

## Referências Bibliográficas

1. Cunha, R.N., **Efeito da sílica pirogênica na precipitação da pirita e a relação com as formações ferríferas bandadas**, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, UFMG, (1998).
2. Vincent, C.A.; Bonino, F.; Lazzari, M.; Scrosati, B., **Modern Batteries – An introduction to electrochemical power sources**, Edward Arnold Ltd, (1984).
3. Schieck, R., Hartmann, A., Fiechter, S., Könenkamp, R.; Wetzel, H., **Electrical properties of natural and synthetic pyrite ( $FeS_2$ ) crystals**, J. Mater. Res., vol. 5, n<sup>o</sup> 7, pp.1567-72, (1990).
4. Amorim, B.V.F.L., **Síntese e caracterização do dissulfeto de ferro**, Dissertação de Mestrado, DCMM / PUC – Rio, (2004).
5. Guidotti, R.A., **Thermal batteries: A technology review and future directions**, Proc. 27<sup>th</sup> International SAMPE Technical Conf., pp.807-818, (1995).
6. Dagarin, B.P., Van Ess, J.S.; Marcoux, L.S., **Galileo probe battery systems design**, Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., vol 3, pp. 1565-71, (1986).
7. Knight, J.; McKirdy, I., **The validation of a thermal battery model using electrically inert and active batteries**, Proc. Int. Power Sources Symp., vol 34, pp. 141-4, (1990).
8. Georgi, D., **Molten salt thermal batteries**, Proc. 40<sup>th</sup> Power Sources Conf., (2002). Disponível em: [http://www.batteriesdigest.com/id134\\_m.htm](http://www.batteriesdigest.com/id134_m.htm). Acesso em: 14 fev. 2005.
9. Bockris, J.O'M.; Khan, S.U.M., **Surface Electrochemistry: A molecular level approach**, Plenun Press, pp. 912, (1993).
10. Osaka, T. et al., **Perfomance of a lithium metal anode in poly(vinylidene fluoride) – Type gel electrolyte**, Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 2, n<sup>o</sup> 5, pp. 215-217, (1999).
11. Strauss, E.; Golodnitsky, D.; Peled, E., **Cathode modification for improved performance of rechargeable lithium/composite polymer electrolyte-pyrite battery**, Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 2, n<sup>o</sup> 3, pp. 115-117, (1999).
12. Strauss, E.; Ardel, G.; Livshits, V.; Burstein, L.; Golodnitsky, D.; Peled, E., **Lithium polymer electrolyte pyrite rechargeable battery: comparative characterization of natural pyrite from different sources as cathode material**, Journal of Power Sources,

- nº 88, 206–218, (2000).
13. Ferreira, R.P. et al. **Modelagem térmica do sistema eletroquímico Ca/CaCrO<sub>4</sub>**, Anais do 59<sup>º</sup> Congresso anual da ABM, São Paulo, SP, pp 1740-1744, (2004).
  14. Ferreira, R.P. et al., **A Study of main parameters affecting the performance of the Ca/CaCrO<sub>4</sub> thermal battery**, XI Simpósio Brasileiro de Pesquisas em Materiais, v1, pp 139, Rio de Janeiro, RJ, (2003).
  15. Rupp, M.T.C.; Kohler, H.M.; Vieira, M.J.P., **Análise do desempenho eletroquímico de pilhas térmicas de alta densidade de energia**, Revista Matéria, Brasil, v.6, n.1, (2001). Disponível em: [www.RevistaMateria\\_6\\_10061\\_2001.pdf](http://www.RevistaMateria_6_10061_2001.pdf).
  16. Linden, D., **Handbook of batteries and fuel cells**, McGraw-Hill, Inc, pp. 40.1-40.4, (1984).
  17. Vieira, M.J.P., **Eletroquímica da redução do cromato de cálcio**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, (1998).
  18. Knight, J., **A voltage-time model of lithium-iron disulfide thermal batteries**, Journal of Power Sources, vol 14, pp. 313-26, (1993).
  19. Vieira, M.J.P.; Amorim, B.V.F.L.; Rupp, M.T.C.; Kohler, H.M., Valverde, L.F.M., **Caracterização de células eletroquímicas de FeS<sub>2</sub>**, Anais do VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, Rio de Janeiro, v3, pp 3-7, (2001).
  20. Valverde, L.F.M., **Síntese eletroquímica e pirometalúrgica de ligas de alumínio-lítio**, Dissertação de Mestrado, DQ/UFSC, (2003).
  21. Amezawa, K.; Yamamoto, N.; Tomii, Y.; Ito, Y., **Thermodinamic properties and single-electrode peltier heats of a Li-Al alloy in a LiCl-KCl eutectic melt**, Journal of The Electrochemical Society, vol 146, 3, pp.1069-1074, (1999).
  22. Winchester, C.S., **The LAN/FeS<sub>2</sub> thermal batery system**, Catalyst Research Corporation, (1982).
  23. Zara, A.J., **Estudo da formação de ligas de Al-Li em meio de carbonato de propileno**, Tese de Doutorado, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, (1990).
  24. Vieira, M.J.P.; Rupp, M.T.C.; Kohler, H.M., **Electrode materials aspects for molten salts media**, XI Simpósio Brasileiro de Pesquisas em Materiais, v1, pp 129, Rio de Janeiro, RJ, (2003).
  25. Lovering, D.G.; Gale, R.J., **Molten salts techniques – Volume 1**, Plenum Press, (1983).
  26. Lovering, D.G.; Gale, R.J., **Molten salts techniques – Volume 2**, Plenum Press, (1983).
  27. Aurbach, D., **Nonaqueous electrochemistry**, Marcel Dekker, Inc., pp 461-487, (1999).
  28. Martinez, A.M. et al., **A chemical and electrochemical study of titanium ions in the**

