



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5001/83

(51) Int.Cl.5

H 01 M 6/16

(22) Indleveringsdag: 01 nov 1983

(24) Løbedag: 14 feb 1983

(41) Alm. tilgængelig: 01 nov 1983

(44) Fremlagt: 11 maj 1992

(86) International ansøgning nr.: PCT/US83/00200

(86) International indleveringsdag: 14 feb 1983

(85) Videreførelsesdag: 01 nov 1983

(30) Prioritet: 03 mar 1982 US 354276

(71) Ansøger: *Yardney Technical Products, Inc.; 82 Mechanic Street; Pawcatuck; Connecticut 06379, US

(72) Opfinder: Franz *Goebel; US, Robert C. *McDonald; US

(74) Fuldmægtig: Th. Ostfeld Patentbureau A/S

(54) Elektrokemisk element med formelding om afslutning af levetid

(56) Fremdragte publikationer

5001-83

DE off.g.skrift nr. 2807033, 3027309
US pat. nr. 3757793, 4060668

(57) Sammen drag:

5001-83

Et primært elektrokemisk element (1) er indrettet til at give en advarselsindikation mod afslutningen af elementets afladning som tegn på, at afslutningen af elementets levetid nærmer sig. Elementet indbefatter en rørformet, porøs carbonkatodestruktur (6) anbragt i et metalhus (4) for elementet sammen med en anodestruktur (10) og en elektrolytisk opløsning (3). Anodestrukturen (10) indbefatter en første og en anden elektrokemisk aktiv del, fx. lithium og calcium, med forskellige oxidationspotentialer i elementet, som kan forbruges ved elektrokemisk reaktion i elementet under afladning af dette. Forbruget af de aktive dele under afladning af elementet resulterer i, at der etableres forskellige og fra hinanden sknelige driftsspændinger for elementet. De aktive dele er arrangeret således i forhold til hinanden, at den aktive del med højest oxidationspotential (dvs. lithiumet) forbruges før den anden aktive del (dvs. calciumet). Ændringen af værdien for elementets driftsspænding under på hinanden følgende forbrug af de to aktive dele påvises for at tilvejebringe en advarselsindikation som tegn på, at afslutningen af elementets levetid nærmer sig.

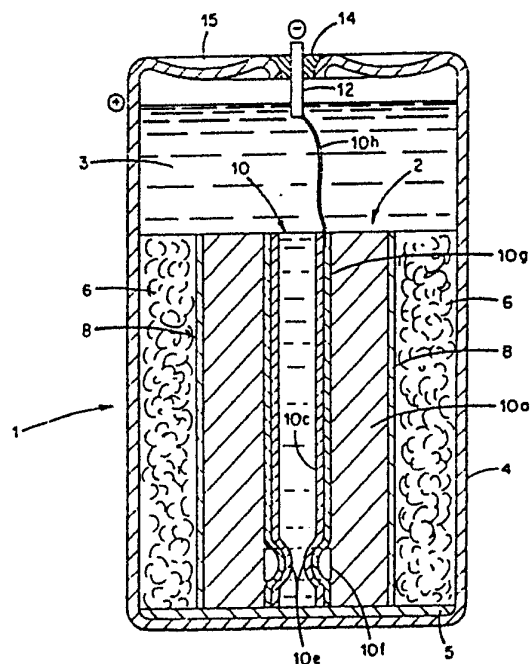


Fig. 1.

Den foreliggende opfindelse angår et elektrokemisk element, og nærmere bestemt et primært elektrokemisk element, som er indrettet til at give en advarselsindikation mod afslutningen af elementets afladning som tegn på, at afslutningen af elementets levetid nærmer sig.

