



11

12 PATENTSCHRIFT A5

616 531

21 Gesuchsnummer: 1018/76

73 Inhaber:
Varta Batterie Aktiengesellschaft, Hannover (DE)

22 Anmeldungsdatum: 27.01.1976

72 Erfinder:
Helmut Lauck, Glashütten (DE)

24 Patent erteilt: 31.03.1980

74 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

45 Patentschrift
veröffentlicht: 31.03.1980

54 Galvanisches Element mit einer negativen Elektrode aus Leichtmetall, einem nichtwässrigen Elektrolyten und einer positiven Elektrode.

57 In einem galvanischen Element mit einer negativen Leichtmetallelektrode ist das nichtwässrige Elektrolytlösungsmittel ein Gemisch aus Propylencarbonat und 1,2-Dimethoxäthan, das reduzierbare positive Elektrodenmaterial im wesentlichen Bi_2O_3 .

Durch geringe Zusätze von Sb_2O_3 oder metallischem Bi zur positiven Elektrode wird eine unerwünschte hohe Anfangsspannung bei der Entladung, als deren Ursache die Anwesenheit höherer Wismutoxide neben dem Bi_2O_3 infrage kommt, wirksam gemindert.

PATENTANSPRÜCHE

1. Galvanisches Element mit einer negativen Elektrode aus Leichtmetall, einem nichtwässrigen Elektrolyten und einer positiven Elektrode, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrochemisch reduzierbare Bestandteil der positiven Elektrodenmasse im wesentlichen aus Bi_2O_3 besteht und dass der Elektrolyt aus einer Lösung eines Leitsalzes in einem Gemisch aus im wesentlichen Propylencarbonat und 1,2-Dimethoxiäthan besteht.

2. Galvanisches Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrochemisch reduzierbare Bestandteil der positiven Elektrode einen Zusatz von zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise von ca. 15 Gew.-%, Sb_2O_3 enthält.

3. Galvanisches Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrochemisch reduzierbare Bestandteil der positiven Elektrode einen Zusatz von zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, vorzugsweise von ca. 1,5 Gew.-%, an feinverteiltem metallischen Wismut enthält.

4. Galvanisches Element nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt aus einer ca. 1-molaren Lösung von LiClO_4 in einem Gemisch aus Propylencarbonat und 1,2-Dimethoxiäthan im Volumenverhältnis von ca. 40 : 60 besteht.

5. Galvanisches Element nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt aus einer ca. 1-molaren Lösung von LiClO_4 in einem Gemisch aus Propylencarbonat, 1,2-Dimethoxiäthan und Tetrahydrofuran im Volumenverhältnis von ca. 30 : 35 : 35 besteht.

6. Galvanisches Element nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der positiven Elektrodenmasse zwischen 2 und 7 Gew.-%, vorzugsweise 4,5 Gew.-% Graphit und zwischen 0,3 und 0,7 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 Gew.-%, Polytetrafluoräthylen, beigemischt ist.

Die Erfindung betrifft ein galvanisches Element mit einer negativen Elektrode aus Leichtmetall, einem nichtwässrigen Elektrolyten und einer positiven Elektrode.

Wegen ihrer geringen Äquivalentgewichte und ihrer hohen Standardpotentiale besitzen Leichtmetalle als Elektrodenmaterialien für galvanische Zellen eine besonders hohe Energiedichte. Unter diesem Gesichtspunkt ist besonders Lithium als Elektrodenmaterial geeignet.

Die chemische Reaktionsfreudigkeit der Leichtmetalle erfordert einerseits die Verwendung nichtwässriger Elektrolyte, andererseits stellt die Auswahl des Materials der positiven Elektrode besondere Aufgaben. Die meisten Materialien sind im Elektrolyten zu leicht löslich, wodurch die nutzbare Kapazität einer solchen Elektrode während der Lagerzeiten stark abnimmt.

Bei anderen Materialien ist die stromliefernde elektrochemische Reaktion so stark gehemmt, dass eine Entladung mit grösseren Stromdichten nicht möglich ist.

Beispielsweise werden in der US-PS 3 415 687 neben anderen organischen Verbindungen und Metalloxiden auch Wismutoxide als Depolarisatoren für galvanische Zellen mit einer negativen Elektrode aus Lithium genannt. Als Elektrolytsalze werden Halogenverbindungen beschrieben, die in Methylacetat gelöst sind.

