



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 658 548 A5

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>: H 01 M 2/34  
H 01 M 2/32

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑲ Gesuchsnummer: 2967/80

⑦③ Inhaber:  
Medtronic, Inc., Minneapolis/MN (US)

⑳ Anmeldungsdatum: 17.04.1980

⑦② Erfinder:  
Athearn, Lee F., Fridley/MN (US)

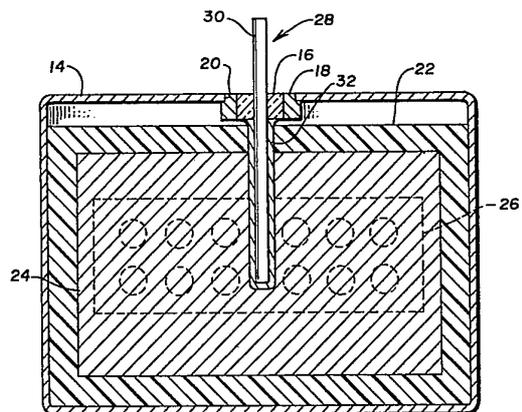
㉔ Patent erteilt: 14.11.1986

④⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 14.11.1986

⑦④ Vertreter:  
Bugnion S.A., Genève-Champel

⑤④ Lithium/Halogen-Batterie.

⑤⑦ Bei der Lithium/Halogen-Batterie weist wenigstens einer der elektrischen Leiter (30) von wenigstens einer der Elektroden (24, 26) auf wenigstens einem Teil seiner Länge eine Schutzschicht (32) aus einem Lithiumhalogenid auf.



## PATENTANSPRÜCHE

1. Lithium/Halogen-Batterie, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens einer der elektrischen Leiter (30) von wenigstens einer der Elektroden (24, 26) auf wenigstens einem Teil seiner Länge eine Schutzschicht (32) aus einem Lithiumhalogenid aufweist.

2. Batterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrische Leiter ein Anodenleiter ist.

3. Batterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrische Leiter ein Kathodenleiter ist.

4. Batterie nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenid Lithiumjodid ist.

5. Batterie nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lithiumanode (24) mit einem lithiumüberzogenen Kollektor (26) und einem Anodenleiter (30) verbunden ist.

6. Batterie nach Anspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Bauteil aus dem Anodenkollektor (26) mit einem daran angeschlossenen Anodenleiter (30) und einer mit dem Anodenleiter verbundenen Drahtführung (38) besteht und mit einem Lithiumjodidüberzug (32) versehen ist, welcher sich über die Kollektoroberfläche und die Anodenleiteroberfläche zwischen dem Kollektor und der Drahtdurchführung erstreckt und bis über die Drahtdurchführung reicht.

7. batterie nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Bauteil ein Kopfstück (36) aufweist, welches mit der Drahtdurchführung (38) verbunden und durch welches der elektrische Leiter (30) geführt ist.

8. Verfahren zur Herstellung einer Lithium/Halogen-Batterie nach Anspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anodenleiter durch Eintauchen in geschmolzenes Lithium mit einem aus Lithium bestehenden Überzug versehen und dann in ein die Halogenid-Kathodenmasse enthaltendes Batteriegehäuse eingesetzt wird.

9. Verfahren zur Herstellung einer Lithium/Halogen-Batterie nach Anspruch 1, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kathodenleiter durch Aufschmelzen oder Aufdampfen von Jod mit einem aus Jod bestehenden Überzug versehen und dann in ein die Lithium-Anodenmasse enthaltendes Batteriegehäuse eingesetzt wird.

10. Verfahren zur Herstellung einer Lithium/Halogen-Batterie mit einer Lithiumanode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Anodenkollektor mit einem daran angeschlossenen elektrischen Leiter hergestellt und dieser Kollektor sowie wenigstens ein Teil des Leiters in geschmolzenes Lithium eingetaucht werden, worauf dieser Bauteil in ein die Kathodenmasse enthaltendes Batteriegehäuse hermetisch abgedichtet und elektrisch isoliert eingekapselt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die im Abstand vom Kollektor mit einem elektrischen Leiter verbundene Drahtführung beim Eintauchen des Kollektors und des elektrischen Leiters ebenfalls mit dem geschmolzenen Lithium in Kontakt gebracht wird.

