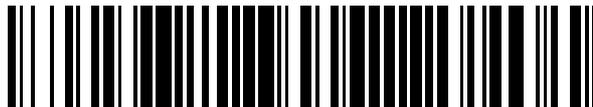


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 557**

51 Int. Cl.:

H01M 2/02 (2006.01)

H01M 2/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2008 E 08831478 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 2188862**

54 Título: **Pila electroquímica con contacto interno mejorado**

30 Prioridad:

21.09.2007 US 903491

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.03.2013

73 Titular/es:

**EVEREADY BATTERY COMPANY, INC. (100.0%)
533 MARYVILLE UNIVERSITY DRIVE
ST LOUIS, MO MISSOURI 63141, US**

72 Inventor/es:

KAPLIN, DAVID, A.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 557 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pila electroquímica con contacto interno mejorado.

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere pilas electroquímicas de baterías, con electrodos en forma de banda, y que tienen un contacto por presión entre un conductor procedente de los electrodos y una pared lateral del recipiente de la pila. En una realización más, la presente invención se refiere a una pila electroquímica que tiene un montaje de electrodos enrollados en espiral, que tiene un conductor interno en contacto directo, por presión, con un electrodo negativo en forma de hoja delgada de litio, sin colector de corriente independiente, y en contacto con una porción interna del recipiente de la pila, en la que el contacto especificado, entre el conductor y la hoja delgada de litio, proporciona un flujo de corriente entre el recipiente y la hoja delgada.

Antecedentes de invención

15 Se pueden usar pilas con bandas adyacentes de electrodos positivos y negativos para proporcionar un buen comportamiento a alta velocidad de descarga. Los montajes de electrodos que contienen tales bandas pueden incluir uno o más pares de electrodos, positivos y negativos, planos, plegados, o enrollados en espiral. Las pilas pueden tener alojamientos que incluyan recipientes hechos de metales eléctricamente conductores que están en contacto con uno de los electrodos. En tales pilas, el recipiente de la pila puede servir como, o proporcionar, contacto eléctrico a un terminal externo de contacto.

20 Los conductores eléctricos se pueden usar para hacer contacto eléctrico entre los electrodos y otros componentes de la pila, tales como el recipiente o una cubierta que cierra una porción del recipiente. Los conductores pueden tener también diversas formas y formatos, tales como alambres, bandas, resortes, y los conductores pueden estar conectados a los recipientes o cubiertas de diversas maneras, que incluyen mediante una fijación (por ejemplo, soldadura), y por presión.

25 Las publicaciones de Solicitud de Patente de EE.UU., números 2004/0185332, 2005/0238956 y 2006/0147792 se refieren a pilas electroquímicas que tienen diversas configuraciones para conectar un conductor a un electrodo negativo.

30 En la Patente de EE.UU. N° 4.554.227, que se incorpora aquí como referencia, y las Publicaciones de Patentes Japonesas no examinadas, números 05-121064 y 09-035739, se encuentran ejemplos de pilas en las que un conductor del electrodo está soldado a una superficie, o borde expuesto, de un colector de corriente. En cada una de estas publicaciones, los conductores están conectados eléctricamente a terminales externos mediante soldadura. En la Patente de EE.UU. N° 4.554.227, el conductor se pliega para mejorar la resistencia de las soldaduras al borde superior expuesto del colector de corriente del electrodo.

35 En las Patentes de EE.UU., números 3.245.837 y 5.021.306, se encuentran ejemplos de pilas en las que se usa el contacto por presión entre un conductor y una porción expuesta de un colector de corriente del electrodo en el núcleo del montaje del electrodo. En la Patente de EE.UU. N° 3.245.837, el conductor es una banda eléctricamente conductora que está sujeta a una placa de cierre y a un terminal externo. En la Patente de EE.UU. N° 5.021.306, el conductor es una pletina metálica, y un resorte de láminas soldado a la tapa sobre el extremo abierto del recipiente hace contacto por presión con la pletina.

40 En la Publicación de Patente de EE.UU N° 2002/0094478 se encuentra un ejemplo de una pila con conductores que son porciones desnudas de colectores de corriente que sobresalen de una pluralidad de electrodos. El conjunto de estos conductores están plegados y soldados juntos, luego sujetos a una cubierta de la pila. Los pliegues en los conductores proporcionan buena resistencia a la soldadura.

45 En la Publicación de Patente Japonesa no examinada, N° 09-330697, se encuentra un ejemplo de una pila con un conductor que se extiende desde el fondo de un montaje de electrodos, y que está soldado al fondo del recipiente. Se forma una acanaladura en forma de V en una porción del conductor soldado al recipiente para proporcionar una buena resistencia a la soldadura.

50 En las patentes de EE.UU., números 5.418.084 y 4.963.446 se encuentran ejemplo de pilas con conductores que proporcionan contacto eléctrico entre un electrodo y el recipiente de la pila, y entre el otro electrodo y una cubierta que cierra el recipiente, como en las Figuras 1 y 2 de la presente memoria descriptiva. Las pilas son pilas cilíndricas con montajes de electrodos enrollados en espiral. Como se describe con más detalle en referencia a las Figuras 1 y 2, en cada pila un resorte proporciona contacto eléctrico entre el electrodo positivo y la cubierta de la pila, y un conductor en forma de banda metálica proporciona contacto eléctrico entre el electrodo negativo y la pared lateral del recipiente. El resorte se sujeta a la cubierta de la pila y hace contacto por presión con el colector de corriente del electrodo positivo expuesto en la parte superior del montaje de electrodos. El conductor en forma de banda metálica se sujeta al electrodo negativo y hace contacto por presión con la superficie interior de la pared lateral del recipiente.

55 Se necesita un contacto fiable, por presión, entre el conductor y el recipiente bajo intervalos normales de variabilidad en la fabricación.

En una pila tal como la pila de las Figuras 1 y 2, cuando se hace según la técnica anterior, el conductor entre la pared lateral del recipiente y el montaje de electrodos se mantiene en contacto por presión mediante un ajuste apretado del montaje de los electrodos en el recipiente. Para un contacto eléctrico fiable, la variabilidad en el diámetro interior del recipiente y en el diámetro exterior del montaje de los electrodos debe ser pequeña. Una forma es variar la longitud de la banda de material que está envuelta alrededor de la superficie lateral externa del montaje de electrodos para compensar las variaciones en los espesores de los electrodos que pueden dar como resultado diferencias del diámetro. Esta banda exterior de material puede ser una o más bandas de separador o una banda separada de material de envoltura, como se describe en la Patente de EE.UU. N° 4.963.445.

Se usa litio metálico y aleaciones de litio como materiales activos del electrodo negativo en diversas construcciones de pilas, y el litio se consume mediante reacción durante la descarga de la pila. Con el fin de mantener la conductividad del electrodo negativo durante toda la descarga, se han presentado diversas soluciones, que incluyen utilizar una relación de la capacidad interfacial, teórica, de entrada del ánodo respecto al cátodo (A/C) más alta, es decir, una preponderancia del litio, capacidad teórica; y utilizar un colector de corriente. Se han utilizado muchos tipos y estilos de colectores de corriente, véase por ejemplo la Patente de EE.UU. N° 5.368.958, que describen una construcción sándwich de una lámina de litio, una hoja delgada conductora y una segunda lámina de litio, con la hoja delgada interpuesta entre la primera y la segunda lámina de litio. Significativamente, debido a que se consume ánodo de litio durante la descarga, el tener una carencia de litio quiere decir que el ánodo puede sufrir desconexiones si hay algunas disimilitudes en los electrodos. Estas desconexiones impiden el transporte apropiado de electrones a través del ánodo al colector de corriente, de ahí la razón de que muchas soluciones de la técnica anterior requieren que los colectores abarquen la longitud y/o la anchura del ánodo.

El documento EP 0569035 describe un conector de descarga eléctrica para una lámina de un ánodo de un generador de litio con un electrolito polimérico, consistente en una o más pilas electroquímicas multicapas.

Un extremo lateral del ánodo se extiende más allá de los correspondientes extremos del cátodo y del colector, y está en contacto eléctrico con una capa metálica que constituye el terminal externo del generador.

Se han descrito colectores de corriente o conductores para electrodos negativos de litio o de aleaciones de litio que se extiende a lo largo o a lo ancho, en relación con un electrodo negativo, similar a una banda que se puede plegar o enrollar, por ejemplo, en forma de lámina enrollada sobre sí misma. La Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2005/0238956 y la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2006/0172190, ambas incorporadas completamente en la presente memoria por referencia, describen un conductor de un electrodo negativo que se extiende a lo ancho, es decir, axialmente, a través de una porción de un electrodo negativo enrollado en espiral aproximadamente el 90% de la anchura o la altura axial del electrodo y situado cerca de la circunferencia exterior de montaje de electrodos enrollados.

El documento US 2003/0228518 describe una pila electroquímica no acuosa que comprende un ánodo en forma de hoja delgada metálica de litio y un revestimiento del cátodo que comprende disulfuro de hierro con una entrada de ánodo a cátodo menor o igual a 1,0.

Compendio de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un contacto fiable por presión entre un conductor del electrodo y la pared lateral del recipiente de la pila. Las ventajas adicionales de la invención pueden incluir, pero no se limitan a, la fiabilidad mejorada del contacto, una tolerancia incrementada de la variabilidad en la fabricación, un número reducido de componentes de la pila, facilidad de fabricación mejorada, desechos de fabricación reducidos, y coste reducido del producto.

Otro objeto de la invención es proporcionar una pila electroquímica que incluya un electrodo negativo consistente en litio o una aleación de litio que, inesperadamente, se puede proporcionar con un conductor para conectar eléctricamente el electrodo a un componente conductor de un recipiente de la pila, en la que se ha prescindido de la necesidad de un contacto sustancial que recoja la corriente a lo largo o a lo ancho.

Un objeto más de la presente invención es proporcionar una pila electroquímica que tenga un electrodo negativo de litio, exento de un colector de corriente separado, y un conductor que tenga una longitud relativamente corta conectado directamente al electrodo de litio y a una porción del recipiente de la pila, proporcionando por ello una pila con un área interna incrementada, preferiblemente a disposición de materiales activos.

Otro objeto más es proporcionar un conductor de un electrodo negativo que tenga un área de contacto relativamente pequeña con el electrodo de hoja delgada de litio, tal como el realizado mediante una distancia o longitud de conductor reducida en contacto con la anchura del electrodo, sin impactar sustancialmente en el servicio de la pila.

Otro objeto más es proporcionar un conductor del electrodo negativo conectado a un electrodo en forma de hoja delgada de litio de una pila primaria que tenga un diseño que impida que el litio esté aislado del conductor durante la descarga, lo que puede impedir el consumo del litio y reducir la vida útil de la pila.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar una pila electroquímica que incluya un montaje de electrodos, que tenga una relación de capacidad interfacial, teórica, de entrada del ánodo respecto al cátodo que sea inferior a 1,0 ($A/C < 1$), y en la que el conductor del electrodo negativo tenga un área relativamente pequeña en contacto con un electrodo negativo que consiste en litio o una aleación de litio y esté exento de un colector de corriente separado.

Otro objeto más de la invención es proporcionar una pila electroquímica que sea deficiente en ánodo y que tenga una relación de capacidad interfacial, teórica, de entrada del ánodo respecto al cátodo inferior a 1,0, en la que sustancialmente todo el material activo del electrodo negativo orientado interfacialmente se consume sin una pérdida sustancial de rendimiento, incluso al utilizar un conductor del electrodo negativo que tenga un área relativamente pequeña en contacto con el electrodo negativo que está exento de un colector de corriente.

Otro aspecto de la presente invención está dirigido a una pila electroquímica, que comprende un recipiente cilíndrico conductor, que tiene un extremo cerrado, un extremo abierto que se cierra herméticamente mediante un montaje final, y una pared lateral que se extiende entre el extremo cerrado y el extremo abierto, un electrodo positivo que comprende sulfuro de hierro, un electrodo negativo consistente esencialmente en litio o una aleación de litio que tiene al menos 90% en peso de litio y que tiene un área de la superficie acumulativa, un separador, un electrolito orgánico no acuoso, un conductor interno situado en el recipiente y en contacto eléctrico con el electrodo negativo, en el que el conductor tiene un área de la superficie que está conectada a menos del 0,7% del área de la superficie acumulativa del electrodo negativo, y en la que el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador están enrollados en un montaje de electrodos en forma de lámina enrollada sobre sí misma, de manera que el conductor interno hace contacto eléctrico con el recipiente o con el montaje final, y en el que una relación de capacidad interfacial, teórica, de entrada del ánodo respecto al cátodo para la pila es inferior a 1,0.

Un aspecto más de la presente invención está dirigido a una pila electroquímica, que comprende un recipiente cilíndrico conductor, que tiene un extremo cerrado, un extremo abierto que se cierra herméticamente mediante un montaje final, y una pared lateral que se extiende entre el extremo cerrado y el extremo abierto, y un montaje de electrodos enrollados en espiral dispuesto dentro del recipiente, que incluye un electrodo negativo, un electrodo positivo, un electrolito orgánico no acuoso, y un separador polimérico dispuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, en la que el electrodo negativo consiste esencialmente en una o más capas de litio o de aleación de litio que tienen una longitud y una anchura, y en la que el electrodo negativo está exento de un colector de corriente separado, y un conductor interno situado en el recipiente y que conecta eléctricamente el electrodo negativo al recipiente, en el que una porción final del conductor está conectada directamente a una o más capas de litio o de aleación de litio, y en la que el conductor se extiende una distancia medida a partir de un extremo, a lo ancho del electrodo negativo, del 10% a menos del 88% de la anchura de la capa de litio o de aleación de litio medida paralelamente al eje longitudinal de la pila en una posición de conexión.

Otro aspecto más de la presente invención está dirigido a una pila electroquímica, que comprende un recipiente cilíndrico conductor, que tiene un extremo cerrado, un extremo abierto que se cierra herméticamente mediante un montaje final, y una pared lateral que se extiende entre el extremo cerrado y el extremo abierto, y un montaje de electrodos enrollados en espiral dispuesto dentro del recipiente, teniendo dicho montaje de electrodos enrollados en espiral una banda como electrodo negativo consistente esencialmente en litio o una aleación de litio con una longitud y una anchura que crean un área de la superficie acumulativa, una banda como electrodo positivo, un electrolito orgánico no acuoso, y un separador dispuesto entre las bandas que forman el electrodo negativo y el positivo, un conductor interno situado en el recipiente y que conecta eléctricamente el electrodo negativo al recipiente, en el que una porción final del conductor está conectada al litio o a la aleación de litio, en la que no hay contacto eléctrico directo entre la pared lateral del recipiente y el electrodo negativo o el electrodo positivo, en la que el conductor está conectado a lo largo de una porción del fondo del electrodo negativo y que se extiende fuera del montaje de electrodos para hacer contacto por presión con la pared lateral o con una pared del fondo del recipiente, y en la que el conductor tiene un área de la superficie que está conectada a menos del 0,7% del área de la superficie acumulativa del electrodo negativo y que se extiende una distancia medida a partir de un extremo, a lo ancho del electrodo negativo, del 10% a menos del 88% de la anchura del electrodo negativo medido paralelamente al eje longitudinal de la pila.

Estas y otras características, ventajas y objetos de la presente invención se apreciarán y se comprenderán más, por los expertos en la técnica, haciendo referencia a la siguiente memoria descriptiva, reivindicaciones y dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

La invención se comprenderá mejor, y otras características y ventajas se harán más evidentes, leyendo la descripción detallada de la invención y considerándola junto con los dibujos, en los que:

La Figura 1 es una vista longitudinal, en corte transversal, de una pila electroquímica para baterías con un conductor dispuesto entre el lateral de la pared del recipiente y la superficie externa del recipiente, para hacer contacto eléctrico entre el recipiente y un electrodo de la pila;

- la Figura 2 es una vista en aumento de una porción de la pila de la Figura 1, que muestra la situación del conductor del electrodo que está en contacto con el recipiente;
- la Figura 3A es una vista transversal, en corte transversal, de la porción terminal de un conductor del electrodo con una acanaladura en forma de una V sencilla ;
- 5 la Figura 3B es una vista transversal, en corte transversal, de la porción terminal de un conductor del electrodo con una acanaladura en forma de un arco sencillo;
- la Figura 4A es una vista en corte transversal, perpendicular al eje longitudinal, del montaje de electrodos, de un montaje de electrodos con un conductor del electrodo en forma de V;
- 10 la Figura 4B es una vista en corte transversal, perpendicular al eje longitudinal, del montaje de electrodos, de un montaje de electrodos con un conductor del electrodo en forma de arco;
- la Figura 5A es una vista, en corte transversal, del montaje de electrodos y el conductor de la Figura 4A después de que el montaje de electrodos se haya insertado en un recipiente cilíndrico;
- la Figura 5B es una vista, en corte transversal, del montaje de electrodos y el conductor de la Figura 4B después de que el montaje de electrodos se haya insertado en un recipiente cilíndrico;
- 15 la Figura 6A es una vista, en corte transversal, de un montaje de electrodos, el conductor plano del electrodo y el recipiente cilíndrico, que muestran sus posiciones de partida en un modelo usado para determinar la fuerza de resorte del conductor contra el recipiente cilíndrico;
- la Figura 6B es una vista, en corte transversal, de un montaje de electrodos, el conductor del electrodo, en forma de V, y el recipiente cilíndrico, que muestran sus posiciones de partida en un modelo usado para determinar la fuerza de resorte del conductor contra el recipiente cilíndrico;
- 20 la Figura 6C es una vista, en corte transversal, de un montaje de electrodos, el conductor del electrodo, en forma de arco, y el recipiente cilíndrico, que muestran sus posiciones de partida en un modelo usado para determinar la fuerza de resorte del conductor contra el recipiente cilíndrico;
- 25 la Figura 7 es una representación gráfica, generada por un modelo por ordenador, que muestra la fuerza de resorte como una función del desplazamiento del montaje de los electrodos, para un conductor plano del electrodo de 0,051 mm de espesor por 4,75 mm de anchura;
- la Figura 8 es una representación gráfica, generada por un modelo por ordenador, que muestra la fuerza de resorte como una función del desplazamiento del montaje de los electrodos, para un conductor del electrodo, en forma de V, con un ángulo entre las patillas de 90 grados, hecho a partir de una banda metálica de 0,051 mm de espesor por 4,75 mm de anchura;
- 30 la Figura 9 es una representación gráfica, generada por un modelo por ordenador, que muestra la fuerza de resorte como una función del desplazamiento del montaje de los electrodos, para un conductor del electrodo, en forma de arco, con un radio del arco de 1,78 mm, hecho a partir de una banda metálica de 0,051 mm de espesor por 4,75 mm de anchura;
- 35 la Figura 10 es una representación gráfica, generada por un modelo por ordenador, que muestra la fuerza de resorte como una función del desplazamiento del montaje de los electrodos, para un conductor del electrodo, en forma de arco, con un radio del arco de 1,91 mm, hecho a partir de una banda metálica de 0,051 mm de espesor por 4,75 mm de anchura;
- 40 la Figura 11 es una representación gráfica, generada por un modelo por ordenador, que muestra la fuerza de resorte como una función del desplazamiento del montaje de los electrodos, para un conductor del electrodo, en forma de arco, con un radio del arco de 2,29 mm, hecho a partir de una banda metálica de 0,051 mm de espesor por 4,75 mm de anchura;
- la Figura 12 es una representación gráfica, generada por un modelo por ordenador, que muestra la fuerza de resorte como una función del desplazamiento del montaje de los electrodos, para un conductor plano del electrodo de 0,051 mm de espesor por 3,175 mm de anchura;
- 45 la Figura 13 es una representación gráfica, generada por un modelo por ordenador, que muestra la fuerza de resorte como una función del desplazamiento del montaje de los electrodos, para un conductor del electrodo, en forma de V, con un ángulo entre las patillas de 90 grados, hecho a partir de una banda metálica de 0,051 mm de espesor por 3,175 mm de anchura;
- 50 la Figura 14 es una representación gráfica, generada por un modelo por ordenador, que muestra la fuerza de resorte como una función del desplazamiento del montaje de los electrodos, para un conductor del electrodo, en forma de

arco, con un radio del arco de 1,40 mm, hecho a partir de una banda metálica de 0,051 mm de espesor por 3,175 mm de anchura;

5 la Figura 15 es una representación esquemática, en alzado, de una realización de un conductor del electrodo negativo conectado a un extremo longitudinal de un electrodo de hoja delgada de litio y que se extiende una distancia relativamente corta a lo largo de la anchura del electrodo, el cual se muestra parcialmente en una configuración no enrollada;

10 la Figura 16 es una vista lateral, en alzado, de la realización mostrada en la Figura 15, en la que el extremo libre del conductor no conectado al electrodo de hoja delgada de litio ha sido plegado alrededor de la anchura del fondo del electrodo e incluye una porción que se extiende hacia arriba a lo largo del lateral del montaje de electrodos y está separado de él, y adaptado para estar en contacto con una porción interna del recipiente de la pila;

la Figura 17 es una ilustración de un ánodo y un cátodo, y la anchura "A" interfacial de los electrodos; y

la Figura 18 ilustra una realización de la conexión de un conductor, con forma determinada, de un electrodo negativo conectado a un electrodo negativo exento de un colector de corriente separado.