- 5 Primære elektrokemiske elementer med indretninger til advarsel om afslutning af elementets levetid beskrives i US-A-3.757.793. Specielt beskriver dette skrift et elektrokemisk element med en multipel sammensat anode- og katodekonstruktion. Anodekonstruktionen omfatter to forskellige materialer, som ved opbrugning af det ene forårsager et fald i
10 driftsspænding. Denne ændring i elementets driftsspænding, som skyldes opbrugning af den ene af de aktive anodebestanddele, påvises med det formål at give en advarselsindikation som tegn på, at afslutningen af elementets levetid nærmer sig. Som anført i det pågældende skrift kan anoderne, hvortil der anvendes to forskellige metaller, dannes ved
15 plettering af de forskellige metaller oven på hinanden i stedet for ved anvendelse af pulverformige metaller.

- Andre elektrokemiske elementer med advarselsindikation som tegn på, at afslutningen af elementets levetid nærmer sig, frembragt ved et fald i driftsspændingen, beskrives i US-A-4.025.700, US-A-4.227.606, FR-A-
20 2.381.394, DE-A-27 34 728, DE-A-28 07 033 og D.I. Chua et al., i Proc. of the 28th Power Sources Symp., (1978), side 247-251.

- US-A-4.060.668 beskriver et cylindrisk primært elektrokemisk element med en lithiumanode, en carbonstrømkollektorkatodestruktur og en separator af isolerende materiale indskudt mellem lithiumanoden og
25 carbonstrømkollektorkatodestrukturen. Lithiumanoden har form af et cylindrisk lag, der fysisk er presset mod en indre væg af metalhuset for elementet og er arrangeret koncentrisk i huset med carbonstrømkollektorkatodestrukturen og separatoren. En foretrukket elektrolytisk opløsning til dette konventionelle element indbefatter en reducerbar opløselig
30 katode og et elektrolytmateriale, der er opløst i den reducerbare opløselige katode. Thionylchlorid og lithiumtetrachloraluminat er egnede materialer til henholdsvis den reducerbare opløselige katode og det opløste elektrolytmateriale.

- Andre principper til opnåelse af advarselsindikationer om levetids-
35 afslutning beskrives i US-A-4.247.607 og US-A-4.293.622. I US-A-4.247.607 beskrives et primært lithiumhalogenidelement af skive- eller knaptype, som indbefatter en lithiumanode i kontakt med en iod/polymer-depolarisator og med et trinafsnit, som udgør ca. 15-5% af anodens

samlede tykkelse, og et overfladeareal fra ca. 40-60% af overfladearealet af den største overflade i kontakt med depolarisatoren. En indikation på, at levetidsafslutningen nærmer sig, tilvejebringes ved en væsentlig, påviselig forøgelse af elementets indre impedans, når kun 5
5 til 15% af den ubrugte lithiumanode er tilbage. I US-A-4.293.622 beskrives et lithium/thionylchloridelement, hvori de elektrokemisk aktive komponenter i elementet, herunder den elektrolytiske opløsning, er udvalgt således, at den elektrolytiske opløsning opbruges før de andre aktive komponenter under afladning. Som et resultat heraf indtræffer der
10 et påviseligt spring eller en påviselig overgang i elementets udgangsspænding, der tjener som en indikation på overhængende elementafladning. En ulempe ved elementudformningen ifølge sidstnævnte patentskrift er, at begrænsningen af mængden af elektrolytisk opløsning gør mindre af den elektrolytiske opløsning tilgængelig for absorption af opløselige, gas-
15 formige afladningsprodukter såsom svovldioxid, med det resultat, at der kan indtræffe en uønsket forøgelse af det indre tryk i elementet.

