pode ser feita de um metal ou de uma liga de metais, como níquel, aço niquelado, aço inoxidável, aço inoxidável revestido com alumínio, alumínio, ou uma liga de alumínio. Alternativamente ou adicionalmente, a carcaça 22 pode ser feita de um plástico, como cloreto de polivinila, polipropileno, uma polissulfona, acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), ou uma poliamida.

O condutor positivo 18 pode incluir aço inoxidável, alumínio, uma liga de alumínio, níquel, titânio ou aço. O condutor positivo 18 pode ter formato anular, e pode estar disposto coaxialmente ao cilindro de uma célula cilíndrica. Em algumas modalidades, o condutor positivo 18 pode, também, incluir extensões radiais na direção do catodo 16 que podem engatar o coletor de corrente. Uma extensão pode ser redonda (por exemplo, circular ou oval), retangular, triangular ou de outro formato. Em determinadas modalidades, o condutor positivo 18 pode incluir extensões tendo formatos diferentes. O condutor positivo 18 e o coletor de corrente estão em contato elétrico. O contato elétrico entre o condutor positivo 18 e o coletor de corrente pode ser obtido mediante contato mecânico. Alternativamente ou adicionalmente, o condutor positivo 18 e o coletor de corrente podem ser soldados um ao outro.

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

A célula 10 pode ter uma tensão em circuito aberto e/ou uma tensão em circuito fechado relativamente altas. Em algumas modalidades, a célula 10 pode ter uma tensão em circuito aberto de cerca de 1 Volt ou mais (por exemplo, cerca de 1,5 Volts ou mais, cerca de 2 Volts ou mais, cerca de 2,5 Volts ou mais, cerca de 3 Volts ou mais, cerca de 3,2 Volts ou mais, ou cerca de 3,3 Volts ou mais), e/ou cerca de 3,5 Volts ou menos (por exemplo, cerca de 3,3 Volts ou menos, cerca de 3,2 Volts ou menos, cerca de 3 Volts ou menos, cerca de 2,5 Volts ou menos, cerca de 2 Volts ou menos, ou cerca de 1,5 Volts ou menos). Alternativamente ou adicionalmente, a célula 10 pode ter uma tensão em circuito fechado de cerca de 1,1 Volts ou mais (por

exemplo, cerca de 1,5 Volts ou mais, cerca de 2 Volts ou mais, cerca de 2,8 Volts ou mais, cerca de 3,1 Volts ou mais, ou cerca de 3,3 Volts ou mais), e/ou cerca de 3,4 Volts ou menos (por exemplo, cerca de 3,3 Volts ou menos, cerca de 3,1 Volts ou menos, cerca de 2,8 Volts ou menos, cerca de 2
 5 Volts ou menos, ou cerca de 1,5 Volts ou menos), a uma carga de cerca de 50 Ohms. Em determinadas modalidades, a tensão em circuito fechado da célula 10 pode ser de ao menos cerca de 60 % (por exemplo, ao menos cerca de 80 %) da tensão em circuito aberto da célula 10.

A tensão em circuito fechado de uma bateria pode ser medida,
 10 por exemplo, mediante a aplicação de uma carga de corrente constante de seis ampères à bateria, durante 0,1 segundo, seguida da medição da tensão da bateria. A tensão em circuito aberto de uma bateria pode ser medida, por exemplo, mediante um voltímetro de alta impedância, com uma impedância de entrada maior que 10 MegOhms, de modo que não haja virtualmente car-
 15 ga alguma na bateria, durante o teste.

Em algumas modalidades, a célula 10 pode ter uma corrente em curto-circuito relativamente alta. Uma célula com uma corrente em curto-circuito mais alta que a de outra célula que seja, de outro modo, comparável, pode ter uma capacidade de corrente mais alta que a da outra célula. Em
 20 determinadas modalidades, a célula 10 pode ter uma corrente em curto-circuito de ao menos cerca de 10 ampères (por exemplo, ao menos cerca de 12 ampères, ao menos cerca de 15 ampères, ao menos cerca de 18 ampères, ou ao menos cerca de 20 ampères), e/ou no máximo cerca de 25 ampères (por exemplo, no máximo cerca de 20 ampères, no máximo cerca
 25 de 18 ampères, no máximo cerca de 15 ampères, ou no máximo cerca de 12 ampères). A corrente em curto-circuito de uma bateria pode ser medida, por exemplo, descarregando-se a bateria a seis ampères durante 0,1 segundo, registrando-se a tensão final, e usando-se extrapolação linear para determi-
 nar a corrente a zero Volts.

30 Uma célula (por exemplo, uma célula cilíndrica) pode ser preparada, por exemplo, enrolando-se juntos um anodo, um separador e um catodo e, então, colocando-os em uma carcaça. A carcaça (contendo o anodo, o

catodo e o separador) pode, então, ser preenchida com a solução eletrolítica e, subseqüentemente, ser hermeticamente lacrada, por exemplo com uma tampa e uma guarnição isolante anular.

Em algumas modalidades, uma célula (por exemplo, uma célula cilíndrica) pode ser preparada enrolando-se juntos, em espiral, o anodo e o catodo, com uma porção do coletor de corrente do catodo estendendo-se axialmente a partir de uma extremidade do cilindro. A porção do coletor de corrente que se estende a partir do rolo pode ser isenta de material ativo de catodo. Para conectar o coletor de corrente a um contato externo, a extremidade exposta do coletor de corrente pode ser soldada a uma aba de metal, a qual está em contato elétrico com um contato externo de bateria. A grade pode ser enrolada na direção da máquina, na direção da tração, perpendicular à direção da máquina, ou perpendicular à direção da tração. A aba pode ser soldada à grade, para minimizar a condutividade do conjunto de grade e aba. Alternativamente, a extremidade exposta do coletor de corrente pode estar em contato mecânico (isto é, não-soldada) com um condutor positivo que está em contato elétrico com um contato externo de bateria. Uma célula tendo um contato mecânico pode precisar de menos partes e etapas para a fabricação que uma célula com um contato soldado. Em determinadas modalidades, a efetividade do contato mecânico pode ser otimizada mediante a flexão da grade exposta em direção ao centro do rolo, para criar um domo ou coroa, com o ponto mais alto da dita coroa estando sobre o eixo geométrico do rolo, correspondente ao centro de uma célula cilíndrica. Na configuração em coroa, a grade pode ter uma disposição mais densa de fios que na configuração não-conformada. Uma coroa pode ser dobrada de modo organizado, e as dimensões de uma coroa podem ser controladas com precisão.

Os métodos para montagem de células eletroquímicas são descritos, por exemplo, nas patentes U.S. Nº 4.279.972 de Moses, U.S. Nº 4.401.735 de Moses et al., e U.S. Nº 4.526.846 de Kearney et al., estando todos esses documentos aqui incorporados, a título de referência.

Outras configurações de célula eletroquímica também podem ser usadas inclusive, por exemplo, a configuração de célula do tipo botão ou

moeda, a configuração de célula prismática, a configuração de célula laminar rígida e a configuração de célula do tipo bolsa, envelope ou saco flexível. Além disso, as células eletroquímicas podem ter diferentes tensões (por exemplo, 1,5 V, 3,0 V ou 4,0 V). As células eletroquímicas são descritas, por exemplo, nos pedidos de patente U.S. Nº 10/675.512, depositado em 30 de setembro de 2003 e intitulado "Batteries", U.S. Nº 10/719.025, depositado em 24 de novembro de 2003 e intitulado "Battery Including Aluminum Component", e U.S. Nº 10/800.905, depositado em 15 de março de 2004 e intitulado "Non-Aqueous Electrochemical Cells", estando todos esses documentos aqui incorporados, a título de referência.

Exemplos

Os exemplos a seguir têm finalidade ilustrativa e não limitadora.

Exemplo 1

As amostras de catodo foram preparadas de acordo com os procedimentos expostos a seguir.

Preparação de amostras de catodo de 1A a 1D

Mil gramas de MnO_2 (Delta EMD Lithium Grade MnO_2) foram aquecidos a uma temperatura de cerca de 380°C durante cerca de sete horas, para produzir HEMD.

Depois disso, o HEMD foi dividido de maneira uniforme para formar quatro amostras de catodo (amostras 1A, 1B, 1C e 1D).

Preparação de amostras de catodo de 2A a 2D

Mil gramas de MnO_2 (Delta EMD Lithium Grade MnO_2) foram aquecidos a uma temperatura de cerca de 380°C durante cerca de sete horas, para produzir HEMD.

O material ativo do catodo da amostra 2A foi, então, formado mediante a combinação de cerca de 6,5 gramas do HEMD com cerca de 0,5 grama de Ca(OH)_2 , usando-se um pilão de ágata durante cerca de um a dois minutos, em uma sala seca.

O material ativo do catodo da amostra 2B foi formado mediante a combinação de cerca de 6,5 gramas do HEMD com cerca de 0,5 grama de CaO , usando-se um pilão de ágata durante cerca de um a dois minutos, em

uma sala seca.

O material ativo do catodo da amostra 2C foi formado mediante a combinação de cerca de 6,5 gramas do HEMD com cerca de 0,5 grama de cal sodada, usando-se um pilão de ágata sob argônio durante cerca de um a
5 dois minutos, em uma sala seca.

