(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 010 827 T2** 2008.12.04

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 661 193 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 010 827.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2004/033284**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 785 403.9**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/036677**
(86) PCT-Anmeldetag: **07.10.2004**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **21.04.2005**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.05.2006**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **19.12.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.12.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***H01M 2/08*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

682223	**09.10.2003**	**US**
856189	**28.05.2004**	**US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(73) Patentinhaber:
Eveready Battery Co., Inc., St. Louis, Mo., US

(72) Erfinder:
SCHUBERT, Mark A., Medina, OH 44256, US

(74) Vertreter:
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col., 50667 Köln

(54) Bezeichnung: **WASSERFREIE BATTERIE MIT VERBESSERTEM THERMOPLASTISCHEM DICHTGLIED**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND

[0001] Diese Erfindung betrifft eine elektrochemische Batteriezelle mit einem nichtwässrigen organischen Lösungsmittel-Elektrolyten und einem verbesserten thermoplastischen Dichtelement.

[0002] Nichtwässrige Batteriezellen sind Zellen, die im Wesentlichen kein Wasser enthalten. Die Materialien der Zellelektrode und der Elektrolyt werden sorgfältig hergestellt, getrocknet und vor der Herstellung der Zelle gelagert, um die Menge an Wasser in diesen Komponenten auf typischerweise nicht mehr als im Zehner- oder Hunderterbereich von Teilen auf eine Million Teile zu halten. Diejenigen Herstellungsverfahren, bei denen innere Komponenten der Zelle Luft ausgesetzt sind, werden im Allgemeinen in einem Trockenschrank oder in einem Trockenraum durchgeführt. Diese Maßnahmen sind aufgrund der hohen Reaktivität einer oder mehrerer der Bestandteile der Zelle gegenüber Wasser erforderlich. Organische Verbindungen werden oft als Elektrolyt-Lösungsmittel in nichtwässrigen Zellen verwendet. Beispiele für nichtwässrige Zellen, die solche organischen Lösungsmittel enthalten, umfassen Lithium- und Lithiumionen-Zellen, obwohl andere Typen von nichtwässrigen Zellen, die andere Materialien enthalten, welche gegenüber Wasser hochreaktiv sind, bekannt sind.

[0003] Die Verbreitung von Batterien, die nichtwässrige Zellen enthalten, als Stromquellen für elektronische Geräte steigt ständig. Obwohl sie oft teurer als übliche wässrige Zellen sind, können nichtwässrige Zellen aufgrund der Beschaffenheit der eingesetzten Materialien viele Vorteile haben. Diese Vorteile umfassen eine hohe Energiedichte, eine hohe Kapazität bei niedrigen Temperaturen, ein niedriges Gewicht und eine hervorragende Lagerbeständigkeit über einen weiten Bereich von Temperaturen. Viele nichtwässrige Zellen haben auch Konstruktionen mit einem hohen Elektroden-Grenzflächenbereich, die sie für eine Entladung mit hoher Energie (einschließlich eines hohen Stroms und eines niedrigen Widerstands) besonders gut geeignet machen, und der allgemeine Trend bei den Energieanforderungen an elektronische Geräte geht in Richtung einer immer höheren Energie. Einige der Gerätetypen, für die eine hohe Kapazität bei einer hohen Energieentladung besonders wichtig ist, umfassen Photoblitzgeräte (Blitzeinheiten und Kameras mit einer internen Fähigkeit zum Blitzen), Digitalkameras, Videokameras, Personal-Digital-Assistant-Geräte und tragbare Computer.

[0004] Die Fähigkeit, extremen Temperaturbedingungen einschließlich eines Hitze-Kälte-Zyklus und eines thermischen Schocks zwischen hohen und tiefen Temperaturen zu widerstehen, wird für nichtwässrige Zellen, insbesondere Lithium- und Lithiumionen-Zellen, die größer als Knopfzellen sind, wichtiger.

[0005] Anforderungen an Lithium- und Lithiumionen-Zellen hinsichtlich einer Toleranz von extremen Temperaturbedingungen, ohne dass die Abdichtung sich verschlechtert, was zu einem Aussalzen, Undichtigkeit, einem überschüssigen Gewichts-(Elektrolyt-)Verlust, einem Gasaustritt bei niedrigen Zellen-Innendrücken und einem übermäßigen Kapazitätsverlust führt, steigen. Dies gilt vom Standpunkt sowohl der Härte der Bedingungen, die die Zellen tolerieren müssen, als auch für die Anzahl und die Typen von Anwendungen, für die solche Anforderungen eingestellt werden. Zellen mit thermoplastischen Dichtelementen, die gemäß dem Stand der Technik hergestellt sind, können diese Anforderungen in bestimmten Zelltypen, insbesondere Zellen mit Elektrolyt-Lösungsmitteln mit niedrigen Siedepunkten, nicht alle erfüllen.

[0006] Für nichtwässrige Zellen wird eine weite Vielzahl von Zellkonstruktionen verwendet. Der Konstruktionstyp hängt teilweise von der Größe der Zelle, dem Typ der Elektrode und den in der Zelle verwendeten Elektrolytmaterialien und den Energieanforderungen der Geräte ab, die durch die Zelle versorgt werden müssen. Weil die Kathoden-/Elektrolyt-Materialien so reaktiv sind, weisen die Konstruktionen für große Lithiumzellen mit flüssiger Kathode (z. B. Lithium-Schwefeldioxid (Li/SO_2) und Lithium-Thionylchlorid ($Li/SOCl_2$)) oft Gehäuse auf, in denen Metallkomponenten hermetisch verschweißt sind, und Glasdichtungen werden zum Abdichten von Metallkomponenten verwendet, die elektrisch isoliert werden müssen, und um kleine Öffnungen in den Gehäusen zu abzudichten. Diese Gehäusetypen weisen die Neigung auf, aufgrund der Materialien und der erforderlichen Herstellungsverfahren und Vorrichtungen teuer zu sein.

[0007] Andere Vorrichtungen können zum Abdichten der Zellen verwendet werden. Aufgrund der relativ niedrigen Kosten und der Leichtigkeit der Herstellung kann es wünschenswert sein, thermoplastische Dichtelemente zwischen starren Gehäusekomponenten zu verwenden. Beispielsweise kann eine thermoplastische Dichtung oder Manschette zwischen dem oberen Innenrand des Zellenbehälters (z. B. einer Stahldose) und dem Umfang des Deckels, der die offene Oberseite des Bechers verschließt, komprimiert werden, wodurch eine Dichtung gebildet wird, die den Elektrolyten innerhalb des Zellengehäuses hält und Wasser außen hält.

[0008] Ein thermoplastisches Dichtelement kann auch zur Abdichtung einer Öffnung im Zellengehäuse verwendet werden. Beispielsweise kann das thermoplastische Dichtelement in Form eines Stopfens vorliegen, der ein kleines Loch im Zellendeckel abdichtet. Elektrolyt kann der Zelle zudosiert werden, nachdem der Deckel am Becher montiert wurde. In einem anderen Beispiel kann es sich beim Stopfen um ein starres Material wie eine Glas- oder Metallkugel handeln, wobei ein thermoplastisches Dichtelement in Form einer Buchse zwischen der Innenfläche der Öffnung und der Kugel vorliegt. Bei diesen Beispielen können der thermoplastische Stopfen oder die Kugel und die Buchse auch als Überdruckventil für die Zelle dienen.

[0009] Fig. 1 zeigt ein Beispiel für eine Konstruktion einer zylindrischen Lithiumzelle, die für Li/FeS_2-Lithiumzellen und andere Typen von Lithiumzellen verwendet wird. Sie weist zwei thermoplastische Dichtelemente auf, eine Dichtung, welche einen Deckel am offenen Ende des Bechers abdichtet, und eine Buchse, welche eine Öffnung im Zellendeckel abdichtet. Beide thermoplastischen Dichtelemente ergeben eine Pressdichtung. Weil der Becher und der Deckel mit entgegengesetzten Elektroden innerhalb der Zelle elektrisch verbunden sind, ergibt die Dichtung auch die erforderliche elektrische Isolierung. Die Buchse und eine Ablasskugel ergeben ein Überdruckventil für die Zelle. Wenn der Innendruck der Zelle eine vorbestimmte, anomale hohe Höhe übersteigt, wird die Ablasskugel (oder die Kugel und die Buchse) aus dem Deckel gepresst, wodurch eine Öffnung verbleibt, durch die Druck entweichen kann. Zellen, die sowohl mit einer Dichtung zwischen dem Becher und dem Deckel als auch mit einem Überdruckventil abgedichtet sind, das eine Buchse und einen Ablassstopfen umfasst, die in einer Öffnung im Zellendeckel angeordnet sind, sind in U.S.-A-4,329,405 (erteilt am 11. Mai 1982), 4,437,231 (erteilt am 20. März 1984), 4,529,673 (erteilt am 16. Juli 1985), 4,592,970 (erteilt am 3. Juni 1986), 4,927,720 (erteilt am 22. Mai 1990) und 4,931,368 (erteilt am 5. Juni 1990) und 5,015,542 (erteilt am 14. Mai 1991) offenbart.

[0010] Thermoplastische Dichtelemente werden auch in anderen Zelltypen einschließlich wässriger Elektrolytzellen wie den üblichen wässrigen Zink-Mangandioxid-(Zn/MnO_2-), Nickel-Cadmium-(Ni/Cd-) und Nickel-Metallhydrid-(NiMH-)Zellen vom Verbrauchertyp verwendet.

[0011] Bei jedem beliebigen Zelltyp müssen das Material und die Konstruktion des Dichtelements so sein, dass eine geeignete Dichtung für einen annehmbaren Zeitraum und unter den Temperaturbedingungen beibehalten wird, von denen erwartet wird, dass die Zelle ihnen während des Transports, der Lagerung und der Verwendung widerstehen muss. Übliche Merkmale eines guten Dichtelements umfassen die Stabilität des Materials in der Innenzelle und in äußeren Umgebungen, eine Undurchlässigkeit für Flüssigkeiten und Gase, die innerhalb oder außerhalb der Zelle abzudichten sind, und die Bildung und Beibehaltung eines vollständigen Abdichtungsweges (d. h. ohne Hohlräume oder Spalten) an jeder Dichtungsgrenzfläche.

[0012] Bei thermoplastischen Dichtelementen, die eine Kompressionsdichtung bilden, muss das Dichtelement ausreichend komprimiert werden, um eine gute Abdichtung zu erreichen, und eine ausreichende Kompression muss für den gewünschten Zeitraum beibehalten werden. Thermoplastische Materialien neigen unter einer Druckspannung dazu, diese Belastung abzubauen. Dies wird als Spannungsrelaxation oder kaltes Fließen des Materials bezeichnet. Thermoplastische Materialien weisen die Neigung auf, ihre Spannung bei höheren Temperaturen stärker zu relaxieren, wodurch die Zeitdauer, für die eine ausreichende Kompression beibehalten werden kann, vermindert wird. Die Temperatur beeinflusst die Kompression von thermoplastischen Dichtelementen auch auf eine andere Weise. Verschiedene Materialien expandieren bzw. kontrahieren in verschiedenem Maße als Reaktion auf Erhöhungen bzw. Abnahmen der Umgebungstemperatur. Bei einer Zelle mit einem thermoplastischen Dichtelement, das eine Kompressionsdichtung zwischen starreren Komponenten (z. B. einem Metallbecher und einem Metalldeckel) bildet, ist es im Allgemeinen wünschenswert, dass die Dichtung und die starren Komponenten so abgedichtet sind, dass sie fast mit derselben Rate expandieren, damit eine ausreichende Kompression der Dichtung über den größtmöglichen Temperaturbereich beibehalten wird.