- molten equimolar  $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$  mixture at 550 °C**, J. of Electroanalytical Chemistry, 449, pp. 67-80, (1998).
29. Iizuka, M. et al., **Behavior of plutonium and americium at liquid cadmium cathode in molten LiCl-KCl electrolyte**, J. of Nuclear Materials, 299, pp. 32-42, (2001).
  30. Alfaro-Domínguez, M. et al., **Interaction of molten salts with a semianthracite char at 873 K**, Energy & Fuels, 12, pp. 289-297, (1998).
  31. Vieira, M.J.P.; Rupp, M.T.C.; Kohler, H.M., **Influência do sobrepotencial catódico na eletroquímica do  $\text{CaCrO}_4$** , XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, (1999).
  32. Delnick, F.M.; McCarthy, D.K., **Electrochemical reduction of calcium chromate**, J.Electrochem.Soc., vol.130, n° 9, pp.1875-7, (1983).
  33. Vieira, M.J.P.; Rupp, M.T.C.; Kohler, H.M., **Performance de pilhas térmicas em função da densidade de corrente**, XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, (1999).
  34. Ravaglia, R.; Rupp, M.T.C.; Vieira, M.J.P.; Kohler, H.M., **Electrochemical characterization of calcium chromate cells cells through digital image processing**, Anais do Congresso da Sociedade Bras. de Microscopia e Microanálise, Águas de Lindóia - SP, v1, pp 194-195, (2001).
  35. Rupp, M.T.C. e Vieira, M.J.P., **Estudo do mecanismo das reações do sistema eletroquímico Ca/LiCl-KCl/CaCrO<sub>4</sub>**, 53<sup>º</sup> Congresso Anual da ABM, (1998).
  36. Rupp, M.T.C.; Vieira, M.J.P.; Kohler, H.M.; **Chemical, structural and electrochemical characterization of calcium chromate cells**, São Pedro – SP, Proceedings of 54<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, (2003).
  37. Steunenberg, R.K.; Roche, M.F., **Electrochemistry of lithium/metal sulfide and calcium/metal sulfide cells using molten salt electrolytes**, CONF 770531-1, Argonne National Laboratory, (1979).
  38. Lee, J.D., **Química inorgânica**, Editora Edgard Blücher LTDA, (1980).
  39. Quagliano, J.V.; Vallarino,L.M., **Química**, Guanabara Dois, (1979).
  40. Danna, J.D., **Manual de mineralogia**, Editora Livro Técnico e Científico, (1976).
  41. Klein, C.; Hurlburt Jr., C.S., **Manual of mineralogy**, John Wiley & Sons, 21<sup>a</sup> edição (1993).
  42. Shuey, T., **Semiconducting ore minerals**, Elsevier, New York, (1995).
  43. Almeida, C.M.V.B., **Estudo eletroquímico das interações entre sulfetos de ferro**, Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP, (1999).
  44. Giannetti, B.F., **Estudo do comportamento eletroquímico de eletrodos de  $\text{FeS}_2$  em meio ácido**, Tese de doutorado, Universidade de São Paulo - Instituto de Química

