

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149262 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: **1813/76**
(22) Indleveringsdag: **22 apr 1976**
(41) Alm. tilgængelig: **31 dec 1976**
(44) Fremlagt: **07 apr 1986**
(86) International ansøgning nr.: –
(30) Prioritet: **30 jun 1975 US 592026**

(51) Int.Cl.⁴: **H 01 M 6/16**
H 01 M 10/40

(71) Ansøger: ***UNION CARBIDE CORPORATION; New York, US.**
(72) Opfinder: **Marvin Lee *Kronenberg; US.**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree**
(54) **Ikke-vandigt elektrolytisk element**

LN 149262 B

Den foreliggende opfindelse angår et ikke-vandigt elektrolytisk element omfattende en højaktiv metalanode, en fast katode og en væskeformig organisk elektrolyt, som i det væsentlige består af 3-methyl-2-oxazolidon kombineret med mindst én lavviskositetscosolvent og et ledende opløst stof.

Udviklingen af højenergibatterisystemer kræver forenelighed mellem en elektrolyt, som besidder ønskelige elektrokemiske egenskaber med højreaktive anodematerialer, såsom lithium, natrium og lignende, og effektiv anvendelse af højenergigtætte katodematerialer, såsom FeS_2 og lignende. Anvendelsen af vandige elektrolytter udelukkes i disse systemer, eftersom anodematerialerne er tilstrækkeligt aktive til kemisk at reagere med vand. Det har derfor været nødvendigt for at realisere den høje energitæthed, som er opnået gennem anvendelse

af disse højreaktive anoder og højenergitætte katoder, at vende sig mod undersøgelsen af ikke-vandige elektrolytsystemer og nærmere bestemt mod ikke-vandige organiske elektrolytsystemer.

Udtrykket "ikke-vandig organisk elektrolyt" i den hidtil kendte betydning angår en elektrolyt, som er sammensat af et opløst stof, f.eks. et salt eller komplekst salt af grundstofferne fra det periodiske system, Gruppe I-A, Gruppe II-A eller Gruppe III-A, som er opløst i et passende ikke-vandigt organisk opløsningsmiddel. Almindeligt anvendte opløsningsmidler omfatter propylencarbonat, ethylencarbonat eller γ -butyrolacton. Udtrykket "periodiske system", som anvendes i nærværende beskrivelse, angår grundstofferne i det periodiske system, der er opført på indersiden af bagomslaget til Handbook of Chemistry and Physics, 48th Edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1967-1968.

En mængde af opløste stoffer kendes og anbefales til anvendelse, men udvælgelsen af et egnet opløsningsmiddel har været særlig vanskelig, eftersom mange af de opløsningsmidler, som anvendes til fremstilling af elektrolytter, der er tilstrækkeligt ledende til at tillade effektiv ionbevægelse gennem opløsningen, er reaktive sammen med de højreaktive anoder, som er beskrevet ovenfor. De fleste forskere indenfor dette område har ved søgningen efter egnede opløsningsmidler koncentreret sig om alifatiske og aromatiske nitrogen- og oxygenindeholdende forbindelser med en vis opmærksomhed henledt på organiske svovl-, phosphor- og arsenindeholdende forbindelser. Resultaterne af denne undersøgelse har ikke været fuldstændig tilfredsstillende, eftersom mange af de opløsningsmidler, som er undersøgt, stadig ikke kan anvendes effektivt sammen med ekstremt højenergitætte katodematerialer, og som var tilstrækkeligt korroderende overfor lithiumanoder til effektivt at hindre udførelsen over længere tidsrum.

Fra beskrivelsen til USA patent nr. 3.547.703 er det kendt at benytte en ikke-vandig batterielektrolyt, som anvender et opløst stof, der er opløst i ethylenglycolsulfit.

I en artikel i Abstracts of the Third International Conference on Nonaqueous Solvents, July 5-7, 1972, Michigan State University, som er skrevet af H.L.Hoffman, Jr. og P.G.Sears, angives 3-methyl-2-oxazolidon at være et godt ikke-vandigt opløsningsmiddel på grund af dets lette syntese og rensning, stabilitet, tiltrækkende fysiske egenskaber, brede opløsningsevne og koordinationsevne. Artiklen angår hovedsagelig erkendelsen af, at de grundlæggende

fysiske og kemiske egenskaber ved 3-methyl-2-oxazolidon gør dette egnet som et muligt ikke-vandigt opløsningsmiddel.

Fra beskrivelsen til USA patent nr. 3.871.916 kendes et ikke-vandigt element, hvori benyttes en højaktiv metalanode, en fast $(CF_x)_n$ -katode og en væskeformig organisk elektrolyt, som er baseret på 3-methyl-2-oxazolidon sammen med en lavviskositetsco-solvent og et udvalgt opløst stof, og fra beskrivelsen til USA patent nr. 3.769.092 og nr. 3.778.310 kendes ikke-vandige element-systemer, hvori kobberoxidelektroder sammen med særlige organiske elektrolytter og højaktive metalanoder er blevet anvendt.

Medens den teoretiske energi, d.v.s. den potentielle elektriske energi, som forefindes ved et udvalgt anode-katodepar, er relativt let at beregne, er det vanskeligt til et sådant par at vælge en ikke-vandig elektrolyt, som tillader den faktiske energi, der frembringes af et samlet batteri, at nærme sig den teoretiske energi. Det problem, som man sædvanligvis støder på, er, at det er praktisk taget umuligt at forudsige, hvor godt eller om overhovedet en ikke-vandig elektrolyt vil virke sammen med et udvalgt par. Et element må således betragtes som en enhed, der har tre dele - en katode, en anode og en elektrolyt - og det må forstås, at det ikke kan forudsiges, om delene i et element kan udskiftes med dele fra et andet element under frembringelse af et effektivt og brugbart element.

