



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR. 150740

[C] (45) PATENT MEDDELT
5. DES. 1984

(51) Int. Cl.³ H 01 M 4/58, 4/36

(21) Patentsøknad nr. 801887
(22) Inngivelsesdag 24.06.80
(24) Løpedag 24.06.80
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreforingsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 29.12.80
(44) Utlegningsdag 27.08.84
(72) Oppfinner ANDRE LECERF, Pace,
MICHEL BROUSSELY, Poitiers,
Frankrike.

(71)(73) Soker/Patenthaver SAFT LECLANCHE, S.A.,
Rue Georges Leclanché,
F-86009 Poitiers,
Frankrike.

(74) Fullmektig Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.

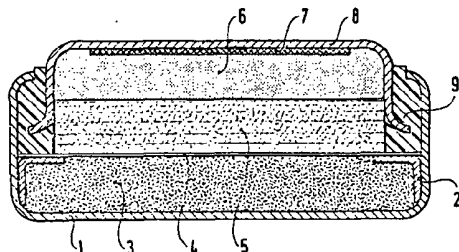
(30) Prioritet begjært 27.06.79, Frankrike, nr. 7916554

(54) Oppfinnelsens benevnelse ELEKTRISK CELLE MED NEGATIV LITUM-
ELEKTRODE.

(57) Sammendrag

Et positivt aktivt material for en elektrisk celle, en fremgangsmåte for dette positive aktive material og en celle hvori materialet inngår.

Et positivt aktivt material for en elektrisk celle som utgjøres av et vannfritt kobberborat med formel $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, en fremgangsmåte for fremstilling av et slikt aktivt material og en elektrisk celle hvori det positive aktive material (3) er vannfritt kobberborat $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, det negative aktive materials (6) er litium og elektrolytten er en oppløsning som er flytende ved vanlig temperatur og hvori løsningsmidlet er en aprotisk forbindelse.



(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en elektrisk celle med negativ litiumelektrode og ikke-vandig elektrolytt som er en flytende oppløsning ved vanlig temperatur og inneholder et løsningsmiddel i form av en aprotisk forbindelse, og det særegne ved den elektriske celle i henhold til oppfinnelsen er at det positive aktive material er et vannfritt borat med formel $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$.

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Kjente forbindelser av den oksydholdige borsalttype er omhandlet i Pascal's publikasjon, på side 196 i bind VI av 1961 utgaven (publisert av Masson et Cie) som "mellomborater" og har formel $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{M}_2\text{O}$ hvori M_2O er et alkalimetalloksyd hvori M_2 kan erstattes av et toverdig element X.

I Pascal's publikasjon, på side 343 i bind III av 1957 utgaven, er det nevnt at Rose er angitt å ha oppnådd et hydratisert ortoborat med formel $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ved hjelp av den såkalte våtmetode i 1852. Ved den foreliggende oppfinnelse anvendes som angitt et vannfritt borat $\text{Cu}_2\text{B}_2\text{O}_6$.

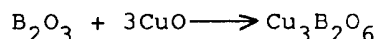
Dette material er egnet for elektriske celler med negativ litiumelektrode og ikke-vandig aprotisk elektrolytt. Elektrolytt-løsningsmidler kan være enten estere som f.eks. propylenkarbonat eller etylenkarbonat, eller cykliske etere som f.eks. tetrahydrofuran og dioksolan eller rettkjededede etere som f.eks. dimetyleter av glykol, og spesielt dimetoksyetan, eller blandinger derav. Den oppløste bestanddel er foretrukket litiumperklorat men kan også være litiumtetrafluorborat eller litiumheksafluorarsenat, men andre kan også nevnes.

Vannfritt kobberborat $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ fremstilles fordel-

150740

2

aktig ved å bringe boroksyd B_2O_3 til å reagere med kobberoksyd CuO :



Oksydene blandes i et forhold på ett mol av B_2O_3 til tre mol CuO og blandingen oppvarmes til en temperatur mellom $800 - 1000^\circ C$.

Ved en temperatur lavere enn $800^\circ C$ dannes ikke noe $Cu_3B_2O_6$ og endel kobberoksyd blir tilbake som en rest. Ved en temperatur over $1000^\circ C$ foregår smelting og delvis spalting.