[0013] Thermoplastische Materialien und Dichtungskonstruktionen, die für nichtwässrige Dichtelemente von Zellen geeignet sind, sind stärker als bei Dichtelementen für wässrige Zellen eingeschränkt. Weil die aktiven Materialien in der Zelle gegenüber Wasser sehr reaktiv sind, müssen die Dichtelemente gegenüber Wasser einen höheren Grad an Undurchlässigkeit haben, und einige übliche Materialien für Dichtelemente von wässrigen Zellen sind nicht geeignet. Dichtelemente von nichtwässrigen Zellen müssen auch eine sehr niedrige Dampftransmissionsrate für die Elektrolyt-Lösungsmittel aufweisen. Weil die Dampftransmissionsrate eines thermoplastischen Materials im Allgemeinen teilweise vom Dampfdruck des Lösungsmittels abhängt, sind niedrige Dampftransmissionsraten im Allgemeinen für nichtwässrige Zellen, deren Elektrolyten Ether oder andere organische Lösungsmittel mit tiefen Siedepunkten enthalten, schwieriger erreichbar. Je größer das Verhältnis der effektiven Querschnittsfläche des Dichtelements zum Innenvolumen der Zelle ist, desto wichtiger sind die Elektrolyt-Lösungsmittel- und die Wasser-Transmissionsrate.

[0014] Batterien müssen, um in einigen Geräten wie denjenigen verwendet zu werden, die im Motorraum von Kraftfahrzeugen und einigen Umgebungen im Außenbereich eingesetzt werden können, dazu fähig sein, sehr hohen oder sehr tiefen Temperaturen zu widerstehen. Elektrochemische Merkmale einiger Lithium- und Lithiumionen-Zellen machen sie zur Verwendung bei solchen Temperaturextremen wünschenswert. Dichtelemente, die in Zellen verwendet werden, die für solche Anwendungen vorgesehen sind, müssen jedoch dazu fähig sein, bei diesen extremen Temperaturen eine annehmbare Dichtung beizubehalten. Die Wichtigkeit einer Beständigkeit gegenüber den Effekten der Temperaturextreme wird immer wichtiger.

[0015] Üblicherweise wird Polypropylen (PP) als Material für Dichtungen von Lithiumzellen (z. B. Li/MnO_2 und Li/FeS_2) verwendet. Dichtungen sind mit anderen thermoplastischen Materialien mit dem Zweck hergestellt worden, die Fähigkeit der Zelle zu verbessern, höheren Temperaturen als mit PP widerstehen zu können.

[0016] Sano et al. (U.S.-A-5,624,771) offenbaren die Verwendung von Polyphenylensulfid (PPS) statt PP als Dichtungsmaterial für eine Lithiumzelle zur Verbesserung der Beständigkeit der Zelle gegenüber hohen Temperaturen. PPS wurde verwendet, um eine Verformung der Dichtung aufgrund des kalten Fließens unter den Bedingungen einer hohen Belastung zu verbessern, denen die Dichtung in der Zelle ausgesetzt war.

[0017] In U.S.-A-5,656,392 offenbaren Sano et al. thermoplastische synthetische Harze, PPS und ein Tetrafluorid-Perfluoralkylvinylether-Copolymer (PFA) als geeignet zur Herstellung einer Dichtung für eine Zelle, die bei hohen Temperaturen brauchbar ist und herkömmliche Probleme löst, die durch eine Verwendung und/oder Lagerung für einen langen Zeitraum verursacht werden. Ebenfalls offenbart werden die Zugabe eines Glasfaser-Füllstoffs zum Harz zur Vergrößerung der Stabilität der Dichtungskonfiguration und die Zugabe von Polyethylen (PE) und/oder Polypropylen (PP) zur Vergrößerung des Temperaturbereichs, der von den Zellen bei einer zyklischen Wärmeschockprüfung toleriert werden kann. Dichtungen, die mehr als 10 Gew.-% Glasfasern enthalten, waren jedoch nicht wünschenswert, weil Zellen, die mit so hochgefüllten thermoplastischen Materialien gefüllt waren, bei einem Temperaturwechseltest undicht waren. Die Zugabe von mehr als 10 Gew.-% PE und/oder PP waren aufgrund einer Undichtigkeit der Zelle und einer kontinuierlichen Verwendungstemperatur von weniger als 150°C für die Dichtung auch nicht wünschenswert.

[0018] Sowohl U.S.-A-5,624,771 als auch U.S.-A-5,656,392 lehren, dass Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt wie γ-Butyrolacton (Siedepunkt 202°C) und Propylencarbonat (Siedepunkt 241°C) als Elektrolyt-Lösungsmittel verwendet werden können, um das gewünschte Hochtemperaturverhalten der Zelle zu erreichen und dennoch einen praktischen Betrieb der Zelle bei tiefen Temperaturen (–20°C) in einer Li/$(CF)_n$-Knopfzelle beizubehalten. Lithiumzellen mit Elektrolyten, die eine große Menge an Lösungsmitteln mit einem niedrigen Siedepunkt enthalten, funktionieren bei einer hohen Stromentladung jedoch nicht so gut, was bei größeren Zellen zur Verwendung bei Anwendungen mit einer hohen Spannungsentladung ein Nachteil sein kann.

[0019] In U.S.-A-6,025,091 offenbaren Kondo et al. eine Zelle mit einem Metallbecher, der mit einem Metall-Enddeckel und einer Polybutylenterephthalat (PBT) umfassenden Dichtung abgedichtet ist. Beim Dichtungsmaterial kann es sich um PBT allein, mit einem anderen Polymer vermischtes PBT oder mit anorganischen Materialien wie Glasfasern, Glaskügelchen und bestimmten organischen Verbindungen verstärktes PBT handeln. Kondo et al. offenbaren, dass die Erfindung die Probleme des Kriechens und Reißens des Dichtungsmaterials löst, wenn die Zelle einer hohen Temperatur ausgesetzt wird. Der bevorzugte Zelltyp war eine Sekundärzelle entweder mit einem alkalischen oder einem nichtwässrigen Elektrolyten (z. B. eine Lithiumionen-Zelle). Ein besonders bevorzugter Elektrolyt enthielt $LiCF_3SO_3$, $LiClO_4$, $LiBF_4$ und/oder $LiPF_6$, die in einem Lösungsmittelgemisch gelöst waren, das Propylencarbonat oder Ethylencarbonat und 1,2-Dimethoxyethan und/oder Diethylcarbonat und 1,2-Dimethoxyethan und/oder Diethylcarbonat umfasste.

[0020] JP-A-10-302739 offenbart die Herstellung einer Dichtung aus PPS, das 20 Gew.-% eines Polyolefin-Elastomers enthielt, für eine nichtwässrige Batterie.

[0021] In der Mitte der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts stellte die Union Carbide Corp. auch eine Li/MnO_2-Zelle der Größe 1/3 N (Typ Nr. 2L76) mit einer Dichtung aus PBT (GAFITE® von GAF Chemicals) her. Diese Zellen hatten eine spiralförmig gewickelte Elektrodenkonstruktion und enthielten einen Elektrolyten, der eine Mischung aus Lithiumperchlorat- und Lithiumtrifluormethansulfonat-Salz in einem Lösungsmittel umfasste, das 50 Vol.-% jeweils Propylencarbonat und 1,2-Dimethoxyethan enthielt.

[0022] Der Stand der Technik lehrt, dass die Fähigkeit von Zellen, einem weiten Bereich von Temperaturen, insbesondere hohen Temperaturen, zu widerstehen, durch die Verwendung von Dichtungen aus Materialien verbessert werden kann, die eine Maßbeständigkeit beibehalten und unter extremen Temperaturbedingungen

nicht reißen. Auf das Problem einer Verminderung der Transmissionrate von Elektrolyt-Lösungsmittel durch die Dichtung wird nicht Bezug genommen. Dieses Problem ist im Allgemeinen bei höheren Temperaturen und mit flüchtigeren Lösungsmitteln mit niedrigeren Siedepunkten wie Ether größer.

[0023] Demgemäß sind Batteriezellen mit verbesserten thermischen Toleranzmerkmalen mit geringen oder ohne nachteilige Auswirkungen auf andere Zellmerkmale erwünscht. Daher besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung einer ökonomisch hergestellten elektrochemischen Batteriezelle mit einem Dichtelement aus einem oder mehreren thermoplastischen Harzen mit verbesserten Merkmalen einer Wärmetoleranz, einer guten Beständigkeit gegenüber einem Elektrolytverlust und einem Eindringen von Wasser und einer geringen Abnahme der Leistung nach einer Lagerung für einen langen Zeitraum.

KURZBESCHREIBUNG

[0024] Mittels einer elektrochemischen Batteriezelle der vorliegenden Erfindung werden die obigen Aufgaben gelöst und die obigen Nachteile des Standes der Technik überwunden.

[0025] Es ist gefunden worden, dass der Wirkungsgrad der Dichtung einer Zelle mit einem thermoplastischen Dichtelement aus einem polymeren Harz, das Polyphthalamid umfasst, eine verminderte Elektrolytdampftransmission durch und um das Dichtelement herum ergeben kann.

[0026] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung in einem Aspekt eine elektrochemische Batteriezelle, umfassend:
ein Gehäuse, umfassend einen Metallbehälter mit wenigstens einem offenen Ende und wenigstens einen ersten Metalldeckel, der in dem wenigstens einen offenen Ende des Behälters angeordnet ist,
eine positive Elektrode,
eine negative Elektrode,
einen Separator, der zwischen der positiven und der negativen Elektrode angeordnet ist,
einen Elektrolyten und
ein thermoplastisches Dichtelement aus einem Polyphthalamid umfassenden polymeren Harz.

[0027] Ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine elektrochemische Batteriezelle wie oben, wobei:
der Elektrolyt einen gelösten Stoff umfasst, der in einem nichtwässrigen organischen Lösungsmittel gelöst ist, wobei der gelöste Stoff Lithium und Iodidionen umfasst, und
das thermoplastische Dichtelement zwischen dem Metallbehälter und dem Metalldeckel angeordnet ist, wobei das thermoplastische Dichtelement aus einem Polyphthalamid umfassenden polymeren Harz besteht.

[0028] Noch ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine elektrochemische Batteriezelle wie oben, wobei:
die positive Elektrode Eisendisulfid umfasst,
die negative Elektrode metallisches Lithium umfasst,
der Elektrolyt einen gelösten Stoff umfasst, der in einem nichtwässrigen organischen Lösungsmittel gelöst ist, der gelöste Stoff Lithium- und Iodidionen umfasst und das Lösungsmittel wenigstens 80 Vol.-% eines oder mehrerer Ether umfasst, die jeweils einen Siedepunkt von nicht mehr als 90°C haben, und
das thermoplastische Dichtelement zwischen dem Metallbehälter und dem Metalldeckel angeordnet ist, wobei das thermoplastische Dichtelement aus einem Polyphthalamid umfassenden polymeren Harz besteht.

[0029] Diese und andere Merkmale, Vorteile und Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden von den Fachleuten unter Bezugnahme auf die folgende Beschreibung, die Ansprüche und die beiliegenden Zeichnungen weiter verstanden und gewürdigt.

