



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: H 01 M 6/18

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

633 657

21) Gesuchsnummer: 4325/78

73) Inhaber:
P.R. Mallory & Co. Inc., Indianapolis/IN (US)

22) Anmeldungsdatum: 22.04.1978

30) Priorität(en): 25.04.1977 US 790726

72) Erfinder:
Charles Chi Liang, Indianapolis/IN (US)
Ashok Venimadhav Joshi, Indianapolis/IN (US)

24) Patent erteilt: 15.12.1982

45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1982

74) Vertreter:
Dipl.-Ing. H.R. Werffeli, Zürich

54) Elektrochemische Feststoffzelle.

57) Die Erfindung betrifft eine elektrochemische Zelle hoher Energiedichte mit einer festen negativen Elektrode aus einem aktiven Metall, einem festen Elektrolyten und einer festen positiven Elektrode. Dabei enthält die positive Elektrode als Aktivmaterial Metallchalcogenide, die sowohl ionen- als auch elektronenleitend sind.

PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrochemische Feststoffzelle mit einer negativen Elektrode aus einem festen Aktivmetall, mit einem festen Elektrolyten und mit einer festen positiven Elektrode, dadurch gekennzeichnet, dass die positive Elektrode zumindest 90 Gewichtsprozent eines oder mehrere Metallchalcogenide enthält, wobei die Ionen- und Elektroden-Leitfähigkeit der Metallchalcogenide zwischen 10^{-10} bis $10^2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur beträgt.

2. Feststoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die negative Metallelektrode aus Lithium besteht.

3. Feststoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der feste Elektrolyt Lithiumjodid enthält.

4. Feststoffzelle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der feste Elektrolyt ausserdem Lithiumhydroxid und Aluminiumoxid enthält.

5. Feststoffzelle nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallchalcogenid Titandisulfid ist.

Die Erfindung bezieht sich auf elektrochemische Zellen mit hoher Energiedichte, wobei Feststoff-Elektrolyte, feste negative Elektroden aus einem Aktivmetall und neuartige positive Feststoff-Elektroden verwendet werden. Sie bezieht sich insbesondere auf solche Zellen, in denen die positiven Elektroden ein Aktivmaterial enthalten, das sowohl Ionen als auch Elektronen leitet.

In der jüngeren Vergangenheit hat die Elektronik insbesondere im Hinblick auf integrierte Schaltkreise für Quarzuhren, Taschenrechner, Kameras, Herzschrittmacher u. dgl. eine stürmische Entwicklung durchgemacht. Die Miniaturisierung dieser Bausteine, der geringe Energieabfluss und die hohe Lebensdauer verlangen nach Stromquellen, die sich durch robuste Konstruktion, lange Lagerzeit, hohe Zuverlässigkeit und Energiedichte sowie durch Einsatzbereitschaft über einen weiten Temperaturbereich auszeichnen. Hinzu kommt, dass die Abmessungen dieser Stromquelle ebenfalls kleinstmöglich ausfallen sollen. Diese Anforderungen sind bei den konventionellen Zellen, deren Elektrolyten in gelöster oder in pastöser Form vorliegen, nur schwer zu erfüllen, insbesondere hinsichtlich der Lagerzeit. Die Elektrodenwerkstoffe reagieren nämlich mit der Zeit mit der Elektrolytlösung und neigen zum Selbstentladen, wobei die Selbstentladezeit relativ gering ist, verglichen mit der potentiellen Lebensdauer von Feststoffbatterien. Ferner kann es zur Gasentwicklung kommen, wodurch der Elektrolyt aus der Batteriedichtung herausgedrückt wird und andere Nachbarteile beschädigt werden, was vor allem bei hochwertigen Geräten sehr kostspielig wird. Die Erhöhung der Zuverlässigkeit der Zellenverschlüsse erhöht sowohl deren Grösse als auch deren Kosten und beseitigt doch nicht das Problem der Selbstentladung. Hinzu kommt, dass Zellen, die mit Lösungen arbeiten, einen durch die Temperatur begrenzten Betriebsbereich aufweisen, je nachdem, wo der Gefrier- und der Siedepunkt der in der Zelle enthaltenen Lösung liegt.

Die zuvor geschilderten Probleme wurden durch Zellen mit festen Elektrolyten und Elektroden gelöst, die nicht die Nachteile der mit gelöstem Elektrolyten arbeitenden Zellen aufweisen. Es kommt auch nicht zur Gasentwicklung noch zur Selbstentladung bei langer Lagerzeit und auch nicht zu Problemen mit der Abdichtung des Elektrolyten. Allerdings haben diese Feststoffzellen wiederum spezielle Nachteile oder Einschränkungen, die bei den Zellen mit gelöstem Elektrolyten nicht vorliegen.

