

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 156152 B

(21) Patentansøgning nr.: 1214/80

(51) Int.Cl.⁴ H 01 M 6/14

(22) Indleveringsdag: 20 mar 1980

(24) Løbedag: 27 jun 1980

(41) Alm. tilgængelig: 28 dec 1980

(44) Fremlagt: 26 jun 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 27 jun 1979 US 052467 06 maj 1980 US 147218

(71) Ansøger: *EVEREADY BATTERY COMPANY INC.; Checkerboard Square; St. Louis; Missouri 63164, US

(72) Opfinder: Tibor *Kalnoki-Kis; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) Ikke-vandigt elektrokemisk element

(56) Fremdragne publikationer

DE freml. skrift nr. 2608547
US pat. nr. 3993501

(57) Sammendrag:

1214-80

Et ikke-vandigt element omfattende en aktiv metalanode, såsom lithium, en katodekolektor og en flydende katode-elektrolyt, hvori der er opløst en vinylpolymer. Katode-elektrolytten omfatter en forbindelse opløst i en aktiv, reducerbar elektrolytsolvent, såsom mindst ét oxyhalid af en af grundstofferne i gruppe V eller VI i den periodiske tabel, og/eller et flydende halid af et grundstof fra gruppe IV, V eller VI. Den aktive, reducerbare elektrolytsolvent udøver en dobbeltfunktion ved at virke som solvent for elektrolytsaltet og som en aktiv katode. Vinylpolymeren kan være en homopolymer af vinyl- eller vinylidenchlorid, eller en copolymer indeholdende vinylchlorid eller vinylidenchlorid, hvorhos der er copolymeriseret mindst én monomer udvalgt blandt vinylestere, dibasiske syrer, diestere af dibasiske syrer eller monoestere af dibasiske syrer.

Tilsætningen af en vinylpolymer til den flydende katode-elektrolyt hindrer anodepassivering, hvorved initial spændingsforsinkelse i elementet under udladning i alt væsentligt elimineres.

DK 156152 B

Opfindelsen angår et ikke-vandigt elektrokemisk element med en ionisk ledende katode-elektrolytopløsning, som i en aktiv, flydende katodevæske indeholder opløst stof, en aktiv metalanode, en katode-kollektor og en separator, der er anbragt mellem anoden og katode-kollektoren.

Udviklingen af højenergibatterisystemer kræver bl.a. kompatibilitet mellem en elektrolyt, der har ønskelige elektrokemiske egenskaber, og højreaktive anodematerialer, såsom lithium eller lignende. Brugen af vandige elektrolytter er udelukket i disse systemer, eftersom anodematerialerne er tilstrækkeligt reaktive til kemisk at reagere med vand. For at realisere den høje energitæthed, der er opnåelig ved brug af disse meget reaktive anoder, har det derfor været nødvendigt at undersøge muligheden for anvendelse af ikke-vandige elektrolytsystemer.

Det heri anvendte udtryk "ikke-vandig elektrolyt" refererer til en elektrolyt, som er sammensat af en opløst forbindelse, såsom f.eks. et metalsalt eller et komplekst salt af grundstoffer fra gruppe IA, gruppe IIA, gruppe IIIA eller gruppe VA i den periodiske tabel, der er opløst i en passende, ikke-vandig solvent. Det heri anvendte udtryk "periodisk tabel" henviser til den periodiske tabel for grundstofferne, som den er angivet på indersiden af bogomslaget af Handbook of Chemistry and Physics, 48. udgave, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1967-68.

Der kendes en mangfoldighed af opløste forbindelser og mange er blevet foreslået til brug, men udvælgelsen af en passende solvent har været specielt vanskelig. Den ideelle batterielektrolyt vil omfatte et solventopløst forbindelsespar, som har et stort væskeområde, stor ionisk konduktivitet og stabilitet. Et stort væskeområde, dvs. højt kogepunkt og lavt frysepunkt, er vigtigt, hvis batteriet skal operere ved andre end normale omgivelsestemperaturer. Høj ionisk konduktivitet er nødvendig, hvis batteriet skal have en høj duelighedsgrad. Stabilitet er nødvendig for elektrode-materialerne, materialerne i elementkonstruktionen og produkterne fra elementreaktionen for at tilvejebringe lang levetid ved brug i et primært eller sekundært batterisystem.

Det er for nylig blevet omtalt i litteraturen, at visse materialer er i stand til at virke både som en elektrolytbærer, dvs. som solvent for elektrolytsaltet, og som den aktive katode for et ikke-vandigt, elektrokemisk element. I beskrivelserne til US
5 patenterne nr. 3.475.226, 3.567.515 og 3.578.500 omtales, at flydende svovldioxid eller opløsninger af svovldioxid og en co-solvent vil udøve denne dobbeltfunktion i ikke-vandige, elektrokemiske elementer. Selvom disse opløsninger udøver deres dobbeltfunktion, er de ikke uden alvorlige ulemper i brug.
10 Svovldioxid er altid til stede, og da den er en gas ved almindelige temperaturer, må den holdes i elementet som en væske under tryk eller opløst i en flydende solvent. Hvis svovldioxidet bruges alene, opstår der håndterings- og pakningsproblemer, og hvis svovldioxid skal opløses i en flydende solvent, må der anvendes en
15 yderligere komponent og et ekstra samlingstrin. Som fremført ovenfor er et stort væskeområde, der omfatter normale omgivelsestemperaturer, et ønskeligt karakteristikum for en elektrolytsolvent. Svovldioxid er ved atmosfærisk tryk indlysende mangelfuld i så henseende.

