



**NORGE**

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 153624**

STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> H 01 M 6/14

(21) Patentsøknad nr. **802591**  
(22) Inngivelsesdag 03.09.80  
(24) Løpedag 03.09.80  
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -  
(86) Internasjonal inngivelsesdag -  
(85) Videreforingsdag -

(71)(73) Søker/Patenthaver **DURACELL INTERNATIONAL INC.,**  
Berkshire Industrial Park,  
Bethel, CT 06801,  
USA.

(41) Alment tilgjengelig fra 05.03.81  
(44) Utlegningsdag 13.01.86  
(72) Oppfinner **JOSEPH N. BARRELLA,**  
Irvington, NY,  
USA.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 04.09.79, USA, nr. 072525.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **ELEKTROKJEMISK CELLE SOM TÅLER Å  
UTSETTES FOR FEILBRUK.**

(57) Sammendrag

En elektrokjemisk celle som er motstandsdyktig overfor feilbruk, har en aktiv metallanode, et katodedepolarisatorfluidum, en inert katode og en elektrolyttoppløsning. Cellekomponentene har relative kapasiteter og utformninger slik at en tilstrekkelig mengde av det utladningsbare anodemetall utnyttes før cellen når null V (forårsaket av deaktivering av katoden), hvorved når forsert utlading finner sted, polarisering av både anode og katode og dyp cellereversering finner sted i løpet av kort tid derefter. Denne korte tid er ikke over 15% av den opprinnelige utladningstid til null V. Cellen inneholder ytterligere tilstrekkelig med depolarisatorfluidum slik at en del av dette er igjen på tidspunktet for en slik dyp cellereversering.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen angår elektrokjemiske celler som inneholder aktive metallanoder og katodedepolarisatorer i fluidumtilstand, og mer spesielt ikke-vandige celler som inneholder lithumanoder og katodedepolarisatorer av svoveldioxydfuidum ( $\text{SO}_2$ ).

Vekt er nylig blitt lagt på batterisystemet  $\text{Li}/\text{SO}_2$  som den kommersielt beste form av lithiumceller med høy energitetthet. Slike celler har usedvanlig høye energitettheter, kan utlades ved høye hastigheter og spenninger og kan benyttes under forskjellige temperaturbetingelser omfattende ekstremt lave temperaturer. De samme faktorer som gjør slike celler attraktive, betinger imidlertid forskjellige sikkerhetsavveininger. Cellekomponentenes, spesielt lithiumets, reaktivitet gjør det nødvendig for kommersielle formål at cellene er motstandsdyktige overfor misbruk.

Det vanligste av de midler som anvendes for å gjøre elektrokjemiske celler motstandsdyktige overfor misbruk, er en trykkutslippsanordning som generelt hindrer eksplosjoner som kan forårsakes av meget høye trykk i lukkede celler. Slike meget høye trykk skriver seg i alminnelighet fra misbruk, som kortslutning av cellen, hvorved høye innvendige celletemperaturer oppstår med derav følgende høye trykk. Det har imidlertid vist seg at under misbruk- eller feilbrukbetingelser, som forsert utladning eller cellereversering, finner kjemiske reaksjoner sted i cellen som kan føre til branner eller eksplosjoner. Selv om de demper risikoen ved slike betingelser, er celleutslippsanordninger i alminnelighet ikke desto mindre lite effektive hva gjelder å kontrollere slike uønskede reaksjoner.

Det tas ved oppfinnelsen sikte på å tilveiebringe en celle som tåler misbruk og som har en anode av aktivt metall (generelt definert som metaller over hydrogen i EMK-rekken, spesielt alkali- og jordalkalimetaller) og en katodedepolarisator i fluidumtilstand, hvori eksplosjoner, branner og andre uønskede tilstander holdes på et minimum eller unngås fullstendig selv under forsert utladning eller cellereversering.

Det tas ved oppfinnelsen dessuten sikte på å tilveiebringe en celle med en lithumanode og en katodedepolarisator av

svoveldioxyd og med slik motstandsdyktighet overfor misbruk.

En celle ifølge en første form av oppfinnelsen har en aktiv metallanode, en katodedepolarisator i fluidumtilstand i en ikke-vandig elektrolyttoppløsning og en inert katode, hvor den realiserbare kapasitet for den inerte katode i forhold til de realiserbare kapasiteter for anoden og katodedepolarisatoren er avhengig av i det minste én varierbar parameter, og cellen er særpreget ved at blant på forhånd bestemte parametre som fører til at den inerte katode utgjør den begrensende faktor for cellens levealder og de på forhånd bestemte parametre er valgt tilnærmet for misbruksbetingelser, er forholdet mellom den utnyttbare kapasitet av den aktive metallanode og den realiserbare kapasitet av den inerte katode slik at ved slutten av utladningslevealderen for cellen vil den gjenværende mengde utladbart aktivt metall i anoden ikke være over ca. 15% av den mengde aktivt metall som allerede er blitt utladet, og ved at det opprinnelig foreligger et støkiometrisk overskudd av katodedepolarisatoren utover den opprinnelige mengde av det utnyttbare anodemetall.