Descripción detallada de la invención

15 La presente invención se refiere a

una pila electroquímica (10) que comprende:

un recipiente (12) conductor cilíndrico, que tiene un extremo cerrado, un extremo abierto que se cierra herméticamente mediante un montaje final, y una pared lateral que se extiende entre el extremo cerrado y el extremo abierto;

20 un electrolito orgánico, no acuoso;

un montaje de electrodos en forma de lámina enrollada sobre sí misma, o enrollado en espiral, que tiene un electrodo positivo (20) y un electrodo negativo (18) que tienen una longitud y una anchura, en el que el electrodo negativo (18) consiste esencialmente en litio o una aleación de litio y un separador (26) dispuesto entre el electrodo negativo (18) y el electrodo positivo (20);

25 un conductor (36) interno situado en el recipiente (12) y en contacto eléctrico con el electrodo negativo (18); y

en el que se satisface (a), (b) o (c):

30 (a) el electrodo positivo (20) comprende disulfuro de hierro, el electrodo negativo (18) tiene un área de la superficie acumulativa y consiste esencialmente en litio o una aleación de litio que tiene al menos 90% en peso de litio, el conductor (36) interno hace contacto eléctrico con el recipiente (12) o el montaje final, el conductor (36) tiene un área de la superficie que está conectada a menos del 0,7% del área de la superficie acumulativa y la relación de capacidad interfacial, teórica, de entrada del ánodo respecto al cátodo, para la pila (10) es inferior a 1,0;

o

35 (b) el conductor (36) interno conecta el electrodo negativo (18) al recipiente (12), una porción del extremo del conductor (36) está conectado al litio o a la aleación de litio, el electrodo negativo (18) tiene una o más capas de litio o de una aleación de litio, y está exento de un colector de corriente separado, y el conductor (36) se extiende una distancia medida a partir de un extremo, a lo ancho del electrodo negativo (18), del 10% a menos del 88% de la anchura de la capa de litio o de aleación de litio medida paralelamente al eje longitudinal de la pila (10) en una posición de conexión; o

40 (c) el conductor (36) interno conecta el electrodo negativo (18) al recipiente (12), una porción del extremo del conductor (36) está conectada al litio o a la aleación de litio, no hay contacto eléctrico directo entre la pared lateral del recipiente (12) ni con el electrodo negativo (18) ni con el electrodo positivo (20), el conductor (36) está conectado a lo largo de la porción del fondo del electrodo negativo (18) y se extiende al exterior del montaje de electrodos para hacer contacto por presión con la pared lateral o con la pared del fondo del recipiente (12), y el conductor (36) tiene un área de la superficie que está conectada a menos del 0,7% de un área de la superficie acumulativa del electrodo negativo (18) y se extiende una distancia medida a partir de un extremo, a lo ancho del electrodo negativo (18), del 10% a menos del 88% de la anchura del electrodo negativo (18) medida paralelamente al eje longitudinal de la pila (10).

A partir de las reivindicaciones dependientes, son evidentes las realizaciones preferidas.

La invención se comprenderá mejor con la referencia a las Figuras 1 y 2. La pila 10 es una pila cilíndrica de batería, de Li/FeS_2 , del tipo FR6. La pila 10 tiene un alojamiento que incluye un recipiente en forma de cuerpo cilíndrico 12 con un fondo cerrado y un extremo superior abierto que está cerrado con una cubierta 14 de la pila y una junta 16 de estanqueidad. El cuerpo cilíndrico 12 tiene un reborde, o paso de diámetro reducido, cerca del extremo superior para soportar la junta 16 de estanqueidad y la cubierta 14. La junta 16 de estanqueidad está comprimida entre el cuerpo cilíndrico 12 y la cubierta 14 para cerrar herméticamente un ánodo o electrodo negativo 18, un cátodo o electrodo positivo 20 y el electrolito dentro de la pila 10. El ánodo 18, el cátodo 29 y un separador 26 se enrollan juntos en espiral en un montaje de electrodos. El cátodo 20 tiene un colector 22 de corriente metálico, que se extiende desde el extremo superior del montaje de electrodos y está conectado a la superficie interior de la cubierta 14 con un resorte 24 de contacto. El ánodo 18 está conectado eléctricamente a la superficie interior del cuerpo cilíndrico 12 mediante un conductor 36 metálico (o lengüeta) (Figura 2). El conductor 36 está sujeto al ánodo 18, se extiende desde el fondo del montaje de electrodos, se pliega frente al fondo y sube a lo largo del lateral del montaje de electrodos. El conductor 36 hace contacto por presión con la superficie interior de la pared lateral del cuerpo cilíndrico 12. Después de que se enrolle el montaje de electrodos, se puede mantener junto, antes de la inserción por medios mecánicos en el proceso de fabricación, o el extremo exterior del material (por ejemplo, el separador o envoltura 38 exterior con película polimérica) se puede sujetar mediante, por ejemplo, cierre hermético por calor, encolado, o ribeteado.

Se sitúa un cono 46 aislante alrededor de la porción periférica de la parte superior del montaje de electrodos para impedir que el colector 22 de corriente del cátodo haga contacto con el cuerpo cilíndrico 12, el contacto entre el borde del fondo del cátodo 20 y el fondo del cuerpo cilíndrico 12 se impide mediante la extensión plegada hacia dentro del separador 26 y un disco 44 de fondo, eléctricamente aislante, situado en el fondo del cuerpo cilíndrico 12.

La pila 10 tiene una cubierta 40 terminal positiva separada, que se mantiene en su sitio mediante el borde superior del cuerpo cilíndrico 12 plegado hacia dentro y la junta 16 de estanqueidad, y tiene una o más aberturas de ventilación (no mostradas). El cuerpo cilíndrico 12 sirve como terminal negativa de contacto. Se puede aplicar una envoltura aislante, como por ejemplo una etiqueta 48 adhesiva a la pared lateral de cuerpo cilíndrico 12.

Dispuesto entre la pestaña periférica de la cubierta 50 terminal y la cubierta 14 de la pila, hay un dispositivo 42 con coeficiente positivo de temperatura (CPT) que, sustancialmente, limita el flujo de corriente bajo condiciones de maltrato eléctrico. La pila 10 incluye también una ventilación para el alivio de la presión. La cubierta 14 de la pila tiene una abertura que comprende una cavidad central 28 de ventilación que se proyecta hacia dentro, con un orificio 30 de ventilación en el fondo de la cavidad 28. La abertura se cierra herméticamente mediante una bola 32 de ventilación y un manguito 34 termoplástico de pared delgada, que está comprimido entre la pared vertical de la cavidad 28 de ventilación y la periferia de la bola 32 de ventilación. Cuando la presión interna de la pila excede un nivel predeterminado, la bola 32 de ventilación, o la bola 32 y el manguito 34 a la vez, son forzados hacia fuera de la abertura para liberar los gases presurizados procedentes de la pila 10. En otras realizaciones, la ventilación para el alivio de la presión puede ser una abertura, cerrada mediante una membrana de ruptura, como se describe en la Publicación de solicitud de Patente de EE.UU. N° 2005/024470, o un área relativamente delgada como por ejemplo una hendidura acufiada que se puede rasgar o, si no, romper para formar una abertura de ventilación en una porción de la pila, tal como una placa para cierre hermético o una pared del recipiente.

En una realización de una pila según la invención, la porción terminal del conductor del electrodo, dispuesta entre el lateral del montaje de electrodos y la pared lateral del cuerpo cilíndrico es, inicialmente, no plana. Según se usa en la presente descripción, inicialmente no plana significa no plana antes de la inserción del montaje de electrodos en el cuerpo cilíndrico. Antes de la inserción del montaje de electrodos, la porción terminal del conductor está conformada de manera que se crea una forma no plana que pueda proporcionar un contacto por presión mejorado con la pared lateral del cuerpo cilíndrico. La forma no plana puede proporcionar una característica similar a un resorte en la porción terminal del conductor, que da como resultado la aplicación de una fuerza por la porción terminal del conductor para derivar el conductor contra la pared lateral del cuerpo cilíndrico, proporcionando por ello un contacto por presión mejorado para una separación dada entre el lateral del montaje de electrodos y la pared lateral del cuerpo cilíndrico, y aumentando la máxima separación posible para la que se puede mantener un buen contacto eléctrico. Se puede usar una diversidad de formas no planas, incluyendo formas con cortes transversales que tienen una o más de: V, arcos, y similares, y sus combinaciones. Ejemplos de conductores con acanaladuras en forma de V sencilla y de arco se muestran en las Figuras 3A y 3B, respectivamente, en las que la acanaladura 152, 252 tiene un fondo 154, 254, y bordes 156, 256, en la porción terminal del conductor 136, 236.

Durante la fabricación de la pila, la porción terminal del conductor con una forma determinada se puede deformar, por ejemplo hacia el lateral del montaje de electrodos, para facilitar su inserción en el cuerpo cilíndrico, a continuación de lo cual la porción terminal del electrodo puede volver parcialmente hacia su forma inicialmente no plana, pero permanece, al menos parcialmente, comprimida para aplicar una fuerza a la superficie interna de la pared lateral del cuerpo cilíndrico, haciendo por ello un buen contacto físico y eléctrico con el cuerpo cilíndrico. Las Figuras 4A y 4B son formas de cortes transversales de montajes 150, 250 de electrodos, y de porciones terminales de los conductores 136, 236 (Figuras 3A y 3B) después de que las porciones terminales de los conductores 136, 236 hayan sido plegadas en una posición adyacente a las superficies laterales externas de los montajes 150, 250 de electrodos. Las Figuras 5A y 5B muestran los montajes 150, 250 de electrodos y las porciones terminales de los conductores 136, 236, después de la inserción en cuerpos cilíndricos 112, 212. Las porciones terminales de los

conductores 136, 236 están parcialmente comprimidas si se comparan con sus forma previas a la inserción, de manera que aplican una fuerza de resorte contra las superficies internas de los cuerpos cilíndricos 112, 212, incluso si hay separaciones 158, 258 entre las superficies laterales de los montajes 150, 250 de electrodos y las paredes laterales de los cuerpos cilíndricos 112, 212.

- 5 La(s) forma(s) dadas a la porción terminal del conductor se pueden orientar de cualquier manera que permita la inserción del montaje de electrodos en el cuerpo cilíndrico sin dañar el montaje de electrodos, el conductor o el cuerpo cilíndrico, hasta el punto de que las características eléctricas o de descarga de la pila queden afectadas de manera no deseable. Orientando la forma en la porción terminal del conductor de manera que las acanaladuras se orienten para que estén paralelas al eje longitudinal del montaje de electrodos se puede facilitar la deformación del conductor antes de la inserción en el cuerpo cilíndrico y recuperar la forma del conductor después de la inserción sin causar daños nocivos. Además, orientando el conductor de manera que los bordes de la porción terminal del conductor no apunten hacia dentro, hacia el montaje de electrodos, el riesgo de daños en el montaje de electrodos se puede reducir. Por ejemplo, un conductor con una acanaladura sencilla se puede orientar de manera que el fondo de la acanaladura esté encarado hacia dentro, hacia el montaje de electrodos, y los bordes de la acanaladura apunten hacia fuera, hacia la pared lateral del cuerpo cilíndrico. La máxima separación, o diferencia entre el diámetro exterior del montaje de electrodos y el diámetro interior del cuerpo cilíndrico que se puede acomodar sin la pérdida de contacto entre el cuerpo cilíndrico y el conductor, se puede calcular para un conductor con una acanaladura en forma de V sencilla y para un conductor con una acanaladura en forma de arco, que se extienden a través de toda la anchura del conductor usando la Ecuación 1 y la Ecuación 2, respectivamente (suponiendo que el extremo terminal deformado del conductor será capaz de volver a recuperar completamente su forma original si es liberado por el montaje de electrodos y el cuerpo cilíndrico).

$$\text{Ecuación 1: } \left(\frac{W}{2}\right) \cdot \text{sen}\left(\frac{180 - \theta}{2}\right) + \left(\frac{ID - \sqrt{ID^2 - (W^2/2) \cdot (1 - \cos\theta)}}{2}\right) + t, \text{ donde:}$$

- 25 W = anchura de la banda plana a partir de la cual se hace el conductor, t = espesor de la banda del conductor, θ = ángulo de las patillas en V (véase la Figura 3A), ID = diámetro interno del cuerpo cilíndrico y $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$. Este cálculo supone que no hay radio donde las patillas se encuentran las patillas; si hay un radio, la separación máxima será menor que el valor calculado.

$$\text{Ecuación 2: } 2R \cdot (1 - \cos(W/(2R))) + \frac{ID - \sqrt{ID^2 - (2R \text{sen}(W/2R))^2}}{2} + t, \text{ donde:}$$

- W = anchura de la banda plana a partir de la cual se hace el conductor, t = espesor de la banda del conductor, R = radio del arco, ID = diámetro interno del cuerpo cilíndrico y $(W/R) \leq \pi$.

- 30 Se puede usar el modelo por ordenador para desarrollar formas para el extremo terminal del conductor, y medios mecánicos para conformar el conductor que asegurará el contacto físico entre el conductor y la pared lateral del cuerpo cilíndrico e impedirá que se dañe el conductor durante el conformado, teniendo en cuenta consideraciones tales como las propiedades y las dimensiones del material del conductor y las dimensiones del montaje de electrodos y del cuerpo cilíndrico. Se puede usar también el modelo por ordenador para diseñar los medios mecánicos para conformar la porción terminal del conductor en la forma deseada para evitar daños en el conductor (por ejemplo, desgarros, orificios, arrugas en el metal y la abrasión del chapado de la superficie del conductor). Ejemplos de programas que se pueden conseguir comercialmente para elaborar modelos por ordenador incluyen ABAQUS (de Habbit, Karlsson & Sorensen, Inc., Pawtucket, RI, EE.UU.) y MARC K 7.3 (de MSC. Software, Los Angeles, CA, EE.UU.).

- 40 La forma dada a la porción terminal del conductor puede ser ventajosa en ciertos modos. Por ejemplo, si se compara con un conductor con una porción terminal plana antes de la inserción del montaje de electrodos en el cuerpo cilíndrico, una porción terminal, a la que se le ha dado una forma, puede proporcionar mejores características de resorte, tolerar una mayor diferencia de los diámetros entre el lateral del montaje de electrodos y el lateral del cuerpo cilíndrico, y permitir una mayor libertad de elección del tipo y dimensiones del material del conductor. Tales ventajas pueden dar como resultado características de la pila mejoradas, mayor facilidad de fabricación de la pila y/o coste de fabricación de la pila reducido.

- El recipiente de la pila es, con frecuencia, un cuerpo cilíndrico de metal con un fondo cerrado, como el cuerpo cilíndrico de la Figura 1. El material del cuerpo cilíndrico depende, en parte, de los materiales activos y del electrolito usados en la pila. Un tipo de material común es el acero. Por ejemplo, el cuerpo cilíndrico puede estar hecho de acero, chapado con níquel sobre al menos la capa exterior para proteger de la corrosión la cara exterior del cuerpo cilíndrico. El tipo de chapado se puede variar para proporcionar diversos grados de resistencia a la corrosión, o para proporcionar el aspecto deseado. El tipo de acero dependerá, en parte, de la manera en la que se forma el recipiente. Para cuerpos cilíndricos estirados, el acero puede un acero SAE 1006 o equivalente, bajo en carbono,

con recocido de difusión, calmado con aluminio, con un tamaño de grano ASTM, 9 a 11, y con forma que va de grano equiaxial a ligeramente alargado. Se pueden usar otros aceros, tales como los aceros inoxidables, para satisfacer necesidades especiales. Por ejemplo, cuando el cuerpo cilíndrico está en contacto eléctrico con el cátodo, se puede usar un acero inoxidable para obtener una resistencia mejorada a la corrosión por el cátodo y el electrolito.

- 5 La cubierta de la pila puede ser metálica. Se puede usar acero chapado con níquel, pero con frecuencia es deseable un acero inoxidable, especialmente cuando la cubierta está en contacto eléctrico con el cátodo. La complejidad de la forma de la cubierta será también un factor en la selección del material. La cubierta de la pila puede tener una forma simple, como por ejemplo un disco plano y grueso, o puede tener una forma más compleja, como por ejemplo la cubierta mostrada en la Figura 1. Cuando la cubierta tiene una forma compleja como la de la Figura 1, se puede usar un tipo 304 de acero inoxidable con recocido suave, con un tamaño de grano ASTM 8-9, para proporcionar la deseada resistencia a la corrosión y facilitar el conformado del metal. Las cubiertas conformadas también se pueden chapar, por ejemplo con níquel.

- 15 La cubierta del terminal tendrá buena resistencia a la corrosión por agua en el medio ambiente, buena conductividad eléctrica y, cuando sea visible para el consumidor, un aspecto atractivo. Las cubiertas de los terminales están, con frecuencia, hechas de acero laminado en frío y chapado con níquel, o acero que está chapado con níquel después de que se formen las cubiertas. Cuando los terminales están situados sobre las ventilaciones para el alivio de la presión, las cubiertas de los terminales tienen, por lo general, uno o más orificios para facilitar la ventilación de la pila. La junta de estanqueidad está hecha de cualquier material termoplástico adecuado que proporcione las propiedades deseadas de cierre hermético. La selección del material se basa, en parte, en la composición del electrolito. Ejemplos de materiales adecuados incluyen polipropileno, poli(sulfuro de fenileno), copolímero de tetrafluoruro-perfluoroalquil-vinil-éter, poli(tereftalato de butileno) y sus combinaciones. Los materiales preferidos para las juntas de estanqueidad incluyen polipropileno (por ejemplo, PRO-FAX® 6524 de Basell Polyolefins, Wilmington, DE, EE.UU.), poli(tereftalato de butileno) (por ejemplo, CELANEX® PBT, calidad 1600A de Ticona-U.S., Summit, NJ, EE.UU.) y poli(sulfuro de fenileno) (por ejemplo, TECHTRON® PPS de Boedeker Plastics, Inc. Shiner, TX, EE.UU.). También se pueden añadir pequeñas cantidades de otros polímeros, cargas inorgánicas de refuerzo y/o compuestos orgánicos a la resina base de la junta de estanqueidad.