20 I beskrivelsen til US patent nr. 3.993.501 omtales en fremgangsmåde til formindskelse eller forebyggelse af uønskkelige spændingsforsinkelser ved begyndelsen af udladningen i ikke-vandige elementer, idet der anvendes en oxyhalogenidholdig katode-elektrolyt ved
25 tilvejebringelse af en vinylpolymerfilmbelægning på overfladen af den anode, som kontakter katode-elektrolytten. Redegørelsen i dette patentskrift medtages heri ved nærværende reference.

Formålet med nærværende opfindelse er at tilvejebringe et ikke-vandigt elektrokemisk element med de indledningsvis angivne karakteristika, og som ikke er behæftet med de ovenfor anførte ulemper.

Dette formål opnås med det elektrokemiske element ifølge opfindelsen, som er ejendommeligt ved, at der i katode-elektrolytopløsningen
35 er opløst en vinylpolymer i en koncentration på fra 0,25 til 4,0 g/l elektrolyt.

Vinylpolymerens koncentration er fortrinsvis på fra 0,5 til 1,5 g/l.

Opfindelsen vil i det følgende blive yderligere belyst.

Opfindelsen angår således et ikke-vandigt element med høj energitæthed omfattende en aktiv metalanode, en katodekollektor, en ionisk ledende katode-elektrolytopløsning, der omfatter en forbindelse opløst i en aktiv, flydende katodevæske (depolarisator), med eller uden en reaktiv eller ikke-reaktiv co-solvent, i hvilket element der i elementets katode-elektrolyt er opløst en vinylpolymer til formindskelse af varigheden af elementets spændingsforsinkelse under udladning. Koncentrationen af den vinylpolymer, der er opløst i katode-elektrolytten, skal ligge mellem 0,25 g/l og 4,0 g/l katode-elektrolyt. Koncentrationen bør fortrinsvis ligge mellem 0,5 og 1,5 g/l og mest fortrinsvis være ca. 0,5 g/l. En koncentration under 0,25 gram pr. liter formodes at være ineffektiv til meningsfuld reduktion af varigheden af spændingsforsinkelsen ved initiel udladning, medens en koncentration over 4,0 g/l ikke viser nogen effektiv forbedring med hensyn til yderligere reduktion af varigheden af spændingsforsinkelsen ved initiel udladning.

Det her anvendte udtryk "vinylpolymer" omfatter polymerer, i hvilke de monomere enheder er ens (dvs. homopolymerer) eller forskellige fra hinanden (dvs. copolymerer).

Som anvendt her og som beskrevet i en artikel med titlen "Electrochemical Reactions In Batteries" af Akiya Kozawa og R.A.Powers i Journal of Chemical Education - vol. 49, s. 587 til 591, sept. 1972 udgave, er en katodedepolarisator katodereaktanten og derfor reduceres materialet elektrokemisk ved katoden. Katodekollektoren er ikke et aktivt reducerbart materiale men fungerer som en strømkollektor plus elektronleder for den positive pol (katoden) i et elektrokemisk element. Med andre ord er katodekollektoren stedet for den elektrokemiske reduktionsreaktion i det aktive katodemateriale og den elektroniske leder til katodepolen i elementet.

Et flydende, aktivt reducerbart katodemateriale (depolarisator) kan enten blandes med en ledende, opløst forbindelse, som er et ikke-reaktivt materiale, men som tilsættes for at forbedre ledningsevnen af de væskeformige, aktivt reducerbare katodematerialer, eller det kan blandes med både en ledende, opløst forbindelse

og et reaktivt eller ikke-reaktivt co-solventmateriale. Et reaktivt co-solventmateriale er et, som er elektrokemisk aktivt, og som derfor fungerer som et aktivt katodemateriale, medens et ikke-reaktivt co-solventmateriale er et, som er elektrokemisk
5 inaktivt, og som derfor ikke fungerer som et aktivt katodemateriale.

Separatoren i elementet ifølge den foreliggende opfindelse skal være kemisk inert og uopløselig i den flydende katode-elektrolyt og
10 have en porøsitet, som tillader den flydende elektrolyt at trænge igennem og kontakte elementets anode og derved etablere en ionoverføringsvej mellem anoden og katoden. En egnet separator til brug i forbindelse med den foreliggende opfindelse er en ikke-vævet eller vævet glasfibermåtte.

15 Et hvilket som helst kompatibelt fast stof, som i alt væsentligt er elektronledende, vil være anvendeligt som katodekollektor i elementer ifølge den foreliggende opfindelse.