Eingekapselte Lithium/Halogen-Batterien besitzen eine Kathode aus einer Elektrodenmasse mit Jod oder einem anderen Halogen, kombiniert mit einem organischen Bestandteil, sowie eine Lithiumanode. Bei diesen Batterien gehen die Elektrodenleitungsdrähte vom Innern der Batterie durch das Batteriegehäuse nach aussen. Diese Leitungsdrähte sind normalerweise bei ihrem Durchgangspunkt durch das Batteriegehäuse mittels einer isolierenden Glasmasse oder dergleichen versiegelt, um die Batterie um diese Leiter hermetisch zu verschliessen. Bei diesen Batterien ist die Lithiumanode üblicherweise von dem Kathodenmaterial umgeben, welches beispielsweise aus einer Jod enthaltenden Elektrodenmasse besteht, oder die Anode ist so ange-

ordnet, dass sie die Kathodenmasse einschliesst. In solchen Anordnungen müssen die elektrischen Leiter der Anode und der Kathode in geeigneter Weise geschützt und isoliert werden, wenn sie durch das gegenpolige Elektrodenmaterial gehen. Diejenigen Bereiche, wo die elektrischen Leiter einer Elektrode dem Material der anderen Elektrode ausgesetzt sind, stellen nämlich die hauptsächlichsten Orte für Korrosion und elektrische Kurzschlüsse dar. In Lithium/Jod-Batterien beispielsweise werden viele als Schutz für die Anodenleiter verwendeten Materialien durch das Jod in der Kathodenmasse angegriffen.

Zweck der Erfindung ist daher die Schaffung einer zuverlässigen Möglichkeit, derartige Elektrodenleiter wirksam zu schützen.

Hierzu ist eine Lithium/Halogen-Batterie der vorstehend erwähnten Art erfindungsgemäss dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens einer der elektrischen Leiter von wenigstens einer der Elektroden auf wenigstens einem Teil seiner Länge eine Schutzschicht aus einem Lithiumhalogenid aufweist.

Ein solcher Halogenidüberzug ist elektrisch isolierend und schützt den elektrischen Leiter vor chemischen Angriffen. Im Falle eines Kathodenleiterdrahtes, welcher durch eine Lithiumanode geht, kann der Draht mit Jod oder Lithiumjodid überzogen werden. Wenn hierbei Jod verwendet wird, bildet sich das Lithiumjodid von selbst auf dem Draht. Falls ein Anodenleiterdraht durch eine Jod enthaltende Kathodenmasse geführt ist, kann der Draht entweder mit Lithium oder ebenfalls mit Lithiumjodid überzogen werden. Wenn hierbei Lithium verwendet wird, bildet sich das Lithiumjodid von selbst auf dem Draht. In jedem Fall ist es das Lithiumjodid, welches entweder als solches aufgebracht ist oder sich erst auf dem Draht gebildet hat, das den Leitungsdraht schützt und isoliert. Bei der nachträglichen Bildung des Lithiumjodids entsteht dieses durch Umsetzung eines geeigneten Überzugsmaterials, d.h. Lithium oder Jod beispielsweise, mit dem Elektrodenmaterial, d.h. dem Jodbestandteil oder Lithium, durch welches der Draht geht, wodurch sich das Halogenid bildet.

Ein weiterer Zweck der Erfindung ist die Schaffung eines vereinfachten Verfahrens zur Herstellung von Lithium/Halogen-Batterien mit einer Lithiumanode, welches nach einem weiteren Erfindungsmerkmal dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Anodenkollektor mit einem daran angeschlossenen elektrischen Leiter hergestellt und dieser Kollektor sowie wenigstens ein Teil des Leiters in geschmolzenes Lithium eingetaucht werden, worauf dieser Bauteil in ein die Kathodenmasse enthaltendes Batteriegehäuse hermetisch abgedichtet und elektrisch isoliert eingekapselt wird.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform kann dabei in der Weise verfahren werden, dass die im Abstand vom Kollektor mit dem elektrischen Leiter verbundene Drahtführung beim Eintauchen des Kollektors und des elektrischen Leiters ebenfalls mit dem geschmolzenen Lithium in Kontakt gebracht wird. Dadurch wird nicht nur der Kollektor mit einem Lithiumüberzug versehen, sondern auch der elektrische Leiter, welcher mittels eines Lithiumüberzuges mit der Drahtdurchführung versiegelt wird. Ein so mit Lithium überzogener Kollektor kann dann unmittelbar als Anode verwendet werden.

Wenn ein zusätzlicher Auftrag an Lithium für die Anode für zweckmässig gehalten wird, kann der Kollektor auch wiederholt eingetaucht werden oder zusätzliches Lithium kann in geeigneter Form auf den lithiumüberzogenen Kollektor aufgebracht werden.

