



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

(21) PI 0716863-2 A2



* B R P I 0 7 1 6 8 6 3 A 2 *

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

(22) Data de Depósito: 05/09/2007

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

(51) Int.Cl.:
H01M 6/16
H01M 4/58

(54) Título: CÉLULA ELETROQUÍMICA PRIMÁRIA

(30) Prioridade Unionista: 06/09/2006 US 11/516,534

(73) Titular(es): The Gillette Company

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

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

(86) Pedido Internacional: PCT IB2007053585 de 05/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/029366de
13/03/2008

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

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**CÉLULA E-
LETROQUÍMICA PRIMÁRIA**".

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se às células de lítio que têm um ânodo compreendendo lítio, um cátodo compreendendo o dissulfeto de ferro, um eletrólito compreendendo um sal de lítio e um solvente não-aquoso que inclui um acetato de alquila, de preferência, acetato de metila.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Células eletroquímicas primárias (não-recarregáveis) com um ânodo de lítio são conhecidas e têm uso comercial amplamente difundido. O ânodo é composto essencialmente de lítio metálico. Essas células têm tipicamente um cátodo compreendendo dióxido de manganês e um eletrólito compreendendo um sal de lítio como trifluorometanossulfonato de lítio (LiCF_3SO_3), dissolvido em um solvente não-aquoso. As células são chamadas na técnica de células primárias de lítio (células primárias de Li/MnO_2) e, de modo geral, não se destinam a ser recarregáveis. Também são conhecidas células primárias de lítio alternativas, com ânodos de lítio metálico mas diferentes cátodos. Essas células têm, por exemplo, cátodos compreendendo dissulfeto de ferro (FeS_2), e são denominadas células de Li/FeS_2 . O dissulfeto de ferro (FeS_2) é conhecido, também, como pirita. As células de Li/MnO_2 ou as células de Li/FeS_2 tipicamente de formato cilíndrico, tipicamente de tamanho AA ou, em células de Li/MnO_2 do tipo AA ou AAA. As células de Li/MnO_2 têm uma tensão de cerca de 3,0 V, duas vezes maior que a tensão das células alcalinas de Zn/MnO_2 convencionais e a densidade energética (Watt-hora por cm^3 de volume da célula) é mais alta que a densidade energética das células alcalinas. As células de Li/FeS_2 têm uma tensão (sem uso prévio) entre cerca de 1,2 e 1,5 V, que é aproximadamente igual à tensão de uma célula alcalina de Zn/MnO_2 convencional. Entretanto, a densidade energética (Watt-hora por cm^3 do volume da célula) da célula de Li/FeS_2 é, também, muito mais alta que a densidade energética de uma célula alcalina de Zn/MnO_2 de tamanho comparável. A capacidade específica teórica do lítio metálico é alta, 3.861,7 mAh/g, e a capacidade específica teórica do

FeS₂ é de 893,6 mAh/g. A capacidade teórica do FeS₂ tem por base uma reação de transferência de 4 elétrons de 4Li por FeS₂, produzindo ferro elementar Fe e 2Li₂S. Ou seja, 2 dos 4 elétrons reduzem o estado de valência do Fe⁺² em FeS₂ para Fe e os 2 elétrons restantes reduzem a valência do enxofre de -1 em FeS₂ para -2 em Li₂S.

De modo geral, a célula de Li/FeS₂ é muito mais poderosa que a célula alcalina de Zn/MnO₂ do mesmo tamanho. Ou seja, para uma determinada drenagem de corrente contínua, particularmente para uma drenagem de corrente mais alta, acima de 200 mA, no perfil de tensão versus tempo, a tensão da célula de Li/FeS₂ cai menos rapidamente que a tensão da célula alcalina de Zn/MnO₂. Como resultado, a obtenível atingida por uma célula de Li/FeS₂ é maior que a energia obtenível por uma célula alcalina de mesmo tamanho. A saída maior de energia da célula de Li/FeS₂ é também mais clara e diretamente mostrada em gráficos de energia (Watt-horas) versus descarga contínua sob potência (Watts) constante onde células sem uso prévio são completamente descarregadas a potências de saída contínuas e fixas na faixa de um mínimo de 0,01 W até 5 W. Nesses testes, a drenagem de potência é mantida a uma saída constante e contínua de potência, selecionada entre 0,01 W e 5 W. (Conforme a tensão da célula cai durante a descarga, a resistência de carga diminui gradualmente, elevando a drenagem de corrente para manter a saída de potência fixa e constante.). O gráfico energia (Watt-horas) versus potência de saída (Watt) mostra valores consideravelmente mais altos para a célula de Li/FeS₂ do que para a célula alcalina do mesmo tamanho. Isso ocorre apesar da tensão inicial de ambas as células (sem uso prévio) ser aproximadamente a mesma, especificamente entre cerca de 1,2 e 1,5 V.

Dessa forma, a célula de Li/FeS₂ tem a vantagem sobre as células alcalinas do mesmo tamanho, por exemplo, nos tamanhos AAA, AA, C ou D, ou de qualquer outro tamanho, de poder ser usada de maneira intercambiável com a célula alcalina de Zn/MnO₂ convencional, e apresentará maior vida útil, particularmente no caso de maiores demandas de potência. Similarmente, a célula de Li/FeS₂, que é uma célula primária (não-

recarregável), pode substituir as células de níquel-hidreto metálico recarregáveis do mesmo tamanho, as quais têm aproximadamente a mesma tensão (sem uso prévio) que a célula de Li/FeS₂.

5 Tanto a célula de Li/MnO₂ como a célula de Li/FeS₂ exigem eletrólitos não-aquosos, já que o ânodo de lítio é altamente reativo com água. Uma das dificuldades associadas à fabricação de uma célula de Li/FeS₂ é a necessidade de se adicionar um bom material ligante à formulação do cátodo para ligar as partículas de Li/FeS₂ às partículas de carbono. O material ligante precisa também ser suficientemente aderente para aderir uniforme e
10 firmemente o revestimento de cátodo ao substrato condutor metálico aplicado a ele.

O material de cátodo pode ser inicialmente preparado na forma de uma mistura de pasta fluida que pode ser prontamente aplicada como revestimento ao substrato metálico usando-se os métodos convencionais de
15 revestimento. O eletrólito adicionado à célula precisa ser um eletrólito não-aquoso adequado ao sistema de Li/FeS₂, que possibilita que as reações eletroquímicas necessárias ocorram eficazmente em toda a faixa de potência alta de saída desejada. O eletrólito precisa apresentar boa condutividade iônica e também precisa ser suficientemente estável em relação aos materi-
20 ais do eletrodo não-descarregados (ânodo e cátodo) e aos produtos de descarga resultantes. Isso, porque reações indesejáveis de oxidação/redução entre o eletrólito e os materiais de eletrodo (descarregados ou não-descarregados) poderiam contaminar gradualmente o eletrólito e reduzir sua eficácia, ou causar uma emissão excessiva de gases. Isto pode, por sua vez,
25 causar uma falha catastrófica da célula. Dessa forma, o eletrólito usado na célula de Li/FeS₂, além de promover as reações eletroquímicas necessárias, também precisa ser estável em relação aos materiais de eletrodo descarregados e não-descarregados.

30 As células primárias de lítio são usadas como uma fonte de energia de câmeras digitais com flash, as quais operam com demandas energéticas altas, maiores que aquelas fornecidas células alcalinas individuais. As células primárias de lítio são convencionalmente formadas por um eletro-

do compósito compreendendo um ânodo formado por uma lâmina de lítio, um cátodo formado por um revestimento de material ativo do cátodo compreendendo FeS_2 aplicado sobre um substrato de metal condutor (substrato do cátodo) e uma lâmina de material separador permeável a eletrólito dis-
5 posta entre os mesmos. O eletrodo compósito pode ser enrolado em espiral e inserido no compartimento da célula, por exemplo, conforme mostrado na patente US nº 4.707.421. Uma mistura para revestimento de cátodo da célula de Li/FeS_2 é descrita na patente US nº 6.849.360. Uma porção da lâmina de ânodo é tipicamente conectada eletricamente ao compartimento da célula
10 que forma o terminal negativo da célula. A célula é fechada por um tampão que fica isolado do compartimento. A lâmina de cátodo pode estar eletricamente conectada ao tampão que forma o terminal positivo da célula. O compartimento é tipicamente crimpado sobre a borda periférica do tampão para lacrar a extremidade aberta do dito compartimento.

15 O ânodo em uma célula de Li/FeS_2 pode ser formado pela laminação de uma camada de lítio sobre um substrato metálico, como cobre. Entretanto, o ânodo pode ser formado por uma lâmina de lítio sem qualquer substrato.

O eletrólito usado em uma célula primária de Li/FeS_2 é formado
20 por um "sal de lítio" dissolvido em um "solvente orgânico". Exemplos de sais de lítio que podem ser usados em eletrólitos de células primárias de Li/FeS_2 são mencionados nas patentes US nº 5.290.414 e US nº 6.849.360 B2, e incluem sais como: trifluorometanossulfonato de lítio, LiCF_3SO_3 (LiTFS); bis(trifluorometilsulfonil)imida de lítio, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI); iodeto de lítio,
25 LiI ; brometo de lítio, LiBr ; tetrafluoroborato de lítio, LiBF_4 ; hexafluorofosfato de lítio, LiPF_6 ; hexafluoroarsenato de lítio, LiAsF_6 ; $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, e várias misturas.

Exemplos de alguns solventes orgânicos mencionados na técnica para possível uso no contexto de solventes orgânicos para eletrólitos de
30 células primárias de Li/FeS_2 são os seguintes: carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de butileno (BC), dimetóxi etano (DME), etil glima, diglima e triglima, dimetóxi propano (DMP), dioxolano (DI-

OX), 3,5-dimetil isoxazol (DMI), tetraidrofurano (THF), carbonato de dietila (DEC), sulfito de etileno glicol (EGS), dioxano, sulfato de dimetila (DMS), 3-metil-2-oxazolidona e sulfolano (SU), bem como várias misturas. (Vide, por exemplo, as patentes US n° 5.290.414 e US n° 6.849.360 B2).

5 A patente US n° 5.290.414 apresenta especificamente o uso de um eletrólito benéfico de células FeS_2 , que compreende um sal de lítio dissolvido em um solvente compreendendo dioxolano misturado com um solvente à base de éter acíclico (não-cíclico). O referido solvente à base de éter acíclico (não-cíclico) pode ser o dimetoxietano, o etil glima, o diglima e o tri-
10 glima, sendo preferencial o 1-2 dimetoxietano (DME). Um sal de lítio específico ionizável nessas misturas de solventes é dado como LiCF_3SO_3 (LiTFS) ou $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI), ou misturas dos mesmos. Um cossolvente selecionado entre 3,5-dimetil isoxazol (DMI), 3-metil-2-oxazolidona, carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de butileno (BC) e sul-
15 folano.

A patente n° US 6.849.360 B2 apresenta especificamente um eletrólito para uma célula de Li/FeS_2 , que compreende o sal iodeto de lítio dissolvido na mistura de solventes orgânicos contendo 1,3-dioxolano (DIOX), 1,2-dimetóxi etano (DME) e uma pequena quantidade de 3,5 dimetil isoxazol
20 (DMI).

Dessa forma, deveria ficar evidente das referências representativas acima o desafio que a escolha de um determinado solvente orgânico ou mistura de diferentes solventes orgânicos em conjunto com qualquer um ou mais sais de lítio para produzir um eletrólito adequado a células de Li/FeS_2
25 representa. Isso não significa que muitas combinações de sais de lítio e solventes orgânicos que não produzem uma célula de Li/FeS_2 não funcionarão de modo algum. Mas que os problemas associados a essas células que usam um eletrólito formado simplesmente com qualquer combinação de sal de lítio e solvente orgânico tenderão a ser muito substanciais, tornando essa
30 célula menos prática para o uso comercial. A história do desenvolvimento de células de lítio em geral, sejam estas células primárias de lítio, por exemplo células de Li/MnO_2 ou Li/FeS_2 , ou células de íons de lítio ou de lítio descarre-

gáveis, revela que não se pode esperar que simplesmente qualquer combinação de sal de lítio e solvente orgânico resulte em uma célula com desempenho bom e confiável.