Det er derfor overraskende, at det nu er lykkedes at finde frem til nogle få katodematerialer, som er i stand til at erstatte $(CF_x)_n$ -katodematerialet i det fra ovennævnte USA patent-skrift nr. 3.871.916 kendte ikke-vandige element under tilvejebringelse af et element med en høj katodenyttetvirkning.

Elementet ifølge opfindelsen af den i indledningen angivne art er derfor ejendommeligt ved, at den faste katode består af CuO , FeS_2 , Co_3O_4 , V_2O_5 , Pb_3O_4 , In_2S_3 eller CoS_2 .

Ved anvendelse af en lithiumanode i elementet kan katodenyttetvirkningen bringes over ca. 50% og fortrinsvis over 75% ved afladning af elementet ved en drænstrøm på 1 mA/cm^2 , til klem-spændingen er faldet til 1,0 volt.

Højaktive metalanoder, som er egnede i den foreliggende opfindelse, indbefatter lithium (Li), kalium (K), natrium (Na), calcium (Ca), magnesium (Mg) og deres legeringer. Af disse aktive metaller vil lithium være at foretrække på grund af, at det foruden at være et smidigt, blødt metal, som let kan samles i et element, besid-

der det højeste energi-til-vægtforhold af gruppen af egnede anodematerialer.

De faste katoder til anvendelse i den foreliggende opfindelse kan fremstilles ud fra en hvilken som helst egnet fremgangsmåde, som er kendt fra batterifremstillingen. For de katodematerialer, som har relativ lav ledningsevne, kan det være nødvendigt at have et ledende additiv blandet sammen med materialerne umiddelbart før presning eller på anden måde støbning af dem ind i katodestrukturerne. Sædvanligvis kan disse typer katodematerialer blandes med 5 til 10 vægtprocent ledende additiv, såsom kønrøg, og med 2 til 10 vægtprocent harpiksbindemiddel, såsom polytetrafluorethylenpulver og derefter presses til en endelig katodestruktur, som har fra 7 til 20 vægtprocent samlet, ledende carbon og bindemiddel.

Væskeformigt, organisk 3-methyl-2-oxazolidonmateriale, (3Me2Ox), $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-N-CH}_3$, er et udmærket ikke-vandigt opløsningsmiddel på grund af dets dielektricitetskonstant, kemiske inerthed overfor batterikomponenter, brede væskeområde og lave giftighed.

Imidlertid har det vist sig, at når metalsalte opløses i væskeformig 3Me2Ox for det formål at forbedre ledningsevnen af 3Me2Ox, bliver opløsningens viskositet for høj til effektivt at anvendes som en elektrolyt til ikke-vandige elementanvendelser udover de, som kræver meget lave drænstrømme. Ifølge den foreliggende opfindelse er det derfor nødvendigt at tilsætte en lavviskøs cosolvent, hvis 3Me2Ox skal anvendes som en elektrolyt til ikke-vandige elementer, som kan virke eller fungere ved højenergitætte niveauer. Nærmere bestemt er det for at opnå et højenergitæthedsniveau ifølge den foreliggende opfindelse væsentligt at anvende en fast katode, som angivet ovenfor, sammen med en højaktiv metalanode. Den foreliggende opfindelse angår således et nyt højenergitæt element, som har en højaktiv metalanode, såsom lithium, en fast katode udvalgt fra gruppen bestående af CuO , FeS_2 , Co_3O_4 , V_2O_5 , Pb_3O_4 , In_2S_3 og CoS_2 og en elektrolyt, som omfatter 3Me2Ox sammen med mindst én lavviskøs cosolvent og et ledende opløst stof. Katodeeffektiviteten i den foreliggende opfindelse, som er baseret på den procentvise teoretiske kapacitet af katodematerialet, som er tilgængeligt i et element, som virker ved en drænstrøm på 1 milliampere pr. cm^2 til 1,0 volt cutoff ved anvendelse af en lithumanode, vil være over ca. 50% og fortrinsvis over ca. 75% ifølge den foreliggende opfindelse.

De lavviskøse cosolventer til anvendelse i den foreliggende opfindelse omfatter tetrahydrofuran (THF), dioxolan, dimethoxyethan (DME), dimethylisoxazol (DMI), diethylcarbonat (DEC), ethylen-

glycolsulfit (EGS), dioxan, dimethylsulfit (DMS) eller lignende. Tetrahydrofuran og dioxolan er foretrukne cosolventer på grund af deres forenelighed med metalsalte, som er opløst i væskeformigt 3Me2Ox, og deres kemiske inerthed overfor elementkomponenter. Nærmere bestemt bør den totale mængde af den lavviskøse cosolvent, som tilsættes, være mellem ca. 20% og ca. 80% baseret på totalopløsningsmidlets volumen, d.v.s. fraregnet det opløste stof, for at sænke viskositeten til et niveau, som er egnet til anvendelse i et element.

Ledende opløste stoffer (metalsalte) til anvendelse i den foreliggende opfindelse sammen med det væskeformige 3Me2Ox kan udvalges fra gruppen MCF_3SO_3 , MSCN , MBF_4 , MClO_4 og $\text{MM}'\text{F}_6$, hvor M er lithium, natrium eller kalium, og M' er phosphor, arsen eller antimon. Tilsætningen af det opløste stof er nødvendig for at forbedre ledningsevnen af 3Me2Ox, således at 3Me2Ox kan anvendes som elektrolytten ved ikke-vandige elementanvendelser. Det særlige salt, som er udvalgt, er derfor nødt til at være foreneligt og ikke-reaktivt sammen med 3Me2Ox og elementets elektroder. Mængden af opløst stof, som skal opløses i det væskeformige 3Me2Ox, bør være tilstrækkelig til at tilvejebringe god ledningsevne, d.v.s. mindst ca. $10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Sædvanligvis vil en mængde på mindst ca. 0,5 M være tilstrækkelig ved de fleste elementanvendelser.

Den foreliggende opfindelse er et højenergitæt element med en 3Me2Ox baseret elektrolyt, en fast katode udvalgt fra gruppen, som er omtalt ovenfor, og en højaktiv metalanode vil yderligere blive belyst under henvisning til de følgende eksempler.

