

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

(21) PI 0809196-0 A2



(22) Data de Depósito: 19/03/2008
(43) Data da Publicação: 23/09/2014
(RPI 2281)

(51) Int.Cl.:
H01M 6/50
H01M 6/16
H01M 4/58

(54) Título: CÉLULA DE LÍTIO/DISSULFETO DE FERRO E MÉTODO PARA PRÉ-CONDICIONAMENTO DA MESMA

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 19/03/2007 US 11/725,395

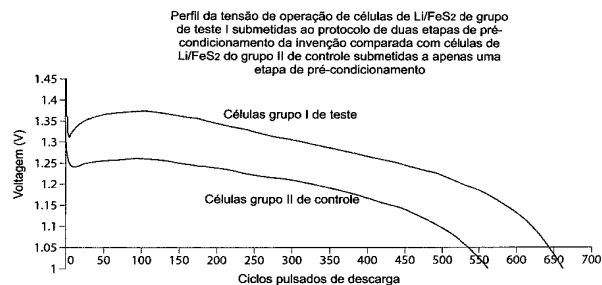
(73) Titular(es): The Gillette Company

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

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

(86) Pedido Internacional: PCT IB2008051045 de 19/03/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/114219de
25/09/2008



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"CÉLULA DE LÍTIO/DISSULFETO DE FERRO E MÉTODO PARA PRÉ-CONDICIONAMENTO DA MESMA"**.

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a um método para o pré-condicionamento de uma célula primária que tem um ânodo compreendendo lítio e um cátodo compreendendo dissulfeto de ferro. Uma célula sem uso prévio é submetida a uma etapa de descarga em pulsos, seguida de uma etapa de repouso sob temperaturas elevadas, de preferência seguida de uma segun-
10 da etapa de descarga em pulsos, pré-condicionando a célula e otimizando seu desempenho.

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 metal de lítio. 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
15 geral, não se destinam a ser recarregáveis, ou seja, destinam-se a ser descartadas depois de serem descarregadas. Também são conhecidas células primárias de lítio alternativas com ânodos de metal de lítio, 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
20 (FeS_2) é conhecido também como pirita. As células de Li/MnO_2 ou as células de Li/FeS_2 tipicamente de formato cilíndrico, em células tipicamente de tamanho AA ou, em células de Li/MnO_2 do tipo 2/3A. 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) também é mais alta que a densidade energética das células alcalinas. As células de Li/FeS_2 têm uma tensão (sem uso
25 30 prévio) entre cerca de 1,2 e 1,5 V, que é aproximadamente igual à tensão de

uma célula alcalina de Zn/MnO₂ convencional. Entretanto, a densidade energética (Watt-hora por cm³ do volume da célula) da célula de Li/FeS₂ é, também, muito mais alta que a densidade energética de uma célula alcalina de Zn/MnO₂ de tamanho comparável. A capacidade específica teórica do metal de lítio 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 energia 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, em que 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* saída de potência (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 recarregáveis de níquel-hidreto metálico do mesmo tamanho, as quais têm aproximadamente a mesma tensão (sem uso prévio) que a célula de Li/FeS₂.

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 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 materiais 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, 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.

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 por células alcalinas individuais. As células primárias de lítio são convencionalmente formadas por um compósito de eletrodo compreendendo um ânodo formado por uma lâmina de lítio, um cátodo formado por um revestimento de material ativo do cátodo compreendendo FeS₂ aplicado sobre um substrato de metal condutor (subs-

trato do cátodo) e uma lâmina de material separador permeável a eletrólito disposta entre os mesmos. O compósito de eletrodo 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/FeS₂ é descrita na patente US nº 6.849.360. Uma porção da lâmina de ânodo é tipicamente conectada eletricamente ao compartimento da célula 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.

10 O compartimento é tipicamente crimpado sobre a borda periférica do tampão para lacrar a extremidade aberta do dito compartimento.

O ânodo em uma célula de Li/FeS₂ 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.

15

O eletrólito usado em uma célula primária de Li/FeS₂ é um eletrólito orgânico não-aquoso, formado tipicamente por um "sal de lítio" dissolvido em um "solvente orgânico". Um "eletrólito orgânico" inclui, porém não se limita a, um eletrólito compreendendo um sal de lítio (ou outro sal) dissolvido em um solvente orgânico. Exemplos de sais de lítio, que podem ser usados em eletrólitos de células primárias de Li/FeS₂, são mencionados nas patentes US nº 5.290.414 e US nº 6.849.360 B2, e incluem sais como: trifluorometanossulfonato de lítio, LiCF₃SO₃ (LiTFS); bistrifluorometilsulfonilimida de lítio, Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSI); iodeto de lítio, LiI; brometo de lítio, LiBr; tetrafluoroborato de lítio, LiBF₄; hexafluorofosfato de lítio, LiPF₆; hexafluoroarsenato de lítio, LiAsF₆; Li(CF₃SO₂)₃C, e várias misturas.

20

25

Exemplos de alguns solventes orgânicos mencionados na técnica para possível uso em conexão com solventes orgânicos para eletrólitos de células primárias de Li/FeS₂ 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 (DIOX), 3,5-dimetil isoxazol (DMI), tetra-hidrofurano (THF), carbonato de dietila

30

(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 nº 5.290.414 e US nº 6.849.360 B2).

5 A patente US nº 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 triglima, sendo preferencial o 1-2 dimetoxietano (DME). Um sal de lítio específico ionizável nessas misturas de solventes é dado como LiCF_3SO_3 (LiTFS) 10 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 sulfolano.

15 A patente US nº 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 (DMI).

20 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 para uso em conjunto com qualquer um ou mais sais de lítio, para produzir um eletrólito adequado a células de Li/FeS_2 representa. Isso não significa que muitas combinações de sais de 25 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 célula menos prática para o uso comercial. A história do desenvolvimento de células de lítio em geral, sejam estas células primárias de 30 lítio, por exemplo células de Li/MnO_2 ou Li/FeS_2 , ou células de íons de lítio ou de lítio recarregáveis, 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.

Para esse propósito, as referências acima descrevem as vantagens de uma mistura adequada de eletrólitos, por exemplo, de dioxolano em
5 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.

Consequentemente, deseja-se empregar na formação do eletrólito da célula de Li/FeS₂ solventes com custo mais baixo e maior facilidade
10 de manuseio que o dioxolano. Esses solventes podem ser selecionados de carbonatos orgânicos cíclicos, por exemplo, carbonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC), os quais são menos dispendiosos e mais fáceis de armazenar e manusear que o dioxolano. O carbonato de etileno (EC) e o
15 carbonato de propileno (PC), sozinhos, misturados entre si ou misturados com dimetóxi etano (DME), produzem solventes muito adequados para eletrólitos para uso 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, 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), enquanto 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
25 solvente de eletrólito baseadas em carbonato de etileno/carbonato de propileno tendem a causar ou exacerbar o problema de passivação da superfície do lítio, o que normalmente ocorre até um certo ponto 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
30 gradual entre a superfície de metal de lítio no ânodo com o eletrólito, particularmente o solvente do eletrólito. Uma camada insolúvel é gradualmente formada na superfície de metal de lítio, que tende a tornar passiva a superfí-

cie de metal de lítio, tornando-a menos reativa. 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.

5 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/FeS_2 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
10 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
15 resistência da camada passiva sobre o ânodo de lítio.

Consequentemente, deseja-se produzir uma célula de Li/FeS_2 que empregue um eletrólito de baixo custo, porém exiba, ainda assim, uma taxa reduzida ou suprimida de passivação do ânodo de lítio.

Deseja-se produzir uma célula de Li/FeS_2 que exiba redução no
20 retardo de tensão (queda de tensão) que ocorre no início de qualquer novo período de descargas.

Em particular, deseja-se produzir, para uso em células de Li/FeS_2 , em que um eletrólito compreende um solvente à base de carbonato orgânico cíclico, em particular um carbonato de glicol cíclico, desejavelmente, mas
25 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).

30 Deseja-se produzir um eletrólito para uma célula de Li/FeS_2 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 metal de lítio. O lítio pode estar em liga com pequenas quantidades de um metal de liga, por exemplo alumínio, formando uma liga de lítio que, tipicamente, compreende menos que cerca de 1% em peso do metal de liga. O lítio que 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 de Li/FeS_2 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 célula enrolada em espiral que compreende uma lâmina de ânodo e uma lâmina de composto de cátodo 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 um substrato de metal condutor. As partículas de FeS_2 são ligadas ao substrato de metal condutor, usando-se, desejavelmente, um copolímero elastomérico, de preferência um copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), como o elastômero Kraton G1651 (Kraton Polymers, Houston, Texas). Esse polímero é um formador de filme e apresenta boa 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 o dicionário e, dessa forma, será compreendido como uma mistura úmida compreendendo partículas sólidas.) A pasta fluida úmida 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 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.

Depois que a pasta fluida úmida 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 produto resultante é um revestimento de cátodo seco compreendendo partículas de dissulfeto de ferro e de carbono ligadas ao substrato condutor. Em base seca, o cátodo contém, de preferência, não mais que 4% em peso de aglutinante e entre 85 e 95% em peso de FeS_2 . O teor de sólidos, ou seja, as partículas de FeS_2 e de carvão condutor presentes na pasta fluida úmida para cátodo situa-se entre 55 e 70% 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 seg/m²). Depois que o ânodo compreendendo o metal de lítio 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, a invenção refere-se a mitigar o efeito da camada de passivação do lítio, que se desenvolve sobre a superfície do lítio ou do ânodo de liga de lítio. (Todas as células de lítio que têm superfícies expostas de metal de lítio ou de liga de metal de lítio podem desenvolver um revestimento ou camada de passivação sobre as mesmas, o que pode reduzir a reatividade eletroquímica da superfície de lítio e aumentar a resistência interna da célula.) Determinou-se que o efeito prejudicial da camada de passivação do lítio pode ser mitigado submetendo-se a célula de Li/ FeS_2 a um protocolo de pré-condicionamento (pré-descarga) depois da montagem de uma célula nova, porém antes de a mesma ser liberada para comercialização. (Para uso na presente invenção, o termo "nova" ou "célula nova" refere-se a células que foram fabricadas mas que ainda não foram liberadas para uso comercial.)

Em um aspecto principal da invenção, o pré-condicionamento da célula de Li/FeS_2 sem uso prévio envolve um protocolo de pré-descarga em duas etapas, no qual a célula é submetida a pelo menos duas etapas de descarga distintas, tendo, pelo menos, um ciclo de drenagem pulsada de corrente em cada etapa, e, pelo menos, um período de descanso (repouso da etapa) entre as ditas duas etapas de descarga. O período de repouso da etapa consiste, com efeito, em um período de armazenamento da célula, durante o qual a mesma é colocada em armazenamento durante um período de tempo, a uma temperatura acima da temperatura ambiente ($> 21^\circ\text{C}$), tipicamente a uma temperatura elevada entre cerca de 21°C e 70°C , de preferência entre cerca de 40 e 70°C , por exemplo, cerca de 60°C . O período de repouso da etapa (armazenamento) pode, tipicamente, durar por um período entre cerca de 2 e 24 horas. De preferência, depois da segunda etapa de descarga há também um repouso da etapa (armazenamento) similar, durante o qual a célula é armazenada acima da temperatura ambiente ($> 21^\circ\text{C}$), tipicamente entre cerca de 21 e 70°C , de preferência entre cerca de 40 e 70°C durante um período tipicamente entre cerca de 2 e 24 horas.