Foretrukket ligger temperaturen for oppvarmingen mellom $900^\circ C$ og $950^\circ C$, idet mellom 800 og $900^\circ C$ foregår reaksjonen bare langsomt og over $950^\circ C$ må forbindelsen ikke oppvarmes for lenge, idet den ellers begynner å spalte seg.

I motsetning hertil er reaksjonen hurtig og materialet stabilt ved temperaturer mellom $900^\circ C$ og $950^\circ C$.

Ved en foretrukket fremstillingsmetode oppvarmes blandingen i 1 time ved $900^\circ C$ og preparatet homogeniseres ved knusing. Deretter oppvarmes blandingen på nytt i 1 time ved $900^\circ C$. Røntgenundersøkelse av de oppnådde krystaller viser at krystallgitteret er triklint og at parameterverdiene er:

$$\begin{array}{ll} a = 18.44 \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ \\ b = 3.378 \text{ \AA} & \beta = 96.50^\circ \\ c = 18.41 \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ \end{array}$$

Densiteten beregnet fra disse parametere: $\rho = 4.493 \text{ g/cm}^3$ som er i godt samsvar med den målte densitet som er: $\rho = 4.50 \text{ g/cm}^3$.

Oppfinnelsen vil lettere forstås fra de etterfølgende eksempler med henvisning til de vedføyde tegninger hvori:

Fig. 1 skjematisk illustrerer en celle i samsvar med oppfinnelsen fremstilt for de tester som er beskrevet i eksemplene.

Fig. 2 viser utladningskurven for en celle i samsvar med oppfinnelsen med en ganske lav utladningstakt.

Fig. 3 viser utladningskurvene for to andre celler i samsvar med oppfinnelsen ved en mildere utladningstakt, og

Fig. 4 viser utladningskurvene for to lignende celler som i fig. 3 med en høy utladningstakt.

Celler i samsvar med oppfinnelsen er blitt fremstilt i form av den såkalte knappetype som skjematisk illustrert i fig. 1.

I fig. 1 vises en positiv kopp 1 av rustfritt stål som inneholder en positiv aktiv masse 3 som fastholdes av en metallring 2. En negativ kapsel 8, også fremstilt av rustfritt stål, inneholder det negative aktive material 6 som er litium presset på et nikkel-bærergitter 7 sveiset til kapselen 8.

De aktive materialer er skilt fra hverandre ved hjelp av en separerende barriere 4 av polyetylen og en porøs celluloseseparator 5 impregnert med elektrolytt.

En polypropylenforsegling 9 isolerer skålen fra kapselen og tilveiebringer tetning av cellen.

Det positive aktive material i form av vannfritt kobberborat $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, blandes med 5 vekt% grafitt til å danne en positiv aktiv masse. Alle cellene i de etter-

150740

4

følgende eksempler anvender 280 mg av den nevnte positive aktive masse. Dette tilsvarer en teoretisk kapasitet på 138 mAh. Utvekslingsarealet for elektrodene er omtrent 0.60 cm^2 . Mengden av litium tilsvarer en teoretisk kapasitet på 195 mAh som er mye større enn tilsvarende for den positive elektrode.

Første eksempel: Celler som beskrevet i det foregående ble montert med en elektrolytt omfattende en molar løsning av litiumperklorat i propylenkarbonat. De ble utladet gjennom en motstand på $62 \text{ k}\Omega$. Den gjennomsnittlige utladningskurve er vist i fig. 2 hvor utladningstiden t i timer er avsatt langs X-aksen og spenningen V i volt er avsatt langs Y-aksen.

Som vist er spenningen noe høyere enn 2 volt under den første del av utladningen. Utladningen ble stanset ved 1.3 volt og ga 126 mAh, og det vil si en virkningsgrad på 90%.

Annet eksempel: Analoge celler ble montert med en elektrolytt omfattende en molar løsning av litiumperklorat i en blanding inneholdende like volumer propylenkarbonat 1,2-dimetoksyetan. Cellene ble utladet gjennom en motstand på $15 \text{ k}\Omega$. Den gjennomsnittlige utladningskurve er vist ved A i fig. 3 som er analog med fig. 2. Utladningen ble stanset ved 1.2 volt og ga 138 mAh, d.v.s. en virkningsgrad på 100%. Spenningen var omtrent 2 volt under det meste av utladningen.