Finalmente, o material ativo do catodo da amostra 2D foi formado mediante a combinação de cerca de 6,5 gramas do HEMD com cerca de 0,5 grama de BaO, usando-se um pilão de ágata durante cerca de um a dois minutos, em uma sala seca.

10 Preparação de Amostras de Catodo de 3A a 3D

Preparação de MnO₂ Litiado

Mil e duzentos gramas de Delta EMD Lithium Grade MnO₂ (disponível junto à Delta EMD Ltd.) foram colocados em um béquer de dois litros e dispersos com cerca de um litro de água.

15 LiOH·H₂O sólido foi adicionado ao béquer de dois litros sob agitação contínua, enquanto o pH era monitorado. Quando foi alcançado o pH desejado, de cerca de 12,5, a pasta fluida de MnO₂ em solução de LiOH foi posta de lado e deixada em repouso de um dia para outro. Sem se ater à teoria, acredita-se que deixar a solução de hidróxido de lítio em repouso de
20 um dia para outro possa permitir a difusão de prótons e íons de lítio no dióxido de manganês para atingir o equilíbrio, permitindo assim uma substituição máxima de prótons pelo lítio.

Depois de a pasta fluida ter sido deixada em repouso de um dia para outro, o pH da mesma foi ajustado para o pH alvo de 12,5, mediante a
25 adição de mais LiOH·H₂O sólido.

A pasta fluida foi, então, filtrada através de um filtro de vidro sinterizado de porosidade fina, para isolar o MnO₂ litiado. (Em algumas modalidades, pode ser usado um filtro de pressão em vez de um filtro de vidro sinterizado, como quando estão sendo produzidas quantidades relativamente
30 grandes (por exemplo, de 5 a 10 quilogramas) de MnO₂ litiado.)

O MnO₂ litiado molhado foi, então, seco de um dia para outro a 110°C, para a obtenção de cerca de 1.200 gramas de um pó marrom escuro.

Tratamento por Calor do MnO_2 Litiado em Ar

Para remover a umidade residual presente na superfície e na retícula, 1.200 gramas do MnO_2 litiado foram, então, secos a 350°C durante sete horas em ar, usando-se o procedimento de tratamento por calor descrito na patente U.S. Nº 6.190.800, de Ilchev, para formar LiMD.

O material ativo do catodo da amostra 3A foi formado mediante a combinação de cerca de 6,5 gramas do LiMD com cerca de 0,5 grama de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, usando-se um pilão de ágata durante cerca de um a dois minutos, em uma sala seca.

O material ativo do catodo da amostra 3B foi formado mediante a combinação de cerca de 6,5 gramas do LiMD com cerca de 0,5 grama de CaOH , usando-se um pilão de ágata durante cerca de um a dois minutos, em uma sala seca.

O material ativo do catodo da amostra 3C foi formado mediante a combinação de cerca de 6,5 gramas do LiMD com cerca de 0,5 grama de cal sodada, usando-se um pilão de ágata sob argônio durante cerca de um a dois minutos, em uma sala seca.

Finalmente, o material ativo do catodo da amostra 3D foi formado mediante a combinação de cerca de 6,5 gramas do LiMD com cerca de 0,5 grama de BaO , usando-se um pilão de ágata durante cerca de um a dois minutos, em uma sala seca.

Preparação de Amostras de Catodo de 4A a 4D

Preparação de MnO_2 Litiado

O MnO_2 litiado foi preparado mediante o uso do processo conforme descrito acima em relação às amostras de 3A a 3D.

Tratamento por Calor do MnO_2 Litiado em Oxigênio

Mil gramas do MnO_2 litiado foram aquecidos em um forno de retorta, em uma atmosfera que inclui cerca de 100 % de oxigênio. Um tanque de oxigênio foi usado para fornecer um fluxo de oxigênio através do forno, conforme o MnO_2 litiado era aquecido. O MnO_2 litiado foi aquecido a uma temperatura de cerca de 450°C durante cerca de 24 horas, para formar um óxido de manganês litiado.

O material ativo do catodo da amostra 4A foi formado mediante a combinação de cerca de 6,5 gramas do óxido de manganês litiado com cerca de 0,5 grama de Ca(OH)_2 , usando-se um pilão de ágata durante cerca de um a dois minutos, em uma sala seca.

- 5 O material ativo do catodo da amostra 4B foi formado mediante a combinação de cerca de 6,5 gramas do óxido de manganês litiado com cerca de 0,5 grama de CaO , usando-se um pilão de ágata durante cerca de um a dois minutos, em uma sala seca.

- 10 O material ativo do catodo da amostra 4C foi formado mediante a combinação de cerca de 6,5 gramas do óxido de manganês litiado com cerca de 0,5 grama de cal sodada, usando-se um pilão de ágata sob argônio durante cerca de um a dois minutos, em uma sala seca.

- 15 Finalmente, o material ativo do catodo da amostra 4D foi formado mediante a combinação de cerca de 6,5 gramas do óxido de manganês litiado com cerca de 0,5 grama de BaO , usando-se um pilão de ágata durante cerca de um a dois minutos, em uma sala seca.

Teste de Gás em Bolsa de Folha Metálica

- 20 Foram realizados, então, testes de gás em bolsa de folha metálica para as amostras de 1A a 1D, de 2A a 2D, de 3A a 3D, e de 4A a 4D. Os resultados desses testes de gás em bolsa de folha metálica estão reproduzidos nas Tabelas de 1a 4, abaixo. Para cada um dos testes de gás em bolsa de folha metálica, 1,8 gramas de eletrólito (0,65M LiTFS dissolvido em 10 % EC, 20 % PC e 70 % EMD) e 7,0 gramas de uma amostra de catodo foram adicionados ao interior de uma bolsa de Mylar aluminizado. A bolsa foi, então, lacrada e armazenada a 60°C durante diferentes períodos de tempo. A emissão de gás foi determinada mediante deslocamento e pesagem debaixo d'água.

Tabela 1 - Ca(OH)_2 como o agente de absorção de CO_2

	Amostra 1A (HEMD)	Amostra 2A	Amostra 3A	Amostra 4A
Total de gás após 24 horas	23,51 cm ³	-0,75 cm ³	-0,72 cm ³	-1,12 cm ³
Total de gás após 1 semana	36,63 cm ³	3,28 cm ³	7,08 cm ³	-1,02 cm ³

	Amostra 1A (HEMD)	Amostra 2A	Amostra 3A	Amostra 4A
Total de gás após 2 semanas	40,75 cm ³	8,62 cm ³	13,13 cm ³	-0,96 cm ³
Total de gás após 3 semanas	44,68 cm ³	12,73 cm ³	17,21 cm ³	-0,80 cm ³
Total de gás após 4 semanas	47,13 cm ³	15,28 cm ³	20,09 cm ³	0,26 cm ³
Total de gás após 4 semanas, em relação à Amostra 1A	n/a	32,4%	42,6%	0,6%

Tabela 2 - CaO como o agente de absorção de CO₂

	Amostra 1B (HEMD)	Amostra 2B	Amostra 3B	Amostra 4B
Total de gás após 24 horas	23,51 cm ³	1,67 cm ³	12,05 cm ³	1,09 cm ³
Total de gás após 1 semana	36,63 cm ³	5,99 cm ³	23,83 cm ³	5,53 cm ³
Total de gás após 2 semanas	40,75 cm ³	8,86 cm ³	27,78 cm ³	7,95 cm ³
Total de gás após 3 semanas	44,68 cm ³	10,13 cm ³	30,91 cm ³	9,78 cm ³
Total de gás após 4 semanas	47,13 cm ³	11,30 cm ³	33,02 cm ³	11,01 cm ³
Total de gás após 4 semanas, em relação à Amostra 1B	n/a	24,0%	70,0%	23,4%

Tabela 3 - cal sodada como o agente de absorção de CO₂

	Amostra 1C (HEMD)	Amostra 2C	Amostra 3C	Amostra 4C
Total de gás após 24 horas	22,73 cm ³	-2,87 cm ³	-1,40 cm ³	-0,68 cm ³
Total de gás após 1 semana	34,04 cm ³	-2,51 cm ³	-0,41 cm ³	-1,14 cm ³
Total de gás após 2 semanas	40,01 cm ³	5,04 cm ³	4,70 cm ³	-0,88 cm ³
Total de gás após 3 semanas	43,46 cm ³	12,43 cm ³	9,62 cm ³	1,29 cm ³
Total de gás após 4 semanas	45,60 cm ³	16,90 cm ³	12,67 cm ³	4,37 cm ³
Total de gás após 4 semanas, em relação à Amostra 1C	n/a	37,1%	27,8%	9,6%

Tabela 4 - BaO como o agente de absorção de CO₂

	Amostra 1D (HEMD)	Amostra 2D	Amostra 3D	Amostra 4D
Total de gás após 24 horas	22,73 cm ³	11,38 cm ³	19,01 cm ³	10,58 cm ³
Total de gás após 1 semana	34,04 cm ³	18,17 cm ³	28,90 cm ³	17,48 cm ³
Total de gás após 2 semanas	40,01 cm ³	21,29 cm ³	33,17 cm ³	20,38 cm ³

	Amostra 1D (HEMD)	Amostra 2D	Amostra 3D	Amostra 4D
Total de gás após 3 semanas	43,46 cm ³	23,37 cm ³	36,01 cm ³	22,25 cm ³
Total de gás após 4 semanas	45,60 cm ³	24,43 cm ³	37,92 cm ³	23,39 cm ³
Total de gás após 4 semanas, em relação à Amostra 1D	n/a	53,6%	83,2%	51,3%

Exemplo 2

Seis amostras de catodo (amostras 5, de 6A a 6D e 7) foram preparadas de acordo com os procedimentos expostos a seguir.