I overensstemmelse med den foreliggende opfindelse tilvejebringes der et elektrokemisk element omfattende et hus, hvori der er tilvejebragt en elektrolytisk opløsning, en anodestruktur og en katodestruktur,
20 hvor anodestrukturen omfatter en første og en anden aktiv del, hvor den anden aktive del giver en lavere driftsspænding, efter at den første aktive del er forbrugt, hvorved det indikeres, at afslutningen af elementets levetid nærmer sig, hvor katodestrukturen omfatter et langstrakt, cylindrisk, rørformet, porøst carbonorgan i nærheden af en
25 indvending væg for huset, hvilket katodeorgan under afladning af elementet er operativt til katalytisk at reducere en opløselig komponent i den elektrolytiske opløsning, hvor den første aktive anodedel er en i almindelighed langstrakt, cylindrisk del anbragt i og i afstand fra det rørformede carbonkatodeorgan, hvor den anden aktive del er omgivet af
30 den første aktive anodedel, og hvor et langstrakt ikke elektrisk ledende organ er anbragt i den første aktive anodedel, hvilket elektrokemiske element er ejendommeligt ved, at det ikke elektrisk ledende organ har et afsnit med mindre diameter og tværsnit end resten deraf, og at den anden aktive anodedel er i form af en ring anbragt på afsnittet med mindre
35 diameter og tværsnit af det ikke elektrisk ledende organ.

I anodestrukturen i elementet ifølge opfindelsen er den første og den anden aktive del arrangeret således i forhold til hinanden, at den forbrugelige første aktive del, som forbruges først, omgiver den anden

aktive del, som forbruges senere.

Overgangen fra forbrug af den første aktive anodedel (lithium) til forbrug af den anden aktive anodedel (calcium) finder sted mod afslutningen af elementets levetid og resulterer i et fald i elementets driftsspænding, som skyldes det lavere oxidationspotentiale for den anden forbrugelige aktive del (calcium) i forhold til den første forbrugelige aktive del (lithium).

Foretrukne udførelsesformer og yderligere forbedringer af det elektrokemiske element ifølge krav 1 er anført i de afhængige krav.

Opfindelsen belyses nærmere i det følgende under henvisning til tegningen, hvor

figur 1 en opstalt, delvis i tværsnit og med afsnit stærkt overdrevet for klarhedens skyld, af et cylindrisk, primært elektrokemisk element ifølge opfindelsen, som er i stand til at give en advarselstilstand mod afslutningen af elementets aflanding som tegn på, at afslutningen af elementets levetid nærmer sig, og

figur 2 er en afladningskurve over driftsspænding som funktion af tiden for elementet i figur 1, der illustrerer forekomsten af advarselstilstanden, som er udtryk for, at afslutningen af elementets levetid nærmer sig.

Der henvises nu til figur 1, som viser et primært elektrokemisk element 1 ifølge opfindelsen. Elementet 1 omfatter et elektrodearrangement 2 anvendt sammen med en elektrolytisk opløsning 3 i et langstrakt cylindrisk metalhylster eller -hus 4 for elementet 1. Arrangementet 2 og den elektrolytiske opløsning 3 repræsenterer tilsammen elementets elektrokemiske system. Det i elementet 1 anvendte arrangement 2 er isoleret fra elementhuset med en passende porøs isolator 5 (f.eks. af glaspapir), og omfatter i almindelighed et koncentrisk arrangement af en porøs carbonkatodestruktur 6, en tynd porøs separator 8 og en anodestruktur 10. Som det vil blive omtalt nærmere senere, er anodestrukturen 10 konstrueret i overensstemmelse med opfindelsen med henblik på at ændre elementets 1 driftsspænding, når afslutningen af elementets levetid nærmer sig for derved at give en advarselstilstand som tegn på, at afslutningen af elementets levetid nærmer sig.