Tredje eksempel: Celler tilsvarende som i eksempel 2 ble utladet gjennom en motstand på $5 \text{ k}\Omega$, d.v.s. i en ganske høy takt. Den gjennomsnittlige utladningskurve er vist ved B i fig. 4 som er analog med fig. 3. Spenningen var omtrent 1.9 volt under det meste av utladningen. Utladningen ble stanset ved 1.2 volt og den oppnådde kapasitet var 120 mAh, d.v.s. en virkningsgrad på 87%. Den gjennom-

snittlige strøm-densitet var 0.59 mA/cm^2 og under det meste av utladningen var den 0.64 mA/cm^2 .

Fjerde eksempel: Celler analoge med cellene i de foregående eksempler men hvori elektrolytten var en 2M løsning av litiumperklorat i dioksolan ble anvendt og utladet gjennom en motstand på $15 \text{ k}\Omega$. Den gjennomsnittlige utladning er vist ved kurve C i fig. 3. Sluttspenningen ble tatt ved 1.2 volt og den oppnådde kapasitet var 120 mAh, d.v.s. en virkningsgrad på 87%.

Selvom den initale spenning er høyere enn 2 volt kommer den hurtigere under denne spenning enn cellene i annet eksempel. Det synes faktisk som om utladningskurven har to trinn.

Femte eksempel: Celler tilsvarende cellene i fjerde eksempel ble utladet gjennom en motstand på $5 \text{ k}\Omega$: Utladningen er illustrert i kurve D i fig. 4. Hvis utladningen stanses ved 1.2 volt oppnås en kapasitet på 124 mAh, d.v.s. en virkningsgrad på 90%. Formen av utladningskurven er analog med kurve C. Den gjennomsnittlige strøm-densitet var 0.59 mA/cm^2 .

Cellene i de foregående eksempler er selvfølgelig test-celler og deres konstruksjon kan forbedres, spesielt med hensyn til å redusere det meget store overskudd av litium for å øke mengden av den positive masse. Det er således mulig å fremstille celler med samme størrelse med en kapasitet på 150 mAh som f.eks. i tilfellet med cellene i svar med annet eksempel som tilsvarende en energimengde på omtrent 300 mWh.

Tallrike anvendelser kan finnes for slike celler, f.eks. i pace-makere. Selvfølgelig kan det positive aktive material også anvendes i celler med andre fasonger, f.eks.

150740

6

i sylindriske celler. Som det fremgår av tredje og femte eksempel er det aktive material i stand til utladning i ganske høy takt og er derfor egnet for denne type av celler.

PATENTKRAV

1. Elektrisk celle med negativ litiumelektrode og ikke-vandig elektrolytt som er en flytende oppløsning ved vanlig temperatur og inneholder et løsningsmiddel i form av en aprotisk forbindelse,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det positive aktive material er et vannfritt borat med formel $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$.

2. Elektrisk celle som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at løsningsmidlet er valgt fra gruppen av estere og cykliske etere eller rettkjedede etere, eller blandinger derav.

3. Elektrisk celle som angitt i krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at esterne er propylenkarbonat eller etylenkarbonat, de cykliske etere er tetrahydrofuran eller dioksolan, og de rettkjedede etere er 1,2-dimetoksyetan eller andre glykoletere.

4. Elektrisk celle som angitt i krav 1 - 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den oppløste substans i elektrolytt-oppløsningen er valgt fra gruppen omfattende litium-perklorat, litium-tetrafluorborat og litium-heksafluorarsenat.

