



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 241 978 A1

4(51) H 01 M 4/60

AMT FÜR.ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP H 01 M / 281 950 7

(22) 22.10.85

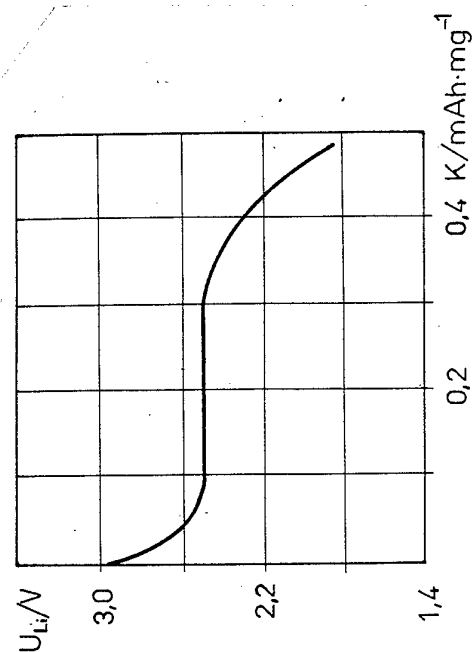
(44) 07.01.87

(71) Technische Universität Dresden, Direktorat Forschung, 8027 Dresden, Mommsenstraße 13, DD

(72) Stiehl, Klaus-Peter, Dipl.-Chem.; Viola, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wiesener, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Ing.; Mayer, Roland, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Brückner, Heike; Schneider, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Ing., DD

(54) Elektrode für Sekundärzelle

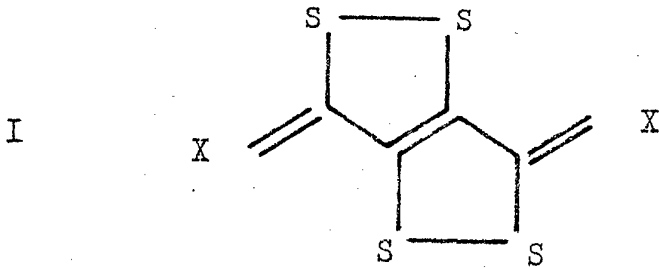
(57) Sekundärzellen werden als reversibel arbeitende elektrochemische Energiespeicher insbesondere zur Stromversorgung mikroelektronischer Geräte, beispielsweise Taschenrechner oder elektronische Uhren, eingesetzt. Ziel der Erfindung ist es, reversibel arbeitende Elektrodenmaterialien mit hoher Energiedichte anzugeben. Es wurde gefunden, daß 1,2-Dithiolo(4,3-c)1,2-dithiole Elektrodenmaterialien mit den gewünschten Eigenschaften sind. Fig. 2



Figur 2

Erfindungsanspruch:

1. Elektrode für Sekundärzelle, **gekennzeichnet dadurch**, daß diese neben Zusätzen, beispielsweise Acetylenruß und Bindemitteln, als Aktivmaterial 1,2-Dithiolo(4,3-c)1,2-dithiole der allgemeinen Formel I enthält,



wobei X = S, Se, NAc (AC = Acylgruppe einer organischen Säure) bedeuten.

2. Elektrode für Sekundärzelle nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Aktivmaterial I in flüssiger und/oder fester Form vorliegt.
3. Elektrode für Sekundärzelle nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Aktivmaterialien Gemische verschiedener Verbindungen der allgemeinen Formel I vorliegen.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Sekundärzellen besitzen eine große Anwendungsbreite als reversibel arbeitende elektrochemische Energiespeicher. Insbesondere die Mikroelektronik erfordert durch die Entwicklung mobiler Geräte wie Taschenrechner, elektronischer Uhren oder Herzschrittmacher langlebige Stromquellen, welche durch andere, teils nur zeitweise zur Verfügung stehende Energiequellen wiederaufgeladen werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Neben herkömmlichen Sekundärstromquellen wie beispielsweise dem Bleiakкумуляtor werden in letzter Zeit zunehmend alternative Stromquellen beschrieben, welche eine hohe Energiedichte besitzen und in Miniaturbauform realisiert werden können. Ganz besonders Polyacetylen gewann im Laufe der letzten Jahre zunehmendes Interesse, da sich aus diesem Material Elektroden herstellen lassen, welche den oben genannten Forderungen entsprechen. Die technische Nutzung eines auf der Basis von Polyacetylen arbeitenden Sekundärelementes steht aber noch aus und wird in nächster Zeit auch nicht realisiert werden können, da einige entscheidende Nachteile einer praktischen Anwendung entgegenstehen. Dies betrifft insbesondere die große Empfindlichkeit von Polyacetylen gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit. Dadurch wird der Umgang mit der Substanz erschwert und ist nur in hochspezialisierten Apparaturen möglich. Weiterer Nachteil ist die große Selbstentladungsrate von Stromquellen, welche insbesondere durch die im Verlaufe des elektrochemischen Prozesses entstehende negativ geladene Form des Polyacetylens verursacht wird. Weiterhin tritt im Verlaufe der Zeit eine chemische Zersetzung des Elektrodenaktivmaterials in der Zelle ein, so daß diese in ihrer Lebensdauer und möglichen Zyklenzahl beschränkt sein würde.

