

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 143825 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

- (21) Ansøgning nr. 1393/75 (51) Int.Cl.³ H 01 M 6/18
(22) Indleveringsdag 2. apr. 1975 H 01 M 4/36
(24) Løbedag 7. jul. 1972
(41) Alm. tilgængelig 2. apr. 1975
(44) Fremlagt 12. okt. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. 3400/72
(30) Prioritet 9. jul. 1971, 161016, US
- (71) Ansøger P.R. MALLORY & CO. INC., Indianapolis, US.
- (72) Opfinder Charles Chi Liang, US: Carl Roger Schlaikjer, US.
- (74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.
-
- (54) Faststof-elektrolytisk celle.

Opfindelsen angår en faststof-elektrolytisk celle af den i kravets indledning angivne art.

Miniaturisering inden for elektronik har udviklet sig hurtigt i de sidste år og har medført en forøget efterspørgsel efter særlige kraftkilder, som udmærker sig ved et volumen og en vægt, som er sammenlignelige med, hvad der er kendt ved elektroniske komponenter, som benyttes i kredsløb. Ved at benytte faststof-elektrolytiske celler har man haft held til at efterkomme dette krav. Bortset fra fordelene ved miniaturisering tillader faststof-elektroly-

tiske celler og batterier en stor design-fleksibilitet og besidder en særdeles lang lagringsstabilitet af størrelsesordenen 5 til 10 år.

De faste elektrolytter, som benyttes i faststof-elektrolytiske celler, er ioniske ledere, som letter ionstrømmen under de faststof-elektrolytiske cellers drift. Ionledningsevnen for faststof-elektrolytten i den faststof-elektrolytiske celle er en af de hovedfaktorer, som bestemmer ydelsen af en given celle.

Det er konstateret, at et faststof-elektrolytisk celledesign kan have en lav ledningsevne for den faste elektrolyt, hvilket kan medføre, at den faststof-elektrolytiske celle får en høj indre modstand og en ringe strømafgivelse.

F.eks. er de ionisk ledende, elektrisk isolerende lithiumforbindelser egnede faststof-elektrolytter i et faststof-elektrolytisk højspændingsbatterisystem, som benytter lithiumanode. Mellem alle de simple ioniske lithiumforbindelser er lithiumiodid den mest ledende, og det har en ledningsevne på omkring $10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ved stuetemperatur. Imidlertid kan faststof-elektrolytiske celler med Li/LiI-katodesystemer kun afgive strømtætheder på $1 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ eller mindre uden noget nævneværdigt tab af IR (indre modstand).

Det har nu vist sig, jfr. dansk fremlæggeskrift nr. 135 075, at ledningsevnen for en alkalimetahalogenidmatrix kan forøges væsentligt ved tilføjelse af et eller flere additiver, som indfører defekter i faststof-elektrolytmatricen. Additiverne bør være ioniske forbindelser af kationer, som har oxidationstrin, som er højere end +1. Nettovirkningen af additiverne er, at de forbedrer ledningsevnen ved hjælp af de kationiske defekter, som indføres i faststof-elektrolytmatricen, der fortrinsvis er et alkalimetahalogenid.

Idet ledningsevnen for en alkalimetahalogenid-faststof-elektrolyt skyldes alkalimetalionen, kan ledningsevnen for faststof-elektrolytten forøges væsentligt ved tilførsel af op til omkring 20 molprocent af følgende additiver: CaI_2 , CaO , CaCl_2 , BaI_2 , BaO , BeI_2 , MgI_2 , MgCl_2 , BaCl_2 , SrI_2 , SrCl_2 , LaI_3 , CaS og BaS o.s.v.

Det er opfindelsens formål at angive en faststof-elektrolytisk celle af den i indledningen til kravet angivne art, hvor problemet med den høje indre modstand og den lave strømstyrke ved kendte faststof-elektrolytiske celler er væsentligt nedsat.

Den faststof-elektrolytiske celle ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af kravet angivne. Det har overraskende vist sig, at den faststof-elektrolytiske celle ifølge opfindelsen opfylder opfindelsens formål.