5 Para esse propósito, as referências acima descrevem as vantagens de uma mistura adequada de eletrólitos, por exemplo, de dioxolano em combinação com um solvente à base de éter acíclico (não-cíclico), de preferência, 1,2-dimetoxietano (DME), para produzir um eletrólito eficiente em conjunto com sais de lítio convencionais. Entretanto, as desvantagens do dioxolano são custo e manuseio.

10 Conseqüentemente, deseja-se empregar na formação do eletrólito da célula de Li/FeS₂, solventes que com custo mais baixo e maior facilidade de manuseio que o dioxolano. Por exemplo, os solventes carbonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC). O carbonato de etileno (EC) e o carbonato de propileno (PC), sozinhos, misturados entre si ou misturados
15 com dimetóxi etano (DME), são solventes muito adequados para uso em eletrólitos no contexto de células de Li/MnO₂, particularmente quando o sal de lítio do eletrólito compreende LiCF₃SO₃ (LITFS). (Vide, por exemplo, US n° 6.443.999 B1)

20 Entretanto, embora os experimentos com esses sistemas de eletrólitos e solventes de eletrólito, ou seja, compreendendo solventes à base de carbonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC), sejam eficazes em células de Li/MnO₂, apresentam deficiências quando usados sozinhos no contexto da célula de Li/FeS₂. Uma das dificuldades é que essas misturas de solventes de eletrólito contendo carbonato de etileno e carbonato de propileno
25 tendem a causar ou exacerbar o problema de passivação do lítio que normalmente ocorre em alguma extensão durante a vida útil de descarga da célula de Li/FeS₂. A passivação do lítio ocorre na célula de Li/FeS₂ durante a descarga ou o armazenamento como resultado da reação gradual entre a superfície de lítio metálico no ânodo com o eletrólito, particularmente o solvente do eletrólito. Uma camada insolúvel se forma gradualmente na superfície
30 de lítio metálico, e tende a torná-la passiva. Essas camadas superficiais, algumas mais debilitantes que outras, podem reduzir a taxa de reação

eletroquímica envolvendo o metal do ânodo de lítio durante a descarga da célula interferindo, assim, com o adequado desempenho da mesma.

Um outro problema encontrado com o uso de misturas de solventes de eletrólito à base de carbonato de etileno e carbonato de propileno em células de Li/FeS₂ é que esses solventes tendem a causar ou a exacerbar o problema de retardo inicial da tensão (queda de tensão), que pode ocorrer tipicamente durante uma fase ou período inicial de uso da célula. Essa queda de tensão, que pode ocorrer ao se iniciar um novo período de uso da célula, pode reduzir a tensão de funcionamento da mesma durante um breve período e, dessa forma, interferir com a obtenção do esperado desempenho consistente e confiável da célula. O retardo de tensão é geralmente associado ao aumento da resistência interna da célula e geralmente está ligado à resistência da camada passiva sobre o ânodo de lítio.

Conseqüentemente, deseja-se evitar ou retardar a formação da debilitante camada passiva sobre a superfície do ânodo de lítio e produzir uma célula de Li/FeS₂ com um eletrólito capaz de reduzir ou suprimir a taxa de passivação do ânodo de lítio.

Deseja-se produzir uma célula de Li/FeS₂ com um eletrólito capaz de reduzir a ocorrência de retardo de tensão (queda de tensão) no início de qualquer novo período de descarga, ou evitar a ocorrência de qualquer retardo de tensão significativo durante o uso normal da célula.

Em particular, deseja-se produzir, para uso em células de Li/FeS₂, um eletrólito que compreenda um solvente à base de carbonato orgânico cíclico, em particular um carbonato de glicol cíclico, desejavelmente, mas não se limitando a, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno e misturas dos mesmos. (Deve-se compreender que os carbonatos anteriormente mencionados são carbonatos de glicol cíclico, mas são convencionalmente chamados na técnica de carbonato de etileno, carbonato de propileno e carbonato de butileno).

Deseja-se produzir um eletrólito para uma célula de Li/FeS₂ que compreenda um solvente que é isento de dioxolano.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a células primárias de lítio nas quais o ânodo compreende lítio metálico. O lítio pode estar em liga com pequenas quantidades de outro metal, por exemplo alumínio, o qual tipicamente corresponde a menos que cerca de 1%, em peso, da liga de lítio. O lítio que
5 forma o material ativo do ânodo está, de preferência, sob forma de uma folha metálica delgada. A célula tem um cátodo compreendendo o material ativo do cátodo, dissulfeto de ferro (FeS_2), comumente conhecido como "pirita". A célula pode estar sob a forma de uma célula do tipo botão (moeda), ou de uma célula plana. Desejavelmente, a célula pode estar sob a forma de uma
10 célula enrolada em espiral que compreende uma lâmina de ânodo e uma lâmina de cátodo compósito enroladas em espiral com um separador disposto entre as mesmas. A lâmina de cátodo é produzida usando-se um processo de pasta fluida que consiste em aplicar uma mistura de cátodo compreendendo partículas de dissulfeto de ferro (FeS_2) como revestimento sobre
15 um substrato de metal condutor. As partículas de FeS_2 são ligadas ao substrato de metal condutor, usando-se, desejavelmente, um copolímero elástico, de preferência um copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) como o elastômero Kraton G1651 (Kraton Polymers, Houston, Texas, EUA). Esse polímero é um formador de filme e apresenta boa
20 afinidade e propriedades coesivas tanto para as partículas de FeS_2 como para os aditivos de partículas de carbono condutor na mistura de cátodo.

Em um aspecto da invenção, o cátodo é formado por uma pasta fluida para cátodo que compreende dissulfeto de ferro (FeS_2) em pó, partículas de carbono condutivas, material ligante e solvente. (O termo "pasta fluida", para uso na presente invenção, terá o seu significado normal conforme
25 o dicionário e, dessa forma, será compreendido como uma mistura molhada compreendendo partículas sólidas). A pasta fluida molhada para cátodo é aplicada como revestimento sobre um substrato condutor, como uma lâmina de alumínio ou de aço inoxidável. O substrato condutor funciona como um
30 coletor de corrente do cátodo. O solvente é então evaporado deixando a mistura do revestimento de cátodo seca compreendendo o material de dissulfeto de ferro e as partículas de carbono, de preferência incluindo negro-

de-fumo, adesivamente ligadas umas às outras, e o revestimento ligado ao substrato condutor seco. O negro-de-fumo preferencial é o negro-de-acetileno. O carbono pode opcionalmente incluir partículas de grafite misturadas ao mesmo.

5 Depois que a pasta fluida molhada para cátodo é aplicada como revestimento sobre o substrato condutor, o substrato revestido é colocado em um forno e aquecido a temperaturas elevadas até que o solvente evapore. O resultado é um revestimento de cátodo seco compreendendo partículas de dissulfeto de ferro e de carbono ligadas ao substrato condutor. Seco,
10 o cátodo contém, de preferência, não mais que 4%, em peso, de ligante e entre 85 e 95%, em peso, de FeS_2 . O teor de sólidos, isto é, das partículas FeS_2 e das partículas de carbono condutivas na pasta fluida molhada para cátodo é entre 55 e 70 por cento em peso. A faixa de viscosidade da pasta fluida do cátodo é de cerca de 3.500 a 15.000 mPa.s. (mPa.s = mNewton x
15 seg/ m^2). Depois que o ânodo compreendendo o lítio metálico e o cátodo compreendendo o dissulfeto de ferro, com um separador entre os mesmos, são inseridos na carcaça da célula, um eletrólito não-aquoso é adicionado à célula.

Em um aspecto principal da invenção, o eletrólito não-aquoso
20 desejável para a célula de lítio/dissulfeto de ferro compreende um sal de lítio dissolvido em um solvente orgânico, que compreende, de preferência, um éster orgânico acíclico (não-cíclico), preferivelmente um éster de alquila. O solvente de éster de alquila é preferivelmente um acetato de alquila, cujas propriedades o tornam um excelente solvente para certos sais de lítio, resul-
25 tando na produção de eletrólitos apropriados para uso em células de lítio/dissulfeto de ferro. O solvente de acetato de alquila é, de preferência, mesclado em uma mistura com carbonatos orgânicos cíclicos como os solventes de carbonato de etileno e/ou de carbonato de propileno. A mistura de solventes de eletrólito preferencial compreende, dessa forma, um carbonato
30 orgânico cíclico, de preferência, um carbonato glicol cíclico como carbonato de etileno, carbonato de propileno ou carbonato de butileno, e misturas dos mesmos, misturados com um acetato de alquila. (O solvente do eletrólito

pode, também, incluir carbonato de dimetila e/ou carbonato de etilmetila). O acetato de alquila pode ser selecionado dentre acetato de metila, acetato de etila, acetato de propila, e misturas dos mesmos. Entretanto, o acetato de metila é preferencial por causa de sua viscosidade mais baixa. Em segundo lugar, o acetato de etila por causa de suas propriedades similares às do acetato de metila. Ésteres superiores, como os proprionatos de alquila, também podem ser úteis para uso como solventes de eletrólito ou como aditivos ao solvente de eletrólito das células de lítio/dissulfeto de ferro. No entanto, por causa de sua viscosidade muito mais elevada, não se espera que tais proprionatos de alquila ou ésteres superiores sejam solventes de eletrólito tão apropriados para a célula de lítio/dissulfeto de ferro quanto os acetatos de metila. Determinou-se que o melhor solvente de eletrólito da célula de lítio/dissulfeto de ferro é uma mescla de acetato de alquila em uma mistura que contém carbonato de etileno e carbonato de propileno.

Um solvente de eletrólito preferencial compreende acetato de metila (MA) (fórmula $C_3H_6O_2$) misturado com carbonato de propileno (PC) (fórmula $C_4H_6O_3$) e carbonato de etileno (EC) (fórmula $C_3H_4O_3$). O carbonato de propileno e o carbonato de etileno são carbonatos orgânicos cíclicos. O carbonato de propileno tem uma identificação no registro do Chemical Abstracts Service (CAS), CAS de N° 108-32-7; o carbonato de etileno tem o CAS de N° 96-49-1; e o acetato de metila tem o CAS de N° 79-20-9. Os dados das propriedades básicas destes solventes estão prontamente disponíveis, por exemplo, no "Condensed Chemical Dictionary", 10ª edição, revisada por Gessner G. Hawley, Van Nostrand Reinhold Company. Dados adicionais de propriedades e de fórmulas estão também disponíveis, por exemplo, quando se digitam os nomes dos solventes acima, carbonato de etileno, carbonato de propileno (bem como carbonato de butileno), e acetato de metila (MA), no site de busca da Google: www.google.com.

Um solvente de eletrólito preferencial compreende uma mistura de acetato de metila (MA), em uma mistura adicional com carbonato de propileno (PC) e carbonato de etileno (EC). Cada um desses solventes é resistente à oxidação por FeS_2 e é estável em relação aos produtos de descarga

do sistema de Li/FeS₂. Essa mistura de solventes não interfere de modo adverso com as propriedades do material ligante. Por exemplo, essa mistura de solventes não reage suficientemente com o ligante elastomérico, por exemplo Kraton G1651, um copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno, ao ponto de interferir de maneira perceptível com as propriedades do ligante. De preferência, a mistura de solventes de eletrólito compreende acetato de metila (MA) entre cerca de 5 e 95%, em volume, carbonato de propileno (PC) entre 1 e 94%, em volume, e carbonato de etileno (EC) entre 1 e 50%, em volume. A mistura de solventes de eletrólito pode ser isenta de dioxolano, isto é, pode não conter nenhuma quantidade detectável de dioxolano. A mistura de solventes de eletrólito pode ser essencialmente isenta de dioxolano, ou seja, conter somente traços de dioxolano, por exemplo menos que 100 ppm, por exemplo menos que 50 ppm, ou por exemplo menos que 25 ppm de dioxolano. Nessas baixas concentrações, não se espera que traços de dioxolano desempenhem qualquer função específica.