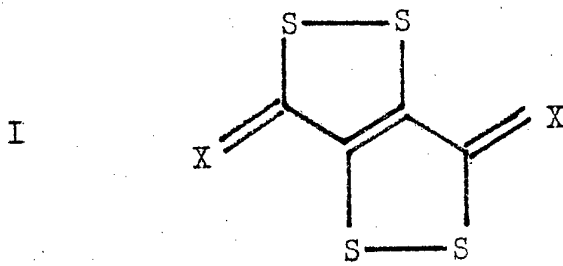
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, reversibel arbeitende Elektrodenmaterialien anzugeben, welche eine hohe Energiedichte besitzen, chemisch stabil, resistent gegen Umwelteinflüsse sowie nicht toxisch oder aggressiv sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, reversibel arbeitende Elektrodenmaterialien anzugeben, die eine hohe Energiedichte besitzen, einfach handhabbar sind und eine große Lebensdauer entsprechender Sekundärzellen ermöglichen.

Überraschend wurde gefunden, daß 1,2-Dithiolo(3,4:d)1,2-dithiole (I) solche Elektrodenaktivmaterialien mit den gewünschten Eigenschaften sind.

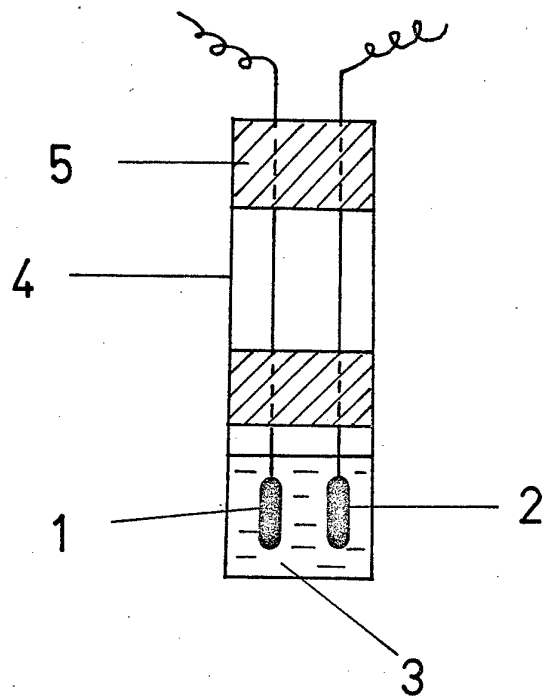


| | | | |
|---|---|----|-----|
| I | a | b | c |
| X | S | Se | NAc |

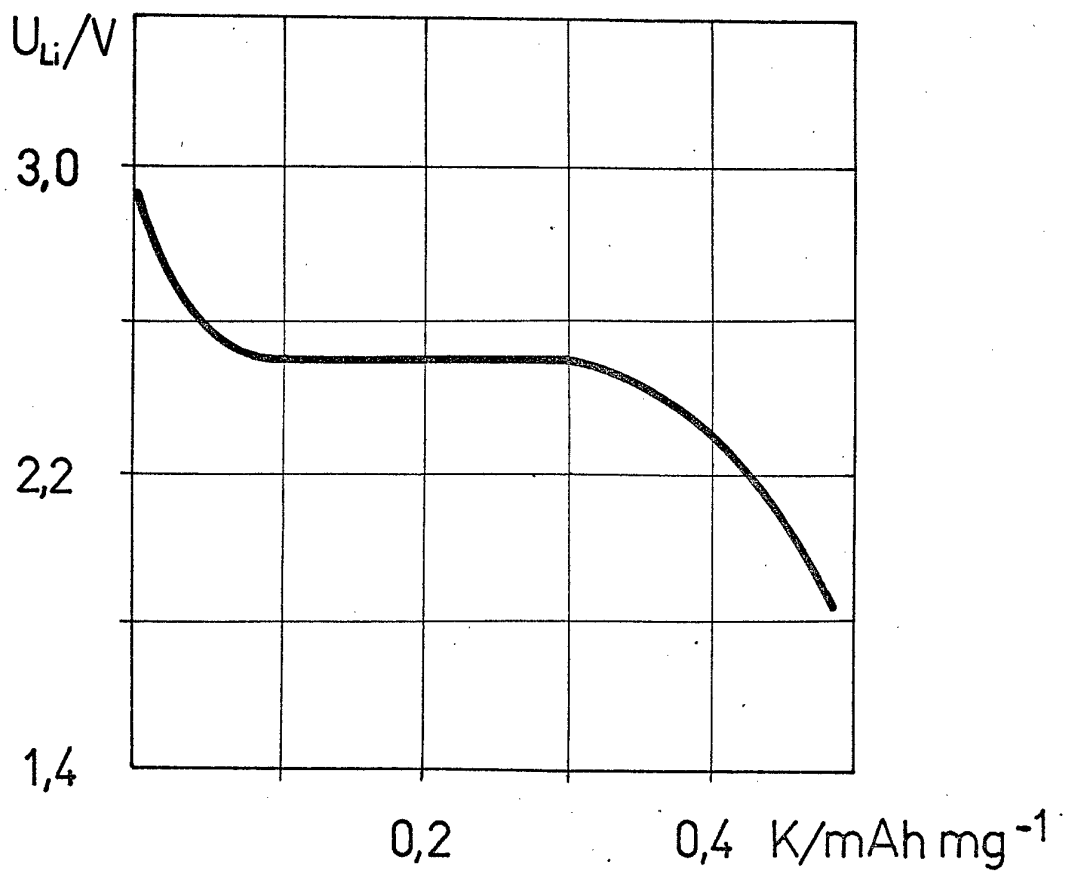
Vorteilhaft für den Einsatz dieser Verbindungen als Elektrodenaktivmaterialien für wiederaufladbare elektrochemische Stromquellen ist, daß diese nicht empfindlich gegenüber Umwelteinflüssen sind. Sie können daher ohne besondere Maßnahmen gehandhabt werden. Weiterhin sind diese Substanzen weder giftig noch aggressiv. Durch geeignete Auswahl der Elektrolytzusammensetzung ist es möglich, Sekundärzellen zu realisieren, deren Elektroden sowohl fest als auch flüssig sind. Die elektrochemische Aktivität ist äußerst hoch und die entsprechenden Zellen haben eine große Amperestundenkapazität, die praktisch höher liegt als die des Polyacetylen. Durch die ausgeprägten reversiblen Redoxeeigenschaften der 1,2-Dithiolo(4,3-c)1,2-dithiole ist mit entsprechenden Sekundärzellen eine große Zyklenzahl erreichbar.