Ideal wäre eine Zelle mit hoher Spannung, hoher Energiedichte und hohem Leistungsvermögen. Die bekannten Fest-

stoffzellen sind jedoch in zumindest einem dieser Punkte mangelhaft.

Ein Haupt Gesichtspunkt, der für den Betrieb einer Feststoffzelle wesentlich ist, ist die Wahl des festen Elektrolyten. Um ein hohes Leistungsvermögen sicherzustellen, sollte der feste Elektrolyt eine hohe Ionen-Leitfähigkeit aufweisen, die den Ionen-transport durch Defektstellen in der kristallinen Elektrolytstruktur des Elektroden-Elektrolyten-Systems ermöglicht. Ein zusätzlicher und sehr wesentlicher Gesichtspunkt für den festen Elektrolyten besteht darin, dass er nahezu ausschliesslich ein Ionenleiter sein muss. Die Leitfähigkeit aufgrund der Beweglichkeit von Elektronen muss vernachlässigbar klein sein, denn sonst würde es zu einem teilweisen inneren Kurzschluss kommen und die Elektrodenwerkstoffe würden trotz offenen Kreislaufes an den Polklemmen aufgebraucht werden. Deshalb enthalten gewöhnlich Zellen mit gelöstem Elektrolyten einen Separator zwischen den Elektroden, der keine Elektronen leitet und damit einen Kurzschluss verhindert, während bei den Feststoffzellen der feste Elektrolyt sowohl als Elektronensperre als auch als Ionenleiter fungiert.

Die Erzielung hoher Ströme wurde bei Feststoffzellen durch den Gebrauch von Stoffen erreicht, die ausschliesslich Ionenleiter sind, wie beispielsweise RbAg_4J_5 ($0,27 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ Leitfähigkeit bei Raumtemperatur). Diese Leiter sind jedoch nur dann als Elektrolyte zu gebrauchen, wenn es sich um Zellen mit geringer Spannung und geringer Energiedichte handelt. So ist beispielsweise die Feststoffzelle $\text{Ag/RbAg}_4\text{J}_5/\text{RbJ}_3$ bei 40 mA/cm^2 unter Raumtemperatur zu entladen, bringt aber nur etwa $0,012 \text{ Wh/cm}^3$ ($0,2 \text{ Wh/in}^3$) und eine offene Klemmenspannung von $0,66 \text{ V}$. Werkstoffe für die negative Elektrode mit hoher Energiedichte und hoher Spannung, wie etwa Lithium, beginnen mit solchen Leitern chemisch zu reagieren, weshalb diese Kombination nicht möglich ist. Elektrolyten, die chemisch verträglich sind mit Stoffen hoher Energiedichte und hoher Spannung für die negative Elektrode, wie beispielsweise LiJ , bringen bei Raumtemperatur nur eine Leitfähigkeit von $5 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ selbst dann, wenn sie zwecks höherer Leitfähigkeit dotiert sind. Das heisst, dass Zellen mit hoher Energiedichte, die bei $0,3$ bis $0,6 \text{ Wh/cm}^3$ (5 bis 10 Wh/in^3) liegt und mit einer Spannung von etwa $1,9 \text{ V}$, wie sie bei dem laufend produzierten Typ LiJ/PbJ , PbS , Pb vorliegt, keine höhere Leistung erbringen können als etwa $50 \mu\text{A/cm}^2$ bei Raumtemperatur. Ein weiterer Nachteil neben der geringen Stromstärke bei Zellen hoher Energiedichte ist die geringe Leitfähigkeit (sowohl hinsichtlich der Elektronen als auch der Ionen) der Aktivstoffe für die positive Elektrode. Die Erhöhung der Leitfähigkeit durch beispielsweise Graphit für die Elektronenleitung oder durch den Elektrolyten für die Ionenleitung, wobei die Stromstärke auf den von der Leitfähigkeit des Elektrolyten erlaubten Maximalwert angehoben werden kann, führt dazu, dass die Energiedichte der Zelle abnimmt wegen der hinzukommenden Volumina.