Preparação de Dióxido de Manganês Litiado a 25°C

- 5 Três amostras de dióxido de manganês litiado foram preparadas com três diferentes valores de pH alvo: pH 12 (amostra 5), pH 12,5 (amostra 6) e pH 13 (amostra 7), utilizando-se o procedimento descrito a seguir.

- Seiscentos gramas de EMD (Delta EMD Lithium Grade MnO₂) foram colocados em um béquer de dois litros e dispersos com cerca de um
10 litro de água.

LiOH·H₂O sólido (disponível junto à Fisher) foi adicionado ao béquer sob agitação contínua, enquanto o pH do conteúdo do béquer era monitorado.

- Quando foi atingido o pH desejado (mencionado acima), a pasta
15 fluida de MnO₂ em solução de LiOH foi posta de lado e deixada em repouso de um dia para outro (durante cerca de 16 horas) a cerca de 25°C.

- Depois de a pasta fluida ter sido deixada em repouso de um dia para outro, o pH da mesma tipicamente estava a cerca de 0,1 unidade de pH do pH alvo. Uma quantidade adicional de LiOH·H₂O sólido foi, então, adicionada à pasta fluida para ajustar o pH da mesma e chegar ao pH alvo.
20

Depois de atingido o pH alvo, a pasta fluida foi filtrada através de um filtro de vidro sinterizado de porosidade fina, para isolar o dióxido de manganês litiado (para a produção de quilogramas do dióxido de manganês litiado, pode ser usado um filtro de pressão).

- 25 O dióxido de manganês molhado foi, então, seco de um dia para outro (durante cerca de 16 horas) sob vácuo, a 110°C, para a obtenção de um pó marrom escuro.

Tratamento por Calor de Dióxido de Manganês Litiado em Ar a 350°C

Aproximadamente 300 gramas de cada uma das amostras 5, 6 e 7 foram aquecidos em ar a 350°C durante 7 horas, mediante o uso do procedimento de tratamento por calor descrito na patente U.S. Nº 6.190.800 de Ilchev et al., para formar LiMD.

Adição de Agente de Absorção de CO₂

A amostra 6 foi, então, dividida de maneira uniforme em quatro amostras menores de 6A a 6D, cada uma na quantidade de cerca de 75 gramas.

10 A amostra 6A foi combinada com CaO, mediante o uso de um pilão de ágata durante cerca de um a dois minutos em uma sala seca. Uma quantidade suficiente de CaO foi combinada à amostra 6A, até que esta incluísse cerca de 0,7 %, em peso, de CaO.

15 A amostra 6B foi combinada com Ca(OH)₂, mediante o uso de um pilão de ágata durante cerca de um a dois minutos em uma sala seca. Uma quantidade suficiente de Ca(OH)₂ foi combinada à amostra 6B, até que esta incluísse cerca de 0,7 %, em peso, de Ca(OH)₂.

20 A amostra 6C foi combinada com CaO, mediante o uso de um pilão de ágata durante cerca de um a dois minutos em uma sala seca. Uma quantidade suficiente de CaO foi combinada à amostra 6C, até que esta incluísse cerca de 7 %, em peso, de CaO.

25 A amostra 6D foi combinada com Ca(OH)₂, mediante o uso de um pilão de ágata durante cerca de um a dois minutos em uma sala seca. Uma quantidade suficiente de Ca(OH)₂ foi combinada à amostra 6D, até que esta incluísse cerca de 7 %, em peso, de Ca(OH)₂.

Teste de Câmera Digital

30 Agora com referência às Figuras 2 e 3, são mostrados os resultados de um teste de "câmera digital" à temperatura ambiente para células de teste que incluíam uma das amostras 5, de 6A a 6D ou 7. O teste de câmera digital foi realizado mediante o uso de um sistema de testes em bancada para baterias Maccor 2300 Series, disponível junto à Maccor. O teste de câmera digital simulou as condições de funcionamento de uma câmera

digital, submetendo as células de teste a um certo número de pulsos, cada um dos quais tinha uma carga de energia específica e durava um período específico de tempo (fornecido na Tabela 5), até um valor de corte de 2 Volts. Durante o teste de câmera digital, foram testadas seis células do tipo moeda de tamanho 2430, cada qual preenchida com 0,3 grama de uma das amostras 5, de 6A a 6D, ou 7. As células incluem, também, um eletrólito (uma mistura de EC, PC e EMD). Para comparação, uma célula do tipo moeda de tamanho 2430 preenchida com 0,3 grama de β -EMD (disponível junto à Delta) foi usada como célula de controle. Os resultados do teste de câmera digital para as amostras 5, 6A, 6B e 7 em células sem uso prévio (células que não haviam sido descarregadas antes do teste) são mostrados na figura 2, enquanto os resultados do teste de câmera digital para as amostras 5, 6C, 6D e 7 em células sem uso prévio são mostrados na figura 3. Para cada uma das amostras mostradas nas Figuras 2 e 3, foi registrado o número total de ciclos até a tensão de corte. (Cada pulso ao qual uma célula respondeu foi considerado como um ciclo.)

A Tabela 5, abaixo, mostra o protocolo de teste para o teste de câmera digital. Cada célula do tipo moeda de tamanho 2430 foi primeiro submetida a uma porção do teste com "Flash ligado - LCD ligado" que incluiu uma série de pulsos e foi, então, submetida a uma porção do teste com "Flash desligado - LCD ligado" que também incluiu uma série de pulsos. Cada pulso (mencionado como "etapa" na Tabela) foi projetado de modo a imitar uma função da câmera, proporcionando o correspondente consumo de energia da bateria. Por exemplo, a etapa 1 correspondeu ao consumo exigido pelo mostrador de LCD de uma câmera, a etapa 2 correspondeu ao recurso de zoom de uma câmera, as etapas 3, 5, 7 e 9 corresponderam à função de processamento de uma câmera (que aciona o microprocessador da câmera), a etapa 4 correspondeu ao recurso de foco automático de uma câmera, a etapa 6 correspondeu à função de obturador de uma câmera, a etapa 8 correspondeu à função de recarga do flash de uma câmera, a etapa 10 correspondeu à função de espera do LCD de uma câmera (em que o mostrador da câmera está ligado, embora a câmera esteja em modo de es-

- pera), e a etapa 11 correspondeu à função de repouso de uma câmara (em que não há carga sobre a bateria). A Tabela 5 mostra, também, o tempo (em segundos) para cada etapa, bem como a carga (em Watts) de cada etapa sobre as células do tipo moeda de tamanho 2430, e qual seria a carga correspondente (em Watts) de cada etapa em uma célula do tipo 2/3 A.

Tabela 5

Função	<u>FLASH LIGADO - LCD LIGADO</u>				<u>FLASH DESLIGADO - LCD LIGADO</u>			
	Eta- pa	Carga (W) para célula do tipo 2/3 A	Amostra de carga (W) (cé- lula do tipo moeda de tamanho 2430)	Tem- po (s)	Eta- pa	Carga (W) 2/3 da célula A	Amostra de carga (W) (cé- lula do tipo mo- eda de tamanho 2430)	Tem- po (s)
LCD	1	2,9	0,0829	0,5	1	2,9	0,0829	0,5
Zoom	2	4,87	0,1391	0,5	2	4,87	0,1391	0,5
Proces- so	3	2,9	0,0829	1	3	2,9	0,0829	2
Foco automá- tico	4	4,87	0,1391	0,5	4	4,87	0,1391	0,5
Proces- so	5	2,9	0,0829	1	5	2,9	0,0829	1
Obtura- dor	6	6	0,1714	0,1	6	6	0,1714	0,1
Proces- so	7	2,9	0,0829	1	7	3	0,0857	2,4
Recarga do flash	8	5	0,1429	1				
Proces- so	9	3	0,0857	0,4				
LCD em espera	10	2,9	0,0829	14	10	2,9	0,0829	13
Resto	11	0	0	40	11	0	0	40

Exemplo 3

Dois tipos diferentes de células do tipo 2/3 A (amostras de célula 8 e 9) foram preparadas de acordo com os procedimentos expostos a seguir.

Seis células de cada amostra foram preparadas de cada vez. Os resultados dos testes, fornecidos abaixo, referem-se a um lote de seis células da amostra 8 e um lote de seis células da amostra 9. Os resultados dos testes para cada amostra refletem a média dos resultados para as seis células daquela amostra.

Preparação do Catodo

Os catodos para as células do tipo 2/3 A foram preparados conforme exposto a seguir.

Preparação da Mistura Inicial

Primeiro, foi preparada uma mistura inicial. A quantidade de cada componente usado para preparar a mistura inicial é mostrada na Tabela 6:

Tabela 6

Material	Quantidade (gramas)	Concentração (porcentagem em peso)
EMD litiado	2,802	93,4
grafite	66	2,2
carbono de negro-de-acetileno	132	4,4

O EMD litiado usado na mistura inicial foi preparado conforme exposto a seguir.