[0030] Sofern nichts anderes angegeben ist, werden hier die folgenden Definitionen und Verfahren verwendet:

- "Öffnung" bedeutet eine Öffnung in einem Material, die sich von einem Bereich innerhalb einer Fläche bis zu einem Bereich innerhalb einer benachbarten Fläche des Materials erstreckt, wobei ein offenes Ende eines Behälters wie eines Bechers oder eines Rohrs keine Öffnung ist,
- die Kriechdehnungsrate wird mittels einer dynamisch-mechanischen Analyse bestimmt, wobei ein Tritec 2000 DMA von Triton Technologies, Ltd., UK, bei einer Testtemperatur von 85°C verwendet wird, Harz so formgepresst wird, dass es eine Folie mit einer Dicke von 0,25 mm bildet, und zu einer Breite von 2,3 mm geschnitten wird, die Anfangs-Messlänge 2,0 mm beträgt, eine konstante Zugkraft von 6 N einwirken ge-

lassen wird, wodurch eine konstante Zugbelastung von 10000 kPa erhalten wird,
• "Druck, bei dem die Bördelung sich löst" bedeutet den Zellen-Innendruck, bei dem das Zellengehäuse sich ausreichend verformt, so dass die Behälter/Dichtelement/Zellendeckel-Abdichtung reißt und Druck aus der Zelle abgelassen wird,
• der thermische Ausdehnungskoeffizient wird in Fließrichtung zwischen 50°C und 90°C gemäß ASTM E831 bestimmt und in cm/cm/°C ausgedrückt,
• die Formbeständigkeit in der Wärme wird bei 18,56 kg/cm^2 (264 pounds per square inch (psi)) gemäß ASTM D648 bestimmt und in Grad Celsius ausgedrückt,
• "Schlagfestmacher" bedeutet einen Polymerregler, der primär zugegeben wird, um die physikalischen und mechanischen Eigenschaften eines thermoplastischen Materials zu ändern und der funktioniert, indem er Schlagenergie absorbiert und sie zerstörungsfrei dissipiert, wobei Elastomere als Schlagfestmacher einschließlich, ohne darauf beschränkt zu sein, natürlichen Kautschuken, Acryl- und Styrolelastomeren, chloriertem Polyethylen, EVA-Copolymeren, Ethylen-Propylen-Copolymeren und -Terpolymeren, Polybutadien und Polyisopren verwendet werden können,
• "wärmestabilisierender Füllstoff" ist ein Material, das, wenn es zu einem Grundharz gegeben wird, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Harzes um wenigstens 20% verringert und die Formbeständigkeit in der Wärme um wenigstens 20°C erhöht,
• die Zähigkeit wird mittels eines Kerbschlagzähigkeitstests nach Izod gemäß ASTM D256 bestimmt,
• "Ablassen" bedeutet das öffnen des Überdruckventils einer Zelle und
• "Ablassdruck" bedeutet den Zellen-Innendruck, bei dem der Überdruck-Ablass öffnet, um Druck aus der Zelle zu entlasten.

[0031] Sofern nichts anderes angegeben ist, werden alle offenbarten Merkmale und Bereiche bei Raumtemperatur (20–25°C) bestimmt, und bei den Siedepunkten handelt es sich um diejenigen bei Luftdruck.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0032] In den Zeichnungen:

[0033] ist Fig. 1 ein Querschnitt einer zylindrischen elektrochemischen Batteriezelle mit einem thermoplastischen Dichtelement zwischen dem Becher und dem Deckel und einem weiteren thermoplastischen Dichtelement zwischen dem Deckel und der Ablasskugel,

[0034] ist Fig. 2 ein Querschnitt einer Testmembran für einen Test der Dampftransmissionsrate und

[0035] ist Fig. 3 ein Diagramm, das die Kriechdehnung als Funktion der Zeit bei einer angelegten Anfangsbelastung von 10000 kPa für drei Harztypen bei 85°C veranschaulicht.

BESCHREIBUNG

[0036] Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf Fig. 1 besser verstanden, in der eine zylindrische Batteriezelle des Typs FR6 mit einem Gehäuse veranschaulicht ist, das mit zwei thermoplastischen Dichtelementen (einer Dichtung und einer Ablassbuchse) verschlossen ist. Die Zelle **10** hat ein Gehäuse, das einen Becher **12** mit einem geschlossenen Boden und einem offenen oberen Ende einschließt, das durch einen Zellendeckel **14** und eine Dichtung **16** verschlossen ist. Der Becher **12** hat neben dem oberen Ende eine Bördelung oder eine Stufe mit vermindertem Durchmesser, wodurch die Dichtung **16** und der Deckel **14** gestützt werden. Die Dichtung **16** ist zwischen dem Becher **12** und dem Deckel **14** komprimiert, wodurch eine Anode **18**, eine Kathode **20** und ein Elektrolyt innerhalb der Zelle **10** abgedichtet werden. Die Anode **18**, die Kathode **20** und ein Separator **26** sind spiralförmig zu einer Elektrodenanordnung aufgewickelt. Die Kathode **20** hat einen Metall-Stromkollektor **22**, der sich von der Oberseite der Elektrodenanordnung erstreckt und mittels einer Kontaktfeder **24** mit der Innenfläche des Deckels **14** verbunden ist. Die Anode **18** ist mit der Innenfläche des Bechers **12** mittels eines (nicht dargestellten) Metallansatzes elektrisch verbunden. Ein Isolierkonus **46** ist um den Randbereich der Oberseite der Elektrodenanordnung angeordnet, um einen Kontakt zwischen dem Kathoden-Stromkollektor **22** mit dem Becher **12** zu verhindern, und ein Kontakt zwischen dem unteren Rand der Kathode **20** und dem Unterteil des Bechers **12** wird durch die nach innen gefaltete Verlängerung des Separators **26** und eine elektrisch isolierende Bodenscheibe **44**, die im Unterteil des Bechers **12** angeordnet ist, verhindert. Die Zelle **10** hat einen getrennten Deckel **40** des positiven Anschlusses, der von dem nach innen gebördelten oberen Rand des Bechers **12** und der Dichtung **16** in seiner Position gehalten wird. Der Becher **12** dient als negativer Kontaktanschluss. Zwischen dem peripheren Flansch des Anschlussdeckels **40** und dem Zellendeckel **14** ist ein Bauelement **42** mit einem positiven Temperaturkoeffizienten (PTC) angeordnet, das den Strom-

fluss unter falschen Einsatzbedingungen wesentlich beschränkt. Die Zelle **10** umfasst auch einen Überdruckablass. Der Zellendeckel **14** hat eine Öffnung, die eine nach innen ragende zentrale Ablassvertiefung **28** mit einem Ablassloch **30** in der Unterseite der Vertiefung **28** umfasst. Die Öffnung wird von einer Ablasskugel **32** und einer dünnwandigen thermoplastischen Buchse **34** abgedichtet, die zwischen der vertikalen Wandung der Ablassvertiefung **28** und dem Umfang der Ablasskugel **32** komprimiert ist. Wenn der Innendruck der Zelle einen vorbestimmten Wert übersteigt, werden die Ablasskugel **32** oder sowohl die Kugel **32** als auch die Buchse **34** aus der Öffnung gepresst, wodurch unter Druck stehendes Gas aus der Zelle **10** abgelassen wird.

[0037] Die für die Zellkomponenten verwendeten Materialien hängen teilweise vom Zelltyp einschließlich der Elektrochemie ab. Für Lithium- und Lithiumionen-Zellen gibt es viele Ähnlichkeiten hinsichtlich geeigneter Materialien.

[0038] Die Dichtung umfasst ein thermoplastisches Material, das gegenüber einem kalten Fließen bei hohen Temperaturen (z. B. 75°C und darüber) beständig ist, chemikalienbeständig (beständig gegenüber einem Abbau beispielsweise durch Auflösen oder Reißen) ist, wenn es der inneren Umgebung der Zelle ausgesetzt ist, und gegenüber einer Durchlässigkeit von Gasen der Luft in die Zelle und von Elektrolytdämpfen aus der Zelle beständig ist. Dichtungen können aus thermoplastischen Harzen hergestellt werden. Harze, die zur Herstellung von Dichtungen für nichtwässrige Zellen verwendet werden, können Polyphthalamid als Grundharz umfassen. Das Grundharz kann mit Reglern vermischt werden, um die gewünschten Dichtungseigenschaften zu erhalten. Kleine Mengen an anderen Polymeren, verstärkenden anorganischen Füllstoffen und/oder organischen Verbindungen können auch zum Grundharz der Dichtung gegeben werden. Das Grundharz ist Polyphthalamid. In einer Ausführungsform kann Polyphthalamid allein verwendet werden. Ein Beispiel für ein geeignetes Polyphthalamidharz ist RTP 4000 von der RTP Company, Winona, MN, USA. In einer anderen Ausführungsform wird ein Schlagfestmacher zum Polyphthalamid gegeben. Beispielsweise können 5 bis 40 Gew.-% eines Schlagfestmachers zugegeben werden; ein solches Material ist als AMODEL® ET1001L von Solvay Advanced Polymers, LLC, Alpharetta, GA, USA, erhältlich.

[0039] Um die gewünschte Kompression der Dichtung zwischen dem Behälter und dem Deckel beizubehalten, ist es im Allgemeinen wünschenswert, Dichtungsmaterialien mit relativ niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu verwenden, um die Auswirkungen der Temperatur zu minimieren. Wenn der CTE zu hoch ist, kann bei hohen Temperaturen eine. übermäßige Überlastung auftreten (was zu einem übermäßigen kalten Fließen führt), und bei niedrigen Temperaturen kann eine übermäßige Kontraktion erfolgen. Es ist auch bevorzugt, dass die CTE des Behälters, des Zellendeckels und der Dichtung relativ eng zusammenliegen, so dass die Abmessungen ihrer Grenzflächen sich als Reaktion auf Temperaturänderungen um etwa dasselbe Maß ändern, wodurch die Auswirkungen auf die Kompression der Dichtung über einen weiten Temperaturbereich minimiert werden. Die Wichtigkeit der CTE der Dichtung, der Behälter- und der Zellendeckel-Materialien können vermindert werden, indem eine Zellendeckelkonstruktion wie die in **Fig. 1** veranschaulichte verwendet wird, bei welcher der Deckel eine im Allgemeinen vertikale Wandung hat, die gewisse Merkmale einer radialen Feder hat.

[0040] Die Formbeständigkeit in der Wärme (HDT) ist ein Maß für die Tendenz eines Harzes, bei einer Einwirkung von Wärme zu erweichen. Je höher die HDT ist, desto starrer bleibt das Material, wenn es erwärmt wird. Vorzugsweise hat das zur Herstellung der Dichtung verwendete Harz ein HDT von wenigstens 50, vorzugsweise wenigstens 75 und noch mehr bevorzugt wenigstens 100°C bei einem Druck von 18,56 kg/cm^2.

[0041] Die Kriechdehnungsrate ist ein weiteres Maß für die Tendenz des Materials, bei einer Einwirkung von Wärme zu erweichen. Je niedriger die Kriechdehnungsrate ist, desto starrer bleibt das Material, wenn es erwärmt wird. Wenn die Kriechdehnungsrate zu hoch ist, kann das Material übermäßig fließen, was zu einem Verlust der Kompression der Dichtung zwischen dem Behälter und dem Zellendeckel führt. Idealerweise ist die mittlere Kriechdehnungsrate des Harzes null. Eine mittlere Kriechdehnungsrate von nicht mehr als 0,01%/min zwischen 100 und 200 min bei 85°C mit einer konstant angewandten Kraft von 6 N ist bevorzugt. Noch mehr bevorzugt beträgt die mittlere Kriechdehnungsrate nicht mehr als etwa 0,007%/min, und am meisten bevorzugt beträgt sie nicht mehr als etwa 0,004%/min. Am meisten bevorzugt beträgt die mittlere Kriechdehnungsrate nicht mehr als 0,002%/min.