Derartige Zellen besitzen nur eine geringe Lagerfähigkeit und sind wegen einer ungünstigen hohen Spannungslage in den bevorzugten Ausführungsformen mit Zellen vom Leclanché-Typ nicht kompatibel. Ferner besitzt Methylacetat einen sehr niedrigen Siedepunkt, der bei 57 °C liegt. Diese Temperatur kann bei Lagerung und im Betrieb der Zellen durchaus

auftreten. Dadurch ist der Dampfdruck in gasdichten Zellen sehr hoch. Der Betrieb von gasdichten Zellen dieser Art kann daher leicht zu Undichtigkeiten führen. Eine geringe Ionenleitfähigkeit dieses Elektrolyten erlaubt nur eine Belastung mit sehr geringen Stromdichten und führt ausserdem zu einer geringen Ausnutzung der elektrochemisch aktiven Elektrodenmasse, da die Zellenspannung sehr bald unter die vertretbare untere Grenze absinkt.

Es stellt sich daher die Aufgabe, ein galvanisches Element 10 hoher Energiedichte mit einer negativen Elektrode aus Leichtmetall, insbesondere Lithium, zu entwickeln, welches eine während der gesamten Belastung möglichst konstante Zellenspannung aufweist, mit anderen Zellen austauschbar ist und in weiten Temperaturbereichen betriebssicher ist.

15 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass der elektrochemisch reduzierbare Bestandteil der positiven Elektrodenmasse im wesentlichen aus Bi_2O_3 besteht und dass der Elektrolyt aus einer Lösung eines Leitsalzes in einem Gemisch aus im wesentlichen Propylencarbonat und 1,2-Dimethoxiäthan besteht.

Eine galvanische Zelle mit einer negativen Lithiumelektrode, Bi_2O_3 als elektrochemisch aktivem Material der positiven Elektrode und einem Elektrolyten aus in Propylencarbonat und Dimethoxiäthan gelöstem Leitsalz ist besonders vorteilhaft, da sie bei guter Lagerfähigkeit in weiten Temperaturbereichen betriebssicher ist und in ihrer offenen Zellenspannung mit den Leclanché-Zellen übereinstimmt. Als Elektrolyt ist besonders gut eine ca. 1-molare Lösung von Lithiumperchlorat in einer Lösung von Propylencarbonat und 1,2-Dimethoxiäthan 30 im Volumenverhältnis von ca. 40 : 60 geeignet.

Insbesondere für die Anwendung erfindungsgemässer Zellen in weiten Temperaturbereichen ist der folgende Elektrolyt geeignet. Er setzt sich zusammen zu 25–35 Vol.-% aus Propylencarbonat, zu 30–40 Vol.-% aus 1,2-Dimethoxiäthan und zu 30–40 Vol.-% aus Tetrahydrofuran. Vorzugsweise sollten die Bestandteile Propylencarbonat, 1,2-Dimethoxiäthan und Tetrahydrofuran im Volumenverhältnis 30 : 35 : 35 stehen. In dieser Mischung ist Lithiumperchlorat in einer Konzentration von 0,8 bis 1,2 Mol/L, vorzugsweise 1 Mol/L, gelöst.

40 Galvanische Zellen mit diesem Elektrolyten zeichnen sich durch eine sehr gute Lagerfähigkeit aus. Bei einer Lagerzeit von einem Jahr konnte kein Kapazitätsverlust nachgewiesen werden. Die aktive Masse wird zu weit über 80% ausgenutzt. Auch bei Temperaturen von –20 °C wird die aktive Masse 45 noch zu 70% ausgenutzt, wobei die Spannung während der gesamten Entladung konstant ist. Ausserdem besitzt der Elektrolyt einen hohen Siedepunkt und einen geringen Dampfdruck.

In galvanischen Zellen mit einer positiven Elektrode aus Bi_2O_3 führen geringe Anteile an höheren Oxiden bei der Entladung anfänglich zu höheren sich allmählich abbauenden Entladesspannungen. Ein geringer Zusatz von Sb_2O_3 in der positiven Elektrode mindert diese anfänglich hohe Entladesspannung. Das ist besonders für den Betrieb empfindlicher elektronischer 55 Geräte erforderlich.