EKSEMPEL I

Viskositeten af adskillige prøver af 3Me2Ox, med eller uden et ledende opløst stof og/eller en lavviskøløs cosolvent, blev målt ved anvendelse af et Cannon-Fenske-viskosimeter. De opnåede værdier er vist i Tabel 1 og viser tydeligt den høje viskositet af en opløsning af 3Me2Ox, som indeholder et opløst ledende stof. Som det fremgår af prøve 2 blev opløsningens viskositet fundet at være 6,61 centistokes, når et mol LiClO_4 blev tilsat til en liter 3Me2Ox. I prøve 6, når et mol af samme metalsalt, LiClO_4 , tilsattes til en liter af lige dele 3Me2Ox og tetrahydrofuran (THF), blev opløsningens viskositet fundet kun at være 2,87. Det fremgår således tydeligt, at viskositeten af en opløsning af 3Me2Ox og et metalsalt kan sænkes ved tilsætningen af en nærmere bestemt udvalgt lavviskøløs cosolvent.

TABEL 1

<u>Prøve</u>	<u>Opløsningsmiddel og salt</u>	<u>Viskositet (Centistokes)</u>
1	3Me2Ox; uden salt	2,16
2	3Me2Ox; 1M LiClO	6,61
3	3Me2Ox; 1M LiBr	7,58
4	50-50 3Me2Ox, THF; uden salt	1,05
5	50-50 3Me2Ox, THF; 1M LiAsF_6	3,59
6	50-50 3Me2Ox, THF; 1M LiClO_4	2,87
7	25-75 3Me2Ox, THF; 1M LiAsF_6	2,08
8	25-75 3Me2Ox, dioxolan; 1M LiAsF_6	1,83
9	25-75 3Me2Ox, THF; 1M LiClO_4	1,99

EKSEMPEL II

Hver af seks flad-type elementer blev opbygget ved anvendelse af en nikkelmetalbasis, som deri har en flad fordybning, i hvilken elementindholdet blev anbragt, og over hvilken et nikkelmetaldæksel anbragtes for at lukke elementet. Indholdet af hvertprøveelement, som bestod af en 2,5 cm i diameter lithiumskive bestående af fem plader lithiumfolie, som har en total tykkelse på 0,25 cm, ca. 4 ml af en nærmere angivet elektrolyt, som vist i Tabel 3, en 2,5 cm i diameter porøs ikke-vævet polypropylenseparator (0,03 cm tyk), som har absorberet noget af elektrolytten, og en fast FeS_2 -katodeblanding, som er presset på og ind i en porøs katodekollektor med en diameter på 2,5 cm.

FeS₂-elektroderne blev fremstillet af en blanding af FeS₂, acetylen-sod og et polytetrafluorethylenbindemiddel, som blev sammenpresset-støbt på begge sider af en nikkeludvidet maske. FeS₂ og acetylen-sod blev først mikromalet sammen, derefter blandet med vand, ethanol og en polytetrafluorethylenemulsion (leveret gennem Du Pont som Teflon-emulsion og betegnet T-30-B) i de mængder, som er vist i Tabel 2, umiddelbart før bortledningen af overskudsvandet og kompressionsstøbning (ved 12.654 kp/cm²) på den udvidede metalbærer eller maske. Hver færdige FeS₂-elektrode indeholdt ca. 1,9 g af katodeblandingen og havde en tykkelse på ca. 0,1 cm og en diameter på ca. 2,5 cm.

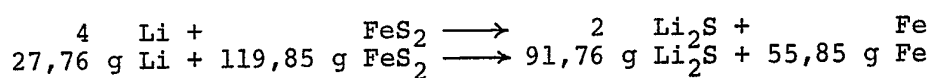
TABEL 2

<u>Materialer</u>	<u>Mængde</u>	<u>% i færdig elektrode</u>
FeS ₂	20,0 g	87,5
"Teflon"-emulsion	2,86 g	7,5
Acetylen-sod	1,14 g	5,0
Ethanol	20,0 ml	---
H ₂ O	110,0 ml	---

Den totale tykkelse af anoden, katoden plus katodekollektoren og separatoren til hvert element blev målt til ca. 0,38 cm. Gennemsnitsafladningsspændingen og afladningskapaciteten ved forskellige drænstrømme til en 1,0 volt cutoff blev målt for hvert element og er vist i Tabel 3. Eftersom elementerne var katode-begrænsede, blev katodeeffektiviteten beregnet som en procentdel baseret på den teoretiske kapacitet af det katodemateriale, der var tilgængeligt i hvert element.

F.eks. beregnes den teoretiske effektivitet af FeS₂ som et katodemateriale i et lithiumanodeelement, der aflades ved en drænstrøm på 1 milliampere pr. cm² til en 1,0 volt cutoff på følgende måde:

Idet følgende reaktion antages:



er ækvivalentvægtdelen derfor $\frac{1}{29,96}$, når 1 gram (g) FeS₂ anvendes.

Eftersom en elektricitets-Faraday opnås fra en ækvivalentvægt, bereg-

nes Ah pr. ækvivalentvægt derefter på følgende måde:

$$\frac{96.500}{3600} \frac{\text{coulomb/Faraday}}{\text{coulomb/Ah}} = 26,8 \text{ Ah/ækvivalentvægt.}$$

Derfor er $\frac{1}{29,96}$ ækvivalentvægt x 26,8 Ah/ækvivalentvægt = 0,894 Ah. Dette, 0,894 Ah eller 894 mAh, er den teoretiske kapacitet af 1 g FeS_2 -materiale, når det anvendes som en katode i et lithiumanodeelement, og ved anvendelse af denne værdi som reference, kan katodeeffektiviteten af FeS_2 -materiale beregnes, når det anvendes som katode i et element, som indeholder forskellige elektrolytter.