En celle ifølge en annen form av oppfinnelsen har en aktiv metallanode, en katodedepolarisator i fluidumtilstand i en ikke-vandig elektrolyttoppløsning og en inert katode, hvor den inerte katodes realiserbare kapasitet i forhold til anodens og katodedepolarisatorens realiserbare kapasiteter er avhengig av i det minste én variabel parameter, og cellen er særpreget ved at under på forhånd bestemte parametre som fører til at den inerte katode utgjør den begrensende faktor for cellens levealder og de på forhånd bestemte parametre er valgt for å tilnærme seg misbruksbetingelser, er forholdet mellom den aktive metallanodes utnyttbare kapasitet og den inerte katodes realiserbare kapasitet slik at ved slutten av celleutladning hvor cellen utlades forsert ved en hastighet som er i det vesentlige ekvivalent med den opprinnelige utladningshastighet, er den tid som er nødvendig for anodepolarisasjon ikke større enn ca. 15% av den tid som opprinnelig var nødvendig for å nå slutten av cellens levealder, og ved at under anodepolarisasjonen er gjenværende depolarisa-

torfluidum tilstede.

Den foreliggende oppfinnelse omfatter generelt en elektrokjemisk celle som er motstandsdyktig overfor misbruk og som omfatter en aktiv metallanode (et metall over hydrogen i EMK-rekken), en katodedepolarisator i fluidumtilstand, en inert katode som tilveiebringer reaksjonssentra for cellen, og en elektrolyttoppløsning for ioneledning og materialtransport. Cellen ifølge oppfinnelsen har fortrinnsvis anodebegrensning ved forholdsvis lave utladningshastigheter (ca. 1 mA eller derunder) og ved værelsetemperatur (ca. 25°C), men ved tiltagende høyere utladningshastigheter og/eller lavere temperaturer reduseres den inerte katodes kapasitet som et reaksjonssentra, hvorved katoden tiltagende vil utgjøre den begrensende faktor ved bestemmelse av slutten av cellens levealder ved null V. Denne forandring finner sted på grunn av at ved de høyere utladningshastigheter og lavere temperaturer blir katodens ytre overflate et preferensielt reaksjonssentrum, idet dannede cellereaksjonsprodukter på katodens overflate hindrer ytterligere utnyttelse av katodens indre. Høyere utladningshastigheter forårsaker en hurtig oppbygning av reaksjonsprodukter på katodens overflate, hvorved en dypere inn-trengning i katoden som reaksjonssentrum derved blokkeres. Lavere temperaturer nedsetter i alminnelighet elektrolyttoppløsningens ledningsevne, hvorved også elektrolyttens inn-trengning i katoden reduseres til et minimum. Resultatet er at bare katodeoverflaten virker som et reaksjonssted.

I cellen ifølge oppfinnelsen avpasses eller avbalanseres de reaktive kapasiteter for cellekomponentene - anode, katode og katodedepolarisatorfluidum - for slike betingelser under hvilke cellen blir katodebegrenset, slik at mengden av utladbart, gjenværende anodemetall på det tidspunkt cellen når null V (betegnet som  $t_1$ ) forårsaket av deaktivering og polarisasjon av katoden, ikke uønsket forsinker anodepolarisasjon og dyp cellereversering dersom cellen tvinges til reversering. En hvilken som helst forsinkelse (i en tid  $t_2$ ) av anodepolarisasjonen til anodepolarisasjonstiden og tiden for dyp celle-reversering (betegnet med  $t_3$ ) bør ikke overskride 15% av den opprinnelige tid ( $t_1$ ) for å nå null V (idet det antas at

- den tvungne reverseringshastighet er den samme som den opprinnelige utladningshastighet), idet  $t_3 - t_1$  eller  $t_2 \leq 0,15t_1$  ved utladningshastigheten = reverseringshastigheten. En begrensning av anodens opprinnelige kapasitet, som at anoden  
5 forsetter å være den begrensende elektrode selv ved høye utladningshastigheter eller lave temperaturer, bevirker at cellen får meget lave kapasiteter under normale bruksbetingelser. Slike celler som Li/SO<sub>2</sub>-celler er derfor i alminnelighet blitt laget med et klart overskudd av lithium for å opp-  
10 nå høy kapasitet, og de er i alminnelighet katodebegrenset eller katodedepolarisatorbegrenset. Foruten kravet om at forsinkelsestiden inntil dyp reversering ( $t_2$ ) ikke bør overskride 15% av den opprinnelige utladningstid ( $t_1$ ), må det opprinnelig være tilstede en tilstrekkelig mengde depolari-  
15 satorfluidum i cellen til å sikre at en del (fortrinnsvis 5% eller derover over den realiserbare anodekapasitet) depolarisatorfluidum er tilbake ved tidspunktet for dyp cellereversering ( $t_3$ ).