20 Det er ønskeligt at have så meget overfladekontakt som muligt mellem katode-elektrolytten og kollektoren. Det foretrækkes derfor at anvende en porøs kollektor, eftersom den vil tilvejebringe et stort overflade-grænsefladeareal med den flydende katode-elektrolyt. Kollektoren kan være metallisk og kan være til stede i en hvilken
25 som helst fysisk form, såsom en metallisk film, skærm eller et presset pulver. En kollektor af presset pulver skal imidlertid fortrinsvis mindst delvis bestå af et kulholdigt materiale eller et andet materiale med et stort overfladeareal.

30 Den opløste forbindelse kan være et enkelt- eller dobbeltsalt, som vil frembringe en ionisk ledende opløsning, når det opløses i solventen. Foretrukne opløste forbindelser er komplekser af uorganiske eller organiske Lewis-syrer og uorganiske, ioniserbare salte. Hovedkravene for anvendeligheden er, at saltet, hvad enten det er
35 simpelt eller komplekst, skal være foreneligt med den solvent, der anvendes, og at det giver en opløsning, som er ionisk ledende. Ifølge Lewis- eller elektronbegrebet for syrer og baser kan mange substanser, som ikke indeholder noget aktivt hydrogen fungere som syrer eller acceptorer af elektrondipoler. Det grundlæggende begreb

er omtalt i den kemiske litteratur (Journal of the Franklin Institute, bind 226 - juli/dec. 1938, s. 293-313, af G.N. Lewis.).

5 En foreslået reaktionsmekanisme for den måde, hvorpå disse komplekser fungerer i en solvent, er omtalt i detaljer i beskrivelsen til US patent nr. 3.542.602, hvori det foreslås, at det kompleks- eller dobbeltsalt, der dannes mellem Lewis-syren og det ioniserbare salt, giver en enhed, som er mere stabil end de to komponenter alene.

10

Typiske Lewis-syrer, der er egnede til brug ved den foreliggende opfindelse, omfatter aluminiumfluorid, aluminiumbromid, aluminiumchlorid, antimonpentachlorid, zirconiumtetrachlorid, phosphorpentachlorid, borfluorid, borchlorid og borbromid.

15

Ioniserbare salte, der er brugbare i kombination med Lewis-syrerne, omfatter lithiumfluorid, lithiumchlorid, lithiumbromid, lithiumsulfid, natriumfluorid, natriumchlorid, natriumbromid, kaliumfluorid, kaliumchlorid og kaliumbromid.

20

De dobbeltsalte, der dannes mellem en Lewis-syre og et uorganisk, ioniserbart salt, kan anvendes som sådan, eller de individuelle komponenter kan tilsættes separat til solventen til dannelse af saltet eller de resulterende ioner in situ. Et sådant dobbeltsalt er f.eks. det, der dannes ved kombinationen af aluminiumchlorid og
25 lithiumchlorid til opnåelse af lithiualuminiumtetrachlorid.

Ifølge den foreliggende opfindelse er der tilvejebragt et ikke-vandigt, elektrokemisk system, der omfatter en aktiv metalanode, en
30 katodekollektor, en separator og en flydende katode-elektrolyt, hvori der er opløst en vinylpolymer, hvilken katode-elektrolyt omfatter en forbindelse opløst i en aktiv, reducerbar elektrolyt-solvent, såsom mindst et oxyhalogenid af et af grundstofferne fra gruppe V eller gruppe VI i den periodiske tabel, og/eller et
35 flydende halogenid af et grundstof fra gruppe IV, V eller VI i den periodiske tabel, med eller uden en co-solvent. Den aktive, reducerbare elektrolytsolvent udøver en dobbeltfunktion ved at virke som solvent for elektrolytsaltet og som en aktiv katode (depolarisator) i elementet. Udtrykket "katode-elektrolyt" anvendes

her til at betegne elektrolytholdige solventer, der kan udøve denne dobbeltfunktion.

Brugen af en enkelt komponent i elementet som både elektrolytsolvent og aktiv katode (depolarisator) er en relativ ny udvikling, 5
eftersom det tidligere i almindelighed blev antaget, at de to funktioner nødvendigvis var uafhængige og ikke kunne udføres af det samme materiale. For at en elektrolytsolvent skal kunne fungere i et element, er det nødvendigt, at den kontakter både anoden og 10
katoden (depolarisatoren), således at der dannes en kontinuert ionvej mellem de to. Det er således almindeligvis blevet antaget, at det aktive katodemateriale aldrig må være i direkte kontakt med anoden, og det syntes derfor, at de to funktioner gensidigt udelukkede hinanden. Det er imidlertid for nylig blevet erkendt, at 15
visse aktive katodematerialer, såsom de flydende oxyhalogenider, ikke på nævneværdig måde reagerer kemisk med et aktivt anodemetal på grænsefladen mellem metallet og katodematerialet og derved tillader katodematerialet at kontakte anoden direkte og samtidig fungere som elektrolytbæreren. Selv om årsagen til hæmningen af 20
en direkte kemisk reaktion ikke er fuldt forstået på nuværende tidspunkt, og ansøgeren ikke ønsker at være begrænset af nogen teori om opfindelsen, ser det ud som om, at direkte kemisk reaktion hæmmes enten ved en ibygget høj aktiveringsenergi for reaktionen eller ved dannelsen af en tynd, beskyttende film på anodeoverfladen. En hvilken som helst beskyttende film på anodeoverfladen må 25
ikke dannes i en sådan grad, at det resulterer i en stor forøgelse af anode-polarisationen.