La junta de estanqueidad se puede revestir con un compuesto obturador para proporcionar el mejor cierre hermético. El terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) es un material obturador adecuado, pero se pueden usar otros materiales adecuados.

- 30 El manguito de ventilación está hecho de un material termoplástico que es resistente al flujo frío a altas temperaturas (por ejemplo, 75°C). El material termoplástico comprende una resina base, tal como etileno-tetrafluoroetileno, poli(tereftalato de butileno) poli(sulfuro de fenileno), polifitalamida, etileno-clorotrifluoroetileno, clorotrifluoroetileno, perfluoro-alcoxicano, perfluoroetileno-polipropileno fluorado y poli(éter-étercetona). Se prefieren el copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poli(tereftalato de butileno) (PBT) y polifitalamida. La resina se puede modificar añadiendo una carga termo-estabilizante para proporcionar un manguito de ventilación con el cierre hermético deseado y las características de ventilación a altas temperaturas. El manguito se puede moldear por inyección a partir del material termoplástico. El TEFZEL® HT2004 (resina de ETFE con 25 por ciento en peso de carga de vidrio picado) es un material termoplástico preferido.

- 40 La bola de la ventilación puede estar hecha de cualquier material adecuado que sea estable en contacto con el contenido de la pila y proporcione a la pila el deseado cierre hermético y la característica de ventilación. Se pueden usar vidrios o metales tales como un acero inoxidable.

- 45 El ánodo comprende una banda de metal litio, algunas veces denominada hoja delgada de litio. La composición del litio puede variar aunque, para el litio de calidad batería, la pureza siempre es alta. El litio puede estar aleado con otros metales, tales como aluminio, para proporcionar el deseado comportamiento eléctrico de la pila. La hoja delgada de litio-aluminio, de calidad batería, que contiene 0,5 por ciento en peso de aluminio, se puede conseguir de Chemetall Foote Corp., Kings Mountain, NC, EE.UU.

- 50 El ánodo puede tener un colector de corriente, dentro o sobre la superficie del litio metálico. Como en la pila de la Figura 1, puede no ser necesario un colector de corriente separado, ya que el litio tiene una alta conductividad eléctrica, pero se puede incluir un colector de corriente, por ejemplo para mantener la continuidad eléctrica dentro del ánodo durante la descarga, a medida que se consume el litio. Cuando el ánodo incluye un colector de corriente, puede estar hecho de cobre, debido a su conductividad, pero se pueden usar otros metales conductores siempre que sean estables en el interior de la pila.

- 55 En una realización preferida, el ánodo o electrodo negativo está exento de un colector de corriente separado, y una o más bandas u hojas delgadas de metal de litio, o de una aleación que contiene litio, sirven exclusivamente como colector de corriente debido a la conductividad relativamente alta del litio o de la aleación que contiene litio. No utilizando un colector de corriente se dispone de más espacio dentro del recipiente para otros componentes tales como los materiales activos. Proporcionar una pila sin colector de corriente del ánodo también puede reducir el coste de la pila. Preferiblemente, se utiliza una única capa o banda de litio, o de una aleación que contiene litio, como el electrodo negativo.

Se puede hacer un conductor eléctrico a partir de una banda delgada de metal que conecta el ánodo o electrodo negativo a uno de los terminales de la pila (el cuerpo cilíndrico en el caso de la pila FR6 mostrada en la Figura 1). Esto se puede llevar a cabo incrustando un extremo del conductor dentro de una porción del ánodo, o simplemente presionando una porción, tal como un extremo del conductor, sobre la superficie de la hoja delgada de litio. El litio o la aleación de litio tiene propiedades adherentes y generalmente al menos una ligera presión o contacto suficiente entre el conductor y el electrodo hará que suelden juntos los componentes. En una realización preferida, se proporciona el electrodo negativo con un conductor antes de enrollarlo en una configuración de lámina enrollada sobre sí misma. Por ejemplo, durante la producción, se proporciona una banda que comprende al menos un electrodo negativo de litio o de una aleación de litio en un puesto de conexión de los conductores, en donde se suelda un conductor sobre la superficie del electrodo en el lugar deseado. El electrodo con lengüetas es tratado, a continuación, de manera que el conductor se acuñe, si se desea, con el fin de darle forma al extremo libre del conductor no conectado al electrodo. A continuación, el electrodo negativo se combina con los restantes componentes deseados del montaje de electrodos, como por ejemplo el electrodo positivo y el separador, y se enrolla en una configuración de lámina enrollada sobre sí misma. Preferiblemente, después de que se haya realizado la operación de enrollado, el extremo libre del conductor del electrodo negativo se trata, adicionalmente, plegándolo en una configuración como la mostrada en la Figura 16, antes de su inserción en el recipiente de la pila.

La banda metálica está hecha, con frecuencia, de níquel o de acero chapado con níquel, y se une directamente al litio. Ejemplos de otros materiales adecuados del conductor del electrodo negativo incluyen, pero no se limitan a, cobre, aleaciones de cobre, por ejemplo aleación de cobre 7025, una aleación de cobre-níquel que comprende aproximadamente 3% de níquel, aproximadamente 0,65% de silicio, y aproximadamente 0,15% de magnesio, siendo el resto cobre e impurezas minoritarias; y la aleación de cobre 110, y acero inoxidable. Los materiales del conductor se elegirán de manera que la composición sea estable dentro de la pila electroquímica que incluye el electrolito no acuoso. Ejemplos de metales que, por lo general, se van a evitar pero que pueden estar presentes como impurezas en cantidades relativamente minoritarias, son el aluminio, hierro y cinc.

El conductor del electrodo negativo, eléctricamente conductor, tiene una resistencia suficientemente baja con el fin de permitir una suficiente transferencia de corriente eléctrica a través del conductor y tener un mínimo impacto, o no tener, sobre la vida útil de la pila. La resistencia del conductor es, por lo general, inferior a 15 mΩ/cm y, preferiblemente, inferior a 4,5 mΩ/cm. El amplio intervalo se puede conseguir con acero inoxidable 304, con un espesor de 0,102 mm (0,004 pulgadas) y una anchura de 4,750 mm (0,187 pulgadas). Por ejemplo, un acero laminado en frío y chapado con níquel, con un espesor de 0,056 mm (0,0022 pulgadas) y 4,750 mm (0,187 pulgadas) de anchura (es decir, 0,051 mm (0,002 pulgadas) de espesor de acero laminado en frío, y 2 capas de 0,0025 mm (0,0001 pulgadas) de espesor de níquel) tiene una resistencia de 4,9 mΩ/cm. Utilizando un material para el conductor que sea más conductor que el acero laminado en frío y chapado con níquel, se pueden reducir las dimensiones del conductor, tales como el espesor y la anchura. Sin embargo, los conductores que son demasiado delgados o estrechos pueden aumentar la resistencia del contacto conductor/recipiente, lo que puede hacer que la pila sea más propensa a irregularidades del voltaje. Los ejemplos de materiales adecuados para conductores que proporcionen valores deseables de resistencia del conductor del electrodo negativo incluyen, pero no se limitan a, aleación de cobre 7025 que tiene un espesor de 0,051 mm (0,002 pulgadas) y una anchura de 4,750 mm (0,187 pulgadas) que proporciona una resistencia de la lengüeta de 1,8 mΩ/cm, aleación de cobre 7025 que tiene un espesor de 0,034 mm (0,00133 pulgadas) y una anchura de 4,750 mm (0,187 pulgadas) que proporciona una resistencia de la lengüeta de 2,7 mΩ/cm, aleación de cobre 7025 que tiene un espesor de 0,025 mm (0,001 pulgadas) y una anchura de 4,750 mm (0,187 pulgadas) que proporciona una resistencia de la lengüeta de 3,6 mΩ/cm, y una aleación de cobre 7025 que tiene un espesor de 0,0338 mm (0,00133 pulgadas) y una anchura de 3,175 mm (0,125 pulgadas) que proporciona una resistencia de la lengüeta de 4,0 mΩ/cm.

Como se indicó aquí anteriormente, en Antecedentes de la invención, diversas referencias de la técnica anterior utilizan un colector de corriente metálico y/o un conductor que se extiende sustancialmente una distancia completa, tanto a lo largo como a lo ancho a través del electrodo negativo, o una combinación de ellos con el fin de proporcionar una porción de un circuito eléctrico entre el electrodo negativo y otro componente de la pila, como por ejemplo el recipiente o un terminal. Un importante aspecto de la presente invención es el descubrimiento de que un electrodo negativo consistente en litio, o una aleación de litio, es suficientemente conductor como para que no se requiera la necesidad de algún contacto radial o axial más importante, incluso a medida que el litio o la aleación de litio se agota (reduciendo por ello, o eliminando, potenciales rutas conductoras de electrones a través del material activo del electrodo) durante la reacción química dentro de la pila. Además, se ha descubierto también, incluso más inesperadamente, que la longitud de un conductor del electrodo negativo, que se extiende en una dirección axial o a lo ancho del electrodo negativo, es incluso eficaz cuando la longitud en contacto con el electrodo negativo se extiende menos, o igual, al 50% de la distancia axial o a lo ancho del electrodo negativo. Inesperadamente, además, el contacto sustancialmente axial o radial del conductor con el electrodo negativo, en ausencia de un colector de corriente separado, se puede eliminar sustancialmente incluso cuando la pila contiene un desequilibrio interfacial de litio.

En particular, el desequilibrio anteriormente mencionado de litio es con referencia a la relación A/C de la capacidad interfacial, teórica, de entrada del ánodo respecto al cátodo, también conocida y referida en la presente memoria descriptiva como relación A/C de capacidad interfacial teórica. La capacidad interfacial teórica de entrada de un electrodo, es decir el electrodo negativo o el electrodo positivo, es la contribución total del material de los electrodos,

electroquímicamente activo, alineados interfacialmente, a la capacidad teórica de descarga de la pila, basada en los mecanismos de la reacción de descarga de la pila global y la cantidad total del material activo contenido dentro de la porción de la mezcla de materiales activos adyacente al material activo en el electrodo opuesto, suponiendo la reacción completa de la totalidad del material activo. La capacidad de entrada se expresa generalmente en A·h o mA·h. Cuando únicamente una de las dos superficies principales de un electrodo es adyacente al material activo del electrodo opuesto, únicamente el material activo sobre ese lado del electrodo, en una realización preferida tanto el material del lado de una lámina sólida del colector de corriente, en el caso de un electrodo positivo de la presente invención, como el electrodo negativo está exento de un colector de corriente, o ese material en mitad del espesor de un electrodo sin una lámina sólida colectora de corriente, está incluido en la determinación de la capacidad interfacial teórica de entrada.

La relación de la capacidad interfacial, teórica, de entrada del ánodo respecto al cátodo, como se utiliza dentro de la presente invención, se calcula como sigue:

Capacidad del ánodo por unidad de longitud/Capacidad del cátodo por unidad de longitud

La capacidad de cada electrodo se puede calcular basándose en la cantidad de material electroquímico proporcionado sobre una base de área unidad normalizada, preferiblemente midiendo la densidad global del material y calculando la capacidad basándose en la capacidad teórica del material. La capacidad se podría medir también determinando cuantitativamente la cantidad de una especie elemental clave en un área normalizada de los electrodos (por ejemplo, hierro del FeS_2 en el cátodo o Li en el ánodo), suponiendo que la especie elemental representa al material electroquímicamente activo, y calculando luego de una manera similar. Otro medio experimental para calcular las relaciones A/C teóricas interfaciales se puede encontrar en la Patente de EE.UU. N° 6.849.360.

Como se indicó en la presente memoria descriptiva, en diversas realizaciones de la presente invención, la relación de la capacidad interfacial, teórica, de entrada del ánodo respecto al cátodo es, generalmente, inferior a 1, deseablemente inferior a 0,99 y, preferiblemente, inferior a 0,95.

Cuando no se utiliza un colector de corriente en un electrodo negativo, como se prefiere en diversas realizaciones de la invención, es importante la conexión a través de un conductor entre el recipiente y la capa que contiene litio, especialmente en una pila primaria, en la medida en que se debe mantener la continuidad eléctrica durante la descarga de la pila, incluso a medida que se consume el litio. En vista del problema de mantener la continuidad eléctrica, se descubrió inesperadamente que el área de contacto del conductor con un electrodo negativo, consistente en una hoja delgada de litio, es decir, litio o una aleación que contiene litio, y que está exento de un colector de corriente separado, se puede reducir mientras que se mantenga sustancialmente, o incluso se exceda, el servicio de la pila basada en una realización de la técnica anterior. Con el descubrimiento de la presente invención, se ha eliminado la necesidad de que el conductor tenga un contacto sustancial, a lo largo o a lo ancho, con el electrodo negativo. Los materiales usados para el conductor pueden mantener también, o mejorar, la conductividad cuando se compara con el acero chapado con níquel.

Se ha descubierto que un conductor del electrodo negativo necesita únicamente estar conectado al electrodo negativo, consistente en litio o una aleación de litio, de manera que el conductor tenga un área suficiente para formar una soldadura suficiente entre el conductor y el electrodo negativo con el fin de impedir la separación entre los mismos durante un tratamiento adicional o cuando los componentes estén presentes en una pila montada. Se ha descubierto que el lugar de la conexión del conductor en el electrodo negativo no está limitado y que el conductor se puede conectar en cualquier lugar deseado del electrodo negativo. Por consiguiente, en una configuración tal como un electrodo en forma de lámina enrollada sobre sí misma, el conductor del electrodo negativo puede estar conectado al electrodo negativo en cualquier sitio a lo largo, o cerca, de la circunferencia exterior del montaje de electrodos enrollados. El conductor del electrodo negativo se puede orientar, en general, de cualquier manera en relación con la longitud y la anchura del electrodo. En una realización, es deseable soldar el conductor del electrodo negativo a una porción no interfacial del electrodo negativo, es decir una porción del electrodo negativo que no participe en las reacciones con velocidades más altas, como por ejemplo una porción que penda del electrodo.

En una realización, el contacto entre el conductor del electrodo negativo y el electrodo negativo, estando el electrodo negativo exento de un colector de corriente separado, se caracteriza por el área de contacto. El área, o área de contacto, como se define en la presente memoria descriptiva, se refiere a la medida geométrica de una o más regiones bidimensionales del conductor del electrodo negativo, es decir la longitud multiplicada por la anchura, en contacto con una superficie del electrodo de litio o de aleación de litio, en el que no se toma en consideración una tercera dimensión, por ejemplo la rugosidad superficial. Por eso, la conexión entre el conductor del electrodo negativo y el litio o la aleación de litio del electrodo negativo no está limitada al conductor del electrodo negativo que tenga una forma o diseño concreto. Igualmente, la colocación del conductor sobre una superficie del electrodo negativo no es crítica. Además, se ha descubierto que el área de contacto del conductor del electrodo negativo en relación al área del electrodo negativo es sustancialmente irrelevante. O sea, los electrodos negativos que tienen un área relativamente grande, por ejemplo longitud por anchura, no necesariamente necesitan un conductor del electrodo negativo que tenga un área mínima en contacto con el electrodo debido a la conductividad del litio o de la aleación de litio. En una realización de la presente invención, el área del conductor del electrodo negativo en

contacto con el electrodo negativo oscila, por lo general, entre aproximadamente 5,0 mm² y menos de aproximadamente 160 mm², deseablemente entre aproximadamente 8 mm² y aproximadamente 111 mm², y preferiblemente entre aproximadamente 10 mm² y aproximadamente 92,6 mm². Por ejemplo, un conductor del electrodo negativo que tenga una anchura de 4,75 mm (0,187 pulgadas), un área de 92,6 mm² en contacto con el electrodo negativo se extendería únicamente aproximadamente el 50% de la anchura del electrodo negativo de litio de una realización de un montaje de electrodos en forma de lámina que se enrolla sobre sí misma para una pila de tipo L91. Comparativamente, en diversas realizaciones de la técnica anterior las anchuras de conductores del electrodo negativo eran del 88% o más, como por ejemplo aproximadamente el 96% de la anchura del litio, teniendo, por lo tanto, un área del conductor del electrodo negativo en contacto con un electrodo negativo de 163,9 mm² o aproximadamente 177,6 mm², respectivamente.

En una realización más, el contacto entre el conductor y el electrodo negativo se caracteriza en términos del área de contacto de la superficie global. El área del contacto del conductor se calcula como se describió anteriormente. El área del electrodo negativo se calcula geoméricamente para cada superficie del electrodo, por ejemplo multiplicando la longitud por la anchura. En el caso de un electrodo negativo similar a una banda, se calcula el área de cada lado del electrodo y se suman juntos para determinar el área de la superficie global acumulativa del electrodo, y no se toma en consideración el espesor de la banda. En una realización de una pila electroquímica cilíndrica de LiFeS₂ de tipo FR6, una banda de electrodo negativo que esta enrollada en un montaje de electrodos en forma de lámina que se enrolla sobre sí misma, con los otros componentes del montaje, tiene una longitud de aproximadamente 312,5 mm y una anchura de 38,99 mm, en un lateral que proporciona un área de la superficie global de 24,370 mm² que represente ambos lados del electrodo y que excluye el espesor de la banda del electrodo. Por lo tanto, un conductor del electrodo negativo que tiene un área de 5,0 mm² en contacto con la banda indicada del electrodo negativo, proporciona un área de contacto de la superficie global entre el conductor y el electrodo del 0,0205%, y un conductor que tienen un área de 160 mm² en contacto con el electrodo negativo proporciona un área de contacto de la superficie global entre el conductor y el electrodo negativo del 0,656%.

Por consiguiente, en una realización de la presente invención, el área de contacto de la superficie global entre el conductor y el electrodo negativo oscila generalmente entre 0,0205% y aproximadamente 0,70%, o aproximadamente 0,60%; deseablemente entre aproximadamente 0,0328% y aproximadamente 0,46%, o aproximadamente 0,50% y, preferiblemente, entre aproximadamente 0,0410% y aproximadamente 0,38% del área de la superficie acumulativa del electrodo negativo.

En una realización, el conductor 36 está conectado a la porción del extremo de la longitud del electrodo negativo 18 en forma de hoja delgada de litio, tal como se muestra en la Figura 15. Preferiblemente, el conductor 36 está unido a la porción del extremo exterior de la longitud del electrodo negativo 18, cerca del extremo exterior del montaje de electrodos enrollados en espiral o sobre sí mismos, aunque son posibles otros lugares de unión. Es deseable la unión del conductor al extremo exterior de la longitud del electrodo negativo 18, de manera que la situación del conductor permita la relativa facilidad de fabricación si se compara con la unión del conductor en otros lugares del electrodo negativo. El conductor del electrodo negativo se puede situar a cualquier distancia del extremo exterior de la longitud del electrodo, como por ejemplo aproximadamente 2,2 mm. Por supuesto, se va a comprender que, en otras realizaciones, el conductor puede estar conectado a áreas alternativas del electrodo negativo.

