



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014025312-9 B1



(22) Data do Depósito: 09/04/2013

(45) Data de Concessão: 06/04/2021

(54) Título: BATERIA E ELETRÓLITO BASEADOS EM ESPÉCIES DE ORGANOENXOFRE

(51) Int.Cl.: H01M 6/04; H01M 6/14.

(30) Prioridade Unionista: 13/04/2012 US 61/623,723.

(73) Titular(es): ARKEMA INC..

(72) Inventor(es): GARY S. SMITH; LIJUAN WANG.

(86) Pedido PCT: PCT US2013035716 de 09/04/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/155038 de 17/10/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 10/10/2014

(57) Resumo: BATERIA BASEADA EM ESPÉCIES DE ORGANOENXOFRE. Baterias de metal-enxofre, tais como baterias de lítio-enxofre, são preparadas usando uma ou mais espécies de organoenxofre tais como polissulfetos orgânicos e politiolatos orgânicos como parte da solução eletrólita líquida ou de gel, como parte do cátodo, e/ou como parte de um polímero poroso funcionalizado proporcionando um elemento separador intermediário.

BATERIA E ELETRÓLITO BASEADOS EM ESPÉCIES DE ORGANOENXOFRE

ÁREA DA INVENÇÃO

[001] A invenção se relaciona com baterias tendo um ânodo à base de sódio, lítio ou sua mistura ou liga ou compósito de sódio e/ou lítio com um ou mais outros metais e um cátodo à base de enxofre elementar, selênio, ou mistura de calcogênios elementares, estando o ânodo e o cátodo separados por um elemento separador com uma solução eletrólita líquida ou em gel de um sal condutor em um solvente ou polímero aprótico polar não aquoso em contato com os eletrodos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] As baterias eletroquímicas são um meio principal de armazenamento e distribuição de energia elétrica. Devido a procura crescente por energia para aplicações eletrônicas, de transporte e armazenamento de rede, a necessidade de baterias com cada vez mais armazenamento e capacidade de distribuição de potência continuará por muito tempo no futuro.

[003] Devido ao seu peso leve e elevada capacidade de armazenamento de energia em comparação com outros tipos de baterias, as baterias de íon lítio têm sido amplamente usadas desde os 1990s iniciais para aplicações eletrônicas portáteis. No entanto, a tecnologia corrente de baterias de íon Li não atende às elevadas necessidades de potência e energia para grandes aplicações tais como armazenamento de rede ou veículos elétricos com gamas de condução que sejam competitivas com veículos alimentados por motores de combustão interna. Assim sendo, esforços extensos nas comunidades científica e técnica continuam a identificar

baterias com densidade e capacidade de energia mais elevadas.

[004] As células eletroquímicas de sódio-enxofre e lítio-enxofre oferecem capacidade de energia teórica ainda mais elevada do que células de íon Li e assim têm continuado a despertar o interesse como sistemas de bateria da "próxima geração". A conversão eletroquímica de enxofre elementar nos sulfetos monoméricos (S^{2-}) oferece uma capacidade teórica de 1675 mAh/g em comparação com menos do que 300 mAh/g para células de íon Li.

[005] Baterias de sódio-enxofre têm sido desenvolvidas e lançadas como sistemas comerciais. Infelizmente, a célula de sódio-enxofre requer tipicamente elevadas temperaturas (acima de 300 °C) para ser funcional, e assim é somente adequada para grandes aplicações estacionárias.

[006] As células eletroquímicas de lítio-enxofre, inicialmente propostas nos 1950s tardios e 1960s, são somente agora a ser desenvolvidas como sistemas de bateria comerciais. Estas células oferecem densidades de energia específicas teóricas acima de 2500 Wh/kg (2800 Wh/L) vs. 624 Wh/g para íon lítio. As densidades de energia específicas demonstradas para células de Li-S estão na gama de 250-350 Wh/kg, em comparação com 100 Wh/g para células de íon Li, sendo os valores mais baixos o resultado de características específicas dos processos eletroquímicos para estes sistemas durante a carga e descarga. Dado que as energias específicas práticas de baterias de lítio são tipicamente 25-35 % do valor teórico, a energia específica prática ótima para um sistema de Li-S seria em torno de 780 Wh/g (30 % da teoria). [V.S. Kolosnitsyn, E. Karaseva,

Pedido de Patente dos EUA 2008/0100624 A1].

[007] A química de lítio-enxofre oferece um número de desafios técnicos que têm dificultado o desenvolvimento destas células eletroquímicas, particularmente fraca ciclabilidade de descarga-carga. Não obstante, devido ao baixo peso inerente, baixo custo, elevada capacidade de potência da célula de lítio-enxofre, existe grande interesse na melhoria do desempenho do sistema de lítio-enxofre e tem sido realizado trabalho extenso nos últimos 20 anos por muitos pesquisadores em todo o mundo para abordar estas questões [C. Liang, et al. em *Handbook of Battery Materials 2^a Ed.*, Capítulo 14, pp. 811-840 (2011); V.S. Kolosnitsyn, et al., *J. Power Sources* **2011**, 196, 1478-82; e referências aí.]

[008] Um desenho de célula para um sistema de lítio-enxofre inclui tipicamente:

- Um ânodo consistindo em metal de lítio, liga de lítio ou materiais compósitos contendo lítio.
- Um separador não reativo mas poroso entre o ânodo e o cátodo (frequentemente polipropileno ou -alumina). A presença deste separador resulta em compartimentos de anólito e católito separados.
- Um cátodo poroso transportando enxofre que incorpora um ligante (frequentemente difluoreto de polivinilideno) e um material intensificador da condutividade (frequentemente grafite, grafite mesoporosa, nanotubos de carbono multiparedes, grafeno).
- Um eletrólito consistindo em um solvente aprótico polar e um ou mais sais condutores de Li [$(CF_3SO_2)_2N^-$, $CF_3SO_3^-$, $CH_3SO_3^-$, ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , halogênios, etc.]. Os

solventes usados em estas células têm incluído solventes polares apróticos básicos (complexantes com cátions) tais como sulfolano, sulfóxido de dimetila, dimetilacetamida, ureia de tetrametila, pirrolidinona de *N*-metila, sulfamida de tetraetila, tetraidrofurano, metil-THF, 1,3-dioxolano, diglima, e tetraglima. Solventes com polaridade mais baixa não são adequados devido a fraca condutividade e fraca capacidade de solvatar espécies de Li⁺, e os solventes próticos podem reagir com metal de Li. Em versões de estado sólido da célula de lítio-enxofre, os solventes líquidos são substituídos por um material polimérico tal como óxido de polietileno.