In der beigefügten Zeichnung sind beispielsweise Ausführungsmöglichkeiten einer erfindungsgemäss ausgebildeten Lithium/Halogen-Batterie dargestellt, wobei zeigen:

Fig. 1 und 2 einen Längs und einen Querschnitt durch eine Lithium/Jod-Batterie mit einem erfindungsgemäss geschützten Anodenleiterdraht,

Fig. 3 einen Bauteil hiervon und

Fig. 4 eine andere Art einer erfindungsgemäss ausgebildeten Batterie.

Danach besteht die Erfindung in einfacher Weise darin, den Anodenstromkollektor und/oder die Drahtdurchführung nebst Leiter mit einem Überzug aus Lithium zu versehen, wodurch die Zuverlässigkeit der Batterie verbessert wird. Wenn die Kathodenmasse direkten Kontakt mit dem Anodenstromkollektor hat, kann die Zelle übermässige Selbstentladung und/oder eine herabgesetzte Zellenspannung aufweisen. Der Überzug des Stromkollektors, des Leiters und der Drahtdurchführung mit Lithium macht einen solchen Kontakt jedoch schwierig. Das unmittelbar auf den Bauteil aus Drahtdurchführung, Leiter und Stromkollektor aufgebrauchte Lithium wird hier gut gebunden. Lithiumelektroden werden oft dadurch hergestellt, dass Lithiumfolien auf beide Seiten eines Stromkollektors aufgepresst werden. Dabei kann es vorkommen, dass die Lithiumfolien wieder von dem Stromkollektor abblättern. Bei einem lithiumüberzogenen Stromkollektor in einer solchen Anordnung führt das Abblättern der Lithiumfolie nicht zu einem schwerwiegenden Nachteil, weil die Kathodenmasse eher mit dem Lithiumüberzug in Kontakt kommt. Ausserdem ist auch das Abblättern der Lithiumfolie bei einem lithiumüberzogenen Stromkollektor weniger wahrscheinlich, weil die Bindung von Lithium zu Lithium üblicherweise fester ist als zwischen der Lithiumfolie und den Metallen, welche üblicherweise für den Stromkollektor verwendet werden. Eine andere Möglichkeit, dass die Kathodenmasse den Stromkollektor erreicht, besteht darin, dass diese entlang der Drahtführung zu dem Leiterdraht kriecht. Diese Art Fehler ist jedoch unwahrscheinlich bei mit Lithium überzogenen Bauteilen aus Drahtdurchführung, elektrischen Leiter und Stromkollektor gemäss der Erfindung, weil die Bindung des Lithiums an der Drahtdurchführung ausgezeichnet ist.

Die in den Figuren 1 und 2 dargestellte Lithium/Jod-Batterie gemäss der Erfindung besitzt einen Behälter oder ein Gehäuse 14, welches vorzugsweise aus rostfreiem Stahl besteht und als Kathodenkontakt dient. Das Gehäuse besitzt eine Öffnung 20, innerhalb welcher eine Durchführung 28 für einen elektrischen Draht hermetisch abgedichtet eingesiegelt ist. Der äussere Metallring einer Hülse 18 der Drahtdurchführung ist an dem Gehäuse 14 angelötet und eine Glasmasse 16 ist zwischen der Metallhülse 18 und dem elektrischen Leitungsstift 30 durch Schmelzen eingebracht.

Innerhalb der Zelle befindet sich eine Kathode 22, welche üblicherweise die Form einer pastösen Masse aufweist, welche aus einem organischen Polymeren, wie Poly-2-vinylpyridin, besteht, welches Jod in Form einer organischen Jod-Komplexverbindung gebunden hält. Zusätzliche Mengen an freiem Jod können einem derartigen Material auch zugesetzt werden. Diese Kathode 22 steht in direktem Kontakt mit dem Gehäuse 14.

Die Anode 24 der Zelle besteht aus einem Körper aus Lithium-Metall mit einem Anodenkollektor 26, welcher an den elektrischen Leiter oder Zapfen 30 angeschlossen ist. Dieser elektrische Leiter 30 besitzt einen inneren Überzug 32, welcher diesen Zapfen 30 wenigstens in den Bereichen bedeckt, womit er durch die Kathodenmasse 22 geht. Vorzugsweise erstreckt sich ein durchgehender Überzug 32 noch weiter entlang des Leiters 30 bis zu dem Kollektor, wie es in den Zeichnungen dargestellt ist.