En una realización tal como la ilustrada en la Figura 15, el conductor se extiende una distancia predeterminada a lo largo de la anchura del electrodo negativo, es decir, para los fines de la invención, la anchura es perpendicular a la longitud del electrodo negativo en el caso de un electrodo con forma rectangular o cuadrada, siendo la anchura, por lo general, sustancialmente paralela al eje longitudinal o a la dirección axial de una pila cilíndrica después de que el montaje de electrodos haya sido insertado en ella, preferiblemente después de ser enrollado en una configuración de lámina enrollada sobre sí misma. Con el fin de obtener la conductividad deseable, el conductor se extiende una distancia, por lo general, desde aproximadamente el 10% a menos del 88%, deseablemente desde aproximadamente el 10% hasta aproximadamente el 60% o aproximadamente el 80% y, preferiblemente, desde aproximadamente el 10% hasta el 50% de la anchura del electrodo negativo, medido a lo largo de la porción de la anchura a la cual está conectada el conductor. Cuando el conductor tiene una distancia de contacto medida en relación a la anchura del electrodo del 88% o más, se descubrió que la disposición no ofrece ninguna ventaja sustancial y puede aumentar el coste de la pila. Cuando la distancia de contacto del conductor medida en relación a la anchura del electrodo es inferior a aproximadamente el 10%, puede ser difícil obtener una soldadura suficiente entre el conductor del electrodo negativo y el propio electrodo negativo. Sin embargo, el conductor se puede extender una distancia inferior al 10% de la anchura del electrodo negativo siempre que se pueda mantener una soldadura o contacto suficiente entre el conductor y el electrodo negativo.

En una realización más, como la ilustrada en la Figura 18, la porción del conductor 36 del electrodo negativo conectada al electrodo negativo 18 exhibe una estructura en forma de "T" con una porción del conductor más ancha soldada y situada hacia el borde inferior del electrodo negativo, con el fin de ayudar a impedir su separación del electrodo negativo durante la conformación adicional del extremo libre del conductor, como plegar el extremo libre, y/o darle una forma al conductor con el fin de promover el contacto deseable entre el conductor del electrodo negativo y el recipiente, u otro contacto después de la inserción en el recipiente de la pila. Ejemplos de porciones adicionales del conductor del electrodo negativo en contacto con el electrodo negativo, incluyen extremos del

conductor con forma de pala, y filamentos de alambre o similares que se puedan soldar a una pletina plana del conductor.

Con el fin de poner en contacto una porción del recipiente, se extiende un segundo extremo libre del conductor desde la porción del conductor que está en contacto con el electrodo. En una realización preferida, el conductor está conectado al electrodo negativo de manera que el extremo libre se extiende desde un extremo inferior del electrodo en forma de hoja delgada, tal como se muestra en la Figura 15, aunque se pueden utilizar otras configuraciones. El extremo libre del conductor se puede manipular según se desee, es decir, una o más de: colocarlo, plegarlo, deformarlo, etc., antes de la inserción en el recipiente, y preferiblemente después de que el electrodo negativo, incluyendo el conductor, el electrodo positivo y el separador, estén enrollados en espiral en un montaje de electrodos, tal como se describe en la presente memoria descriptiva. Por consiguiente, se puede utilizar cualquiera de las estructuras de contacto por presión fiables, descritas en la presente memoria descriptiva, para el extremo libre del conductor con el fin de proporcionar un contacto entre el conductor del electrodo negativo y una porción del recipiente, preferiblemente la pared lateral.

La Figura 16 ilustra una realización de un conductor 36 con forma, en el que aproximadamente el 50% del conductor, según se muestra, está soldado por presión al electrodo de litio, y el extremo libre del conductor que se extiende desde el extremo de la anchura del fondo del electrodo negativo está plegado hacia atrás sobre sí mismo una distancia desde la porción en contacto con el electrodo, extendiéndose al otro lado y cubriendo una porción del borde final de la anchura, y extendiéndose además hacia arriba a lo largo del lateral del electrodo. Además, el conductor se pliega para formar una porción similar a un resorte que se extiende paralelo a la dirección axial del electrodo, de manera que el extremo terminal del conductor libre forma un deseable contacto por presión con la pared lateral del recipiente, después de la inserción en el recipiente de la pila. El extremo del conductor plegado solapa una porción del electrodo con la porción del conductor soldado. En una realización preferida, la circunferencia exterior del electrodo enrollado incluye uno o más de una envoltura a modo de cubierta y un separador que se pueden utilizar para impedir que algo del litio expuesto se adhiera al recipiente durante la inserción del montaje de electrodos impidiendo así un posible desgarro del electrodo negativo.

El cátodo está en forma de una banda que comprende un colector de corriente y una mezcla que incluye uno o más materiales electroquímicos, normalmente en forma de partículas. El disulfuro de hierro (FeS_2 es un material activo preferido). En una pila de Li/FeS_2 el material activo comprende más del 50 por ciento en peso de FeS_2 . El cátodo puede contener también uno o más materiales activos adicionales, dependiendo de las características eléctricas y de descarga deseadas de la pila. El material activo adicional del cátodo puede ser cualquier material adecuado activo del cátodo. Los ejemplos incluyen Bi_2O_3 , C_2F , CF_x , $(\text{CF})_n$, CoS_2 , CuO , CuS , FeS , FeCuS_2 , MnO_2 , $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y S . Más preferiblemente, el material activo para un cátodo de una pila de Li/FeS_2 comprende, al menos, 95 por ciento en peso de FeS_2 , todavía más preferiblemente al menos 99 por ciento en peso de FeS_2 , y muy preferiblemente el FeS_2 es el único material activo del cátodo. Un FeS_2 que tiene un nivel de pureza de al menos el 95 por ciento en peso, se puede conseguir de Washington Mills, North Grafton, MA, EE.UU.; Chemetall GmbH, Viena, Austria; y Kyanite Minin Corp., Dillwyn, VA, EE.UU.

Además del material activo, la mezcla catódica contiene otros materiales. Se usa, generalmente, un aglomerante para mantener juntos los materiales en forma de partículas y adherir la mezcla al colector de corriente. Se puede añadir uno o más materiales conductores, tales como polvos de metal, grafito y de negro de carbono para proporcionar a la mezcla una conductividad eléctrica mejorada. La cantidad de material conductor usado dependerá de factores tales como la conductividad eléctrica del material activo y del aglomerante, el espesor de la mezcla en el colector de corriente y el diseño del colector de corriente. También se pueden usar pequeñas cantidades de diversos aditivos para mejorar la fabricación del cátodo y el comportamiento de la pila. Los siguientes son ejemplos de materiales de la mezcla del material activo para cátodos de las pilas de Li/FeS_2 . Grafito: Grafito sintético de calidades KD-6 y TIMREX® MX15, de Timcal America, Westlake, OH, EE.UU. Negro de carbono: Negro de acetileno calidad C55 de Chevron Phillips Company, LP, Houston, TX, EE.UU. Aglomerante: copolímero de etileno/propileno (PEPP) hecho por Polymont Plastics Corp. (anteriormente Polysar, Inc.) y se puede conseguir de Harwick Estándar Distribution Corp., Akron, OH, EE.UU.; poli(óxido de etileno) (PEO) no iónico, soluble en agua: POLYOX® de Dow Chemical Company, Midland, MI, EE.UU.; y copolímero de bloque estireno-etileno/butilenos-estireno (SEBS) de Kraton Polymers, Houston, TX, EE.UU. Aditivos: poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) micronizado FLUO HT®, fabricado por Micro Powders Inc., Tarrytown, NY, EE.UU. (que se puede conseguir comercialmente de Dar-Tech Inc., Cleveland, OH, EE.UU.) y sílice expuesta a humos, calidad AEROSIL®, de Degussa Corporation Pigment Group, Ridgefield, NJ.

El colector de corriente puede estar dispuesto dentro de, o embebido en, la superficie del cátodo, o la mezcla catódica puede estar aplicada sobre uno o ambos lados de la banda metálica delgada. Un material comúnmente usado es el aluminio. El colector de corriente puede extenderse más allá de la porción del cátodo que contiene la mezcla catódica. Esta porción del colector de corriente que se extiende, puede proporcionar un área conveniente para hacer contacto con el conductor eléctrico conectado al terminal positivo. Es deseable conservar en un mínimo el volumen de la porción del colector de corriente que se extiende, para hacer que tanto volumen interno de la pila como se pueda esté disponible para los materiales activos y para el electrolito.

Un método preferido para hacer cátodos de FeS_2 es aplicar con laminación una suspensión de materiales de la mezcla de material activo, en un disolvente orgánico muy volátil (por ejemplo tricloroetileno) sobre ambos lados de una lámina de papel de aluminio, secar el revestimiento para quitar el disolvente, laminar la hoja delgada revestida para compactar el revestimiento, cortar la hoja delgada revestida a la anchura deseada y hacer tiras del material del cátodo ya cortado a la longitud deseada. Es deseable usar materiales del cátodo con tamaños pequeños de partícula para minimizar el riesgo de pinchar el separador. Por ejemplo, el FeS_2 se tamiza preferiblemente a través de un tamiz de malla 230 ($62 \mu\text{m}$) antes de usarlo.

El cátodo está conectado eléctricamente al terminal positivo de la pila. Esto se puede llevar a cabo con un conductor eléctrico, con frecuencia en forma de banda metálica delgada o de resorte, como se muestra en la Figura 1. El conductor, con frecuencia está hecho de acero inoxidable chapado con níquel.

El separador es una membrana delgada microporosa que es permeable a los iones y eléctricamente no conductora. Es capaz de mantener al menos algo del electrolito dentro de los poros del separador. El separador está dispuesto entre las superficies adyacentes del ánodo y el cátodo a los electrodos aislados eléctricamente uno del otro. Porciones del separador pueden aislar también otros componentes en contacto eléctrico con los terminales de la pila para impedir cortocircuitos internos. Los bordes del separador, con frecuencia, se extienden más allá de los bordes de al menos un electrodo para asegurar que el ánodo y el cátodo no hagan contacto eléctrico incluso si no están perfectamente alineados uno con otro. Sin embargo, es deseable minimizar la cantidad de separador que se extiende más allá de los electrodos.

Para proporcionar un buen comportamiento de descarga de alta energía es deseable que el separador tenga las características (poros con la dimensión más pequeña de al menos $0,005 \mu\text{m}$ y la dimensión más grande de no más de $5 \mu\text{m}$, de lado a lado, una porosidad en el intervalo de 30 a 70 por ciento, una resistencia específica de área de $2 \text{ 15 ohm}\cdot\text{cm}^2$ y tortuosidad inferior a 2,5) descritas en la Patente de EE.UU. N° 5.290.414, expedida el 1 de marzo de 1994.

Los materiales separadores adecuados deberán ser los suficientemente fuertes para resistir los procesos de fabricación de la pila, así como la presión que se debe ejercer sobre el separador durante la descarga de la pila sin desarrollar desgarros, escisiones, orificios u otros espacios de separación, que podrían dar como resultado un cortocircuito interno. Para minimizar el volumen total del separador en la pila, el separador deberá ser tan delgado como sea posible, preferiblemente con menos de $25 \mu\text{m}$ de espesor, y más preferiblemente no más de $22 \mu\text{m}$ de espesor, tal como $20 \mu\text{m}$ o $16 \mu\text{m}$. Es deseable un alto esfuerzo de tracción, preferiblemente al menos $78,5 \text{ MPa}$, más preferiblemente al menos 98 MPa . Para una pila de tipo FR6, el esfuerzo de tracción preferido es de al menos $147,1 \text{ MPa}$, en la dirección de la máquina y al menos $117,7 \text{ MPa}$ en la dirección transversal, y para una pila del tipo FR03, los esfuerzos de tracción preferidos en la dirección de la máquina y en la transversal son de $127,5 \text{ MPa}$ y 98 MPa , respectivamente. Preferiblemente, el voltaje de ruptura dieléctrica será al menos 2000 voltios, más preferiblemente al menos 2200 voltios y muy preferiblemente al menos 2400 voltios. El tamaño de poro eficaz máximo preferido es de $0,08 \mu\text{m}$ a $0,40 \mu\text{m}$, más preferiblemente no superior a $0,20 \mu\text{m}$. Preferiblemente el área de la superficie específica BET será no superior a $40 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferiblemente al menos $15 \text{ m}^2/\text{g}$, y muy preferiblemente al menos $25 \text{ m}^2/\text{g}$. Preferiblemente la resistencia específica del área es no superior a $4,3 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, más preferiblemente no superior a $4,0 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, y muy preferiblemente no superior a $3,5 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$. Estas propiedades están descritas con más detalle en la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 10/719.425, presentada el 21 de noviembre de 2003 (Publicada como US 2005-0112462).

Las membranas separadoras de uso en baterías de litio están, con frecuencia, hechas de polipropileno, polietileno o polietileno de ultra-alto peso molecular, prefiriéndose el polietileno. El separador puede ser una única capa de membrana microporosa biaxialmente orientada, o se pueden laminar dos o más capas juntas para proporcionar las resistencias a la tracción deseadas en direcciones ortogonales. Se prefiere una única capa para minimizar el coste. Un separador microporoso adecuado, de polietileno biaxialmente orientado, de una sola capa, se puede conseguir de Tonen Chemical Corp., se puede conseguir de EXXON Mobile Chemical Co., Macedonia, NY, EE.UU. El separador de calidad Setela F20DHI tiene $20 \mu\text{m}$ de espesor nominal, y el de calidad Setela 16MMS tiene un espesor nominal de $16 \mu\text{m}$.

Las bandas del ánodo, cátodo y del separador, se combinan juntas en el montaje de electrodos. El montaje de electrodos puede tener un diseño de enrollado en espiral, como el mostrado en la Figura 1, hecho enrollando bandas alternantes de cátodo, separador, ánodo y separador, alrededor de un vástago que se extrae del montaje de electrodos cuando se ha completado el enrollado. Al menos una capa del separador y/o al menos una capa de la película eléctricamente aislante (por ejemplo, polipropileno) se envuelve alrededor de la parte exterior del montaje de electrodos. Esto sirve para varios fines: ayuda a mantener junto el montaje y se puede usar para ajustar la anchura o el diámetro del montaje en la dimensión deseado. El extremo más exterior del separador u otra capa de película exterior se puede sujetar con un trozo de cinta adhesiva o mediante termosellado. El ánodo puede ser el electrodo más exterior, como se muestra en la Figura 1, o puede ser el cátodo el electrodo más exterior. Cualquiera de los dos electrodos puede estar en contacto eléctrico con el recipiente de la pila, pero se pueden evitar los cortocircuitos internos entre el electrodo más exterior y la pared lateral del recipiente cuando el electrodo más exterior es el mismo electrodo que se pretende que esté en contacto eléctrico con el cuerpo cilíndrico.

En una o más realizaciones de la presente invención, el montaje de electrodos se forma teniendo el electrodo positivo material electroquímicamente activo depositado selectivamente sobre él para un servicio mejorado y una más eficaz utilización del material electroquímicamente activo del electrodo negativo. Ejemplos no limitadores de configuraciones de material electroquímicamente activo depositado selectivamente sobre el electrodo y, además, una pila electroquímica que incluye un recipiente positivo, se exponen en la Solicitud de Patente de EE.UU., N° de serie 10/493.314, presentada el 26 de julio de 2006, y la Solicitud de Patente de EE.UU., N° de serie 11/581.992, presentada el 17 de octubre de 2006, que es una solicitud de continuación en parte, del número de serie precedente (publicada como US 2008-0026288 y US 2008-0026293).

En una realización, una pila electroquímica primaria comprende un electrodo negativo de litio que se intercala y un electrodo positivo de disulfuro de hierro, enrollado en una configuración de lámina que se enrolla sobre sí misma, con un separador dispuesto entre los dos electrodos. La lámina enrollada sobre sí misma está dispuesta en un alojamiento cilíndrico junto con un electrolito orgánico no acuoso. En particular, el disulfuro de hierro está aplicado sobre un sustrato, pero de una manera tal que deja una porción parcialmente no revestida sobre un lado del soporte que se extiende desde un borde axial del sustrato hacia su borde axial opuesto. La porción no revestida sigue un eje longitudinal a lo largo de la altura de la lámina que se enrolla sobre sí misma/recipiente de la pila, cuando se crea la lámina enrollada sobre sí misma. Se puede proporcionar una segunda porción parcialmente no revestida, para formar un segundo eje longitudinal. Estos ejes longitudinales puede solaparse (es decir, estar directamente próximos uno del otro, pero en los lados opuestos del sustrato) o separado uno de otro. La porción no revestida se puede alinear luego sobre la circunferencia exterior y/o el núcleo más interno de la lámina enrollada sobre sí misma, eliminando la necesidad de situar litio adyacente a la porción o porciones no revestidas, reduciendo la cantidad de litio requerido y permitiendo, por lo general, unos ahorros de coste en la construcción de la pila.

En una realización más, un montaje de electrodos comprende un electrodo negativo de litio y un electrodo positivo con material electroquímico activo aplicado sobre un soporte en forma de hoja delgada. Aquí, de nuevo, los electrodos están enrollados en espiral con un separador, en una estructura de lámina enrollada sobre sí misma, y dispuesto en un recipiente cilíndrico junto con un electrolito no acuoso. En este caso, el soporte conductor tiene una sección que va longitudinalmente desde un extremo de la hoja delgada a otro no revestido sobre uno cualquiera de los lados, que está preferiblemente orientado hacia la parte superior de la estructura de lámina enrollada sobre sí misma. Como antes, al menos una porción no revestida se extiende a lo largo de la anchura del soporte en forma de hoja delgada. Cuando la lámina se enrolla sobre sí misma, es preferible orientar la porción no revestida sobre la circunferencia más externa de la estructura enrollada. Si se proporcionan múltiples porciones no revestidas, la primera y la segunda porción no revestida se pueden solapar parcialmente o completamente (es decir aproximarse una a otra pero sobre los lados opuestos del soporte en forma de hoja delgada). Sin embargo, si se proporciona una tercera porción no revestida (es decir, excepto para la sección no revestida longitudinalmente), la primera y la tercera sección deben tener una porción no revestida interpuesta entre ellas.

En las citadas referencias se exponen diversos modelos de revestimiento y enseñanzas adicionales relacionadas con los electrodos positivos modelados.

En vez de estar enrollado en espiral, el montaje de electrodos se puede conformar plegando juntas las bandas del electrodo y del separador. Las bandas se pueden alinear a lo largo de sus longitudes y luego plegarse en forma de acordeón, o el ánodo y una banda de electrodo pueden colocarse perpendiculares al cátodo y la otra banda de electrodo y los electrodos plegados alternativamente, uno transversalmente al otro (orientados ortogonalmente), formando en ambos casos un apilamiento de capas alternativas de ánodo y cátodo.

El montaje de electrodos se inserta en el recipiente que los aloja. En el caso de un montaje de electrodos enrollados en espiral, bien sea en un recipiente cilíndrico o prismático, las principales superficies de los electrodos son perpendiculares a la pared, o paredes, laterales del recipiente (en otras palabras, el núcleo central del montaje de electrodos es paralelo al eje longitudinal de la pila). Los montajes de electrodos plegados se usan habitualmente en pilas prismáticas. En el caso de un montaje de electros plegados en acordeón, el montaje se orienta de forma que las superficies planas de los electrodos en los extremos opuestos del apilamiento de capas de electrodos estén adyacentes a los lados opuestos del recipiente. En estas configuraciones la mayoría del área total de las superficies principales del ánodo es adyacente a la mayoría del área total de las superficies principales del cátodo a través del separador, y las porciones más exteriores de las superficies principales de los electrodos son adyacentes a la pared lateral del recipiente. De esta manera, la expansión del montaje de electrodos debida a un aumento del espesor combinado del ánodo y el cátodo está restringida por la pared, o paredes, laterales del recipiente.