- Det kan antas at eksplosjonsforårsakende eller brannforårsakende betingelser i forsert reverserte celler kan tilskrives  
20 det dendrittiske belegg eller belegget med høyt overflateareal av anodemetall på den inerte polariserte katode, idet dette belegg fortsetter ved cellereversering inntil det gjen-  
værende utladningsbare anodemetall ved  $t_1$  er fullstendig utarmet. På dette tidspunkt for utarming av anodemetall blir  
25 anoden også polarisert med derav følgende dyp cellereversering og økte celletemperaturer. Hvis intet depolarisatorfluidum er tilbake på tidspunktet for en slik dyp cellereversering ( $t_3$ ), vil det sterkt reaktive dendrittiske belagte  
30 anodemetall eller det belagte anodemetall med stort overflateareal kunne reagere med andre reaktive cellekomponenter ved de økende celletemperaturer med derav følgende eventuell risiko for eksplosjoner eller branner. Et eksempel på en  
mulig skadelig reaksjon er reaksjonen mellom lithium og det  
35 oppløsningsmiddel av acetonitril som er vanlig anvendt i Li/SO<sub>2</sub>-celler. En slik reaksjon finner ikke sted under den opprinnelige utladning da depolarisatorfluidumet effektivt hindrer en slik reaksjon fra å finne sted på grunn av dannelsen

av en passiverende film på anoden. Det har imidlertid vist seg at selv tilstedeværelsen av katodedepolarisatorfluidum på tidspunktet for dyp cellereversering i alminnelighet ikke er effektiv til beskyttende å passivere det dendrittiske belagte anodemetall eller det belagte anodemetall med stort overflateareal med mindre mengden av slikt belagt anodemetall holdes på et minimum slik at  $t_2 \leq 0,15t_1$  som beskrevet ovenfor.

De ovenfor beskrevne tidsparametre er avhengige av forskjellige faktorer, omfattende celleutladningshastigheter (og cellereverseringshastigheter), temperaturbetingelser, elektrolyttens ledningsevne, elektrodens utformning og relative stilling og andre faktorer som kan være bestemmende for elektrodens effektivitet. Således vil f.eks. høyere utladningshastigheter redusere katodens kapasitet med hurtig dannelse av ikke-ledende reaksjonsprodukter på katodens overflate som hindrer ytterligere utnyttelse av katodens indre. Dette fører til at cellen hurtigere når null V med ytterligere gjenværende anodemetall tilgjengelig for det skadelige dendrittiske belegg eller belegg med høyt overflateareal, slik at  $t_1$  avtar og forsinkelsestiden inntil dyp cellereversering,  $t_2$ , øker.

På lignende måte vil lavere temperaturer på grunn av at disse minsker elektrolyttens ledningsevne, hvorved katoden hurtigere blir deaktivert, forårsake at  $t_1$  vil avta og at forsinkelsestiden  $t_2$  uheldig vil øke.

Hva gjelder elektrolyttens ledningsevne bør det bemerkes at selv om det er et krav at depolarisatorfluidumet er tilstede på tidspunktet for dyp cellereversering, kan for meget depolarisatorfluidum i virkeligheten være skadelig for cellens sikkerhet. Celleelektrolyttens høyeste ledningsevne vil i alminnelighet inntreffe når depolarisatorfluidumet er tilstede i en annen konsentrasjon enn metningskonsentrasjon. Avvikelser i konsentrasjonen (både minskende og økende) av depolarisatorfluidumet i elektrolyttoppløsningen som uheldig innvirker på elektrolyttens ledningsevne, kan derfor føre til en for tidlig deaktivering av katoden, på lignende måte som lavere temperaturer som også minsker ledningsevnen.

Utformningen og den relative stilling av elektrodene be-

stemmer i alminnelighet elektrodernes effektivitet, hvorved cellekapasiteten kan økes slik at  $t_1$  øker og  $t_2$  gunstig senkes. Eksempler på slike utformninger og stillinger omfatter en øket katodeporøsitet og et øket overflateareal, en så sterk minskning av katodens tykkelse som mulig med derav økende reaksjonssteder i den ytre overflate og anbringelse av anoden og katoden nær hverandre for å oppnå en maksimal utnyttelse av anoden (katoden bør være motstående i forhold til anoden på begge sider av denne).

Ved avpasningen av cellekomponentenes reaktive kapasiteter i forhold til hverandre bør katodedepolarisatorens kapasitet foreligge i et støkiometrisk overskudd utover mengden av utladningsbar aktiv metallanode. Under slike betingelser som høye utladningshastigheter og/eller lave temperaturer når cellen blir katodebegrenset, bør dessuten det utladningsbare anodemetalls kapasitet (korrelert i forhold til den ovennevnte forsinkelsestid) ikke overskride den inerte katodes virkelige kapasitet under slike betingelser med mer enn 15%.