[0042] Die Dichtung ist auch gegenüber den Kräften beständig, die während und nach der Herstellung der Zelle auftreten, wenn die Dichtung anfänglich komprimiert wird, um eine Beschädigung wie Risse zu verhindern, durch die Elektrolyt austreten kann. Schlagfestmacher können in das Harz eingeschlossen sein, um die Schlagfestigkeit des Materials zu vergrößern.

[0043] Zur Verbesserung der Abdichtung an den Grenzflächen zwischen der Dichtung und dem Zellenbehälter und dem Zellendeckel kann die Dichtung mit einem geeigneten Dichtmaterial beschichtet sein. Ein polymeres Material wie EPDM kann in Ausführungsform mit einem organischen Elektrolyt-Lösungsmittel verwendet werden.

[0044] Die Dampftransmissionsraten von Wasser und dem Elektrolyt-Lösungsmittel sollten auch niedrig sein, um ein Eindringen von Wasser in die Zelle und einen Verlust von Elektrolyt aus der Zelle zu minimieren. Wasser in der Zelle kann mit den aktiven Materialien reagieren, und der Innenwiderstand der Zelle kann sich auf ein unerwünschtes Maß erhöhen, wenn zu viel Elektrolyt-Lösungsmittel verloren geht.

[0045] Bei der Ablassbuchse handelt es sich um ein thermoplastisches Material, das bei hohen Temperaturen (z. B. 75°C und darüber) gegenüber einem kalten Fließen beständig ist. Dies kann erreicht werden, indem mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 15% eines wärmestabilisierenden Füllstoffs in das thermoplastische Material eingeschlossen werden. Vorzugsweise werden nicht mehr als 40, besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-% eines wärmestabilisierenden Füllstoffs zugegeben. Das Grundharz des thermoplastischen Materials ist mit den Bestandteilen der Zelle (Anode, Kathode und Elektrolyt) verträglich. Das Harz kann so formuliert werden, dass es die gewünschten Dicht-, Ablass- und Verarbeitungsmerkmale ergibt. Das Harz wird modifiziert, indem ein wärmestabilisierender Füllstoff zugegeben wird, wodurch eine Ablassbuchse mit der gewünschten Abdichtung und den gewünschten Ablassmerkmalen bei hohen Temperaturen erhalten wird.

[0046] Polyphthalamid (PPA) ist zur Verwendung in einer Zelle mit einem Elektrolyt-Lösungsmittel, das einen großen Prozentwert an hochflüchtigen Etherverbindungen (hoher Dampfdruck, niedriger Siedepunkt) enthält.

[0047] Ein geeigneter wärmestabilisierender Füllstoff ist einer, der, wenn er zum thermoplastischen Harz gegeben wird, den CTE des Harzes um wenigstens 20% vermindert und die HDT des Harzes um wenigstens 20°C erhöht. Solche Füllstoffe können anorganische Materialien wie Glas, Ton, Feldspat, Graphit, Glimmer, Siliciumdioxid, Talk und Vermiculit sein, oder sie können organische Materialien wie Kohlen sein. Es kann vorteilhaft sein, dass die Füllstoffteilchen ein hohes Aspektverhältnis haben, wie Fasern, Faserkristalle, Flocken und Plättchen.

[0048] Glas kann als wärmestabilisierender Füllstoff verwendet werden. Ein bevorzugter Glastyp ist E-Glas. Mehr als die thermische Ausdehnung beeinflusst die Länge der Glasfasern in gewissem Ausmaß die Materialeigenschaften, insbesondere die thermischen und die mechanischen Eigenschaften. Die Faserlänge kann in Abhängigkeit von der Verwendung des Grundharzes variieren. Beispielsweise scheinen kürzere Fasern mit PBT als Grundharz besser zu funktionieren, während bei anderen Grundharzen längere Fasern besser sein können. Die Länge der Glasfasern kann auf eine beliebige Weise geregelt werden. Im Allgemeinen erzeugt ein Mahlen kürzere Fasern als ein Häckseln.

[0049] Es ist allgemein bevorzugt, dass die Wandung der Ablassbuchse zwischen der Ablasskugel und der Ablasswandung im Gehäuse dünn ist (z. B. 0,1524 mm bis 0,381 mm (0,006 bis 0,015 inch) im hergestellten Zustand) und um etwa 25 bis 40% komprimiert wird, wenn die Buchse und die Kugel in den Deckel eingeführt werden.

[0050] Die Ablassbuchse kann mittels eines beliebigen Verfahrens hergestellt werden. Spritzgießen ist ein Beispiel. Weil die Länge der Glasfasern im thermoplastischen Material während des Spritzgießens der Ablassbuchsen reduziert werden kann, sollten die möglichen Auswirkungen auf die Merkmale der Ablassbuchse beachtet werden, bevor gemahlener Abfall aus dem Formpressen verwendet wird. Bei den verwendeten Formparametern sollte es sich um solche handeln, die eine glatte Oberfläche der geformten Buchsen ergeben (z. B. Society of the Plastics Industry Standard Surface Finish D3 oder besser). Die Formparameter variieren in Abhängigkeit vom Typ des geformten Materials. Es ist gefunden worden, dass für TEFZEL® HT2004 (ETFE-Harz mit 25 Gew.-% Füllstoff aus gehäckseltem Glas von E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, DE, USA) eine Formtemperatur von etwa 300°F (149°C) und eine Zylindertemperatur von etwa 680°F (360°C) bei einer schnellen (mehr als etwa 2,5 inch/s) (6,35 cm/s)) Injektionsrate gut funktionieren. Es können Additive wie Schlagfestmacher verwendet werden.

[0051] Die Mischung aus Grundharz und Füllstoff, die zur Herstellung der Ablassbuchse verwendet wird, hat vorzugsweise eine Formbeständigkeit in der Wärme (HDT) von wenigstens 90°C (vorzugsweise wenigstens 150°C und noch mehr bevorzugt wenigstens 190°C) und einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (CTE) zwischen 50 und 90°C von nicht mehr als $7{,}0 \times 10^{-5}$ (vorzugsweise nicht mehr als $5{,}0 \times 10^{-5}$ und noch mehr bevorzugt nicht mehr als $3{,}0 \times 10^{-5}$) cm/cm/°C.

[0052] Um die gewünschte Kompression der Buchse zwischen dem Deckel und der Ablasskugel beizubehalten, ist es im Allgemeinen wünschenswert, Materialien für die Ablassbuchse zu verwenden, die niedrige thermische Ausdehnungskoeffizienten haben, um die Temperaturauswirkungen zu minimieren. Wenn der CTE größer als $5{,}0 \times 10^{-5}$ cm/cm/°C ist, kann bei hohen Temperaturen eine übermäßige Überbeanspruchung (die zu einem übermäßigen kalten Fließen führt), und bei tiefen Temperaturen kann eine übermäßige Kontraktion erfolgen. Beide unerwünschten Bedingungen können in der Ablassbuchse zu einer unzureichenden Kompression zwecks Erzeugung einer guten Abdichtung am Zellendeckel und der Ablasskugel führen, was zu einem Elektrolytverlust aus der Zelle, einem Eindringen von Wasser in die Zelle und ein öffnen des Überdruckablasses unter normalen Lagerungs- und Verwendungsbedingungen führt.

[0053] Es ist auch bevorzugt, dass die CTE des Zellendeckels, der Ablasskugel und der Ventilbuchse eng zusammenliegen, so dass die Abmessungen des Deckel-, der Kugel- und der Buchsen-Grenzflächen sich als Reaktion auf Temperaturänderungen etwa um dasselbe Maß ändern, wodurch die Auswirkungen auf die Kompression der Buchse über einen weiten Temperaturbereich minimiert werden.

[0054] Die Formbeständigkeit in der Wärme ist ein Maß für die Tendenz des Materials, bei einer Einwirkung von Wärme zu erweichen. Je höher dieser Wert ist, desto starrer bleibt das Material, wenn Wärme darauf einwirkt. Wenn die HDT zu niedrig ist, kann das Material bei hohen Temperaturen übermäßig fließen, was zu einem Verlust der Kompression der Ablassbuchse zwischen dem Zellendeckel und der Ventilkugel führt.

[0055] Die Dampftransmissionsraten für Wasser und das Elektrolyt-Lösungsmittel sollten auch niedrig sein, um das Eindringen von Wasser in die Zelle und einen Elektrolytverlust aus der Zelle zu minimieren. Wasser in der Zelle kann mit den aktiven Materialien reagieren, und der Innenwiderstand der Zelle kann sich auf ein unerwünschtes Maß erhöhen, wenn zu viel Elektrolyt-Lösungsmittel verloren geht.

[0056] Beim Zellenbehälter handelt es sich oft um einen Metallbecher mit einem integralen geschlossenen Unterteil, obwohl ein Metallrohr, das anfänglich auf beiden Seiten offen ist, statt eines Bechers verwendet werden kann. Beim Becher handelt es sich im Allgemeinen um Stahl, der wenigstens auf der Außenseite mit Nickel plattiert ist, um die Außenseite des Bechers vor Korrosion zu schützen. Der Plattierungstyp kann variiert werden, um verschiedene Grade der Korrosionsbeständigkeit zu erhalten oder das gewünschte Aussehen zu verleihen. Der Stahltyp hängt teilweise von der Art ab, gemäß der der Behälter gebildet wird. Für gezogene Becher kann der Stahl ein diffusionsgeglühter, aluminiumberuhigter SAE-1006- oder ein äquivalenter Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt mit einer ASTM-Korngröße von 9 bis 11 sein, der eine gleichachsige bis zu einer leicht länglichen Kornform hat. Andere Stähle wie rostfreie Stähle können zur Erfüllung spezieller Anforderungen verwendet werden. Wenn der Becher sich beispielsweise in einem elektrischen Kontakt mit der Kathode befindet, kann ein rostfreier Stahl für eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit gegenüber der Kathode und dem Elektrolyten verwendet werden.

[0057] Der Zellendeckel ist typischerweise ein Metall. Nickelplattierter Stahl kann verwendet werden, wobei ein rostfreier Stahl oft insbesondere dann wünschenswert ist, wenn der Deckel sich im elektrischen Kontakt mit der Kathode befindet. Die Komplexität der Deckelform stellt auch ein Faktor bei der Materialauswahl dar. Der Zellendeckel kann eine einfache Form wie eine dicke, flache Scheibe haben, oder er kann eine komplexere Form wie der in **Fig. 1** dargestellte Deckel haben. Wenn der Deckel eine komplexe Form wie diejenige in **Fig. 1** hat, kann ein weichgeglühter rostfreier Stahl des Typs 304 mit einer ASTM-Korngröße von 8–9 verwendet werden, um die gewünschte Korrosionsbeständigkeit und Leichtigkeit des Metallformens zu erhalten. Geformte Deckel können auch beispielsweise mit Nickel plattiert sein.