- (1994).
45. J.A. Tossell; D.J. Vaughan; J.K. Burdett, **Pyrite, marcasite, and arsenopyrite minerals: crystal chemical and structural principles**, Phys Chem Minerals 7: 177 – 184, (1981).
  46. Pemsler, J.P.; Litchfield, J.K.; **Pyrite cathode material for a thermal battery**; US Patent nº 5,151,262; (1992).
  47. Fiechter, S. et al., **The microstructure and stoichiometry of pyrite FeS<sub>2-x</sub>**, J. Materials Research v. 7, pp 1829-1838 (1992).
  48. Knight, J.; **A voltage-time model of lithium-iron disulfide thermal batteries**; Power Sources, 14, 313-326, (1993).
  49. Rupp, M.T.C.; Vieira, M.J.P.; Kohler, H.M., **Lixiviação da pirita mineral para aplicação em sistemas energéticos primários**, Anais do 58º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Rio de Janeiro, pp 2299-2306, (2003).
  50. Uetani, Y.; Yokoyama, K.; Okamoto, O., **Preparation of iron sulfides and the study of their electrochemical characteristic for use in a non-aqueous-lithium battery**, J. of Power Sources, vol. 5, pp 89-98, (1980).
  51. Guidotti, R.A.; Reinhardt, F.W.; **Evaluation of flotation for purification of pyrite for use in thermal batteries**, Sandia Nº 92- 0874; (1992).
  52. Iwakura, C.; Isobe, N.; Tamura, H., **Preparation of iron disulfide and its use for lithium batteries**, Electrochimica Acta, vol. 28, nº 3, pp 269-275, (1983).
  53. Wei, D.; Osseo-Assare, K., **Aqueous synthesis of finely divided pyrite particles**, Colloids and surfaces, Elsevier Science, pp 27-36, (1997).
  54. Searcy, J. Q.; Armijo, J. R.; **Improvements in Li(Si) / FeS<sub>2</sub> thermal battery technology**, Sand 82 – 0565, Sandia National Laboratories, (1982).
  55. Madden, H. H.; Guidotti, R. A.; **Examination of FeS<sub>2</sub> and related compounds by X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy**, SAND 87-0064, Sandia Laboratory, (1987).
  56. Zhizhaev, A. M.; Trifonova, O.V.; Smyk, A. A., **Structural defects in mechanically activated pyrite**, Russian Journal of Applied Chemistry, 71, pp.32-34, (1998).
  57. Quinn, R. K., Zurawski, D. E.; Armstrong, N. R. **Electrochemical and surface analysis of reactive interfaces in the Li(Si)-FeS<sub>2</sub> primary battery**, (1982)
  58. Battles, J.E., Mrazek F.C.; Otto N. C., **Post test examination of Al / FeS<sub>x</sub> secondary cells**, ANL - 80 - 130, Argonne National Laboratory, (1980)
  59. Saboungi, M.L.; Marr, J. J.; Blander, M., **Solubility products of metal sulfides in molten salts – measurements and calculations for iron sulfide (FeS) in the LiCl-KCl eutectic composition**, Journal of the Electrochemical Society, Vol 125 / Nº 10, pp 1567-1573, (1978).