Aproximadamente seis quilogramas de MnO_2 de grau alcalino (disponível junto à Kerr McGee (Trona-D)) foram adicionados a um tanque de reação de 30 litros. Aproximadamente seis litros de ácido sulfúrico a 1M foram, então, adicionados ao tanque. O conteúdo do tanque foi agitado periodicamente ao longo de um período de cerca de duas horas.

O pó foi deixado assentar no fundo do tanque, e o líquido foi decantado mediante o uso de uma tubulação de Tygon como sifão.

O pó resultante foi enxaguado mediante a adição de cerca de 20 litros de água desionizada, seguida de agitação durante dois minutos. Depois de os sólidos terem sido deixados assentar, a água de lavagem foi decantada. A lavagem do pó foi, então, repetida.

Aproximadamente seis litros de ácido sulfúrico a 1M foram adi-

cionados ao tanque, e o conteúdo do mesmo foi deixado repousar de um dia para outro.

Então, foi adicionada água desionizada fresca, a uma razão de um litro de água para cada quilograma de MnO_2 . O pH inicial da mistura foi registrado, e o conteúdo do tanque foi agitado.

Cerca de 225 a 260 gramas de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ sólido foram adicionados ao tanque, em incrementos de 20 a 30 gramas, ao longo de um período de cerca de 20 a 30 minutos (permitindo que o pH da mistura se estabilizasse em torno de 13, entre adições de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$). O tanque foi coberto e seu conteúdo foi agitado de um dia para outro.

A agitação foi, então, desativada e os sólidos foram deixados separar-se da solução por assentamento (durante cerca de 45 minutos). A mistura foi, então, filtrada mediante o uso de um filtro de pressão, resultando em uma torta sólida de material.

A torta foi transferida do filtro para um forno convencional, no qual foi seca a uma temperatura entre 60°C e 90°C . A torta seca resultante foi, então, triturada mediante o uso de um pilão, resultando em um pó de MnO_2 litiado.

Depois disso, cerca de 1.000 a 1.200 gramas do pó de MnO_2 litiado foi aquecido em uma fornalha coberta dotada de um elemento de inserção de retorta, em uma atmosfera que inclui cerca de 100 % de oxigênio. Um tanque de oxigênio foi usado para fornecer um fluxo de oxigênio através do forno, conforme o MnO_2 litiado era aquecido. O MnO_2 litiado foi aquecido a uma temperatura de cerca de 450°C durante cerca de 24 horas, para formar um óxido de manganês litiado (EMD litiado).

O EMD litiado, a grafite e o carbono de negro-de-acetileno foram pesados e adicionados a um misturador de alto cisalhamento (um misturador Henschel). O conteúdo foi misturado a seco durante 20 a 40 minutos, a uma velocidade de rotação de cerca de 293,2 rad/s (2.800 RPM). O tempo de mistura para cada lote de mistura inicial produzido foi determinado mediante a medição da densidade aparente Scott (DAS) da mistura em intervalos de cinco minutos. Quando a DAS estava entre 14,75 gramas e 16,39 gra-

mas, a misturação foi interrompida. O procedimento foi repetido até a produção de um total de cerca de 8.000 gramas de mistura inicial. A mistura inicial foi, então, dividida em três lotes de quantidades iguais.

Preparação da Pasta de Catodo

- 5 Em seguida, foi preparada a pasta de catodo. A quantidade relativa de cada componente usado para preparar a pasta de catodo úmida para cada célula é mostrada na Tabela 7:

Tabela 7

Material	Amostra 8 - Concentração (porcentagem em peso)	Amostra 9 - Concentração (porcentagem em peso)
Mistura inicial	68,4	65,7
CaO	0	0,7
Álcool isopropílico	27,1	29,2
PTFE (aglutinante de Teflon)	4,4	4,5

- A pasta de catodo para cada célula foi preparada mediante a
- 10 misturação de quantidades equivalentes de mistura inicial e álcool isopropílico em um misturador KitchenAid com suporte e capacidade para 5,7 litros. O conteúdo foi misturado sob baixa velocidade até que o pó estivesse completamente umedecido, sendo obtida uma pasta com textura lisa e isenta de grumos (cerca de 10 a 15 minutos). Nesse ponto, a pasta tinha uma textura
- 15 similar a de massa corrida. Uma suspensão aquosa de PTFE (Teflon) foi, então, adicionada à pasta, e a pasta foi misturada no ajuste mais baixo durante de um a três minutos. Conforme o Teflon era misturado à pasta, a pasta fluida começou a coalescer e a desprender-se das laterais do recipiente de misturação. Quando o operador foi capaz de manusear a pasta sem que
- 20 esta deixasse um resíduo após o manuseio, determinou-se que o Teflon estava totalmente incorporado à pasta.

Preparação de Catodos

- Após o preparo da pasta de catodo, foram preparados os catodos. A quantidade relativa de cada componente no revestimento de catodo é
- 25 mostrada na Tabela 8:

Tabela 8

Material	Amostra 8 - Concentração (porcentagem em peso)	Amostra 9 - Concentração (porcentagem em peso)
Mistura inicial	96,26	94,90
CaO	0	0,96
PTFE (aglutinante de Teflon)	3,74	4,15

- O catodo para cada célula foi preparado mediante o corte de uma grade de metal expandido de aço inoxidável em lâminas de 20,3 cm (8 polegadas) por 22,9 cm (9 polegadas). Uma fita de pasta de catodo foi colocada em um lado de uma lâmina, ao longo de uma das bordas com largura de 22,9 cm (nove polegadas). A lâmina foi, então, colocada entre duas camadas de papel mata-borrão adsorvente, sendo esse conjunto carregado em um cilindro mecânico (um cilindro Rondo), com a borda da lâmina que contém a pasta servindo como borda anterior. Foi usado um ajuste de lacuna de cerca de 0,5 cm (0,2 polegada) no cilindro Rondo. Depois de a lâmina ter sido passada através do cilindro Rondo, o excesso de material foi removido da lâmina revestida, e o processo foi repetido para o lado não-revestido da lâmina. A lâmina de dupla face foi, então, suspensa em uma prateleira de secagem e submetida a uma secagem a ar para remover o álcool isopropílico presente na pasta de catodo. A espessura da lâmina de catodo após a secagem situou-se na faixa de 0,04 cm (0,017 polegada) a 0,8 cm (0,30 polegada). A lâmina de catodo seca foi compactada mediante sua passagem através de um moinho de calandras, o que reduziu a espessura da lâmina de catodo para cerca de 0,04 cm (0,016 polegada).
- Depois de a lâmina de catodo ter sido preparada, os catodos calandrados foram cortados no comprimento desejado mediante o uso de uma faca com lâmina de aço e reduzida à largura desejada mediante o uso de uma faca cilíndrica de aço endurecido. Uma borda de cada um dos catodos cortados teve, então, seu revestimento de catodo removido mediante o uso de um dispositivo ultra-sônico, expondo assim a grade de metal (para contato com a carcaça da bateria).

Preparação das Células

As amostras de célula 8 e 9 foram preparadas mediante a adição de um catodo, um anodo, um eletrólito e um separador, em um recipiente de aço rolado a frio niquelado.

5 O anodo incluía lítio metálico dopado com 0,15 %, em peso, de alumínio, e com peso de 0,526 a 0,606 grama, comprimento de 24,1 cm (9,5 polegadas), largura de 2,5 cm (0,97 polegada) e espessura de 0,02 cm (0,007 polegada).

10 O eletrólito incluía de 11,4 % a 11,8 %, em peso, de carbonato de etileno, de 22,9 % a 23,6 %, em peso, de carbonato de propileno, de 56,1 % a 57,2 %, em peso, de dimetóxi etano, de 500 a 600 ppm de LiNO_3 , e de 7,4 a 9,6 %, em peso, de LiSO_3CF_3 .

15 O separador consistia em polipropileno microporoso (Celgard 2400®, Celgard Inc.), com peso de 0,2 a 0,26 grama, comprimento de 28,5 cm (11,235 polegadas) a 28,6 cm (11,265 polegadas), largura de 2,91 cm (1,145 polegadas) a 2,98 cm (1,175 polegadas), e espessura de 0,003 cm (0,001 polegada).

Teste de Gás Dentro da Célula

20 Foram realizados testes de gás dentro da célula nas amostras de célula 8 e 9. Em um teste de gás dentro da célula, cada célula é primeiro pré-descarregada em cerca de 6 % a cerca de 8 %. A célula é, então, lacrada dentro de uma bolsa de Mylar aluminizado e armazenada a 60°C. A emissão de gás é determinada mediante deslocamento e pesagem debaixo d'água.

25 A figura 4 mostra a diferença em emissão de gases, durante o teste de gás dentro da célula, entre a células da amostra 9 (que incluíam CaO) e as células da amostra 8 (que não incluíam CaO). Conforme mostrado na figura 4, as células da amostra 9 experimentaram menor emissão de gases ao longo do tempo, em comparação às células da amostra 8. Por exemplo, após 14 dias de testes de gás dentro da célula, as células da amostra 8 haviam liberado cerca de seis centímetros cúbicos a mais de gás, em
30 média, do que as células da amostra 9.