Dessa forma, a título de exemplo, as duas etapas de descarga envolvem pelo menos um ciclo pulsado compreendendo pelo menos um pulso de descarga, por exemplo, pelo menos um pulso de corrente contínua, tipicamente durante um tempo relativamente curto, como uma média entre cerca de 2 e 20 segundos. Dessa forma, o termo "pulso" ou "drenagem pulsada" destina-se a incluir um evento de drenagem de corrente de duração relativamente curta, tipicamente até cerca de 20 segundos (ou mesmo mais longa). Esses pulsos, quando ocorrem, podem ser a uma densidade de corrente fixa ou variável, desejavelmente entre cerca de 1 e 50 mA/cm^2 e, portanto, tipicamente com uma densidade de corrente média entre cerca de 1 e 50 mA/cm^2 . (A densidade de corrente se aplica à corrente que passa entre a área interfacial entre a superfície do ânodo e a superfície do cátodo voltada para o mesmo, seja em uma célula em formato de moeda ou uma célula enrolada em espiral.) Os pulsos na densidade de corrente desejada podem ser obtidos por diversos métodos, por exemplo, mediante a descarga a uma cor-

rente constante, a uma tensão constante ou a uma potência constante. De preferência, há pelo menos dois pulsos consecutivos em cada uma das duas etapas de descarga. Os pulsos em cada uma das duas etapas de descarga podem ser a uma densidade de corrente fixa ou variável, tipicamente com
5 uma densidade de corrente média entre cerca de 1 e 50 mA/cm². Cada pulso em cada uma das duas etapas de descarga pode ser seguido de um breve repouso de pulso intermitente durante um curto período, tipicamente entre cerca de 10 e 100 segundos completando, assim, um ciclo pulsado.

A primeira etapa de descarga pode ter um único ciclo pulsado,
10 ou pode ter uma multiplicidade de ciclos pulsados, por exemplo, envolvendo no mesmo, tipicamente, entre cerca de 1 e 100 pulsos consecutivos, como 5, 10, 15, 20 ou mais pulsos consecutivos, com o dito repouso curto intermitente durando, tipicamente, entre cerca de 10 e 100 segundos entre pulsos. Na conclusão da primeira etapa de descarga envolvendo um ou mais desses
15 ciclos pulsados (pulsos seguidos de repouso intermitente), a célula é submetida a um repouso da etapa (armazenamento) em que a mesma é exposta a uma temperatura entre cerca de 21°C e 70°C, de preferência entre cerca de 40 e 70°C, durante um período entre cerca de 2 e 24 horas. A célula é, então, submetida a uma segunda etapa de descarga envolvendo pelo menos
20 uma nova drenagem pulsada de corrente. Entretanto, a segunda etapa pode incluir uma multiplicidade de pulsos, por exemplo, envolvendo tipicamente entre cerca de 1 e 100 pulsos consecutivos, como 5, 10, 15, 20 ou mais pulsos, como na primeira etapa de descarga, com o dito repouso curto intermitente entre cerca de 10 e 100 segundos entre os ditos pulsos consecutivos.
25 De preferência, após essa segunda etapa, a célula é, também, armazenada a uma temperatura entre cerca de 21°C e 70°C durante um período, de preferência entre cerca de 40 e 70°C, tipicamente entre cerca de 2 e 48 horas (repouso da etapa). A totalidade das descargas em pulsos no protocolo de pré-condicionamento (pré-descarga) da invenção pode consumir até cerca
30 de 10 por cento da capacidade teórica da célula.

Determinou-se que, quando uma célula de Li/FeS₂ sem uso prévio é submetida a esse protocolo de pré-condicionamento da invenção, há

uma otimização no desempenho da célula. Ou seja, a célula manterá um perfil de tensão mais alto a uma determinada corrente de descarga, em comparação caso a célula não fosse submetida ao protocolo de pré-condicionamento da invenção. Isso resulta, por sua vez, em uma saída de energia mais alta para a célula de Li/FeS₂ que foi submetida ao protocolo de pré-condicionamento da invenção. O desempenho otimizado pode ser esperado, independentemente do formato ou da configuração da célula (por exemplo, célula de tipo botão ou célula cilíndrica enrolada).

Acredita-se que o protocolo de pré-condicionamento (pré-descarga) da invenção, ao qual é submetida uma célula de Li/FeS₂ sem uso prévio, tenha um efeito mitigante sobre a camada de passivação do lítio, que se desenvolve sobre a superfície do ânodo de lítio. Acredita-se que o protocolo de pré-condicionamento (pré-descarga) da invenção estabilize a camada de passivação do lítio e possa, também, alterar sua química. Isso pode, por sua vez, reduzir a resistência da camada de passivação do lítio, e reduzir a resistência interna da célula para otimizar seu desempenho. O protocolo de pré-condicionamento, que envolve pelo menos um período de armazenamento da célula (repouso da etapa) a uma temperatura acima da temperatura ambiente, após uma etapa de descarga envolvendo pelo menos um ciclo de descarga em pulsos, pode também ajudar a remover impurezas do eletrólito e do cátodo otimizando, assim, a eficácia do eletrólito e do material de cátodo.

Em um aspecto principal da invenção, o eletrólito não-aquoso desejado para a célula de lítio/dissulfeto de ferro compreende um sal de lítio dissolvido em um solvente orgânico. Determinou-se que uma mistura desejável de solventes de eletrólito compreende um carbonato orgânico cíclico, de preferência um carbonato de glicol cíclico, como carbonato de etileno, carbonato de propileno ou carbonato de butileno e misturas dos mesmos, em mistura com um éter orgânico, de preferência um éter glicólico, desejavelmente 1,2-dimetóxi etano (DME). (O dimetóxi etano é também mencionado na literatura química como éter dimetílico de etileno glicol, e tem a fórmula química CH₃OCH₂CH₂OCH₃.) (O solvente do eletrólito pode, também, incluir carbonato de dimetila e/ou carbonato de etilmetila). De preferência, é

adicionado iodo elementar à mistura de eletrólitos, de modo que o mesmo compreenda entre cerca de 0,01 e 5% em peso de preferência cerca de 0,5% em peso da mistura não-aquosa de eletrólitos. (A desejabilidade da adição de iodo elementar a misturas de eletrólito não-aquoso para células de Li/FeS₂ é descrita no pedido de patente U.S. nº serial 11/479328, depositado em 1 de julho de 2006 e cedido à mesma requerente.)

Um solvente de eletrólito preferencial compreende dimetóxi etano (fórmula C₄H₁₀O₂) em mistura com carbonato de etileno (EC) (fórmula C₃H₄O₃) e carbonato de propileno (PC) (fórmula C₄H₆O₃). O carbonato de etileno e o carbonato de propileno são carbonatos orgânicos cíclicos. O carbonato de etileno tem um Chemical Abstracts Service CAS nº 96-49-1. O carbonato de propileno tem uma identificação de registro Chemical Abstracts Service (CAS) nº 108-32-7. 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 quanto a propriedades e fórmulas também estão disponíveis, por exemplo, mediante a digitação dos nomes de solvente acima, como carbonato de etileno e carbonato de propileno (bem como carbonato de butileno), no sítio de pesquisas Google: www.google.com.

Um solvente de eletrólito preferencial compreende uma mistura de dimetóxi etano (DME) em mistura com carbonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC). Cada um desses solventes é resistente à oxidação por FeS₂ 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 entre cerca de 40 e 98% em peso de dimetóxi etano (DME), entre 1 e 30% em peso de carbonato de etileno (EC), e entre 1 e 30% em peso de carbonato de propileno (PC). A mistura de solventes de eletrólito pode ser isento de dioxolano,

ou seja, pode não conter qualquer quantidade detectável de dioxolano. A mistura de solventes de eletrólito pode ser essencialmente isenta de dioxolano, ou seja, conter somente quantidades-traço de dioxolano, por exemplo, menos que 100 ppm da mistura de solvente, por exemplo, menos que 50 ppm de dioxolano, ou por exemplo, menos que 25 ppm de dioxolano. Nessas baixas concentrações, não se espera que quantidades-traço de dioxolano desempenhem qualquer função específica.

Determinou-se que uma mistura de eletrólitos desejável para a célula de Li/FeS₂ da invenção deva compreender o trifluorometanossulfonato de lítio de sal de lítio, com fórmula química LiCF₃SO₃ (LiTFS), e/ou bistrifluorometilsulfonil imida de lítio, com fórmula química Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSI), dissolvido em uma mistura de solventes orgânicos compreendendo dimetóxi etano (DME), carbonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC). Determinou-se que uma mistura de eletrólitos preferencial seria uma solução de eletrólito compreendendo entre cerca de 0,3 molar a 0,6 molar (0,3 a 0,6 mol/litro) de sal de LiCF₃SO₃ (LiTFS), de 0,3 molar a 0,6 molar (0,3 a 0,6 mol/litro) de sal Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSI), 0,25% em peso de LiClO₄ e 0,5% em peso de iodo elementar dissolvidos em uma mistura de solventes orgânicos compreendendo entre cerca de 75 e 95% em peso de dimetóxi etano (DME), entre 2 e 10% em peso de carbonato de etileno (EC) e entre cerca de 3 e 15% em peso de carbonato de propileno (PC). O LiClO₄ é opcional, mas sua inclusão no eletrólito é desejável pois o mesmo funciona como um inibidor anticorrosão para a grade ou substrato em alumínio ou liga de alumínio, sobre o qual é disposto o revestimento de cátodo compreendendo dissulfeto de ferro. O iodo elementar (I₂) é desejavelmente adicionado a essa mistura de eletrólitos para células de Li/FeS₂. (A desejabilidade da adição de iodo elementar a misturas de eletrólito não-aquoso para células de Li/FeS₂ é descrita no pedido de patente U.S. nº serial 11/650.405, depositado em 5 de janeiro de 2007 e cedido à mesma requerente.) Determinou-se que a adição de iodo mitiga o efeito prejudicial da camada de passivação do lítio, a qual se acumula sobre a superfície do ânodo de lítio. Acredita-se que a presença de iodo elementar no eletrólito ajude a mitigar o efeito da cama-

da de passivação do lítio sobre a superfície do ânodo de lítio, alterando a química da camada de passivação do lítio, ou seja, tornando-a menos resistiva. Dessa forma, tanto o protocolo de pré-condicionamento da invenção acima mencionado, ao qual é submetida uma célula sem uso prévio, como a

5 inclusão de iodo elementar no eletrólito, parecem ter um efeito composto de mitigar o efeito da camada de passivação do lítio sobre a superfície do ânodo de lítio. Isso, por sua vez, otimiza o desempenho da célula. A adição de iodo elementar ao eletrólito não-aquoso resolve ou mitiga, também, o problema de retardo de tensão (queda de tensão) que pode, de outro modo,

10 ocorrer ou ser mais significativo no início de um novo período de descarga de uma célula de Li/FeS_2 que empregue um eletrólito compreendendo um solvente à base de carbonato orgânico cíclico, como carbonato de etileno (EC) e/ou carbonato de propileno (PC).