60. Amezawa, K.; Yamamoto, N.; Tomii, Y.; Ito, Y., **Thermodinamic properties and single-electrode peltier heats of a Li-Al Alloy in a LiCl-KCl eutectic melt**, Journal of the Electrochemical Society, vol 146, p. 1069, (1999).
61. Villanova, A.A.C.; Vieira, M.J.P.; Kohler, H.M.; Rupp, M.T.C., **Characterization of  $\text{Li}_2\text{FeS}_2$  from  $\text{Li}/\text{FeS}_2$  electrochemical systems**, Acta Microscopica, v12, pp 141-144, (2003). Disponível em: [www.sbmm.org.br/acta/html](http://www.sbmm.org.br/acta/html).
62. Vieira, M.J.P.; Kohler, H.M.; Rupp, M.T.C., **Cathodic behaviour of pyrite with molten salts electrolyte**, Portugaliae Electrochimica Acta, v21, pp 7-14, (2003). Disponível em: [www.peacta.Qui.uc.pt/page\\_4\\_2003\\_1.htm](http://www.peacta.Qui.uc.pt/page_4_2003_1.htm).
63. Hu, Huiping et al., **Thermal behaviors of mechanically activated pyrites by thermogravimetry (TG)**, Thermochimica Acta, 398, pp 233-240, (2003).
64. Au, Ming, **Nanostructured thermal batteries with high power density**, J. of Power sources, 115, pp 360-366, (2003).
65. Kaun, T. D. et al, **High temperature lithium/sulfide batteries**, Electrochimica Acta, v38, pp 1269-1287, (1993).
66. Iwakura, C.; Isobe, N.; Tamura, H., **Initial open circuit voltages and discharge reaction mechanism in non-aqueous electrolyte  $\text{Li}/\text{FeS}_2$  cells**, Electrochimica Acta, vol. 28, n<sup>o</sup> 3, pp 277-283, (1983).
67. Tomczuk, Z.; Tani, B.; Otto, N.C.; Roche, M.F.; Vissers, D.R., **Phase relationships in positive electrodes of high temperature  $\text{Li}-\text{Al}/\text{LiCl-KCl}/\text{FeS}_2$  cells**, Journal of the Electrochemical Society Vol 129, n5 pp 925-931, (1982)
68. Martin, A.E.; Steunenberg, R.K.; Tomczuk, Z., The Electrochemical Society Extended Abstracts, 54, pp 132, (1974)
69. Sharma, R.A., Journal of The Electrochemical Society Vol 123, pp 448, (1976)
70. Kam, K.W.; Johnson, K.E.; **Cyclic voltammetry of  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$  and  $\text{FeS}_2$  in  $\text{LiCl-KCl}$  eutectic melt**, J. Electroanal. Chem., v. 15, p. 53, (1980).
71. Mrazek, F. C.; Battles, J. E.; **Electrochemical formation and chemical characterization of a djerrfisherite**, J. Electrochemical Society v. 124, n<sup>o</sup>. 10, p. 1556, (1977).
72. Knight, J., **A voltage-time model of lithium-iron disulfide thermal batteries**, Power Sources, 14, 313-326, (1993).
73. Tomczuk, Z.; Preto, S.K.; Roche, M.F., **Positive electrodes studies on high temperature  $\text{Li}-\text{Al}/\text{LiCl-KCl}/\text{FeS}_2$  cells**, Journal of The Electrochemical Society Vol 128, pp 760, (1981).
74. Vissers,D.R.; Tomczuk, Z.; Steuneberg,R.K., **A preliminary investigation of high temperature lithium/iron sulfide secondary cells**, Journal of The Electrochemical