En la pila de batería de la invención se usa un electrolito no acuoso, que contiene agua únicamente en cantidades muy pequeñas, como un contaminante, (por ejemplo, no más de aproximadamente 500 partes por millón en peso, dependiendo de la sal del electrolito que se use). Se puede usar cualquier electrolito no acuoso adecuado para usarlo con litio y material de cátodo activo. El electrolito contiene una o más sales de electrolito disueltas en un disolvente orgánico. Para una pila de Li/FeS₂, los ejemplos de sales adecuadas incluyen bromuro de litio, perclorato de litio, hexafluorofosfato de litio, hexafluorofosfato de potasio, hexafluoroarseniato de litio, trifluorometanosulfonato de litio, y yoduro de litio; y los disolventes orgánicos adecuados incluyen uno o más de los siguientes: carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metiletilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, formiato de metilo, γ -butirolactona, sulfolano, acetonitrilo, 3,5-dimetil-

isoxazol, n,n-dimetil-formamida y éteres. La combinación de sal/disolvente proporcionará suficiente conductividad eléctrica y electrolítica para satisfacer los requisitos de descarga de la pila en el intervalo de temperaturas deseado. Con frecuencia, los éteres son deseables debido a su viscosidad generalmente baja, buena capacidad de humectación, buen comportamiento de descarga a baja temperatura y buen comportamiento de descarga a alta velocidad. Esto es particularmente cierto en las pilas de Li/FeS_2 debido a que los éteres son más estables que con cátodos de MnO_2 , de manera que se pueden usar niveles más altos de éteres. Los éteres adecuados incluyen, pero no se limitan a, éteres cíclicos tales como 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, di(metoxietil)éter, triglima, tetraglima y dietil-éter; y éteres cíclicos tales como 1,3-dioxolano, tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano y 3-metil-2-oxazolidinona.

Las composiciones y cantidades específicas de ánodo, cátodo y electrolito se pueden ajustar para proporcionar la fabricación, el comportamiento y las características de la pila deseadas, como se describe en la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 10/719.425, a la que se hizo referencia anteriormente (publicada como US 2005-0112462).

La pila se puede cerrar y sellar herméticamente usando cualquier procedimiento adecuado. Tales procedimientos pueden incluir, pero no se limitan a, engarzado, embutición, engastado, y sus combinaciones. Por ejemplo, para la pila de la Figura 1, se forma un reborde en el cuerpo cilíndrico después de que los electrodos y el cono aislante hayan sido insertados, y el montaje de la junta de estanqueidad y la cubierta (que incluye la cubierta de la pila, el resorte de contacto y manguito de ventilación) se sitúan en el extremo abierto del cuerpo cilíndrico. La pila se apoya en el reborde mientras que la junta de estanqueidad y el montaje de la cubierta son empujados hacia abajo contra el reborde. El diámetro de la parte superior del cuerpo cilíndrico, por encima del reborde, se reduce con un anillo de sujeción segmentado para mantener en su sitio, en la pila, el montaje de la junta de estanqueidad y la cubierta. Después de que se vierte el electrolito en la pila, a través de las aberturas del manguito de ventilación y de la cubierta, se inserta una bola de ventilación en el manguito para cerrar herméticamente la abertura de la cubierta de la pila. Se colocan un dispositivo CPT y una cubierta terminal sobre la pila, por encima de la cubierta de la pila, y el borde superior del cuerpo cilíndrico se dobla hacia adentro con una matriz de rebordar para mantener retenida la junta de estanqueidad, el montaje de la cubierta, el dispositivo CPT y la cubierta terminal, y completar el cierre hermético del extremo abierto del cuerpo cilíndrico mediante la junta de estanqueidad.

La anterior descripción es particularmente relevante para pilas cilíndricas de Li/FeS_2 , tales como los tipos FR6 y FR03, como se define en las International Standards IEC 60086-1 e IEC 60086-2, publicadas por la International Electrotechnical Commission, Ginebra, Suiza. Sin embargo, la invención se puede adaptar también a otros tamaños y formas de pilas, y a pilas con otros diseños de montaje de electrodos, alojamiento, cierre hermético y ventilación para el alivio de la presión. Otros tipos de pilas en las que se puede usar la invención incluyen pilas no acuosas recargables y primarias, tales como pilas de ión litio y litio/dióxido de manganeso. La configuración del montaje de electrodos también puede variar. Por ejemplo, puede tener electrodos enrollados en espiral, como se describió anteriormente, electrodos plegados, o apilamientos de bandas (por ejemplo, placas planas). La forma de la pila también puede variar, para incluir por ejemplo formas cilíndricas y prismáticas.

Las características de la invención y sus ventajas se ilustran más en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se usó el modelado por ordenador para evaluar varios diseños de conductores del electrodo negativo para usar en pilas FR6 y FR03 con montajes de electrodos similares al ilustrado en la Figura 1. El modelo se usó para determinar la fuerza de resorte que podría ser ejercida por el extremo terminal de un conductor similar al conductor del electrodo negativo de las Figuras 1 y 2. La fuerza de resorte determinada será aproximadamente la cantidad de fuerza ejercida por la porción terminal del conductor contra la superficie interior de la pared lateral del cuerpo cilíndrico.

El modelo usó las siguientes propiedades del material para los conductores hechos de una chapa de acero laminado en frío, chapado con níquel de 0,051 mm (0,002 pulgadas) de espesor: Módulo de Young = $2,07 \times 10^8$ Pa ($3,00 \times 10^7$ lb/in²), coeficiente de Poisson = 0,285, y límite elástico = 251.000 Pa (36.400 lb/in²).

Se evaluaron tres formas diferentes para la porción terminal del conductor (la porción adyacente a la superficie externa del montaje de electrodos, por encima del pliegue alrededor del fondo del montaje de electrodos, antes de la inserción del montaje de electrodos en el cuerpo cilíndrico): plano, en forma de V (Figura 4A) y en forma de arco (Figura 4B), con las acanaladuras de los conductores en forma de V y en forma de arco, situadas longitudinalmente a lo largo de los centros de las porciones terminales de las bandas, de manera que las acanaladuras estarían dispuestas en paralelo a los ejes longitudinales de las pilas, después de la inserción de los montajes de electrodos en los cuerpos cilíndricos.

En el modelo se superpusieron un corte transversal del diámetro exterior del montaje de electrodos y la porción terminal del conductor sobre un corte transversal del diámetro interior del cuerpo cilíndrico, usando las dimensiones y la forma inicial del conductor. Se usó un diámetro de montaje de electrodos de 12,90 mm (0,508 pulgadas), un diámetro interior del cuerpo cilíndrico de 13,44 mm (0,529 pulgadas), y una anchura de la banda conductora de 4,75 mm (0,187 pulgadas) en las evaluaciones de la pila FR6; se usó un diámetro de montaje de electrodos de 9,25 mm

(0,364 pulgadas), un diámetro interior del cuerpo cilíndrico de 9,70 mm (0,382 pulgadas), y una anchura de la banda conductora de 3,18 mm (0,125 pulgadas) en las evaluaciones de la pila FR03. Para cada tamaño de pila, las posiciones de partida del montaje de electrodos y del conductor con respecto al cuerpo cilíndrico fueron las mismas en cada caso y se establecieron basándose en un conductor inicialmente conformado en V con un ángulo entre las patillas de 90 grados, como se muestra en la Figura 6B (no a escala). Los bordes 60 del conductor se pusieron en contacto con el cuerpo cilíndrico 12, y el montaje de electrodos se puso en contacto con la base de la V en el punto 62. En las posiciones de partida para cada uno de los otros casos evaluados, los bordes 60 de los conductores se pusieron en contacto con el cuerpo cilíndrico 12, y la distancia 64 entre el punto 62 del montaje de electrodos, a través del centro del conductor, al cuerpo cilíndrico 12 fue de 1,88 mm (0,074 pulgadas) para las pilas FR6 y de 1,24 mm (0,049 pulgadas) para las pilas FR03. Las Figuras 6A y 6C muestran las posiciones de partida para las pilas FR6 con conductores planos y con forma de arco, respectivamente, hechos del mismo material que el conductor con forma de V de la Figura 6B. Debido a que la distancia 64 se mantuvo constante, hay una separación entre el conductor y el montaje de electrodos en las figuras 6A y 6C. En el modelo, la posición del montaje de electrodos se movió hacia la derecha (Figuras 6A-6C), reduciendo la distancia 64, y la fuerza de resorte del conductor contra el cuerpo cilíndrico se determinó como una función del desplazamiento hacia la derecha del punto 62. En los casos en los que había una separación entre el punto 62 y el conductor, no hubo fuerza de resorte hasta que el electrodo se desplazó lo suficiente para estar en contacto y ser empujado contra el conductor.

Los resultados del modelado se muestran en las Figuras 7 a 14, las cuales muestran la fuerza de resorte del conductor contra el cuerpo cilíndrico (g/cm de longitud de la porción conformada del conductor) como una función del desplazamiento del montaje de electrodos (mm) desde el punto de partida; la Tabla 1 resume el tipo de pila y la forma del conductor representado en cada uno de los dibujos.

TABLA 1

Figura	Tipo de pila	Forma del conductor
7	FR6	Plano
8	FR6	Forma de V, ángulo entre patillas de 90°
9	FR6	Forma de arco, 1,78 mm (0,070 pulgadas) de radio del arco
10	FR6	Forma de arco, 1,91 mm (0,075 pulgadas) de radio del arco
11	FR6	Forma de arco, 2,29 mm (0,090 pulgadas) de radio del arco
12	FR03	Plano
13	FR03	Forma de V, ángulo entre patillas de 90°
14	FR03	Forma de arco, 1,40 mm (0,055 pulgadas) de radio del arco

Las representaciones gráficas de las Figuras 7-14 muestran los cambios en la fuerza de resorte a medida que los montajes de electrodos se desplazan hacia ala derecha. La cantidad de desplazamiento desde la posición de partida (Figuras 6A-6C) que sitúa el lado izquierdo del montaje de electrodos (punto opuesto 62) frente a la superficie interior izquierda del cuerpo cilíndrico, para las pilas FR6 con un montaje de electrodos de un diámetro de 12,90 mm, y pilas FR03 con un montaje de electrodos de 9,25 mm está indicada por la línea E. Esto corresponde a la posición del montaje de electrodos después de la inserción en el cuerpo cilíndrico cuando el montaje de electrodos está tan alejado a la izquierda como es posible. Para montajes de electrodos con diámetros más grandes o más pequeños, la línea E estaría desplazada a la izquierda o a la derecha, respectivamente. La cantidad de desplazamiento que sitúa el punto 62 que está frente a la superficie interior derecha del cuerpo cilíndrico está indicada por la línea F. En aquellos casos donde no hay separación entre el conductor y el montaje de electrodos en la posición de partida (Figuras 8 y 13), la fuerza de resorte empieza a aumentar inmediatamente con el desplazamiento a la derecha del montaje de electrodos y la correspondiente compresión del conductor (deformación de la forma inicial del conductor). En los otros casos, la fuerza de resorte no empieza a subir por encima de cero hasta que no hay una separación permanente. Los puntos A1, B1, C1 y D1 muestran la fuerza de resorte para desplazamientos incrementales de 0,127 mm (0,005 pulgadas) para las pilas FR6 y de 0,102 mm (0,004 pulgadas) para las pilas FR03. Los puntos A2, B2, C2 y D2 muestran los cambios en la fuerza de resorte si el montaje de electrodos se hace retroceder a la izquierda 0,127 mm (0,005 pulgadas) para las pilas FR6 y 0,102 mm (0,004 pulgadas) para las pilas FR03) después de estar inicialmente desplazado a la derecha, a los puntos A1, B1, C1 y D1, respectivamente. Esto corresponde a lo que ocurriría durante la inserción del montaje de electrodos en el cuerpo cilíndrico, por ejemplo, si el conductor está sobrecomprimido (deformado más del mínimo necesario para que el montaje de electrodos encaje dentro del diámetro interior del cuerpo cilíndrico) y luego se dejase soltar contra el cuerpo cilíndrico. La fuerza de resorte se hace más baja debido a la permanente deformación parcial del conductor, debido a que, en partes del conductor, se está excediendo el límite elástico del conductor. En general, para una cantidad dada de desplazamiento del montaje de electrodos, los conductores con forma de V y de arco proporcionan mayor fuerza de resorte que un conductor plano.

En la Figura 7 (una pila FR6 con un conductor plano), la fuerza de resorte es cero en el punto de partida y hasta que el montaje de electrodos se desplaza más de 1,42 mm (0,056 pulgadas) a la derecha. Debido a que la fuerza de resorte no sube por encima de cero hasta que el montaje de electrodos no se desplaza más allá de la línea E, no hay fuerza de resorte entre el conductor y el cuerpo cilíndrico para un diámetro del montaje de electrodos de 12,90 mm o menos. En otras palabras, con un diámetro del montaje de electrodos de 12,90 mm, no hay fuerza de resorte entre el conductor y el cuerpo cilíndrico. Se requiere un desplazamiento adicional de 0,076 mm (0,003 pulgadas), que corresponde a un diámetro de montaje de electrodos superior a 12,98 mm (0,511 pulgadas).

En la Figura 8 (una pila FR6 con un conductor en forma de V de 90 grados), la fuerza de resorte empieza a subir tan pronto como comienza el desplazamiento del montaje de electrodos hacia la derecha. Cuando el montaje de electrodos se desplaza lo suficientemente lejos para que el lado izquierdo del montaje de electrodos quede parejo con la superficie interior izquierda del cuerpo cilíndrico, la fuerza de resorte es de 167 g/cm (que corresponde a la intersección del gráfico con la línea E). Esto significa que en una pila con un diámetro del montaje de electrodos de 12,90 mm habrá fuerza de resorte entre el conductor y el cuerpo cilíndrico, a no ser que el conductor esté demasiado sobrecompresionado. Una sobrecompresión excesiva puede dar como resultado un desplazamiento más allá del punto C1, a donde hay múltiples puntos de contacto entre el conductor deformado y el cuerpo cilíndrico y la fuerza de resorte se eleva rápidamente (fuera del gráfico), hasta que se excede el límite elástico del material del conductor y la fuerza de resorte cae a cero después de únicamente una pequeña cantidad de retroceso del resorte. La Figura 8 muestra que se puede usar un diámetro de montaje de electrodos tan pequeño como aproximadamente 11,55 mm (1,35 mm más pequeño que el diámetro mínimo de los electrodos indicado en la Figura 7) en una pila con un diámetro interior de 13,44 mm y el conductor usado en esta evaluación.

En la Figura 9 (una pila FR6 con un conductor en forma de arco de 1,78 mm de radio), hay una pequeña separación entre el montaje de electrodos y el conductor en el punto de partida del modelo, pero la fuerza de resorte está por encima de cero a un desplazamiento que corresponde a un montaje de electrodos de 12,90 mm de diámetro situado frente a la superficie interior izquierda del cuerpo cilíndrico. La línea E se puede desplazar a la izquierda hasta 1,07 mm (0,042 pulgadas) y todavía tiene una fuerza de resorte superior a cero, de manera que se puede usar un diámetro de montajes de electrodos más pequeño (superior a 11,83 mm) con este conductor.

El gráfico de la Figura 10 es similar al de la Figura 9. Debido a que los puntos A1, B1, C1 y D1 son, por lo general, más altos que los correspondientes puntos de la Figura 9, las fuerzas de resorte será superiores con un arco de radio 1,91 mm frente a 1,78 mm, si no hay sobrecompresión del conductor durante la inserción del montaje de electrodos en el cuerpo cilíndrico. El montaje de electrodos mínimo que se puede usar con este diseño de conductor es únicamente ligeramente más grande que el determinado a partir de la Figura 9.

El gráfico de la Figura 11 es similar a los de las Figuras 9 y 10. Una comparación muestra que un radio del arco de 2,29 mm da como resultado fuerzas de resorte superiores para desplazamientos más allá del punto B1 (el punto D1 está por encima de la fuerza de resorte máxima mostrada en la Figura 11), pero hay algo más de pérdida en la fuerza de resorte que resulta de la sobrecompresión, y el diámetro mínimo del montaje de electrodos que se puede usar es ligeramente superior al de los conductores con radios de arcos de 1,91 mm y 1,78 mm.

Las tendencias mostradas para las pilas FR03 en las Figuras 12, 13, y 14 son similares a las mostradas en las Figuras 7-11. Demasiada compresión del conductor con forma de V puede dar como resultado la fatiga del conductor y la pérdida de fuerza de resorte. El diámetro mínimo de electrodo que se puede usar con el electrodo plano representado en la Figura 12 es de aproximadamente 9,40 mm (0,370 pulgadas), el mínimo con el conductor en forma de arco de radio 1,40 mm, representado en la Figura 14, es de aproximadamente 8,64 mm (0,340 pulgadas), y el mínimo con el conductor con forma de V de 90 grados, representado en la Figura 13, es de aproximadamente 8,46 mm (0,333 pulgadas).

Ejemplo 2

Se hicieron diez lotes de pilas FR6, similares a la pila 10 de las Figuras 1 y 2 para evaluar las características de las pilas y su comportamiento. Cada pila de los lotes 1 y 2 tenía una banda de película de polietileno de 0,254 mm (0,001 pulgada de espesor) que envolvía la circunferencia del montaje de electrodos. El diámetro exterior medio del montaje de electrodos (incluyendo la banda de película de polietileno), era de 13,06 mm (0,514 pulgadas). Cada pila de los lotes 3-10 no tenían envoltura exterior de película de polietileno, y el diámetro exterior medio del montaje de electrodos era de 12,95 mm (0,510 pulgadas). En todos los lotes, el conductor del electrodo negativo estaba hecho a partir de una banda delgada de metal conductor de 4,75 mm (0,187 pulgadas) de ancho, cortadas a una longitud de 55,9 mm (2,20 pulgadas). Se unió un extremo del conductor al electrodo negativo de litio cerca de su extremo exterior, de manera que el extremo terminal del conductor sobresalía del extremo del fondo del montaje de electrodos una vez montado, donde se plegó hacia fuera y luego hacia arriba, de manera que la porción terminal del conductor era paralela al eje longitudinal, y adyacente a la superficie lateral externa del montaje de electrodos, como se muestra en la Figura 2.

Los conductores de los electrodos negativos eran diferentes en cada uno de los lotes, como se muestra en la Tabla 2. Los conductores no planos tenían una acanaladura en forma de V sencilla o de arco que era paralela al eje longitudinal del montaje de electrodos cuando el extremo terminal se plegó a lo largo del lado del montaje de

electrodos. Los ángulos de las patillas de la V, las longitudes de los arcos y los radios de los arcos mostrados en la Tabla 2 tenían las dimensiones de los medios mecánicos usados para hacer las formas, y hubo alguna desviación y variabilidad en los conductores reales formados. Las acanaladuras eran de aproximadamente 12,7 mm (0,50 pulgadas) de longitud, que se extendían desde los extremos terminales de los conductores; con una zona de transición desde la sección con forma de V o de arco a la sección plana.

Las pilas de muestra procedentes de cada lote se sometieron a ensayo para comprobar el voltaje en circuito abierto, la impedancia AC, y el amperaje antes y después de su almacenamiento durante 60 días a 60°C. Las pilas de muestra procedentes de cada lote se comprobaron también en una diversidad de descargas, maltrato físico y ensayos de maltrato eléctrico. No había diferencias sustanciales, más allá de la variabilidad esperada, entre los lotes.