Já se verificou que uma mistura desejável de eletrólito para a célula de Li/FeS₂ desta invenção compreende o sal de lítio trifluorometanosulfonato de lítio, LiCF₃SO₃ (LiTFS) e/ou bis((trifluorometil)sulfonil)imida de lítio, Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSI) dissolvido(s) em uma mistura de solventes orgânicos que compreende acetato de alquila, carbonato de propileno (PC) e carbonato de etileno (EC). (O acetato de alquila, como indicado acima, é, de preferência, acetato de metila (MA)) Já se verificou que uma mistura de eletrólito preferencial deve ser uma solução de eletrólito que compreende uma concentração molar de 0,8 (0,8 mol/litro) de sal de Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSI) dissolvido em uma mistura de solventes orgânicos que compreende cerca de 75%, em volume, de acetato de metila (MA), 20%, em volume, de carbonato de propileno (PC), e 5%, em volume, de carbonato de etileno (EC). O iodo elementar (I₂) é desejavelmente adicionado a essa mistura de eletrólitos para células de Li/FeS₂. Alternativamente, pode-se adicionar bromo elementar ou misturas de iodo e bromo elementares. O iodo elementar é, de preferência, adicionado à mistura de eletrólitos em um teor que corresponde a entre cerca de 0,01 a 5%, de preferência, cerca de 0,5%, em peso, da mistura de

eletrólitos. (Também pode-se adicionar o bromo elementar ou as misturas de iodo e bromo elementares à mistura de eletrólitos, em um teor que corresponde a cerca de 0,01 a 5%, de preferência, cerca de 0,5%, em peso, da mistura de eletrólitos.). A maior parte do iodo elementar adicionado à mistura de eletrólitos permanece sob a forma elementar, ou seja, não se converte à forma iônica quando adicionado. Estima-se que pelo menos 90% do iodo elementar (ou bromo) permaneça sob a forma elementar quando adicionado à mistura de solventes do eletrólito acima mencionada. (O termo "iodo elementar", para uso na presente invenção, inclui iodo, I^0 , e o estado diatômico normal do iodo, I_2 . De maneira similar, o termo "bromo elementar", para uso na presente invenção, inclui bromo, Br^0 , e o estado diatômico normal do bromo Br_2 .)

Determinou-se que essa mistura de eletrólitos compreendendo iodo elementar resolve o problema do retardo de tensão (queda de tensão) que poderia, de outro modo, ocorrer no início de um novo período de descarga das células de Li/FeS_2 que empregam eletrólito compreendendo solvente à base de carbonato orgânico cíclico, como carbonato de etileno (EC) e/ou carbonato de propileno (PC). Isto é, quando o iodo elementar (I_2) é adicionado à mistura de solventes de eletrólito acima, que compreende acetato de metila (MA), carbonato de propileno (PC) e carbonato de etileno (EC), não se observa essencialmente nenhum retardamento de tensão ou, em vez disso, o retardamento de tensão é bastante reduzido.

Determinou-se que tal mistura de eletrólito à qual o iodo elementar foi adicionado também reduz a taxa de passivação do lítio no ânodo da célula de Li/FeS_2 em comparação com a mesma mistura de eletrólito que compreende solventes de acetato de metila (MA), de carbonato de etileno e/ou de etileno-propileno sem a adição de iodo elementar.

Se a pasta fluida para cátodo compreendendo FeS_2 em pó e carbono condutor for aplicada como revestimento sobre uma lâmina de substrato de alumínio (coletor de corrente do cátodo), a presença do iodo elementar no eletrólito pode, também, retardar a taxa de corrosão da superfície de alumínio, que pode se desenvolver durante o uso normal ou o arma-

zenamento da célula de Li/FeS₂. O efeito benéfico da adição de iodo elementar ao eletrólito é discutido no pedido serial no. 11/479.328 e concedido á mesma requerente No. 11/479,328.

Além disso, a presença de acetato de metila (MA) juntamente com o aditivo de iodo elementar e os carbonatos orgânicos cíclicos, como carbonato de etileno e carbonato de propileno, parece alterar a natureza química da camada passiva que gradualmente se desenvolve sobre a superfície do ânodo de lítio à medida que a célula de Li/FeS₂ se descarrega. A alteração na composição da camada de superfície sobre o ânodo de lítio parece retardar a taxa de passivação do ânodo de lítio quando comparada ao uso do mesmo solvente de eletrólito de carbonato sem o acetato de metila e o aditivo de iodo. Prevê-se que efeitos benéficos similares podem ser obtidos com a adição de bromo elementar ou misturas de pequenas quantidades de bromo e iodo elementares ao solvente de eletrólito de acetato de metila (MA), carbonato de etileno/ carbonato de propileno.

A mistura de solventes de eletrólito da invenção tampouco sofre reação com os materiais de eletrodo ou produtos de descarga, nem resulta em emissão excessiva de gases durante o uso normal. A mistura de eletrólitos da invenção pode ser benéficamente empregada em uma célula de tipo moeda (botão) ou em uma célula enrolada do sistema de célula de Li/FeS₂.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1A é uma vista em seção transversal de uma célula de Li/FeS₂ otimizada da presente invenção, conforme apresentada em uma modalidade de célula do tipo botão.

A figura 1 é uma vista em perspectiva isométrica de uma célula de Li/FeS₂ otimizada da presente invenção, conforme apresentada em uma modalidade de célula cilíndrica.

A figura 2 é uma vista em elevação em seção transversal parcial da célula, tomada nas linhas de visão 2-2 da figura 1, para mostrar as porções superior e interior da célula.

A figura 3 é uma vista em elevação em seção transversal parcial da célula, tomada nas linhas de visão 2-2 da figura 1, para mostrar um con-

junto de eletrodo enrolado em espiral.

A figura 4 é uma vista esquemática mostrando o posicionamento das camadas que compreendem o conjunto do eletrodo.

5 A figura 5 é uma vista em planta do conjunto do eletrodo da figura 4, com cada uma das camadas do mesmo parcialmente descolada para mostrar a camada subjacente.

DESCRIÇÃO DETALHADA

10 A célula de Li/FeS₂ da presente invenção pode estar sob a forma de uma célula plana de tipo botão ou uma célula enrolada em espiral. Uma configuração desejável da célula de tipo botão 100 é mostrada na figura 1A e compreende um ânodo de lítio 150 e um cátodo 170 compreendendo dissulfeto de ferro (FeS₂) com um separador 160 disposto entre os mesmos.

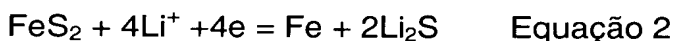
A célula de Li/FeS₂, como na célula 100, tem as seguintes reações básicas de descarga (mecanismo de uma etapa):

15 Ânodo:



Equação 1

Cátodo:



Geral:



Equação 3

25 O exemplo do veículo de teste da célula de Li/FeS₂ consiste na célula de tipo botão 100 mostrada na figura 1A, que pode estar sob a forma de uma célula primária (não-recarregável). Na célula de tipo botão 100 (figura 1A), uma carcaça de cátodo cilíndrica em formato de disco 130 é formada com uma extremidade aberta 132 e uma extremidade fechada 138. A carcaça do cátodo 130 é, de preferência, formada de aço niquelado. Um elemento isolante elétrico 140, de preferência um elemento cilíndrico plástico com um centro oco, é inserido na carcaça 130, de modo que a superfície externa do elemento isolante 140 fica em posição contígua à superfície interna da carcaça 130. Alternativamente, a superfície interna da carcaça 130 pode ser revestida com um material polimérico que se solidifica no isolante 140, contíguo à superfície interna da carcaça 130. O isolante 140 pode ser formado

30

por uma variedade de materiais isolantes termicamente estáveis, por exemplo polipropileno.

Um coletor de corrente do cátodo 115 que compreende uma grade metálica pode ser inserido na célula adjacente à superfície interna da extremidade fechada 138 da carcaça 130. O coletor de corrente do cátodo 115 pode, preferivelmente, ser composto de uma folha de laminado metálico de aço inoxidável expandido com uma pluralidade de aberturas formando, assim, uma grade ou tela de aço inoxidável. O laminado metálico de aço inoxidável expandido está disponível como laminado EXMET 316L-SS da Dexmet Corp. De preferência, entretanto, o coletor de corrente do cátodo 115 é composto de uma lâmina de alumínio, que é mais condutiva. (O coletor de corrente do cátodo 115 pode ser uma folha de liga de alumínio com metais comuns à liga de alumínio como magnésio, cobre e zinco). Essa folha de coletor de corrente em alumínio 115 pode também ter inúmeras pequenas aberturas, formando, assim, uma grade de alumínio. O coletor de corrente do cátodo 115 pode ser soldado na superfície interna da extremidade fechada 138 da carcaça 130. (Opcionalmente, o mesmo tipo de grade de coletor de corrente, de preferência de laminado metálico de aço inoxidável expandido com aberturas, pode ser soldado à superfície interna da extremidade fechada da tampa do ânodo 120). Uma camada de base opcional de carbono condutor 172 que compreende uma mistura de grafite e ligante de politetrafluoroetileno (PTFE) pode ser comprimida no coletor de corrente do cátodo 115. O material de cátodo 170 que compreende as partículas ativas de FeS_2 pode então ser aplicado como revestimento a essa camada de base condutiva 172. É isso que recebe o nome de construção de cátodo "em estágios".

O material de cátodo 170 da invenção, que compreende dissulfeto de ferro (FeS_2) ou qualquer mistura que inclui dissulfeto de ferro (FeS_2) como material de cátodo ativo, pode, dessa forma, ser inserido sobre a camada opcional de base condutiva 172 sobrepondo-se à lâmina coletora de corrente 115. O material ativo do cátodo, isto é, o material submetido à reação eletroquímica útil, na camada do cátodo 170, pode ser composto inteiri-

ramente de dissulfeto de ferro (FeS_2). O cátodo 170 que compreende pó dissulfeto de ferro (FeS_2) disperso no mesmo pode ser preparado sob a forma de uma pasta fluida que pode ser aplicada como revestimento em ambos os lados de um laminado de metal condutor, de preferência um laminado de alumínio ou aço inoxidável. Esse laminado de alumínio ou aço inoxidável pode ter aberturas, formando, assim, uma grade ou tela. Alternativamente, o cátodo 170 que compreende pó de dissulfeto de ferro (FeS_2) disperso no mesmo pode ser preparado sob a forma de uma pasta fluida aplicada como revestimento apenas no lado do laminado de alumínio ou de aço inoxidável voltado para o separador 160. Em qualquer um desses casos, uma camada de base condutiva 172, como descrito acima, pode ser empregada com um cátodo 170 inserido na célula sobrepondo-se à camada de base condutiva 172, conforme mostrado na figura 1A.

Alternativamente, o cátodo 170 compreendendo pó de dissulfeto de ferro (FeS_2) disperso no mesmo pode ser preparado sob a forma de uma pasta fluida que pode ser aplicada como revestimento diretamente sobre uma folha de substrato condutivo 115 para formar um compósito de cátodo. De preferência, a folha de substrato condutivo 115 é formada por uma folha de alumínio (ou liga de alumínio), como descrito acima, com uma pluralidade de pequenas aberturas formando, dessa maneira, uma grade. Alternativamente, a lâmina de substrato condutor 115 pode ser uma lâmina de aço inoxidável, desejavelmente sob a forma de laminado metálico à base de aço inoxidável expandido com uma pluralidade de pequenas aberturas.