- Coletores correntes e materiais de cobertura apropriados.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[009] Composições e aplicações de polissulfetos orgânicos e politiolatos orgânicos para uso em baterias de metal-enxofre, particularmente baterias de lítio-enxofre, são proporcionadas pela presente invenção. As espécies de polissulfeto orgânico e organopolitiolato atuam para melhorar o desempenho de tais células eletroquímicas durante ciclos repetidos de descarga e carga.

[0010] A presente invenção se relaciona assim com fontes químicas de energia compreendendo uma célula ou bateria com um ou mais eletrodos positivos (cátodos), um ou mais eletrodos negativos (ânodos) e um meio eletrólito, em que a química operacional envolve redução da espécie de enxofre ou polissulfeto e oxidação das espécies de metal reativo. O eletrodo negativo comprehende um metal reativo tal como lítio, sódio, potássio ou ligas/compósitos desses metais

com outros materiais. O eletrodo positivo compreende enxofre, espécies de polissulfeto orgânico, e/ou sais de polissulfetos orgânicos de metal, e matrizes contendo estas espécies. As matrizes de eletrólitos compreendem misturas de solvente ou polímeros orgânicos, espécies de polissulfeto inorgânico ou orgânico, transportadores para a forma iônica do metal ativo, e outros componentes destinados a otimizar o desempenho eletroquímico.

[0011] Especificamente, esta invenção se relaciona com o uso de polissulfetos orgânicos, e seus análogos de organotiolato ou organopolitiolato de lítio (ou sódio, amônia quaternária ou fosfônio quaternário), como componentes no cátodo e matrizes de eletrólitos. As referidas espécies de organoenxofre se combinam quimicamente com enxofre e espécies aniônicas de mono- ou polissulfeto para formar espécies de organopolitiolato que têm afinidade aumentada para os componentes de enxofre não polares do cátodo positivo e fase de católito.

[0012] Um aspeto da invenção proporciona uma bateria, compreendendo a bateria:

- a) um ânodo compreendendo um material ativo do ânodo compreendendo sódio, lítio ou uma liga ou compósito de pelo menos um de sódio ou lítio com pelo menos um outro metal para proporcionar íons;
- b) um cátodo compreendendo um material ativo do cátodo compreendendo enxofre elementar, selênio elementar ou uma mistura de calcogênios elementares; e
- c) um elemento separador intermediário posicionado entre o ânodo e o cátodo atuando para separar soluções eletrólitas líquidas ou em gel em contato com o ânodo e o

cátodo, através do qual os íons de metal e seus contraíons se movem entre o ânodo e o cátodo durante os ciclos de carga e descarga da bateria;

em que as soluções eletrólitas líquidas ou em gel compreendem um solvente ou polímero aprótico polar não aquoso e um sal condutor e pelo menos uma das condições (i), (ii) ou (iii) é cumprida:

(i) pelo menos uma das soluções eletrólitas líquidas ou em gel compreende adicionalmente pelo menos uma espécie de organoenxofre;

(ii) o cátodo é adicionalmente compreendido por pelo menos uma espécie de organoenxofre;

(iii) o elemento separador intermediário compreende um polímero poroso funcionalizado contendo pelo menos uma espécie de organoenxofre;

em que a espécie de organoenxofre compreende pelo menos uma fração orgânica e pelo menos uma ligação $-S-S_n-$, com n sendo um inteiro de 1 ou mais.

[0013] Em uma forma de realização, somente uma das condições (i), (ii) ou (iii) é cumprida. Em outra forma de realização, todas as três condições são cumpridas. Ainda em outra forma de realização, somente duas das condições são cumpridas, p.ex., (i) e (ii), (i) e (iii), ou (ii) e (iii).

[0014] Em outro aspeto, a invenção proporciona um eletrólito compreendendo pelo menos um solvente ou polímero aprótico polar não aquoso, pelo menos um sal condutor, e pelo menos uma espécie de organoenxofre compreendida por pelo menos uma fração orgânica e pelo menos uma ligação $-S-S_n-$ em que n é um inteiro de 1 ou mais.

[0015] Outro aspeto da invenção proporciona um cátodo

compreendendo a) enxofre elementar, selênio elementar ou uma mistura de calcogênios elementares, b) pelo menos um aditivo eletricamente condutor, c) e pelo menos uma espécie de organoenxofre compreendendo pelo menos uma fração orgânica e pelo menos uma ligação $-S-S_n-$, sendo n um inteiro de 1 ou mais.

[0016] A espécie de organoenxofre, por exemplo, pode ser selecionada do grupo consistindo em polissulfetos orgânicos e/ou politiolatos orgânicos de metal. Em certas formas de realização da invenção, a espécie de organoenxofre contém um ou mais grupos funcionais contendo enxofre selecionados do grupo consistindo em ditioacetal, ditiocetal, tritio-ortocarbonato, tiossulfonato $[-S(O)_2-S-]$, tiossulfinato $[-S(O)-S-]$, tiocarboxilato $[-C(O)-S-]$, ditiocarboxilato $[-C(S)-S-]$, tiofosfato, tiofosfonato, monotiocarbonato, ditiocarbonato, e tritiocarbonato. Em outras formas de realização, a espécie de organoenxofre pode ser selecionada do grupo consistindo em polissulfetos aromáticos, poliéter-polissulfetos, polissulfeto-sais ácidos e suas misturas.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0017] A Figura 1 mostra perfis de descarga de bateria de lítio-enxofre com $n-C_{12}H_{25}SLi$ adicionado ao cátodo para ciclos repetidos de carga/descarga 3 a 63.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0018] Um material eletroativo que foi fabricado em uma estrutura para uso em uma bateria é referido como um eletrodo. De um par de eletrodos usados em uma bateria, que serve como uma fonte química de energia elétrica, o eletrodo no lado tendo um potencial eletroquímico mais elevado é referido como o eletrodo positivo, ou o cátodo,

enquanto o eletrodo no lado tendo um potencial electroquímico mais baixo é referido como o eletrodo negativo, ou o ânodo. Como usado aqui, é empregue a nomenclatura convencional para baterias em que os termos "cátodo" ou "eletrodo positivo" e "ânodo" ou "eletrodo negativo" se referem às funções electroquímicas dos eletrodos durante descarga da célula para proporcionar energia elétrica. Durante a porção de carga do ciclo, as funções electroquímicas reais de um eletrodo estão revertidas *versus* aquelas que ocorrem durante a descarga, mas a designação dos respectivos eletrodos permanece a mesma como para a descarga.