Som det fremgår af de undersøgelsesdata, som er opført i Tabel 3, varierer katodeeffektiviteten af elementerne fra 69,0% til 89,7%, hvilket viser, at ved anvendelse af den foreliggende opfindelse kan højenergitætte FeS_2 ikke-vandige elementer fremstilles.

TABEL 3

Prøve	Elektrolyt- opløsnings- middel	Elektrolyt- salt	Strøm- tæthed (mA/cm ²)	Gennem- snitsaf- ladnings- spænding (volt)	Teore- tisk ka- pacitet (mAh)	Gennem- snitsaf- ladnings- kapacitet til 1,0 v cutoff (mAh)	Katode- effektiv- itet (%)
1	30 vol. % (v/o) 3Me2Ox 70 v/o THF	2M LiBF ₄	1,0	1,24	1172	855	73,0
2	30 v/o 3Me2Ox 40 v/o dioxo- lan 30 v/o DME + spor af DMI	2M LiAsF ₆	1,0	1,20	1174	810	69,0
3	"	1M LiCF ₃ SO ₃	0,8	1,27	1168	835	71,5
4	"	2M LiCF ₃ SO ₃	0,8	1,25	1178	913	77,5
5	"	2M LiBF ₄	0,2	1,44	1194	1071	89,7
6	"	1M LiBF ₄	0,2	1,45	1196	997	83,4

EKSEMPEL III

Tre flad-type elementer blev opbygget som beskrevet i Eksempel II med undtagelse af, at den faste katode var Co_3O_4 , som blev fremstillet som beskrevet i Eksempel II for FeS_2 ved anvendelse af de mængder, som er vist i Tabel 4, og den elektrolyt, der anvendes i hvert element er som vist i Tabel 5.

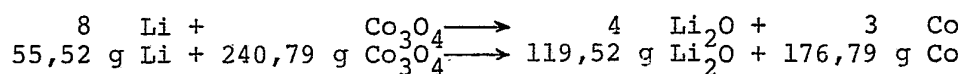
TABEL 4

<u>Materialer</u>	<u>Mængde</u>	<u>% i færdig elektrode</u>
Co_3O_4	20,0 g	87,5
"Teflon"-emulsion	2,86 g	7,5
Acetylen-sod	1,14 g	5,0
Ethanol	20,0 ml	---
H_2O	110,0 ml	---

Gennemsnitsafladningsspændingen og afladningskapaciteten ved forskellige drænstrømme til en 1,0 volt cutoff blev opnået for hvert element og er vist i Tabel 5.

Som i det foregående eksempel var elementerne katode-begrænsede, og den teoretiske effektivitet beregnet således for Co_3O_4 som et katodemateriale i et lithiumelement, der aflades ved en drænstrømstyrke på 1 milliampere pr. cm^2 til en 1,0 volt cutoff på følgende måde:

Idet følgende reaktion antages:



er ækvivalentvægtdelen derfor $\frac{1}{30,1}$, hvis 1 gram (g) Co_3O_4 anvendes. Eftersom en elektricitets-Faraday er 26,8 Ah/ækvivalentvægt, er $\frac{1}{30,1}$ ækvivalentvægt x 26,8 Ah/ækvivalentvægt = 0,890 Ah.

Dette, 0,890 Ah eller 890 mAh, er den teoretiske kapacitet for 1 gram Co_3O_4 -materialet, når det anvendes som en katode i et lithiumanodeelement, og ved at anvende denne værdi som reference, kan katodeeffektiviteten af Co_3O_4 -materiale beregnes, når det anvendes som en katode i et element, der indeholder forskellige elektrolytter.

Undersøgellesdata, som er vist i Tabel 5, hvor katodeeffek-

tiviteten af elementerne varierer fra 71,4% til 80,9%, viser, at ved anvendelsen af den foreliggende opfindelse kan effektive højenergi-tætte Co_3O_4 ikke-vandige elementer fremstilles.

TABEL 5

Prøve	x)Elektrolyt-salt	Gennemsnitsaf-ladnings-spænding (volt)	Teoretisk kapacitet (mAh)	Afladningskapacitet til 1,0 volt cutoff (mAh)	Katode-effektivitet (%)
1 xx)	2 M LiBF_4	1,08	1182	844	71,4
2 xxx)	2 M LiBF_4	1,15	1336	1081	80,9
3 xxx)	1 M LiCF_3SO_3	1,17	1543	1195	77,4

x) Elektrolyt opløsningsmiddel 30 vol.% (v/o) 3Me2Ox
40 v/o dioxolan
30 v/o DME
Spor af DMI

xx) Strømtæthed $0,8 \text{ mA/cm}^2$

xxx) Strømtæthed $0,2 \text{ mA/cm}^2$.

EKSEMPEL IV

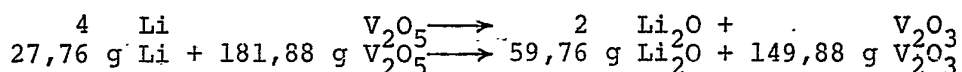
To flad-type elementer blev opbygget som beskrevet i Eksempel II med undtagelse af, at den faste katode var V_2O_5 , som blev fremstillet som beskrevet i Eksempel II for FeS_2 ved anvendelse af de mængder, som er vist i Tabel 6, og elektrolytten, som anvendes i hvert element, er som vist i Tabel 7.

TABEL 6

Materialer	Mængde	% i færdig elektrode
V_2O_5	20,0 g	87,5
"Teflon"-emulsion	2,86 g	7,5
Acetylen-sod	1,14 g	5,0
Ethanol	20,0 ml	---
H_2O	110,0 ml	---

Gennemsnitsafladningsspændingen og afladningskapaciteten ved en 0,8 milliampere pr. cm^2 drænstrøm til 1,0 volt cutoff opnåedes for hvert element og er vist i Tabel 7.