A pasta fluida para cátodo contém 2 a 4%, em peso, de ligante (ligante elastomérico Kraton G1651 disponível junto a Kraton Polímeros, Houston, Texas, EUA), 50 a 70%, em peso, de pó de FeS_2 ativo, 4 a 7%, em peso, de carbono condutor (negro-de-fumo e grafite) e 25 a 40%, em peso, de solvente(s). (O negro-de-fumo pode incluir, parcial ou totalmente, partículas de carbono de negro-de-acetileno. Dessa forma, o termo negro-de-fumo, para uso na presente invenção, destina-se a ser entendido como abrangendo e incluindo partículas de carbono de negro-de-fumo e de negro-de-acetileno). O ligante Kraton G1651 é um copolímero elastomérico (copolíme-

ro em bloco de estireno-etileno/butileno (SEBS), que é um formador de filme. Esse ligante apresenta suficiente afinidade com as partículas de FeS_2 ativo e com partículas de negro-de-fumo, facilitando a preparação da pasta fluida molhada para cátodo e mantendo essas partículas em contato umas com as outras, depois que os solventes são evaporados. O FeS_2 em pó pode ter um tamanho médio de partícula entre cerca de 1 e 100 microns, desejavelmente entre cerca de 10 e 50 microns. Um FeS_2 em pó desejável está disponível sob a designação comercial Pyrox Red 325 Powder junto à Chemetall GmbH, sendo que o FeS_2 em pó tem um tamanho de partícula suficientemente pequeno para que as ditas partículas passem através de uma peneira Tyler 325 (com diâmetro das aberturas de 0,045 mm). (A quantidade residual máxima de partículas de FeS_2 que não passem através da peneira Tyler 325 é 10%). A grafite está disponível sob a designação comercial Timrex KS6 Graphite junto à Timcal Ltd. A grafite Timrex é uma grafite sintética altamente cristalina. (Podem ser empregadas outras grafites selecionadas dentre grafites naturais, sintéticas ou expandidas e misturas das mesmas, mas a grafite Timrex é preferencial devido a sua alta pureza.) O negro-de-fumo está disponível sob a designação comercial negro-de-fumo condutivo Super P (superfície BET de $62 \text{ m}^2/\text{g}$), disponível junto à Timcal Co.

Os solventes incluem, de preferência, uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos C_9 a C_{11} (predominantemente C_9) disponível como solvente de hidrocarboneto ShellSol A100 (Shell Chemical Co.) e uma mistura, primariamente, de isoparafinas (peso molecular médio de 166, teor de aromáticos menor que 0,25%, em peso) disponível como solvente de hidrocarboneto ShellSol OMS (Shell Chemical Co.). A razão em peso entre solvente ShellSol A100 e o solvente ShellSol OMS é desejavelmente de 4:6. O solvente ShellSol A100 é uma mistura de hidrocarbonetos contendo, em sua maior parte, hidrocarbonetos aromáticos (mais de 90%, em peso, de hidrocarboneto aromático), principalmente de hidrocarbonetos aromáticos C_9 a C_{11} . O solvente ShellSol OMS é uma mistura de hidrocarbonetos de isoparafina (98%, em peso, de isoparafinas, peso molecular de cerca de 166) com teor de hidrocarboneto aromático menor que 0,25%, em peso. A formulação

da pasta fluida pode ser dispersa usando-se um misturador planetário duplo. Para garantir a uniformidade, os pós secos são misturados primeiro antes de serem adicionados à solução ligante no recipiente de mistura.

Uma pasta fluida para cátodo preferencial é apresentada na ta-

5 bela 1:

Tabela I

Pasta fluida para cátodo

	<i>Pasta fluida molhada (% em peso)</i>
Ligante (Kraton G1651)	2,0
Solvente de hidrocarboneto (ShellSol A100)	13,4
(ShellSol OMS)	20,2
FeS ₂ em pó (Pyrox Red 325)	58,9
Grafite (Timrex KS6)	4,8
Negro-de-fumo (Super P)	0,7
Total	100,0

10 O teor total de sólidos da mistura de pasta fluida molhada para cátodo 170, mostrado na tabela 1 acima, é de 66,4%, em peso.

15 A pasta fluida molhada para cátodo 170 é aplicada ao coletor de corrente 115 usando-se uma técnica de revestimento intermitente por cilindro. Conforme indicado acima, a lâmina coletora de corrente 115 é opcionalmente pré-revestida com uma camada de base de carbono 172 antes da aplicação da pasta fluida molhada para cátodo. A pasta fluida para cátodo aplicada como revestimento sobre o substrato metálico 115 é seca ajustando-se ou elevando-se gradualmente a temperatura inicial de 40°C a uma temperatura final de cerca de 130°C, em um forno, até que todo o solvente é

evaporado. (Secar a pasta fluida para cátodo desta maneira evita o trinca-
mento). Isso forma um revestimento de cátodo seco 170 compreendendo
FeS₂, partículas de carbono e ligante aplicado sobre o substrato metálico
115. O cátodo revestido é então passado entre cilindros de calandragem
5 para adquirir as espessuras de cátodo desejadas. Um exemplo de espessu-
ra desejável para o revestimento de cátodo seco 170 situa-se entre cerca de
0,172 e 0,188 mm, de preferência cerca de 0,176 mm. O revestimento de
cátodo seco 170 tem, assim, a seguinte formulação desejável: FeS₂ em pó,
89%, em peso; ligante (Kraton G1651), 3%, em peso; grafite (Timrex KS6),
10 7%, em peso, e negro-de-fumo (Super P), 1%, em peso. O negro-de-fumo
(negro-de-fumo Super P) forma uma rede de carbono que otimiza a conduti-
vidade.

O compósito de cátodo compreendendo a lâmina coletora de
corrente 115, a camada de base do cátodo 172 e o revestimento de cátodo
15 seco 170 sobre a mesma pode então ser inserido na carcaça do cátodo 130.
Uma lâmina separadora 160, de preferência compreendendo um polipropile-
no microporoso, pode então ser inserida sobre o revestimento de cátodo
170.

Um eletrólito não-aquoso para a célula Li/FeS₂ pode então ser
20 adicionado de modo que penetre inteiramente através da lâmina separadora
160 e da camada de cátodo 170. Uma mistura de eletrólito não-aquoso pode
ser adicionada de modo que seja absorvida pelo separador e pelo revesti-
mento de cátodo. O eletrólito não-aquoso desejado compreende um sal de
lítio, ou uma mistura de sais de lítio, dissolvido em um solvente orgânico.

25 O eletrólito não-aquoso compreende um sal de lítio dissolvido
em um solvente orgânico, que compreende, de preferência, um éster orgâni-
co acíclico (não-cíclico), preferivelmente um acetato de alquila. Já se verifi-
cou que o solvente de acetato de alquila tem propriedades que fazem dele
um excelente solvente para certos sais de lítio, o que resulta na produção de
30 eletrólitos apropriados para o uso nas células de Li/FeS₂. O solvente de ace-
tato de alquila é, de preferência, acrescentado a uma mistura com carbona-
tos orgânicos cíclicos como os solventes de carbonato de etileno e de car-

bonato de propileno. A mistura de solventes de eletrólito desejada compreende, dessa forma, um carbonato orgânico cíclico, de preferência um carbonato de glicol cíclico como o carbonato de etileno, o carbonato de propileno ou o carbonato de butileno, e misturas dos mesmos, em uma mistura adicional com o acetato de alquila. (O solvente do eletrólito pode, também, incluir carbonato de dimetila e/ou carbonato de etilmetila). O acetato de alquila pode ser selecionado de alquiacetatos inferiores como o acetato de metila, acetato de etila, acetato de propila, e misturas dos mesmos. Entretanto, o acetato de metila é preferencial porque apresenta viscosidade mais baixa.

Em seguida, é preferencial o acetato de etila por causa das propriedades similares às do acetato de metila. Os ésteres superiores, como os propionatos de alquila, para uso como solvente de eletrólito ou aditivo ao solvente de eletrólito para as células de lítio/dissulfeto de ferro também podem ser úteis. No entanto, porque os propionatos de alquila ou ésteres superiores têm uma viscosidade muito maior, não se espera que estes se sejam solventes de eletrólito adequados para a célula de lítio/dissulfeto de ferro. Um solvente de eletrólito preferencial compreende o acetato de alquila mesclado em uma mistura contendo tanto o carbonato de etileno quanto o carbonato de propileno.

Um solvente desejável compreende o acetato de metila (MA), o carbonato de propileno (PC) e o carbonato de etileno (EC). De preferência, o acetato de metila (MA) corresponde a cerca de 5 a 95%, em volume, o carbonato de propileno (PC) corresponde a cerca de 1 a 94%, em volume, e o carbonato de etileno (EC) corresponde a cerca de 1 a 50%, em volume, da mistura de solventes de eletrólito. Determinou-se que um eletrólito desejável para a célula de Li/FeS₂ contém os sais de lítio, trifluorometanossulfonato de lítio com a seguinte fórmula química LiCF₃SO₃, chamado simplesmente de LiTFS, e/ou bis(trifluorometilsulfonil)imida de lítio com a seguinte fórmula Li(CF₃SO₂)₂N, chamado simplesmente de LiTFSI, de preferência misturados, dissolvidos em uma mistura de solventes orgânicos, como descrito acima, compreendendo o acetato de metila (MA), o carbonato de propileno (PC) e o carbonato de etileno (EC).

Determinou-se que um eletrólito preferencial é uma solução molar eletrolítica que compreende 0,8 molar (0,8 mol/litro) de sal de $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI) dissolvido em uma mistura de solventes orgânicos contendo cerca de 75%, em volume, de acetato de metila (MA), 20%, em volume, de carbonato de propileno (PC) e 5%, em volume, de carbonato de etileno (EC). De preferência, o sal de lítio $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI) é dissolvido no eletrólito preferencial descrito acima. O iodo elementar em uma quantidade que corresponde a cerca de 0,5%, em peso, do eletrólito, é preferivelmente adicionado ao eletrólito. A mistura de eletrólitos é desejavelmente adicionada na proporção de cerca de 0,4 grama de solução de eletrólito por grama de FeS_2 .

Uma camada de material de ânodo 150, tipicamente uma folha de lítio ou de liga de lítio, pode então ser colocada sobre a lâmina separadora 160. A tampa do ânodo 120, formada, de preferência, com aço niquelado, é inserida na extremidade aberta 132 da carcaça 130 e a borda periférica 135 da carcaça 130 é crimpada sobre a borda exposta do isolante 142 do elemento isolante 140. A borda periférica 135 prende-se à borda isolante 142, fechando a carcaça 130 e vedando firmemente o conteúdo da célula em seu interior. A tampa do ânodo 120 também funciona como o terminal negativo da célula, e a carcaça 130 na extremidade fechada 138 funciona como o terminal positivo da célula.

Em outra modalidade, a célula de Li/FeS_2 pode ter a configuração de uma célula cilíndrica 10, conforme mostrada na figura 1. A célula cilíndrica 10 pode ter uma lâmina de ânodo 40 e um cátodo 60 enroladas em espiral com uma lâmina separadora 50 disposta entre os mesmos, conforme mostrado nas figuras de 2 a 5. A configuração interna da célula 10 de Li/FeS_2 , além da diferença na composição de cátodo, pode ser similar à configuração enrolada em espiral mostrada e descrita na patente US nº 6.443.999. A lâmina de ânodo 40, conforme mostrada nas figuras, compreende lítio metálico e a lâmina de cátodo 60 compreende dissulfeto de ferro (FeS_2) comumente conhecido como "pirita". A célula é, de preferência, cilíndrica conforme mostrado nas figuras, e pode ser de qualquer tamanho, por

exemplo nos tamanhos AAAA (42 x 8 mm), AAA (44 x 9 mm), AA (49 x 12 mm), C (49 x 25 mm) e D (58 x 32 mm). Dessa forma, a célula 10 representada na figura 1 pode, também, ser uma célula do tipo 2/3 A (35 x 15 mm). No entanto, não há intenção de se limitar a configuração da célula ao formato cilíndrico. Alternativamente, a célula da invenção pode ter um ânodo compreendendo lítio metálico e um cátodo compreendendo dissulfeto de ferro (FeS_2) com a composição e o eletrólito não-aquoso, conforme aqui descritos, na forma de uma célula prismática enrolada em espiral, por exemplo, uma célula retangular com o formato geral de um cubóide.