[0019] As células electroquímicas são comumente combinadas em série, sendo o agregado de tais células referido como uma bateria. Com base na química operacional das células, as baterias primárias são desenhadas para uma única descarga para proporcionar potência para um dispositivo externo. As baterias secundárias são recarregáveis, usando energia elétrica de uma fonte externa, e oferecem assim uso prolongado ao longo de múltiplos ciclos de descarga e carga.

[0020] Um material electroquimicamente ativo usado no cátodo ou eletrodo positivo é referido doravante como um material ativo do cátodo. Um material electroquimicamente ativo usado no ânodo ou eletrodo negativo é referido doravante como um material ativo do ânodo. As composições multicomponente possuindo atividade electroquímica e compreendendo um material electroquimicamente ativo e aditivo ou ligante eletricamente condutor opcional, bem como outros aditivos opcionais, são referidas doravante

como composições de eletrodo. Uma bateria compreendendo um cátodo com o material ativo do cátodo em um estado oxidado e um ânodo com o material ativo do ânodo em um estado reduzido é referida como estando em um estado carregado. Conformemente, uma bateria compreendendo um cátodo com o material ativo do cátodo em um estado reduzido, e um ânodo com o material ativo do ânodo em um estado oxidado é referida como estando em um estado descarregado.

[0021] Sem desejar estar limitado pela teoria, as seguintes são certas vantagens ou características possíveis da presente invenção. A espécie de organoenxofre pode se particionar para a fase de católito rica em enxofre. As reações de permuta química entre sulfetos ou polissulfetos dianiônicos (p.ex., Li_2S_x , $x = 1, 2, 3\dots$) e os organopolissulfetos ou organopolitiolatos (p.ex., $\text{R}-\text{S}_x-\text{R}'$ ou $\text{R}-\text{S}_x-\text{Li}$, R e R' = frações orgânicas), em conjunto com reações de extrusão/reinserção comuns a polissulfetos e politiolatos, favorecem a minimização da quantidade dos polissulfetos dianiônicos no católito e favorecem a redeposição de enxofre e espécies contendo enxofre no cátodo. A remoção líquida dos polissulfetos dianiônicos reduziria a viscosidade do eletrólito e assim minimizaria os efeitos prejudiciais da elevada viscosidade na condutividade do eletrólito. A espécie de organoenxofre pode também aumentar a dissolução, e assim remoção, das espécies de sulfeto de lítio de baixo grau insolúveis (particularmente Li_2S e Li_2S_2) em ambas as fases de católito e anólito, minimizando assim a perda de espécies de lítio reativas após ciclos repetidos de carga/descarga. O desempenho das espécies de organoenxofre pode ser "afinado"

por seleção da funcionalidade orgânica. Por exemplo, alquila ou grupos alquila de cadeia curta com funcionalidade mais polar se particionariam mais para a fase de anólito, enquanto os análogos de cadeia mais longa ou menos polares se particionariam mais para a fase de católito. O ajuste das razões relativas das espécies orgânicas de cadeia longa/não polares e curta/polares proporcionaria um meio de controle da partição de espécies contendo enxofre para o cátodo/católito. Além do mais, uma vez que a presença de alguma quantidade de polissulfeto ou politiolato no anólito é vantajosa como um meio de controle do crescimento de dendritos de lítio no ânodo durante a carga, a seleção de frações orgânicas apropriadas e suas razões relativas proporcionaria melhor controle do crescimento de dendritos.

[0022] As espécies de organoenxofre úteis na presente invenção compreendem pelo menos uma fração orgânica e pelo menos uma ligação $-S-S_n-$, em que n é um inteiro de pelo menos 1. Em uma forma de realização, a espécie de organoenxofre compreende duas frações orgânicas por molécula (que podem ser as mesmas ou diferentes uma da outra) que estão ligadas por uma ligação $-S-S_n-$ (polissulfeto) (em que n é um inteiro de 1 ou mais). A ligação $-S-S_n-$ pode formar parte de um grupo de ligação maior tal como uma ligação $-Y^1-C(Y^2Y^3)-S-S_n-$ ou uma ligação $-Y^1-C(=Y^4)-S-S_n-$, em que Y^1 é O ou S, Y^2 e Y^3 são independentemente uma fração orgânica ou $-S-S_o-Z$, onde o é 1 ou mais e Z é uma fração orgânica ou uma espécie selecionada de Li, Na, amônia quaternária, ou fosfônio quaternário, e Y^4 é O ou S. Em outra forma de realização, a

espécie de organoenxofre contém uma fração orgânica monovalente e uma espécie selecionada de Na, Li, amônia quaternária e fosfônio quaternário que estão ligadas por uma ligação $-S-S_n-$ (incluindo, por exemplo, uma ligação $-Y^1-C(Y^2Y^3)-S-S_n-$ ou ligação $-Y^1-C(=Y^4)-S-S_n-$). Ainda em outra forma de realização, uma ligação $-S-S_n-$ pode aparecer em qualquer um dos lados de uma fração orgânica. Por exemplo, a fração orgânica pode ser uma fração aromática divalente, opcionalmente substituída, $C(R^3)_2$ (com cada R^3 sendo independentemente H ou uma fração orgânica tal como uma fração orgânica C_1-C_{20}), carbonila ($C=O$) ou tiocarbonila ($C=S$).

[0023]A espécie de organoenxofre pode, por exemplo, ser selecionada do grupo consistindo em polissulfetos orgânicos, politiolatos orgânicos, incluindo aqueles com grupos funcionais contendo enxofre tais como funcionalidade de ditioacetal, ditiocetal, tritio-ortocarbonato, polissulfeto aromático, poliéter-polissulfeto, polissulfeto-sal ácido, tiossulfonato $[-S(O)_2-S-]$, tiossulfinato $[-S(O)-S-]$, tiocarboxilato $[-C(O)-S-]$, ditiocarboxilato $[-RC(S)-S-]$, tiofosfato ou tiofosfonato, ou funcionalidade de mono-, di- ou tritiocarbonato; polissulfetos de organo-metal contendo estas ou funcionalidades similares; e suas misturas.