- Society vol 121 n° 5 pp 665-667, (1974).
75. Abe, K.; Chiku, T., **The cathodic reaction of iron disulfide electrode in KCl-LiCl eutectic electrolyte**, Journal of The Electrochemical Society vol 122 n° 10, pp 1322-1324, (1975).
76. Badwal, S.P.S.; Thorn, R.J., **Conductivities and electronic structures of some phases in the lithium-iron-sulfur system**, Journal of solid state chemistry 43, 163-174, (1982).
77. Godshall, N. A.; Baldwin, A. R., **A new technique for improving voltage regulation in Li/FeS<sub>2</sub> thermal batteries**, SAND-85-2284C; Sandia National. Lab., (1986).
78. Robinson, J., **Electrode processes in molten salts**, Specialist Periodical Report – Chemical Soc., vol.8, n° 2, (1983).
79. Sarangapani, S.; Yeager, E., **Overview of electrochemical methods for the study of electrode kinetics**, Comprehensive treatise of electrochemistry, vol.9, n° 1, (1984).
80. Fung, Y.S.; Inman, D.; White, S.H., **Studies of the kinetics of the lithium/aluminium electrode in molten LiCl-KCl by linear sweep voltammetry**, J. of Applied Electrochemistry , vol12, pp. 669-680, (1982).
81. Kennedy,J.H.; Adamo, F.J., **Electrochemistry of sulfur in LiCl-KCl eutectic**, Journal of Electrochemical Society vol 119 n° 11 pp 1518-1521, (1972).
82. Cleaver,B.; Davies, A.J.; Schiffrian, D.J., **Voltammetric studies on sulphur and polysulphides in fused KSCN and LiCl-KCl eutectic**, Electrochimica Acta, vol 18 pp 747-760, (1973).
83. Bodewig,F.G.; Plambeck, J.A., **Electrochemical behavior of sulfide in fused LiCl-KCl eutectic**, J.Electrochemical Society vol 116 n° 5 pp 607-611, (1969).
84. Weaver,M.J.; Inman, D.; **Chronopotentiometric behavior in lithium chloride-potassium chloride eutectic**, Electrochimica Acta vol 20 pp 929-936, (1975).
85. Laitinen, H. A; Pankey, J.W., **Halogen, Iron and Vanadium potencials in Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutectic**, The Journal of the American Chemical Society, pp 1053 - 1058, Vol 81, (1959).
86. Nicholson, R.S; Shain, Irving., **Theory of stationery electrode poligraphy**, Analytical Chemistry,. Vol 36 / N° 041964, pp 706 – 723, (1964).
87. Melendres, C.A.; Sy, C.C.; Tani, B., **Anodic sulfidation of iron in molten LiCl-KCl**, J. of the Electrochemical Society, Vol 124 / N° 07, pp 1060 - 1063, (1977)
88. Greef, R., Peat,R., Peter, L.M., Pletcher,D.; Robinson,J., **Instrumental methods in electrochemistry**, Ellis Horwood Limited, (1985).
89. Almeida, C.M.V.B.; Giannetti, B.F., **The electrochemical behavior of pyrite/pyrrhotite mixtures**, J. of Electroanalytical Chemistry, 553: 27 - 34, (2003).

90. Shao-Horn, Y.; Horn, Q.C., **Chemical, structural and electrochemical comparison of natural and synthetic FeS<sub>2</sub> pyrite in lithium cells**, Electrochimica Acta, vol 46 pp 2613-2621, (2001).
91. Rupp, M.T.C.; Vieira, M.J.P.; Kohler, H.M., **Aproveitamento de rejeitos minerais na obtenção de material catódico**, Anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Florianópolis, v1, pp 193-199, (2004).
92. Krall, P. R., **Methods for the analysis of lithium-silicon, iron disulfide thermal battery materials**, NTIS No: DE85018331/HDM Report No: GEPP-TIS-849, General Electric Co., (1985)
93. Material Safety Data Sheet, Iron sulfide, stock number 12842, Alfa Aesar / Johnson Matthey Company, (2004). Disponível em: <http://www.alfa.com>. Acesso em: 06 out. 2004.
94. Joint Comission of Powder Diffraction File Sets (JCPDS), International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA.
95. Internacionnal Centre for Diffraction Data (ICDD)
96. Scanning Potentiostat Instruction Manual – EG&G Instruments Corporation, (1990).
97. High temperature electrodes, reference electrodes, Cormet. Disponível em: <http://www.cormet.fi/trend/hightemp.html> Acesso em: 14 fev. 2005.
98. Dusheiko, V.A., **Degradation of cathodic sulphide materials in melted electrolytes**, Journal of Power Sources, vol 97-98, pp. 555-556, (2001).
99. Linardi, M.; Fernandes, D., **Avaliação da mistura eutética por voltametria cíclica após processo de desidratação**, Anais do LIX Congresso Brasileiro de Química, (1998).
100. Oishi, T.; Goto, T.; Ito, Y., **Anode discharge electrolysis of molten LiCl - KCl system**, J. of the Electrochemical Society, Vol 150 (1), D13-16, (2003).
101. Material Safety Data Sheet, Silver wire, stock number 41390, Alfa Aesar / Johnson Matthey Company, (2004). Disponível em: <http://www.alfa.com>. Acesso em: 06 out. 2004.
102. Material Safety Data Sheet, Platinum wire, stock number 43288, Alfa Aesar / Johnson Matthey Company, (2004). Disponível em: <http://www.alfa.com>. Acesso em: 06 out. 2004.
103. Tani, B., **Measurements and calculations for iron disulfide in the LiCl-KCl eutectic composition**, Acta mineral, vol 62, pp.819, (1977).