TABLA 2

Lote	Material del conductor	Forma del conductor
1	Acero laminado en frío y chapado con níquel, 0,051 mm (0,002 pulgadas) de espesor	plana
2	Acero laminado en frío y chapado con níquel, 0,051 mm (0,002 pulgadas) de espesor	acanaladura en forma de V, 90 grados entre patillas
3	Acero laminado en frío y chapado con níquel, 0,051 mm (0,002 pulgadas) de espesor	acanaladura en forma de arco 90°, 1,91 mm (0,075 pulgadas) de radio
4	Níquel, 0,076 mm (0,003 pulgadas) de espesor	acanaladura en forma de V, 90 grados entre patillas
5	Níquel, 0,076 mm (0,003 pulgadas) de espesor	acanaladura en forma de arco 90°, 1,91 mm (0,075 pulgadas) de radio
6	Acero laminado en frío y chapado con níquel, 0,051 mm (0,002 pulgadas) de espesor	plano
7	Acero laminado en frío y chapado con níquel, 0,051 mm (0,002 pulgadas) de espesor	acanaladura en forma de V, 73 grados entre patillas
8	Acero laminado en frío y chapado con níquel, 0,051 mm (0,002 pulgadas) de espesor	acanaladura en forma de arco 90°, 1,50 mm (0,059 pulgadas) de radio
9	Aleación de cobre-níquel (Aleación Bronce Olin 7025) 0,051 mm (0,002 pulgadas) de espesor	acanaladura en forma de V, 73 grados entre patillas
10	Aleación de cobre-níquel (Aleación Bronce Olin 7025) 0,051 mm (0,002 pulgadas) de espesor	acanaladura en forma de arco 90°, 1,50 mm (0,059 pulgadas) de radio

Ejemplo 3

Se construyeron ocho lotes de pilas, similares a la pila 10 mostrada en las Figuras 1 y 2, para determinar la vida media útil de las pilas. Las pilas de cada lote tenían una relación de capacidad interfacial, teórica, de entrada A/C de 0,92.

Cada una de las del lote de control 1 y las de los lotes 11-14 eran idénticas con la excepción del conductor del electrodo negativo, como se explica más adelante en la presente memoria descriptiva. El electrodo negativo consistía en una hoja delgada de aleación de litio que tenía un contenido de aluminio de 0,5% en peso. Las pilas del lote de control 1 incluían un conductor del electrodo negativo de acero laminado en frío, chapado con níquel, soldado al 96% de la anchura de la lámina delgada de litio y que tenía una longitud global de 55,80 mm (2,200 pulgadas). Las pilas del lote 11 tenían un conductor del ánodo directamente conectado al 50% de la anchura de la hoja delgada de litio y una longitud global de 37,97 mm (1,495 pulgadas). Las pilas del lote 12 tenían un conductor del electrodo negativo de acero laminado en frío, chapado con níquel, que se extendía el 25% de la anchura de la hoja delgada de litio y una longitud global de 28,22 mm (1,111 pulgadas). Las pilas del lote 13 tenían un conductor del electrodo negativo de aleación de cobre 7025 con una longitud que se extendía el 96% de la anchura de la hoja delgada de litio y una longitud global de 55,80 mm (2,200 pulgadas). Las pilas del lote 14 tenían un conductor del electrodo negativo de aleación de cobre 7025 que se extendía el 50% de la anchura de la hoja delgada litio y una longitud global de 37,97 (1,495 pulgadas).

Las pilas del lote de control 2 y de los lotes 15 y 16 eran idénticas excepto en el conductor del electrodo negativo, como sigue. Las pilas del lote de control 2 y de los lotes 15 y 16 se formaron incluyendo un electrodo negativo consistente en una hoja delgada de aleación de litio que tenía un contenido de aluminio de aproximadamente el 0,5% en peso. El electrodo positivo se formó como un electrodo tipificado con una mezcla de material electroquímicamente activo depositado selectivamente sobre cualquiera de los dos lados de un colector de corriente del electrodo positivo. Las pilas del lote de control 2 incluían un conductor del electrodo negativo de acero laminado en frío, chapado con níquel, soldado al 96% de la anchura de la hoja delgada de litio y tenía una longitud global de 55,80 mm (2,20 pulgadas). Las pilas del lote 15 incluían un conductor del electrodo negativo de acero laminado en frío, chapado con níquel, que se extendía un 50% de la anchura de la hoja delgada de litio y tenía una longitud global de 37,97 mm (1,495 pulgadas). Las pilas del lote 16 utilizaron un conductor del electrodo negativo de aleación de cobre 7025 que se extendía el 16% de la anchura de la hoja delgada de litio y tenía una longitud global de 25,32 mm (0,997 pulgadas). El área de la superficie del conductor del electrodo negativo, en contacto con el electrodo negativo de hoja delgada de litio, era de 177,6 mm² para pilas que tenían conductores que se extendían el 96% de la anchura del litio, 92,6 mm² para pilas que se extendían el 50% de la anchura del litio, de 46,3 mm² para las pilas que se extendían el 25% de la anchura del litio, y de 29,6 mm² para las pilas que se extendían el 16% de la anchura del litio.

El conductor del electrodo negativo en cada lote se soldó por presión a través de un ligero contacto con la hoja delgada negativa de litio mediante unión por presión. En todos los lotes, el conductor negativo se unió al electrodo negativo de hoja delgada de litio cerca de su extremo de la longitud exterior y 2,2 mm del extremo de la longitud, de manera que el extremo terminal del conductor sobresalía del extremo del fondo del montaje de electrodos en forma de láminas enrolladas sobre sí mismas, ya montadas, donde se plegó hacia fuera y luego hacia arriba de manera que la porción terminal del conductor era sustancialmente paralela al eje longitudinal y adyacente a la superficie lateral externa del montaje de electrodos. La circunferencia exterior del montaje de electrodos enrollados se cubrió con el separador de la pila. Una o más porciones del conductor no conectadas al electrodo negativo de litio estaban en contacto por presión con el recipiente de la pila.

Se comprobaron las pilas de control y de los ejemplos para ver la vida útil según los ensayos expuestos en las Tablas 3 y 4. Los resultados listados en las Tablas representan la variabilidad de entrada corregida. Para el ensayo continuo, las pilas se descargaron de manera continua a la velocidad dada hasta su desconexión al voltaje indicado. El ensayo DSC se considera un ensayo “a alta velocidad” y es indicativo del comportamiento de la pila para usos a alta velocidad, como por ejemplo en dispositivos tales como una cámara digital. El ensayo DSC somete a ciclos a la pila electroquímica utilizando dos pulsos, el primer pulso a 1500 mW durante 2 segundos, seguido del segundo pulso a 650 mW durante 28 segundos. La secuencia de pulsos se repite 10 veces, seguida de un periodo de reposo durante 55 minutos. Después, se repite la secuencia de pulsos y el periodo de reposo se repiten hasta un voltaje de desconexión, 1,05 voltios para el ensayo realizado en la presente memoria descriptiva.

TABLA 3

ENSAYO		Control 1 NiCRS 55,80 mm anchura Li 96%	Lote 11 NiCRS 37,97 mm anchura Li 50%	Lote 12 NiCRS 28,22 mm anchura Li 25%	Lote 13 Cu 7025 55,80 mm anchura Li 96%	Lote 14 Cu 37,97 mm anchura Li 50%
500 mW cont. corte 1,0 V	% Control	100,0%	100,5%	100,6%	99,6%	98,6%
	sd	0,8%	0,4%	0,1%	0,7%	0,4%
1000 mA cont. corte 1,0 V	% Control	100,0%	99,7%	99,2%	98,3%	97,2%
	sd	0,9%	0,7%	0,1%	1,3%	0,1%
1000 mW cont. corte 1,0 V	% Control	100,0%	100,1%	98,4%	99,3%	99,7%
	sd	0,6%	1,1%	0,1%	1,6%	0,1%
1500 mA cont. corte 1,0 V	% Control	100,0%	100,2%	99,8%	97,6%	98,5%
	sd	1,4%	2,3%	0,1%	2,5%	0,1%
1500 mW cont. corte 1,0 V	% Control	100,0%	101,6%	98,5%	94,7%	100,0%
	sd	1,7%	0,9%	0,1%	1,4%	0,2%
2000 mA cont. corte 1,0 V	% Control	100,0%	100,4%	98,0%	96,0%	98,4%
	sd	2,1%	1,2%	0,0%	0,8%	0,1%
1500 mW DSC@ corte RT 1,05 V	% Control	100,0%	101,1%	100,5%	99,6%	98,9%
	sd	1,2%	1,3%	0,1%	0,7%	0,1%

TABLA 4

ENSAYO		Control 2 NiCRS 55,80 mm (anchura Li 96%)	Lote 15 NiCRS 37,97 mm (anchura Li 50%)	Lote 16 Cu 25,32 mm (anchura Li 16%)
1000 mA continuo 1,0 V	% Control	100,0%	101,0%	100,7%
	sd	1,0%	1,4%	0,7%
1000 mW continuo 1,0 V	% Control	100,0%	99,9%	100,6%
	sd	1,2%	0,6%	0,6%
1500 mA continuo 1,0 V	% Control	100,0%	102,1%	101,9%
	sd	1,3%	0,7%	0,9%
1500 mW continuo 1,0 V	% Control	100,0%	99,5%	100,6%
	sd	1,5%	0,8%	1,0%
2000 mA continuo. 1,0 V	% Control	100,0%	101,8%	102,4%
	sd	1,1%	1,5%	1,5%
2000 mW continuo corte 1,0 V	% Control	100,0%	103,3%	105,2%
	sd	0,9%	1,4%	2,1%
1500 mW DSC a RT 1,05 V	% Control	100,0%	101,5%	101,2%
	sd	1,4%	2,0%	1,4%

Como se ilustra en las Tablas 3 y 4, se descubrió inesperadamente que un conductor del electrodo negativo conectado a menos del 96% de la anchura del electrodo negativo que contiene litio, que está exento de un colector de corriente separado, tiene poco impacto en el servicio de la pila, si se compara con los lotes de las pilas de control de la técnica anterior. Se cree que las diferencias de los resultados se deben a variaciones menores que pueden tener lugar durante la fabricación, y a variaciones en los materiales naturales utilizados en las pilas. Inesperadamente, el litio del electrodo negativo no se llegó a aislar demasiado al utilizar un conductor del electrodo negativo acortado. Además, los resultados indican que se pueden utilizar conductores de los electrodos negativos acortados con diferentes tipos de construcciones de pilas sin afectar sustancialmente a la vida útil de la pila.

5

10

REIVINDICACIONES

1. Una pila electroquímica (10) que comprende:

5 un recipiente (12) conductor cilíndrico, que tiene un extremo cerrado, un extremo abierto que se cierra herméticamente mediante un montaje final, y una pared lateral que se extiende entre el extremo cerrado y el extremo abierto;

un electrolito orgánico, no acuoso;

10 un montaje de electrodos enrollados en espiral o en forma de lámina enrollada sobre sí misma, que tiene un electrodo positivo (20) y un electrodo negativo (18) que tienen una longitud y una anchura, en el que el electrodo negativo (18) consiste esencialmente en litio o una aleación de litio y un separador (26) dispuesto entre el electrodo negativo (18) y el electrodo positivo (20);

un conductor (36) interno situado en el recipiente (12) y en contacto eléctrico con el electrodo negativo (18); y

en el que se satisface (a), (b) o (c):

15 (a) el electrodo positivo (20) comprende disulfuro de hierro, el electrodo negativo (18) tiene un área de la superficie acumulativa y consiste esencialmente en litio o una aleación de litio que tiene al menos un 90% en peso de litio, el conductor (36) interno hace contacto eléctrico con el recipiente (12) o el montaje final, el conductor (36) tiene un área de la superficie que está conectada a menos del 0,7% del área de la superficie acumulativa y la relación de capacidad interfacial, teórica, de entrada del ánodo respecto al cátodo, para la pila (10) es inferior a 1,0;

o

20 (b) el conductor (36) interno conecta el electrodo negativo (18) al recipiente (12), una porción del extremo del conductor (36) está conectada al litio o a la aleación de litio, el electrodo negativo (18) tiene una o más capas de litio o de una aleación de litio y está exento de un colector de corriente separado, y el conductor (36) se extiende una distancia medida a partir de un extremo, a lo ancho, del electrodo negativo (18) del 10% a menos del 88% de la anchura de la capa de litio o de aleación de litio medida paralelamente al eje longitudinal de la pila (10) en una posición de conexión; o

30 (c) el conductor (36) interno conecta el electrodo negativo (18) al recipiente (12), una porción del extremo del conductor (36) está conectada al litio o a la aleación de litio, no hay contacto eléctrico directo entre la pared lateral del recipiente (12) ni con el electrodo negativo (18) o el electrodo positivo (20), el conductor (36) está conectado a lo largo de la porción del fondo del electrodo negativo (18) y se extiende al exterior del montaje de electrodos para hacer contacto por presión con la pared lateral o con la pared del fondo del recipiente (12), y el conductor (36) tiene un área de la superficie que está conectada a menos del 0,7% de un área de la superficie acumulativa del electrodo negativo (18) y se extiende una distancia medida a partir de un extremo, a lo ancho del electrodo negativo (18), del 10% a menos del 88% de la anchura del electrodo negativo (18) medida paralelamente al eje longitudinal de la pila (10).

2. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 1, en la que se satisface (a) y en la que el área de la superficie del conductor en contacto con el electrodo negativo (18) es inferior al 0,5%.

3. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 1, en la que se satisface (a) y en la que el conductor (36) tiene una resistencia inferior a 15 mΩ/cm de longitud.

40 4. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 3, en la que el conductor (36) es de acero laminado en frío chapado con níquel, de níquel, de una aleación de níquel, de cobre, de una aleación de cobre, o de acero inoxidable.

5. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 1, en la que se satisface (a) y en la que el conductor (36) tiene un área de 5,0 mm² a 160 mm² en contacto con la superficie del electrodo negativo (18).

45 6. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 1, en la que se satisface (a) o (c), y en la que el área de la superficie del conductor en contacto con el electrodo negativo (18) está entre el 0,02% y el 0,5%, y en la que la relación de capacidad interfacial, teórica, de entrada del ánodo respecto al cátodo, es inferior a 0,95.

7. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 1, en la que se satisface (a) y en la que no hay contacto eléctrico directo entre la pared lateral del recipiente (12), ni contacto con electrodo negativo (18), ni con el electrodo positivo (20).

50 8. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 7, en la que se satisface (a) y en la que el conductor (36) está en contacto con la porción del fondo del electrodo negativo (18), se extiende alrededor de un extremo del fondo

de una espira exterior del montaje de electrodos, y está en contacto por presión con la pared lateral o una pared del fondo del recipiente (12).

9. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 7, en la que el área de la superficie en contacto con el electrodo negativo (18) está ente el 0,02% y el 0,5%.
- 5 10. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 1, en la que se satisface (b) y en la que el conductor (36) se extiende una distancia, medida a lo ancho, a partir de un extremo del electrodo negativo (18), del 10% al 60% de la anchura de la capa de litio o de aleación de litio, y en la que una relación de capacidad interfacial, teórica, de entrada del ánodo respecto al cátodo, para la pila, es inferior a 1,0.
- 10 11. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 10, en la que el conductor (36) se extiende una distancia, medida a lo ancho, a partir de un extremo del electrodo negativo (18), del 10% al 50% de la anchura de la capa de litio o de aleación de litio, y en la que el conductor (36) tiene una resistencia inferior a 15 mΩ/cm de longitud.
12. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 10, en la que el conductor (36) tiene un área de 5,0 mm² a 160 mm² en contacto con una superficie del electrodo negativo (18).
- 15 13. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 12, en la que el conductor (36) está conectado a una porción del fondo del electrodo negativo (18), se extiende alrededor de un extremo del fondo de la espira exterior del montaje de electrodos, y está en contacto por presión con la pared lateral o con una pared del fondo del recipiente (12).
14. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 13, en la que el conductor (36) tiene un área de 10,0 mm² a 92,6 mm² en contacto con una superficie del electrodo negativo (18), y en la que la relación de capacidad interfacial, teórica, de entrada del ánodo respecto al cátodo, es inferior a 0,95.
- 20 15. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 1, en la que se satisface (b) y en la que el conductor (36) tiene una resistencia inferior a 5 mΩ/cm de longitud, y en la que el conductor (36) es de acero laminado en frío chapado con níquel, de níquel, de una aleación de níquel, de cobre, de una aleación de cobre, o de acero inoxidable.
- 25 16. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 15, en la que el separador (26) o una envoltura a modo de cubierta, o una combinación de ellos, está presente sobre una superficie exterior del montaje de electrodos de manera que no hay contacto directo del electrodo negativo (18) ni del electrodo positivo (20) con la pared lateral del recipiente.
- 30 17. La pila electroquímica (10) según la reivindicación 6, en la que en (c) el conductor (36) tiene un área de 5,0 mm² a menos de 160 mm² en contacto con la superficie del electrodo negativo (18), y en la que el conductor (36) está en contacto eléctrico, no soldado, con el recipiente (12).