Teste de Câmera Digital

Agora com referência à figura 5, os resultados de um teste de "câmera digital" à temperatura ambiente são mostrados para as amostras de célula 8 e 9. A amostra de célula 10 também foi testada, e incluía os mesmos componentes que as amostras de célula 8 e 9, exceto pelo fato de que o material ativo do catodo na amostra de célula 10 era HEMD.

O teste de câmera digital foi realizado mediante o uso de um sistema de testes em bancada para baterias Maccor 2300 Series, disponível junto à Maccor. O teste de câmera digital simulou as condições de funcionamento de uma câmera digital, submetendo as células de teste a um certo número de pulsos, cada um dos quais tinha uma carga de energia específica e durava um período específico de tempo (fornecido na Tabela 9), até uma tensão de corte de 2,2 Volts, 2,0 Volts, 1,8 Volts ou 1,5 Volts. Para cada uma das amostras de célula, foi registrado o número total de ciclos até a tensão de corte. (Cada pulso ao qual uma célula respondeu foi considerado como um ciclo.)

A Tabela 9, abaixo, mostra o protocolo de teste para o teste de câmera digital. Cada amostra de célula foi primeiro submetida a uma porção do teste com "Flash ligado - LCD ligado" que incluiu uma série de pulsos e foi, então, submetida a uma porção do teste com "Flash desligado - LCD ligado" que também incluiu uma série de pulsos. Cada pulso (mencionado como "etapa" na Tabela) foi projetado de modo a imitar uma função da câmera, proporcionando o correspondente consumo de energia da bateria. Por exemplo, a etapa 1 correspondeu ao consumo exigido pelo mostrador de LCD de uma câmera, a etapa 2 correspondeu ao recurso de zoom de uma câmera, as etapas 3, 5, 7 e 9 corresponderam à função de processamento de uma câmera (que aciona o microprocessador da câmera), a etapa 4 correspondeu ao recurso de foco automático de uma câmera, a etapa 6 correspondeu à função de obturador de uma câmera, a etapa 8 correspondeu à função de recarga do flash de uma câmera, a etapa 10 correspondeu à função de espera do LCD de uma câmera (em que o mostrador da câmera está ligado, embora a câmera esteja em modo de espera), e a etapa 11 corres-

pondeu à função de repouso de uma câmera (em que não há carga sobre a bateria). A Tabela 9 mostra também o tempo (em segundos) para cada etapa, bem como a carga (em Watts) de cada etapa nas amostras 8 e 9 de células de tamanho 2/3 A.

5 Tabela 9

Função	<u>FLASH LIGADO - LCD LIGADO</u>			<u>FLASH DESLIGADO - LCD LIGADO</u>		
	Etapa	Carga (W) amostra de célula do tipo 2/3 A	Tempo (s)	Etapa	Carga (W) amostra de célula do tipo 2/3 A	Tempo (s)
LCD	1	2,9	0,5	1	2,9	0,5
Zoom	2	4,87	0,5	2	4,87	0,5
Processo	3	2,9	1	3	2,9	2
Foco automático	4	4,87	0,5	4	4,87	0,5
Processo	5	2,9	1	5	2,9	1
Obturador	6	6	0,1	6	6	0,1
Processo	7	2,9	1	7	3	2,4
Recarga do flash	8	5	1			
Processo	9	3	0,4			
LCD em espera	10	2,9	14	10	2,9	13
Resto	11	0	40	11	0	40

Conforme mostrado na figura 5, a presença de CaO no catodo da amostra de célula 9 não teve um impacto adverso significativo no desempenho da amostra de célula 9 no teste de câmera digital.

Outras Modalidades

10 Embora certas modalidades tenham sido descritas, outras modalidades são possíveis.

Em algumas modalidades, por exemplo, um catodo pode incluir

mais de um agente de absorção de CO₂. Por exemplo, um catodo pode incluir três, quatro ou cinco diferentes agentes de absorção de CO₂.

5 Como outro exemplo, embora tenham sido descritas células eletroquímicas com catodos que incluem um agente de absorção de CO₂, em determinadas modalidades um ou mais outros componentes de uma célula eletroquímica podem incluir um agente de absorção de CO₂. Por exemplo, uma célula eletroquímica pode ter um separador que inclui um agente de absorção de CO₂.

10 Como um exemplo adicional, embora a célula eletroquímica 10 na figura 1 seja uma célula primária, em algumas modalidades uma célula secundária pode ter um catodo que inclui um ou mais dos agentes de absorção CO₂ acima descritos. Em algumas dessas modalidades, a célula pode incluir um separador relativamente robusto, como um separador que tenha várias camadas e/ou que seja relativamente espesso. A célula secundária
15 pode, também, ser projetada de modo a acomodar alterações, como dilatação, que possam ocorrer na dita célula.

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

REIVINDICAÇÕES

1. Célula eletroquímica, compreendendo:
um catodo compreendendo MnO_2 e um agente de absorção de CO_2 ;
5 um anodo contendo lítio; e
um eletrólito.
2. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, em que o MnO_2 é gama- MnO_2 .
3. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, em
10 que o MnO_2 é litiado.
4. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 3, em que o MnO_2 contém de 0,1 % a 2 % de lítio, em peso.
5. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, em que o lítio é uma liga de lítio.
- 15 6. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de absorção de CO_2 é um óxido metálico.
7. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de absorção de CO_2 é CaO ou BaO .
8. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, em
20 que o agente de absorção de CO_2 é selecionado do grupo consistindo em Li_2O , Na_2O e SrO .
9. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de absorção de CO_2 é um hidróxido metálico.
10. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, em
25 que o agente de absorção de CO_2 é Ca(OH)_2 ou NaOH .
11. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de absorção de CO_2 é selecionado do grupo consistindo em Mg(OH)_2 , Al(OH)_3 , Sr(OH)_2 e LiOH .
12. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, em
30 que o agente de absorção de CO_2 é cal sodada.
13. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, em que o eletrólito é não-aquoso.

14. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 13, em que o eletrólito é selecionado do grupo consistindo em carbonato de propileno e carbonato de etileno.

5 15. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, em que o catodo compreende de 0,1 % a 15 % do agente de absorção de CO_2 , em peso.

16. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, em que o catodo compreende de 0,5 % a 10 % do agente de absorção de CO_2 , em peso.

10 17. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de absorção de CO_2 não contém lítio.

18. Célula eletroquímica, compreendendo:
um catodo compreendendo MnO_2 e um agente de absorção de CO_2 ;

15 um anodo e
um eletrólito não-aquoso.

19. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 18, em que o anodo compreende uma metal alcalino.

20 20. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 18, em que o MnO_2 é litiado.

21. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 18, em que o agente de absorção de CO_2 é selecionado do grupo consistindo em CaO , BaO , Li_2O , Na_2O , SrO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, LiOH e cal sodada.

25 22. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 18, em que o eletrólito não-aquoso é selecionado do grupo consistindo em carbonato de propileno e carbonato de etileno.

23. Cátodo para uma célula eletroquímica, em que compreendendo MnO_2 e um agente de absorção de CO_2 .

30 24. Cátodo, de acordo com a reivindicação 23, em que o agente de absorção de CO_2 é selecionado do grupo consistindo em CaO , BaO , Li_2O , Na_2O , SrO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, LiOH e cal

sodada.

25. Cátodo, de acordo com a reivindicação 23, em que o MnO_2 é litiado.

26. Método para fabricação de uma célula eletroquímica, compreendendo as etapas de:

combinar um agente de absorção de CO_2 com MnO_2 , para obter um catodo; e

incorporar o catodo a uma célula eletroquímica.

27. Método, de acordo com a reivindicação 26, em que o agente de absorção de CO_2 é selecionado do grupo consistindo em CaO , BaO , Li_2O , Na_2O , SrO , Ca(OH)_2 , NaOH , Mg(OH)_2 , Al(OH)_3 , Sr(OH)_2 , LiOH e cal sodada.

28. Método, de acordo com a reivindicação 26, compreendendo, ainda, as etapas de:

(a) tratar um material de gama- MnO_2 com LiOH e calor, para obter um MnO_2 litiado;

(b) aquecer o MnO_2 litiado para remover a umidade e

(c) combinar o MnO_2 obtido em (b) ao agente de absorção de CO_2 .