[0024]Frações orgânicas adequadas incluem, por exemplo, frações orgânicas mono-, di- e polivalentes que podem compreender grupos hidrocarbila ramificados, lineares e/ou cílicos. Como usado aqui, o termo "fração orgânica" inclui uma fração que pode, adicionalmente a carbono e hidrogênio, compreender um ou mais heteroátomos tais como oxigênio,

nitrogênio, enxofre, halogênio, fósforo, selênio, silício, um metal tal como estanho e similares. O(s) heteroátomo(s) pode(m) estar presente(s) na fração orgânica na forma de um grupo funcional. Assim sendo, hidrocarbila bem como grupos hidrocarbila funcionalizados são considerados dentro do contexto da presente invenção como sendo frações orgânicas. Em uma forma de realização, a fração orgânica é uma fração orgânica C₁-C₂₀. Em outra forma de realização, a fração orgânica contém dois ou mais átomos de carbono. A fração orgânica pode assim ser uma fração orgânica C₂-C₂₀.

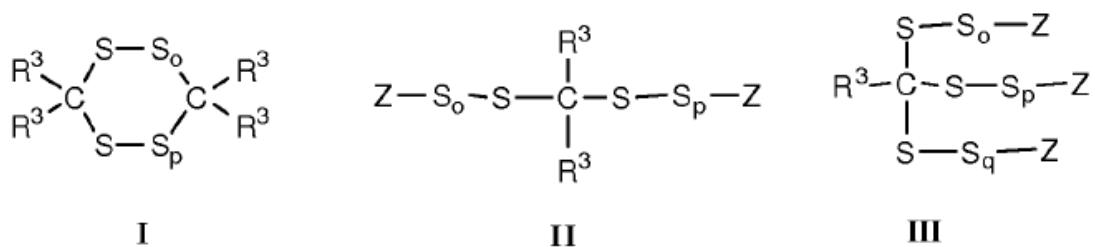
[0025]A espécie de organoenxofre pode ter um caráter monomérico, oligomérico ou polimérico. Por exemplo, a funcionalidade -S-S_n- pode estar pendente da estrutura principal de uma espécie oligomérica ou polimérica contendo duas ou mais unidades de repetição do monômero na sua estrutura principal. A funcionalidade -S-S_n- pode estar incorporada na estrutura principal de um tal oligômero ou polímero, tal que a estrutura principal do oligomero ou polímero contenha uma pluralidade de ligações -S-S_n-.

[0026]A espécie de organoenxofre pode, por exemplo, ser um polissulfeto orgânico ou mistura de polissulfetos orgânicos da fórmula R¹-S-S_n-R², em que R¹ e R² representam independentemente uma fração orgânica C₁-C₂₀ e n é um inteiro de 1 ou mais. A fração orgânica C₁-C₂₀ pode ser um grupo hidrocarbila ramificado, linear ou cíclico. R¹ e R² podem ser cada um independentemente um grupo hidrocarbila C₉-C₁₄, com n = 1 (proporcionando um dissulfeto, tal como dissulfeto com dodecila terciária). Em outra forma de realização, R¹ e R² são cada um independentemente um grupo hidrocarbila C₉-C₁₄, com n = 2-5 (proporcionando um

polissulfeto). Exemplos de tais compostos incluem TPS-32 e TPS-20, vendidos pela Arkema. Em outra forma de realização, R¹ e R² são independentemente grupos hidrocarbila C₇-C₁₁, com n = 2-5. TPS-37LS, vendido pela Arkema, é um exemplo de um polissulfeto adequado deste tipo. Outro tipo de polissulfeto adequado seria um polissulfeto ou mistura de polissulfetos em que R¹ e R² são ambos tert-butila e n = 2-5. Exemplos de tais compostos de organoenxofre incluem TPS-44 e TPS-54, vendidos pela Arkema.

[0027] A espécie de organoenxofre poderia ser também um politiolato orgânico da fórmula R¹-S-S_n-M, em que R¹ é uma fração orgânica C₁-C₂₀, M é lítio, sódio, amônia quaternária, ou fosfônio quaternário e n é um inteiro de 1 ou mais.

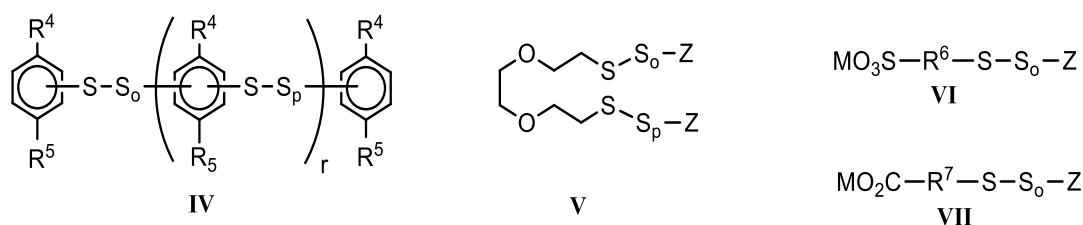
[0028] Em outra forma de realização, a espécie de organoenxofre pode ser um ditioacetal ou ditiocetal tal como aqueles correspondentes às fórmulas (I) e (II), ou um tritio-ortocarboxilato da fórmula (III):



[0029] em que cada R³ é independentemente H ou uma fração orgânica C₁-C₂₀, o, p e q são cada um independentemente um inteiro de 1 ou mais, e cada Z é independentemente uma fração orgânica C₁-C₂₀, Li, Na, amônia quaternária, ou fosfônio quaternário. Exemplos de tais espécies de organoenxofre incluem 1,2,4,5-tetratiano (fórmula I, R³ = H, o = p = 1), tetrametil-1,2,4,5-

tetratiano (fórmula I, $R^3 = CH_3$, $\circ = p = 1$), e suas espécies de oligo ou poliméricas.