Alternativamente, pode-se adicionar bromo elementar ou mistu-

15 ras de iodo e bromo elementares a essa mistura de eletrólitos para células de Li/FeS_2 . 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

20 mistura de eletrólitos, em um teor que corresponda a cerca de 0,01 a 5% em peso 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) per-

25 maneça 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 .)

30 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 armazenamento da célula de Li/FeS₂.

A mistura de eletrólitos empregada na célula de Li/FeS₂, aqui descrita, não 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 pode ser empregada de modo benéfico em uma célula de tipo moeda (botão) ou em uma célula enrolada para o sistema de célula de Li/FeS₂.

10 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 através das linhas de observação 2-2 da figura 1, para mostrar as porções superior e interna 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 conjunto de eletrodo enrolado em espiral.

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

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.

A figura 6 é um gráfico de perfil da tensão de funcionamento *versus* o número de ciclos de descarga em pulsos para células de teste de Li/FeS₂ do Grupo I que foram submetidas ao protocolo de pré-descarga em duas etapas da invenção, e células de controle de Li/FeS₂ do Grupo II que foram submetidas a um protocolo de pré-descarga com somente uma etapa.

A figura 6A é um gráfico de perfil da tensão de funcionamento *versus* número de ciclos de descarga em pulsos para células de teste de Li/FeS₂ do Grupo IA que foram submetidas ao protocolo de pré-descarga em duas etapas da invenção, e células de controle de Li/FeS₂ do Grupo IIA que foram submetidas a um protocolo de pré-descarga com somente uma etapa.

DESCRIÇÃO DETALHADA

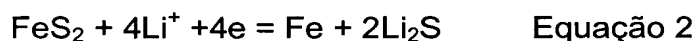
A célula de Li/FeS₂ da presente invenção pode estar sob a forma de uma célula plana de tipo botão ou uma célula enrolada em espiral. Uma configuração desejável da célula de tipo botão 100 na figura 1A e compreende um ânodo de lítio 150 e um cátodo 170, compreendendo dissulfeto de ferro (FeS₂) com um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

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

Ânodo:



Cátodo:



Geral:



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). O termo "não-recarregável" significa que a célula se destina a ser descartada após ter sido descarregada. 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 fique em posição contígua à superfície interna da carcaça 130. Alternativamente, a superfície interna da carcaça 130 pode ser revestida com um material poli-

mérico que se solidifica no isolante 140, contíguo à superfície interna da carcaça 130. O isolante 140 pode ser formado a partir de diversos 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. A folha de metal de aço inoxidável expandida 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 folha de metal de aço inoxidável expandida 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, 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 inteiramente 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 uma folha de metal condutor, de preferência uma folha de alumínio ou aço inoxidável. Essa folha 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 da folha de alumínio ou de aço inoxidável voltada 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 folha de metal à base de aço inoxidável expandida com uma pluralidade de pequenas aberturas.

A pasta fluida para cátodo contém 2 a 4% em peso de aglutinante (aglutinante elastomérico Kraton G1651 disponível junto a Kraton Polymers, Houston, Texas), 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 em bloco elastomérico (copolímero 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 úmida 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 em pó junto a Chemetall GmbH, em 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 a 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 tabela 1:

5 Tabela 1

Pasta fluida para cátodo

	<i>Pasta fluida úmida (% em peso)</i>
Aglutinante (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-carvão (Super P)	0,7
Total	100,0

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

A pasta fluida úmida 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 úmida 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 seja evaporado. (Secar a pasta fluida para cátodo desta maneira evita o trincamento). 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 para adquirir as espessuras de cátodo desejadas. Uma espessura desejável representativa 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: FeS_2 em pó, 89% em peso; ligante (Kraton G1651), 3% em peso; grafite (Timrex KS6), 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 condutividade.

O compósito de cátodo compreendendo a lâmina coletora de corrente 115, a camada de base do cátodo 172 e o revestimento de cátodo seco 170 sobre a mesma pode, então, ser inserido na carcaça do cátodo 130. Uma lâmina separadora 160, de preferência compreendendo um polipropileno microporoso, pode então ser inserida sobre o revestimento de cátodo 170.

Um eletrólito não-aquoso para a célula Li/FeS_2 pode então ser 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 revestimento de cátodo. O eletrólito não-aquoso desejado compreende um sal de lítio, ou uma mistura de sais de lítio, dissolvido em um solvente orgânico.

O eletrólito não-aquoso compreende um sal de lítio dissolvido em um solvente orgânico, de preferência compreendendo dimetóxi etano, e um carbonato orgânico cíclico, de preferência carbonato de etileno e carbonato 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 com dimetóxi etano, de preferência 1,2 dimetóxi etano. (O solvente do eletrólito pode, também, incluir carbonato de dimetila e/ou carbonato de etilmetila).

Um solvente desejável compreende dimetóxi etano (DME), car-

bonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC). De preferência, o dimetóxi etano (DME) compreende entre cerca de 40 e 98% em peso, o carbonato de etileno (EC) compreende entre 1 e 30% em peso e o carbonato de propileno (PC) compreende entre 1 e 30% em peso 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 na mistura de solventes orgânicos acima mencionada, que compreende dimetóxi etano (DME), carbonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC). De preferência, é adicionado iodo elementar à mistura de eletrólitos acima mencionada, de modo que o mesmo compreenda entre cerca de 0,01 e 5% em peso de preferência cerca de 0,5% em peso, do eletrólito não-aquoso. (A desejabilidade da adição de iodo elementar a misturas de eletrólito não-aquoso para células de Li/FeS₂ é apresentada no pedido de patente U.S. nº serial 11/479.328, depositado em 1 de julho de 2006 e cedido à mesma requerente.)

Determinou-se que um primeiro eletrólito preferencial (Eletrólito 1) seja uma solução de eletrólito compreendendo 0,3 molar (0,3 mol/litro) de sal LiCF₃SO₃ (LiTFS) e 0,6 molar (0,6 mol/litro) de sal Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSI), 0,25% em peso de LiClO₄ e 0,5% em peso de iodo elementar, dissolvidos em uma mistura de solventes orgânicos compreendendo cerca de 95% em peso de dimetóxi etano (DME), 2% em peso de carbonato de etileno (EC) e 3% em peso de carbonato de propileno (PC). O iodo elementar pode ser eliminado, mas um melhor desempenho da célula é obtido com a adição de iodo. A mistura de eletrólitos é desejavelmente adicionada na proporção de cerca de 0,4 grama de solução de eletrólito por grama de FeS₂.

Determinou-se que um segundo eletrólito preferencial (Eletrólito 2) seja uma solução de eletrólito compreendendo 0,54 molar (0,54 mol/litro) de sal LiCF₃SO₃ (LiTFS) e 0,36 molar (0,36 mol/litro) de sal Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSI), 0,25% em peso de LiClO₄ e 0,5% em peso de iodo elementar, dissolvidos em uma mistura de solventes orgânicos compreendendo cerca de 75% em peso de dimetóxi etano (DME), 10% em peso de carbonato de etileno (EC) e 15% em peso de carbonato de propileno (PC).

leno (EC) e 15% em peso de carbonato de propileno (PC). O iodo elementar pode ser eliminado, mas um melhor desempenho da célula é obtido com a adição de iodo. A mistura de eletrólitos é desejavelmente adicionada na proporção de cerca de 0,4 grama de solução de eletrólito por grama de FeS_2 .

5 Uma camada de material de ânodo 150, tipicamente uma lâmina 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
10 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.

15 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 enrolada em espiral 40 e um cátodo 60 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
20 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 metal de lítio e a lâmina de cátodo 60 compreende dissulfeto de ferro (FeS_2) comumente conhecido como "pirita". A célula é, de preferência, cilíndrica conforme mostrada nas figuras, e pode ser de qualquer tamanho, por exemplo nos tamanhos
25 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,
30 a célula da invenção pode ter um ânodo compreendendo metal de lítio 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 prismá-

tica enrolada em espiral, por exemplo, uma célula retangular com o formato geral de um cuboide.

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 compósito de cátodo 62 com o separador 50 disposto entre os mesmos pode ser preparado enrolando-se um eletrodo compósito de eletrodo plano 13 em espiral (figuras 4 e 5). O compósito de cátodo 62 compreende uma camada de cátodo 60 compreendendo dissulfeto de ferro (FeS_2), aplicada como revestimento sobre o substrato metálico 65 (figura 4).

O compósito de eletrodo 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 úmida que é aplicada como revestimento sobre uma lâmina de substrato condutor 65, de preferência uma lâmina de alumínio ou folha de metal expandida à base de aço inoxidável, para formar uma lâmina de compósito de cátodo 62 (figura 4). Se uma folha de alumínio 65 é usada, ela pode ser uma folha de alumínio sem aberturas através da mesma ou pode ser uma folha de alumínio expandida (folha de alumínio expandida EXMET) com aberturas através da mesma, formando, assim, uma grade ou tela.

A mistura de pasta fluida úmida para cátodo com a composição mostrada na tabela 1 compreendendo dissulfeto de ferro (FeS_2), aglutinante, carbono condutor e solventes é preparada misturando-se os componentes mostrados na tabela 1 até que uma mistura homogênea seja obtida.

