



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **177436**

(13) **B**

(51) Int Cl⁶ C 22 C 24/00, C 22 F 1/16
B 21 B 3/00, 1/40, H 01 M 4/12, 4/40

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	904684	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	29.10.90	søknadsnummer	
(24) Løpedag	29.10.90	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	02.05.91	(30) Prioritet	30.10.89, FR, 8914726
(44) Utlegningsdato	06.06.95		

(71) Patentsøker	Pechiney Recherche, Immeuble Balzac, 10, place des Vosges, la Défense 5, F-92400 Courbevoie, FR
(72) Oppfinner	Guy-Michel Raynaud, St. Egreve, FR Gilles Regazzoni, Grenoble, FR Gilles Nussbaum, Grenoble, FR Max Reboul, St. Egreve, FR
(74) Fullmektig	Jan E. Helgerud, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse **Tynne ark på basis av litium, deres fremstilling og anvendelse**

(56) Anførte publikasjoner DE A1 3027309

(57) Sammendrag

En fremgangsmåte for fremstilling av litiumbaserte tynne folier omfatter at magnesium tilsettes til et bad av smeltet litium og at den oppnådde legering vales mellom stålsylindere ved omgivelsestemperatur.

Denne fremgangsmåte tillater fremstilling av negative plater for akkumulatorer med elektriske egenskaper sammenlignbare de til ren litium.

Foreliggende oppfinnelse angår tynne ark på basis av litium, en fremgangsmåte for fremstilling av slike tynne ark og arkenes anvendelse ved fremstilling av negative plater for akkumulatorer.

5 Fagmannen vet at litium er et metall som, i tillegg til å være meget reaktivt med fuktig luft, har meget dårlige mekaniske egenskaper og en markert tendens til å adhere til de fleste materialer. Dette er alt faktorer som gjør det
10 vanskelig å oppnå tynne plater av litium ved valsing, spesielt hvis man vil oppnå tykkelser på mindre enn 200 μm . De kan selvfølgelig oppnås ved å ta forholdsregler ved å arbeide i en luftatmosfære med lavt fuktighetsinnhold eller i en edelgassatmosfære, ved å multiplisere valsegjennomløpene
15 og ved å bruke ikke-klebeforholdsregler under valsing og heller vikling, men omdanningsomkostningene er derfor for høye for visse potensielle anvendelser av dette materiale som for eksempel fremstilling av negative plater anordnet i visse akkumulatorer som benytter organisk elektrolytt.

20 Det er derfor umaken verd og også nødvendig å ha egnede innretninger for å løse dette problem med litiums valsbarhet.

Det er allerede foreslått løsninger. For eksempel beskrives
25 det i det russiske oppfinnersertifikat nr. 1103912 en fremgangsmåte for valsing av litium som medfører valsing av metallet ved hjelp av sylindere avkjølt til en temperatur under 0°C og som karakteriseres ved at, for å forhindre adhesjon av litium til sylindrene under valsing og for å
30 forbedre kvaliteten av de oppnådde plater, idet valsingen gjennomføres under inertgass som er tørket til et duggpunkt under temperaturen til arbeidsoverflaten til sylindrene; temperaturen på arbeidsoverflaten av sylindrene holdes mellom -1 og -100°C ved innføring av et kjølemiddel (i dette
35 tilfellet flytende nitrogen) i sylindrenes indre hulrom. Jo lavere den ønskede tykkelse er for platen, jo lavere er

temperaturen på arbeidsoverflaten. Således er den -30°C for en $100\text{ }\mu\text{m}$ plate og -100°C for $70\text{ }\mu\text{m}$.

5 Videre nevnes det også i dette dokument at litium kan vales mellom sylindere fremstilt av et polymermateriale.

De to foreslåtte løsninger medfører teknologiske forbedringer i forbindelse med selve valseprosessen og nødvendiggjør enten spesielle arrangementer som innføring av flytendegjort gass
10 i det indre av sylindrene eller sylindre av et spesielt materiale.

Det har vært ønskelig å finne en løsning der ingen modifiseringer er nødvendige på det konvensjonelle valseutstyr men
15 der oppførselen til litium modifiseres slik at man unngår noen eller alle de forholdsregler man vanligvis tas under valsingen.