Da bruk av cellen når denne er blitt solgt, i alminnelighet ikke kan forutsies hva gjelder forskjellige brukeranvendelser, må det antas at cellen kan bli utladet ved høye hastigheter, hvorved den inerte katodes kapasitet som reaksjonssted blir redusert (lavere  $t_1$  og høyere  $t_2$ ). Som et resultat av dette er det sannsynlig at et overskudd av anodemateriale vil være tilbake ved slutten av celleutladningen (null V) med mulighet for forsinket dyp cellereversering (som skriver seg fra en forsinkelse i polarisasjonen av anoden) og for skadelig dendrittisk beleggdannelse. Cellen bør derfor opprinnelig fortrinnsvis være "balansert" som beskrevet ovenfor for en utladningshastighet av minst 1A, helst minst 2A. Da en maksimal brukeranvendelse ved høy utladningshastighet i alminnelighet krever tappehastigheter av 0,1-1,0A, som for lys og leketøy, antas tappehastigheten på 2A for balanseringen å gi en tilstrekkelig sikkerhetsmargin for de fleste brukeranvendelser. Ved lavere tappehastigheter enn 2A blir anodemetallet mer effektivt utnyttet med en ennu lavere verdi for  $t_2$ , hvorved sikrere celler fås.

- Foruten avbalanseringen for en tappehastighet av 2A bør cellene dessuten fortrinnsvis være balansert ved en temperatur av ikke over ca.  $0^{\circ}\text{C}$ , fortrinnsvis ved en temperatur av ikke over ca.  $-30^{\circ}\text{C}$ , for ytterligere å kompensere for mulige  
5 anvendelser om vinteren ved lav temperatur. Økede tappehastigheter og anvendelse ved lav temperatur er begge tilbøyelige til å forkorte cellens levealder (til null V) ved at katoden deaktiveres med derav følgende underutnyttelse av den aktive metallanode, hvorved muligheten for en meget sterk  
10 dendrittisk anodemetallavsetning eller anodemetallavsetning med høyt overflateareal på katoden før dyp cellereversering øker. For derfor å oppnå en sikkerhetsmargin bør cellene fortrinnsvis være kapasitetbalansert både ved de ovenfor angitte høye tappehastigheter og lave temperaturer.
- 15 Den nedenstående beskrivelse gjelder spesifikk sikkerhetsbalansering av en celle med en lithiumanode, en carbonkatode og en katodedepolarisator av svoveldioxyd. Det vil imidlertid forstås at en slik balansering også gjelder andre celler med forskjellige komponenter.
- 20 Den teoretiske kapasitet for lithium som anode er  $3,86\text{Ah/g}$  og den teoretiske kapasitet for  $\text{SO}_2$  som katodedepolarisator er  $0,418\text{ Ah/g}$ . En carbonholdig katodes kapasitet, basert på tilgjengelig overflateareal for anvendelse som reaksjonssteder (ca. 85% porøsitet), er ca.  $3\text{ Ah/g}$ .
- 25 I en virkelig celle er den realiserbare kapasitet for lithiumanoden avhengig av anodens utformning. Således vil f.eks. en tynn, langstrakt lithiumfolie, som i en "rulade" eller med konvoluttviklet struktur, være tilbøyelig til å føre til tap av lithiumkapasitet på grunn av elektrisk fra-  
30 kobling av segmenter av folie fjernt fra anodepolen. På lignende måte blir lithiumkapasiteten begrenset av en "ekstern anode"-utformning hvor en del av anoden ikke er motstående i forhold til katoden selv om den fremdeles er elektrisk tilkoblet. Ved bestemmelse av lithiumanodens kapasitet i en  
35 celle ifølge oppfinnelsen er det frakoblede lithium ikke omfattet av lithiumkapasiteten av balanseringshensyn da slikt lithium på grunn av at det er elektrisk frakoblet, ikke er tilgjengelig for den skadelige dendrittiske beleggdannelse eller beleggdannelsen med høyt overflateareal på katoden.

Det gjenværende lithium som skriver seg fra det lithium som ikke befinner seg overfor en katode, er imidlertid omfattet av kapasitetsbestemmelsen for lithium i den foreliggende celle. For en anode med en utvendig konvoluttviklet struktur gir en lithiumfolie typisk 75-80% utnyttelse i en lithiumbegrenset celle. For en utvendig katodeutformning er den prosentuelle utnyttelse noe høyere og er 80-85%. Denne utnyttelse varierer ikke i sterk grad under varierende celleutladningshastigheter og/eller temperaturbetingelser med mindre andre cellekomponenter utgjør cellebegrensende faktorer under slike varierende celleutladningshastigheter og/eller temperaturbetingelser.

På grunn av  $\text{SO}_2$ -katodedepolarisatorens fluidumtilstand er dens realiserbare kapasitet i alminnelighet nær den teoretiske kapasitet og er typisk 95-97% i en  $\text{SO}_2$ -begrenset celle. Denne holder seg i alminnelighet konstant til tross for forandringer i utladningshastighetene og temperaturbetingelsene.