É claro que as quantidades de componentes acima mencionadas (Tabela 1) podem ser proporcionalmente ajustadas para que possam ser preparados lotes pequenos ou grandes de pasta fluida para cátodo. Dessa forma, a pasta fluida úmida para cátodo tem, de preferência, a seguinte composição: FeS_2 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 pe-

so), 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 uma folha de metal expandida 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. Desta forma, a lâmina de compósito de cátodo acabada 62 mostrada bem na figura 4, e esta forma de revestimento de cátodo seco 60 compreende FeS_2 , partículas de carbono e ligante aplicado sobre o substrato metálico 65. 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: FeS_2 em pó (89,0% em peso); aglutinante elastómero 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 de partículas de carbono totais 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 lâmina de uma folha 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 na mesma, formando assim uma grade ou tela. Alternativamente, o substrato condutivo de cátodo 65 pode ser formado de uma lâmina de folha de metal expandida à base de aço inoxidável (folha 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 de aço inoxidável expandida 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 metal de lítio. O ânodo 40 é desejavelmente formado por uma lâmina contínua de metal de lítio (99,8% puro). Alternativamente, o ânodo 40 pode consistir em uma liga de lítio e 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 metal de lítio", 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 a partir de uma lâmina extrudada de metal de lítio, 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 compósito de cátodo 62, com-

preendendo 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 compósito de eletrodo 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 compósito de cátodo 62. O conjunto de eletrodo enrolado em espiral 70 tem uma configuração (figura 3) que se conforma ao formato do corpo 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 de eletrodo 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 compósito de eletrodo 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 de eletrólito desejável compreende dimetóxi etano (DME), carbonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC). De preferência, o dimetóxi etano (DME) compreende entre cerca de 40 e 98% em peso, %, o carbonato de etileno (EC) compreende entre 1 e 30% em peso e o carbonato de propileno (PC) compreende entre 1 e 30% em peso da mistura de solventes de eletrólito. Determinou-se que um eletrólito desejável para a célula enrolada 10 de Li/FeS₂ compreende sais de lítio, o trifluorometanosulfonato de lítio com a fórmula química LiCF₃SO₃, chamado simplesmente de LiTFS e/ou o sal de lítio Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSI), dissolvido na mistura de solventes orgânicos acima mencionada, que compreende dimetóxi etano (DME), carbonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC). De preferência, é adicionado iodo elementar à mistura de eletrólitos acima mencionada, de modo que o mesmo compreenda entre cerca de 0,01 e 5%, de preferência cerca de 0,5% em peso, da mistura não-aquosa de eletrólitos.

Determinou-se que um primeiro eletrólito preferencial (Eletrólito 1) seja uma solução de eletrólito compreendendo 0,3 molar (0,3 mol/litro) de sal LiCF₃SO₃ (LiTFS) e 0,6 molar (0,6 mol/litro) de sal Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSI), 0,25% em peso de LiClO₄ e 0,5% em peso de iodo elementar, dissolvidos em uma mistura de solventes orgânicos compreendendo cerca de 95% em peso de dimetóxi etano (DME), 2% em peso de carbonato de etileno (EC) e 3% em peso de carbonato de propileno (PC). O iodo elementar pode ser eliminado, mas um melhor desempenho da célula é obtido com a adição de iodo. A mistura de eletrólitos é desejavelmente adicionada na proporção de cerca de 0,4 grama de solução de eletrólito por grama de FeS₂.

Determinou-se que um segundo eletrólito preferencial (Eletrólito 2) seja uma solução de eletrólito compreendendo 0,54 molar (0,54 mol/litro) de sal LiCF₃SO₃ (LiTFS) e 0,35 molar (0,35 mol/litro) de sal Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSI), 0,25% em peso de LiClO₄ e 0,5% em peso de iodo elementar dissolvidos em uma mistura de solventes orgânicos compreendendo cerca de 75% em peso de dimetóxi etano (DME), 10% em peso de carbonato de etileno (EC) e 15% em peso de carbonato de propileno (PC). O iodo elementar

pode ser eliminado, mas um melhor desempenho da célula é obtido com a adição de iodo. A mistura de eletrólitos é desejavelmente adicionada na proporção de cerca de 0,4 grama de solução de eletrólito por grama de FeS_2 .

Um tampão 18 (figura 2) formando o terminal positivo da célula
5 17 pode ter uma aba de metal 25 (aba do cátodo), a qual pode ser soldada em um dos lados à superfície interna da 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 de topo, formando uma porção estendida 64 estendendo-se a partir do topo da espiral enrolada, conforme mostrado na figura 2. A porção alargada do substrato do cátodo 64
10 pode ser soldada ao lado exposto da aba de metal 25, antes da borda periférica do compartimento 22 ser crimpada em torno do tampão 18 com a borda periférica 85 do disco isolante 80, disposta entre as mesmas para fechar a extremidade aberta 30 da célula. O tampão 18 tem, desejavelmente, um
15 respiro 19 (figura 1) que pode conter uma membrana rompível projetada para romper-se e permitir o escape de gás, caso a pressão do gás no interior da célula exceda um nível predeterminado. O terminal positivo 17 é desejavelmente uma porção integral do tampão 18. Alternativamente, o terminal 17 pode ser formado como o topo de um conjunto de tampão do tipo descrito na
20 patente US nº 5.879.832, o qual pode ser inserido em uma abertura na superfície do tampão 18 e, então, soldado ao mesmo.

Uma aba de metal 44 (aba do ânodo), de preferência formada de níquel, pode ser pressionada para dentro de uma porção do ânodo de metal de lítio 40. A aba do ânodo 44 pode ser pressionada para dentro do metal de
25 lítio 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 embutida 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 pode ser soldado à superfície interna do compartimento, ou à superfície interna da
30 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. Deve-se tomar cuidado para evitar o contato da ponta de solda com a aba inicial do
5 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 o tampão 18 (figura
10 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 Ampere, durante um período prolongado, a resistência do dispositivo de PTC aumenta dramaticamente, encerrando, assim, a drenagem
15 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

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

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

Montagem da célula para teste experimental:

Uma carcaça de cátodo formato 130 de aço niquelado de moeda
25 e uma carcaça de ânodo em formato (tampa) de aço niquelado 120 de moeda de aço niquelado 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 130 era de 0,125 g. O lítio estava presente em excesso
30 eletroquímico.

Para a formação de cada célula 100, foi usada uma prensa Arbor com uma matriz de 19,8 mm (0,780 polegada) para puncionar duas gra-

des de aço inoxidável (folha de metal expandida 316L-SS EXMET). Uma grade de aço inoxidável estava centralizada no interior da carcaça do cátodo 130 da 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 (ilhó) 140 foi, então, fixado à borda da tampa do ânodo 120 (figura 1A). Um disco de lítio 150, formado a partir de uma lâmina de metal de lítio com uma espessura de 0,813 mm (0,032 polegada), foi puncionado em uma caixa seca usando-se uma prensa Arbor e uma perfuradora manual de 19,1 mm (0,75 polegada). 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 a Celgard, Inc.) foi cortado em tiras de 20,3 cm (8 polegadas) e puncionado usando-se uma perfuradora manual com um diâmetro de 23,8 mm (0,9375 polegada) e reservado.

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

Adicionar 75 g de grafite (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 uma grade de aço inoxidável 115 usando-se um êmbolo 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.

5 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:

10 FeS_2 em pó (58,9% em peso); ligante, elastômero 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).

15 A pasta fluida úmida para cátodo aplicada sobre a lâmina de alumínio (não-mostrada) foi, então, 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 170, que compreende FeS_2 , carvão condutor e aglutinante elastomérico em um lado da lâmina de alumínio. A lâmina de alumínio que recebeu o revestimento de cátodo 170
20 consistia em uma folha alumínio com espessura de 20 microns. A mesma composição da pasta fluida úmida 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
25 de cerca de 0,176 mm, o que inclui a folha de alumínio com espessura de 20 microns. O revestimento de cátodo seco 170 tinha a composição descrita a seguir:

30 FeS_2 em pó (89,0% em peso); elastômero aglutinate 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).

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 recortado no tamanho certo de lâmina de alumínio revestida 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 êmbolo 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, então, colocada em um forno a vácuo e aquecida até uma temperatura de 150°C durante 16 horas.

Foi preparada uma solução de eletrólito (Eletrólito 1) compreendendo 0,3 molar (0,3 mol/litro) de sal LiCF_3SO_3 (LiTFS) e 0,6 molar (0,6 mol/litro) de sal $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI), 0,25% em peso de LiClO_4 e 0,5% em peso de iodo elementar, dissolvidos em uma mistura de solventes orgânicos compreendendo cerca de 95% em peso de dimetóxi etano (DME), 2% em peso de carbonato de etileno (EC) e 3% em peso de carbonato de propileno (PC). A mistura de eletrólitos é desejavelmente adicionada na proporção de cerca de 0,4 grama de solução de eletrólito por grama de FeS_2 .

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 acima descrito, contendo 0,5% em peso de iodo elementar, foi adicionado lentamente mediante o uso 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.

5 A moeda de cátodo preenchida foi removida usando 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.

10 O separador 160 de polipropileno microporoso (Celgard CG2400) foi colocado por cima da camada de cátodo 170 úmida por eletrólito, e foi centralizado. A seguir, a carcaça do cátodo 130 foi novamente encharcada com o eletrólito.

15 Uma moeda de ânodo, ou seja, a cobertura 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 de dispositivo de frisa-
20 gem mecânica foi, então, puxado totalmente para baixo, para frisar a borda periférica 135 da carcaça do cátodo 130 sobre a borda do disco isolante 140, formando, assim, uma nova célula em formato de moeda 100. 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.

Experimento de Teste 1

Foram preparadas células em formato de moeda 100 idênticas e novas, conforme descrito acima, usando a solução de Eletrólito 1 acima indicada. As células foram, então, divididas em dois grupos. Um grupo de células (células para teste do Grupo I) foi submetido a um protocolo de pré-condicionamento da invenção, que envolve uma descarga em pulsos em duas etapas, com armazenamento intermediário (repouso da etapa) realizado a uma temperatura acima da temperatura ambiente, entre as etapas. Ou seja, após a primeira etapa de descarga em pulsos, a célula foi armazenada
30 durante um certo período, a uma temperatura acima da temperatura ambiente, especificamente a cerca de 60°C e, então, as células para teste do Grupo I foram submetidas a uma segunda etapa de descarga em pulsos. O outro

grupo de células (células de controle do Grupo II) consistia no grupo de controle que foi submetido a somente uma etapa de descarga em pulsos, e não foi armazenado a qualquer tempo a uma temperatura acima da temperatura ambiente. Tanto nas células do Grupo I como nas do Grupo II, a mesma pequena fração ($< 10\%$) da capacidade teórica total das células foi gasta durante o protocolo de pré-condicionamento.

Células para teste do grupo I (protocolo de pré-descarga em duas etapas da invenção)

O seguinte protocolo de pré-condicionamento específico da invenção, aplicado às células para teste do Grupo I, envolveu uma pré-descarga pulsada em duas etapas, com armazenamento sob temperatura elevada entre as etapas. Cada pulso de descarga foi de 35 mA durante 7 segundos, seguido de um repouso em pulso intermitente de 22 segundos. As células sem uso prévio do Grupo I foram submetidas a:

Descarga em pulsos da etapa 1:

13 ciclos de pulso de descarga (cada ciclo de pulsos a 35 mA durante 7 segundos, seguido de repouso em pulso intermitente por 22 segundos).

Armazenamento acima da temperatura ambiente

Então, as células para teste do Grupo I foram submetidas a armazenamento (repouso da etapa) a uma temperatura de 60°C durante um período de 22 a 24 horas.

Descarga em pulsos da etapa 2:

Então, as células para teste do Grupo I foram submetidas a 14 ciclos de pulso de descarga (cada ciclo de pulsos a 35 mA durante 7 segundos, seguido de repouso em pulso intermitente por 22 segundos).

Armazenamento final a uma temperatura acima da temperatura ambiente

As células para teste do Grupo I foram, então, submetidas a um armazenamento final (repouso da etapa) a uma temperatura de 60°C durante um período de 22 a 24 horas.