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse tynne ark
20 på basis av litium og disse ark karakteriseres ved at de har en tykkelse mellom 10 og $200\text{ }\mu\text{m}$ og at de inneholder mellom 10 og 50 atom-% magnesium idet resten består av litium.

Som nevnt angår oppfinnelsen også en fremgangsmåte for
25 fremstilling av tynne ark på basis av litium og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at man

- setter magnesium til et bad av smeltet litium for å oppnå en legering av de to metaller inneholdende mellom 10 og 50 atom-% magnesium
- 30 - styrkning av legeringen
- omdanning av faststoffet til et emne med en form egnet for valsing og
- valsing av produktet til en tykkelse på $200\text{ }\mu\text{m}$ eller mindre men minst $10\text{ }\mu\text{m}$ ved å føre emnet flere ganger
35 mellom stålsylindere ved omgivelsestemperatur.

Ved hjelp av oppfinnelsens fremgangsmåte gjøres litium valsbart under vanlige valsebetingelser ved å legere litium med magnesium.

5 Dette kan synes overraskende, spesielt fordi elementet som tilsettes er kjent å være dårlig egnet for denne type transformering.

De innførte mengder ligger fortrinnsvis mellom 10 og 50 atom-
10 % da mindre mengder fører til de samme problemer som rent litium og større mengder i sterk grad påvirker litiums elektriske egenskaper.

Denne legering fremstilles ved konvensjonell støping på en
15 hvilken som helst metode for direkte metallurgi eller pulvermetallurgi, idet man overholder de vanlige forholdsregler man tar under fremstilling av litium. Det fremstilles fra kommersielt rene materialer og etter størkning blir den oppnådde legering bragt til en form egnet for valsing,
20 fortrinnsvis ved ekstrudering eller ved maskinering, men en hvilken som helst annen hensiktsmessig formingsmetode kan benyttes.

Produktet blir så valset ved omgivelsestemperatur mellom
25 konvensjonelle sylindre og fortrinnsvis i en tørr luft- eller argonatmosfære.

I praksis gjelder at jo høyere den opprinnelige tykkelse er, jo høyere er antallet gjennomganger, men sluttykkelser på ca.
30 10 μm oppnås i alle tilfeller uten at man må regne med adhesjonsproblemer.

Legeringen blir fortrinnsvis underkastet en utglødnings-
behandling idet minste etter en valsegjennomgang, spesielt
35 hvis den opprinnelige tykkelse er stor, da dette letter oppnåelsen av tynne strimler uten kantfeil.

Oppfinnelsen skal illustreres ved hjelp av følgende eksempler.

Eksempel 1

5 Plater av litium/magnesium-legeringer med en tykkelse på 20 μm fremstilles ved å tilsette magnesium til tre bad av smeltet litium under argon for derved å oppnå tre preparater inneholdende 50 %, 30 % henholdsvis 10 % magnesium-atomer. Disse legeringer støpes i form av barrer som skjæres til
10 prøver på 30 mm x 30 mm. Etter mekanisk rensing av overflaten av prøvene i en egnet boks ble de koldvalset ved bruk av stålsylindere.

Når det gjelder Li 50 Mg ble ingen problemer observert ned
15 til en tykkelse på 200 μm ; en viss smuss-akkumulering ble bemerket under denne tykkelse, men produktene hadde et godt geometrisk og metallisk utseende: en lett tendens til rynking ble observert med tykkelser under 20 μm .

20 Når det gjelder Li 30 Mg var det ingen adhesjonsproblemer og den mekaniske styrke i produktet var god ned til 10 μm .

Når det gjelder Li 10 Mg kunne valsingen lett gjennomføres ned til 200 μm . Adhesjon og derefter sprekker i platen dannet
25 seg under denne tykkelse, noe som viste behovet for en tilstrekkelig mengde magnesium.

I sammenligning oppførte rent litium seg ennu dårligere enn Li-10 Mg under identiske driftsbetingelser.
30

Forbedringen i valsbarheten er spesielt merkbar med konsentrasjoner nær halvparten av de maksimale konsentrasjoner.

Således har Li-Mg-legeringer der Mg er meget mer enn 30 %
35 vesentlig lavere duktilitet enn legeringen Li 30 Mg; de som inneholder mindre enn 10 % Mg oppfører seg lik rent litium.