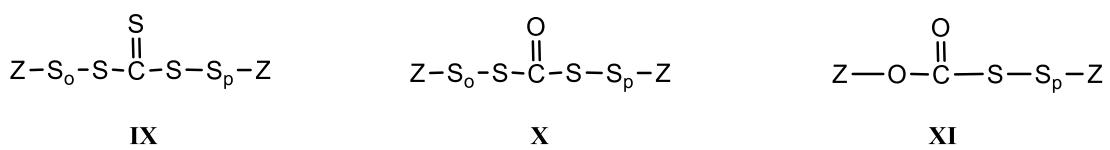
[0030]Outra forma de realização da invenção utiliza uma espécie de organoenoxofre que é um polissulfeto aromático da fórmula (IV), um poliéster-polissulfeto da fórmula (V), um polissulfeto-sal ácido da fórmula (VI), ou um polissulfeto-sal ácido da fórmula (VII):



[0031] em que R^4 é independentemente *tert*-butila ou *tert*-amila, R^5 é independentemente OH, OLi ou ONa, e r é 0 ou mais (p.ex., 0-10) na fórmula (IV) com os anéis aromáticos estando opcionalmente substituídos em uma ou mais outras posições por substituintes sem ser hidrogênio, R^6 é uma fração orgânica divalente na fórmula (VI), R^7 é uma fração orgânica divalente na fórmula (VII), cada Z é independentemente uma fração orgânica C₁-C₂₀, Li, Na, amônia quaternária ou fosfônio quaternário, e o e p são cada um independentemente um inteiro de 1 ou mais. Exemplos de tal espécie de organozenxofre incluem os polissulfetos aromáticos vendidos pela Arkema sob o nome comercial Vultac® (fórmula IV, R^4 = *tert*-butila ou *tert*-amila, R^5 = OH); e polissulfeto-sal ácido correspondendo às fórmulas VI e VII derivados de mercapto-ácidos tais como ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiônico, ácido mercaptoetanossulfônico, ácido mercaptopropanossulfônico, ou de ácidos contendo olefina tais como ácido vinilsulfônico ou ácido 2-acrilamido-2-

metilpropanossulfônico.

[0032] Ainda em outra forma de realização, a espécie de organo-enxofre é um organo-polissulfeto ou de organo-metal contendo funcionalidade de tritiocarbonato da fórmula (IX), um organo-polissulfeto ou de organo-metal contendo funcionalidade de ditiocarbonato da fórmula (X), ou um organo-polissulfeto ou de organo-metal contendo funcionalidade de monotiocarbonato da fórmula (XI):



[0033] em que Z é uma fração orgânica C₁-C₂₀, Na, Li, amônia quaternária, ou fosfônio quaternário, e o e p são independentemente um inteiro de 1 ou mais.

[0034] A solução eletrólita líquida ou em gel pode ser adicionalmente compreendida por uma espécie de politiolato de dimetal da fórmula M-S-S_n-M, em que cada M é independentemente Li, Na, amônia quaternária, ou fosfônio quaternário e n é um inteiro de 1 ou mais. Uma tal espécie não contém assim qualquer fração orgânica, ao contrário das espécies de organo-enxofre acima descritas.

[0035] O elemento separador intermediário pode funcionar como uma divisória entre compartimentos em uma célula eletroquímica. Um compartimento pode compreender um eletrólito em contato com um cátodo (o eletrólito em tal compartimento pode ser referido como um católito). Outro compartimento pode compreender um eletrólito em contato com um ânodo (o eletrólito em tal compartimento pode ser referido como um anólito). O anólito e o católito podem ser os mesmos, ou diferentes, um do outro. Um ou ambos os

anólito e católito podem conter uma ou mais espécies de organoenoxofre de acordo com a invenção. O elemento separador intermediário pode estar posicionado entre tais compartimentos de um modo que permita que os íons do anólito passem através do elemento separador intermediário para o católito e vice-versa, dependendo de se a célula eletroquímica está sendo operada no modo de carga ou descarga.

[0036] Em uma forma de realização adicional da invenção, o elemento separador intermediário é compreendido por um polímero poroso. O polímero poroso pode, por exemplo, ser compreendido por polipropileno, polietileno, ou um polímero fluorinado. O polímero poroso pode estar funcionalizado com uma espécie de organoenoxofre do tipo descrito aqui. A espécie de organoenoxofre pode estar pendente da estrutura principal do polímero poroso, pode estar presente em reticulações entre as estruturas principais de cadeias de polímero individuais e/ou pode estar incorporada na estrutura principal da estrutura principal porosa. Assim sendo, a estrutura principal do polímero poroso pode conter uma ou mais ligações -S-S_n- e/ou as ligações -S-S_n- podem estar pendentes da estrutura principal do polímero. Tais ligações -S-S_n- podem estar também presentes em reticulações.

[0037] Solventes adequados a serem usados em células eletroquímicas de acordo com a invenção incluem qualquer um dos solventes polares apróticos básicos (complexantes com cátions) conhecidos ou usados para baterias de lítio-enxofre em geral tais como sulfolano, sulfóxido de dimetila, dimetilacetamida, ureia de tetrametila,

pirrolidinona de N-metila, sulfamida de tetraetila; éteres tais como tetraidrofurano, metil-THF, 1,3-dioxolano, diglima, e tetraglima, e suas misturas; carbonatos tais como carbonato de etileno, carbonato de propileno, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, etilmethylcarbonato, metilpropilcarbonato, etilpropilcarbonato e similares; bem como ésteres tais como metilacetato, acetato de etila, propilacetato, e gama-butirolactona. O eletrólito pode compreender um único tal solvente ou uma mistura de tais solventes. Qualquer um dos polímeros apróticos polares conhecidos na técnica de baterias poderia ser também empregue. O eletrólito pode compreender um material polimérico e pode tomar a forma de um gel. Polímeros adequados para uso no eletrólito podem incluir, por exemplo, óxido de polietileno, uma poliétersulfona, um polivinilálcool, ou uma poliimida. O eletrólito pode estar na forma de um gel, que pode ser uma rede tridimensional compreendida por um líquido e um componente ligante. O líquido pode ser um solvente monomérico que está aprisionado dentro de um polímero, tal como um polímero reticulado.

[0038] Um ou mais sais condutores estão presentes no eletrólito em combinação com o solvente e/ou polímero aprótico polar não aquoso. Sais condutores são bem conhecidos na técnica de baterias e incluem, por exemplo, sais de lítio de $(CF_3SO_2)_2N^-$, $CF_3SO_3^-$, $CH_3SO_3^-$, ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , halogênio ou similares. Sais de sódio e outros metais alcalinos e suas misturas podem ser também usados.