Ein anderer wesentlicher Gesichtspunkt bei der Herstellung von Feststoffzellen ist die Eignung des Elektrolytmaterials. So schliessen die physikalischen Eigenschaften von Elektrolyten wie BaMg_3S_6 und BaMg_3Se_6 , die zwar mit einer negativen Elektrode aus Magnesium, aber nicht aus Lithium verträglich sind, und von Natrium-Beta-Tonerde wie $\text{Na}_{20.11} \text{ Al}_2\text{O}_3$, das mit einer negativen Natriumelektrode verträglich ist, die Herstellung von Zellen mit hoher Energiedichte aus, selbst dann, wenn kostspielige Produktionsmassnahmen ergriffen werden. Denn diese Elektrolyten weisen keramische Eigenschaften auf, die ihre Bearbeitung sehr erschweren, insbesondere dann, wenn im Laufe der Herstellung der Stoff gemahlen und pelletiert werden soll, wobei im allgemeinen ein Brennen notwendig ist, um dem Stoff die gewünschte Struktur zu geben. Ausserdem verhindert das derart hergestellte, glasierte Material einen guten Oberflächenkontakt mit den Elektroden, woraus eine

schlechte Leitfähigkeit und somit eine geringe Zellenleistung resultiert. Diese Elektrolyten werden deshalb vor allem in Zellen mit geschmolzenen Elektroden verwendet.

Daher besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, die Leitfähigkeit der positiven Elektrode von Feststoffzellen mit negativer Elektrode hoher Energiedichte und damit verträglichem Elektrolyten zu steigern, so dass sich eine Erhöhung der Energiedichte, ohne damit einhergehende Einbusse an Stromstärke ergibt. Weiterhin soll chemische Stabilität zwischen allen Zellenbestandteilen gewährleistet sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die Feststoffzelle eine feste negative Elektrode aus Aktivmetall, einen festen Elektrolyten und eine feste positive Elektrode aufweist, wobei die positive Elektrode zumindest 90 Gewichtsprozent eines oder mehrerer Metallchalcogenide enthält und wobei die Ionen- und die Elektronen-Leitfähigkeit der Metallchalcogenide zwischen 10^{-10} und $10^2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur liegt.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Verwendung eines Materials für die positive Elektrode einer Feststoffzelle, das dadurch ausgezeichnet ist, dass es sowohl Ionen- als auch elektronenleitend ist und das gleichermassen als Aktivmaterial für die positive Elektrode dient. Normalerweise verlangen die positiven Elektroden die Zugabe einer nicht unerheblichen Menge (beispielsweise über 20 Gewichtsprozent) eines Ionenleiters, wie er etwa als Elektrolyt verwendet wird, um den Ionenfluss in der positiven Elektrode während der Zellenreaktion zu ermöglichen. Dies gilt besonders, wenn das Material der positiven Elektrode ein Elektronenleiter ist, da anderenfalls ein Reduktionsprodukt an der Berührfläche der positiven Elektrode mit dem Elektrolyten entstehen würde, das möglicherweise den Ionenfluss während der Entladung erheblich erschweren würde. In den vorbekannten Zellen waren jedoch die zugefügten Ionenleiter im allgemeinen keine Aktivstoffe für die positive Elektrode - mit dem Ergebnis eines erheblichen Kapazitätsverlustes. Hinzu kommt, dass für die positive Elektrode geeignete Aktivmaterialien mit schlechter Elektronenleitfähigkeit angereichert werden müssen mit guten Elektronenleitern, wodurch sich die Zellenkapazität weiter vermindert. Durch die erfindungsgemässe Kombination der Elektronen- und der Ionenleitung einerseits mit dem Aktivmaterial für die positive Elektrode andererseits wird eine höhere Energiedichte und zugleich auch eine höhere Stromstärke erreicht, ohne dass Raum für zusätzliche Leiterstoffe benötigt wird.

Beispiele für Werkstoffe, die über die gewünschte Ionen- und Elektronen-Leitfähigkeit verfügen und die auch als Aktivmaterial für die positive Elektrode geeignet sind und ausserdem mit den in Zellen hoher Energiedichte verwendeten Elektrolyten verträglich sind, sind beispielsweise die folgenden Metallchalcogenide: CoTe_2 , Cr_2S_3 , HfS_2 , HfSe_2 , HfTe_2 , IrTe_2 , MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , NbS_2 , NbSe_2 , NbTe_2 , NiTe_2 , PtS_2 , PtSe_2 , PtTe_2 , SnS_2 , SnSSe , SnSe_2 , TaS_2 , TaSe_2 , TaTe_2 , TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 , VS_2 , VSe_2 , VTe_2 , WS_2 , WSe_2 , WT_2 , ZrS_2 , ZrSe_2 und ZrTe_2 , wobei das Chalcogenid ein Sulfid, Selenid, Tellurid oder eine Kombination hiervon ist.