## Apêndice 1: Pilha térmica de alta densidade de energia

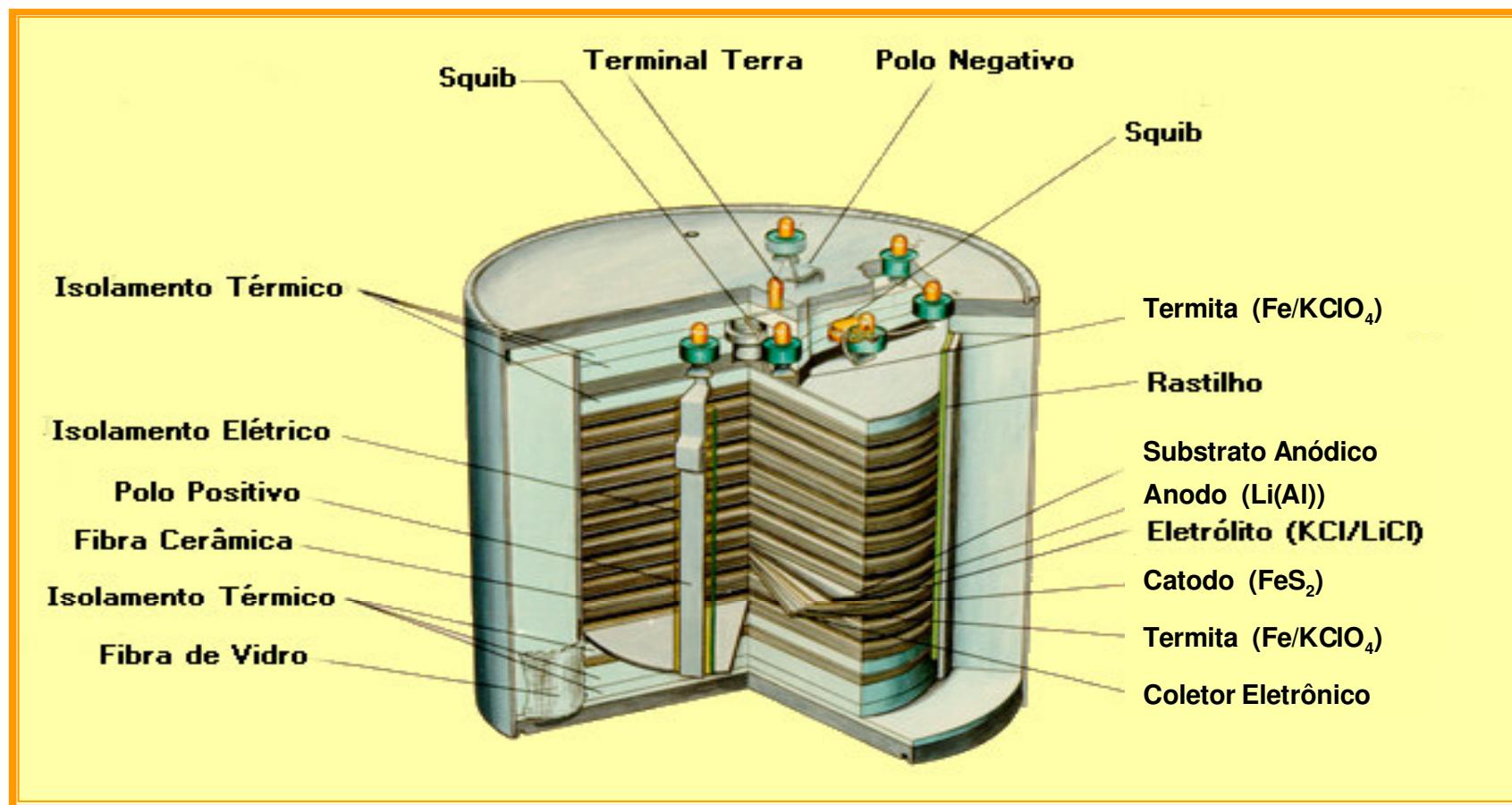
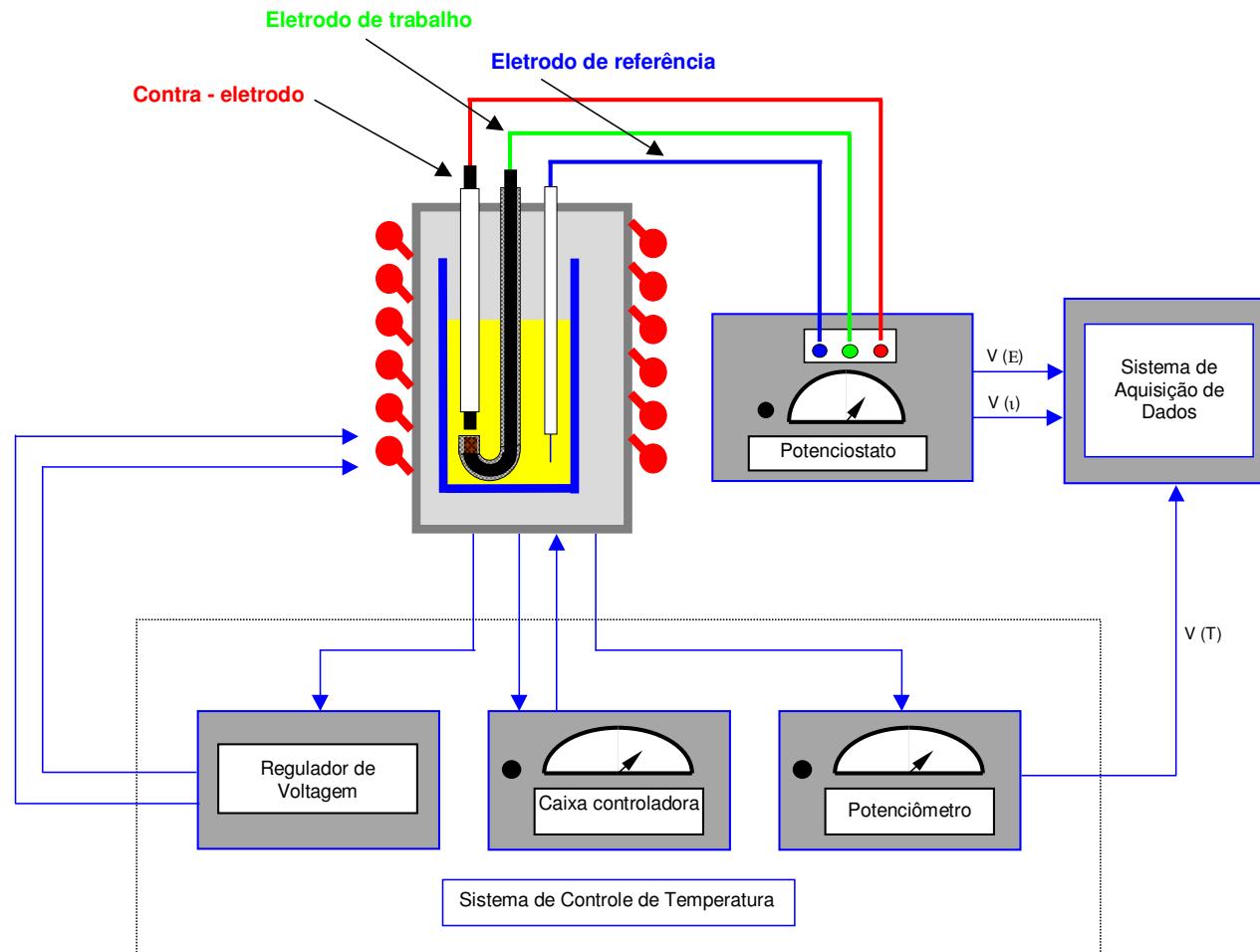