[0039] O material ativo do ânodo pode compreender um metal alcalino tal como lítio ou sódio ou outro material ou

composição ativo. Materiais ativos do ânodo particularmente preferenciais incluem lítio metálico, ligas de lítio, sódio metálico, ligas de sódio, metais alcalinos ou suas ligas, pós de metal, ligas de lítio e alumínio, magnésio, silício, e/ou estanho, intercalados de metal alcalino-carbono e metal-alcalino-grafite, compostos capazes de se oxidarem e reduzirem reversivelmente com um íon de metal alcalino, e suas misturas. O metal ou liga de metal (p.ex., lítio metálico) pode estar contido como um filme dentro de uma bateria ou como vários filmes, opcionalmente separado por um material cerâmico. Materiais cerâmicos adequados incluem, por exemplo, sílica, alumina, ou materiais vítreos contendo lítio tais como fosfatos de lítio, aluminatos de lítio, silicatos de lítio, oxinitretos de fósforo e lítio, óxido tântalo e lítio, aluminossilicatos de lítio, óxidos de titânio e lítio, silicossulfetos de lítio, germanossulfetos de lítio, aluminossulfetos de lítio, borossulfetos de lítio, fosfossulfetos de lítio e suas misturas.

[0040]O cátodo compreende enxofre elementar, selênio elementar ou uma mistura de calcogênios elementares. Em uma forma de realização, o cátodo é adicionalmente compreendido por uma ou mais espécies de organoenxofre de acordo com aquelas previamente descritas em detalhe aqui. O cátodo pode adicionalmente e/ou alternativamente ser compreendido por um ligante e/ou um aditivo eletricamente condutor. Ligantes adequados incluem polímeros tais como, por exemplo, álcool de polivinila, poliacrilonitrila, fluoreto de polivinilideno (PVDF), fluoreto de polivinila, politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros de

tetrafluoroetileno e hexafluoropropileno, copolímeros de fluoreto de vinilideno e hexafluoropropileno, copolímeros de fluoreto de vinilideno e tetrafluoroetileno, borracha de monômero de etileno-propileno-dieno (EPDM), e cloreto de polivinila (PVC). O aditivo eletricamente condutor pode ser, por exemplo, um carbono em forma eletricamente condutor tal como grafite, grafeno, fibras de carbono, nanotubos de carbono, negro de carbono, ou fuligem (p.ex., fuligem de lâmpada ou forno). O cátodo pode estar presente em uma bateria ou célula eletroquímica em combinação com um coletor de corrente, tal como qualquer um dos coletores de corrente conhecidos na técnica de baterias ou células eletroquímicas. Por exemplo, o cátodo pode estar revestido na superfície de um coletor de corrente metálico.

EXEMPLOS

Fabricação de Cátodo, Preparação de Bateria, e Teste de
Bateria

Exemplo 1

[0041] Um eletrodo positivo compreendendo pó de enxofre elementar sublimado a 70 % por peso, óxido de polietileno a 20 % por peso (PEO, MW 4×10^6), negro de carbono a 10 % por peso (Super P® Conductive, Alfa Aesar) foi produzido pelo seguinte procedimento:

[0042] A mistura destes componentes em N-metil-2-pirrolidona (NMP) foi mecanicamente triturada em uma máquina de trituração planetária. Acetonitrila foi adicionada para diluir a mistura. A suspensão resultante foi aplicada em folha de alumínio (espessura de 76 µm) com um revestidor de filme automático (Mathis). O revestimento foi seco a 50 °C em um forno de vácuo durante 18 hrs. O

revestimento resultante continha 3,10 mg/cm² de mistura de cátodo.

Exemplo 2

[0043] Um cátodo positivo contendo mercapteto de *n*-dodecila de lítio (10 % por peso de enxofre) foi preparado seguindo procedimento descrito no Exemplo 1. O revestimento resultante continha 3,4 mg de enxofre/cm².

Exemplo 3

[0044] O cátodo positivo do Exemplo 2 foi usado em uma célula PTFE Swaglok com duas varetas de aço inoxidável ou montagem de células tipo moeda feitas de aço inoxidável (CR2032). A célula de bateria foi montada em um porta-luvas cheio de argônio (MBraun) como se segue: o eletrodo do cátodo foi colocado no fundo de lata seguido pelo separador. Depois foi adicionado eletrólito ao separador. Um eletrodo de lítio foi colocado no do separador. Um espaçador e uma mola foram colocados no topo do eletrodo de lítio. O núcleo da bateria foi selado com as varetas de aço inoxidável ou com a máquina de cravação.

Exemplo 4

[0045] Seguindo o procedimento descrito no Exemplo 3, uma célula de bateria consistindo no cátodo do Exemplo 2 (diâmetro de 7/16"), 20 µL de solução de LiTFSI a 0,5 M em éter de dimetila do tetraetileno glicol (TEGDME):1,3-dioxolano (DOL)=1:1, separador, e eletrodo de lítio (espessura de 0,38 mm, diâmetro de 7/16") foi testada quanto a ciclo de carga-descarga a uma corrente de 0,1 mA. O teste foi levado a cabo usando potenciômetro Gamry (Gamry Instruments) até corte de tensão de 1,5 V e 3,2 V à temperatura ambiente. O perfil do ciclo de descarga está

ilustrado na Figura 1.

Sínteses de alquilmercaptetos de lítio

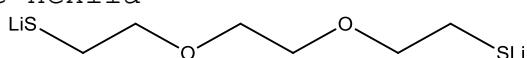
Exemplo 5 - Síntese de mercapteto de *n*-dodecila de lítio com lítio de hexila

[0046] A mercaptana de *n*-dodecila (9,98 g, 1 eq.) em hexanos (100 mL) a -30 °C foi adicionado *n*-hexillítio (33 % por peso em hexano, 1,1 eq.) gota a gota para manter a temperatura da mistura abaixo de -20 °C. O solvente foi removido sob pressão reduzida para originar um sólido branco em rendimento quantitativo.

Exemplo 6 - Síntese de mercapteto de *n*-dodecila de lítio com hidróxido de lítio

[0047] Uma mistura de mercaptana de *n*-dodecila (2,0 g, 1 eq.) e hidróxido de lítio monoidratado (0,41 g, 1 eq.) em acetonitrila (8 mL) foi aquecida até 75 °C e agitada a 75 °C durante 16 hrs. Após resfriamento até à temperatura ambiente, a mistura reacional foi filtrada. O bolo de filtração foi enxaguado com acetonitrila e seco a 50 °C em um forno de vácuo durante a noite. O *n*-dodecilmercapteto de lítio foi obtido como um sólido branco em rendimento de 93,5 % (1,93 g).

Exemplo 7 - Síntese de mercapteto de *n*-dodecila de lítio com lítio de hexila

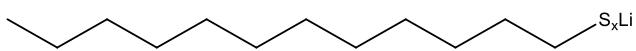


[0048] Seguindo o procedimento descrito no Exemplo 6, sal de 3,6-dioxaoctano-1,8-dithiol e dilítio foi sintetizado a partir da dimercaptana como um sólido branco em rendimento quantitativo.