Células do grupo II (células de controle - protocolo de pré-descarga em uma etapa)

As células do Grupo II foram submetidas a somente uma etapa

de descarga em pulsos, sem qualquer armazenamento a uma temperatura acima da temperatura ambiente. Cada pulso de descarga foi de 35 mA durante 7 segundos, seguido de um repouso em pulso intermitente de 22 segundos. As células de controle do Grupo II sem uso prévio foram submetidas ao seguinte protocolo de pré-descarga em uma etapa:

Descarga em pulsos da etapa 1:

27 ciclos de pulso de descarga (cada ciclo de pulsos a 35 mA durante 7 segundos, seguido de repouso em pulso intermitente por 22 segundos).

10 O teste de simulação de câmera digital

Depois de as células para teste do Grupo I e as células de controle do Grupo II terem sido submetidas ao protocolo de pré-condicionamento acima descrito, a capacidade de descarga das células para teste do Grupo I e das células de controle do Grupo II foram testadas usando-se um teste destinado a simular o uso da célula em uma câmera digital, em escala reduzida com base no peso do material ativo do cátodo.

O teste de simulação de câmera digital consiste no seguinte protocolo de teste em pulsos: Cada ciclo pulsado, conforme indicado no eixo geométrico x da figura 6 consistiu em: 10 ciclos intermediários, em que cada ciclo intermediário consistia em um pulso de 26 miliwatts durante 2 segundos, seguido imediatamente por um pulso de 12 miliwatts durante 28 segundos seguido, então, de 55 minutos de repouso. Esses ciclos pulsados foram repetidos até que fosse atingida uma tensão de corte de 1,05 volt.

A descarga das células para teste do Grupo I das células de controle do Grupo II foi feita em um equipamento para ciclos Maccor 4000. As células foram descarregadas até a mesma tensão de corte de 1,05 volt, usando-se o teste de descarga por simulação de câmera digital acima indicado. Os perfis de descarga de tensão das células do Grupo I e do Grupo II são mostrados na figura 6.

30 Resultados de desempenho

Como pode ser visto na figura 6, o perfil da tensão de funcionamento das células para teste do Grupo I submetidas ao protocolo de pré-

condicionamento da invenção foi, em média, cerca de 100 milivolts mais alto que o das células de controle do Grupo II. Isso resultou em uma saída de energia (à tensão de corte de 1,05 volt) das células do Grupo I, que era claramente muito mais alta que a saída de energia das células do Grupo II. A
5 saída de energia das células para teste do Grupo II, que foram submetidas ao protocolo de pré-descarga em duas etapas da invenção, foi cerca de 15% mais alta que a das células de controle do Grupo I, conforme medido à tensão de corte comum de 1,05 volt.

Experimento de Teste 2

10 Foram preparados dois grupos de células: Grupo IA e Grupo IIA. As células para teste do Grupo IA eram idênticas às células para teste do Grupo I (vide o Experimento de Teste 1) e as células de controle do Grupo IIA eram idênticas às células de controle do Grupo II (Experimento de Teste 1) em todos os aspectos, exceto pelo fato de que foi usado o Eletrólito 1A
15 em cada um dos Grupos IA e IIA de células, em lugar do Eletrólito 1. O Eletrólito 1A tinha a mesma formulação do Eletrólito 1, exceto pelo fato de que não foi adicionado iodo elementar à solução de eletrólito. Dessa forma, o Eletrólito 1A usado nas células para teste do Grupo IA e nas células de controle do Grupo IIA tinha a seguinte formulação: A solução de Eletrólito 1A foi
20 preparada de modo a compreender 0,3 molar (0,3 mol/litro) de sal LiCF_3SO_3 (LiTFS) e 0,6 molar (0,6 mol/litro) de sal $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI), e 0,25% em peso de LiClO_4 dissolvido em uma mistura de solventes orgânicos compreendendo cerca de 95% em peso de dimetóxi etano (DME), 2% em peso de carbonato de etileno (EC) e 3% em peso de carbonato de propileno (PC). A
25 mistura de eletrólitos foi adicionada na proporção de cerca de 0,4 grama de solução de eletrólito por grama de FeS_2 .

As células para teste do Grupo IA foram submetidas ao mesmo protocolo de pré-condicionamento em duas etapas da invenção, conforme descrito acima em relação às células para teste do Grupo I (vide o Experimento de Teste 1). As células de controle do Grupo IIA foram submetidas ao
30 mesmo protocolo de pré-condicionamento em uma etapa, conforme descrito acima em relação às células de controle do Grupo II (vide o Experimento de

Teste 1).

Depois de as células para teste do Grupo IA e as células de controle do Grupo II terem sido submetidas ao protocolo de pré-condicionamento acima indicado, as células para teste do Grupo IA e as células de controle do Grupo IIA foram descarregadas até uma tensão de corte de 1,05 volt, usando o mesmo regime de descarga por simulação de câmera digital descrito acima, no Experimento de Teste 1. Embora o iodo elementar não tenha sido adicionado ao Eletrólito 1A usado nas células do Grupo IA e do Grupo IIA, as células para teste do Grupo IA (submetidas ao protocolo de pré-condicionamento em duas etapas da invenção) ainda exibiram um perfil da tensão de funcionamento mais alto que aquele das células de controle do Grupo IIA (que foram submetidas a um protocolo de pré-condicionamento em somente uma etapa). Como pode ser visto na figura 6A, o perfil da tensão de funcionamento das células para teste do Grupo IIA foi, em média, cerca de 50 milivolts mais alto que o perfil de descarga de tensão das células de controle. Isso resultou em uma saída de energia (à tensão de corte de 1,05 volt) das células para teste do Grupo IA que era claramente mais alta que a saída de energia das células de controle do Grupo IIA. A saída de energia das células para teste do Grupo IA, que foram submetidas ao protocolo de pré-descarga em duas etapas da invenção foi cerca de 10% mais alta que a das células de controle do Grupo IIA, conforme medido à tensão de corte comum de 1,05 volt.

Experimento de Teste 3

Foram preparados dois grupos de células: células para teste do Grupo III e células para controle do Grupo IV. As células para teste do Grupo III eram idênticas às células para teste do Grupo I (Vide Experimento de Teste 1), e as células de controle do Grupo IV eram idênticas às células de controle do Grupo II (Experimento de Teste 1) em todos os aspectos, exceto pelo fato de que foi usado o Eletrólito 2, em lugar do Eletrólito 1. Dessa forma, nas células para teste do Grupo III e nas células de controle do Grupo IV foi usado o Eletrólito 2 com a seguinte formulação: A formulação do Eletrólito 2 compreendia 0,54 molar (0,54 mol/litro) de sal LiCF_3SO_3 (LiTFS) e 0,36 mo-

lar (0,36 mol/litro) de sal $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI), 0,25% em peso de LiClO_4 e 0,5% em peso de iodo elementar, dissolvidos em uma mistura de solventes orgânicos compreendendo cerca de 75% em peso de dimetóxi etano (DME), 10% em peso de carbonato de etileno (EC) e 15% em peso de carbonato de propileno (PC). A mistura de eletrólitos foi adicionada na proporção de cerca de 0,4 grama de solução de eletrólito por grama de FeS_2 .

As células para teste do Grupo III foram submetidas ao mesmo protocolo de pré-condicionamento em duas etapas da invenção, conforme descrito acima em relação às células para teste do Grupo I (vide o Experimento de Teste 1). As células de controle do Grupo IV foram submetidas ao mesmo protocolo de pré-condicionamento em uma etapa, conforme descrito acima em relação às células do Grupo II (vide o Experimento de Teste 1).

As células para teste do Grupo III e as células de controle do Grupo IV foram, então, descarregadas até uma tensão de corte de 1,05 volt usando-se o mesmo regime de descarga por simulação de câmera digital descrito acima, no Experimento de Teste 1. O perfil da tensão de funcionamento das células para teste do Grupo III foi, em média, cerca de 50 milivolts mais alto que o perfil da tensão de funcionamento das células de controle do Grupo IV. A saída de energia das células para teste do Grupo III, que foram submetidas ao protocolo de pré-descarga em duas etapas da invenção, foi cerca de 8% mais alta que a das células de controle do Grupo IV, conforme medido à tensão de corte comum de 1,05 Volt.

Em resumo, as células de Li/ FeS_2 sem uso prévio que foram submetidas ao protocolo de pré-condicionamento pulsado em duas etapas da invenção, o qual também incluía armazenamento sob temperaturas elevadas entre as duas etapas de pulsos, exibiram melhor desempenho que as mesmas células que foram submetidas a um protocolo de pré-condicionamento em somente uma etapa, sem armazenamento sob temperatura elevada. (Tanto as células para teste como as células de controle foram submetidas à mesma quantidade de drenagem da capacidade, em mA, durante os protocolos de pré-condicionamento.)

Especificamente, as células para teste que foram submetidas ao

protocolo de pré-condicionamento em duas etapas da invenção, que incluía armazenamento sob temperatura elevada entre etapas, exibiram um perfil da tensão de funcionamento mais alto e uma saída de energia mais alta que as mesmas células com o mesmo eletrólito que foram submetidas a um protocolo de pré-descarga pulsada com somente uma etapa e sem armazenamento sob temperatura elevada. Foi obtido um desempenho ainda melhor das células para teste submetidas ao protocolo de pré-descarga em duas etapas da invenção quando houve, também, a adição de iodo elementar à solução de eletrólito. Entretanto, foi obtido um desempenho otimizado da célula quando as células para teste foram submetidas ao protocolo de pré-condicionamento em duas etapas da invenção, mesmo quando não houve a adição de iodo elementar à solução de eletrólito. Teoriza-se que o protocolo de pré-condicionamento da invenção mitigue o efeito prejudicial da camada de passivação do lítio, a qual normalmente se acumula sobre a superfície exposta do ânodo de lítio, possivelmente mediante a alteração da química da dita camada de passivação do lítio. Dessa forma, o desempenho da célula de Li/FeS₂ pode ser aprimorado quando as células são primeiro submetidas ao protocolo de pré-condicionamento da invenção acima descrito.

Embora uma modalidade específica do protocolo de pré-condicionamento da invenção envolvendo apenas uma descarga em pulsos em duas etapas com armazenamento intermediário da célula sob temperaturas elevadas seja empregada para ilustrar os efeitos benéficos do protocolo da invenção, não há intenção de que a invenção seja limitada a esse regime específico. Por exemplo, benefícios adicionais de desempenho da célula poderiam ser possivelmente obtidos se as células para teste fossem submetidas, ainda, a etapas adicionais de pré-descarga. Essas etapas adicionais podem incluir ciclos pulsados adicionais dentro de cada etapa, seguidos do armazenamento da célula sob temperaturas elevadas entre as ditas etapas adicionais, ou após as mesmas. Consequentemente, os experimentos de teste aqui descritos se destinam a ser somente representativos de uma modalidade específica do protocolo de pré-condicionamento da invenção, conforme aplicado às células de Li/FeS₂.

