



Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

201 829

Int.Cl.³

3(51) H 01 M 6/06

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP H 01 M/ 2329 798
(31) 182,897

(22) 02.09.81
(32) 02.09.80

(44) 10.08.83
(33) US

(71) siehe (73)
(72) BOWDEN, WILLIAM L.; MOSES, PETER R.; US;
(73) DURACELL INTERNATIONAL INC., NEW YORK, US
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER SICHERHEIT EINER ELEKTROCHEMISCHEN TROCKENZELLE

(57) Die Sicherheit bzw. Zuverlässigkeit einer Zelle, wie beispielsweise einer Li/MnO₂-Zelle, wird durch die Komplexbildung des flüchtigen, normalerweise eingesetzten Elektrolytlösungsmittels mit dem Elektrolytsalz verbessert, wobei eine wirksame Solvatation des Salzes ohne schädliches, freies und flüchtiges Lösungsmittel erreicht wird.

232979 8 -1-

Berlin, 18. 3. 1982

59 741 / 17

Verfahren zur Verbesserung der Sicherheit einer elektrochemischen Trockenzelle

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Elektrolytsalze und Lösungsmittel, die in elektrochemischen Trockenzellen verwendet werden, insbesondere die Salze und Lösungsmittel, die üblicherweise in Li/MnO_2 -Zellen zum Einsatz kommen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kommerziell hergestellte Li/MnO_2 -Zellen weisen ein Lithiumperchloratsalz auf, das in einer 1:1-Volumenmischung von Propylencarbonat (PC) und Dimethoxyethan (DME) als Elektrolytlösungsmittel gelöst ist. Das Propylencarbonat hat eine hohe dielektrische Durchschlagsfestigkeit und erzeugt gutleitende Lösungen. Dimethoxyethan dient zur Verringerung der Elektrolytviskosität, insbesondere bei niedrigen Temperaturen und unterstützt die Solvatation von Ionen in der Lösung. Wegen seiner Flüchtigkeit hat jedoch Dimethoxyethan den Nachteil, feuergefährlich zu sein und kann die Zusammensetzung der Elektrolytlösung durch seine Verdampfung verändern. Die Verwendung von reinem Propylencarbonat als Alternative dazu ist nicht erwünscht wegen des sich ergebenden sehr schlechten Niedrigtemperaturverhaltens.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Verdampfung des Lösungsmittels zu vermeiden.

232979 8 - 2 -

Darlegung des Wesens der Erfindung

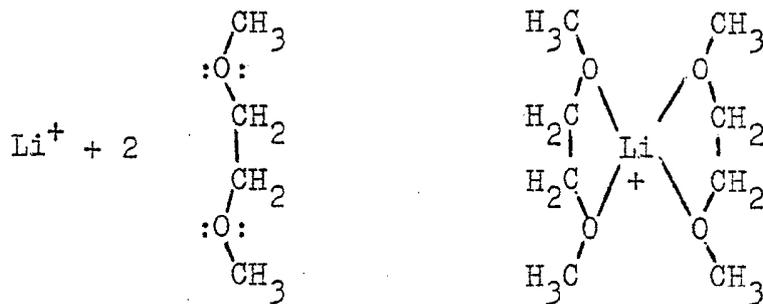
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Mittel zu schaffen, durch welches flüchtige Elektrolytlösungsmittel ohne ihre schädlichen Wirkungen in einer elektrochemischen Zelle angewendet werden können.

In der parallelen Patentanmeldung (M-3535) wird ein Metallsalzkomplex oder koordiniertes Metallsalz, beispielsweise Lithiumperchlorat mit einem Ether, wie z. B. Dimethoxyethan, offenbart. Es wurde festgestellt, daß der Lithiumsalzkomplex besonders nützlich in SO_2 -Zellen und wieder-aufladbaren Zellen angewendet werden kann, da keine organischen Ko- oder Hilfslösungsmittel mehr nötig sind, die normalerweise zur Unterstützung der Solvatation von Metallsalzen verwendet werden. Es wurde weiterhin festgestellt, daß durch die Komplexierung von Metallsalzen die Zellen, die normalerweise flüchtige Ether, wie beispielsweise Dimethoxyethan, aus Solvatationsgründen enthalten müssen, sicherer sind, ohne daß signifikant schädliche Wirkungen auftreten.

Die gestellte Aufgabe löst die Erfindung durch die vorherige Komplexierung eines flüchtigen Elektrolytlösungsmittels mit einem Metallsalz, wodurch das Metall im Salz stöchiometrisch mit dem flüchtigen Lösungsmittel koordiniert wird, so daß die Zelle mit dem Salzkomplex oder koordinierten Salz im wesentlichen frei von nichtkomplexiertem, freien und flüchtigen Lösungsmittel ist. Dadurch wird die Solvatation des Elektrolytsalzes und das Zellverhalten nicht merklich beeinträchtigt. Das flüchtige Lösungsmittel ist vorzugsweise ein Ether, der aus Dimethoxyethan, 1,4-Dioxan; 1,3-Dioxolan; Tetrahydrofuran, Diglym und Triglym ausgewählt wird.