Sínteses de politiolatos de alquila de lítio

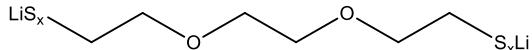
Exemplo 8 - Síntese de *n*-dodecilpolitiolato de lítio

com hidróxido de lítio



[0049] A uma solução desgaseificada em nitrogênio de mercaptana de *n*-dodecila (2,00 g, 1 eq.) em 1,3-dioxolano (25 mL) foram adicionados hidróxido de lítio monoidratado (0,41 g, 1 eq.) e enxofre (1,27 g, 4 eq.). A mistura foi agitada sob nitrogênio à temperatura ambiente durante 30 min. Politiolato de *n*-dodecila de lítio em 1,3-dioxolano foi obtido como uma solução vermelho-escuro. A conversão completa da mercaptana em politiolato de *n*-dodecila de lítio foi confirmada por ^{13}C -NMR e LCMS.

Exemplo 9 – Síntese de 3,6-dioxaoctano-1,8-politiolato de lítio com hidróxido de lítio e enxofre



[0050] Seguindo o procedimento descrito no Exemplo 8, solução vermelho-escuro de 3,6-dioxaoctano-1,8-politiolato de lítio em 1,3-dioxolano a partir da reação de 3,6-dioxaoctano-1,8-ditiol (0,72 g, 1 eq.), hidróxido de lítio monoidratado (0,33 g, 2 eq.), e enxofre (1,02 g, 8 eq.) em 1,3-dioxolano (10 mL).

Exemplo 10 – Síntese de *n*-dodecilpolitiolato de lítio a partir do mercapteto de alquila de lítio

[0051] A uma suspensão desgaseificada em nitrogênio de mercapteto de *n*-dodecila de lítio (0,21 g, 1 eq.) em 1,3-dioxolano (5 mL) foi adicionado enxofre (0,13 g, 4 eq.). A mistura foi agitada sob nitrogênio à temperatura ambiente durante 16 hrs. Os sólidos insolúveis foram removidos por filtração. O filtrado vermelho-escuro continha 63 % de politiolatos de *n*-dodecila de lítio e 37 % de uma mistura de bis(*n*-dodecil)polissulfetos como determinado por LCMS.

Exemplo 11 - Síntese de *n*-dodecilpolitiolato de lítio com metal de lítio e enxofre

[0052] A uma solução desgaseificada em nitrogênio de mercaptana de *n*-dodecila (2,23 g, 1 eq.) em 1,3-dioxolano (25 mL) foram adicionados enxofre (1,41 g, 4 eq.), e lítio (76,5 mg). A mistura foi aquecida até 60 °C e agitada sob nitrogênio a 60 °C durante 1 hr. Politiolato de *n*-dodecila de lítio em 1,3-dioxolano foi obtido como uma solução vermelho-escuro. A conversão completa da mercaptana de *n*-dodecila foi confirmada por ¹³C-NMR.

Exemplo 12 - Síntese de 3,6-dioxaoctano-1,8-polotiolato de lítio com metal de lítio e enxofre

[0053] Seguindo o procedimento no Exemplo 11, uma solução vermelho-escuro de 3,6-dioxaoctano-1,8-polotiolato de lítio em 1,3-dioxolano foi obtida por reação de 3,6-dioxaoctano-1,8-ditiol (1,97 g, 1 eq.), metal de lítio (0,15 g, 2 eq.), e enxofre (2,77 g, 8 eq.) em 1,3-dioxolano (11 mL). A conversão completa da dimercaptana de início foi confirmada por ¹³C-NMR

Exemplo 13 - Dissolução de Li₂S por *n*-dodecilpolitiolato de lítio adicionado

[0054] Para determinar a solubilidade de sulfeto de lítio em eletrólito com *n*-dodecilpolitiolato de lítio, foi preparada uma solução saturada de sulfeto de lítio como se segue: Uma solução de *n*-dodecilpolitiolato de lítio a 0,4 M em 1,3-dioxolano foi preparada seguindo procedimentos descritos no Exemplo 10. A solução foi depois diluída até 0,2 M com dimetiléter do tetraetileno glicol, depois adicionada a solução de LiTFSI a 1 M em 1:1 dimetiléter do tetraetileno glicol:1,3-dioxolano a 1:1 = v/v. À solução

resultante, foi adicionado sulfeto de sódio até ser obtida uma mistura saturada. A mistura foi depois filtrada e o filtrado foi analisado quanto a lítio dissolvido por ICP-MS (7700x ICP-MS da Agilent). A solubilidade do sulfeto de lítio foi calculada com base no nível de lítio. Em LiTFSI a 0,5 M com *n*-dodecilpolitiolato de lítio a 0,1 M em 1:1 dimetiléter do tetraetileno glicol:1,3-dioxolano, a solubilidade do sulfeto de lítio foi determinada como sendo 0,33 % por peso. Em contraste, sem *n*-dodecilpolitiolato de lítio, a solubilidade do sulfeto de lítio em LiTFSI a 0,5 M foi somente 0,13 % por peso. Isto demonstrou claramente a solubilidade melhorada de Li₂S na matriz de eletrólito da bateria quando os organoenvofres desta invenção estão presentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Bateria **caracterizada por** compreender:

a) um ânodo compreendendo um material ativo do ânodo compreendendo sódio, lítio ou uma liga ou compósito de pelo menos um de sódio ou lítio com pelo menos um outro metal para proporcionar íons;

b) um cátodo compreendendo um material ativo do cátodo compreendendo enxofre elementar, selênio elementar ou uma mistura de calcogênios elementares; e

c) um elemento separador intermediário posicionado entre o ânodo e o cátodo atuando para separar soluções eletrólitas líquidas ou em gel em contato com o ânodo e o cátodo, através do qual os íons de metal e seus contraíons se movem entre o ânodo e o cátodo durante os ciclos de carga e descarga da bateria;

em que as soluções eletrólitas líquidas ou em gel compreendem um polímero ou um solvente aprótico polar não aquoso e um sal condutor e pelo menos uma das condições (i) ou (ii) é cumprida:

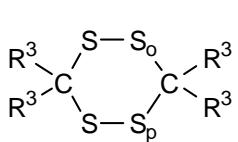
(i) pelo menos uma das soluções eletrólitas líquidas ou em gel compreende adicionalmente pelo menos uma espécie de organoenxofre;