Den cellekomponent som er mest ømfintlig overfor varierende cellebetingelser, er den carbonholdige katode da dens kapasitet som reaksjonssted varierer sterkt under varierende temperatur-, elektrolyttledningsevne- og utladningshastighetsbetingelser. For en 0,0889 cm tykk carbonholdig katode som utlades mot en lithiumanode med en 70%  $\text{SO}_2$  - 1M LiBr acetonitrildepolarisator/elektrolyttoppløsning ved værelsetemperatur ( $25^\circ\text{C}$ ) og ved en utladningshastighet av 0,88 mA, reduseres således carbonkapasiteten fra den teoretiske kapasitet til ca. 1,88 Ah/g. Ved lavere temperaturer og/eller høyere utladningshastigheter blir katodens kapasitet ytterligere redusert. Da den optimale elektrolyttledningsevne (omfattende spillerom for forandring i  $\text{SO}_2$ -konsentrasjonen som forårsakes av utarmelse av  $\text{SO}_2$  ved cellereaksjonen) for det beskrevne Li/ $\text{SO}_2$ -system dessuten er ca. 70%  $\text{SO}_2$ , vil forandringer i  $\text{SO}_2$ -konsentrasjonen, som til 60% eller 80%, også redusere katodens kapasitet. Det er spesielt foretrukket at konsentrasjonen av  $\text{SO}_2$  i elektrolytten ikke overskrider 75%.

Som et eksempel på en sikker celle (for forventet feilbruk

av brukeren) ifølge oppfinnelsen har lignende katoder en katodekapasitet av ca. 1 Ah/g carbon ved en utladningshastighet av ca. 2A ved en temperatur av ca.  $-30^{\circ}\text{C}$ . For den foretrukne konstruksjon av en sikker celle (med en utvendig katode) ifølge oppfinnelsen balanseres således 85% av den opprinnelige mengde lithium i cellen slik at den får en kapasitet av ikke over ca. 15% utover anodens kapasitet ved  $-30^{\circ}\text{C}$  ved en utladningshastighet av 2 A. På lignende måte kan mengden av carbonholdig katode balanseres mot de opprinnelige mengder og den realiserbare kapasitet for lithiumanoden. Elektrolyttmengden og mengden av  $\text{SO}_2$  i cellen bør reguleres slik at maksimal ledningsevne fås, og mengden av utladningsbart  $\text{SO}_2$  balanseres ytterligere mot den realiserbare lithiumkapasitet slik at en del  $\text{SO}_2$  blir igjen på det tidspunkt lithiumet er fullstendig utarmet på grunn av de forserte utladnings- eller cellereverseringsbetingelser. Da den realiserbare lithiumkapasitet for den konvoluttviklede form (og ved de betingelser) som er beskrevet ovenfor er ca. 70% (85-15) av den opprinnelige lithiummengde, kan  $\text{SO}_2$ -mengden reguleres i overensstemmelse hermed slik at det fås en realiserbar kapasitet for  $\text{SO}_2$  over den realiserbare lithiumkapasitet, fortrinnsvis minst 5% eller derover utover den realiserbare kapasitet for lithiumet.

De nedenstående eksempler på forskjellige celler med forskjellige forhold mellom komponentene og med forskjellige utformninger beskriver videre effektiviteten og sikkerheten ved celler laget i overensstemmelse med den foreliggende oppfinnelse, sammenlignet med "ubalanserte" celler. Alle de beskrevne celler ble utladet ved en hastighet av 2 A ved  $-30^{\circ}\text{C}$  og tvunget til reversering også ved en hastighet av 2A. I eksemplene er alle deler basert på vekt dersom intet annet er angitt.

På tegningen er grafisk vist utladningsegenskapene for misbrukte celler med varierende komponentutformninger og relative utladningskapasiteter, og dessuten spenningen V avsett mot tiden T i timer.

153624

10

TABELL \*(se tegning angående utladnings- og  
reverseringskurver)

| 5  | Nr. for celle<br>og eksempel | Li-anode,<br>tykkelse i<br>cm | Teoretisk kapa-<br>sitet for<br>Li (A-h) | Elektrolytt-<br>sammenset-<br>ning** |
|----|------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------|
|    | 1                            | 0,0254                        | 11,5                                     | 70% SO <sub>2</sub>                  |
|    | 2                            | 0,0254                        | 11,5                                     | 80% SO <sub>2</sub>                  |
|    | 3                            | 0,0203                        | 9,2                                      | 80% SO <sub>2</sub>                  |
| 10 | 4                            | 0,0203                        | 9,2                                      | 70% SO <sub>2</sub>                  |
|    | 5                            | 0,0203                        | 9,2                                      | 70% SO <sub>2</sub>                  |