5 Para uma célula enrolada em espiral, um formato preferencial do compartimento da célula (carcaça) 20 é cilíndrico, conforme mostrado na figura 1. O compartimento 20 é, de preferência, formado por aço niquelado. O compartimento da célula 20 (figura 1) tem uma superfície cilíndrica contínua. O conjunto de eletrodo enrolado em espiral 70 (figura 3) compreendendo o ânodo 40 e o cátodo compósito 62 com o separador 50 disposto entre os mesmos pode ser preparado enrolando-se um eletrodo compósito plano 13 em espiral (figuras 4 e 5). O cátodo compósito 62 compreende uma camada de cátodo 60 compreendendo dissulfeto de ferro (FeS_2), aplicada como revestimento sobre o substrato metálico 65 (figura 4).

15 O eletrodo compósito 13 (figuras 4 e 5) pode ser formado do seguinte modo: o cátodo 60 compreendendo dissulfeto de ferro (FeS_2) em pó disperso no mesmo pode ser inicialmente preparado sob a forma de uma pasta fluida molhada que é aplicada como revestimento sobre uma lâmina de substrato condutor 65, de preferência uma lâmina de alumínio ou laminação de metal expandido à base de aço inoxidável, para formar uma lâmina de cátodo compósito 62 (figura 4). Se uma folha de alumínio 65 é usado, ela pode ser uma folha de alumínio sem aberturas através da mesma ou pode ser uma folha de papel alumínio expandido (papel alumínio expandido EX-MET) com aberturas através da mesma, formando, assim, uma grade ou tela.

20 A mistura de pasta fluida molhada para cátodo com a composição mostrada na tabela 1 compreendendo dissulfeto de ferro (FeS_2), ligante,

carbono condutor e solventes é preparada misturando-se os componentes mostrados na tabela 1 até que uma mistura homogênea é obtida.

É claro que as quantidades de componentes acima mencionadas (tabela 1) podem ser proporcionalmente ajustadas para se preparar lotes pequenos ou grandes de pasta fluida para cátodo. Dessa forma, a pasta fluida molhada para cátodo tem, de preferência, a seguinte composição: FeS₂ em pó (58,9%, em peso); ligante Kraton G1651 (2%, em peso); grafite Timrex KS6 (4,8%, em peso), negro-de-fumo (Super P (0,7%, em peso), solventes à base de hidrocarboneto ShellSol A100 (13,4%, em peso) e ShelSol OMS (20,2%, em peso).

A pasta fluida para cátodo é aplicada como revestimento sobre um lado (opcionalmente ambos os lados) de um substrato condutor ou grade 65, de preferência uma lâmina de alumínio ou um laminado de metal expandido à base de aço inoxidável. A pasta fluida para cátodo aplicada como revestimento sobre o substrato metálico 65 é seca em um forno, de preferência ajustando-se ou elevando-se ou elevando-se gradualmente a temperatura inicial de 40°C a uma temperatura final não superior a 130°C, durante cerca de meia hora, ou até que todo o solvente seja evaporado. Desse modo, a lâmina de cátodo compósito acabada 62 é formada pelo revestimento de cátodo seco 60 compreendendo FeS₂, partículas de carbono e ligante aplicado sobre o substrato metálico 65, como mostra bem a figura 4. Um cilindro de calandragem é então aplicado ao revestimento para se obter as espessuras de cátodo desejadas. Para uma célula de tamanho AA, a espessura desejada do revestimento de cátodo seco 60 situa-se entre cerca de 0,172 e 0,188 mm, de preferência cerca de 0,176 mm. O revestimento de cátodo seco tem, assim, a seguinte formulação desejável: FeS₂ em pó (89,0% em peso); ligante elastomérico, Kraton G1651 (3,0% em peso); partículas de carbono condutivas, de preferência grafite (7%, em peso) disponível como grafite Timrex KS6 da Timcal Ltd, e negro-de-fumo condutivo (1%, em peso) disponível como negro-de-fumo condutivo Super P da Timcal. O negro-de-fumo forma uma rede de carbono que otimiza a condutividade. Opcionalmente, entre cerca de 0 e 90%, em peso, do total de partículas de car-

bono pode consistir em grafite. Se adicionada, a grafite pode ser natural, sintética ou expandida, bem como misturas das mesmas. O revestimento de cátodo seco pode tipicamente compreender entre cerca de 85 e 95%, em peso, de dissulfeto de ferro (FeS_2); entre cerca de 4 e 8%, em peso, de carbono condutor; e o restante é o material ligante.

O substrato do cátodo 65 pode ser uma folha metálica de metal condutor, por exemplo uma lâmina de alumínio ou de aço inoxidável, com ou sem aberturas na mesma. O substrato condutor do cátodo 65 é, de preferência, uma lâmina de alumínio. A lâmina de alumínio 65 pode ter uma pluralidade de pequenas aberturas formando assim uma grade ou tela. Alternativamente, o substrato condutivo de cátodo 65 pode ser formado de uma folha de laminado de metal expandido à base de aço inoxidável (laminado de metal à base de aço inoxidável EXMET da Dexmet Company, Branford, CT, EUA) com peso base de cerca de $0,024 \text{ g/cm}^2$ formando uma malha ou tela com aberturas nas mesmas. A folha metálica de aço inoxidável expandido EXMET pode ter aberturas através da mesma, formando uma grade ou tela. O substrato condutor do cátodo 65 prende o revestimento de cátodo 60 e funciona como um coletor de corrente do cátodo durante a descarga da célula.

O ânodo 40 pode ser preparado de uma lâmina sólida de lítio metálico. O ânodo 40 é desejavelmente formado por uma lâmina contínua de lítio metálico (99,8% puro). Alternativamente, o ânodo 40 pode consistir em uma liga de lítio com um metal de liga, por exemplo uma liga de lítio e alumínio. Nesse caso, o metal de liga está presente em uma quantidade muito pequena, de preferência menos que 1%, em peso, da liga de lítio. Na descarga da célula, o lítio presente na liga funciona eletroquimicamente, assim, como lítio puro. Dessa forma, o termo "lítio ou lítio metálico", para uso na presente invenção e nas reivindicações, significa também essa liga de lítio. A lâmina de lítio que forma o ânodo 40 não precisa de um substrato. O ânodo de lítio 40 pode ser vantajosamente formado de uma lâmina extrudada de lítio metálico, com uma espessura desejavelmente entre cerca de 0,10 e 0,20 mm, desejavelmente entre cerca de 0,12 e 0,19 mm e, de preferência,

de cerca de 0,15 mm para a célula enrolada em espiral.

As lâminas individuais de material do separador permeável a eletrólito 50, de preferência formadas de polipropileno microporoso com uma espessura de cerca de 0,025 mm, são inseridas em cada lado da lâmina do ânodo de lítio 40 (figuras 4 e 5). O polipropileno microporoso tem desejavelmente um tamanho de poro entre cerca de 0,001 e 5 microns. A primeira (no topo) lâmina separadora 50 (figura 4) pode ser denominada lâmina separadora externa, enquanto a segunda lâmina 50 (figura 4) pode ser denominada lâmina separadora interna. A lâmina de cátodo compósito 62 compreendendo revestimento de cátodo 60 sobre o substrato condutor 65 é então colocada de encontro à lâmina separadora interna 50 para formar o eletrodo compósito plano 13 mostrado na figura 4. O eletrodo compósito plano 13 (figura 4) é enrolado em espiral para formar um conjunto de eletrodo em espiral 70 (figura 3). O enrolamento pode ser realizado usando-se um mandril para prender uma borda estendida do separador 50b (figura 4) do eletrodo compósito 13 e depois enrolando o compósito 13 em espiral, em sentido horário, para formar um conjunto de eletrodo enrolado 70 (figura 3).

Completado o enrolamento, a porção 50b do separador aparece no interior do núcleo 98 do conjunto de eletrodo enrolado 70, conforme mostrado nas figuras 2 e 3. A título de exemplo não-limitador, as bordas de fundo 50a de cada revolução do separador podem ser formadas a quente em uma membrana contínua 55, conforme mostrado na figura 3 e descrito na patente US nº 6.443.999. Como pode ser visto na figura 3, a espiral de eletrodo 70 tem um material separador 50 disposto entre a lâmina de ânodo 40 e o cátodo compósito 62. O conjunto de eletrodo enrolado em espiral 70 tem uma configuração (figura 3) que se conforma ao formato da estrutura do compartimento. O conjunto de eletrodo enrolado em espiral 70 é inserido na extremidade aberta 30 do compartimento 20. Enrolada, a camada externa da espiral de eletrodo 70 compreende o material separador 50 mostrado nas figuras 2 e 3. Uma camada isolante adicional 72, por exemplo um filme plástico como fita de poliéster, pode desejavelmente ser colocada sobre a camada separadora externa 50, antes do eletrodo compósito 13 ser enrolado. Nesse

caso, o eletrodo enrolado em espiral 70 terá uma camada isolante 72 em contato com a superfície interna do compartimento 20 (figuras 2 e 3) quando o eletrodo compósito enrolado for inserido no compartimento. Alternativamente, a superfície interna do compartimento 20 pode ser revestida com material eletricamente isolante 72, antes da espiral de eletrodo enrolado 70 ser inserida no dito compartimento.

Uma mistura de eletrólito não-aquoso pode então ser adicionada à espiral de eletrodo enrolado 70, depois de esta ter sido inserida no compartimento da célula 20. O eletrólito não-aquoso desejado compreende um sal de lítio dissolvido em um solvente orgânico.

Um solvente desejável compreende acetato de metila (MA), carbonato de propileno (PC) e carbonato de etileno (EC). De preferência, o acetato de metila (AA) corresponde a entre cerca de 5 e 95%, em volume, o carbonato de propileno (PC) corresponde a entre 1 e 94%, em volume, e o carbonato de etileno (EC) corresponde a entre 1 e 50%, em volume, da mistura de solventes de eletrólito. Determinou-se que um eletrólito desejável para a célula enrolada de Li/FeS₂ compreende sais de lítio, o trifluorometanossulfonato de lítio com a fórmula química LiCF₃SO₃, chamado simplesmente de LiTFS e/ou o sal de lítio Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSI) dissolvido em uma mistura de solventes orgânicos que compreende acetato de metila (MA), carbonato de propileno (PC) e carbonato de etileno (EC).

Determinou-se que um eletrólito preferencial é uma solução eletrolítica que compreende o sal de LiTFSI em uma concentração de 0,8 molar (0,8 mol/litro) dissolvido em uma mistura de solventes orgânicos compreendendo cerca de 75%, em volume, de acetato de metila (MA), 20%, em volume, de carbonato de propileno (PC), e 5%, em volume, de carbonato de etileno (EC). O iodo elementar na quantidade compreendendo cerca de 0,5%, em peso, do eletrólito é preferivelmente adicionado ao eletrólito. A mistura de eletrólitos é desejavelmente adicionada a uma base de cerca de 0,4 grama de solução de eletrólito por grama de FeS₂, para a célula enrolada em espiral (figura 2).