Ausführungsbeispiele

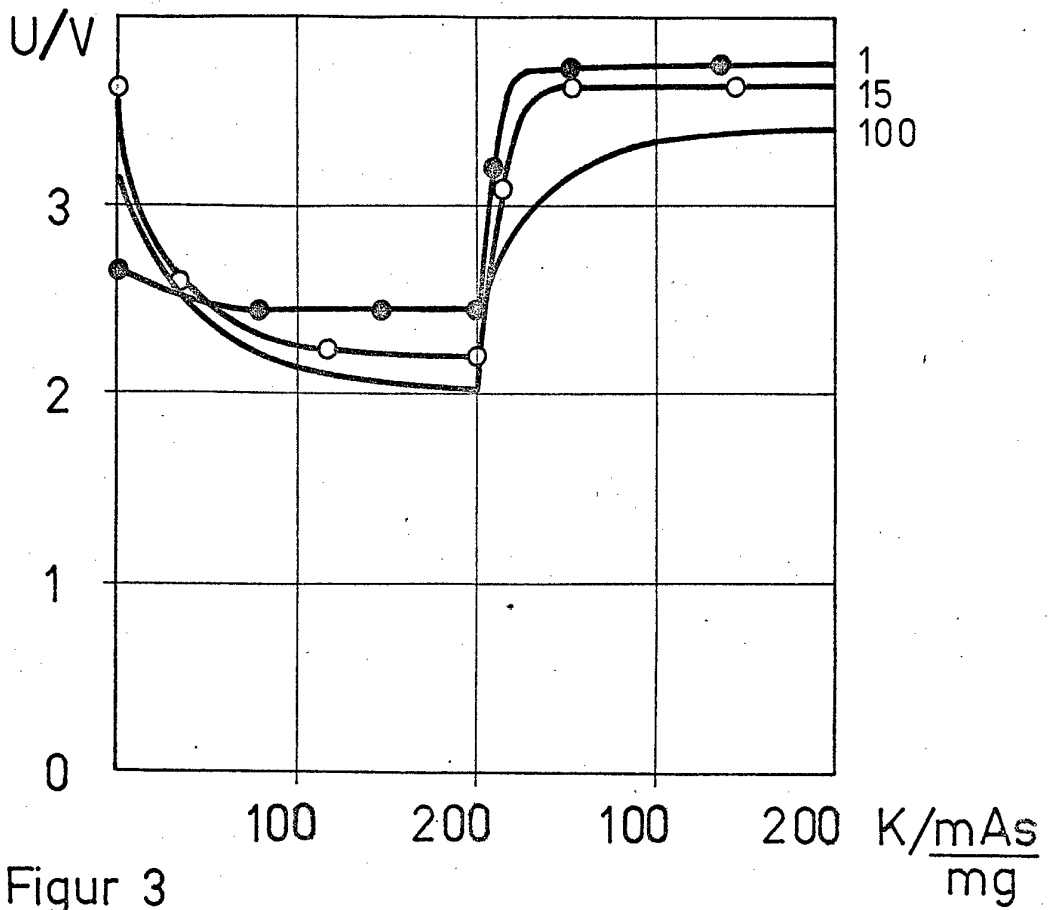
- Die positive Elektrode wird hergestellt, indem ein Gemisch aus 50% 1,2-Dithiolo(4,3-c)-1,2-dithion I-3,6-dithion (Ia) und 50% hydrophobierten Ruß in ein Nickelnetz eingepreßt wird. Als Gegenelektrode dient eine in ein Nickelnetz eingepreßte Lithiumscheibe. Der Elektrolyt besteht aus einem Gemisch von Dimethoxyethan/Propylencarbonat (50/50), dem 1 Mol pro Liter Lithiumperchlorat als Leitsalz zugegeben wurde. Figur 1 zeigt eine entsprechende Versuchszelle, die die positive Elektrode (1), die Lithiumelektrode (2), den Elektrolyten (3) in einem Glasröhrchen (4) mit Verschuß (5) enthält. Figur 2 zeigt die Entladecharakteristik der Zelle bei galvanostatischer Entladung mit $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, wobei die eingewogene Menge des Aktivmaterials der positiven Elektrode 4 mg beträgt. Figur 3 stellt das Verhalten bei der Zyklisierung der Zelle mit Konstantstrom dar.
- 1 mg 1,2-Dithiolo(4,3-c)-1,2-dithiol-3,6-dithion (Ia) werden in ca. 1,5 ml Dimethoxyethan gelöst. Als Gegenelektrode wird eine Lithiumelektrode entsprechend Beispiel 1 verwendet. Die positive Elektrode ist ein Nickelnetz mit eingepreßtem hydrophobiertem Ruß. Figur 4 zeigt die Entladekennlinie bei galvanostatischer Belastung mit $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.
- 3 mg IC werden mit 3 mg hydrophobiertem Ruß vermischt und in ein Nickelnetz eingepreßt. Die Gegenelektrode ist wiederum eine Lithiumelektrode der oben angeführten Art. Figur 5 zeigt die Entladung mit $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Ruhezellenspannung beträgt 2,7V. Als Elektrolyt wird eine 1 molare Lösung von Lithiumperchlorat in Propylencarbonat/Dimethoxyethan (50:50) verwendet.