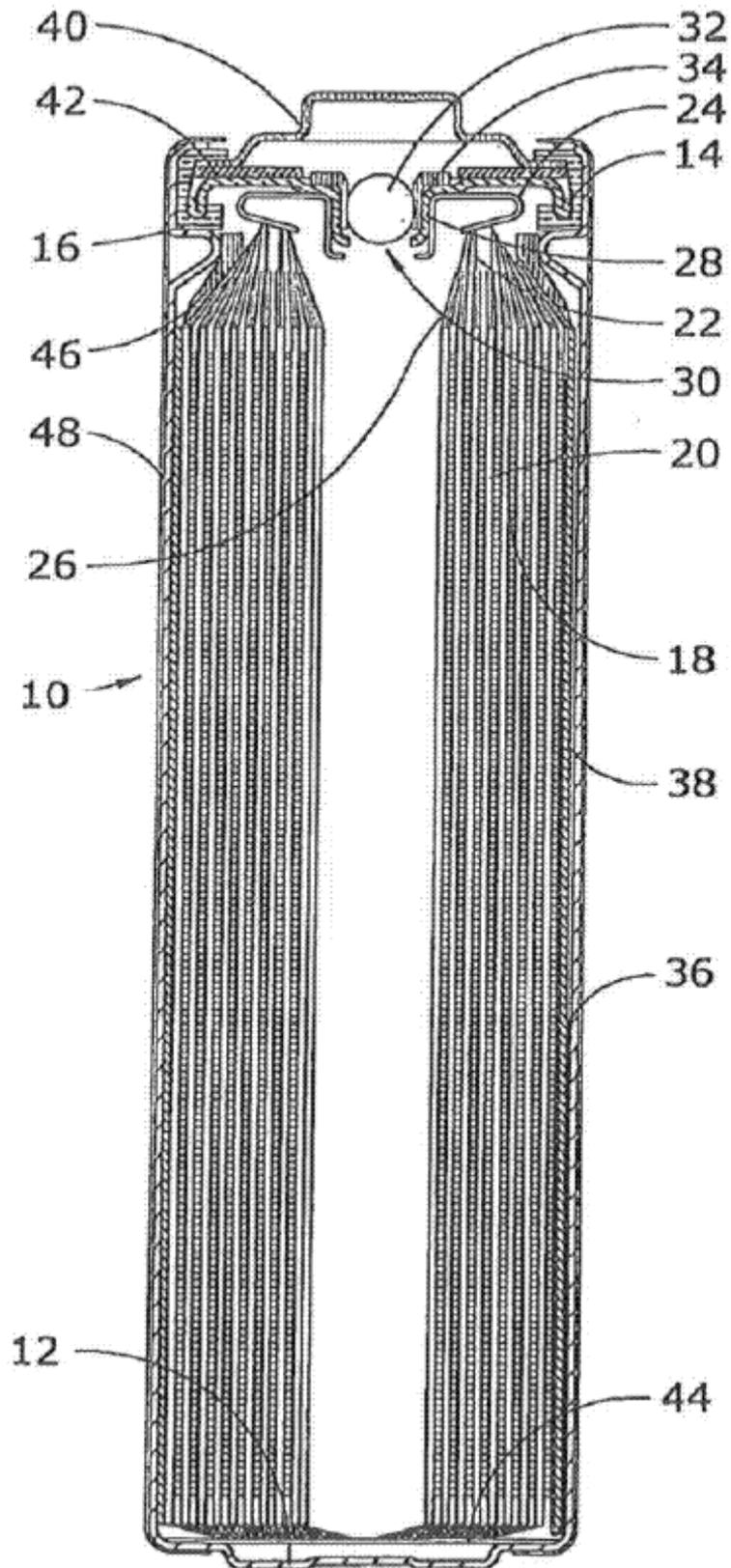


FIG. 1

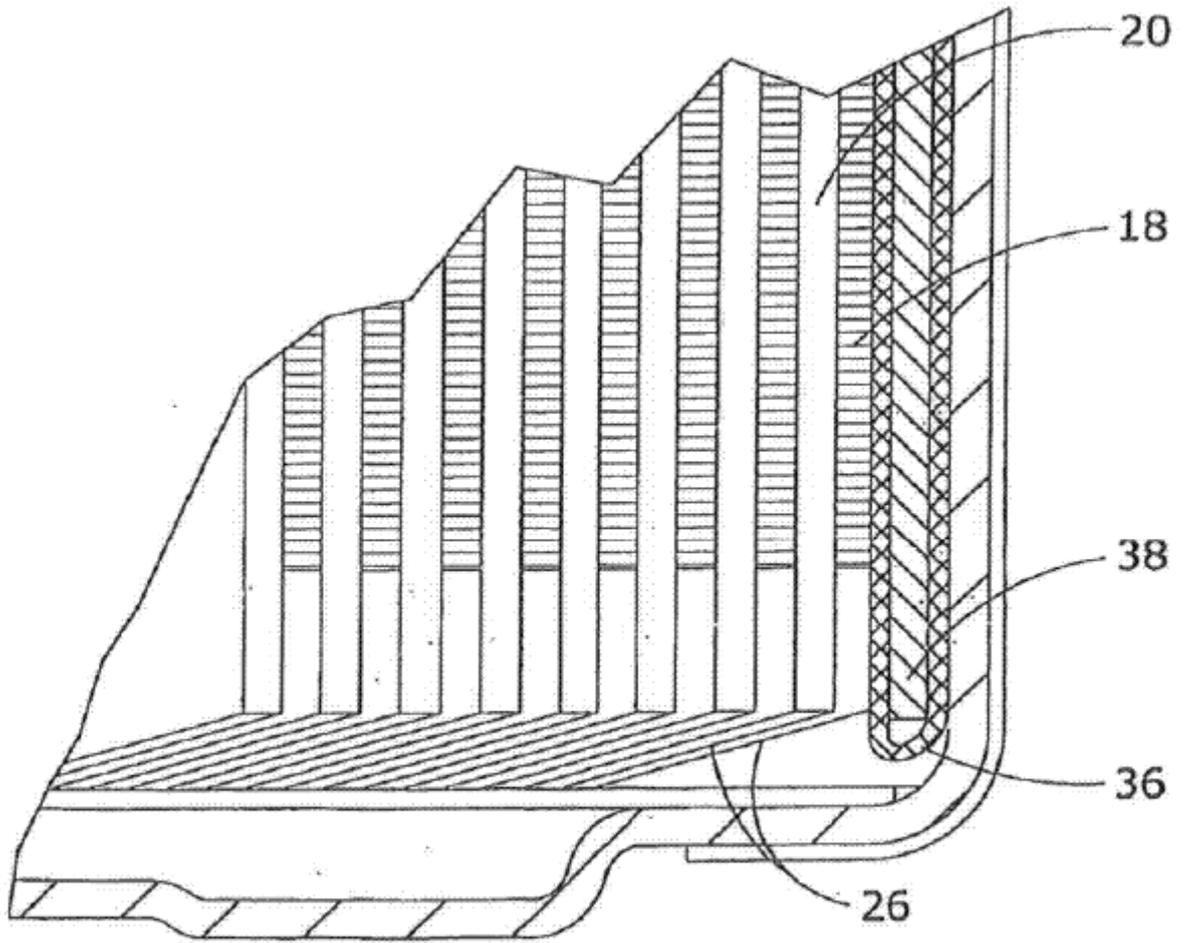


FIG. 2

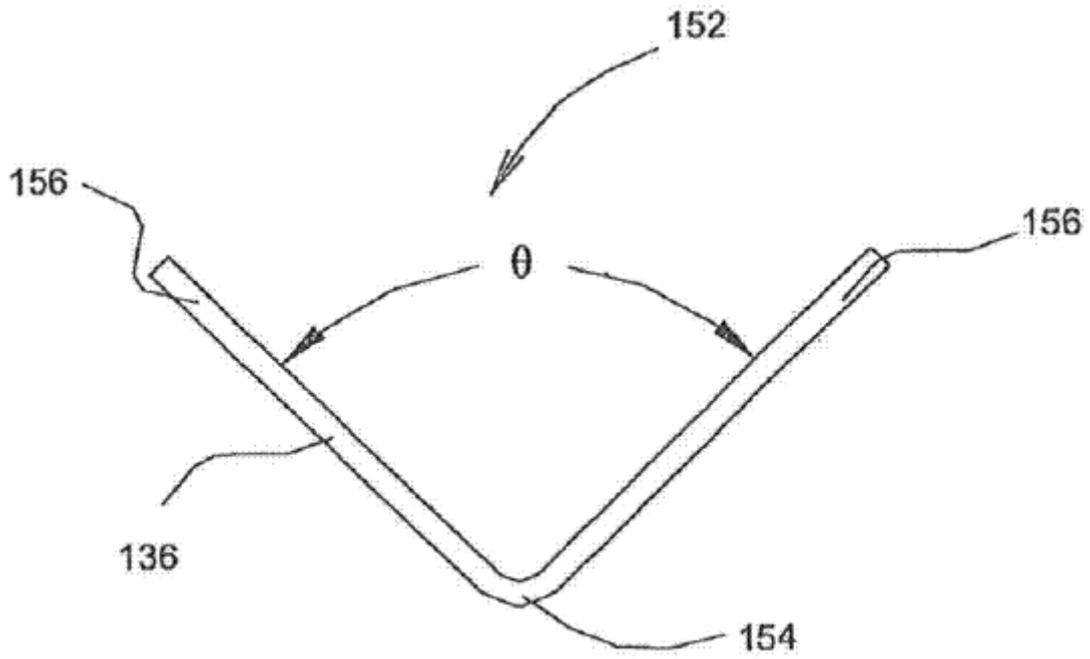


FIG. 3A

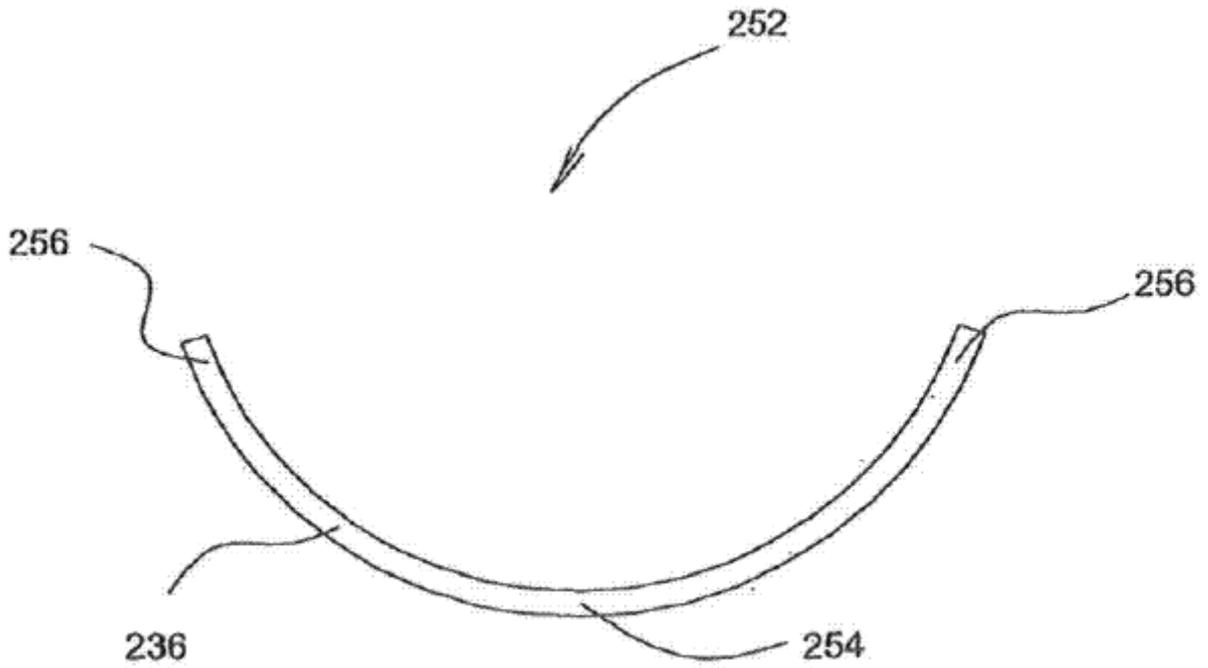


FIG. 3B

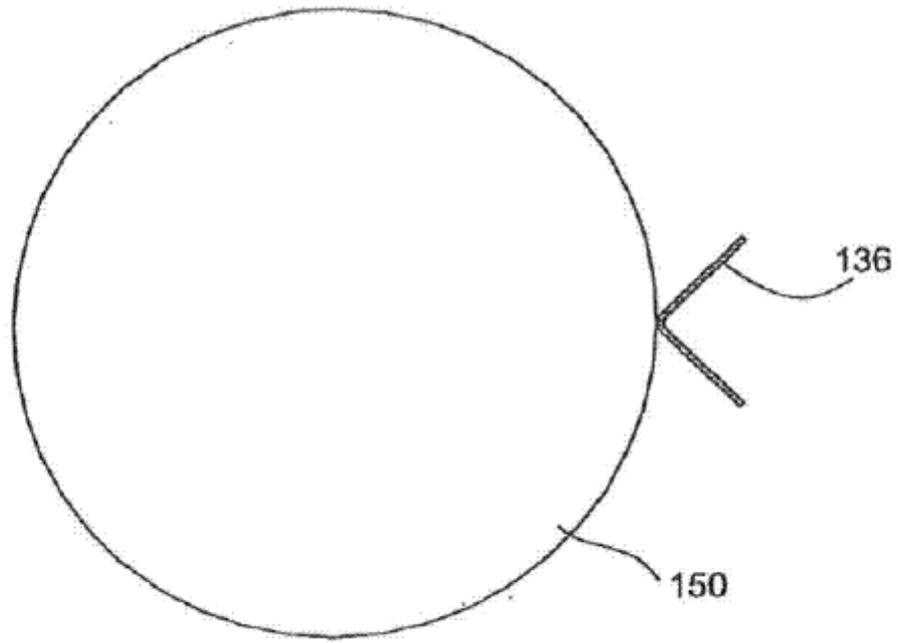


FIG. 4A

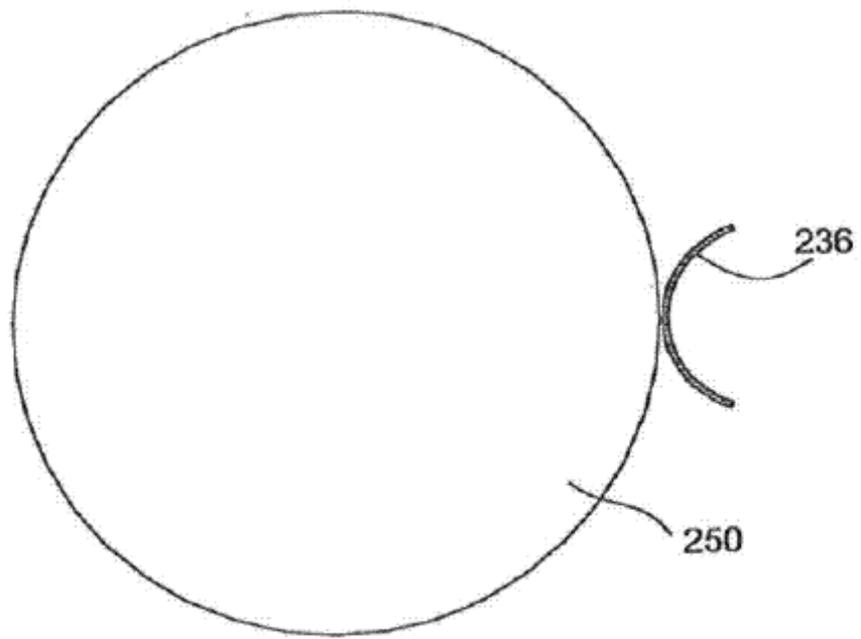


FIG. 4B

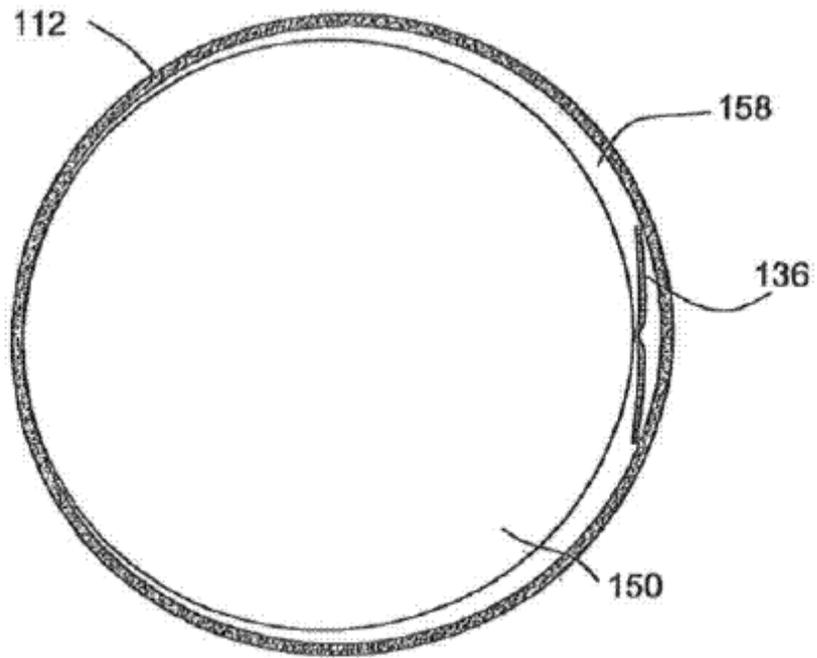


FIG. 5A

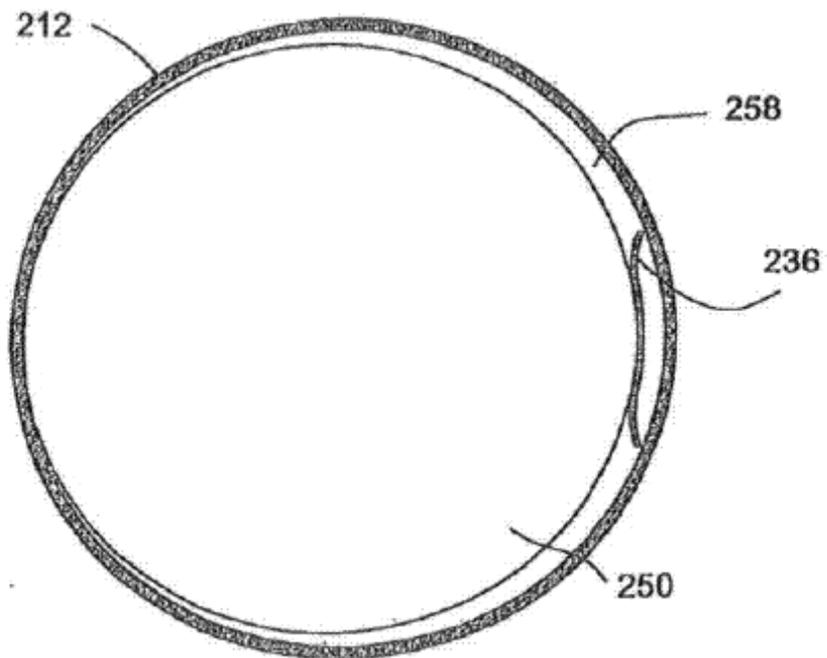


FIG. 5B

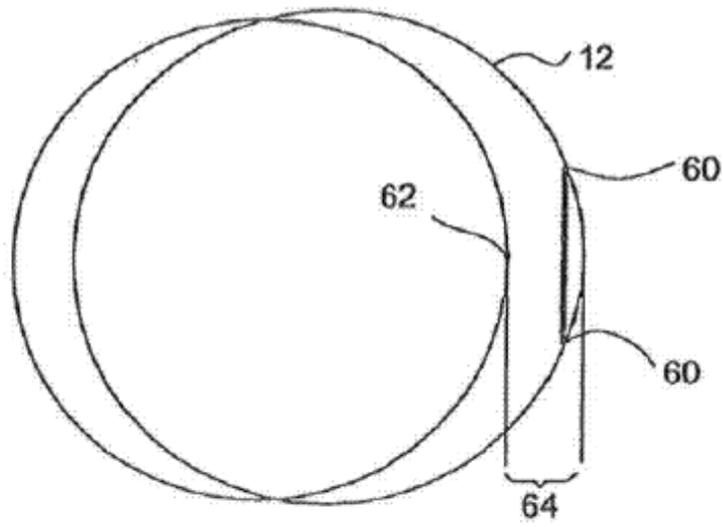


FIG. 6A

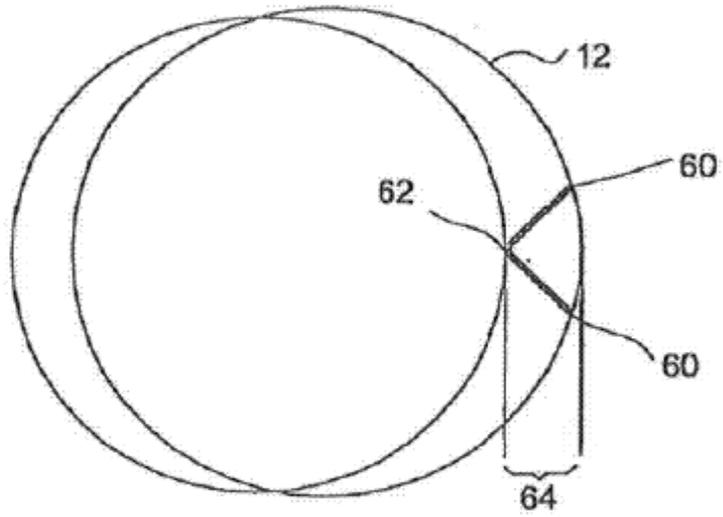


FIG. 6B

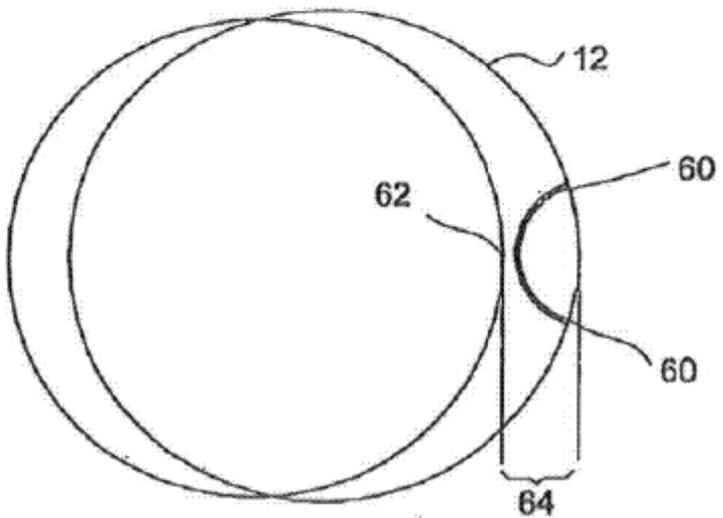


FIG. 6C