\* Alle celler var laget med: 52,94 x 4,128 cm Li-folieanode,

15 59,7 x 4,128 x 0,0889 cm katode  
(carbon vekt 7 $\pm$  0,6 g, Al  
"Exmet" vekt 2,6 g)20 121,9 cm ("Celgard"-separator,  
alle konvoluttviklede med utvend-  
ig katode, og 34,2 g elektrolytt  
med SO<sub>2</sub> depolarisator. Alle  
celler ble utladet og tvunggt  
til reversering ved 2A, -30 C.\*\* Alt 1M LiBr i acetonitril -SO<sub>2</sub>-oppløsning med unntagelse av  
celle nr. 5 som har en 0,75M LiAsF<sub>6</sub>-elektrolytt

| 25 | Nr. for celle<br>og eksempel | Teoretisk kapa-<br>sitet for<br>SO <sub>2</sub> (Ah) | Virkelig kapa-<br>sitet (A-h) av<br>carbonkapasitet-<br>basert på null-<br>spenning | Tid inntil<br>0 V<br>t <sub>1</sub> (timer) |
|----|------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
|    | 1                            | 10,0                                                 | 7,2                                                                                 | 3,6                                         |
|    | 2                            | 11,4                                                 | 7,2                                                                                 | 3,6                                         |
| 30 | 3                            | 11,4                                                 | 5,4                                                                                 | 2,7                                         |
|    | 4                            | 10,0                                                 | 7,2                                                                                 | 3,6                                         |
|    | 5                            | 10,0                                                 | 7,85                                                                                | 3,9                                         |

35

TABELL

(se tegning angående utladning- og reverseringskurver)

| 5  | Nr. for celle<br>og eksempel | Tid inntil<br>dyp reverser-<br>ing $t_3$ (timer) | Forsinkelses-<br>tid<br>$t_3 - t_1$<br>$t_2$<br>(timer) | $t_2$<br>-<br>$t_1$ | resultater                      |
|----|------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------|
|    |                              |                                                  |                                                         |                     |                                 |
| 10 | 1                            | 5                                                | 1,4                                                     | 0,4                 | cellen<br>bulen og<br>forkullet |
|    | 2                            | 5                                                | 1,4                                                     | 0,4                 | cellen for-<br>kullet           |
|    | 3                            | 4                                                | 1,3                                                     | 0,48                | hull brent<br>gjennom cellen    |
| 15 | 4                            | 4                                                | 0,4                                                     | 0,11                | utslipp                         |
|    | 5                            | 4                                                | 0,1                                                     | 0,03                | intet<br>utslipp                |

20 Det fremgår av den ovenstående tabell og dessuten av tegningen at cellene 1-3 er ubalansert og derfor i alminnelighet usikre under misbruksbetingelser. Cellene 4 og 5 er balansert i overensstemmelse med oppfinnelsen og er derfor i det vesentlige sikre for alminnelige brukeranvendelser.

25 I Cellene 1 og 2 foreligger et spesielt stort overskudd av lithium ved slutten av celleutladningen (katodedeaktivering) med derav følgende skadelig dendrittisk lithiumbelegg eller lithiumbelegg med stort overflateareal på katoden. Selv om cellen 3 har en mindre absolutt mengde lithium, er

30 den ikke desto mindre også usikker på grunn av den nedsatte ledningsevne som er fremkalt av den lavere ledningsevne for elektrolytten med 80%  $\text{SO}_2$  som for tidlig deaktiverer carbonkatoden. Forsinkelsestiden, med dendrittisk belegg eller belegg med stort overflateareal, mellom slutten av celleutlad-

35 ing og dybdecellereversering for cellene 1-3 er 40-50% av den opprinnelige utladningstid, mens cellene 4 og 5 har forsinkelsestider av bare hhv. 11% og 3%. Det bør dessuten bemerkes at bruk av  $\text{LiAsF}_6$ -saltet i cellen 5 fører til en noe lavere viskositet for elektrolytten og en øket material-

- transportevne, hvorved katodens effektivitet økes svakt og utnyttelsen av lithiumet før cellereverseringen øker.

Det fremgår dessuten av tegningen at det ikke er noen bruksendring når mindre lithium anvendes for anodene, hva  
5 som ellers var å vente. Resultatet med cellen 4 ved en utladningshastighet av 2A er nesten identisk med resultatet med cellene 1 og 2 som inneholder mer lithium, og resultatet med cellen 5 er betraktelig bedre enn med cellene 1 og 2.

- Det bør dessuten bemerkes at ubalanserte celler, spesielt  
10 med elektrolytter med lav ledningsevne, som elektrolytter med 80% SO<sub>2</sub>, kan ta fyr eller eksplodere selv før en fullstendig dendrittisk beleggdannelse eller beleggdannelse med stort overflateareal av anodelithiumet på katoden. Tiden for en slik uønsket forekomst betraktes ifølge oppfinnelsen ikke som  
15 tiden for dypcellereversering da det er gjenværende lithium på anoden på tidspunktet for brannen eller eksplosjonen.