Den faststof-elektrolytiske celle er fortrinsvis en primær celle indeholdende en faststof-elektrolytisk separator.

Ifølge opfindelsen tilvejebringes der en faststof-elektrolytisk celle, i hvilken problemet med den høje indre modstand og lave strømevne ved kendte faststof-elektrolytiske celler er væsentlig nedsat. Denne væsentlige nedsætning er en direkte følge af brugen af førnævnte faststof-elektrolytiske materiale og det særlige materiale, som katoden består af. Det faststof-elektrolytiske materiale er fortrinsvis en alkalimetahalogenidmatrix, som indeholder op til 20 mol-procent af et eller flere af de i kravet angivne additiver, som er en ionisk forbindelse af en kation, som har et oxidationstrin, som er højere end +1. Repræsentative eksempler på sådanne additiver er CaI_2 , CaO , CaCl_2 , BaI_2 og BaO .

Opfindelsen skal i det følgende nærmere beskrives med henvisning til tegningen, hvorpå:

fig. 1 er et tværsnit af en forsøgscellestruktur, og

fig. 2 er en polarisationskurve for forsøgscellen i nedenstående eksempel 1.

EKSEMPEL 1

En blanding af LiI og CaO med et molforhold på 99 til 1 blev malet til et pulver, som dernæst blev opvarmet til en temperatur på 500° - 700°C i en periode på fra 5 minutter til adskillige timer. Det smeltede LiI indeholdende CaO additiv blev afkølet brat til stuetemperatur og malet til fint pulver. Der fremstilledes en kugle med en tykkelse på 0,05 cm ved at presse pulveret i en stålform under et tryk på 3.600 atm., hvorved man fik en elektrolyt af LiI indeholdende 1 molprocent af CaO .

En forsøgscelle blev fremstillet med den i fig. 1 viste opbygning, hvor A er en anodestrømskollektor fremstillet af stål, B er en

lithiumanode, C er faststof-elektrolytten fremstillet som beskrevet ovenfor, D er katoden, og E er en katodestrømskollektor fremstillet af bly. Katoden var en blanding af PbI_2 , elektrolytten og Pb-pulver. Denne celle blev afprøvet; ledningsevnen for elektrolytten blev bestemt til $(3 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Polarisationskurven for denne forsøgscelle på fig. 2 viser, at den indre modstand primært skyldes elektrolytten. Den kendsgerning, at den iagttagne tomgangsspænding for cellen, $1,88 \pm 0,01$ volt, passer godt med den teoretiske værdi på 1,87 volt, og den kendsgerning, at de iagttagne IR tab passer med værdien, som er beregnet ud fra elektrolytens ledningsevne, viser, at elektrolytten praktisk taget er en rent ionisk leder med ubetydelig elektronisk ledningsevne og er egnet til faststof-elektrolytbatterisystemer.

EKSEMPEL 2

En faststof-elektrolytkugle bestående af LiI indeholdende 1 molprocent CaI_2 blev fremstillet ved den i eksempel 1 angivne fremgangsmåde.

En forsøgscelle blev fremstillet som i eksempel 1, men med denne LiI/ CaI_2 elektrolyt. Denne celle blev afprøvet; ledningsevnen blev bestemt til $(8 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Denne elektrolyt er praktisk taget en rent ionisk leder med ubetydelig elektronisk ledningsevne og egnet til faststof-elektrolytbatterisystemer.

EKSEMPEL 3

En faststof-elektrolytkugle bestående af LiI indeholdende 0,2 molprocent CaI_2 blev fremstillet ved den i eksempel 1 angivne fremgangsmåde.

En forsøgscelle fremstillet i overensstemmelse med eksempel 1, men med denne LiI/ CaI_2 elektrolyt, blev afprøvet; ledningsevnen blev bestemt til $(2 \pm 0,5) \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Elektrolytten er praktisk taget en rent ionisk leder med ubetydelig elektronisk ledningsevne og er egnet til faststof-elektrolytiske batterisystemer.