Ferner geeignet sind nicht-stöchiometrische Metallchalcogenidverbindungen wie etwa Li_xTiS_2 , wobei $x < 1$, die in einem gewissen Ausmass die komplexe Form eines der positiven Elektrodenwerkstoffe mit dem Kation der negativen Elektrode enthalten und von denen man annimmt, dass sie Zwischenreaktionsprodukte während der Zellenentladung sind.

Hinsichtlich des Ionen- und elektronenleitenden Aktivmaterials für die positive Elektrode sollte dieses wirtschaftlich verwendbar sein in Zellen mit hoher Klemmenspannung, also etwa in Zellen mit negativen Lithiumelektroden, und es sollte sich mit Lithium eine offene Klemmenspannung von zumindest 1,5 V, vorzugsweise von über 2 V, ergeben.

Ein weiteres Kriterium für das Material der positiven Elek-

trode liegt darin, dass sowohl die Ionen- als auch die Elektronen-Leitfähigkeit des Aktivmaterials zwischen 10^{-10} und $10^2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegen sollte, wobei die Ionen-Leitfähigkeit vorzugsweise 10^{-6} und die Elektronen-Leitfähigkeit vorzugsweise oberhalb 10^{-3} bei Raumtemperatur betragen sollte.

Weiterhin ist es bedeutsam, dass das Ionen- und elektronenleitende Aktivmaterial der positiven Elektrode auch mit dem Feststoffelektrolyt verträglich ist, der üblicherweise in Zellen hoher Energiedichte eingesetzt wird.

Die Feststoffelektrolyte für Lithiumzellen hoher Energiedichte sind Lithiumsalze, die bei Raumtemperatur eine Ionen-Leitfähigkeit oberhalb $10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Diese Salze können entweder in reiner Form vorliegen oder mit leitfähigkeitserhöhenden Zusätzen versehen sein, um die Leistungsfähigkeit der Zelle zu verbessern. Beispiele von Lithiumsalzen mit der geforderten Leitfähigkeit sind Lithiumjodid (LiJ) und Lithiumjodid, das mit Lithiumhydroxid (LiOH) und Aluminiumoxid (Al_2O_3) vermischt ist, wobei die letztgenannte Mischung als LLA bezeichnet wird und in dem US-Patent 3 713 897 beschrieben ist.

Für die negative Elektrode von Feststoffzellen hoher Energiedichte eignen sich Aktivmaterialien, die ähnlich Lithium sind und eine hohe Spannung bei geringem elektrochemischem Äquivalenzgewicht ergeben. Entsprechend geeignete Stoffe sind die Metalle aus den Gruppen I A und II A des periodischen Systems, also etwa Natrium, Kalium, Beryllium, Magnesium und Calcium und ausserdem Aluminium aus der Gruppe III A oder andere Metalle, die in der elektrochemischen Spannungsreihe oberhalb des Wasserstoffes liegen.

Zellen mit anderen Werkstoffen für die negative Elektrode können die entsprechenden Salze als Elektrolyt verwenden, also beispielsweise ein Natriumsalz für Zellen mit einer negativen Natriumelektrode. Ausserdem können auch Elektrolytsalze mit geeigneter Leitfähigkeit und mit einem Kation eines Metalls mit geringerer elektrochemischer Spannung als die des Metalls der negativen Elektrode verwendet werden.

Es wird davon ausgegangen, dass das zuvor erwähnte Aktivmaterial der positiven Elektrode, das sowohl Ionen- als auch elektronenleitend ist, mit den Ionen der negativen Elektrode (beispielsweise Lithium-Kationen) reagieren wird, um während der Zellenentladung einen nicht-stöchiometrischen Komplex zu bilden. Diese Komplexbildung von Kationen gestattet ihnen, ihren Sitz zu verlagern und dadurch die erwünschte Ionenleitung herbeizuführen. Daneben liefern die oben erwähnten Verbindungen freie Elektronen, die zur Elektronenleitung notwendig sind.

Ein begrenzender Faktor in der Leistung von Feststoffzellen liegt in der Leitfähigkeit der Reaktionsprodukte. Ein Reaktionsprodukt mit geringer Leitfähigkeit führt zu einem hohen Innenwiderstand, der den Gebrauch der Zelle negativ beeinflusst. Zellen mit dem oben erwähnten Ionenleitenden und elektronenleitenden Aktivmaterial für die positive Elektrode haben somit den weiteren Vorteil, dass die komplexen Reaktionsprodukte die Leitfähigkeit aufrecht erhalten und dadurch ein volles Ausnutzen der Aktivstoffe der positiven Elektrode ermöglichen.