[0058] Der Anschlussdeckel sollte gegenüber Wasser in der Umgebung eine gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen, eine gute elektrische Leitfähigkeit haben und, wenn er auf Batterien für Verbraucher sichtbar ist, ein attraktives Aussehen haben. Anschlussdeckel bestehen oft aus nickelplattiertem, kaltgewalztem Stahl oder einem Stahl, der nach der Bildung der Deckel nickelplattiert wird. Wenn Anschlüsse sich auf Überdruckabläs-sen befinden, haben die Anschlussdeckel im Allgemeinen ein oder mehrere Löcher, um eine Druckentlastung der Zelle zu erleichtern.

[0059] Die Ablasskugel kann aus einem beliebigen geeigneten Material bestehen, das im Kontakt mit dem Zellinhalt stabil ist und die gewünschten Abdichtungs- und Ablassmerkmale der Zelle ergibt. Gläser oder Metalle wie rostfreier Stahl können verwendet werden. Die Ablasskugel sollte hochgradig kugelförmig sein und eine glatte Oberflächengüte ohne bei einer 10-fachen Vergrößerung sichtbare Fehler wie Rillen, Kratzer oder Löcher sein. Die gewünschte Rundheit und Oberflächengüte hängen teilweise vom Kugeldurchmesser ab. Beispielsweise beträgt bei einer Ausführungsform einer Li/FeS_2-Zelle für Kugeln mit einem Durchmesser von etwa

0,090 inch (2,286 mm) die bevorzugte maximale Rundheit 0,0001 inch (0,00254 mm), und der quadratische Mittelwert der bevorzugten Oberflächengüte beträgt höchstens 3 µinch (0,0762 µm). Bei Kugeln mit einem Durchmesser von etwa 0,063 inch (1,600 mm) beträgt die bevorzugte maximale Rundheit 0,000025 inch (0,000635 mm), und der quadratische Mittelwert der bevorzugten Oberflächengüte beträgt höchstens 2 µinch (0,05808 µm).

[0060] In einer Ausführungsform einer FR6-Li/FeS_2-Zelle gemäß Fig. 1 beträgt die Dicke der hochstehenden Seitenwandung der Dichtung im hergestellten Zustand 0,0205 inch (0,521 mm). Die Durchmesser des Zellendeckels, der Dichtung und des gebördelten Bechers können so sein, dass die Dichtung um etwa 30% ihrer ursprünglichen Dicke komprimiert wird, um eine gute Abdichtung zu erhalten. Die Dichtung ist vorzugsweise mit einem Dichtmittel wie Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM) beschichtet, wobei jedoch andere geeignete Dichtmaterialien verwendet werden können. Die Anfangsdicke der Ablassbuchsenwand beträgt 0,0115 inch (0,292 mm). Sie ist in der abgedichteten Zelle um etwa 30 bis 35% ihrer ursprünglichen Dicke komprimiert. Ein Dichtmittel könnte zwischen der Ablassbuchse und dem Zellendeckel oder zwischen der Ablassbuchse und der Ablasskugel verwendet werden, oder ein Dichtmittel könnte auf den Deckel, die Buchse und die Kugel aufgetragen werden, um die Abdichtung zu verbessern, wobei vorzugsweise aber kein Dichtmittel verwendet wird, um eine nachteilige Auswirkung auf eine Druckentlastung der Zelle oder den Ablassdruck zu vermeiden.

[0061] Eine Anode für eine Lithiumzelle enthält Lithiummetall, oft in Form eines flächigen Materials oder einer Folie. Die Zusammensetzung des Lithiums kann variieren, obwohl die Reinheit immer hoch ist. Das Lithium kann mit anderen Metallen wie Aluminium legiert werden, um die gewünschten elektrische Leistungsfähigkeit der Zelle zu erhalten. Wenn es sich bei der Anode um ein massives Lithiumstück handelt, wird ein getrennter Stromkollektor innerhalb der Anode im Allgemeinen nicht verwendet, weil das Lithiummetall eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit hat. Ein getrennter Stromkollektor kann jedoch verwendet werden, um gegen Ende der Zellenentladung einen elektrischen Kontakt mit weiterem verbliebenen Lithium zu erhalten. Aufgrund seiner Leitfähigkeit wird oft Kupfer verwendet, wobei andere leitfähige Metalle verwendet werden können, solange sie innerhalb der Zelle stabil sind.

[0062] Eine Anode für eine Lithiumionenzelle umfasst ein oder mehrere Materialien, die Lithium intercalieren können (die zur Insertion bzw. Deinsertion von Lithiumionen in ihre bzw. aus ihrer Kristallstruktur fähig sind). Beispiele für geeignete Materialien umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Kohlenstoffe (z. B. graphitische, Mesophasen- und/oder amorphe Kohlenstoffe), Übergangsmetalloxide (z. B. diejenigen von Nickel, Kobalt und/oder Mangan), Übergangsmetallsulfide (z. B. diejenigen von Eisen, Molybdän, Kupfer und Titan) und amorphe Metalloxide (z. B. diejenigen, die Silicium und/oder Zinn enthalten. Bei diesen Materialien handelt es sich im Allgemeinen um teilchenförmige Materialien, die zur gewünschten Form geformt werden. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit können leitfähige Materialien wie Metall-, Graphit- und Rußpulver zugegeben werden. Bindemittel können zum Zusammenhalten der teilchenförmigen Materialien insbesondere in Zellen, die größer als eine Knopfgröße sind, verwendet werden. Kleine Mengen verschiedener Additive können auch zur Verbesserung der Verarbeitung und der Zellenleistung verwendet werden. Die Anode umfasst im Allgemeinen einen Stromkollektor, wobei Kupfer eine übliche Wahl ist. Der Stromkollektor kann ein dünnes Blatt aus Metallfolie, ein Metallsieb, ein Streckmetall oder ein oder mehrere Drähte sein. Die Anodenmischung (aktives Material und andere Bestandteile) kann mit dem Stromkollektor auf eine beliebige Weise vereinigt werden. Beschichten und Einbetten sind Beispiele.

[0063] Weil Lithium und Lithiumlegierungsmetalle typischerweise hochgradig leitfähig sind, ist ein getrennter Stromkollektor innerhalb der Anode bei Anoden aus Lithium und Lithiumlegierung oft unnötig. Wenn ein Anoden-Stromkollektor erforderlich ist, wie dies bei Lithiumionenzellen oft der Fall ist, kann dieser aus einem Kupfer- oder einem Kupferlegierungsmetall bestehen.

[0064] Eine Kathode für eine Lithiumzelle enthält ein oder mehrere aktive Materialien, üblicherweise in Teilchenform. Jedes beliebige aktive Kathodenmaterial kann verwendet werden. Beispiele umfassen FeS_2, MnO_2, CF_x und $(CF)_n$.

[0065] Eine Kathode für eine Lithiumionenzelle enthält ein oder mehrere aktive Materialien, die Lithium einschließen können oder in die Lithium eingeschlossen ist, üblicherweise in Teilchenform. Jedes geeignete aktive Material, das Lithium einschließen kann oder in das Lithium eingeschlossen ist, kann allein oder in Kombination mit anderen verwendet werden. Beispiele umfassen Metalloxide (z. B. diejenigen von Vanadium und Wolfram), lithiierte Übergangsmetalloxide (z. B. diejenigen, die Nickel, Kobalt und/oder Mangan einschließen), lithiierte Metallsulfide (z. B. diejenigen von Eisen, Molybdän, Kupfer und Titan) und lithiierte Kohlenstoffe.

[0066] Zusätzlich zum aktiven Material enthält eine Kathode für eine Lithium- oder Lithiumionenzelle oft ein oder mehrere leitfähige Materialien wie Metall-, Graphit- oder Rußpulver. Ein Bindemittel kann zum Zusammenhalten der teilchenförmigen Materialien insbesondere für Zellen, die größer als Knopfgröße sind, verwendet werden. Kleine Mengen an verschiedenen Additiven können auch zur Verbesserung der Verarbeitung und der Zellenleistung verwendet werden.

[0067] Ein Kathoden-Stromkollektor kann erforderlich sein. Aluminium ist ein üblicherweise verwendetes Material.

[0068] Jedes geeignete Separatormaterial kann verwendet werden. Geeignete Separatormaterialien sind ionendurchlässig und elektrisch nichtleitend. Sie sind im Allgemeinen fähig, wenigstens etwas Elektrolyt innerhalb der Poren des Separators zu halten. Geeignete Separatormaterialien sind auch stark genug, um der Zellenherstellung und dem Druck zu widerstehen, der während der Zellenentladung auf sie einwirkt, ohne dass sich Tränen, Risse, Löcher oder andere Spalten bilden. Beispiele für geeignete Separatoren umfassen mikroporöse Membranen aus Materialien wie Polypropylen, Polyethylen und Polyethylen mit ultrahoher Molmasse. Bevorzugte Separatormaterialien für Li/FeS_2-Zellen umfassen die mikroporöse Polypropylenmembran CELGARD® 2400 (von Celgard Inc., Charlotte, NC, USA) und die mikroporöse Polyethylenmembran Setella F20DHI der Tonen Chemical Corp. (von ExxonMobile Chemical Co., Macedonia, NY, USA, erhältlich). Eine Schicht aus einem festen Elektrolyten oder einem Polymerelektrolyten kann auch als Separator verwendet werden.

[0069] Elektrolyte für Lithium- und Lithiumionenzellen sind nichtwässrige Elektrolyte. In anderen Worten enthalten sie Wasser nur in sehr kleinen Mengen (z. B. nicht mehr als etwa 500 ppm, bezogen auf das Gewicht, in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolytsalz) als Verunreinigung. Geeignete nichtwässrige Elektrolyte enthalten ein oder mehrere Elektrolytsalze, die in einem organischen Lösungsmittel gelöst sind. Jedes geeignete Salz kann in Abhängigkeit von den aktiven Anoden- und Kathodenmaterialien und der gewünschten Zellenleistung verwendet werden. Beispiele umfassen Lithiumbromid, Lithiumperchlorat, Lithiumhexafluorophosphat, Kaliumhexafluorophosphat, Lithiumhexafluoroarsenat, Lithiumtrifluormethansulfonat und Lithiumiodid. Geeignete organische Lösungsmittel umfassen eines oder mehrere der folgenden: Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Methylethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, 1,2-Butylencarbonat, 2,3-Butylencarbonat, Methylformiat, γ-Butyrolacton, Sulfolan, Acetonitril, 3,5-Dimethylisoxazol, N,N-Dimethylformamid und Ether. Die Salz/Lösungsmittel-Kombination ergibt eine ausreichende elektrolytische und elektrische Leitfähigkeit, um die Anforderungen an die Zellenentladung über den gewünschten Temperaturbereich zu erfüllen. Obwohl die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu einigen anderen üblichen Lösungsmitteln relativ hoch ist, sind Ether aufgrund ihrer gewöhnlich niedrigen Viskosität, ihrer guten Benetzungsfähigkeit, ihres guten Entladungsverhaltens bei tiefen Temperaturen und ihres guten Verhaltens bei einer Entladung mit hoher Geschwindigkeit oft wünschenswert. Dies gilt insbesondere für Li/FeS_2-Zellen, weil die Ether stabiler als mit MnO_2-Kathoden sind, so dass höhere Ethermengen verwendet werden können. Geeignete Ether umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, acyclische Ether wie 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, Di(methoxyethyl)ether, Triglyme, Tetraglyme und Diethylether und cyclische Ether wie 1,3-Dioxolan, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran und 3-Methyl-2-oxazolidinon.

[0070] Spezielle Anoden-, Kathoden- und Elektrolytzusammensetzungen und -mengen können eingestellt werden, um die gewünschten Zellherstellungs-, Leistungs- und Lagerungsmerkmale zu erhalten.