- Katodedepolarisatorfluidumene som anvendes i cellene ifølge oppfinnelsen, omfatter det ovennevnte svoveldioxyd og  
20 andre ikke-metalliske oxyder, oxyhalogenidfluida, ikke-metalliske halogenider og blandinger derav, som thionylklorid (SOCl<sub>2</sub>), fosforoxyklorid (POCl<sub>3</sub>), selenoxyklorid (SeOCl<sub>2</sub>), svoveltrioxyd (SO<sub>3</sub>),

- vanadiumoxytriklorid (VOCl<sub>3</sub>), kromylklorid (CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  
25 svoveloxyklorid (SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), nitrylklorid (NO<sub>2</sub>Cl), nitrosylklorid (NOCl), nitrogendioxyd (NO<sub>2</sub>), svovelmonoklorid (S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) og svovelmonobromid (S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>). Katodedepolarisatorfluida, som de ovennevnte, kan virke som elektrolyttsaltoppløsningsmidlet eller som et samtidig virkende oppløsningsmiddel sammen med  
30 ikke-vandige oppløsningsmidler, omfattende organiske oppløsningsmidler som propylencarbonat, acetonitril, methylformiat, tetrahydrofuran eller lignende ikke-vandige oppløsningsmidler, som er generelt blitt anvendt i ikke-vandige lithium- og lithium/SO<sub>2</sub>-celler med høy energitetthet. Det  
35 anvendte elektrolyttsalt eller de anvendte elektrolytt-salter bør fortrinnsvis gi en ledningsevne av over 10<sup>-2</sup> ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> ved værelsetemperatur, hvorved en maksimal utnyttelse av katoden er mulig. Eksempler på elektrolytt-salter med de krevde ledningsevner og den krevde forenlighet

som er vanlig anvendt i celler som inneholder katodede-  
polarisatorfluida, omfatter alkali- og jordalkalimetall-  
halogenider, -tetrahalogenaluminater, -tetrahalogenborater,  
-klorborater, -hexafluorfosfater, -hexafluorarsenater,  
5 -perklorater og andre elektrolyttsalter eller oppløste  
materialer i elektrolytter som angitt i US patentskrifter  
3926669 og 4020240.

Selv om lithium er det mest foretrukne metall for metall-  
anoden, kan andre metaller med høy energitetthet, som alkali-  
10 og jordalkalimetaller, som natrium, kalium, rubidium,  
magnesium og kalsium, og dessuten andre aktive metaller  
over hydrogen i EMK-rekken, anvendes ifølge oppfinnelsen  
alene, i kombinasjon med hverandre eller i forskjellige  
legerte former.

15 Det foretrukne materiale for den inerte katode er carbon-  
black, som Shawinigan-black, på grunn av dets høye over-  
flateareal. Andre katodematerialer omfatter grafitt og  
med cellen forenlige porøse metaller, som titan, nikkol,  
kobber og lignende metaller. De carbonholdige katoder er  
20 også i alminnelighet fremstilt med små mengder (5-10 vekt%)  
bindemidler, som PTFE, dispergert i disse. De carbon-  
holdige katoder blir typisk pastapåført på gittere av  
ekspondert metall (Exmet) av slike metaller som aluminium  
for å gi både strukturmessig sammenheng og for å virke som  
25 katodestrømsamlere.

30

35

P a t e n t k r a v

1. Elektrokjemisk celle som tåler å utsettes for feilbruk, omfattende en aktiv metallanode, et katodedepolarisator-  
5 fluidum i en ikke-vandig elektrolyttoppløsning-og en inert katode, hvor den inerte katodes realiserbare kapasitet i forhold til anodens og katodedepolarisatorens realiserbare kapasiteter er avhengig av minst én variabel parameter, k a r a k t e r i s e r t v e d at under på forhånd be-  
10 stemte parametre som fører til at den inerte katode vil utgjøre den begrensende faktor for cellens levealder og hvor de på forhånd bestemte parametre velges for å tilnærmes misbruksbetingelser, er forholdet mellom den aktive metallanodes utnyttbare kapasitet og den inerte katodes realiserbare kapa-  
15 sitet slik at ved slutten av utladningslevealderen for cellen vil mengden av utladningsbart aktivt metall som er tilbake i anoden, ikke være over ca. 15% av den mengde aktivt metall som allerede er blitt utladet, og ved at det opprinnelig foreligger et støkiometrisk overskudd av katodedepolarisatoren  
20 utover den opprinnelige mengde av det utnyttbare anodemetall.

2. Celle ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at de på forhånd bestemte parametre omfatter en utladningshastighet og en forsert ut-  
25 ladningshastighet av minst 1A.

3. Celle ifølge krav 2,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at utladningshastigheten og den forserte utladningshastighet begge er minst 2A.