EKSEMPEL 4

En faststof-elektrolytisk kugle bestående af LiI indeholdende 10 molprocent CaO blev fremstillet ved den i eksempel 1 angivne fremgangsmåde.

En forsøgscelle fremstillet i overensstemmelse med eksempel 1, men med denne LiI/CaO elektrolyt, blev afprøvet; ledningsevnen blev bestemt til $(5 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Denne elektrolyt er praktisk taget en rent ionisk leder med ubetydelig elektronisk ledningsevne og er egnet til faststof-elektrolytiske batterisystemer.

EKSEMPEL 5

En faststof-elektrolytisk kugle bestående af LiI indeholdende 4 molprocent CaI_2 blev fremstillet ved den i eksempel 1 angivne fremgangsmåde.

En forsøgscelle fremstillet i overensstemmelse med eksempel 1, men med denne elektrolyt, blev afprøvet; ledningsevnen blev bestemt til $(8 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Denne elektrolyt er praktisk taget en ren ionisk leder med ubetydelig elektronisk ledningsevne og egnet til faststof-elektrolytiske batterisystemer.

EKSEMPEL 6

En faststof-elektrolytkugle bestående af LiI indeholdende 15 molprocent CaCl_2 blev fremstillet ved den i eksempel 1 angivne fremgangsmåde.

En forsøgscelle fremstillet i overensstemmelse med eksempel 1, men med denne elektrolyt, blev afprøvet; ledningsevnen blev bestemt til $(5 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Denne elektrolyt er praktisk taget en rent ionisk leder med ubetydelig elektronisk ledningsevne og egnet til faststof-elektrolytbatterisystemer.

EKSEMPEL 7

En faststof-elektrolytkugle bestående af LiI indeholdende 2 molprocent BaI_2 blev fremstillet ifølge den i eksempel 1 angivne fremgangsmåde.

En forsøgscelle fremstillet i overensstemmelse med eksempel 1, men med denne elektrolyt, blev afprøvet; ledningsevnen blev bestemt til $(2 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Denne elektrolyt er praktisk taget en rent ionisk leder med ubetydelig elektrinisk ledningsevne og er egnet til faststof-elektrolytiske batterisystemer.

EKSEMPEL 8

En faststof-elektrolytisk kugle bestående af LiI indeholdende 20 molprocent BaO blev fremstillet i overensstemmelse med eksemplet ifølge fig. 1.

En forsøgscelle fremstillet i overensstemmelse med eksempel 1, men med denne elektrolyt, blev afprøvet; ledningsevnen blev bestemt til $(5 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Denne elektrolyt er praktisk taget en rent ionisk leder med ubetydelig elektronisk ledningsevne og egnet til faststof-elektrolytisk batterisystemer.

Den undersøgte elektrolyts overlegenhed demonstreres klart ved den kendsgerning, at dens ledningsevne når fra 2×10^{-7} til $2 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mens ledningsevnen for rent LiI kun er $10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Således medfører tilstedeværelsen af additiver til indføring af kationiske defekter i lithiumhalogenidmatricen en væsentligt forbedret ledningsevne i forhold til den rene lithiumhalogenid-faststof-elektrolyt.

P a t e n t k r a v :

Faststof-elektrolytisk celle med en alkalimetalanode (B) og en faststof-elektrolyt (C), samt en katode (D), som er en blanding af et tungmetalioidid, et alkalimetaliodid, der er det samme alkali-metaliodid som det alkalimetaliodid, som faststof-elektrolytten består af, og en leder, k e n d e t e g n e t ved, at alkali-metaliodidet i katoden indeholder additiver, der forøger den ioniske ledningsevne, hvorved disse additiver vælges blandt et eller flere af følgende metalchalcogenider: CaO , BaO , CaS og BaS , eller blandt et eller flere af følgende metalhalogenider: CaI_2 , CaCl_2 , BaI_2 , BeI_2 , MgCl_2 , BaCl_2 , SrI_2 , SrCl_2 og LaI_3 .