Skønt de flydende, aktive reducerbare katodevæsker, såsom oxyhalogeniderne, hæmmer den direkte omsætning af aktive metalanodeoverflader tilstrækkeligt til at tillade dem at fungere som både katodematerialet og som elektrolytbæreren i ikke-vandige elementer, forårsager de dannelse af en overfladefilm, som består af et temmelig tungt lag af krystallinsk materiale, på den aktive metalanode 35
under opbevaring af elementet, navnlig ved høvede temperaturer. Dette krystallinske lag synes at bevirke en passivering af anoden, hvilket resulterer i spændingsforsinkelse ved initiel udladning sammen med høje elementimpedansværdier i området fra 11 til 15 ohm for et standardelement af C-størrelse.

Graden af anodepassivering kan måles ved at observere den tid, der kræves for, at sluttet-kreds spændingen af det opbevarede element kan nå sit tilsigtede niveau, efter at udladningen er påbegyndt. Hvis denne forsinkelse overstiger 20 sekunder, vil anodepassivering-
5 ringen anses for at være urimelig til de fleste anvendelser. Hvad der er blevet observeret i f.eks. lithium-oxyhalogenidelements-systemer er, at efter at en belastning er påført mellem elementets poler, falder elementspændingen straks under det tilsigtede udladnings-niveau, stiger derefter med en af temperaturen, tykkelsen af det
10 krystallinske lag og den elektriske belastning afhængig hastighed.

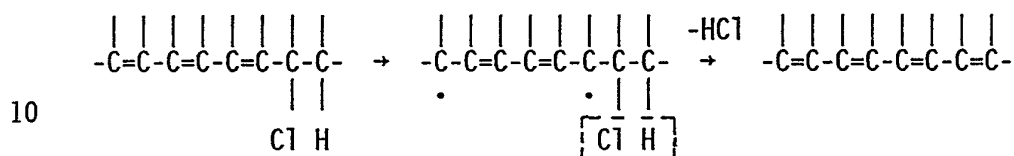
Den nøjagtige sammensætning af dette lag kendes ikke. Tykkelsen og densiteten af det krystallinske lag såvel som størrelsen og formen af krystallerne blev observeret at variere med længden af opbevarings-
15 perioden og også med temperaturen under opbevaring, f.eks. er der ved lave temperaturer en relativt lille vækst af krystallaget sammenlignet med den større vækst af laget ved højere temperaturer på ca. 70°C. Det er også blevet observeret, at når oxyhalogenider, såsom thionyl- eller sulfurylchlorid, mættes med SO₂, og derefter
20 placeres i et lithiumanodeelement, dannes der på lithiumoverfladen hurtigt et krystallinsk lag, som derved passiverer lithium'et.

Ifølge den foreliggende opfindelse har det vist sig, at anodepassivering i alt væsentligt kan forhindres ved at opløse en
25 vinylpolymer i den flydende katode-elektrolyt i en koncentration på fra 0,25 til 4,0 g/l elektrolyt.

Vinylpolymeren må forblive stabil i den flydende katode-elektrolyt og ikke effektivt nedsætte elementets kapacitet under opbevaring og
30 udladning af elementet, og i de fleste tilfælde vil den endog forøge elementets kapacitet ved højhastighedsudladning. Skønt opfinderen ikke ønsker at være begrænset af nogen teori om opfindelsen, synes det som om, at en grund til, at vinylpolymererne, f.eks. vinylchloridpolymerer, er stabile i oxyhalogenidkatode-elektrolytelement-systemet, f.eks. lithium-oxyhalidelements-systemet, kan forklares som
35 følger:

En af de anerkendte mekanismer for vinylpolymernedbrydning er

dehydrochlorering, dvs. afspaltning af et Cl-atom og H-atom under dannelse af HCl. Denne proces forløber indtil elektronegativiteten af de resterende Cl-atomer på polymeren kompenseres af konjugationsenergien (dvs. dobbeltbindingsdannelse) i polymeren. Yderligere nedbrydning antages derefter at finde sted via en fri-radikalmekanisme som følger:



(* indikerer fri radikal)

De fleste af de forbindelser, som er blevet iagttaget at indvirke på eller interferere med polymernedbrydning kan forklares ved dannelsen af radikaler af typerne $R\cdot$, $RO\cdot$, $ROO\cdot$ og atomarchlor. Den reaktionsmekanisme, ved hvilken SO_2Cl_2 sønderdeles, antages at forløbe ved fri radikal dannelse, dvs. $Cl\cdot$ og $SO_2Cl\cdot$ som omtalt i artiklen med titlen "The Mechanism of the Thermal Decomposition of Sulfuryl Chloride" af Z.G.Szabo og T.Bérces, Zeit. für Physikalische Chemie Neue Folge 12:168-195 (1952). Ifølge LeChatelier-princippet (kemisk ligevægt) kan stabiliteten af vinylchloridpolymerer således måske være forøget i et miljø som det, der er fremherskende i oxyhalogenidsystemer. Med andre ord, hvis koncentrationen af et hvilket som helst nedbrydningsprodukt øges, vil reaktionsligevægten forskydes til fordel for den oprindelige, ikke-nedbrudte polymer.