[0071] Die Erfindung ist für Zellen mit Elektrolyt-Lösungsmitteln in einer sehr hohen Menge (z. B. insgesamt wenigstens 80 Vol.-%) an Ethern mit sehr niedrigen Siedepunkten (z. B. nicht mehr als 90°C auf Meereshöhe) besonders brauchbar. Der Vorteil ist sogar noch größer, wenn der Volumenprozentwert der Ether im Lösungsmittel wenigstens 90% beträgt, und dies gilt umso mehr für wenigstens 98 Vol.-% Ether im Lösungsmittel.

[0072] Die Zelle kann mittels eines beliebigen geeigneten Verfahrens verschlossen und abgedichtet werden. Solche Verfahren können ein Bördeln, Nachziehen, Klemmen und Kombinationen davon einschließen, ohne darauf beschränkt zu sein. Beispielsweise wird bei der Zelle in Fig. 1 eine Bördelung im Becher gebildet, nachdem die Elektroden und der Isolatorkonus eingeführt sind, und die Dichtungs- und Deckelbaugruppe (einschließlich des Zellendeckels, der Kontaktfeder und der Ablassbuchse) werden im offenen Ende des Bechers angeordnet. Die Zelle wird an der Bördelung abgestützt, während die Dichtung und Deckelbaugruppe gegen die Bördelung nach unten gepresst werden. Der Durchmesser der Oberseite des Bechers oberhalb der Bördelung wird mit einer Segment-Spannzange vermindert, damit die Dichtung und die Deckelbaugruppe in ihrer Position in der Zelle gehalten werden. Nachdem der Zelle durch die Öffnungen in der Ablassbuchse und im Deckel Elektrolyt zudosiert wurde, wird eine Ablasskugel in die Buchse eingeführt, um die Öffnung im Zellen-

deckel abzudichten. Eine PTC-Vorrichtung und ein Anschlussdeckel werden auf der Zelle über dem Zellendeckel positioniert, und der obere Rand des Bechers wird mit einem Bördelwerkzeug nach innen gebogen, wodurch die Dichtungs-, die Deckelbaugruppe, die PTC-Vorrichtung und der Anschlussdeckel gehalten werden und die Abdichtung des offenen Endes des Bechers durch die Dichtung vervollständigt wird.

[0073] Die obige Beschreibung ist insbesondere für zylindrische Li/FeS_2-Zellen des Typs FR6 mit nichtwässrigen Elektrolyten und für Überdruck-Ablässe, die eine thermoplastische Buchse und eine Ablasskugel umfassen, relevant. Die Erfindung kann jedoch auch auf andere Zellentypen wie nichtzylindrische (z. B. prismatische) Zellen, Zellen mit anderen aktiven Materialien, Zellen mit anderen Elektrolyt-Lösungsmitteln (z. B. Wasser) und Zeilen mit anderen Konstruktionen von Überdruckablässen angewandt werden. Beispielsweise können die Öffnung und ein Überdruckablass sich in einem Zellendeckel oder im Behälter befinden. Die Öffnung kann durch eine gleichmäßige Öffnung wie eine gerade, zylindrische Öffnung definiert sein, oder sie kann ungleichmäßig mit einer Öffnung mit vermindertem Durchmesser in einem Abschnitt wie bei der Öffnung im Zellendeckel in Fig. 1 sein. Das Dichtelement, das die Öffnung im Gehäuse abdichtet, kann ein thermoplastischer Stopfen sein, oder es kann sich um eine Buchse handeln, in die ein Stopfen eingeführt wird. Der Stopfen kann eine beliebige geeignete massive Form einschließlich, ohne darauf beschränkt zu sein, einer Kugel, eines Ellipsoids, eines eiförmigen Körpers und eines Zylinders einschließen. Erfindungsgemäße Zellen können spiralförmig gewickelte Elektrodenanordnungen wie die in Fig. 1 veranschaulichten, eine andere Elektrodenkonfiguration wie gefaltete Streifen, gestapelte flache Platten, Spulenkörper und dergleichen aufweisen.

[0074] Die Erfindung und ihre Merkmale und Vorteile werden in den folgenden Beispielen weiter veranschaulicht.

Beispiel 1

[0075] Dichtungen für Zellen des Typs FR6, die der in Fig. 1 veranschaulichten Dichtung ähnlich waren, wurden aus Polypropylen-Homopolymer (PROFAX® 6524), Butylenterephthalat (VALOX® 310), Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (TEFZEL® 2185), Polyphenylensulfid mit 15 Gew.-% Schlagfestmacher (FORTRON® SKX 382) bzw. Polyphthalamid mit 10–30 Gew.-% Schlagfestmacher (AMODEL® ET 1001 L) spritzgegossen und sind unten als PP-, PBT-, ETFE-, PPS- bzw. PPA-Dichtungen bezeichnet. Die Beispiele, die sich auf PP, PBT, ETFE und PPS beziehen, sind nicht erfindungsgemäß.

Beispiel 2

[0076] Li/FeS_2-Zellen vom FR6-Typ wurden gemäß Fig. 1 und der obigen Beschreibung hergestellt, außer, dass die Zellendeckel (**14**) keine Ablasslöcher (**30**) hatten, so dass Ablassbuchsen und Ablasskugeln nicht verwendet wurden. Zellen wurden mit PP-, PBT-, ETFE-, PPS- und PPA-Dichtungen aus Beispiel 1 hergestellt. Die Zellen hatten die folgenden Merkmale (wobei quantitative Werte Konstruktions-Mittelwerte sind):

- Bechermaterial – diffusionsgeglühter, aluminiumberuhigter SAE-1006-Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, ASTM-Korngröße 9 bis 11, der eine gleichachsige bis zu einer leicht länglichen Kornform hat, der nickelplattiert ist, eine Dicke von etwa 0,010 inch (0,254 mm) hat, wodurch eine Becherwandung mit einer Dicke von 0,0095 inch (0,241 mm) erhalten wird,
- Becher-CVT: etwa $1{,}25 \times 10^{-5}$ cm/cm/°C,
- Zellendeckel-Material – Dicke 0,013 inch (0,330 mm), weichgeglühter, rostfreier Stahl vom Typ 304, ASTM-Korngröße 8–9, nachträglich mit Nickel plattiert,
- Zellendeckel-CTE – $1{,}72 \times 10^{-5}$ cm/cm/°C,
- Zellendeckel-Ablassvertiefung, Innendurchmesser – 0,105 inch (2,67 mm),
- Wandungsdicke der Dichtung – 0,0205 inch (0,521 mm)
- Beschichtungsmaterial zum Abdichten der Dichtung – EPDM mit 56% Ethylen und 9% Dien,
- Dichtungskompression – etwa 32% der Anfangsdicke der Dichtungswandung,
- Elektrolyt-Zusammensetzung – 9,14 Gew.-% gelöstes LiI in einem Lösungsmittelgemisch aus 63,05 Gew.-% DIOX, 27,63 Gew.-% DME und 0,18 Gew.-% DMI (65:35:0,2, bezogen auf das Volumen),
- Elektrolytmenge – 1,6 g und
- inneres Leervolumen der Zelle – 10%.

Beispiel 3

[0077] Zellen von Beispiel 2, die mit jedem der Dichtungstypen hergestellt wurden, wurden getestet, um die Menge des Gewichtsverlusts während der Lagerung bei vermindertem Druck, gefolgt von einem Wärmeschock, zu bestimmen. Einige Zellen mit jedem Dichtungstyp wurden in einer aufrechten Orientierung (gemäß

der Darstellung in Fig. 1) getestet, und andere waren umgedreht.

[0078] Zellen wurden zunächst etwa 6 h lang bei Raumtemperatur und einem Druck von etwa 11,6 kPa gelagert; der Gewichtsverlust war nicht signifikant. Beim Wärmeschockteil des Tests wurden die Zellen 6 h lang bei 75°C gelagert, gefolgt von einer 6-stündigen Lagerung bei –40°C; dies wurde 10 Mal wiederholt, wobei nicht mehr als 30 min zwischen den Temperaturextremen des Tests lagen; nach den Hitze-Kälte-Zyklen wurden die Zellen 24 h lang bei Raumtemperatur gelagert. Für drei der Dichtungstypen (PP, PPS und PPA) wurden drei Zellenchargen getestet, die zu verschiedenen Zeitpunkten hergestellt wurden; bei den anderen beiden Dichtungstypen (PBT und ETFE) wurde nur jeweils eine Charge hergestellt und getestet. Die Massenänderung wurde für jede Zelle bestimmt. Die Ergebnisse für den mittleren Gewichtsverlust sind in Tabelle 1 für jede Zellencharge zusammengefasst. Der mittlere Gewichtsverlust war für Zellen mit PBT-, ETFE-, PPS- und PPA-Dichtungen besser als für Zellen mit PP-Dichtungen, wobei Zellen, die mit PBT- und PPA-Dichtungen hergestellt waren, insgesamt die besten waren. Hinsichtlich des mittleren Gewichtsverlusts aufgrund der Orientierung der Zelle beim Test gab es keinen wesentlichen Unterschiede.

Tabelle 1

Dichtungstyp	PP*	PBT*	ETFE*	PPS*	PPA
Mittlerer Gewichtsverlust (g)	0,0081	-	-	0,0099	0,0000
	0,0079	-	0,0032	0,0104	0,0012
	0,0090	0,0010	-	0,0059	0,0010

*nicht erfindungsgemäß

Beispiel 4

[0079] Zellen von Beispiel 3 wurden 3 Wochen lang bei 85°C gelagert und dann gewogen, um die Menge des zusätzlichen Gewichtsverlusts nach einer Lagerung bei 85°C zu bestimmen. Einige Zellen wurden in einer aufrechten Orientierung (gemäß der Darstellung in Fig. 1) gelagert, und andere wurden umgedreht. Die mittleren Gewichtsverluste für jede Zellencharge mit PP-, ETFE- und PPA-Dichtungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Bei Zellen mit ETFE-, PPS- und PPA-Dichtungen war der mittlere zusätzliche Gewichtsverlust signifikant niedriger als bei Zellen mit PP-Dichtungen. Einige der Zellen mit jedem Dichtungstyp wurden zerlegt und untersucht. Die PBT-Dichtungen hatten Risse auf den Flächen, die dem Elektrolyten in den Zellen ausgesetzt waren, was auf eine Verschlechterung des Materials hindeutet.

Tabelle 2

Dichtungstyp	PP*	ETFE*	PPS*	PPA
Mittlerer Gewichtsverlust (g)	0,0700	-	0,0328	0,0018
	0,0748	0,0093	0,0368	0,0005

*nicht erfindungsgemäß

Beispiel 5

[0080] Dichtungen, die mit verschiedenen PBT-Sorten hergestellt waren, wurden bei 70°C in verschiedene Lösungen getaucht und periodisch untersucht, um die Quelle für die in Beispiel 4 beobachteten Risse zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst; "versagt" deutet auf ein Reißen nach 7 Tagen oder weniger hin, und "bestanden" bedeutet kein Reißen nach 60 Tagen. Dichtungen mit allen getesteten PBT-Sorten versagten, wenn sie im Elektrolyten getestet wurden, der in den Zellen in Beispiel 2 verwendet wurde. Dichtungen versagten nicht, wenn sie in Lösungen getestet wurden, die weder Lithium noch Lithiumionen in einem nichtwässrigen Lösungsmittel enthielten.