Legeringen Li 30 Mg utgjør derfor et utmerket kompromiss mellom duktilitet og adhesjon.

Oppfinnelsen angår også anvendelsen av de tynne plater eller folier som oppnås ved fremstilling av negative plater for akkumulatorer.

Således kan de ovenfor nevnte legeringer lett valeses til 10 μm folier med elektrokjemiske egenskaper lik og sågar bedre enn de til ren litium.

Kombinert med elektrolytter som etylenpolyoksyd POE, glass (for eksempel $\text{B}_2\text{O}_3\text{-X-Li}_2\text{O}$) og litiumsalter (LiI , LiClO_4), og med strømpositive plater bestående av TiS_2 , V_6O_{13} og de negative plater fremstilt fra slike legeringer, fører til akkumulatorer med utmerket oppførsel uttrykt ved masse-energi og cyklusantall.

Det er videre kjent at bruken av litiumlegeringer kan redusere risikoen for dendritt-dannelse under suksessive cykler i anvendelser med høy strømdensitet.

Denne anvendelse skal illustreres ved hjelp av følgende eksempel:

Eksempel 2

Det angår akkumulatorinstallasjoner og disses ytelse.

Negative plater av Mg Li, elektrolytter: POE... + Li I, LiClO_4 ... og positive plater TiS_2 , V_6O_{13} ble satt sammen i en egnet innretning ved metoder som allerede er benyttet med negative Li-plater. Akkumulatorene fremstilt på denne måte hadde en e.m.f. på 50 mV, noe som var lavere enn den til akkumulatorer fremstilt med ren litium. Det noterte fall kan anses som neglisjerbart i forhold til den midlere e.m.f. verdi som ligger i størrelsesordenen 2,5 V. Masseenergien var

i størrelsesorden 400 kW timer/kg og i alle tilfeller var disse systemer utmerket egnet for cyklisk drift.

Den følgende tabell viser egnetheten for elektrokjemisk
5 cyklusdrift av en negativ Li 10 Mg plate og en negativ Li 30
Mg plate som er beskrevet ovenfor og som arbeider i en
elektrolytt inneholdende etylenpolyoksyd og LiClO_4 .

Det skal påpekes at kapasiteten ikke var endret etter 40
10 sykler.

Som en konklusjon tillater fremgangsmåten som utgjør
oppfinnelsens gjenstand å oppnå følgende fordeler i forhold
til ren litium:

- 15
- øket valsbarhet:
 - muligheten for å benytte metallsylindere
 - høyt reduksjonsforhold og således reduksjon i antallet gjennomløp
 - 20 - bedre overflatefinish
 - lett valsing uten efterfølgende adhesjon
 - lave fremstillingsomkostninger
 - mindre signifikant reaktivitet:
 - 25 - lett lagring
 - redusert brannrisiko.

Når det gjelder bruken som negative plater i akkumulatorer kan følgende fordeler nevnes:

- 30
- lett behandling som fører til sterkt lettet fremstilling
 - sterkt redusert risiko for dendritt-dannelse og således bruk av korte gjenoppladningstide, høye strømstyrker og et stort antall sykler
 - øket brukssikkerhet.

P a t e n t k r a v

1.

Tynt ark på basis av litium, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det har en tykkelse mellom 10 og 200 μm og at det
inneholder mellom 10 og 50 atom-% magnesium idet resten
består av litium.

2.

Fremgangsmåte for fremstilling av tynne ark på basis av
litium, k a r a k t e r i s e r t v e d at man

- setter magnesium til et bad av smeltet litium for å oppnå
en legering av de to metaller inneholdende mellom 10 og 50
atom-% magnesium

- størkning av legeringen

- omdanning av faststoffet til et emne med en form egnet for
valsing og

- valsing av produktet til en tykkelse på 200 μm eller
mindre men minst 10 μm ved å føre emnet flere ganger
mellom stålsylindere ved omgivelsestemperatur.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man underkaster legeringen en varmebehandling
etter minst en valsing.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t
v e d at valsingen gjennomføres i tørrluft.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at valsingen gjennomføres under tørr argon.

6.

Anvendelse av tynne ark ifølge krav 5 eller oppnådd ved fremgangsmåten ifølge krav 1 ved fremstilling av negativ-plater for akkumulatorer.

5

10

15

20

25

30

35