30

4. Celle ifølge krav 1-3,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at de på forhånd bestemte parametre omfatter en omgivelsesutladningstemperatur og en forsert utladningstemperatur av ikke over 0°C.

35

5. Celle ifølge krav 4,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at omgivelsestemperaturen og den forserte utladningstemperatur ikke er over -30°C.

6. Celle ifølge krav 1-5,  
karakterisert ved at katodedepolarisator-  
fluidumet omfatter svoveldioxyd.
- 5 7. Celle ifølge krav 6,  
karakterisert ved at det støkiometriske  
overskudd er minst 5%.
8. Celle ifølge krav 1, omfattende en lithiumanode,  
10 et katodedepolarisatorfluidum av svoveldioxyd i en ikke-vandig  
elektrolyttoppløsning i hvilken svoveldioxydet ikke utgjør  
over 75 vekt% av elektrolyttoppløsningen, og en inert carbon-  
holdig katode, hvor ved en utladningshastighet av minst 2A og  
en omgivelsestemperatur av ikke over  $-30^{\circ}\text{C}$  utgjør den inerte  
15 katode den begrensende faktor for cellens levealder,  
karakterisert ved at ved slutten av cellens  
utladningslevealder er den mengde utladningsbart lithium som  
er tilbake i anoden, ikke over ca. 15% av den mengde lithium  
som allerede er blitt utladet, og ved at det opprinnelig er  
20 tilstede et minst 5% støkiometrisk overskudd av  $\text{SO}_2$  i for-  
hold til den opprinnelige mengde av utnyttbart lithium-  
metall.
9. Celle ifølge krav 8,  
25 karakterisert ved at svoveldioxydet omfatter  
ca. 70 vekt% av elektrolyttoppløsningen.
10. Elektrokjemisk celle som er motstandsdyktig overfor  
feilbruk, omfattende en aktiv metallanode, et katodede-  
30 polarisatorfluidum i en ikke-vandig elektrolyttoppløsning og  
en inert katode, hvor den inerte katodes realiserbare kapa-  
sitet i forhold til anodens og katodedepolarisatorens realiser-  
bare kapasiteter er avhengig av minst én variabel parameter,  
karakterisert ved at under på forhånd be-  
35 stemte parametre som fører til at den inerte katode vil ut-  
gjøre den begrensende faktor for cellens levealder og de på  
forhånd bestemte parametre er valgt for å tilnærmes feilbruks-  
betingelser, er forholdet mellom den aktive metallanodes ut-

153624

16

- nyttbare kapasitet og den inerte katodes realiserbare kapasitet slik at ved slutten av celleutladningen når cellen utlades forsert med en hastighet som er i det vesentlige ekvivalent med den opprinnelige utladningshastighet, er den
- 5 nødvendige tid for anodepolarisasjon ikke over ca. 15% av den tid som opprinnelig var nødvendig for å nå slutten av cellens levealder, og ved at gjenværende depolarisatorfluidum foreligger på tidspunktet for anodepolarisasjon.
- 10 11. Celle ifølge krav 10,  
karakterisert ved at utladningshastigheten og den tvungne utladningshastighet er minst  $2\lambda$ .
12. Celle ifølge krav 10 eller 11,
- 15 karakterisert ved at de på forhånd bestemte parametre omfatter en omgivelsesutladningstemperatur og forsert utladningstemperatur av minst  $-30^{\circ}\text{C}$ .
13. Celle ifølge krav 1-7 og 9-12,
- 20 karakterisert ved at den aktive metallanode utgjøres av lithium.
14. Celle ifølge krav 1-7 og 9-13,  
karakterisert ved at katodedepolarisator-
- 25 fluidumet er fra gruppen svoveldioxyd, thionylklorid, fosforoxyklorid, selenoxyklorid, svoveltrioxyd, vanadiumoxytriklorid, kromylklorid, svoveloxyklorid, nitrylklorid, nitrosylklorid, nitrogendioxyd, svovelmonoklorid, svovelmonobromid og blandinger derav.
- 30 15. Celle ifølge krav 14,  
karakterisert ved at katodedepolarisatorfluidumet utgjøres av svoveldioxyd.
- 35 16. Celle ifølge krav 15,  
karakterisert ved at svoveldioxydet ikke overskrider 75 vekt% av elektrolyttoppløsningen.

- 17. Celle ifølge krav 15 eller 16 med en lithiumanode,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det gjenværende svovel-  
dioxid overskrider den opprinnelig utnyttbare lithiumanode med  
en støkiometrisk mengde av minst 5%.  
5
- 18. Celle ifølge krav 1-17,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at elektrolyttoppløs-  
ningen omfatter et elektrolyttsalt oppløst i acetonitril.
- 10 19. Celle ifølge krav 18,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at elektrolyttsaltet består  
av LiBr eller LiAsF<sub>6</sub>.
- 15 20. Celle ifølge krav 1-19,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den inerte katode om-  
fatter et carbonholdig materiale på et metallunderlag.

20

25

30

35

153624