Uma terminação 18 formando o terminal positivo da célula 17

pode ter uma aba de metal 25 (aba do cátodo), a qual pode ser soldada em um dos lados à superfície interna da dita terminação 18. A aba de metal 25 é, de preferência, de alumínio ou liga de alumínio. Uma porção do substrato do cátodo 65 pode ser alargada ao longo de sua borda superior, formando
5 uma porção estendida 64 estendendo-se a partir da parte superior da espiral enrolada, conforme mostrado na figura 2. A porção alargada do substrato do cátodo 64 pode ser soldada ao lado exposto da aba de metal 25, antes da borda periférica do compartimento 22 ser crimpada em torno da terminação 18 com a borda periférica 85 do disco isolante 80 disposta entre as mesmas
10 para fechar a extremidade aberta 30 da célula. A terminação 18 tem desejavelmente um respiro 19 que pode conter uma membrana rompível projetada para romper-se e liberar o gás, se a pressão do gás no interior da célula exceder um nível predeterminado. O terminal positivo 17 é desejavelmente uma porção integral da terminação 18. Alternativamente, o terminal 17 pode
15 ser formado como a parte superior de um conjunto de terminação do tipo descrito na patente US nº 5.879.832, o qual pode ser inserido em uma abertura na superfície da terminação 18 e então soldado à mesma.

Uma aba de metal 44 (aba do ânodo), de preferência formada de níquel, pode ser pressionada para dentro de uma porção do ânodo de lítio metálico 40. A aba do ânodo 44 pode ser pressionada para dentro do lítio metálico em qualquer ponto da espiral, por exemplo, na camada mais externa da espiral, conforme mostrado na figura 5. A aba do ânodo 44 pode ser realçada em um lado, formando uma pluralidade de porções elevadas no lado da aba a ser pressionado para dentro do lítio. O lado oposto da aba 44
20 pode ser soldado à superfície interna do compartimento, ou à superfície interna da parede lateral do compartimento 24 ou, com mais preferência, à superfície interna da extremidade fechada 35 do compartimento 20, conforme mostrado na figura 3. É preferencial soldar a aba do ânodo 44 à superfície interna da extremidade fechada 35 do compartimento, já que isto é prontamente realizado inserindo-se uma ponta elétrica para solda de ponto (um eletrodo alongado para soldagem por resistência) no núcleo da célula 98.
25
30 Deve-se tomar cuidado para evitar o contato da ponta de solda com a aba

inicial do separador 50b que está presente ao longo de uma porção do contorno externo do núcleo da célula 98.

A célula primária de lítio 10 pode opcionalmente também ser dotada de um dispositivo de PTC (coeficiente térmico positivo) 95 situado sob a terminação 18 e conectado em série entre o cátodo 60 e a terminação 18 (figura 2). Esse dispositivo protege a célula contra descarga a uma drenagem de corrente mais alta que um nível predeterminado. Dessa forma, se a célula for drenada a uma corrente anormalmente alta, por exemplo mais alta que cerca de 6 a 8 Ampère, durante um período prolongado, a resistência do dispositivo de PTC aumenta dramaticamente, encerrando assim a drenagem anormalmente alta. Deve-se compreender que podem ser usados outros dispositivos além do respiro 19 e do dispositivo de PTC 95 para proteger a célula contra uso ou descarga abusivos.

Exemplo

15 Células em formato de moeda de lítio com cátodo compreendendo FeS_2 para teste experimental

As células experimentais para teste de Li/ FeS_2 em formato de moeda 100 (figura 1A) foram preparadas conforme exposto a seguir:

Montagem da célula experimental para teste:

20 Uma carcaça de cátodo de aço niquelado 130 em formato de moeda e uma carcaça de ânodo (tampa) de aço niquelado 120 em formato de moeda são formadas com uma configuração similar àquela mostrada na figura 1A. A célula 100 acabada tinha um diâmetro geral de cerca de 25 mm e uma espessura de cerca de 3 mm. O peso de FeS_2 na carcaça do cátodo 25 130 era de 0,125 g. O lítio estava presente em excesso eletroquímico.

Cada célula 100 foi formada usando-se uma prensa Arbor com uma matriz 1,981 cm (0,78 polegada) para puncionar duas grades de aço inoxidável (laminado de metal expandido (316L-SS EXMET)). Uma grade de aço inoxidável estava centralizada no interior da carcaça do cátodo 130 da 30 célula em formato de moeda, formando a lâmina coletora de corrente do cátodo 115. A outra grade de aço inoxidável (não mostrada) foi soldada por resistência à superfície interna da extremidade fechada da carcaça do ânodo

(tampa) 120. As grades foram soldadas a suas respectivas carcaças usando-se uma soldadora Hughes do tipo pinça com pontas opostas. A soldadora foi ajustada para 20 W-seg e um pulso médio. As soldas formadas estavam uniformemente em torno dos perímetros das grades sobre os pontos de intersecção dos filamentos da rede. Para cada célula, foram formadas de seis a oito soldas por grade.

Um disco isolante plástico (anel isolante) 140 foi então fixado à borda da tampa do ânodo 120 (figura 1A). Um disco de lítio 150 formado de uma folha de lítio metálico com uma espessura de 0,813 mm (0,032 polegadas) foi puncionado em uma caixa seca usando-se uma prensa Arbor e uma perfuradora manual de 1,9 cm (0,75 polegadas). A seguir, o disco de lítio 150 formando o ânodo da célula foi pressionado sobre a grade de aço inoxidável, contra a superfície interna da extremidade fechada da tampa do ânodo 120, usando-se a prensa Arbor.

Um separador em polipropileno microporoso 160 (separador Celgard CG2400 disponível junto à Celgard, Inc.) foi cortado em tiras de 20 cm (oito polegadas) e puncionado, usando-se uma perfuradora manual com um diâmetro de 2,3813 cm (0,9375 polegadas) e posto à parte.

A camada de base condutiva 172 do cátodo foi preparada conforme exposto a seguir:

Adicionar 75 g de grafite (Timrex KS6) e 25 g de tetrafluoroetileno (Teflon) em pó em um misturador por tombamento (com pesos), e deixar em processamento de um dia para outro. Adicionar o conteúdo a um misturador (aproximadamente 10 g de cada vez) e mesclar em alta velocidade durante 1 minuto. Verter o conteúdo mesclado em um recipiente, rotular e armazenar até o momento do uso. Quando pronta para a aplicação da camada de base do cátodo 172, a carcaça do cátodo 130 foi colocada em uma matriz. A camada de base do cátodo 172 (0,500 g) foi impactada sobre a grade de aço inoxidável 115 usando-se um aríete conectado a uma prensa hidráulica Carver. A camada de base do cátodo 172 era composta de 75%, em peso, de grafite e 25% de Teflon em pó.

Uma pasta fluida para cátodo foi então preparada e revestida

sobre um lado de uma lâmina de alumínio (não mostrada). Os componentes da pasta fluida para cátodo compreendendo dissulfeto de ferro (FeS_2) foram misturados um ao outro nas seguintes proporções:

5 FeS_2 em pó (58,9% em peso); ligante elastomérico estireno-etileno/butileno-estireno (Kraton G1651) (2%, em peso), grafite (Timrex KS6) (4,8%, em peso), negro-de-fumo (negro-de-fumo Super P) (0,7%, em peso), solventes à base de hidrocarboneto, solvente ShellSol A100 (13,4%, em peso) e solvente ShellSol OMS (20,2%, em peso).

10 A seguir, a pasta fluida molhada para cátodo aplicada sobre a lâmina de alumínio foi seca em um forno a uma temperatura entre 40°C e 130°C até a evaporação total do solvente presente na pasta fluida, formando assim um revestimento de cátodo seco compreendendo FeS_2 , carbono condutor e ligante elastomérico em um lado da lâmina de alumínio. A lâmina de alumínio era um papel alumínio com espessura de 20 microns. A mesma
15 composição da pasta fluida molhada para cátodo foi então aplicada como revestimento sobre o lado oposto da lâmina de alumínio e similarmente seca. Os revestimentos de cátodo secos de cada lado da lâmina de alumínio foram calandrados para formar um cátodo seco 170 com uma espessura final total de cerca de 0,176 mm, o que inclui o papel alumínio com espessura de 20 microns. O revestimento de cátodo seco 170 tinha a composição descrita a seguir:

20 FeS_2 em pó (89,0% em peso); ligante elastomérico Kraton G1651 (3,0% em peso); partículas de carbono condutivas, grafite Timrex KS6 (7%, em peso) e negro-de-fumo Super P (1%, em peso).

25 O compósito do revestimento de cátodo seco 170 aplicado em ambos os lados da lâmina de alumínio foi então puncionado por matriz para dentro da carcaça do cátodo 130 e sobre a camada de base em carbono 172. Isto foi feito colocando-se a carcaça do cátodo 130 no interior de uma matriz. Um compósito de lâmina de alumínio recortado no tamanho certo e
30 revestido em ambos os lados com revestimento de cátodo seco 170 foi então alinhado diretamente sobre a camada de base do cátodo 172 no interior da carcaça 130. Um aríete foi então inserido na matriz contendo a carcaça

130, e a matriz foi movida para uma prensa hidráulica. Uma força de quatro toneladas métricas foi aplicada usando-se a prensa para puncionar o compósito para dentro da carcaça do cátodo 130, impactado-o contra a camada de base do cátodo 172. A seguir, a matriz foi invertida e a carcaça 130 delicadamente removida da matriz. A superfície da camada de cátodo 170 exposta apresentava uma textura lisa e consistente. A moeda de cátodo acabada foi, a seguir, colocada em um forno a vácuo e aquecida a 150°C por 16 horas.

Foi preparada uma formulação do eletrólito preferencial da invenção. O eletrólito preferencial compreende o sal de $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI) em uma concentração de 0,8 molar (0,8 mol/litro) dissolvido em uma mistura de solventes orgânicos que compreende cerca de 75%, em volume, de acetato de metila (MA), 20%, em volume, de carbonato de propileno (PC), e 5%, em volume, de carbonato de etileno (EC). No preparo das células para teste, iodo elementar (I_2) foi adicionado a essa solução de eletrólito em uma quantidade de cerca de 0,5%, em peso.

A moeda de cátodo, ou seja, a carcaça do cátodo 130 com cátodo seco 170 em seu interior, foi colocada em um suporte de vidro para moeda, para ser preenchida a vácuo com o eletrólito. Um tampão de borracha com uma bureta fixada ao mesmo foi colocado por cima do suporte para moeda de cátodo. A válvula de preenchimento presente no tubo foi fechada e a válvula de vácuo foi aberta por aproximadamente um minuto.

O eletrólito da formulação descrita acima da presente invenção contendo 0,5%, em peso, de iodo elementar foi adicionado lentamente através de uma pipeta. A válvula de vácuo foi fechada e a válvula da bureta foi aberta. Após cerca de um minuto, a válvula de vácuo foi fechada e a válvula de preenchimento foi aberta lentamente para preencher a carcaça do cátodo 130 e permitir que o cátodo 170 absorvesse a maior parte do eletrólito.

A moeda de cátodo preenchida foi removida com pinças de plástico e colocada sobre a base de um dispositivo de crimpagem ficando firmemente apoiado na base. Uma pipeta foi usada para encharcar a moeda com o excesso de eletrólito que sobrou no suporte de vidro.

O separador em polipropileno microporoso (Celgard CG2400) foi colocado e centralizado por cima da camada de cátodo 170 molhada por eletrólito. A seguir, a carcaça do cátodo 130 foi novamente encharcada com o eletrólito.

5 Uma moeda de ânodo, ou seja, o tampão do ânodo 120 com a lâmina do ânodo de lítio 150 em seu interior, foi colocada por cima da carcaça do cátodo 130 e centralizada no interior de um dispositivo de crimpagem mecânica, até que a tampa do ânodo 120 se ajustasse de maneira uniforme dentro da carcaça do cátodo 130. Um braço do dispositivo de crimpagem
10 mecânica foi então puxado totalmente para baixo, para crimpar a borda periférica 135 da carcaça do cátodo 130 sobre a borda do disco isolante 140. Esse processo foi repetido para cada célula. Depois de todas as células terem sido formadas, as superfícies externas das carcaças das células foram limpas com metanol.