Som i de foregående eksempler var elementerne katode-be-grænsede, og den teoretiske effektivitet for V_2O_5 som et katodemateriale i et lithiumelement, der aflades ved en drænstrøm på 1 milliampere pr. cm^2 til en 1,0 volt cutoff beregnes derfor på følgende måde: Idet følgende reaktion antages:



er ækvivalentvægten derfor $\frac{1}{45,47}$, hvis 1 gram (g) V_2O_5 anvendes. Efter-som en elektricitets-Faraday er 26,8 Ah/ækvivalentvægt, er $\frac{1}{45,47}$ ækvi-valentvægt $\times$ 26,8 Ah/ækvivalentvægt = 0,589 Ah. Dette, 0,589 Ah eller 589 mAh, er den teoretiske kapacitet af 1 gram V_2O_5 -materiale, når det anvendes som en katode i et lithiumanodeelement, og ved anvendelse af denne værdi som reference kan katodeeffektiviteten af V_2O_5 -materiale beregnes, når det anvendes som en katode i et element, som indeholder forskellige elektrolytter.

Undersøgelsesdata, som er vist i Tabel 7, hvor katode-effektiviteten af elementerne, som varierer mellem 68,4% og 67,6%, viser, at anvendelsen af den foreliggende gør det muligt at fremstil-le effektive højenergitætte V_2O_5 ikke-vandige elementer.

TABEL 7

Prøve	Elektrolyt	Gennem-snitsaf-ladnings-spænding (volt)	Teoretisk kapacitet (mAh)	Aflad-ningska-pacitet til 1,0 volt cut-off (mAh)	Katode-effekti-vitet (%)
1 x)	1 M LiCF_3SO_3 i 30 v/o 3Me2Ox 40 v/o dioxo-lan 30 v/o DME Spor af DMI	1,90	500	342	68,4
2 x)	2 M LiCF_3SO_3 i 50 v/o 3Me2Ox 50 v/o dioxo-lan	1,70	503	340	67,6

x) Strømtæthed 0,8 mA/ cm^2 .

EKSEMPEL V

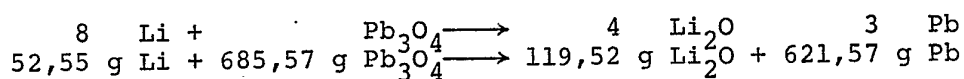
Tre flad-type elementer blev opbygget som beskrevet i Eksempel II med undtagelse af, at den faste katode var Pb_3O_4 , som blev fremstillet som beskrevet i Eksempel II for FeS_2 ved anvendelse af de mængder, som er vist i Tabel 8, og den elektrolyt, der anvendes i hvert element, er som vist i Tabel 9.

TABEL 8

<u>Prøve</u>	<u>Materialer</u>	<u>Mængde</u>	<u>% i færdig elektrode</u>
1 og 2	Pb_3O_4	30,0 g	92
	"Teflon"-emulsion	1,63 g	3
	Acetylen-sod	1,63 g	5
2	Ethanol	30 ml	---
	H_2O	110,0 ml	---
3	Pb_3O_4	30,0 g	92
	"Teflon"-emulsion	1,63 g	3
	Blypulver	1,63 g	5
	Ethanol	30,0 ml	---
	H_2O	110,0 ml	---

Gennemsnitsafladningsspændingen og afladningskapaciteten ved forskellige drænstrømme til en 1,0 volt cutoff blev opnået for hvert element og er vist i Tabel 9.

Som i de foregående eksempler var elementerne katode-be-grænsede, og den teoretiske effektivitet for Pb_3O_4 som et katodemateriale i et lithiumelement, der aflades ved en drænstrøm på 1 milli-ampere pr. cm^2 til en 1,0 volt cutoff, beregnes derpå på følgende måde: Idet følgende reaktion antages:



er ækvivalentvægt delen derfor $\frac{1}{85,7}$, hvis 1 gram (g) Pb_3O_4 anvendes. Eftersom en elektricitets-Faraday er 26,8 Ah/ækvivalentvægt, er $\frac{1}{85,7}$ ækvivalentvægt $\times 26,8 \text{ Ah/ækvivalentvægt} = 0,312 \text{ Ah}$. Dette, 0,312 aH eller 312 mAh, er den teoretiske kapacitet af 1 gram Pb_3O_4 -materiale, når det anvendes som en katode i et lithiumanodeelement, og ved anvendelse af denne værdi som reference kan katodeeffektiviteten af Pb_3O_4 -

materiale beregnes, når det anvendes som en katode i et element, som indeholder forskellige elektrolytter.

Undersøgelsesdata, som er vist i Tabel 9, hvor katodeeffektiviteten af elementerne, som varierer fra 72,5% til 99,8%, viser, at anvendelsen af den foreliggende opfindelse gør det muligt at fremstille effektive højenergitætte Pb_3O_4 ikke-vandige elementer.

TABEL 9

<u>Prøve</u>	<u>Elektrolyt</u>	<u>Gennemsnitsaf- ladnings- spænding (volt)</u>	<u>Teoretisk kapacitet (mAh)</u>	<u>Aflad- ningska- pacitet til 1,0 volt cut- off (mAh)</u>	<u>Katode- effekti- vitet (%)</u>
1 x)	1 M LiCF_3SO_3 i 30 v/o 3Me2Ox 40 v/o dioxo- lan 30 v/o DME	1,39	563	562	99,8
2 x)	1 M LiBF_4 i 50 v/o 3Me2Ox 50 v/o trime- thylphosphit	1,38	563	550	97,7
3 xx)	1 M LiCF_3SO_3 i 30 v/o 3Me2Ox 40 v/o dioxo- lan 30 v/o DME Spor DMI	1,19	792	574	72,5

x) Strømtæthed $0,2 \text{ mA/cm}^2$

xx) Strømtæthed $0,8 \text{ mA/cm}^2$.