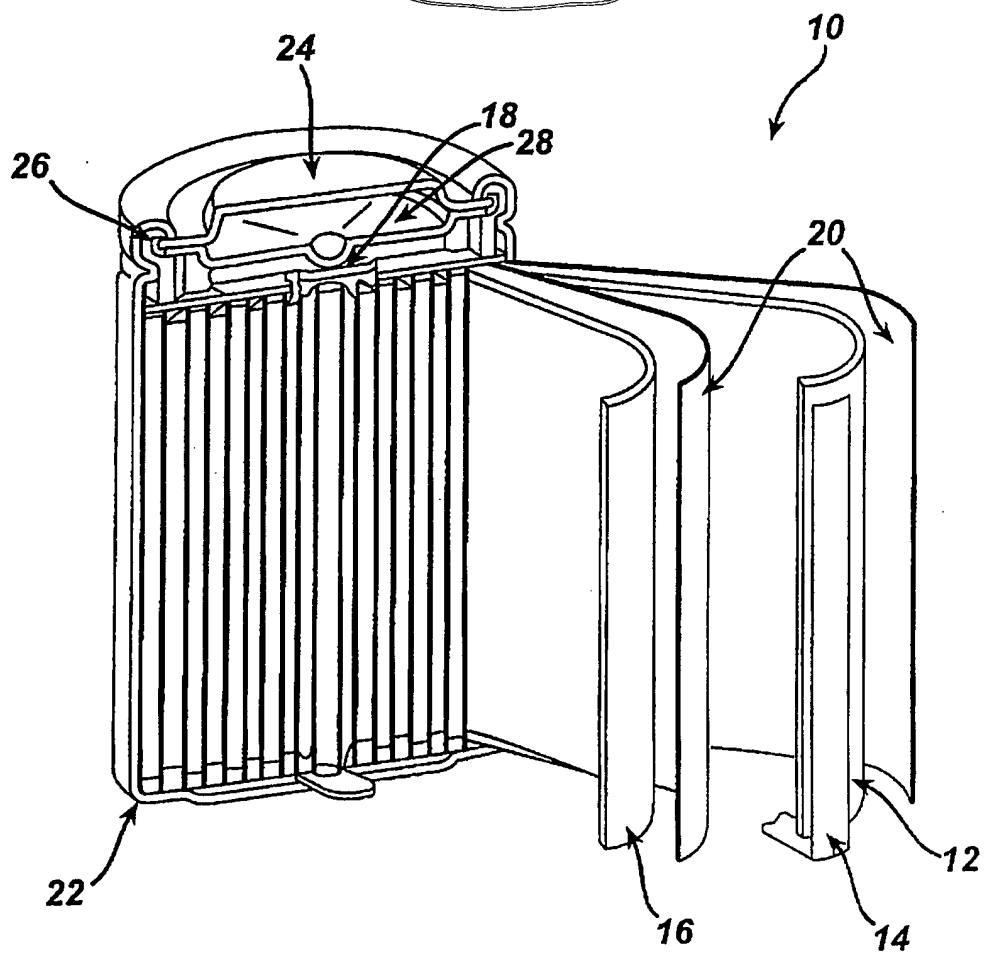
FIG. 1

FIG. 2

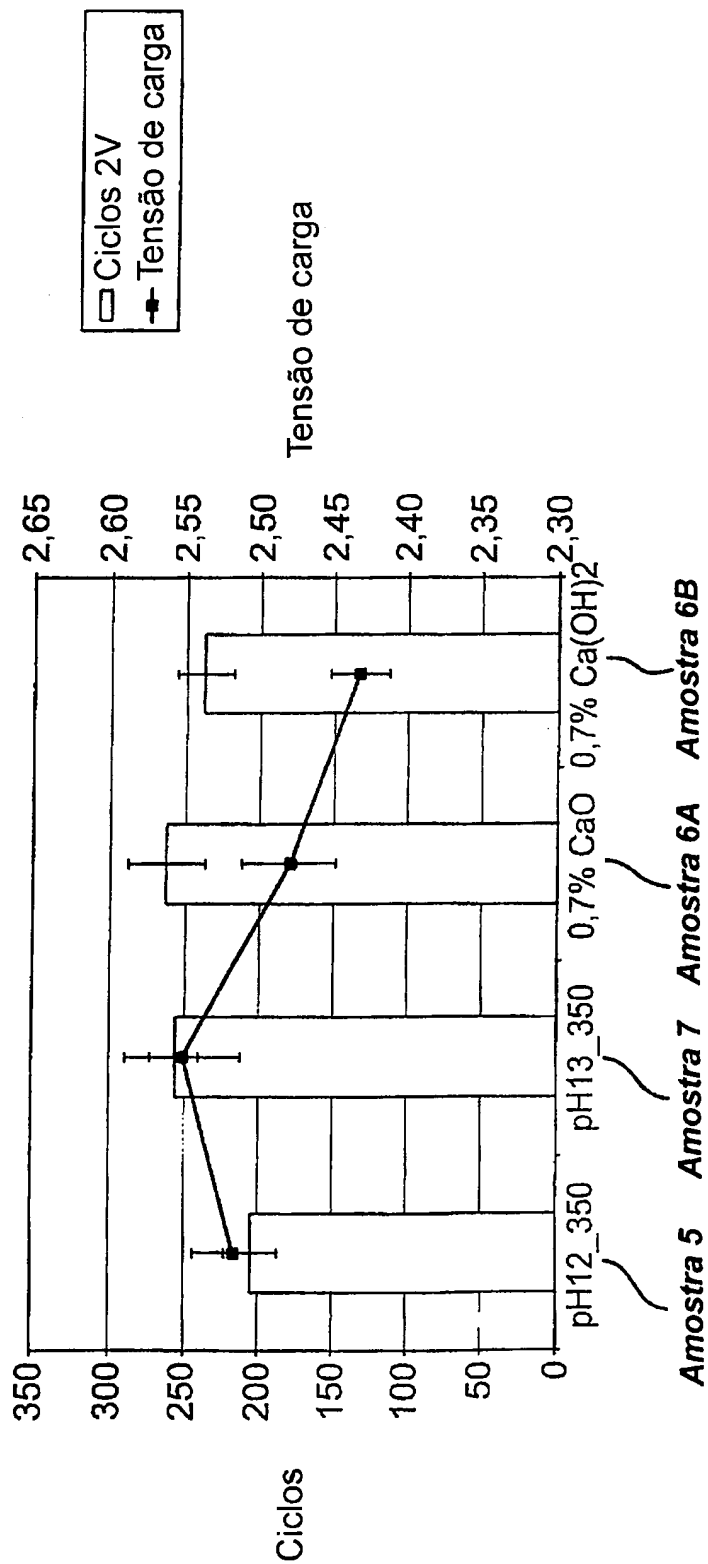


FIG. 3

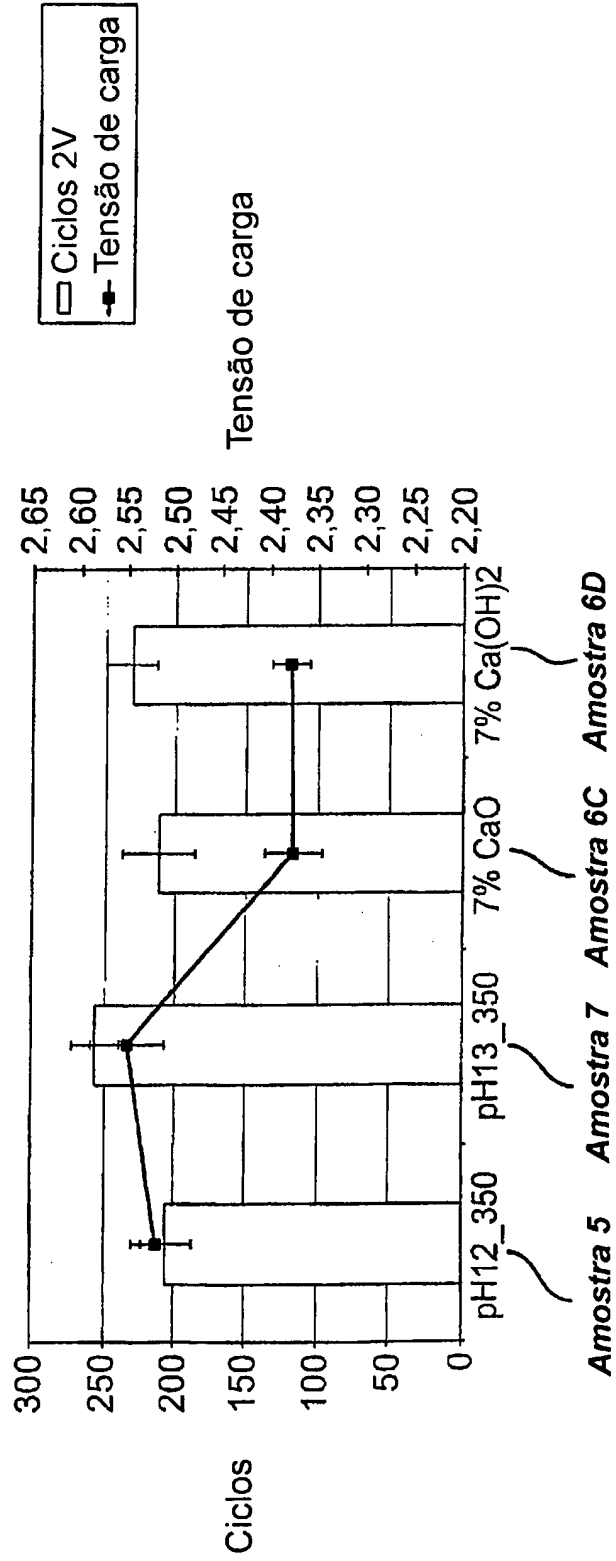


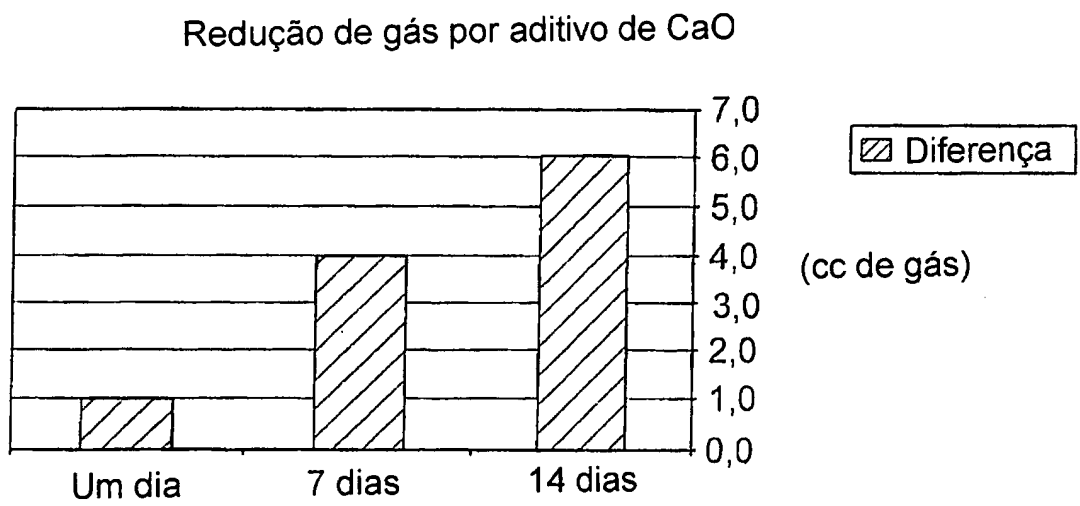
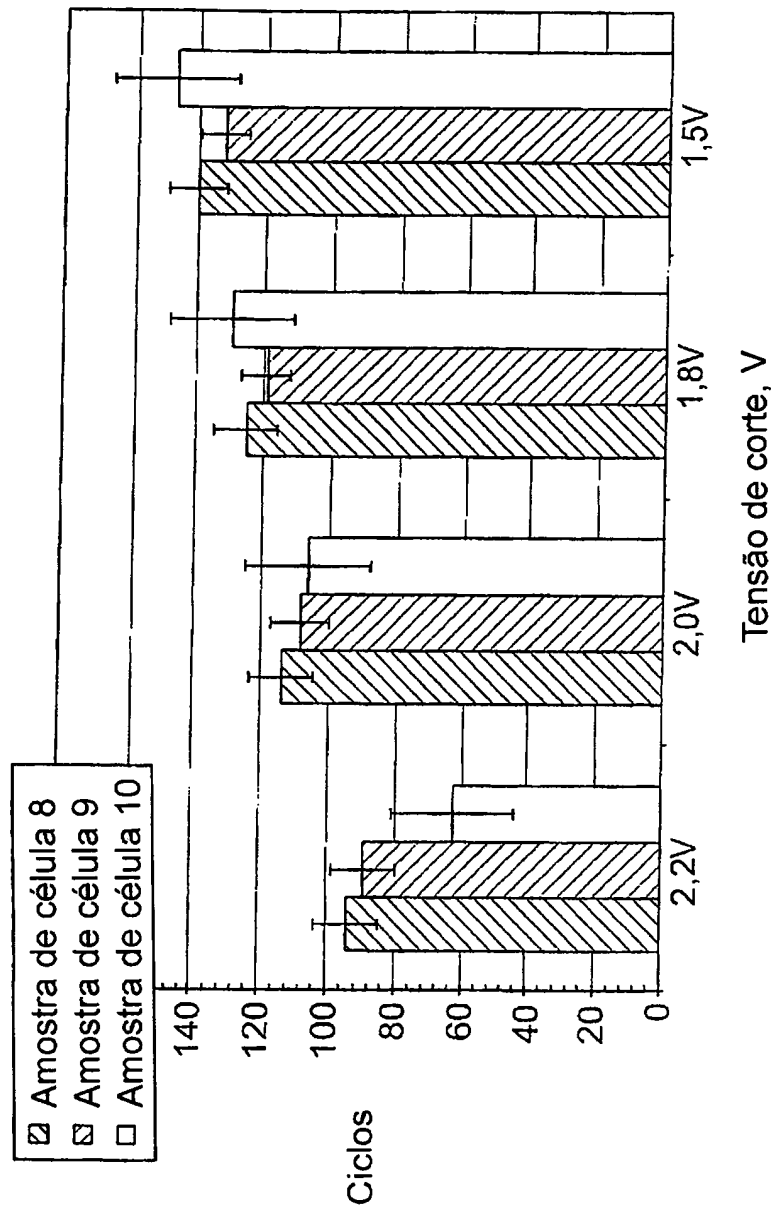
FIG. 4

FIG. 5

RESUMO

Patente de Invenção "**CÁTODOS PARA BATERIA**".

A presente invenção refere-se a uma célula eletroquímica inclui um catodo incluindo MnO_2 e um agente de absorção de CO_2 .

Novas páginas 30 e 31 do relatório descritivo, incorporando as alterações correspondentes às das páginas 25 e 40 do pedido PCT conforme relatório do Artigo 19.

dução de disco ótico 1000 reproduz os dados gravados sobre o disco ótico 9 na velocidade usual (tal como uma velocidade padrão).

Por exemplo, na Figura 7, os dados de gravação 700 incluem um sinal Hi com uma largura de pulso de $2T_H$ (2 vezes o período de relógio de gravação T_H em uma velocidade dupla), um sinal Lo com uma largura de pulso de $5T_H$, e um sinal Hi com uma largura de pulso de $8T_H$, nesta ordem. Quando a gravação é executada em uma velocidade dupla, a unidade de produção de pulso de gravação 4 produz um pulso de gravação que corresponde aos dados de gravação 700 de acordo com as condições de potência de gravação e as condições de pulso de gravação utilizadas para a velocidade dupla. Enquanto que com um dispositivo de gravação e reprodução de disco ótico convencional um pulso de gravação 701 é produzido, com o dispositivo de gravação e reprodução de disco ótico 1000 referente à Modalidade 4 da presente invenção um pulso de gravação 702 é produzido. Com estes dois pulsos de gravação 701 e 702, respectivamente, os pulsos dianteiros 706 e 713 cada um corresponde à marca mais curta, os pulsos de espaço 711 e 718 cada um corresponde a um espaço com um comprimento de $5T$, e as combinações (707 e 709; 714 e 716) dos pulsos dianteiros e dos pulsos intermediários subsequentes cada uma corresponde a uma marca longa com um comprimento de $8T_H$. Em relação aos níveis de referência 719 e 720, os níveis 705 e 712 dos pulsos dianteiros 706, 707, 713, e 714 cada um indica uma primeira potência de gravação, os níveis 708 e 715 dos pulsos intermediários 709 e 716 cada um indica uma segunda potência de gravação, e os níveis 710 e 717 dos pulsos de espaço 711 e 718 cada um indica uma terceira potência de gravação. Aqui, a primeira potência de gravação é suficientemente mais alta do que o limite inferior da potência requerida para formar as marcas na camada de gravação 208 do disco ótico 9. A segunda potência de gravação é mais baixa do que a primeira potência de gravação, e igual a ou maior do que o limite inferior acima mencionado. A terceira potência de gravação é menor do que o limite inferior acima mencionado.

A razão no nível dos pulsos de espaço para o nível dos pulsos