232979 8 - 3 -

Beispielsweise wird erfindungsgemäß das üblicherweise in Li/MnO₂-Zellen verwendete Lithiumperchloratsalz stöchiometrisch mit Dimethoxyethan koordinativ gebunden oder koordiniert, wobei Perchlorat in Dimethoxyethan aufgelöst und der erhaltene weiße Niederschlag entfernt und getrocknet wird, der sich nach der Abkühlung der Lösung bildet. Der Niederschlag weist das koordinierte Salz auf und ist in dem gewöhnlich in Li/MnO₂-Zellen verwendeten Propylen-carbonatlösungsmittel löslich. Es wird angenommen, daß zwei Dimethoxyethanmoleküle mit jedem Lithiumion koordiniert werden:



Die stöchiometrische Formel für das mit Dimethoxyethan koordinierte Lithiumperchlorat ist daher Li(DME)₂ClO₄. Durch Komplexierung des flüchtigen Ethers wie auch der anderen flüchtigen Substanzen, die mit den Metallsalzen Komplexe bilden, ist die Zelle im wesentlichen frei von freien Ethern und die Feuergefährlichkeit wird verringert. Des weiteren ergibt sich kein Problem mit der Verdampfung von Lösungsmitteln. Zusätzlich zu dem oben erwähnten Perchlorat gehören zu anderen Salzen, die vorteilhafterweise mit den flüchtigen Lösungsmitteln komplexiert werden können, Alkali- und Erdalkalimetallsalze mit PF₆⁻, AsF₆⁻, CF₃SO₃⁻, C₆H₅SO₃⁻, CH₃C₆H₄SO₃⁻, NO₃⁻ Anionen sowie Bromide, Chloride, Jodide, Perchlorate und andere üblicherweise eingesetzte Elektrolytsalze. Da es

232979 8 - 4 -

das Metallkation ist, das komplexiert wird, ist das Anion des Salzes allgemein nicht bestimmend für das Komplexeungsverhalten. Wegen der hohen Neigung zur Komplexbildung sowie der Tatsache, daß die Lithiumanodenzellen die höchste Energiedichte aufweisen, enthält das komplexierte Salz vorzugsweise Lithiumkationen. Andere Alkali- und Erdalkalimetallsalzkomplexe sind jedoch in ähnlicher Weise als erfindungsgemäß anzusehen. Solche Alkali- und Erdalkalimetalle beinhalten auch die in den erfindungsgemäßen Zellen verwendeten Anoden.

Vorzugsweise ist das Elektrolytsalz Lithiumperchlorat und die Anode besteht zweckmäßig aus Lithium.

Die flüchtigen Lösungsmittel müssen in der Lage sein, einen festen Komplex mit den Metallsalzkationen einzugehen, um ein Verbleiben von freiem Lösungsmittel in der Zelle zu verhindern. Zu Lösungsmitteln, die zugleich flüchtig und zur Komplexbildung mit Metallsalzkationen fähig sind, gehören Ether, wie beispielsweise das vorstehend erwähnte Dimethoxyethan, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan, Tetrahydrofuran, Diglym und Triglym. Von den erwähnten Ethern ist Dimethoxyethan wegen seiner, durch seinen strukturellen Aufbau bestimmten Fähigkeit bevorzugt, sehr starke Komplexe mit Metallsalzen einzugehen und daher sehr stabile Molekular-komplexe zu bilden.

Da das flüchtige Lösungsmittel in der Zelle im wesentlichen nur im Komplex mit dem Elektrolytsalz vorliegt, wird mindestens ein weiteres Lösungsmittel in der Zelle benötigt. Das zweite Lösungsmittel muß das Komplexsalz solvatisieren können, um eine angemessene Ionenleitfähigkeit zu erzeugen. So ist das in Li/MnO₂-Zellen verwendete Propylencarbonat ein solches zweites Lösungsmittel und solvatisiert tat-

23 2979 8 - 5 -

sächlich leicht ein komplexes Salz, wie beispielsweise $\text{Li}(\text{DME})_2\text{ClO}_4$.

Um das Niedrigtemperaturverhalten in Zellen mit Komplexsalzen, wie beispielsweise $\text{Li}(\text{DME})_2\text{ClO}_4$, weiter zu verbessern, kann ein weniger flüchtiges Lösungsmittel (bezogen auf DME), beispielsweise Diglym, das eine niedrige Viskosität aufweist, zusätzlich hinzugefügt werden. Das Lösungsmittel mit der niedrigen Viskosität muß nicht eine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirken, sondern soll lediglich ein weniger viskoses Arbeitslösungsmittel, wie beispielsweise PC bei niedrigen Temperaturen, unterstützen.

Vorteilhaft weist die Zelle einen Mangandioxid-Kathoden-Depolarisator auf.