15 Células para controle (comparativas)

Preparou-se um grupo de controle de células idênticas sob a forma de moeda de lítio/dissulfeto de ferro do mesmo tamanho, com idêntica composição de ânodo e cátodo idênticas e com a mesma construção de célula que as células experimentais para teste, com a exceção do eletrólito.
20 Isto é, a única diferença entre as células de controle e as células experimentais para teste descritas acima foi o eletrólito. O eletrólito usado nas células de controle era do tipo descrito nas patentes US nº 5.290.414 e 6.218.054, que utilizava solvente de dioxolano, e continha 70%, em volume, de dioxolano (DIOX), 30%, em volume, de dimetoxietano (DME) com sal de Lil (iodeto de lítio) a 0,8 M e 0,2%, em peso, de 3,5-dimetilisoxazol (DMI). Em contraste, o eletrólito usado nas células experimentais para teste, como descrito
25 acima no conjunto precedente de célula de teste, é representativo do eletrólito desta invenção, como aplicado à célula de lítio/dissulfeto de ferro.

30 Comparação do desempenho eletroquímico entre as células experimentais para teste e as células de controle:

Depois das células terem sido formadas, a capacidade de descarga de cada célula foi testada através de um teste destinado a imitar o uso

da célula em uma câmera digital, proporcionalmente menor de acordo com o peso de material ativo do cátodo.

O teste de câmera digital consiste no seguinte protocolo de teste de pulsos: etapa 1: 10 ciclos sendo que cada ciclo consiste em um pulso de 26 mW por 2 segundos seguido imediatamente de um pulso de 12 mW por 28 segundos; etapa 2: 55 minutos de descanso. As etapas 1 e 2 prosseguem até que se atinja uma tensão de corte de 1,05 V. Dois grupos de células em formato de moeda foram montados de acordo com o procedimento acima. As células do grupo de controle, como indicado acima, foram preenchidas com o seguinte eletrólito:

70%, em volume, de dioxolano (DIOX), 30%, em volume, de dimetoxietano (DME) com sal de LiI a 0,8 M (iodeto de lítio) e 0,2%, em peso, de 3,5-dimetilisoxazole (DMI) dissolvidos na mistura de solventes descrita acima.

As células experimentais para teste foram preenchidas com o seguinte eletrólito da invenção: sal de $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI) a 0,8 M dissolvido em uma mistura de solventes orgânicos que compreende 75%, em volume, de acetato de metila (MA), 20%, em volume, de carbonato de propileno (PC), e 5%, em volume, de carbonato de etileno (EC) com 0,5%, em peso, de I_2 adicionados a esta solução de eletrólito. Foram montadas dez células por grupo.

A impedância complexa de cada célula em formato de moeda foi medida usando-se uma interface eletroquímica "Solartron Electrochemical Interface 1287" com analisador de resposta de frequência "Frequency Response Analyzer 1255".

As células experimentais de teste e as células do grupo de controle foram sujeitas ao seguinte protocolo de teste de pulso de descarga conduzido a temperatura ambiente:

Etapa 1: 10 ciclos sendo que cada ciclo consiste em um pulso de 26 mW por 2 segundos seguido imediatamente de um pulso de 12 mW por 28 segundos; a etapa 2 prevê então 55 minutos de descanso. As etapas 1 e 2 prosseguem até que se atinja uma tensão de corte de 1,05 V.

A descarga das células foi realizada em um equipamento de ciclos Maccor 4000. A tensão de funcionamento observada para as células experimentais do grupo de teste foi similar à tensão de funcionamento do grupo de controle. Por exemplo, a tensão de funcionamento observada para as células experimentais do grupo de teste foi de 1,3 V, e a tensão de funcionamento observada para as células de controle foi de 1,35 V. As células experimentais do grupo de teste e as do grupo de controle não exibiram essencialmente nenhuma queda de tensão perceptível durante os primeiros 50 pulsos. Isto é, a tensão de funcionamento das células experimentais durante os primeiros 50 pulsos permaneceu em nível estável, continuando quase a mesma (na faixa dos 50 mV) que a tensão de funcionamento das células do grupo de controle.

As células são descarregadas a mesma tensão de corte de 1,05 V usando-se o mesmo teste de descarga em pulsos. A tensão de funcionamento e o número total de pulsos ocorridos durante a vida útil das células, no caso do grupo experimental, foram similares aos do grupo de controle.

As células do grupo experimental mostraram resistência média de 5 Ohms causada pelo acúmulo de uma camada de passivação sobre a superfície do ânodo do lítio metálico, enquanto que as células do grupo de controle mostraram resistência de 3,5 Ohms causada por essa camada de passivação. Essa diferença na resistência é causada pelas diferenças na natureza química e pela quantidade de revestimento acumulada (camada de passivação) sobre a superfície do ânodo do lítio metálico resultante da reação colateral entre o ânodo do lítio metálico e a mistura de solventes de eletrólito. Essa diferença na impedância da camada passiva para o grupo experimental em relação ao grupo de controle é desprezível e não afeta perceptivelmente o desempenho das células.

Em conclusão, as células experimentais para teste usando o eletrólito da invenção tiveram desempenho tão satisfatório quanto as células de controle que usaram o solvente de eletrólito de dioxolano (DIOX)/ dimetoxietano (DME) sob as condições testadas. No entanto, o eletrólito da invenção é mais fácil e seguro de manusear bem como de melhor relação cus-

to/benefício.

Os testes em células descritos acima foram realizados sob a temperatura ambiente; entretanto, espera-se que células de teste de Li/FeS₂ preenchidas com a mistura de eletrólito da invenção contendo acetatos de alquila inferior, como o acetato de metila, demonstrem um desempenho semelhante quando submetidas a uma ampla faixa de temperatura de (0°C a 60°C) em vista da baixa viscosidade de tais acetatos de alquila inferior.

Embora a invenção tenha sido descrita com referência a modalidades específicas, deve-se considerar que outras modalidades são possíveis sem que se afaste do conceito da invenção estando essas modalidades, portanto, dentro das reivindicações e equivalentes das mesmas.

REIVINDICAÇÕES

1. Célula eletroquímica primária (10; 100) caracterizada pelo fato de compreender uma carcaça (20; 130); um terminal positivo (17) e um terminal negativo; um ânodo que compreende lítio (40; 150); um cátodo que
5 compreende dissulfeto de ferro (FeS_2) (60, 170) e carvão condutor, sendo que a dita célula (10, 100) compreende adicionalmente um eletrólito não-aquoso que compreende um sal de lítio dissolvido em uma mistura de solventes não-aquosos que compreende um éster de alquila.

2. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 1,
10 caracterizada pelo fato de que o éster de alquila compreende um acetato de alquila selecionado do grupo consistindo em acetato de metila, acetato de etila e acetato de propila, e misturas dos mesmos.

3. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 1,
15 caracterizada pelo fato de que o éster de alquila compreende acetato de metila.

4. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 1,
caracterizada pelo fato de que o sal de lítio é selecionado do grupo consistindo em LiCF_3SO_3 (LiTFS), $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI), e misturas dos mesmos.

20 5. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o sal de lítio compreende $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI).

6. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 1,
25 caracterizada pelo fato de que a dita mistura de solventes não-aquosos compreende adicionalmente carbonato orgânico cíclico selecionado do grupo consistindo em carbonato de etileno, carbonato de propileno e carbonato de butileno, e misturas dos mesmos.

7. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 1,
30 caracterizada pelo fato de que o eletrólito compreende um sal de lítio que compreende $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI) dissolvido em uma mistura de solventes não-aquosos que compreende um acetato de alquila, carbonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC).

8. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o acetato de alquila compreende acetato de metila.

5 9. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o dito solvente não-aquoso compreende adicionalmente iodo elementar.

10 10. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que o iodo elementar compreende entre cerca de 0,01 e 5,0%, em peso, do dito eletrólito.

11. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito cátodo (60, 170) compreendendo dissulfeto de ferro (FeS_2) e carvão condutor é aplicado como revestimento sobre uma folha de substrato compreendendo alumínio.

15 12. Célula(10, 100), de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o ânodo (40, 150) compreende uma lâmina de lítio ou uma liga de lítio.

13. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito carvão condutor compreende uma mistura de negro-de-fumo e grafite.

20 14. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito cátodo (60, 170) compreende adicionalmente um ligante compreendendo um material elastomérico.

25 15. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito cátodo (60, 170) compreendendo dissulfeto de ferro (FeS_2) está na forma de um revestimento ligado a um substrato metálico (65, 115), e em que o dito ânodo (40, 150) compreendendo lítio e o dito cátodo (60, 170) estão dispostos de forma enrolada em espiral, com um material separador (50, 160) entre os mesmos.

30 16. Célula eletroquímica primária caracterizada pelo fato de compreender uma carcaça (20, 130); um terminal positivo (17) e um terminal negativo; um ânodo (40, 150) que compreende lítio; um cátodo (60, 170) que compreende dissulfeto de ferro (FeS_2) e carvão condutor, sendo que a dita

célula (10, 100) compreende adicionalmente um eletrólito não-aquoso que compreende um sal de lítio dissolvido em uma mistura de solventes não-aquosos que compreende um éster de alquila e um carbonato orgânico cíclico.

5 17. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que o éster de alquila compreende um acetato de alquila selecionado do grupo consistindo em acetato de metila, acetato de etila, acetato de propila, e misturas dos mesmos.

10 18. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que o acetato de alquila compreende acetato de metila.

15 19. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que o sal de lítio é selecionado do grupo consistindo em LiCF_3SO_3 (LiTFS), $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI), e misturas dos mesmos.

20 20. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que o sal de lítio compreende $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI).

25 21. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que o dito carbonato orgânico cíclico é selecionado do grupo que consiste em carbonato de etileno, carbonato de propileno e carbonato de butileno, e misturas dos mesmos.

30 22. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que o eletrólito compreende um sal de lítio que compreende $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI) dissolvido em uma mistura de solventes não-aquosos que compreende um acetato de alquila, um carbonato de etileno (EC) e um carbonato de propileno (PC).

35 23. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 22, caracterizada pelo fato de que o acetato de alquila compreende acetato de metila.

24. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de que a dita mistura de solventes não-aquosos compreende adicionalmente iodo elementar.

5 25. Célula (10, 100), de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de que o iodo elementar compreende entre cerca de 0,01 e 5,0%, em peso, do dito eletrólito.