Tabelle 3

Typ und Konzentration der gelösten Stoffe (mol/Liter Lösungsmittel)	Lösungsmittel-Komponenten und Volumenverhältnis	Dichtungsmaterial	Ergebnisse
LiI 0,75	DIOX: DM E: DMI 65:35:0,2	VALOX® 310	Versagt
LiI 0,75	DIOX:DME:DMI 65:35:0,2	CELANEX® 1600A	Versagt
LiI 0,75	DIOX:DME:DMI 65:35:0,2	VALOX® HR326	Versagt
LiI 0,75	DIOX:DME 65:35	CELANEX® 1600A	Versagt
Keine	DIOX:DME:DMI 65:35:0,2	VALOX® 310	Bestanden
Keine	DIOX:DME:DMI 65:35:0,2	CELANEX® 1600A	Bestanden
$LiCF_3SO_3$ 1,0	DIOX:DME:DMI 65:35:0,2	CELANEX® 1600A	Bestanden
KI gesättigt	DIOX:DME:DMI 65:35:0,2	CELANEX® 1600A	Bestanden
NaI 0,75	DIOX:DME:DMI 65:35:0,2	CELANEX® 1600A	Bestanden
LiI 0,75	Destilliertes Wasser	CELANEX® 1600A	Bestanden

Beispiel 6

[0081] In den Tabellen 5 und 6 sind die Eigenschaften der in Beispiel 1 verwendeten Materialien dargestellt. In Tabelle 5 sind, sofern verfügbar, typische CTE-, HDT- und Zähigkeitsmerkmale für die PP-, PBT-, PPS- und PPA-Sorten dargestellt.

Tabelle 5

Materialtyp	Materialsorte	CTE (cm/cm/°C) × 10^{-5}	HDT bei 18,56 kg/cm^2 (°C)	Zähigkeit (J/m)
PP*	PRO-FAX® 6524	-	-	37
PBT*	VALOX® 310	8,1	54	54
ETFE*	TEFZEL® HT2185	12,6	74	(Kein Reißen)
PPS*	FORTRON® SKX 382	8,4	82	507
PPA	AMODEL® ET 1001 L	7,5	120	960

*nicht erfindungsgemäß

[0082] Tabelle 6 zeigt die Dampftransmissionsraten (VTR) von Wasser und des gewünschten organischen Elektrolyten (0,14 Gew.-% gelöstes LiI in einem Lösungsmittelgemisch aus 63,05 Gew.-% 1,3-Dioxolan, 27,63 Gew.-% 1,2-Dimethoxyethan und 0,18 Gew.-% 3,5-Dimethylisoxazol) durch eine Reihe von thermoplastischen Materialien bei Raumtemperatur (RT), 60°C und 75°C. Die Dampftransmissionsraten wurden mittels des folgenden Verfahrens bestimmt, das von ASTM E96-80 (Standard Test Method for Water Vapor Transmission of Materials) abgeleitet wurde:

1. eine thermoplastische Testmembran gemäß der Membran **100** in Fig. 2 formen, wobei die Höhe, der Au-

ßendurchmesser und der Innendurchmesser an der Wandung **101** geeignet sind, um eine Abdichtung zwischen der Flasche und der Dichtung in den Schritten 2 und 5 unten zu ergeben, wobei die Membrandicke zwischen der Wandung **101** und der Nabe **103** 0,020 inch (0,508 mm) beträgt und die Testfläche (wobei Schritt 9 die Fläche der Membran zwischen der Wandung **101** und der Nabe **103** ist [für die Serumflasche und die Dichtung, die in den Beispielen in den Schritten 2 und 5 unten beschrieben sind, hat eine geeignete Testmembran einen Wandungs-Außendurchmesser von 0,770 inch (19,56 mm), einen Wandungs-Innendurchmesser von 0,564 inch (14,33 mm), einen Nabendurchmesser von 0,127 inch (3,23 mm, eine Nabenlänge von 0,075 inch (1,91 mm) unter der unteren Testfläche und eine Testfläche von 0,237 inch^2 (1,529 cm^2)],
2. etwa 8 ml Flüssigkeit (Wasser oder Elektrolyt) in eine 15-ml-Flasche (z. B. Wheaton-Serumflasche, 25 mm Durchmesser × 54 mm Höhe, Kat.-Nr. 06-406D), füllen,
3. Dichtmittel (z. B. G. E. Silicone II zum Testen bis zu 60°C, Vakuumfett zum Testen bis zu 75°C) auf die Lippe der Flasche auftragen,
4. die Testmembran auf die Oberseite der Flasche legen,
5. eine Dichtung mit einem Loch in der Mitte mit einem Durchmesser von 5/8 inch (15,88 mm) (z. B. Wheaton Aluminium Seal, Kat.-Nr. 060405-15) auf die Testmembran legen und die Dichtung fest mit der Flasche verbördeln,
6. die abgedichtete Flasche wiegen,
7. die Flasche bei der gewünschten Testtemperatur lagern und (bei Raumtemperatur) in regelmäßigen Abständen (z. B. monatlich bei 6 Monaten bei Raumtemperatur, täglich bei 2 Wochen bei 60°C und 75°C) nachwiegen,
8. den gesamten Gewichtsverlust im Testzeitraum bestimmen (einen negativen Wert zur Angabe einer Gewichtszunahme verwenden),
9. die Dampftransmissionsrate in g·0,001 inch/Tag·100 inch^2 (g·0,0254 mm/Tag·0,65416 cm^2) unter Verwendung des mittleren totalen Gewichtsverlustes von Schritt 8 (mit Ausnahme einzelner Proben, die aufgrund eines Verlusts der Dichtung extrem hoch sind) und der Formel [(mittl. Gewichtsverlust in g/Tag)(Membrandicke in inch/1000)(100)/Testfläche der Membran)] bestimmen, wobei ein Tag = 24 h, und
10. die Schritte 2–9 mit einer leeren Flasche durchführen und die berechnete Dampftransmissionsrate für die Testflüssigkeit korrigieren durch das Subtrahieren des Ergebnisses von Schritt 9 für die leere Flasche vom Ergebnis von Schritt 9 für die Flasche, welche die Testflüssigkeit enthält.

[0083] Das PP-Material hatte bei Raumtemperatur die niedrigste Dampftransmissionsrate, wobei seine Elektrolyt-Dampftransmissionsrate bei 60°C und 75°C viel höher als bei einem der anderen Materialien war. Die Elektrolyt-Dampftransmissionsraten für die Materialien PPS und PPA waren wesentlich niedriger als diejenigen für PBT und ETFE.

Tabelle 6

Materialtyp	Materialsorte	VTR (g·0,0254 mm/Tag·0,65416 cm^2)					
		Wasser			Elektrolyt		
		RT	60°C	75°C	RT	60°C	75°C
PP*	PRO-FAX® 6524	0,2	7	18	8	437	1394
PBT*	VALOX® 310	1	11	35	4	129	372
ETFE*	TEFZEL® HT2185	0,6	7	20	6	140	314
PPS*	FORTRON® SKX 382	0,5	4	9	-	15	97
PPA	AMODEL® ET 1001 L	0,7	10	29	-	59	120

*nicht erfindungsgemäß

Beispiel 7

[0084] Testproben aus den PP-, PPS- und PPA-Harzen, die in Beispiel 1 verwendet wurden, wurden bei 85°C getestet, um die Zug-Kriechdehnungsrate dieser Harze zu bestimmen. Die Tests erfolgten unter Verwendung eines Tritec 2000 DMA (Triton Technologies, Ltd., UK). Die Testproben wurden hergestellt, indem das frische Harz zu einer Folie mit einer Dicke von 0,25 mm geformt und dann zu einzelnen Proben mit einer Breite von 2,3 mm geschnitten wurde. Eine anfängliche Messlänge von 2,0 mm wurde verwendet, und eine konstante Zugkraft von 6 N (Zugspannung 10000 kPa) wurde angelegt. Die Ergebnisse sind im Diagramm in **Fig. 3** ver-

anschaulicht, in dem die prozentuale Kriechdehnung als Funktion der Zeit dargestellt ist. Nach dem Einwirkenlassen der anfänglichen Zugspannung bedeutet eine flache Linie eine Kriechdehnungsrate von null (d. h. kein Materialfluss). Die mittlere Kriechdehnungsrate für ein gegebenes Zeitintervall (z. B. zwischen 100 und 200 min) wird berechnet, indem die Kriechdehnung bei 100 min von der Kriechdehnung bei 200 min subtrahiert und die Differenz durch 100 min dividiert wird. Die Kriechdehnungswerte bei 100 und 200 min und die mittlere Kriechdehnungsrate sind in Tabelle 7 veranschaulicht. Die mittleren Kriechdehnungsraten der PPS- und PPA-Materialien waren wesentlich besser als diejenigen von PP, wobei PPA am Besten war.

Tabelle 7

Materialtyp	Materialsorte	Kriechdehnung bei 100 min (%)	Kriechdehnung bei 200 min (%)	Mittl. Kriechdehnungsrate (%/min) × 10^{-3}
PP*	PRO-FAX® 6524	41,7	43,2	15
PPS*	FORTRON® SKX 382	2,9	3,2	3
PPA	AMODEL® ET 1001 L	7,4	7,4	0

*nicht erfindungsgemäß

Patentansprüche

1. Elektrochemische Batteriezelle (**10**), umfassend:
ein Gehäuse, umfassend einen Metallbehälter (**12**) mit wenigstens einem offenen Ende und wenigstens einen ersten Metalldeckel (**14**), der in dem wenigstens einen offenen Ende des Behälters (**12**) angeordnet ist,
eine positive Elektrode (**18**),
eine negative Elektrode (**20**),
einen Separator (**26**), der zwischen der positiven (**18**) und der negativen Elektrode (**20**) angeordnet ist,
einen Elektrolyten und
ein thermoplastisches Dichtelement aus einem Polyphthalamid umfassenden polymeren Harz.

2. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 1, wobei das Polyphthalamid mit einem Schlagfestmacher vermischt ist.

3. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 2, wobei das Harz 5 bis 40 Gew.-% des Schlagfestmachers umfasst.

4. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 1, wobei der Elektrolyt ein nichtwässriger Elektrolyt ist.

5. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 4, wobei der Elektrolyt ein organisches Lösungsmittel umfasst.

6. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 4, wobei der Elektrolyt einen Lithium- und Iodidionen umfassenden gelösten Stoff umfasst.

7. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 6, wobei der gelöste Stoff Lithiumiodid umfasst.

8. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 5, wobei das organische Lösungsmittel wenigstens eine Etherverbindung umfasst.

9. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 8, wobei das organische Lösungsmittel wenigstens 80 Vol.-% eines oder mehrerer Ether jeweils mit einem Siedepunkt von nicht mehr als 90°C umfasst.

10. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 1, wobei die negative Elektrode (**20**) wenigstens ein Element der aus Lithium, einer Lithiumlegierung und einer Lithium-Einlagerungsverbindung bestehenden Gruppe umfasst.

11. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 1, wobei die positive Elektrode (**18**) wenigstens ein Element der aus Eisendisulfid, Mangandioxid und einer Lithium-Einlagerungsverbindung bestehenden Gruppe umfasst.

12. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 1, wobei das wenigstens eine thermoplastische Dichtelement zwischen dem Behälter (**12**) und dem ersten Metalldeckel (**14**) angeordnet ist.

13. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 1, wobei das Harz bei 85°C zwischen 100 und 200 min nach dem Einwirkenlassen einer konstanten Zugbelastung von 10000 kPa eine mittlere Kriechdehnungsrate von nicht mehr als 0,002%/min hat.

14. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 1, wobei das wenigstens eine thermoplastische Dichtelement ein erstes Dichtelement, das zwischen dem Behälter (**12**) und dem ersten Metalldeckel (**14**) angeordnet ist, und ein zweites Dichtelement, das in einer Öffnung im ersten Metalldeckel (**14**) angeordnet ist, umfasst.

15. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 14, wobei das polymere Harz, aus dem das zweite Dichtelement besteht, weiterhin mehr als 10 Gew.-% eines thermisch stabilisierenden Füllstoffs umfasst.

16. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 15, wobei das polymere Harz, aus dem das zweite Dichtelement besteht, Polyphthalamid umfasst.

17. Elektrochemische Batteriezelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 1, wobei:
der Elektrolyt einen gelösten Stoff umfasst, der in einem nichtwässrigen organischen Lösungsmittel gelöst ist, wobei der gelöste Stoff Lithium- und Iodidionen umfasst, und
das thermoplastische Dichtelement zwischen dem Metallbehälter (**12**) und dem Metalldeckel (**14**) angeordnet ist, wobei das thermoplastische Dichtelement aus einem Polyphthalamid umfassenden polymeren Harz besteht.

18. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 17, wobei das Lithiumiodid in einem Lösungsmittel gelöst ist, das wenigstens 80 Vol.-% eines oder mehrerer Ether umfasst, die jeweils einen Siedepunkt von nicht mehr als 90°C haben.

19. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 18, wobei die negative Elektrode (**20**) eine Lithiumlegierung umfasst und die positive Elektrode Eisendisulfid umfasst.

20. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 17, wobei das Harz Polyphthalamid umfasst, das mit einem Schlagfestmacher vermischt ist.

21. Zelle (**10**) gemäß der Definition in Anspruch 20, wobei das Harz 5 bis 40 Gew.-% des Schlagfestmachers umfasst.

22. Elektrochemische Batteriezelle (**10**) nach Anspruch 1, wobei:
die positive Elektrode (**18**) Eisendisulfid umfasst,
die negative Elektrode (**20**) metallisches Lithium umfasst,
der Elektrolyt einen gelösten Stoff umfasst, der in einem nichtwässrigen organischen Lösungsmittel gelöst ist, der gelöste Stoff Lithium- und Iodidionen umfasst und das Lösungsmittel wenigstens 80 Vol.-% eines oder mehrerer Ether umfasst, die jeweils einen Siedepunkt von nicht mehr als 90°C haben, und
das thermoplastische Dichtelement zwischen dem Metallbehälter (**12**) und dem Metalldeckel (**14**) angeordnet ist, wobei das thermoplastische Dichtelement aus einem Polyphthalamid umfassenden polymeren Harz besteht.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

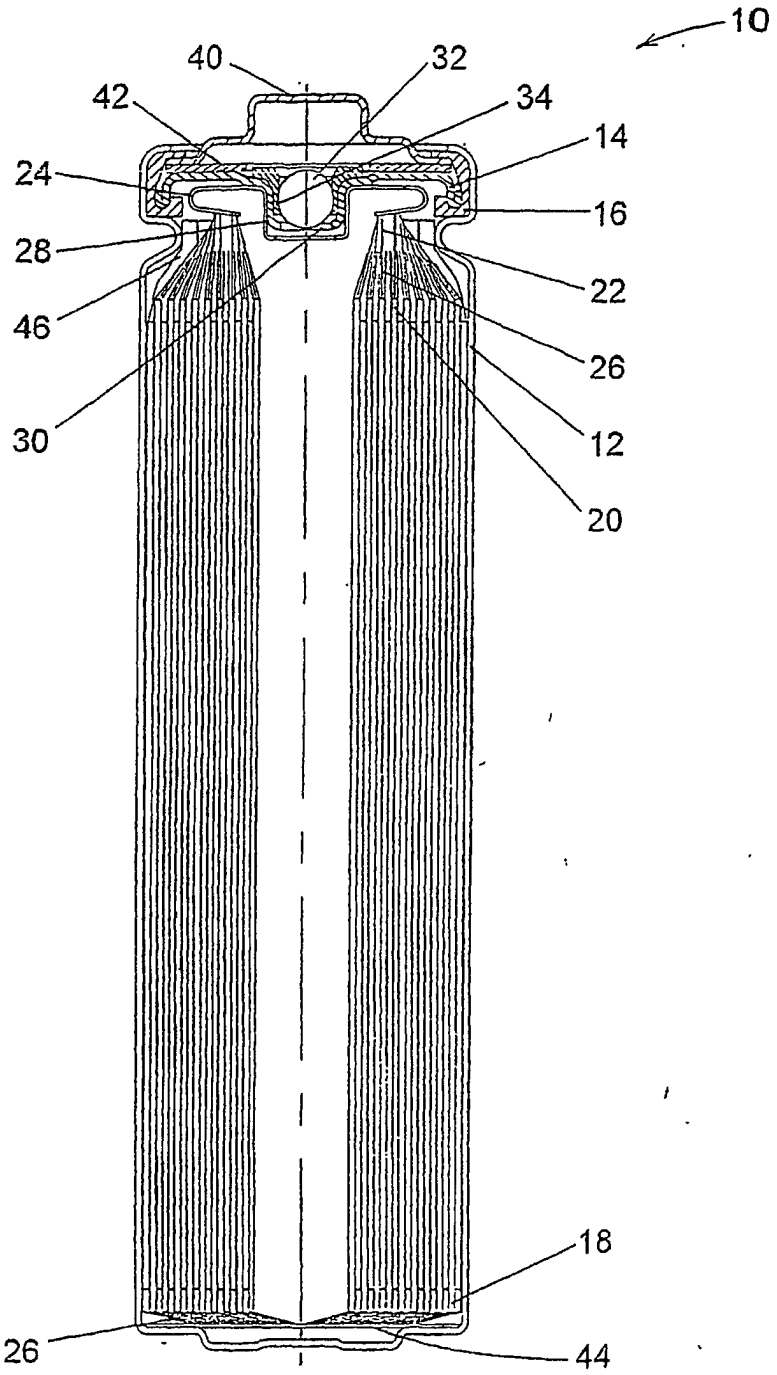


FIG. 1

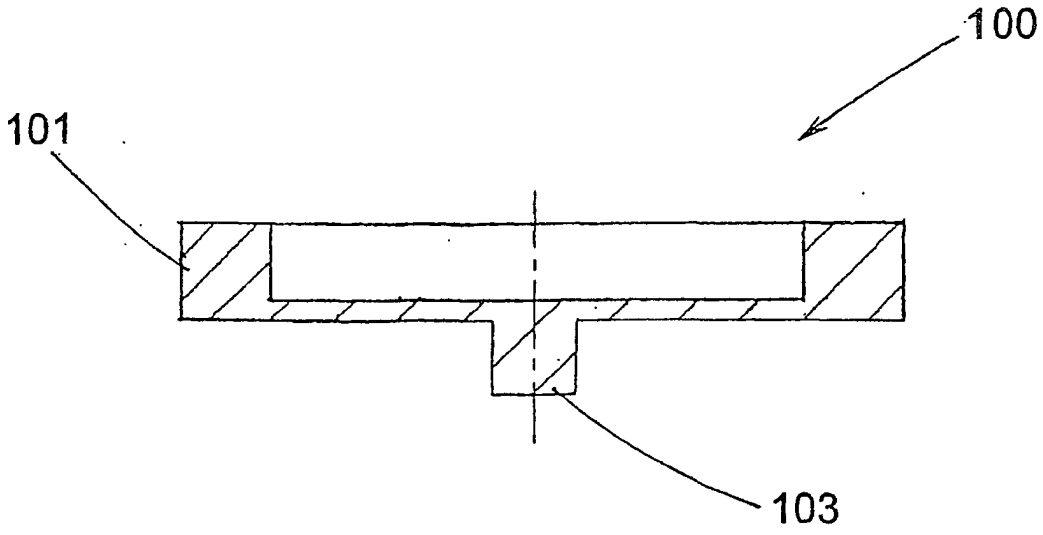


FIG. 2

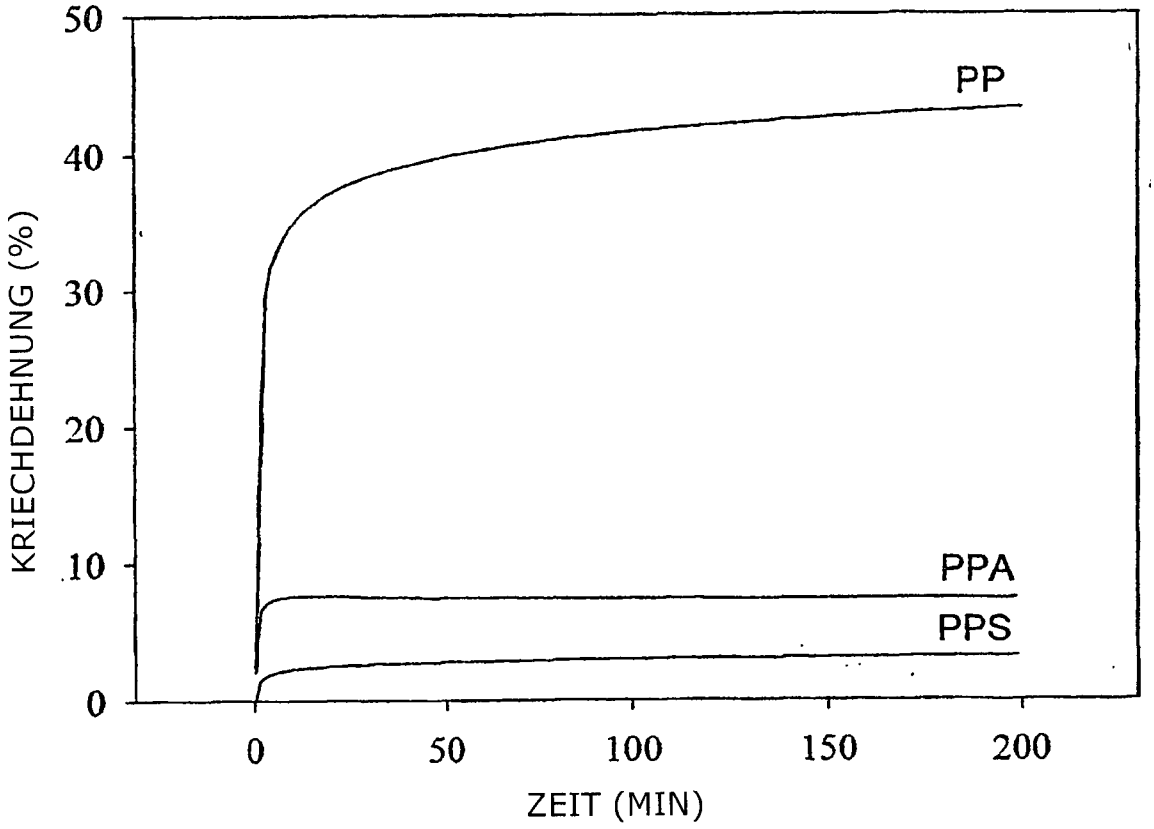

50
40
30
20
10
0
KRIECHDEHNUNG (%)
PP
PPA
PPS
0
50
100
150
200
ZEIT (MIN)

FIG. 3