Dessa forma, embora a invenção tenha sido descrita em relação a modalidades específicas, deve-se considerar que outras modalidades são possíveis sem que ocorra afastamento do conceito da invenção e estão, portanto, incluídas nas reivindicações e dos equivalentes das mesmas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para pré-condicionamento de uma célula eletroquímica primária que tem um ânodo compreendendo lítio ou liga de lítio e um cátodo compreendendo dissulfeto de ferro, compreendendo as etapas de:

- 5 a) passar a célula por uma primeira etapa de descarga, em que a célula é drenada por pelo menos um pulso de corrente de descarga;
- b) deixar a célula em repouso durante um período a uma temperatura acima de 21°C, após a dita primeira etapa de descarga;
- c) passar a célula por uma segunda etapa de descarga, em que
- 10 a célula é drenada por pelo menos um pulso de corrente de descarga;
- em que o dito pré-condicionamento otimiza o desempenho da célula.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a dita célula inclui um eletrólito não-aquoso, e a dita célula inclui, ainda, um separador

15 entre os ditos ânodo e cátodo, em que o dito ânodo tem uma superfície voltada para o dito cátodo, formando, assim, uma interface entre ânodo e cátodo com o dito separador disposto entre os mesmos.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a dita primeira etapa de descarga compreende pelo menos dois pulsos de descarga.

20 4. Método, de acordo com a reivindicação 3, em que a dita segunda etapa de descarga compreende pelo menos dois pulsos de descarga.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que os ditos pulsos têm uma densidade média de corrente entre cerca de 1 e 50 mA/cm², conforme medido pela corrente passando através da área interfacial entre o

25 ânodo e o cátodo.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, em que os ditos pulsos são aplicados com uma duração entre cerca de 2 e 20 segundos.

7. Método, de acordo com a reivindicação 3, em que há um período médio de repouso intermitente entre pulsos que é de cerca de 10 a 100

30 segundos entre os ditos pulsos na primeira etapa de descarga.

8. Método, de acordo com a reivindicação 4, em que há um período médio de repouso intermitente entre pulsos que é de cerca de 10 a 100

segundos entre os ditos pulsos na segunda etapa de descarga.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a célula é deixada em repouso, na etapa (b), durante um período entre cerca de 2 e 48 horas, a uma temperatura entre cerca de 21°C e 70°C.

5 10. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a célula é deixada em repouso, na etapa (b), durante um período entre cerca de 2 e 48 horas, a uma temperatura entre cerca de 40°C e 70°C.

11. Célula, como definida na reivindicação 2, em que o dito eletrólito não-aquoso compreende um sal de lítio dissolvido em um solvente não-aquoso compreendendo um carbonato orgânico cíclico.

12. Célula, de acordo com a reivindicação 11, em que o dito carbonato orgânico cíclico é selecionado do grupo consistindo em carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno e misturas dos mesmos.

15 13. Célula, de acordo com a reivindicação 11, em que o dito solvente não-aquoso compreende dimetóxi etano, carbonato de etileno e carbonato de propileno.

14. Célula, de acordo com a reivindicação 11, em 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.

15. Célula, como definida na reivindicação 1, em que o dito cátodo compreende, ainda, carvão condutor.

16. Célula, de acordo com a reivindicação 11, em que a dita mistura de solventes não-aquosos compreende adicionalmente iodo elementar.

25 17. Célula, de acordo com a reivindicação 16, em que o iodo elementar compreende entre cerca de 0,01 e 5,0% em peso do dito eletrólito.

18. Célula, como definida na reivindicação 1, compreendendo, ainda:

(d) deixar a célula em repouso durante um período a uma temperatura acima de 21°C, após a dita segunda etapa de descarga.

19. Método, de acordo com a reivindicação 1, compreendendo, ainda, a etapa (d) de deixar a célula em repouso durante um período entre

cerca de 2 e 48 horas, a uma temperatura entre cerca de 21°C e 70°C depois da dita segunda etapa de descarga.

20. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreendendo, ainda, a etapa (d) de deixar a célula em repouso durante um período entre cerca de 2 e 48 horas, a uma temperatura entre
5 cerca de 40°C e 70°C depois da dita segunda etapa de descarga.

21. Método para pré-condicionamento de uma célula eletroquímica primária que tem um ânodo compreendendo lítio ou liga de lítio e um cátodo compreendendo dissulfeto de ferro, compreendendo as etapas de:

10 a) passar a célula por uma primeira etapa de descarga, em que a célula é drenada por pelo menos dois pulsos consecutivos de corrente de descarga;

 b) deixar a célula em repouso durante um período a uma temperatura acima de 21°C, após a dita primeira etapa de descarga;

15 c) passar a célula por uma segunda etapa de descarga, em que a célula é drenada por pelo menos dois pulsos consecutivos de corrente de descarga; sendo que o dito pré-condicionamento otimiza o desempenho da célula.

22. Método, de acordo com a reivindicação 21, em que a dita
20 célula inclui um eletrólito não-aquoso, em que a dita célula inclui, ainda, um separador entre os ditos ânodo e cátodo, em que o dito ânodo tem uma superfície voltada para o dito cátodo formando, assim, uma interface entre ânodo e cátodo com o dito separador disposto entre os mesmos.

23. Método, de acordo com a reivindicação 21, em que a dita
25 primeira etapa de descarga compreende, ainda, uma multiplicidade de pulsos de descarga.

24. Método, de acordo com a reivindicação 23, em que a dita segunda etapa de descarga compreende, ainda, uma multiplicidade de pulsos de descarga.

30 25. Método, de acordo com a reivindicação 21, em que os ditos pulsos nas ditas primeira e segunda etapas de descarga têm uma densidade média de corrente entre cerca de 1 e 50 mA/cm², conforme medido pela cor-

rente passando através da área interfacial entre o ânodo e o cátodo.

26. Método, de acordo com a reivindicação 25, em que os ditos pulsos são aplicados com uma duração média entre cerca de 2 e 20 segundos.

5 27. Método, de acordo com a reivindicação 26, em que há um período de repouso intermitente entre pulsos de cerca de 10 a 100 segundos entre os pulsos na dita primeira etapa de descarga.

 28. Método, de acordo com a reivindicação 26, em que há um período de repouso intermitente entre pulsos de cerca de 10 a 100 segundos
10 entre os pulsos na dita segunda etapa de descarga.

29. Método, de acordo com a reivindicação 21, em que há entre 1 e 100 pulsos consecutivos em cada uma das ditas primeira e segunda etapas de descarga.

 30. Método, de acordo com a reivindicação 21, em que a célula
15 é deixada em repouso, na etapa (b), durante um período entre cerca de 2 e 48 horas, a uma temperatura entre cerca de 21°C e 70°C.

31. Método, de acordo com a reivindicação 21, em que a célula é deixada em repouso, na etapa (b), durante um período entre cerca de 2 e 48 horas, a uma temperatura entre cerca de 40°C e 70°C.

20 32. Célula, como definida na reivindicação 22, em que o dito eletrólito não-aquoso compreende um sal de lítio dissolvido em um solvente não-aquoso compreendendo um carbonato orgânico cíclico.

 33. Célula, de acordo com a reivindicação 32, em que o dito carbonato orgânico cíclico é selecionado do grupo consistindo em carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno e misturas dos mesmos.
25

34. Célula, de acordo com a reivindicação 32, em que o dito solvente não-aquoso compreende dimetóxi etano, carbonato de etileno e carbonato de propileno.

30 35. Célula, de acordo com a reivindicação 32, em 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.

36. Célula, como definida na reivindicação 21, em que o dito cátodo compreende, ainda, carvão condutor.

37. Célula, de acordo com a reivindicação 32, em que a dita mistura de solventes não-aquosos compreende adicionalmente iodo elementar.

5 38. Célula, de acordo com a reivindicação 37, em que o iodo elementar compreende entre cerca de 0,01 e 5,0% em peso do dito eletrólito.

39. Célula, como definido na reivindicação 21, compreendendo, ainda:

10 (d) deixar a célula em repouso durante um período a uma temperatura acima de cerca de 21°C, após a dita segunda etapa de descarga.

40. Método, de acordo com a reivindicação 21, compreendendo, ainda:

15 (d) deixar a célula em repouso durante um período entre cerca de 2 e 48 horas, a uma temperatura entre cerca de 21°C e 70°C, depois da dita segunda etapa de descarga.

41. Método, de acordo com a reivindicação 21, compreendendo, ainda:

20 (d) deixar a célula em repouso durante um período entre cerca de 2 e 48 horas, a uma temperatura entre cerca de 40°C e 70°C, depois da dita segunda etapa de descarga.