FIG. 1

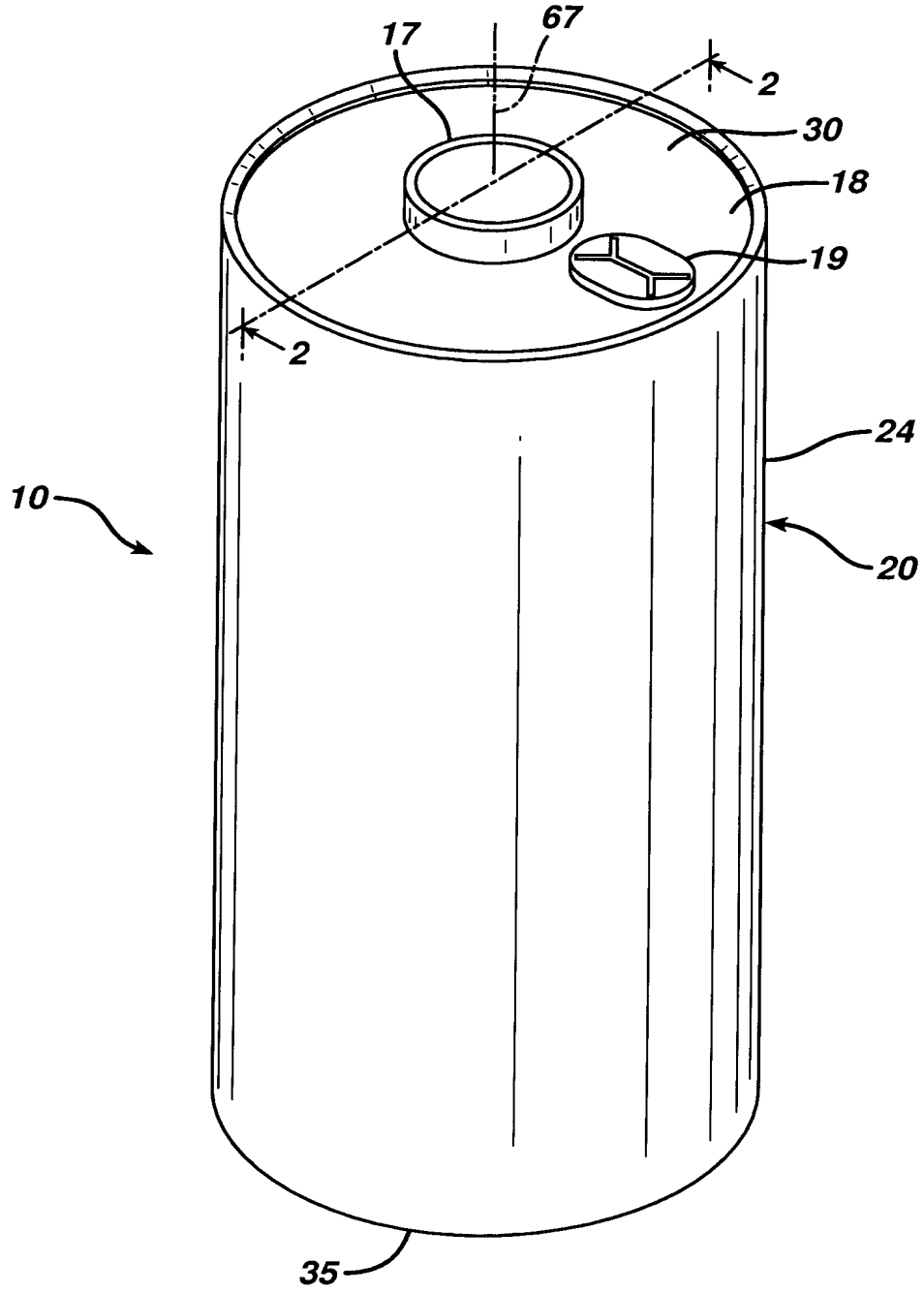


FIG. 1A

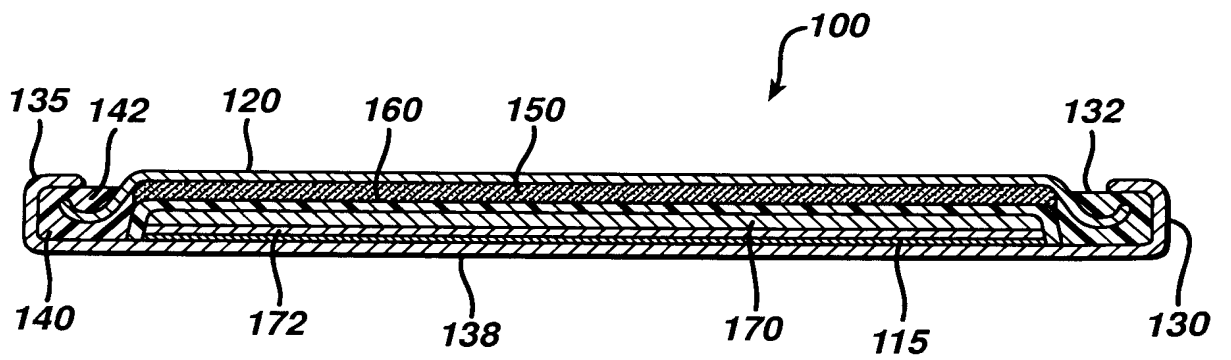


FIG. 2

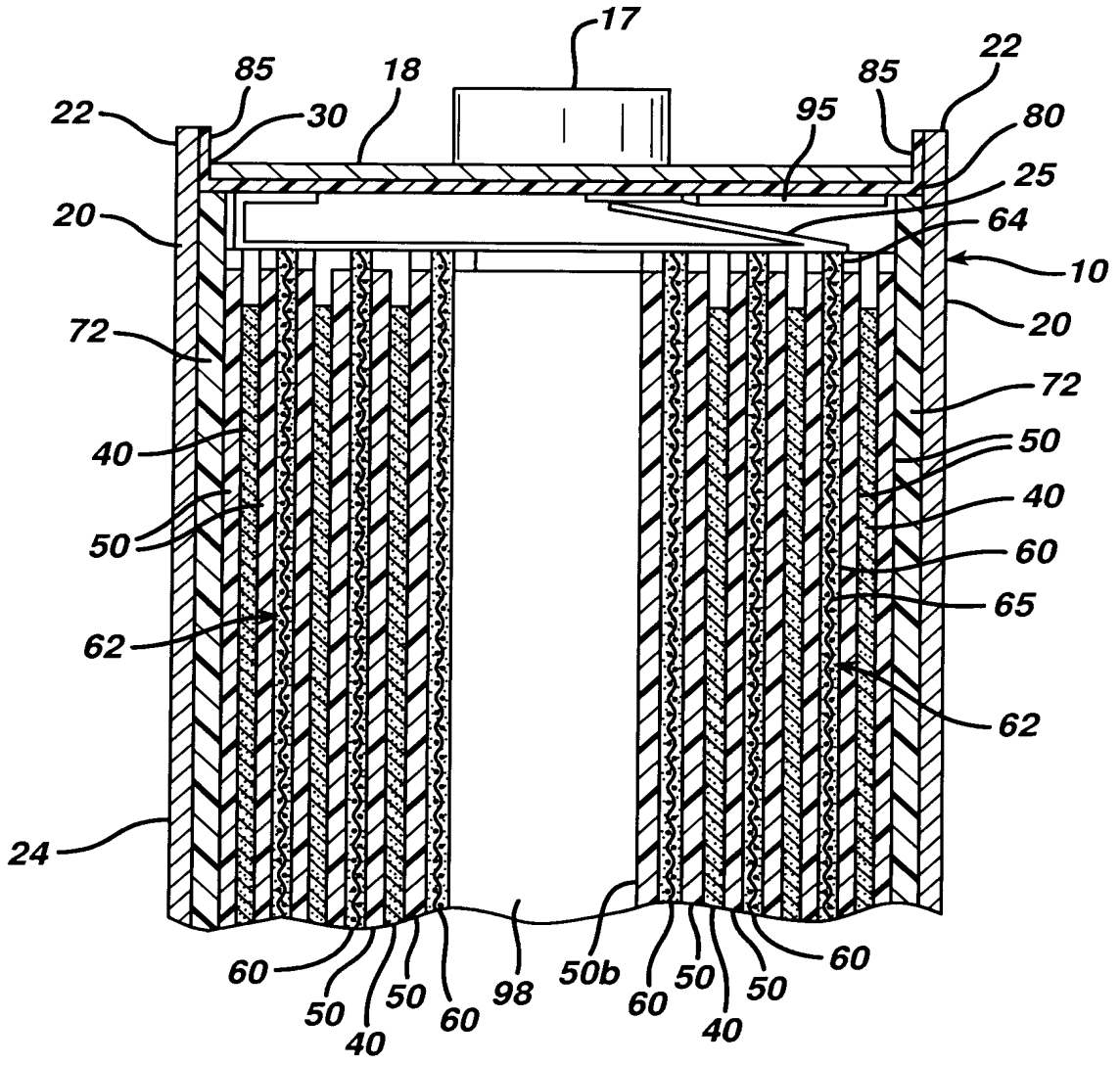


FIG. 4

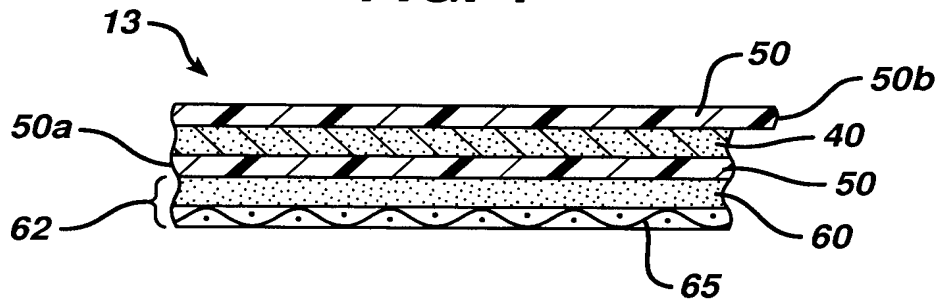
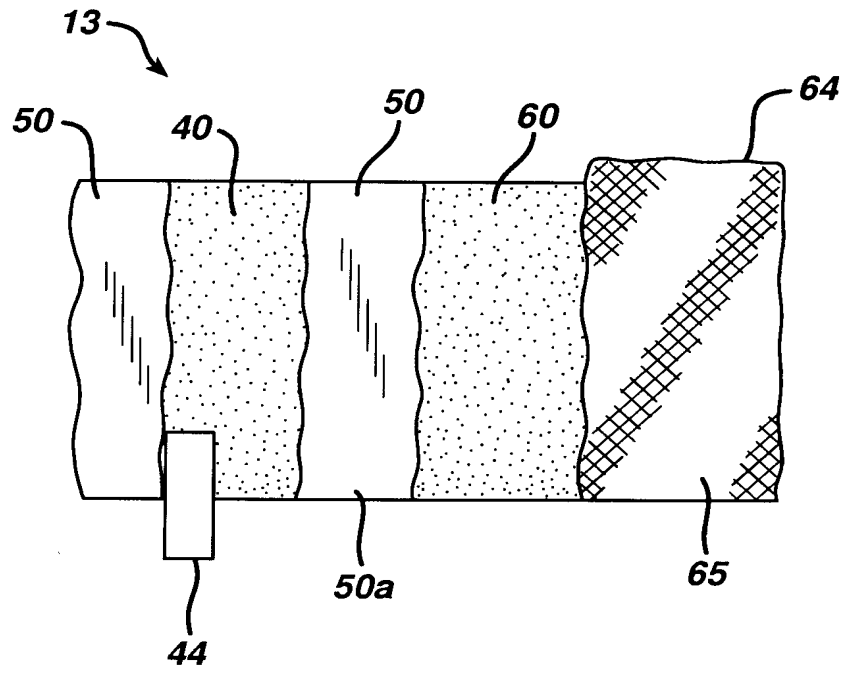


FIG. 5



RESUMO

Patente de Invenção: "**CÉLULA ELETROQUÍMICA PRIMÁRIA**".

A presente invenção refere-se a uma célula primária (10, 100) com um ânodo (40, 150) compreendendo lítio e um cátodo (60, 170) compreendendo dissulfeto de ferro (FeS_2) e partículas de carbono. O eletrólito compreende um sal de lítio dissolvido em uma mistura de solventes não-aquosos que contém um éster de alquila, de preferência um acetato de alquila. O solvente de eletrólito pode também incluir um carbonato cíclico orgânico. Uma pasta fluida para cátodo é preparada compreendendo dissulfeto de ferro em pó, carbono, ligante e um solvente líquido. A mistura é aplicada como revestimento sobre um substrato condutor (65, 115) e o solvente é evaporado, deixando um revestimento de cátodo seco sobre o substrato. O ânodo (40, 150) e o cátodo (60, 170) podem ser enrolados em espiral com um separador (50, 160) disposto entre os mesmos e inseridos no interior do compartimento (20, 130) da célula (10, 100) e a seguir o eletrólito é adicionado.