dianteiros especificamente, isto é, a razão da terceira potência de gravação para a primeira potência de gravação, é diferente entre os dois pulsos de gravação 701 e 702. Na Figura 7, a razão do nível 717 do pulso de espaço 718 para o nível 712 dos pulsos dianteiros 713 e 714 no pulso de gravação 702 é mais baixa do que a razão do nível 710 do pulso de espaço 711 para o nível 705 dos pulsos dianteiros 706 e 707 no pulso de gravação 701. Portanto, a razão da terceira potência de gravação para a primeira potência de gravação no pulso de gravação 702 é mais baixa do que a razão no pulso de gravação 701. Especificamente, o nível 712 dos pulsos dianteiros em relação ao nível de referência 720 do pulso de gravação 702 é mais alto do que o nível 705 dos pulsos dianteiros em relação ao nível de referência 719 do pulso de gravação 701, e o nível 717 dos pulsos de espaço em relação ao nível de referência 720 do pulso de gravação 702 é mais baixo do que o nível 710 dos pulsos de espaço em relação ao nível de referência 719 do pulso de gravação 701.

Com um dispositivo de gravação e reprodução de disco ótico convencional, as três diferentes potências de gravação como indicado pelo pulso de gravação 701 são todas mais altas do que as potências de gravação utilizadas durante a gravação de dados em uma velocidade padrão. Neste caso, a redução na quantidade de calor que acompanha uma redução na largura do pulso de gravação é cancelada por um aumento na potência de gravação. No entanto, como a quantidade de calor residual imposto aos espaços tende a ser excessivo, a expansão das marcas tende a ser excessivamente suprimida, e o tamanho da marca mais curta especificamente tende a ser insuficiente. Em contraste, com o dispositivo de gravação e reprodução de disco ótico referente à Modalidade 4 da presente invenção, a primeira e a segunda potências de gravação indicadas pelo pulso de gravação 702 são mais altas do que as potências de gravação utilizadas durante a gravação de dados em uma velocidade padrão, mas a terceira potência de gravação é igual a ou menor do que a terceira potência de gravação aplicada durante a gravação de dados em uma velocidade padrão. Portanto, a redução na quantidade de calor que acompanha uma redução na largura do pulso de

Novo quadro reivindicatório (total de 27 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações conforme relatório do Artigo 19.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir um pulso de gravação que inclui uma combinação de um pulso dianteiro que corresponde a uma primeira potência de gravação e um pulso intermediário subsequente que corresponde a uma
5 segunda potência de gravação, e gravar os dados sobre um disco ótico com base no pulso de gravação,

em que quando os dados são gravados sobre o disco ótico com uma estrutura de múltiplas camadas, uma razão da segunda potência de gravação para a primeira potência de gravação é determinada para cada
10 camada de gravação.

2. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 1, em que a razão da segunda potência de gravação para a primeira potência de gravação é mais alta para a camada de gravação do disco ótico mais distante da cabeça do que para as outras camadas
15 de gravação.

3. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 1, em que o pulso de gravação inclui uma combinação do pulso dianteiro, do pulso intermediário, e de um último pulso subsequente.

20 4. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 1, em que o pulso de gravação inclui um pulso de resfriamento na sua cauda.

5. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 1, que tem uma etapa de gravar dados que expressam
25 a razão da segunda potência de gravação para a primeira potência de gravação sobre o disco ótico.

6. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 1, em que quando os dados são gravados sobre o disco ótico em diferentes velocidades lineares, a razão da segunda potência de gravação para a primeira potência de gravação é determinada para cada
30 uma das velocidades lineares.

7. Método para produzir um pulso de gravação que inclui uma

combinação de um pulso dianteiro que corresponde a uma primeira potência de gravação e um pulso intermediário subsequente que corresponde a uma segunda potência de gravação, e um pulso de espaço que corresponde a uma terceira potência de gravação, e gravar os dados sobre um disco ótico com base no pulso de gravação,

em que a terceira potência de gravação é mantida dentro de uma faixa menor do que o limite inferior da potência requerida para formar uma marca e pelo menos metade do valor do limite inferior.

8. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 7, em que quando a velocidade linear é mais baixa do que um valor ótimo específico para o disco ótico, a terceira potência de gravação é mantida dentro da faixa.

9. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 7, em que quando o disco ótico inclui uma pluralidade de camadas de gravação, a terceira potência de gravação é determinada para cada uma das camadas de gravação.

10. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 7, em que o pulso de gravação inclui uma combinação do pulso dianteiro, do pulso intermediário, e de um último pulso subsequente.

11. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 7, em que o pulso de gravação inclui um pulso de resfriamento na sua cauda.

12. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 7, que tem uma etapa de gravar dados que expressam a terceira potência de gravação sobre o disco ótico.

13. Método para produzir um pulso de gravação que inclui uma combinação de um pulso dianteiro que corresponde a uma primeira potência de gravação e um pulso intermediário subsequente que corresponde a uma segunda potência de gravação, e um pulso de espaço que corresponde a uma terceira potência de gravação, e gravar os dados sobre um disco ótico com base no pulso de gravação,

em que quando os dados são gravados sobre um disco ótico com uma estrutura de múltiplas camadas, uma razão da terceira potência de gravação para a primeira potência de gravação é determinada para cada camada de gravação.

5 14. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 13, em que a razão da terceira potência de gravação para a primeira potência de gravação é mais alta para a camada de gravação do disco ótico mais distante da cabeça do que para as outras camadas de gravação.

10 15. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 13, em que o pulso de gravação inclui uma combinação do pulso dianteiro, do pulso intermediário, e de um último pulso subsequente.

15 16. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 13, em que o pulso de gravação inclui um pulso de resfriamento na sua cauda.

20 17. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 13, que tem uma etapa de gravar dados que expressam a razão da terceira potência de gravação para a primeira potência de gravação sobre o disco ótico.

25 18. Método para gravar dados sobre um disco ótico de acordo com a reivindicação 13, em que quando os dados são gravados sobre o disco ótico em diferentes velocidades lineares, a razão da terceira potência de gravação para a primeira potência de gravação é determinada para cada uma das velocidades lineares.

30 19. Dispositivo de gravação de disco ótico para produzir um pulso de gravação que inclui uma combinação de um pulso dianteiro que corresponde a uma primeira potência de gravação e um pulso intermediário subsequente que corresponde a uma segunda potência de gravação, e gravar os dados com base no pulso de gravação,

em que quando os dados são gravados sobre o disco ótico com uma estrutura de múltiplas camadas, uma razão da segunda potência de

gravação para a primeira potência de gravação é determinada para cada camada de gravação.

20. Dispositivo de gravação de disco ótico para produzir um pulso de gravação que inclui uma combinação de um pulso dianteiro que corresponde a uma primeira potência de gravação e um pulso intermediário subsequente que corresponde a uma segunda potência de gravação, e um pulso de espaço que corresponde a uma terceira potência de gravação, e gravar os dados com base no pulso de gravação,

em que a terceira potência de gravação é mantida dentro de uma faixa menor do que o limite inferior da potência requerida para formar uma marca e pelo menos metade do valor do limite inferior.

21. Dispositivo de gravação de disco ótico para produzir um pulso de gravação que inclui uma combinação de um pulso dianteiro que corresponde a uma primeira potência de gravação e um pulso intermediário subsequente que corresponde a uma segunda potência de gravação, e um pulso de espaço que corresponde a uma terceira potência de gravação, e gravar os dados com base no pulso de gravação,

em que quando os dados são gravados sobre um disco ótico com uma estrutura de múltiplas camadas, uma razão da terceira potência de gravação para a primeira potência de gravação é determinada para cada camada de gravação.

22. Circuito integrado de semicondutor para ser montado em um dispositivo de gravação de disco ótico para produzir um pulso de gravação que inclui uma combinação de um pulso dianteiro que corresponde a uma primeira potência de gravação e um pulso intermediário subsequente que corresponde a uma segunda potência de gravação, e gravar os dados com base no pulso de gravação,

em que quando os dados são gravados sobre o disco ótico com uma estrutura de múltiplas camadas, uma razão da segunda potência de gravação para a primeira potência de gravação é determinada para cada camada de gravação.

23. Circuito integrado de semicondutor para ser montado em um

dispositivo de gravação de disco ótico para produzir um pulso de gravação que inclui uma combinação de um pulso dianteiro que corresponde a uma primeira potência de gravação e um pulso intermediário subsequente que corresponde a uma segunda potência de gravação, e um pulso de espaço
5 que corresponde a uma terceira potência de gravação, e gravar os dados com base no pulso de gravação,

em que a terceira potência de gravação é mantida dentro de uma faixa menor do que o limite inferior da potência requerida para formar uma marca e pelo menos metade do valor do limite inferior.

10 24. Circuito integrado de semicondutor para ser montado em um dispositivo de gravação de disco ótico para produzir um pulso de gravação que inclui uma combinação de um pulso dianteiro que corresponde a uma primeira potência de gravação e um pulso intermediário subsequente que corresponde a uma segunda potência de gravação, e um pulso de espaço
15 que corresponde a uma terceira potência de gravação, e gravar os dados com base no pulso de gravação,

em que quando os dados são gravados sobre um disco ótico com uma estrutura de múltiplas camadas, uma razão da terceira potência de gravação para a primeira potência de gravação é determinada para cada
20 camada de gravação.

25 25. Disco ótico sobre o qual dados são gravados por um dispositivo de gravação de disco ótico para produzir um pulso de gravação que inclui uma combinação de um pulso dianteiro que corresponde a uma primeira potência de gravação e um pulso intermediário subsequente que corresponde a uma segunda potência de gravação, e gravar os dados com base no pulso de gravação,

o disco ótico tendo:

uma pluralidade de camadas de gravação; e

30 uma região onde dados são gravados que expressam uma razão da segunda potência de gravação para a primeira potência de gravação determinada para cada uma das camadas de gravação.

26. Disco ótico sobre o qual dados são gravados por um disposi-

tivo de gravação de disco ótico para produzir um pulso de gravação que inclui uma combinação de um pulso dianteiro que corresponde a uma primeira potência de gravação e um pulso intermediário subsequente que corresponde a uma segunda potência de gravação, e um pulso de espaço que corresponde a uma terceira potência de gravação, e gravar os dados com base no pulso de gravação,

o disco ótico tendo uma região onde dados são gravados que expressam a terceira potência de gravação, a qual é ajustada para uma faixa menor do que o limite inferior da potência requerida para formar uma marca e pelo menos metade do valor do limite inferior.

27. Disco ótico sobre o qual dados são gravados por um dispositivo de gravação de disco ótico para produzir um pulso de gravação que inclui uma combinação de um pulso dianteiro que corresponde a uma primeira potência de gravação e um pulso intermediário subsequente que corresponde a uma segunda potência de gravação, e um pulso de espaço que corresponde a uma terceira potência de gravação, e gravar os dados com base no pulso de gravação,

o disco ótico tendo:

uma pluralidade de camadas de gravação; e

uma região onde dados são gravados que expressam uma razão da terceira potência de gravação para a primeira potência de gravação determinada para cada uma das camadas de gravação.