Dieser Überzug 32 besteht vorzugsweise zu Anfang aus Lithium, wobei eine Stärke von 25 - 50  $\mu$  ausreichend ist. Dieser Lithiumüberzug 32 beginnt sofort mit dem Jod des Kathodenmaterials zu reagieren und bildet einen Überzug aus frisch gebildetem Lithiumjodid an den Stellen, wo der ursprüngliche Lithiumüberzug in Kontakt mit dem Kathodenmaterial kommt. Da Lithiumjodid als elektrischer Widerstand wirkt, wird dadurch der Leitungsdraht 30 isoliert und verhindert somit einen elektrischen Kurzschluss der Anode.

Darüber hinaus ist Lithiumjodid chemisch stabil, so dass die

beiden Elektrodenmaterialien auf diese Weise eine lang wirkende Isoliermasse auf den elektrischen Leiter bilden.

Wie bereits erwähnt, kann auch von vornherein ein Lithiumjodid-Überzug auf den elektrischen Leiterstift aufgebracht werden.

Der Lithiumüberzug an dem Anodenleiter kann durch dessen Eintauchen in geschmolzenes Lithium aufgebracht werden. Dabei muss, wie bekannt, geschmolzenes Lithium in einer Schutzatmosphäre gehalten werden, beispielsweise in einer Heliumatmosphäre in einem trockenen Raum. Ein einziger Tauchvorgang bildet üblicherweise einen Überzug von 25 bis 50  $\mu$  Dicke.

Die ganze Anodenstruktur kann gewünschtenfalls ausgebildet sein, wie es in Fig. 3 gezeigt ist. Dabei kann der Anodenleiterstift 30 an den Anodenkollektor 26 angelötet und mit einem Kopfstück 36 versiegelt sein, um einen Bauteil 38 zu bilden. Das Kopfstück 36 besteht bei dieser Ausführung aus einer Metallkappe und wirkt gleichzeitig als oberer Verschlussdeckel eines nicht dargestellten Gehäuses, welches ähnlich dem Gehäuse 20 14 nach den Figuren 1 und 2 ausgebildet ist und die sonstigen Batteriebestandteile enthält. Das Kopfstück 36 wird dann auf den Behälter gelötet. Der Drahtdurchführungsbauteil 38 besitzt ferner eine Glasversiegelung 16 und eine innere Keramikhülse 40, beispielsweise aus Aluminiumoxyd.

Dieser ganze Bauteil wird dann einmal oder mehrmals in geschmolzenes Lithium eingetaucht, um einen Lithiumüberzug 32 auf dem Kollektor 26, dem Anodenleiter 30 und der Keramikhülse 40 zu bilden. Weil dieser Drahtdurchführungsbauteil 38 mit dem Anodenleiter 30 verbunden ist, werden die Anode und der Kollektor 26 so weit eingetaucht, dass sich der Lithiumüberzug bis über die Keramikhülse 40 erstreckt und hierdurch eine Versiegelung zwischen dieser Hülse und dem Leiter 30 bildet. Der Kollektor kann dann wiederholt eingetaucht werden, um zusätzliches Lithium aufzubringen und die Anode zu bilden.

Abweichend hiervon können auch Lithiumfolien auf den überzogenen Kollektor aufgepresst werden.

#### Beispiel 1

Eine Lithium/Jod-Zelle wurde mit einem lithiumüberzogenen Bauteil aus Drahtdurchführung, Leiter und Stromkollektor zusammengesetzt. Die Drahtdurchführung bestand aus einer Aluminiumoxyd-Hülse mit einem Nickeldraht und einem Nickelstromkollektor. Dieser Bauteil aus Drahtdurchführung, Leiterdraht und Stromkollektor wurde mit Lithium überzogen durch Eintauchen des Bauteiles in geschmolzenes Lithium. Dabei wurde ein Gefäss mit Lithium bei 375 - 570°C in einer inerten Atmosphäre gehalten. Der Bauteil wurde während einiger Sekunden eingetaucht. Das aktivierte Lithium ging mit der Oberfläche des Aluminiumoxyds eine ausgezeichnete Bindung ein. Dann wurde eine Lithiumfolie auf jeder Seite des lithiumüberzogenen Kollektors aufgepresst. Dieser Bauteil nach Fig. 3 wurde dann eingekapselt, wie es in den Figuren 1 und 2 dargestellt ist.