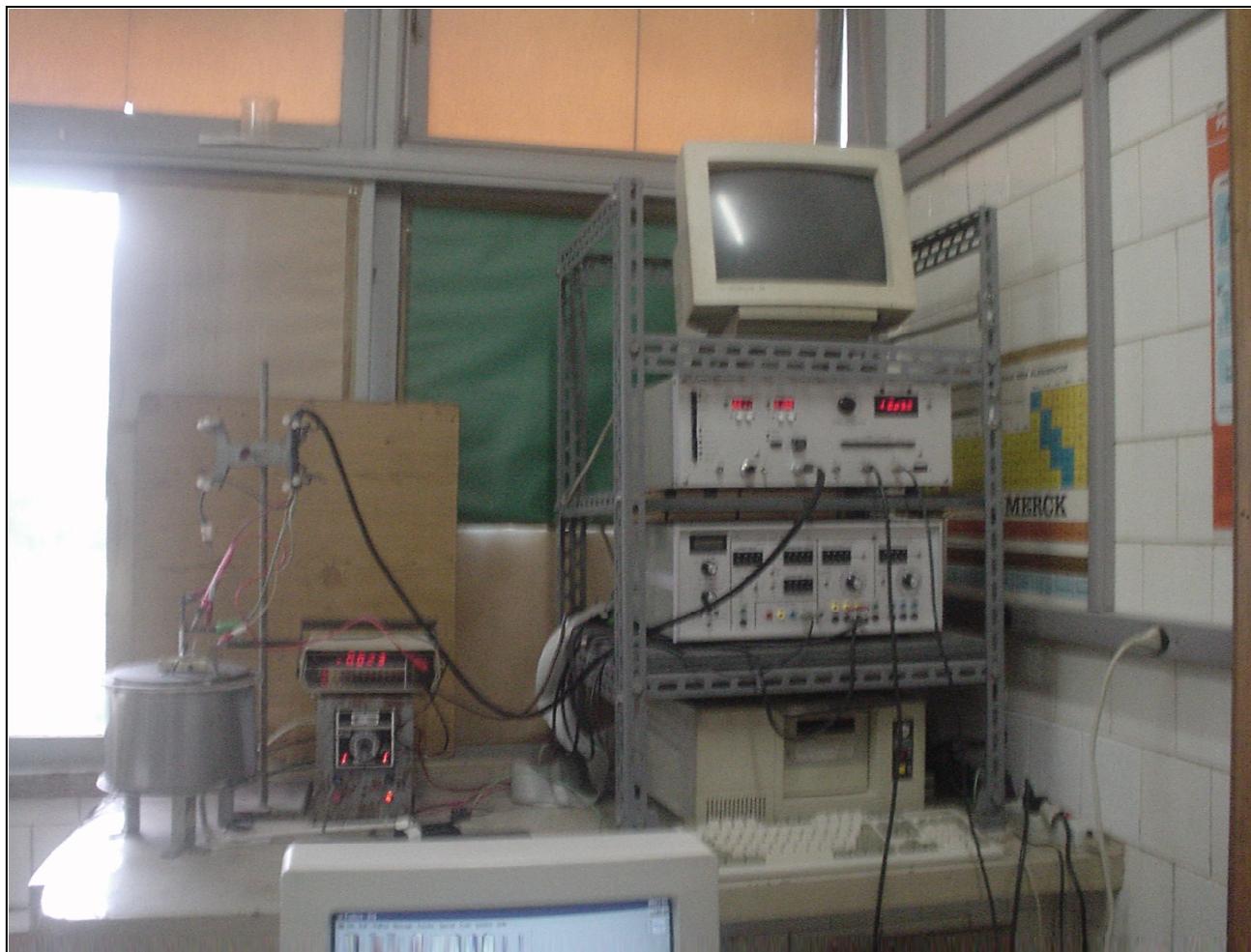
Figura 1 - Diagrama esquemático da pilha térmica do sistema eletroquímico Li/LiCl-KCl/FeS<sub>2</sub>

## Apêndice 2: Sistema para estudos voltamétricos em altas temperaturas



**Figura 1** - Diagrama do esquema experimental

## Apêndice 2: Sistema para estudos voltamétricos em altas temperaturas



**Figura 2** - Foto do esquema experimental

## Apêndice 2: Sistema para estudos voltamétricos em altas temperaturas



**Figura 3** - Detalhe do sistema de controle de temperatura

## Apêndice 2: Sistema para estudos voltamétricos em altas temperaturas



**Figura 4 – Detalhe do potencioscoto**

### Apêndice 3: Tela típica do sistema de aquisição de dados para estudos voltamétricos em altas temperaturas