Ausführungsbeispiel

Um die Wirksamkeit der vorliegenden Erfindung vollständiger zu veranschaulichen, werden die folgenden Beispiele dargelegt. Teile beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

Beispiel 1 (Stand der Technik)

Eine flache Knopfzelle (0,25 cm hoch x 2,5 cm Durchmesser) ist mit einer Lithiumfolienscheibe, die etwa 70 mg wiegt, einem scheibenförmigen Separator aus Polypropylenvlies und einer Kathodenscheibe aufgebaut, die aus 1 g eines Gemischs von 90 % $\beta\text{-MnO}_2$, 6 % Graphit und 4 % Teflonpulver gepreßt wurde. Als Elektrolyt werden etwa 275 mg 1m LiClO_4 in einem 1:1-Volumengemisch aus Propylencarbonat und Dimethoxyethan eingesetzt. Die Zelle wird mit einer Last von 5 $\text{K}\Omega$ bei Raumtemperatur entladen und erzeugt etwa 225 mAh bis zur Abschaltung bei 2,0 V.

232979 8 - 6 -

Beispiel 2 (Stand der Technik)

Eine Zelle wird gemäß Beispiel 1 hergestellt und mit einer Last von 5 K Ω bei -20 °C entladen und erzeugt etwa 150 mAh bis zur Abschaltung bei 2,0 V.

Beispiel 3 (Modifizierter Stand der Technik)

Eine Zelle wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit einer Elektrolytlösung von 1m LiClO₄ in Propylencarbonat. Die Zelle wird oberhalb etwa -20 °C entladen und erzeugt etwa 102 mAh bis zur Abschaltung bei 2,0 V.

Beispiel 4

Eine Zelle wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit einer Elektrolytlösung von 1m Li(DME)₂ClO₄ in Propylencarbonat. Die Zelle wird wie oben bei Raumtemperatur entladen und erzeugt etwa 227 mAh bis zur Abschaltung bei 2,0 V.

Beispiel 5

Eine Zelle wird gemäß Beispiel 4 hergestellt und ähnlich entladen, jedoch bei -20 °C. Die Zelle erzeugt etwa 149 mAh bis zur Abschaltung bei 2,0 V.

Aus den obigen Beispielen wird offenkundig, daß die Entfernung des Dimethoxyethanlösungsmittels aus der Zelle, wobei nur das PC-Lösungsmittel zurückbleibt, eine Zelle mit beachtlich verringerter Kapazität bei niedrigen Temperaturen von -20 °C erzeugt, wohingegen der Einsatz der erfindungsgemäßen Komplexsalze anstelle von freiem DME und Perchlorat zu Zellen mit ähnlichen Raumtemperatur- und Tieftemperaturverhalten, bezogen auf die bekannten Zellen mit freiem Dimethoxyethan führt. So wird die Sicherheit in den Zellen der Erfindung durch die Verwendung von Komplexsalzen (und die Entfernung von freien, flüchtigen Lösungsmitteln) verbessert, jedoch ohne signifikante Nachteile in Form verminderter Kapazität bei niedrigen Temperaturen.

18. 3. 1982

59 741 / 17

23 2979 8 - 8 -

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Verbesserung der Sicherheit einer nicht-wässrigen, elektrochemischen Zelle mit einem Elektrolyt-system, welches ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz als Elektrolyten, ein normalerweise flüchtiges Lösungsmittel und ein zweites Lösungsmittel aufweist, bei dem das Salz in den Lösungsmitteln aufgelöst wird, gekennzeichnet dadurch, daß man zuvor einen stöchiometrischen Komplex aus dem Salz und dem flüchtigen Lösungsmittel bildet, wobei das normalerweise flüchtige Lösungsmittel der Zelle im wesentlichen nur in dieser Komplexform durch seine Solvata-tion mit dem zweiten Lösungsmittel zugeführt wird und die Zelle frei von nichtkomplexiertem, normalerweise flüchtigem Lösungsmittel ist.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das flüchtige Lösungsmittel ein Ether ist.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Ether aus Dimethoxyethan, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan, Tetrahydrofuran, Diglym und Triglym ausgewählt wird.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Elektrolytsalz aus Alkali- und Erdalkali-metallsalzen mit PF_6^- , AsF_6^- , CF_3SO_3^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, NO_3^- , Bromid-, Chlorid-, Jodid- oder Perchloratanionen ausge-wählt wird.
5. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß das Elektrolytsalz Lithiumperchlorat ist.

18. 3. 1982

59 741 / 17

23 2979 8 - ~~8~~ -

6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die elektrochemische Zelle eine Lithium-anode aufweist.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß das zweite Lösungsmittel Propylencarbonat enthält.
8. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß das Elektrolytsalzlösungsmittel des weiteren ein Lösungsmittel mit einer niedrigeren Viskosität als die des Propylencarbonats bei niedrigen Temperaturen enthält.
9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Zelle einen Mangandioxid-Kathoden-Depolarisator aufweist.