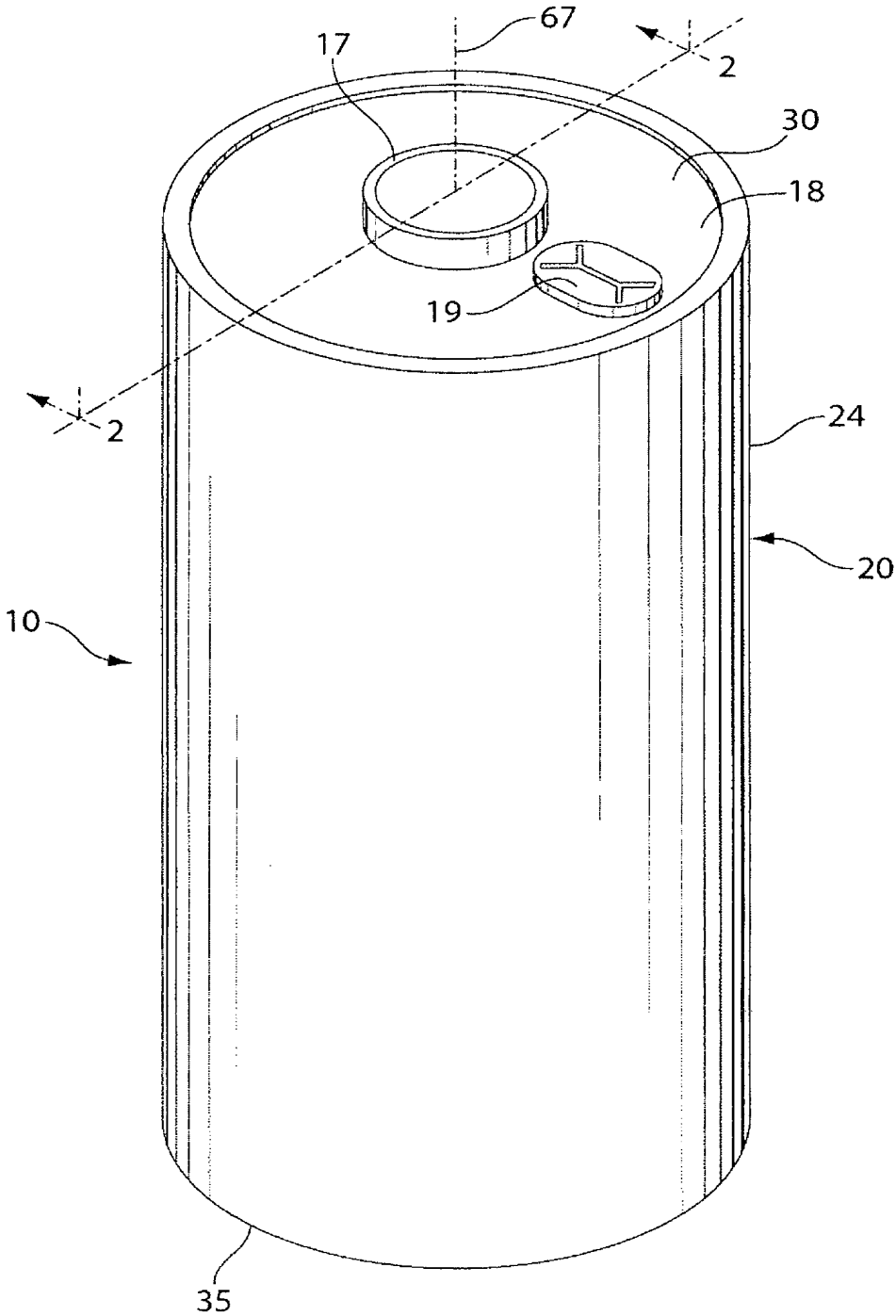


Fig. 1

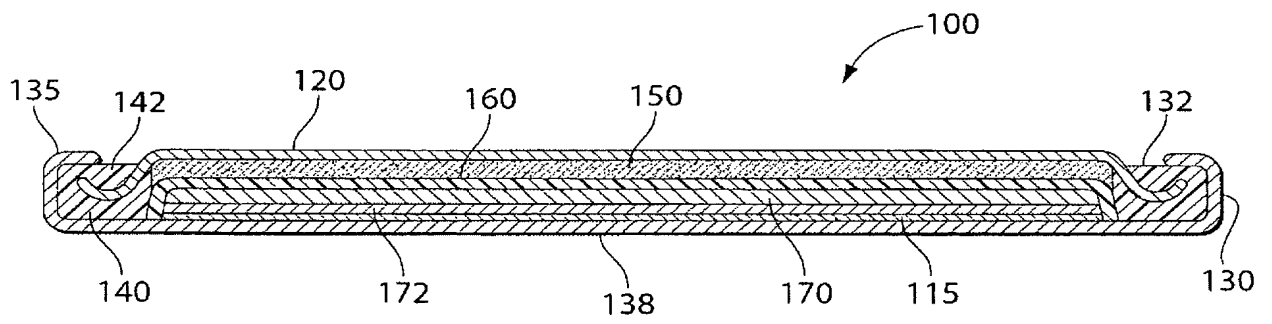


Fig. 1A

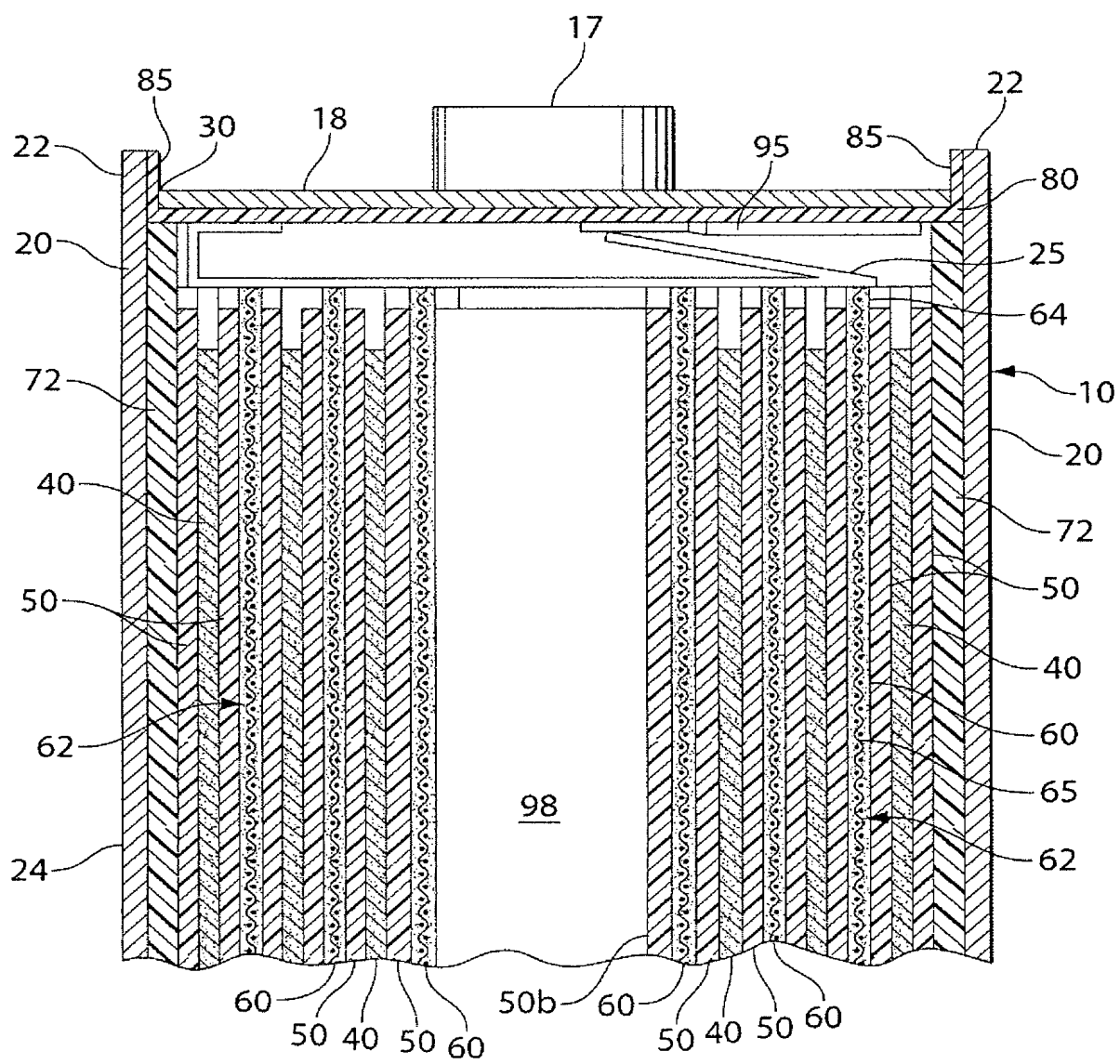


Fig. 2

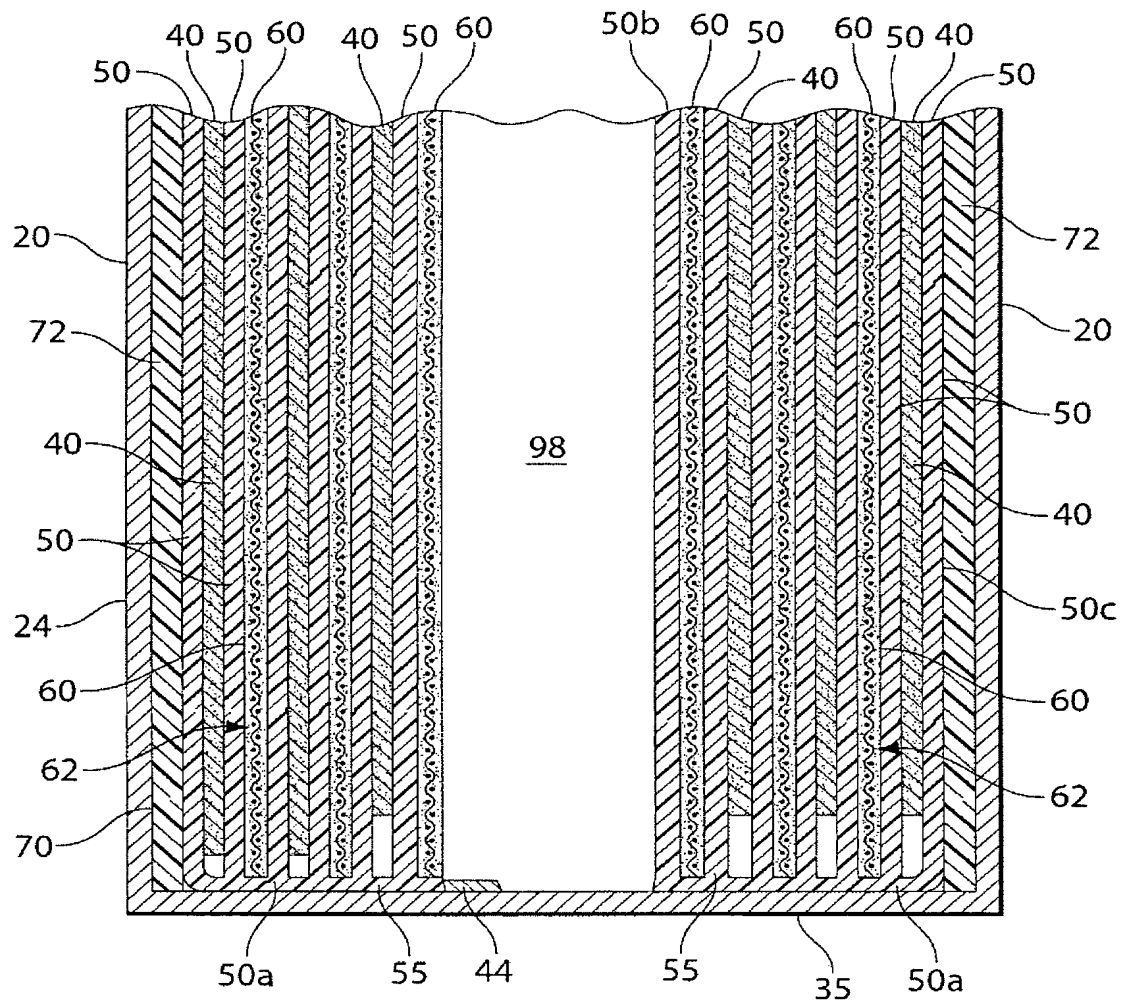


Fig. 3

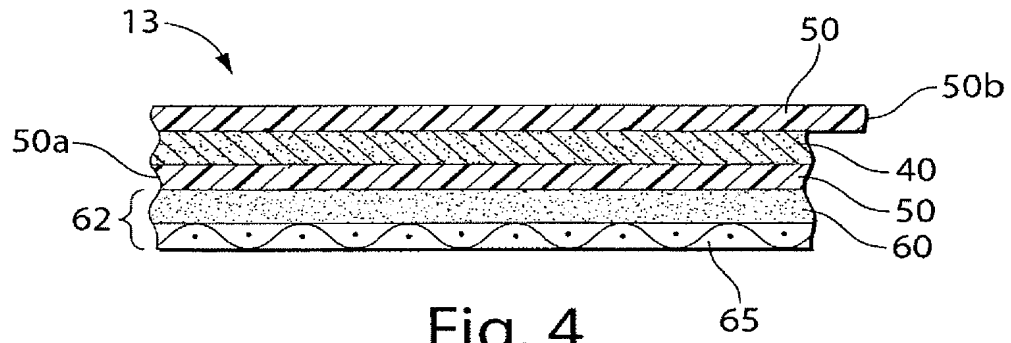


Fig. 4

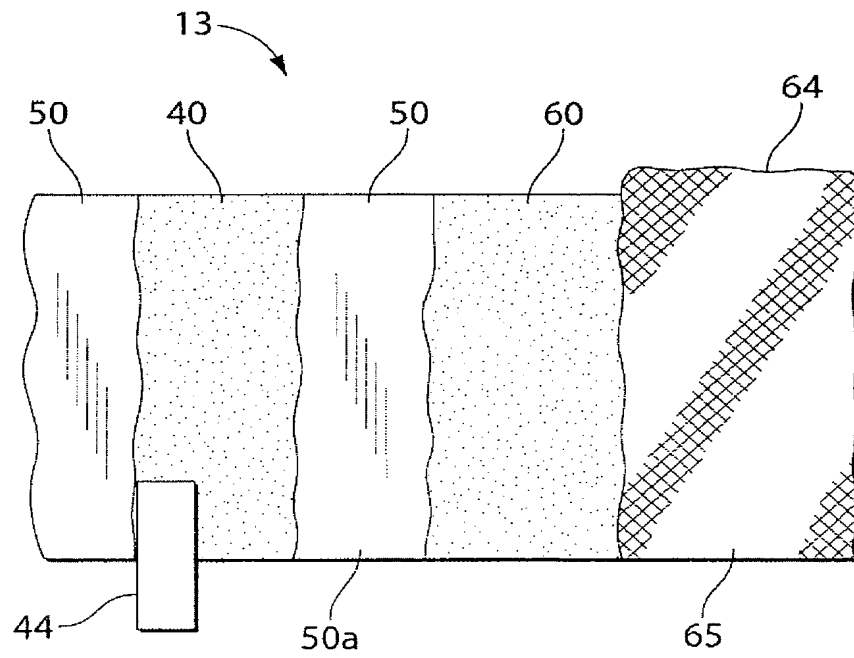


Fig. 5

Perfil da tensão de operação de células de Li/FeS₂ de grupo de teste I submetidas ao protocolo de duas etapas de pré-condicionamento da invenção comparada com células de Li/FeS₂ do grupo II de controle submetidas a apenas uma etapa de pré-condicionamento

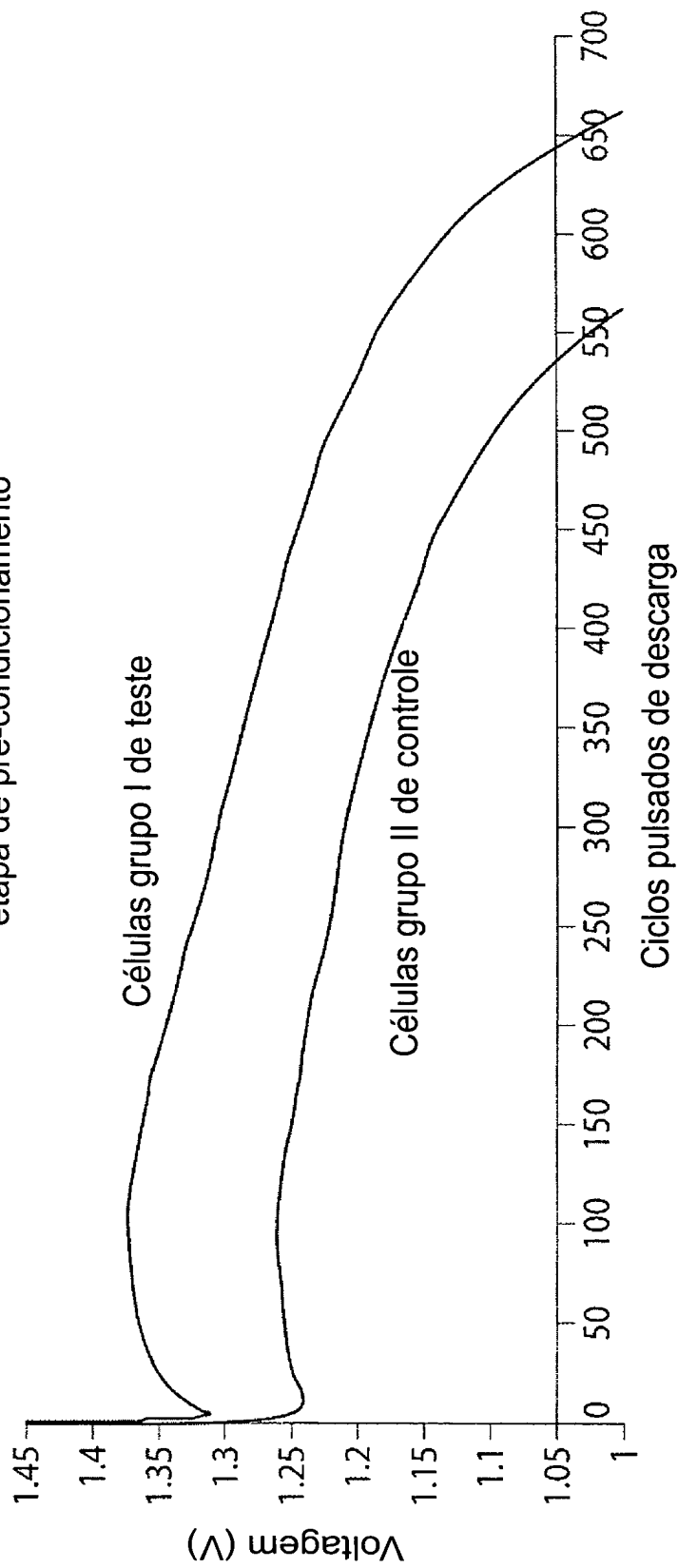


Fig. 6

Perfil da tensão de operação de células de Li/FeS₂ de grupo de teste IA submetidas ao protocolo de duas etapas de pré-condicionamento da invenção comparada com células de Li/FeS₂ do grupo IIA de controle submetidas a apenas uma etapa de pré-condicionamento

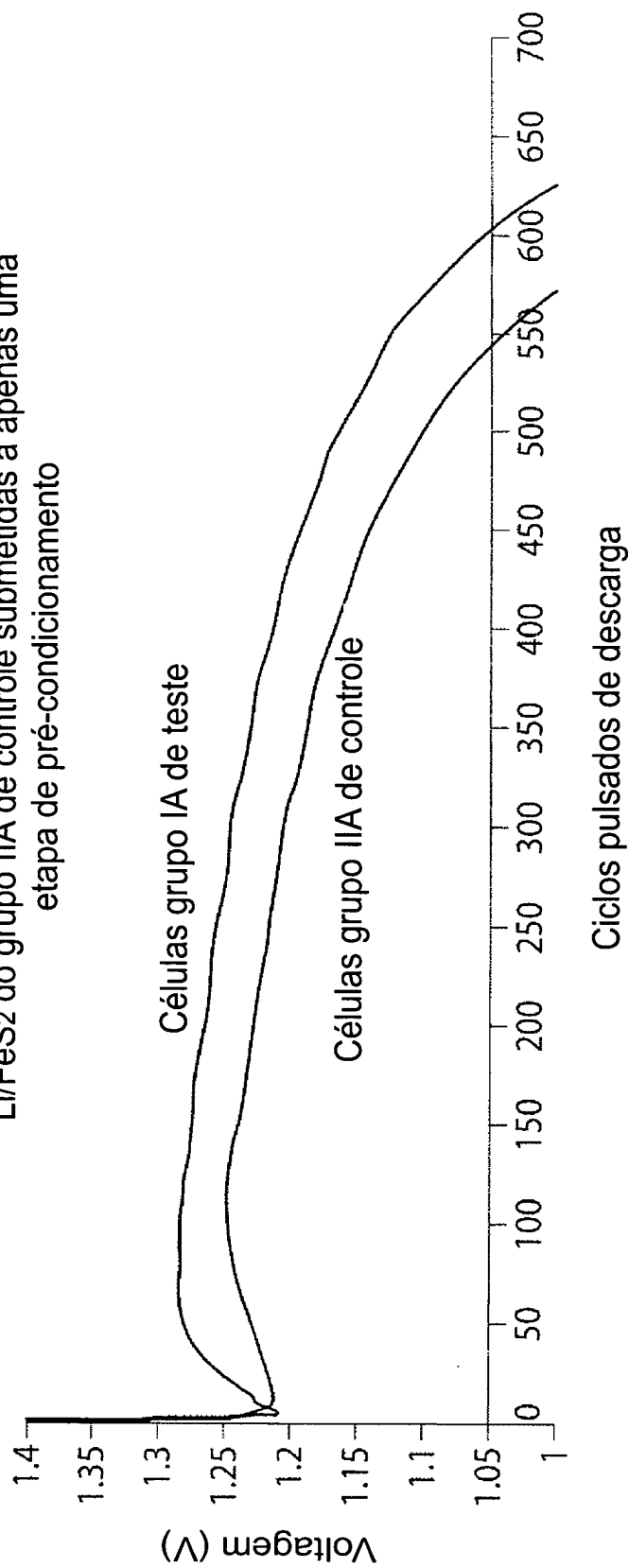


Fig. 6A

RESUMO

Patente de Invenção: **"CÉLULA DE LÍTIO/DISSULFETO DE FERRO E MÉTODO PARA PRÉ-CONDICIONAMENTO DA MESMA".**

A presente invenção refere-se a uma célula primária com um

5 ânodo compreendendo lítio e um cátodo compreendendo dissulfeto de ferro (FeS_2) e partículas de carbono. A célula pode ter a configuração de uma célula em formato de moeda, ou o ânodo e o cátodo podem ser enrolados em espiral com um separador disposto entre os mesmos, e inseridos no compartimento da célula com a subsequente adição de um eletrólito. O eletrólito

10 compreende um sal de lítio dissolvido em uma mistura de solventes não-aquosos, que pode incluir um carbonato cíclico orgânico, como carbonato de etileno e propileno carbono. A célula é, depois da montagem, submetida a um protocolo de pré-condicionamento (pré-descarga) em duas etapas, o qual envolve pelo menos duas etapas de descarga distintas tendo ao menos

15 um ciclo de drenagem pulsada de corrente em cada etapa, e pelo menos um período de descanso (repouso da etapa) entre as ditas duas etapas, em que o dito período de repouso da etapa é realizado durante um período de tempo a uma temperatura acima da temperatura ambiente. O pré-condicionamento otimiza o desempenho da célula.