150740

FIG.1

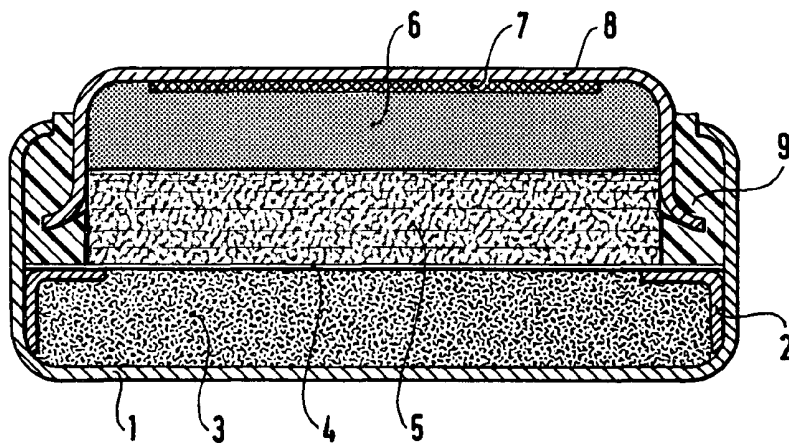
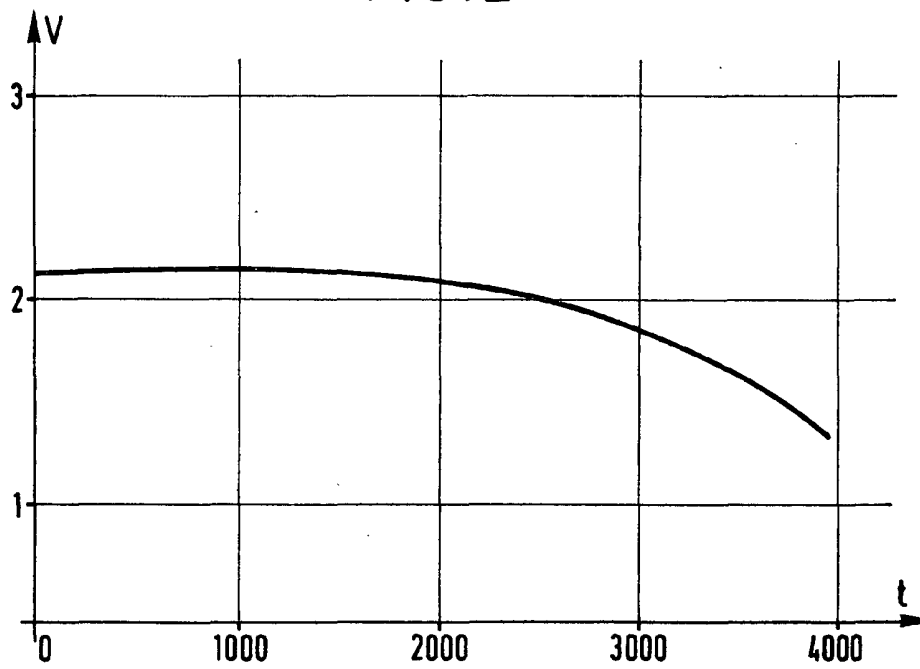


FIG.2



150740

FIG.3

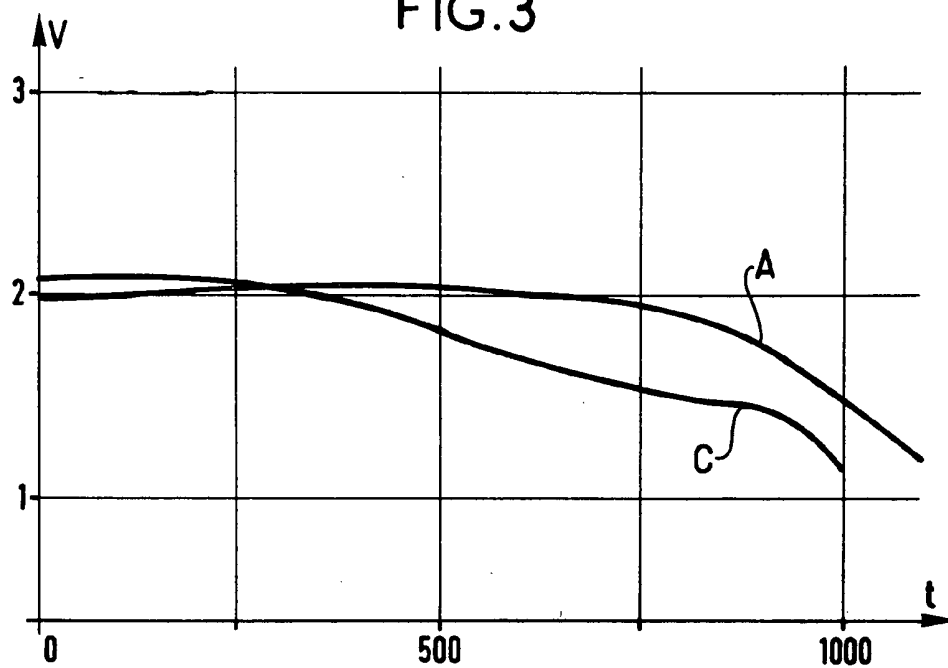


FIG.4