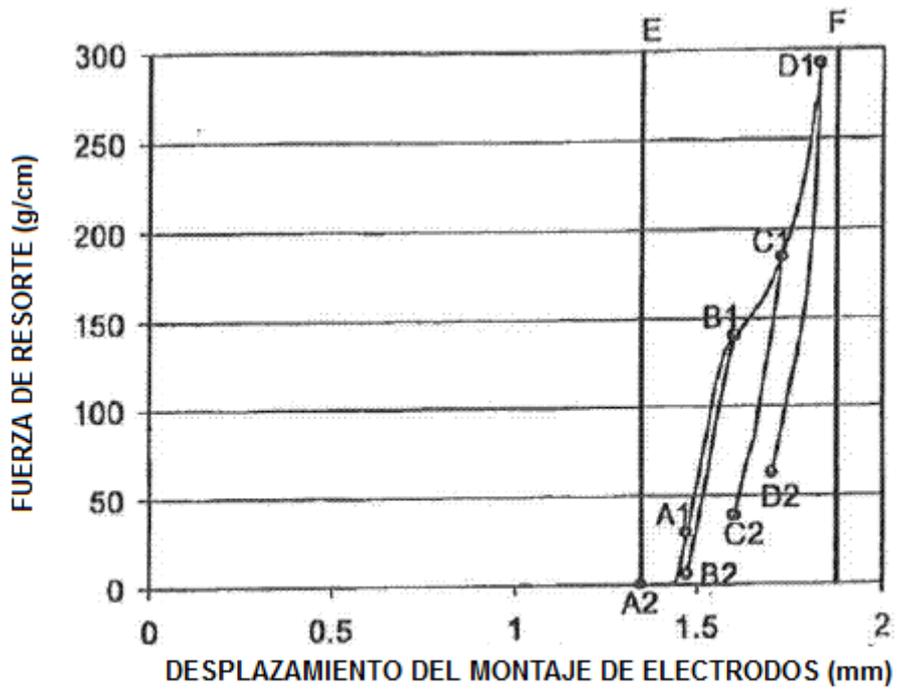


FIG. 7

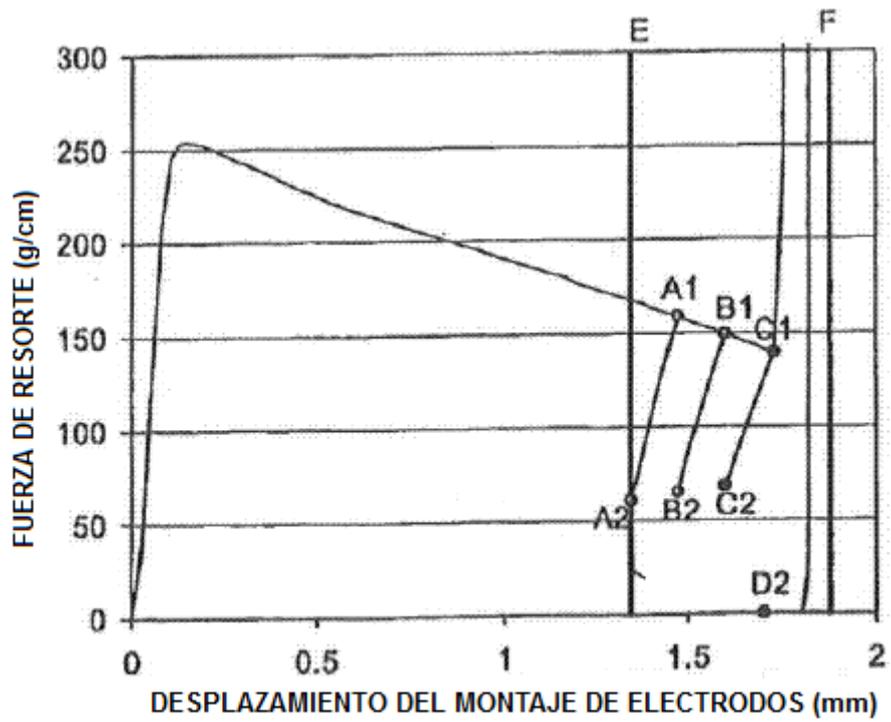


FIG. 8

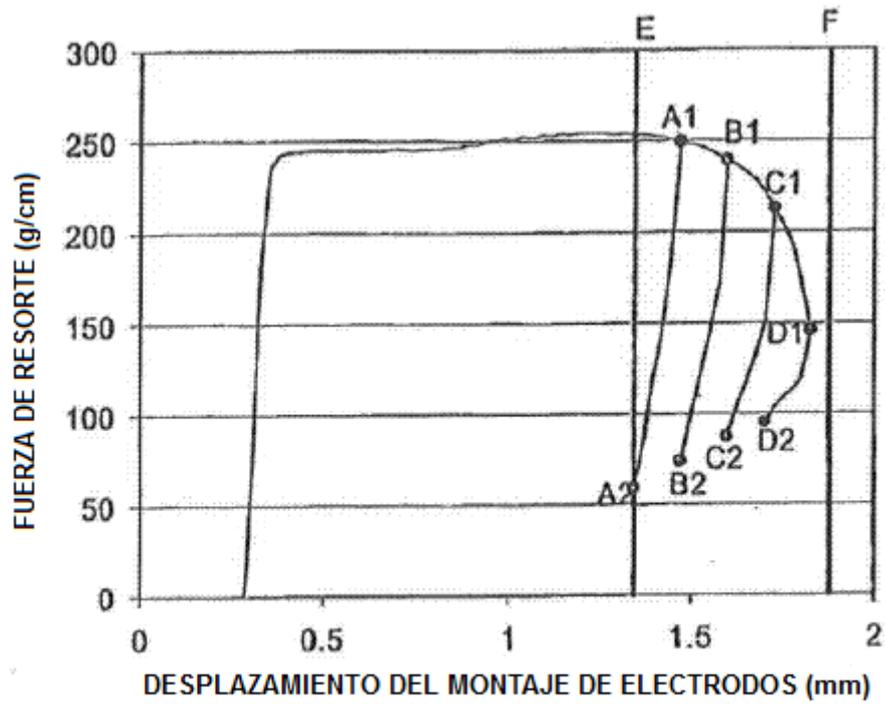


FIG. 9

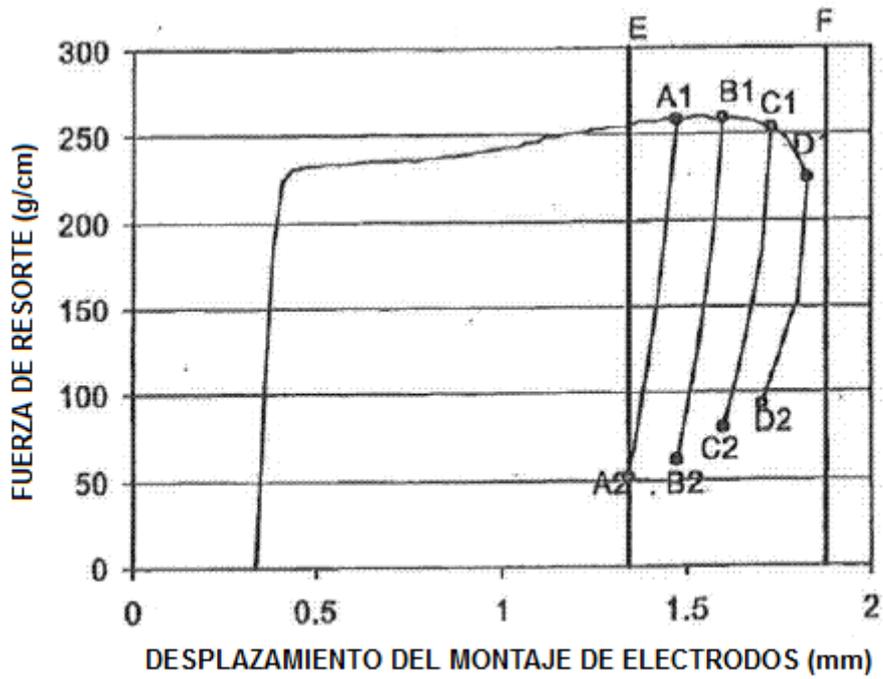


FIG. 10

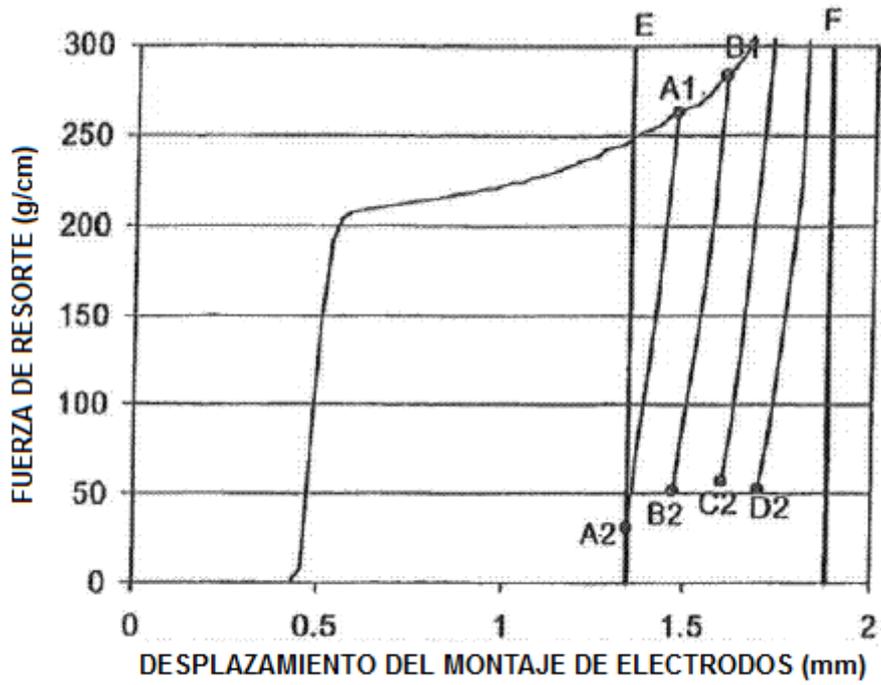


FIG. 11

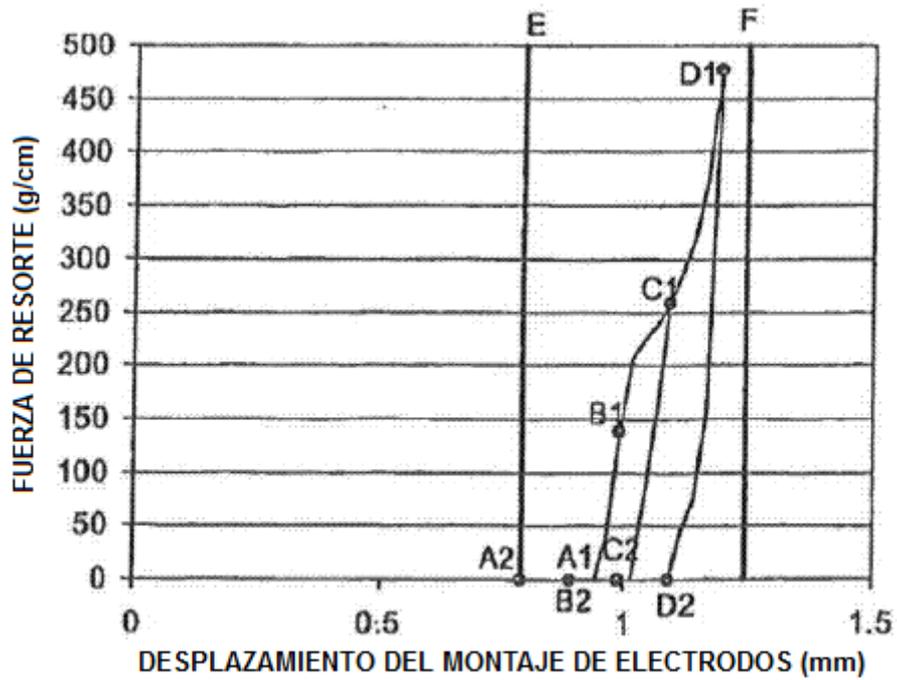


FIG. 12

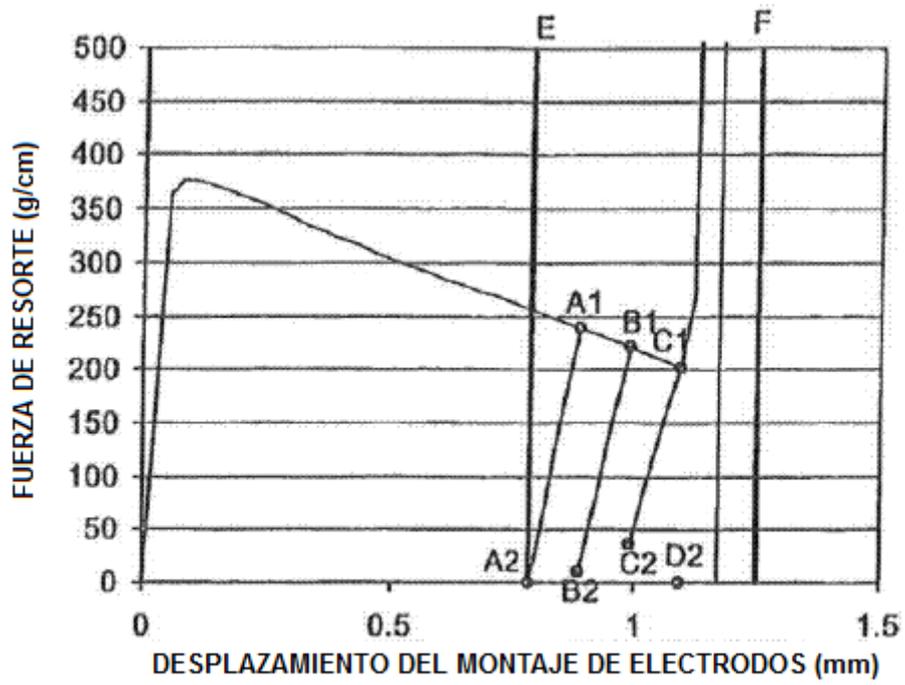


FIG. 13

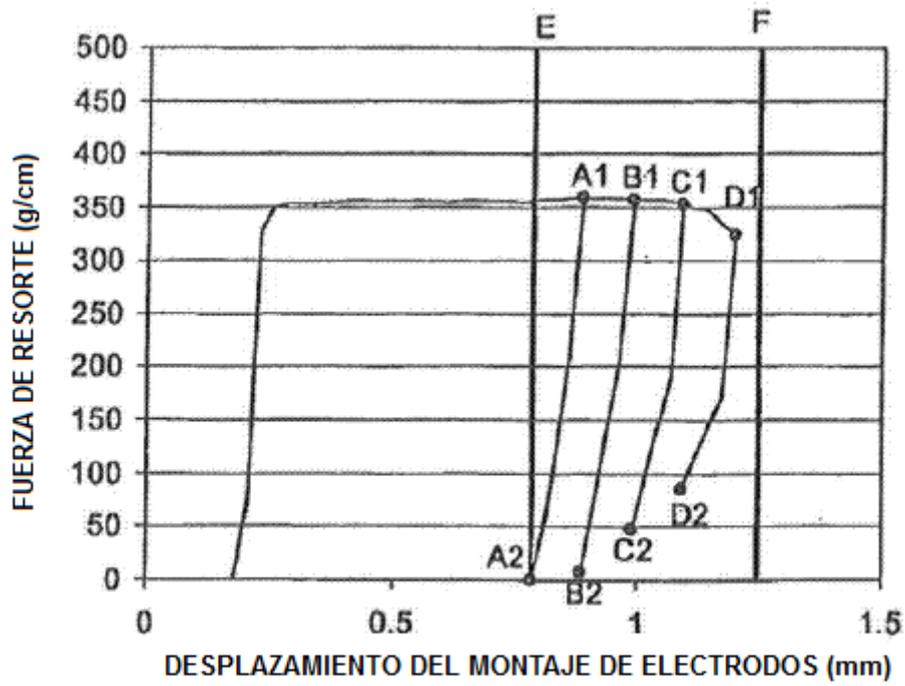


FIG. 14

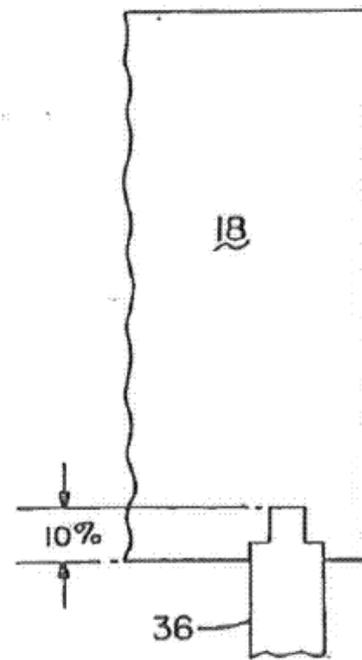
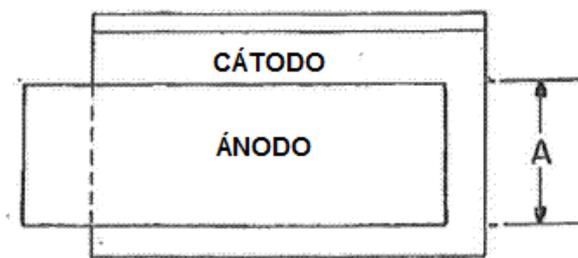
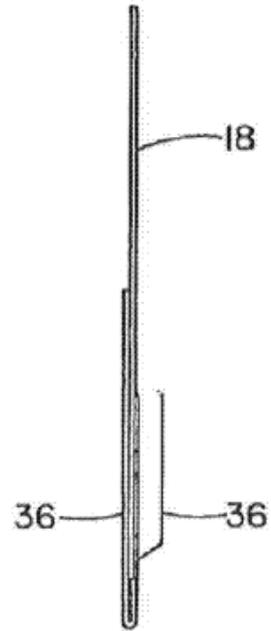
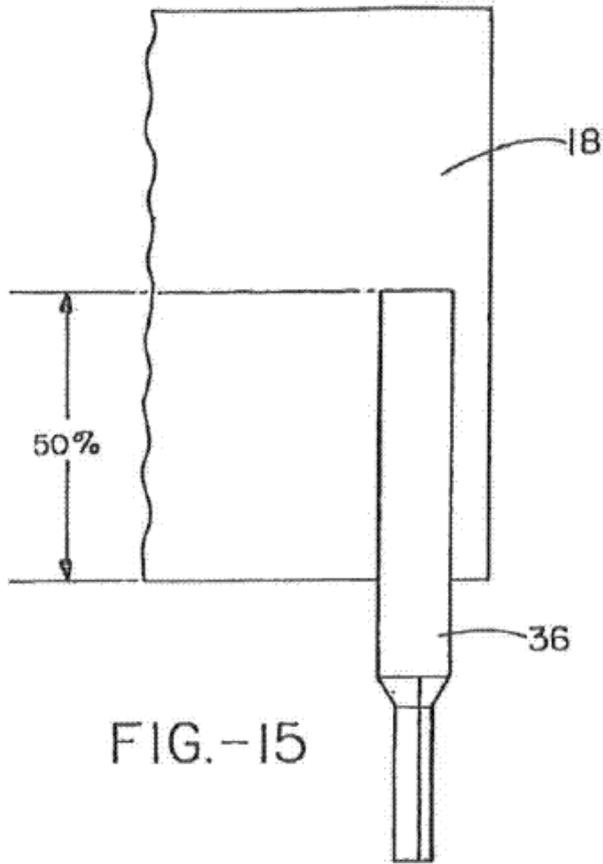


FIG.-17

FIG.-18