(ii) o elemento separador intermediário compreende um polímero poroso funcionalizado contendo pelo menos uma espécie de organoenxofre;

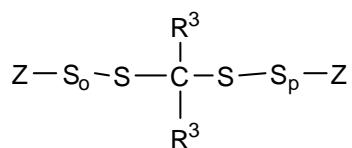
em que a espécie de organoenxofre é selecionada do grupo consistindo de um polissulfeto orgânico da fórmula $R^1-S-S_n-R^2$, em que R^1 e R^2 representam independentemente uma fração orgânica C_1-C_{20} que pode ser linear, ramificada, ou cíclica alifática ou aromática e que compreende um ou mais

grupos funcionais contendo N, O, P, S, Se, Si, Sn, halogênio e/ou metal, e n é um inteiro de 1 ou mais, e um politiolato orgânico da fórmula R^1-S-S_n-M , em que R^1 é uma fração orgânica C_1-C_{20} que pode ser linear, ramificada, ou cíclica alifática ou aromática e que compreende um ou mais grupos funcionais contendo N, O, P, S, Se, Si, Sn, halogênio e/ou metal, M é lítio, sódio, amônio quaternário ou fosfônio quaternário, e n é um inteiro de 1 ou mais.

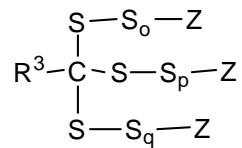
2. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** a espécie de organoenuxofre ser um ditioacetal ou ditiocetal da fórmula (I) ou (II) ou um tritio-ortocarboxilato da fórmula (III):



I



II

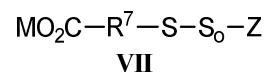
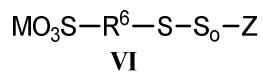
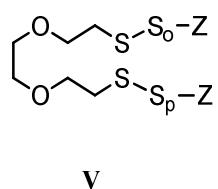
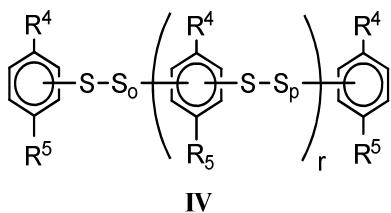


III

em que cada R^3 é independentemente H ou uma fração orgânica C_1-C_{20} que é linear, ramificada, ou cíclica alifática ou aromática e que compreende um ou mais grupos funcionais contendo N, O, P, S, Se, Si, Sn, halogênio e/ou metal, o, p e q são cada um independentemente um inteiro de 1 ou mais, e cada Z é independentemente: uma fração orgânica C_1-C_{20} que é linear, ramificada, ou cíclica alifática ou aromática e que pode opcionalmente compreender um ou mais grupos funcionais contendo N, O, P, S, Se, Si, Sn, halogênio e/ou metal; Li; Na; amônio quaternário; ou fosfônio quaternário.

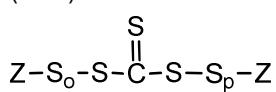
3. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** a espécie de organoenuxofre ser um

polissulfeto aromático da fórmula (IV), um poliéter-polissulfeto da fórmula (V), um polissulfeto-sal ácido da fórmula (VI) ou um polissulfeto-sal ácido da fórmula (VII):

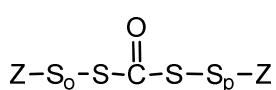


em que R^4 é independentemente *tert*-butila ou *tert*-amila, R^5 é independentemente OH, OLi ou ONa, e r é 0 ou mais na fórmula (IV) com os anéis aromáticos estando opcionalmente substituídos em uma ou mais posições por substituintes sem ser hidrogênio, R^6 é uma fração orgânica divalente na fórmula (VI), R^7 é uma fração orgânica divalente na fórmula (VII), cada Z é independentemente uma fração orgânica $\text{C}_{1-\text{C}_{20}}$, Li, Na ou amônio quaternário, M é lítio, sódio, amônio quaternário, ou fosfônio quaternário , e o e p são cada um independentemente um inteiro de 1 ou mais.

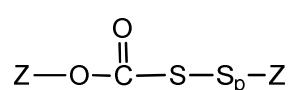
4. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** a espécie de organoenxofre ser um organo-polissulfeto ou um organo-metal-polissulfeto contendo funcionalidade de tritiocarbonato da fórmula (IX), um organo-polissulfeto ou um organo-metal-polissulfeto contendo funcionalidade de ditiocarbonato da fórmula (X), ou um organo-polissulfeto ou um organo-metal-polissulfeto contendo funcionalidade de monotiocarbonato da fórmula (XI):



IX



X



XI

em que Z é uma fração orgânica C₁-C₂₀, Na, Li, amônio quaternário, ou fosfônio quaternário, e o e p são independentemente um inteiro de 1 ou mais.

5. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** a solução eletrólita líquida ou em gel ser adicionalmente compreendida por uma espécie de politiolato de dimetal da fórmula M-S-S_n-M, em que cada M é independentemente Li, Na, amônio quaternário, ou fosfônio quaternário, e n é um inteiro de 1 ou mais.

6. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** a fração orgânica conter pelo menos dois átomos de carbono.

7. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o solvente aprótico polar não aquoso ou o polímero conter um ou mais grupos funcionais selecionados de éter, carbonila, éster, carbonato, amino, amido, sulfidila [-S-], sulfinila [-S(O)-] ou sulfonila [-SO₂-].

8. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** o sal condutor corresponder à fórmula MX em que M é Li, Na ou amônio quaternário e X é (CF₃SO₂)₂N, CF₃SO₃, CH₃SO₃, ClO₄, PF₆, NO₃, AsF₆ ou halogênio.

9. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** a fração orgânica ser oligomérica ou polimérica e a espécie de organoenuxofre compreender pelo menos uma ligação -S-S- que está pendurada da estrutura principal da fração orgânica oligomérica ou polimérica.

10. Bateria, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a fração orgânica ser oligomérica ou polimérica e a espécie de organoenuxofre compreender pelo menos uma ligação -S-S- que está incorporada na estrutura

principal da fração orgânica oligomérica ou polimérica.

11. Eletrólito **caracterizado por** compreender pelo menos um solvente aprótico polar não aquoso ou polímero, pelo menos um sal condutor, e pelo menos uma espécie de organoenoxofre compreendida por pelo menos uma fração orgânica e pelo menos uma ligação $-S-S_n-$ em que n é um inteiro de 1 ou mais.