De vinylpolymermaterialer, der er egnede til brug ifølge den foreliggende opfindelse, er normalt faste vinylpolymerer, såsom homopolymerer af vinyl- eller vinylidenchlorid, eller copolymerer, der indeholder vinylchlorid eller vinylidenchlorid, hvorhos der er copolymeriseret mindst én af følgende monomerer udvalgt fra gruppen bestående af vinylstre, dibasiske syrer, diestre af dibasiske syrer og monoestre af dibasiske syrer. Det her anvendte udtryk "copolymer" henviser til blandede polymerer eller polyblandinger såvel som heteropolymerer dannet ud fra to eller flere uens monomerer, der er polymeriseret sammen (reference: Concise Chemical and Technical

Dictionary, 3. udgave, H. Bennett, editor, Chemical Publishing Co., 1974).

5 Generelle eksempler på egnede copolymerer omfatter kombinationer af vinylchlorid copolymeriseret med vinylestre, såsom vinylacetat og lignende; vinylchlorid copolymeriseret med diestre af dibasiske syrer, såsom dibutylmaleat; vinylchlorid copolymeriseret med vinyl-
10 estre, såsom vinylacetat og dibasiske syrer eller mono- eller diestre af dibasiske syrer, såsom maleinsyre, eller dibutyl- eller monobutylmaleat. Specifikke eksempler er: en vinylchlorid-vinylacetat copolymer, der indeholder 97% vinylchlorid - 3% vinylacetat; en vinylchlorid-vinylacetat copolymer, der indeholder 86% vinylchlorid - 14% vinylacetat; en vinylchlorid-vinylacetatdibasiske syre copolymer, der indeholder 86% vinylchlorid - 13% vinylacetat - 1% malein-
15 syre.

Egnede vinylpolymermaterialer, der er egnede til brug ved den foreliggende opfindelse, omtales også i beskrivelsen til US patent nr. 1.141.870, som inkorporeres her ved reference.

20 Vinylpolymererne til brug ved den foreliggende opfindelse må være i stand til at opløses i elementets katode-elektrolytsolvent eller solvent og co-solvent og må ikke sønderdeles i katode-elektrolytten.

25 Det effektive koncentrationsområde for vinylpolymeren i katode-elektrolytten kan variere mellem 0,25 og 4,0 g/l og fortrinsvis mellem 0,25 og 1,5 g/l. En koncentration under 0,25 g/l i katode-elektrolytten ville være ineffektiv til i alt væsentligt at forhindre passivering af den aktive metalanode, såsom lithium i et
30 lithium-oxyhalogenidsystem, medens en koncentration på over ca. 4,0 g/l ikke ville give nogen yderligere beskyttelse og muligvis også reducere elementudladningskapaciteten.

35 Vinylpolymeren kan opløses direkte i elementets katode-elektrolytsolvent under anvendelse af traditionelle fremgangsmåder. Således kan en vinylpolymer, såsom vinylchlorid-vinylacetat opløses direkte i thionylchlorid inden eller efter tilsætning af den ioniske forbindelse. En fordel ved at tilsætte vinylpolymeren direkte til

katode-elektrolytten i stedet for at belægge anoden er, at det resulterer i bedre kontrol af mængden af den til elementet tilsatte vinylpolymer. Ydermere er det i den kommercielle fremstilling af elementer meget nemmere at tilsætte vinylpolymeren til katode-
 5 elektrolytten i stedet for at belægge anoden med en vinylpolymerfilm.

Egnede oxyhalogenider til brug ved den foreliggende opfindelse omfatter sulfurylchlorid, thionylchlorid, phosphoroxychlorid,
 10 thionylbromid, chromylchlorid, vanadyltribromid og seleniumoxychlorid.