EKSEMPEL VI

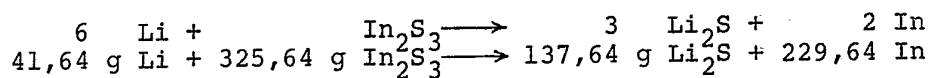
To flad-type elementer blev opbygget som beskrevet i Eksempel II med undtagelse af, at den faste katode var In_2S_3 , som blev fremstillet som beskrevet i Eksempel II for FeS_2 ved anvendelse af de mængder, som er vist i Tabel 10, og den elektrolyt, der anvendes i hvert element, er som vist i Tabel 11.

TABEL 10

<u>Materialer</u>	<u>Mængde</u>	<u>% i færdig elektrode</u>
In ₂ S ₃	20,0 g	87,5
"Teflon"-emulsion	2,86 g	7,5
Acetylen-sod	1,14 g	5,0
Ethanol	20,0 ml	---
H ₂ O	110,0 ml	---

Gennemsnitsafladningsspændingen og afladningskapaciteten ved en drænstrøm på 0,2 milliampere pr. cm² til en 1,0 volt cutoff blev opnået for hvert element og er vist i Tabel 11.

Som i de foregående eksempler var elementerne katode-begrænsede, og den teoretiske effektivitet af In₂S₃ som et katodemateriale i et lithiumelement, der aflades ved 1 drænstrøm på 1 milliampere pr. cm² til en 1,0 volt cutoff, beregnes derfor på følgende måde: Idet følgende antages:



er ækvivalentvægtdelen derfor $\frac{1}{54,27}$, hvis 1 gram (g) In₂S₃ anvendes. Efter en elektricitets-Faraday er 26,8 Ah/ækvivalentvægt, er $\frac{1}{54,27}$ ækvivalentvægt x 26,8 Ah/ækvivalentvægt = 0,494 Ah. Dette, 0,494 Ah eller 494 mAh, er den teoretiske kapacitet af 1 g In₂S₃-materiale, når det anvendes som en katode i et lithiumanodeelement, og ved anvendelse af denne værdi som reference kan katodeeffektiviteten af In₂S₃-materialet beregnes, når det anvendes som en katode i et element, som indeholder forskellige elektrolytter.

De undersøgelsesdata, som er vist i Tabel 11, hvor katodeeffektiviteten af elementerne varierer mellem 59% og 95%, viser, at anvendelsen af den foreliggende opfindelse gør det muligt at fremstille effektive højenergitætte In₂S₃ ikke-vandige elementer.

TABEL 11

<u>Prøve</u>	<u>Elektrolyt</u>	<u>Gennem- snitsaf- ladnings- spænding (volt)</u>	<u>Teoretisk kapacitet (mAh)</u>	<u>Aflad- ningska- pacitet til 1,0 volt cut- off (mAh)</u>	<u>Katode- effekti- vit (%)</u>
1 x)	2 M LiBF ₄ i 30 v/o 3Me2Ox 40 v/o Dioxo- lan 30 v/o DME Spor DMI	1,30	522	496	95
2 x)	1 M LiCF ₃ SO ₃ i 30 v/o 3Me2Ox 40 v/o Dioxo- lan 30 v/o DME Spor DMI	1,34	516	304	59

x) Strømtæthed 0,2 mA/cm².

EKSEMPEL VII

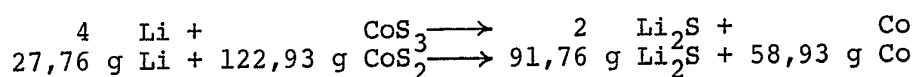
Fire flad-type elementer blev opbygget som beskrevet i Eksempel 2 med undtagelse af, at den faste katode var CoS₂, som blev fremstillet som beskrevet i Eksempel II for FeS₂ ved anvendelse af de mængder, som er vist i Tabel 12, og den elektrolyt, som anvendes i hvert element, er som vist i Tabel 13.

TABEL 12

<u>Materialer</u>	<u>Mængde</u>	<u>% i færdig elektrode</u>
CoS ₂	20,0 g	84,70
"Teflon"-emulsion	1,63 g	6,91
Acetylen-sod	1,98 g	8,39
Ethanol	20,0 ml	----
H ₂ O	110,0 ml	----

Gennemsnitsafladningsspændingen og afladningskapaciteten ved en 0,2 eller 0,8 milliampere pr. cm^2 drænstrøm til en 1,0 volt cutoff opnåedes for hvert element og er vist i Tabel 13.

Som i de foregående eksempler var elementerne katode-begrænsede, og den teoretiske effektivitet af CoS_2 som et katodemateriale i et lithiumelement, der aflades ved en drænstrøm på 1 milliampere pr. cm^2 til en 1,0 volt cutoff, beregnes derfor på følgende måde: Idet følgende reaktion antages:



er ækvivalentvægtforholdet derfor $\frac{1}{30,73}$, hvis 1 gram (g) CoS_2 anvendes. Eftersom en elektricitets-Faraday er 26,8 Ah/ækvivalentvægt, er $\frac{1}{30,73}$ ækvivalentvægt $\times$ 26,8 Ah/ækvivalentvægt = 0,872 Ah.

Dette, 0,872 Ah eller 872 mAh, er den teoretiske kapacitet af 1 g CoS_2 -materiale, når det anvendes som en katode i et lithium-anodeelement, og ved anvendelse af denne værdi som en reference kan katodeeffektiviteten af CoS_2 -materiale beregnes, når det anvendes som en katode i et element, som indeholder forskellige elektrolytter.

De undersøgelsesdata, som er vist i Tabel 13, hvor katodeeffektiviteten af elementerne varierer mellem 86,8% og 93,5%, viser, at anvendelsen af den foreliggende opfindelse gør det muligt at fremstille effektive højenergitætte CoS_2 ikke-vandige elementer.