#### Beispiel 2

Eine Lithium/Brom-Zelle wurde hergestellt unter Verwendung eines lithiumüberzogenen Bauteiles aus Drahtdurchführung, Leiter und Stromkollektor und einer Kathodenmasse aus einem Brom-Komplex. Die Drahtdurchführung bestand aus einer Keramikhülse aus Yttriumoxyd ( $Y_2O_3$ ) mit einem Leiter und einem Stromsammeler aus rostfreiem Stahl. Dieser Bauteil hatte dieselbe Ausführung und war in gleicher Weise überzogen wie nach Beispiel 1. Das Lithium des Überzuges begann sofort zu reagieren unter Bildung von Lithiumbromid.

In Abwandlung hiervon kann auch von Anfang an Lithiumbromid verwendet werden, um den Überzug zu bilden.

### Beispiel 3

Eine Lithium/Jod-Zelle wurde nach Fig. 4 hergestellt. Diese besass einen lithiumüberzogenen Anodenstromkollektor 26 und einen Elektrodenleiter 30 mit einem Lithiumüberzug 30a auf dem Teil innerhalb der Batterie. Dieser Bauteil aus Stromkollektor und Leiter wurde mit Lithium überzogen durch Eintauchen wie die anderen Ausführungen und dann von unten in eine Lithiumschicht 42 in einem Kunststoffgefäss 44 eingepresst, welches vorzugsweise aus einem Fluorkohlenwasserstoff-Polymeren besteht, wobei man die in Fig. 4 dargestellte Struktur erhielt. Die Herstellung einer solchen Batterie kann noch vervollständigt werden durch Ausfüllung der topfförmigen Lithiumanode 42 mit dem Kathodenmaterial, beispielsweise einer Poly-2-vinylpyridin-Jod-Komplexverbindung und zusätzlichem Jod 22 sowie durch Einsetzen eines Kathodenkollektors 46 mit einem hiermit verbundenen Kathodenleiter 48 und durch Schliessen der Batterie mittels eines Kunststoffdeckels 50. Dieser Deckel 50 kann ebenfalls aus einem Fluorkohlenwasserstoff-Polymeren bestehen. Beide Elektrodenleiter sind mit Hülsen 52 aus Fluorkohlenwasserstoff-Polymeren versehen und mit einem Klebstoff von vorzugsweise Cyanoacrylat-Art abgedichtet, welcher als Dichtungsmasse 54 auf den Bereich um die Leiter und zur Abdichtung des Deckels 50 an dem Kunststoffgefäss 44 aufgebracht ist.

Wie vorstehend erwähnt, ist die Batterie von der Art, wobei die Kathode von der Anode umgeben ist. Der Kathodenleiter kann dabei mit Jod sowohl in geschmolzenem Zustand als auch in Dampfform überzogen werden, um durch Umsetzung mit der Lithiumanode eine Schutzschicht aus Lithiumjodid zu bilden. Man kann aber auch Lithiumjodid unmittelbar aus einer Schmelze oder einer Wasserlösung aufbringen.

Die anderen Halogene, und zwar Chlor und Fluor, können neben den vorstehend beschriebenen Halogenen Jod und Brom ebenfalls im Sinne der Erfindung verwendet werden, jedoch werden diese nicht hierzu bevorzugt. Beispielsweise in einer Batterie mit einer Lithiumanode und einer Thionylchlorid-Elektrolyt-Kathode kann ein Lithiumchloridüberzug auf dem Anodenleiter zweckmässig sein.

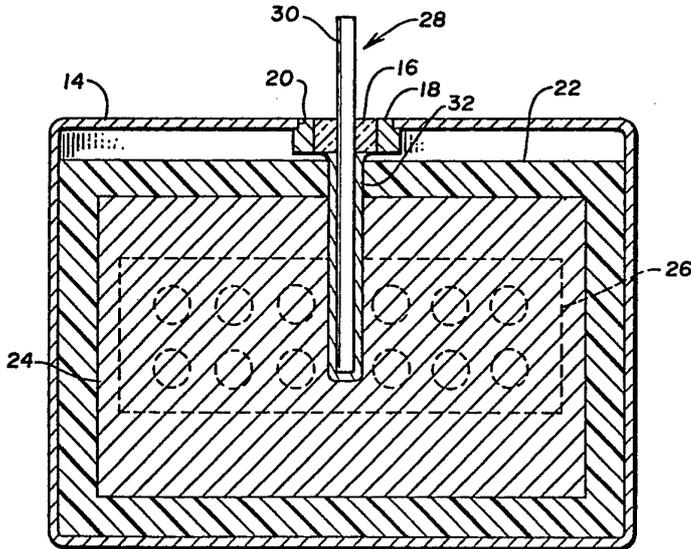
Es sei ferner darauf hingewiesen, dass ein Halogen für den