Brugbare organiske co-solventer til brug ved den foreliggende opfindelse omfatter følgende klasser af forbindelser:

15 Trialkylborater: f.eks. trimethylborat $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ (flydende område $-29,3$ til 67°C)

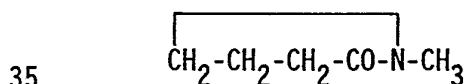
20 Tetraalkylsilicater: f.eks. tetramethylsilicat $((\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$ (kogepunkt 121°C)

Nitroalkaner: f.eks. nitromethan, CH_3NO_2 (flydende område -17 til $100,8^\circ\text{C}$)

25 Alkylnitriler: f.eks. acetonitril, CH_3CN (flydende område -45 til $81,6^\circ\text{C}$)

Dialkylamider: f.eks. dimethylformamid, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (flydende område $-60,48$ til 149°C)

30 Lactamer: f.eks. N-methylpyrrolidon,



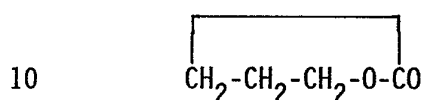
(flydende område -16 til 202°C)

Tetraalkylurinstoffer: f.eks. tetramethylurinstof, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (flydende område $-1,2$ til 166°C)

Monocarboxylsyreestere: f.eks. ethylacetat (flydende område -83,6 til 77,06°C)

Orthoestere: f.eks. trimethylorthoformiat, $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$ (kogepunkt 103°C)

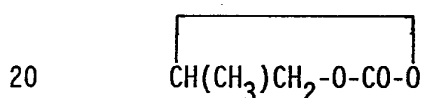
Lactoner: f.eks. γ -butyrolacton,



(flydende område -42 til 206°C)

Dialkylcarbonater: f.eks. dimethylcarbonat, $\text{OC}(\text{OCH}_3)_2$ (flydende område 2 til 90°C)

Alkylencarbonater: f.eks. propylencarbonat,



(flydende område -48 til 242°C)

Monoethere: f.eks. diethylether (flydende område -116 til 34,5°C)

Polyethere: f.eks. 1,1- og 1,2-dimethoxyethan (flydende område -113,2 til 64,5°C h.h.v. -58 til 83°C)

Cykliske ethere: f.eks. tetrahydrofuran (flydende område -65 til 67°C); 1,3-dioxolan (flydende område -95 til 78°C)

Nitroaromatiske forbindelser, f.eks. nitrobenzen (flydende område 5,7 til 210,8°C)

Aromatiske carboxylsyrehalogenider: f.eks. benzoylchlorid (flydende område 0 til 197°C); benzoylbromid (flydende område -24 til 218°C);

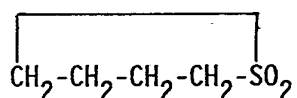
Aromatiske sulfonsyrehalogenider: f.eks. benzensulfonylchlorid (flydende område 14,5 til 251°C);

Aromatiske phosphorsyredihalogenider: f.eks. benzenphosfonyldichlorid (kogepunkt 258°C);

5 Aromatiske thiophosphorsyredihalogenider: f.eks. benzenthiofosfonyldichlorid (kogepunkt 124°C ved 5 mm.)

Cykliske sulfoner: f.eks. sulfolan

10



(smeltepunkt 22°C) 3-methylsulfolan (smeltepunkt -1°C)

15

Alkylsulfonsyrehalogenider: f.eks. methansulfonylchlorid (kogepunkt 161°C)

20

Alkylcarboxylsyrehalogenider: f.eks. acetylchlorid (flydende område -112 til 50,9°C); acetylchlorid (flydende område -96 til 76°C); propionylchlorid (flydende område -94 til 80°C)

25

Mættede heterocykliske forbindelser: f.eks. tetrahydrothiophen (flydende område -96 til 121°C); 3-methyl-2-oxazolidon (smeltepunkt 15,9°C)

30

Dialkylsulfamsyrehalogenider: f.eks. dimethylsulfamylchlorid (kogepunkt 80°C, 16 mm.)

Alkylhalogensulfonater: f.eks. ethylchlorsulfonat (kogepunkt 151°C)

35

Umættede heterocykliske carboxylsyrehalogenider: f.eks. 2-furoylchlorid (flydende område -2 til 173°C)

Fem-ledede, umættede, heterocykliske forbindelser: f.eks. 3,5-dimethylisoxazol (kogepunkt 140°C); 1-methylpyrrol (kogepunkt 114°C); 2,4-dimethylthiazol (kogepunkt 144°C); furan (flydende område -85,65 til 31,36°C)

Estere og/eller halogenider af dibasiske carboxylsyre: f.eks.

ethyloxalylchlorid (kogepunkt 135°C)

Blandede alkylsulfonsyrehalogenider og carboxylsyrehalogenider:
f.eks. chlorsulfonylacetylchlorid (kogepunkt 98°C ved 10 mm)

5

Dialkylsulfoxider: f.eks. dimethylsulfoxid (flydende område 18,4 til 189°C)

10

Dialkylsulfater: f.eks. dimethylsulfat (flydende område -31,75 til 188,5°C)

Dialkylsulfitter: f.eks. dimethylsulfit (kogepunkt 126°C)

15

Alkylensulfitter: f.eks. ethylenglycolsulfit (flydende område -11 til 173°C)

Halogenerede alkaner: f.eks. methylenchlorid (flydende område -95 til 40°C); 1,3-dichlorpropan (flydende område -99,5 til 120,4°C).