TABEL 13

Prøve	Elektrolyt	Gennemsnitsaf- ladnings- spænding (volt)	Teoretisk kapacitet (mAh)	Afladnings- kapacitet til 1,0 el- ler 1,2 volt cutoff (mAh)	Katode- effektivi- tet (%)
1 x)	2 M LiBF_4 i 30 v/o 3Me2Ox 40 v/o Dioxo- lan 30 v/o DME Spor DMI	1,48	633	592 (1,2 V cutoff)	93,5
2 xx)	Samme som nr. 1	1,37	643	588 (1,0 V cutoff)	91,4
3 x)	1 M LiCF_3SO_3 30 v/o 3Me2Ox 40 v/o Dioxo- lan 30 v/o DME Spor DMI	1,48	682	592 (1,2 V cutoff)	86,8
4 xx)	Samme som nr. 3	1,33	635	560 (1,0 V cutoff)	88,2

x) Strømtæthed $0,2 \text{ mA/cm}^2$

xx) Strømtæthed $0,8 \text{ mA/cm}^2$.

EKSEMPEL VIII

Hvert af fire flad-type elementer blev opbygget, idet der blev anvendt en nikkelmetalbasis, som har en fladformet fordybning, deri, hvor elementindholdet blev anbragt, og over hvilket et nikkelmetaldæksel anbragtes for at lukke elementet. Indholdet af hvert prøveelement bestod af en 2,5 cm i diameter lithiumskive bestående af fem plader lithiumfolie med totaltykkelsen 0,25 cm, ca. 4 ml af en nærmere angivet elektrolyt som vist i Tabel 15, en 2,5 cm i diameter porøs ikke-vævet polypropylenseparator (0,03 cm tyk), som havde absorberet noget af elektrolytten, og en fast CuO-katodeblanding, som var sammenpresset på og ind i en porøs katodekollektor med en diame-

ter på 2,5 cm.

Kobberoxidelektroderne blev fremstillet af en blanding af CuO (fremstillet ved en reaktion mellem fint kobberpulver i luft ved en forhøjet temperatur på ca. 400°C i ca. 15 timer), acetylen-sod og et polytetrafluorethylenbindemiddel, som blev sammenpresset-trykt på begge sider af en nikkeludvidet maske. CuO og acetylen-sod blev først mikromalet sammen, derefter blandet med vand, ethanol og en polytetrafluorethylenemulsion (leveret gennem Du Pont som Teflon-emulsion og betegnet T-30-B) i de mængder, som er vist i Tabel 14, umiddelbart før bortledning af overskudsvandet og presstøbning (ved 12,654 kp/cm²) på den udvidede metalbærer eller maske. Hver færdige CuO-elektrode, som indeholdt ca. 1,9 g af katodeblandingen, havde en tykkelse på ca. 0,1 cm og en diameter på ca. 2,5 cm.

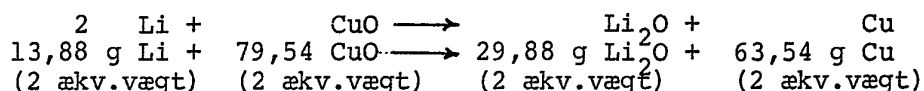
TABEL 14

<u>Materialer</u>	<u>Mængde</u>	<u>% i færdig elektrode</u>
CuO	20,0 g	87,5
"Teflon"-emulsion	2,86 g	7,5
Acetylen-sod	1,14 g	5,0
Ethanol	20,0 ml	---
H ₂ O	110,0 ml	---

Den totale tykkelse af anoden, katoden plus katodekollektoren og separatoren i hvert element blev målt til ca. 0,38 cm. De åbne kredsløbs spænding og afladningskapacitet ved en drænstrøm på 1,0 milliampere pr. cm² til en 1,0 volt cutoff blev opnået for hvert element og er vist i Tabel 15.

Eftersom elementerne var katode-begrænsede, blev katode-effektiviteten beregnet som en procentdel baseret på den teoretiske kapacitet af det katodemateriale, der var tilgængeligt i hvert element.

F.eks. beregnes den teoretiske effektivitet af CuO som et katodemateriale i et lithiumanodeelement, der aflades ved en drænstrøm på 1 milliampere pr. cm² til en 1,0 volt cutoff, på følgende måde: Idet følgende reaktion antages:



er ækvivalentvægtdelen derfor $\frac{1}{39,77}$, hvis 1 gram (g) CuO anvendes. Eftersom en elektricitets-Faraday opnås fra en ækvivalentvægt, beregnes Ah pr. ækvivalentvægt som følger:

$$\frac{96.500 \text{ coulomb/Faraday}}{3600 \text{ coulomb/Ah}} = 26,8 \text{ Ah/ækvivalentvægt.}$$

Derfor er $\frac{1}{39,77}$ ækvivalentvægt x 26,8 Ah/ækvivalentvægt = 0,676 Ah. Dette, 0,676 Ah eller 676 mAh, er den teoretiske kapacitet af 1 gram CuO-materiale, når det anvendes som en katode i et lithiumanodeelement, og ved anvendelse af denne værdi som reference kan katodeeffektiviteten af CuO-materiale beregnes, når det anvendes som en katode i et element, som indeholder forskellige elektrolytter.

Som det fremgår af de undersøgelsesdata, som er vist i Tabel 15, varierer katodeeffektiviteten af elementerne fra 75,1% til 81,8% afhængig af den (de) cosolvent(er), der anvendes, hvilket viser, at anvendelsen af den foreliggende opfindelse gør det muligt at fremstille effektive højenergitætte CuO ikke-vandige elementer.