Fremdragne publikationer:

Dansk patentansøgning nr. 2981/72 (patent nr. 138920)
USA patenter nr. 2696513, 2766315, 3547700.

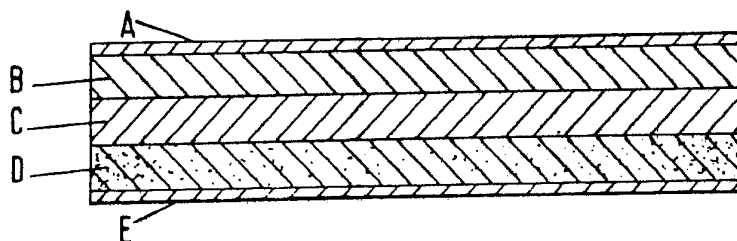


FIG.1

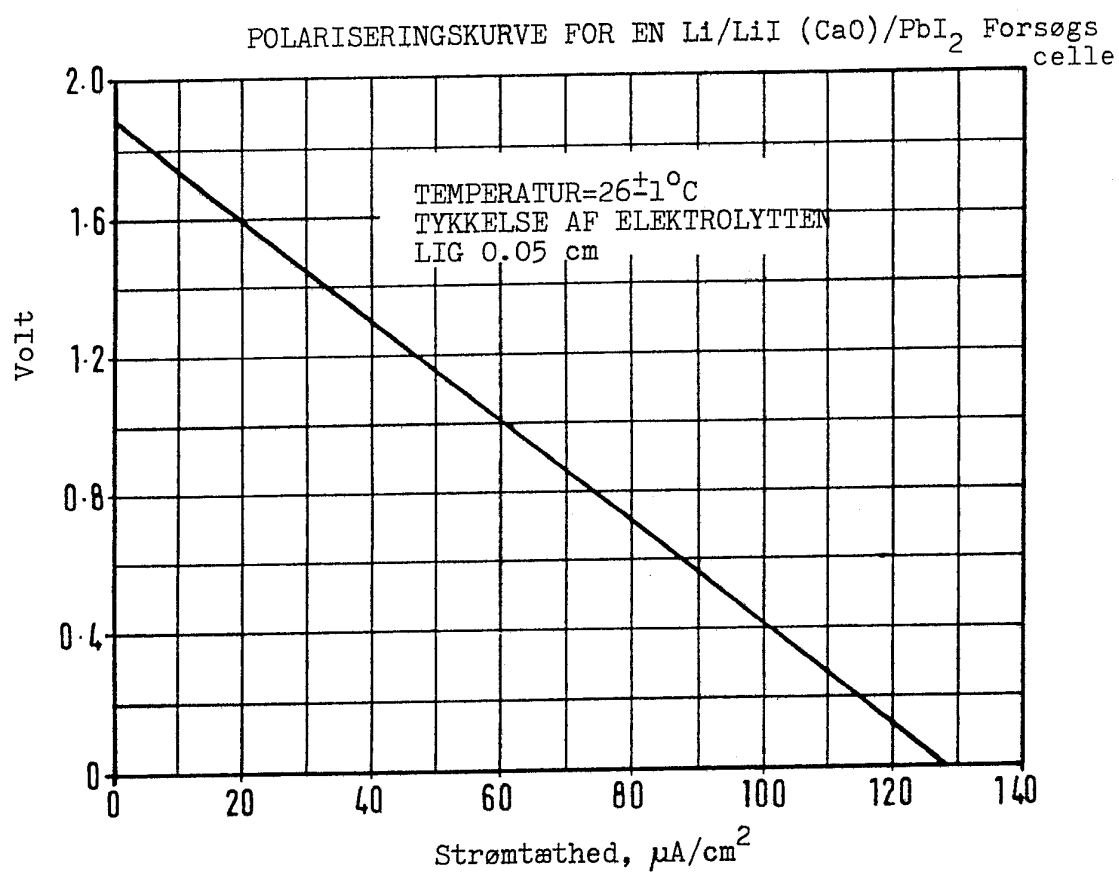


FIG.2