20

Blandt de ovenfor nævnte er de foretrukne co-solventer nitrobenzen, tetrahydrofuran, 1,3-dioxolan, 3-methyl-2-oxazolidon, propylen-carbonat, γ -butyrolacton, sulfolan, ethylenglycolsulfit, dimethylsulfit og benzoylchlorid. Blandt de foretrukne co-solventer er de bedste nitrobenzen, 3-methyl-2-oxazolidon, benzoylchlorid, dimethylsulfit og ethylenglycolsulfit, fordi de er mere kemisk inerte over for batterikomponenter og har store væskeformige områder, og specielt fordi de tillader meget effektiv brug af katodematerialerne.

25

30

Det ligger også inden for den foreliggende opfindelse at anvende uorganiske solventer, såsom flydende, uorganiske halogenider af grundstoffer fra grupperne IV, V og VI i den periodiske tabel, f.eks. selentetrafluorid (SeF_4), selenmonobromid (Se_2Br_2), thiophosphorylchlorid (PSCl_3), thiophosphorylbromid (PSBr_3), vanadium-pentafluorid (VF_5), blytetrachlorid (PbCl_4), titantetrachlorid (TiCl_4), disvovldecafluorid (S_2F_{10}), tinbromidtrichlorid (SnBrCl_3), tindibromiddichlorid (SnBr_2Cl_2), tintribromidchlorid (SnBr_3Cl), svovlmonochlorid (S_2Cl_2) og svovldichlorid (SCl_2). Disse halogenider vil, ud over at fungere som en elektrolytsolvent i ikke-vandige

35

elementer, også fungere som en aktiv, reducerbar katode, og derved bidrage til det samlede aktivt reducerbare materiale i sådanne elementer.

- 5 Brugbare anodematerialer er almindeligvis fortærbare metaller og omfatter aluminium, alkalimetallerne, jordalkalimetallerne og legeringer af alkalimetaller eller jordalkalimetaller med hinanden eller med andre metaller. Det i beskrivelsen anvendte udtryk "legering" omfatter blandinger, faste opløsninger, såsom lithium-magnesium, og intermetalliske forbindelser, såsom lithiummonoaluminid. De
10 foretrukne anodematerialer er alkalimetallerne, såsom lithium, natrium og kalium, og jordalkalimetallerne, såsom calcium.

- Når man ved den foretrukne udførelsesform udvælger det specielle
15 oxyhalogenid til et specielt element ifølge den foreliggende opfindelse, bør man også overveje stabiliteten af det specielle oxyhalogenid i nærværelse af de andre elementkomponenter og driftstemperaturer, ved hvilke elementet forventes at skulle fungere. Der bør således udvælges et oxyhalogenid, som vil være stabilt i nærværelse af de andre elementkomponenter.
20

Hvis det yderligere ønskes at gøre elektrolytopløsningen mere viskøs eller omdanne den til en gel, kan der tilsættes et geldannende middel, såsom kolloidsiliciumoxid.

25

De efterfølgende eksempler er illustrative for den foreliggende opfindelse og har ikke til hensigt på nogen måde at være en begrænsning heraf.

EKSEMPEL 1

30

- Adskillige elementer med en diameter på 1,20 cm blev fremstillet under anvendelse af en lithiumanode, en carbonholdig katodekollektor, en ikke-vævet glasfiberseparator og en katode-elektrolyt, der omfattede 1,5 M LiAlCl_4 i SOCl_2 med lithiumsulfid og 3 volumenprocent S_2Cl_2 . Ydermere opløstes en vinylacetat/vinylchlorid copolymer indeholdende 97 vægtprocent vinylchlorid og 3 vægtprocent vinylacetat (opnået kommercielt fra Union Carbide Corporation som VYNW) eller en vinylacetat/ vinylchlorid copolymer, der indeholder 86 vægt% vinylchlorid og 14 vægt% vinylacetat (opnået kommercielt fra
35

Union Carbide Corporation som VYHH), i katode-elektrolytten i nogle af elementerne i den koncentration, der er angivet i tabel 1. Efter opbevaring i ca. 5 dage ved stuetemperatur afprøvedes elementerne for åben-kreds spænding (OCV), impedans (ohm), initielspænding ved udladning over en 75-ohm belastning efter 1 sekund, kortslutningsstrøm (SSC), ampere-time (amp-h), udladningskapacitet over en 75-ohm belastning og ampere-time udladningskapacitet over en 250-ohm belastning. De således opnåede resultater er anført i tabel 1. Som det fremgår af de viste resultater udviste de elementer, der indeholder vinylpolymeren i katode-elektrolytten, højere initielspændinger efter 1 sekund, højere kortslutningsstrømme og lavere impedans.