Überzug verwendet werden kann und ein anderes Halogen in der eigentlichen Batterie, d.h. in der Kathode oder im Elektrolyten, wenn die relative Reaktivität der Halogene untereinander beachtet wird. Wie sich aus dem periodischen System der Elemente ergibt, sind die Halogene mit fallender Reaktivität in Fluor, Chlor, Brom und Jod angeordnet. Demnach muss man einen Lithiumbromid-Überzug verwenden bei einer Jodkathode oder einem Jod enthaltenden Elektrolyten. Dagegen kann man keinen Lithiumjodid-Überzug bei einer Bromkathode oder einem Brom enthaltenden Elektrolyten verwenden, weil das Brom mit dem Jod reagieren würde. Dies kann allgemein so ausgedrückt werden, dass das in dem Überzug verwendete Halogen dasselbe sein muss wie in der Zellenkathode oder dem Elektrolyten oder es muss eines mit höherer Reaktivität sein. Wenn also die Zellenkathode oder der Elektrolyt Jod enthält, kann irgend ein anderes der Halogene zur Bildung des Überzuges verwendet werden. Wenn die Zelle Brom in der Kathode oder im Elektrolyten enthält, kann nur Brom, Chlor oder Fluor zur Bildung des Überzuges verwendet werden. Wenn die Zelle Chlor in der Kathode oder im Elektrolyten enthält, kann nur Chlor oder Fluor zur Überzugsbildung verwendet werden, und wenn schliesslich die Zellenkathode oder der Elektrolyt Fluor enthält, kann auch nur Fluor zur Überzugsbildung verwendet werden.

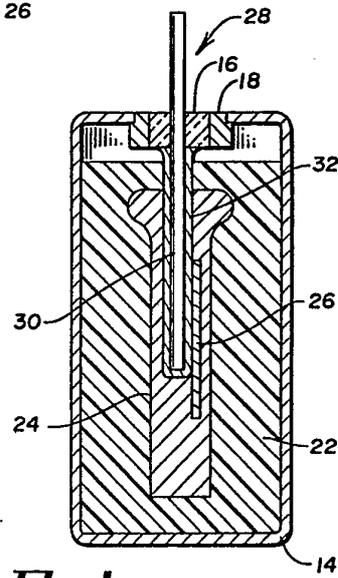
Ganz allgemein ist Lithium als ursprünglicher Überzug für die Anodenleiter verwendet worden, wobei das Lithium mit dem Halogen in der Kathode oder dem Elektrolyten reagiert und einen Halogenid-Überzug bildet. Nun kann aber auch der Leiter seinerseits vollständig aus Lithium bestehen, statt nur einen Überzug hiervon aufzuweisen. Das Halogenid würde sich dann ohne weiteres selbst bilden. Diese Ausführungsform ist jedoch nicht sehr zweckmässig.

In vielen Fällen werden die vorstehend beschriebenen Zellen für ihre praktische Anwendung in Behälter eingebracht. Beispielsweise könnten hierfür Polyesterharze oder andere wärmehärtbare Kunstharze verwendet werden, welche nach Katalyse innerhalb einer annehmbaren Zeit bei Raumtemperatur aushärten, ohne hierbei eine allzugrosse Hitze zu entwickeln. Derartige Gefässmaterialien sind vorzuziehen.

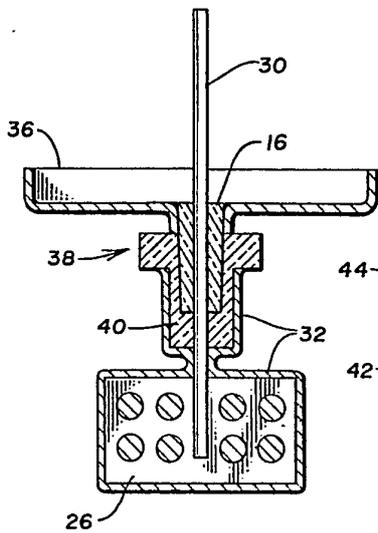
*Fig. 1*



*Fig. 2*



*Fig. 3*



*Fig. 4*