TABEL 15

Prøve	Elektrolyt- opløsnings- middel	Elektrolyt- salt	O.C.V. (volt)	Teoretisk kapacitet (mAh)	Afladnings- kapacitet til 1,0 volt cutoff (mAh)	Katodeeffek- tivitet (%)
1	30 vol. % (v/o) 3Me2Ox 70 v/o THF	2 M LiBF ₄	2,75	1063	870	81,8%
2 x)	30 v/o 3Me2Ox 70 v/o THF	1 M LiBF ₄	2,95	1088	817	75,1%
3	30 v/o 3Me2Ox 30 v/o DME 40 v/o Dioxo- lan	2 M LiBF ₄	3,0	965	750	77,7%
4 xx)	30 v/o 3Me2Ox 40 v/o THF 30 v/o DME	2 M LiBF ₄	2,85	1072	834	77,8%

x) efter 5 dage ved 5-mA-drænstrømsstyrke blev elementet afladet over en 300-ohms belastning ved $\sim 0,8 \text{ mA/cm}^2$

xx) efter 6 dage ved 5-mA-drænstrømsstyrke blev elementet afladet over en 300-ohms belastning ved $\sim 0,8 \text{ mA/cm}^2$.

EKSEMPEL IX

To flad-type elementer blev opbygget som beskrevet i Eksempel VIII ved anvendelse af de samme elementkomponenter med undtagelse af, at den elektrolyt, der anvendes i hvert element, er som vist i Tabel 16. Hvert element blev undersøgt som beskrevet i Eksempel VIII og afladningskapaciteten og katodeeffektiviteten, som blev iagttaget for hvert element, er som opført i Tabel 16. Som det fremgår af data i Tabel 16, kan høj katodeudnyttelse opnås med CuO-katoder, når der anvendes en elektrolyt, som er baseret på 3Me2Ox sammen med en udvalgt lavviskøs cosolvent og et udvalgt salt ifølge den foreliggende opfindelse.

TABEL 16

Prøve	Elektrolyt- opløsnings- middel inde- holdende 2 M LiClO ₄	Teoretisk kapacitet (mAh)	Afladnings- kapacitet til 1,0 volt cutoff (mAh)	Katodeeffekvi- tet (%)
1 x)	30 v/o 3Me2Ox 70 v/o THF	979	750	76,6
2 xx)	30 v/o 3Me2Ox 40 v/o Dioxo- lan	990	840	84,8

x) åben kredsløbsspænding 2,8 volt

xx) åben kredsløbsspænding 2,6 volt.

EKSEMPEL X

Et flad-type element blev opbygget som beskrevet i Eksempel VIII ved anvendelse af de samme elementkomponenter med undtagelse af, at den elektrolyt, der blev anvendt i elementet, var 2 M LiAsF₆ i en blanding på 40 v/o dioxolan, 30 v/o DME og 30 v/o 3Me2Ox. Elementet, som blev testet ved en drænstrøm på 1,0 milliampere pr. cm² til en 1,0 volt cutoff, gav en afladningskapacitet på 765 mAh.

Baseret på en teoretisk kapacitet på 994 mAh var katodeeffektiviteten af elementet 76,9%. Igen viste denne undersøgelse, at

høj katodeudnyttelse kan opnås med en CuO-katode i et ikke-vandigt elementsystem, når der anvendes en væskeformig organisk elektrolyt bestående i alt væsentligt af 3Me2Ox sammen med mindst én udvalgt lavviskøst cosolvent og et udvalgt metalsalt.

EKSEMPEL XI

Seks flad-type elementer blev opbygget som beskrevet i Eksempel VIII ved anvendelse af de samme elementkomponenter med undtagelse af, at den elektrolyt, der anvendes i hvert element, er som vist i Tabel 17. Hvert element blev afladet over en 300-ohms belastning til en 1,0 volt cutoff. Afladningskapaciteten og katodeeffektiviteten, som blev iagttaget for hvert element (prøver 1-5), er opført i Tabel 17 og viser tydeligt den høje katodeudnyttelse, som er opnået med CuO-katoder, når der anvendes en elektrolyt, der er baseret på 3Me2Ox sammen med en udvalgt lavviskøst cosolvent og et udvalgt salt. Undersøgelsesdata for prøve 6 i Tabel 17 viser, at når elektrolytten består af 1M LiCF_3SO_3 i ren dioxolan, kan elementet ikke aflades effektivt, når det kobles til en 300-ohms belastning. Skønt årsagen til dette ikke nøjagtigt er kendt, kunne det delvis skyldes den kendsgerning, at ledningsevnen af den rene dioxolanelektrolyt målt til at være $2,5 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, medens ledningsevnen af 50:50 dioxolan-2Me2Ox-elektrolytten blev målt til at være $6,5 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

TABEL 17

Prøve	Elektrolyt- opløsnings- middel	Elektrolyt- salt	O.C.V. (volt)	Teoretisk kapacitet (mAh)	Afladnings- kapacitet til 1,0 volt cutoff (mAh)	Katodeeffekti- vitet (%)
1	50 vol.% (v/o) 3Me2Ox 50 v/o dioxo- lan	1 M LiCF ₃ SO ₃	2,75	970	757	78
2	50 v/o 3Me2Ox 50 v/o dioxo- lan	2 M LiCF ₃ SO ₃	2,40	1016	790	77,8
3	50 v/o 3Me2Ox 50 v/o THF	2 M LiCF ₃ SO ₃	2,60	993	705	71
4	30 v/o 3Me2Ox 40 v/o dioxo- lan 30 v/o DME	1 M LiCF ₃ SO ₃	2,80	1019	857	84,1
5	30 v/o 3Me2Ox 40 v/o dioxo- lan 30 v/o DME	2 M LiCF ₃ SO ₃	2,75	1006	841	83,6
6 x)	dioxolan	1 M LiCF ₃ SO ₃	2,55	--	--	--

x) kunne ikke aflades over en 300-ohms belastning.

P a t e n t k r a v

Ikke-vandigt elektrolytisk element omfattende en højaktiv metalanode, en fast katode og en væskeformig organisk elektrolyt, som i det væsentlige består af 3-methyl-2-oxazolidon kombineret med mindst én lavviskositetscosolvent og et ledende opløst stof, k e n - d e t e g n e t ved, at den faste katode består af CuO , FeS_2 , Co_3O_4 , V_2O_5 , Pb_3O_4 , In_2S_3 eller CoS_2 .

Fremdragne publikationer:

US patent nr. 3773558, 3775182, 3778310, 3871916.