15

20

25

30

35

Tabel I

	Intet additiv	VYNW i katode-elektrolyt (g/l)						VYHH i katode- elektro- lyt 0,5g/l	
		0,25	0,5	1,0	2,1	4,2	8,4	8,4	1yt 0,5g/l
	element nr.1	element nr.2	element nr.3	element nr.4	element nr.5	element nr.6	element nr.7	element nr.7	element nr.8
OCV (volt)	3,70	3,69	3,69	3,69	3,69	3,69	3,69	3,69	3,70
Impedans (ohm)	8,3	7,5	6,9	7,6	6,4	6,0	5,7	5,7	8,1
Spænding after 1 sek.- 75 ohm (volt)	2,8	2,9	2,9	3,2	3,1	3,1	3,2	3,2	3,0
SCC (ampere)	0,6	2,1	2,8	2,1	2,0	1,7	2,7	2,7	1,4
Amp.h. 75 ohm	0,85	0,80	0,82	0,85	0,78	0,80	0,60	0,60	0,82
Amp.-h. 250 ohm	--	--	--	1,36	1,32	1,26	1,22	1,22	--

EKSEMPEL 2

Der blev fremstillet adskillige elementer som i eksempel 1 men med en diameter på 1,90 cm og med den undtagelse, at i alle elementerne opløstes 0,5 g/l VYNW i katode-elektrolytten. Den gennemsnitlige åben-kreds spænding for elementerne var 3,69, den gennemsnitlige impedans var 10,0 ohm, den gennemsnitlige spænding efter 1 sekund, når der udlades over en 75-ohm belastning, var 2,83 volt, den gennemsnitlige spænding efter 5 sekunder, når der udlades over en 75-ohm belastning, var 3,19 volt og kortslutningsstrømmen var 1,2 ampere.

Tre, fire eller fem elementer i hvert prøveparti blev afladet kontinuerligt over enten en 75-ohm belastning eller en 250-ohm belastning eller blev afladet afbrudt i 4 timer pr. dag over enten en 75-ohm eller 250-ohm belastning. Den gennemsnitlige spænding, gennemsnitlige ampere-time (amp-h.) til en 2,7-volt spændingsgrænse og den gennemsnitlige energitæthed i Watt-timer pr. cm^3 (Wh/cm^3) til en 2,7-volt spændingsgrænse er anført i tabel II.

20

25

30

35

Tabel II

Gennemsnitsafledninger				
	Timer	Spænding (volt)	Amp-timer (amp-h)	Energitæthed (Wh/cm ³)
3 elementer - kontinuerlig afladning over 75 ohm	17,4	3,25	0,76	0,52
3 elementer - afbrudt afladning over 75 ohm i 4 timer pr. dag	18,5	3,25	0,80	0,55
4 elementer - kontinuerlig afladning over 250 ohm	89,2	3,40	1,21	0,87
5 elementer - afbrudt afladning over 250 ohm i 4 timer pr. dag	101,4	3,40	1,38	0,98

EKSEMPEL 3

Der blev fremstillet fire prøvepartier med 5 elementer i hver som i
5 eksempel 2. Efter opbevaring i 1 måned ved 71°C gav de 20 elementer
en gennemsnitlig åben-kreds spænding på 3,72 volt, en gennemsnits-
impedans på 12,8 ohm, en gennemsnitsspænding efter 1 sekund, når de
blev afladet over en 75-ohm belastning på 2,5 volt, og en kortslut-
ningsstrøm på mindre end 0,1 ampere.

10

Hvert prøveparti på 5 elementer blev undersøgt som angivet i tabel
III, og gennemsnitsspændingen, det gennemsnitlige antal ampere-timer
til en 2,7-volt spændingsgrænse og den gennemsnitlige energitæthed i
Watt-timer pr. cm³ til en 2,7-volt spændingsgrænse er angivet i
15 tabel III.

20

25

30

35

Tabel III

Gennemsnitsaflysninger				
Prøvebetingelser	Timer	Spænding (volt)	Amp-timer (amp-h)	Energitæthed (Wh/cm ³)
Prøveparti 1 - kontinuerlig afladning over 75 ohm	14,9	3,19	0,63	0,42
Prøveparti 2 - afbrudt afladning over 75 ohm i ½ time pr. dag	15,1	3,19	0,64	0,43
Prøveparti 3 - kontinuerlig afladning over 250 ohm	76,6	3,30	1,01	0,70
Prøveparti 4 - afbrudt afladning over 250 ohm i 4 timer pr. dag	80,0	3,40	1,09	0,77

EKSEMPEL 4

Der blev fremstillet adskillige elementer som i eksempel 2. Efter
5 opbevaring ved 20°C i 6 måneder gav elementerne en gennemsnitlig
åben-kreds spænding på 3,71, en gennemsnitsimpedans på 12,5 ohm, en
gennemsnitsspænding efter 1 sekund, når de blev afladet over en
75-ohm belastning, på 1,9 volt, og en kortslutningsstrøm på mindre
end 0,1 ampere.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v .

1. Ikke-vandig elektrokemisk element med en ionisk ledende katode-
elektrolytopløsning, som i en aktiv, flydende katodevæske indeholder
5 opløst stof, en aktiv metalanode, en katodekollektor og en separa-
tor, der er anbragt mellem anoden og katodekollektoren, k e n d e -
t e g n e t ved, at der i katode-elektrolytopløsningen er opløst en
vinylpolymer i en koncentration på fra 0,25 til 4,0 g/l elektrolyt.
- 10 2. Element ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at koncen-
trationen af vinylpolymeren i katode-elektrolytopløsningen er på fra
0,5 til 1,5 g/l elektrolyt.

15

20

25

30

35