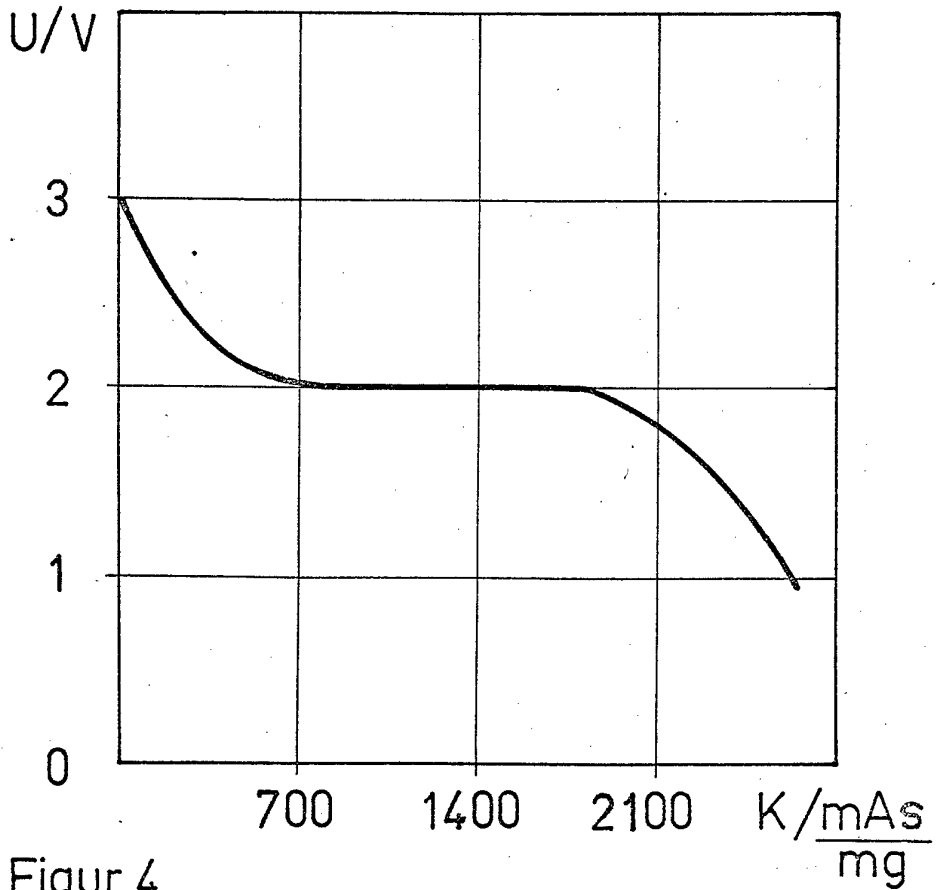
Figur 1



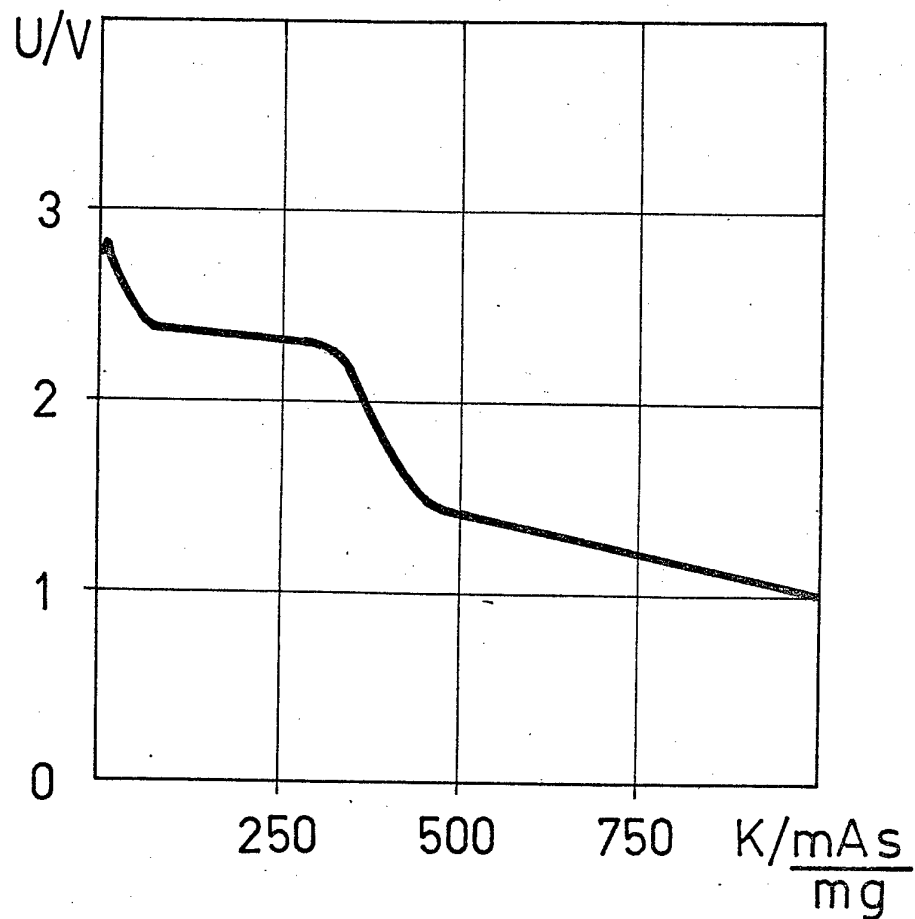
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5