Ferner besteht die Möglichkeit, eine kleine Elektrolytmenge in der positiven Elektrode einzubauen, um die Grenzschicht zwischen positiver Elektrode und Elektrolyt zu vervisieren. Dadurch wird ein inniger elektrischer Kontakt zwischen der positiven Elektrode und dem Elektrolyt herbeigeführt, so dass die Zelle bei höheren Strömen und während längerer Zeit betrieben werden kann. Der Einschluss des Elektrolyten kann ausserdem die Ionen-Leitfähigkeit der positiven Elektrode erhöhen, wenn der Ionenleitende Bestandteil der positiven Elektrode eine geringere Leitfähigkeit hat als der Elektrolyt. Diese Einlagerung des Elektrolyten in die positive Elektrode sollte allerdings 10 Gewichtsprozent nicht überschreiten, da

grössere Mengen die Energiedichte der Zelle vermindern würden, wobei sich, wenn überhaupt, nur noch eine geringe Verbesserung der Entladestromstärke einstellen würde. Folglich sollte die positive Elektrode zumindest 90 Gewichtsprozent des Ionen- und elektronenleitenden Aktivmaterials enthalten.

Zum besseren Verständnis der Erfindung folgt die Beschreibung einiger Beispiele. Bruchteile sind jeweils in Gewichtsanteilen angegeben, sofern nicht andere Angaben dabeistehen.

Beispiel I

Eine Feststoffzelle ist aus folgenden Teilen hergestellt worden: Eine Lithiummetallscheibe mit einer Kontaktfläche von etwa $1,47 \text{ cm}^2$ und einer Dicke von $0,01 \text{ cm}$; eine als positive Elektrode fungierende Scheibe mit etwa $1,71 \text{ cm}^2$ Kontaktfläche und einer Dicke von $0,02 \text{ cm}$, die aus Titandisulfid (TiS_2) besteht und etwa 100 mg wiegt; ein Feststoffelektrolyt mit denselben Abmessungen wie die positive Elektrode und bestehend aus LiI , LiOH und Al_2O_3 im Verhältnis $4:1:2$. Der Elektrolyt wurde zunächst mit der positiven Elektrode bei einem Druck von etwa $6,8 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ ($100\,000 \text{ psi}$) verpresst. Sodann wurde die negative Elektrode auf die andere Seite des Elektrolyten aufgepresst unter einem Druck von $3,4 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ ($50\,000 \text{ psi}$). Die so hergestellte Zelle wurde bei einer Temperatur von 72°C und einer Belastung von 10 Kiloohm entladen. Sie erzeugt 14 Milliampere stunden (mAh) bei 2 V , 21 mAh bei $1,5 \text{ V}$ und etwa 24 mAh bei 1 Volt Spannung.

Das Titandisulfid im obigen Beispiel ist ein guter Ionen- und Elektronenleiter (Ionen-Leitfähigkeit bei $10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und Elektronen-Leitfähigkeit grösser $10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei Raum-

temperatur) und bildet daher die positive Elektrode ohne leitfähigkeitserhöhende Zusätze. Das Titandisulfid fungiert als Reaktionspartner in der Zellenreaktion mit den Lithium-Kationen und bildet das nicht-stöchiometrische Li_xTiS_2 , das ebenfalls Ionen- und elektronenleitend ist und dadurch das Problem der unvollständigen Zellenentladung infolge nicht leitender Reaktionsprodukte wesentlich verringert.

Die Ionen- und elektronenleitenden Aktivstoffe der positiven Elektrode können miteinander vermischt sein, um etwa eine positive Elektrode gemäss den folgenden Beispielen zu bilden.

Beispiel II

Eine Feststoffzelle wurde entsprechend Beispiel I hergestellt, wobei jedoch die positive Elektrode eine Kontaktfläche von $1,82 \text{ cm}^2$ aufweist und aus einer Mischung von Titandisulfid und Molybdändisulfid im Verhältnis $1:1$ besteht und etwa 50 mg wiegt. Diese Zelle wurde bei 27°C und einer Belastung von $18 \mu\text{A}$ entladen. Sie erzeugte $2,2 \text{ mAH}$ bei 2 V , 5 mAh bei $1,5 \text{ V}$ und $5,9 \text{ mAh}$ bei 1 V .

Beispiel III

Eine mit Beispiel II identische Zelle wurde unter 27°C und einer Belastung von $36 \mu\text{A}$ entladen. Sie erzeugte etwa 1 mAh bei 2 V , etwa 3 mAh bei $1,5 \text{ V}$ und etwa 5 mAh bei 1 V .

Selbstverständlich arbeiten die anderen genannten leitenden Metallchalcogenide gleichermassen, unabhängig davon, ob leitfähigkeitserhöhende Zusätze bis 10% des leitfähigen Materials verwendet werden oder nicht.