Zur Herstellung einer positiven Elektrode wird Bi_2O_3 mit 5 bis 30 Gew.-% Sb_2O_3 , vorzugsweise 15 Gew.-% Sb_2O_3 , vermischt. Diesem Material werden zur Erzielung einer guten elektronischen Leitfähigkeit zwischen 2 und 7 Gew.-%, feinverteiltem 60 4,5 Gew.-%, Graphit beigemischt. Neben Sb_2O_3 ist auch ein Zusatz von feinverteiltem metallischem Wismut zur Herabsetzung der anfänglich hohen Spannung geeignet. Dazu wird die Bi_2O_3 -Masse mit zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, vorzugsweise mit ca. 2,5 Gew.-%, Wismut in Pulverform mit einer Korngrösse 65 unter 60 μ verrieben und bei Temperaturen von 600 °C für die Dauer von etwa einer Stunde in einer Inertgasatmosphäre erhitzt. Dabei werden die für die hohe Anfangsspannung verantwortlichen höheren Oxide des Wismuts abgebaut.

Es ist auch möglich, die höheren Oxide in der Bi_2O_3 -Elektrode mit einem Strom von ca. 2 mA/cm^2 während ca. 5 Stunden elektrochemisch zu reduzieren.

Auch die so behandelten Elektrodenmaterialien werden zur Erhöhung ihrer elektrischen Leitfähigkeit mit zwischen 2 und 7 Gew.-%, vorzugsweise 4,5 Gew.-%, Graphit vermischt.

In der Figur zeigen die Kurven a, b und c das Entladeverhalten von Knopfzellen gleicher Kapazität mit einer negativen Elektrode aus Lithium, einer positiven Elektrode aus hauptsächlich Bi_2O_3 mit einem Elektrolyten, welcher aus einer Lösung von 1 Mol/L Lithiumperchlorat in einem Gemisch aus Propylenkarbonat, 1,2-Dimethoxyäthan und Tetrahydrofuran im Volumenverhältnis von ca. 30 : 35 : 35 besteht. Die Kurve a zeigt die Entladespannung in Volt in Abhängigkeit von der Entladezeit in Stunden bei einem konstanten Entladestrom von 1,5 mA bei Raumtemperatur für eine Knopfzelle mit reinem Bi_2O_3 als positiver Elektrodenmasse. Deutlich ist der allmähliche Spannungsabfall am Anfang der Entladung zu erkennen. Dagegen ist bei einer gleichen Knopfzelle mit einer Bi_2O_3 -Elektrode mit einem Zusatz von ca. 2,5 Gew.-% metallischem Wismut in Pulverform dieser anfängliche Spannungsabfall deutlich abgebaut. Dies zeigt die Kurve b deutlich, der die gleichen Entladebedingungen wie der Kurve a zugrundeliegen. Schliesslich

zeigt die Kurve c das Entladeverhalten einer Zelle mit einem Zusatz an Wismut bei einer Temperatur von -20°C und einem Entladestrom von 1,5 mA. Auch unter diesen Bedingungen ist der anfängliche Spannungsabfall kaum merklich. Zudem ist bei einer Temperatur von -20°C ca. 70% der bei Raumtemperatur verfügbaren Kapazität nutzbar.

Die für die Verarbeitung der positiven Elektrodenmasse erforderliche mechanische Festigkeit wird durch einen Zusatz von 0,3 bis 0,7 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 Gew.-%, Polytetrafluoräthylen, gewährleistet. Diese Elektrodenmasse wird mehrere Stunden mit der angegebenen Elektrolytlösung getränkt, nur eine geringe Elektrolytmenge wird in das Zellgefäß gefüllt. Auf diese Weise ist der Elektrolyt grösstenteils in der positiven Elektrodenmasse festgelegt.

15

Erfindungsgemäße galvanische Zellen zeichnen sich durch eine sehr gute Lagerfähigkeit aus. Sie sind in weiten Temperaturbereichen mit hohen Stromdichten entladbar. Die Zellenspannung ist auch bei gröserer Strombelastung während der gesamten Entladephase konstant. Die Zellen sind wegen ihrer Spannung von 1,5 V mit herkömmlichen Leclanché-Zellen austauschbar. Sie besitzen gegenüber den Leclanché-Zellen eine vier- bis fünfmal grössere Energiedichte.