Den porøse carbonkatodestruktur 6 er et i almindelighed cylindrisk, langstrakt, rørformet organ, der omfatter et aggregat af adskilte, halvstive, porøse carbonkonglomerater. Disse konglomerater indeholder i almindelighed en kombination af carbonblack og et bindemiddel, såsom

Teflon®. Carbonkatodestrukturen 6 kan være dannet ud fra konglomeraterne som en komponent i et stykke som vist i figur 1, eller carbonkatodestrukturen 6 kan være konstrueret af et forud valgt antal individuelle ringformede skiver anbragt oven på hinanden i en lodret stablet række, så der effektivt dannes en enkelt carbonkatodestruktur af i det væsentlige en hvilken som helst ønsket samlet længde. Passende omtrentlige dimensioner for carbonkatodestrukturen 6 til et element af AA-størrelse er en længde på 38,1 mm, en udvendig diameter på 12,7 mm og en indvendig diameter på 7,62 mm. På grund af den porøse natur af komponenterne, der indgår i de konglomerater, der anvendes til dannelse af carbonkatodestrukturen 6, dannes der i carbonkatodestrukturen 6 et netværk af elek-trolytførende kanaler, hvorved carbonkatodestrukturen 6 let kan gennem-trænges af den elektrolytiske opløsning 3. Teknikker til fremstilling af de konglomerater, der anvendes i carbonkatodestrukturen 6, er beskrevet generelt i US-A-4.161.063, hvortil der kan henvises for specifikke detaljer.

Den førnævnte porøse separator 8 er anbragt mellem carbonkatodestrukturen 6 og anodestrukturen 10 og anvendes til at isolere carbonkatodestrukturen 6 elektrisk fra anodestrukturen 10. Separatoren 8 har typisk form af et cylindrisk lag af et ikke elektrisk ledende materiale af standardtype, såsom glaspapir.

Anodestrukturen 10, der anvendes i elementet 1, er anbragt centralt i elementet, og, som vist i figur 1, omfatter den i almindelighed en fast, langstrakt, cylindrisk elektrode 10a af et første aktivt metal, som kan forbruges, et langstrakt, ikke elektrisk ledende organ 10c anbragt i elektroden 10a og med et indsnævret afsnit 10e med mindre diameter og tværsnit end resten af organet 10c, en del 10f af et andet aktivt metal, som kan forbruges, som er anbragt på organet 10c i nærheden af det indsnævrede afsnit 10e af organet 10c og fuldstændigt omgivet af metalelektrodens 10a materiale, et elektrisk ledende polorgan 10g anbragt på organet 10c i elektroden 10a og i fysisk og elektrisk kontakt med den forbrugelige metalelektrode 10a og den forbrugelige del 10f og et tyndt, fleksibelt, elektrisk ledende metalforbindelselement 10h, der fysisk og elektronisk er forbundet mellem det elektrisk ledende polorgan 10g og et langstrakt, hult metalgennemledningsorgan 12.

Elektroden 10a i anodestrukturen 10 er typisk af et oxiderbart, aktivt, forbrugeligt alkalimetal såsom lithium, der har et højt oxidationspotential, fx. 3,68 volt (i thionylchlorid). Passende omtrentlige

dimensioner for elektroden 10a er en længde på 38,1 mm og en udvendig diameter på ca. 7,62 mm.

Det førnævnte ikke elektrisk ledende organ 10c kan tage form af et hult glas- eller keramikrør som vist i figur 1 eller af en glas- eller keramikstang. Rørformen af organet 10c kan være foretrukket til mange anvendelser, ved hvilke det ønskes at tilvejebringe en yderligere mængde elektrolytisk opløsning i elementet, f.eks. for at forøge effektiviteten af udnyttelsen (opbrugningen) af de forbrugelige metaller i elementet. I dette tilfælde tjener det hule rør som et simpelt og bekvemt reservoir eller hulhed, hvori den yderligere eller overskydende mængde elektrolytisk opløsning kan indeholdes. Passende omtrentlige dimensioner for organet 10c er en længde på 38,1 mm, en udvendig diameter på 2,032 mm for det indsnævrede afsnit 10e, en diameter på 3,175 mm for resten af dets længde og en vægtykkelse (for et hult rør) på 1,016 mm.

Den førnævnte aktive del 10f, der er anbragt på organet 10c i nærheden af det indsnævrede afsnit 10e, har typisk form af en ring og er typisk af et oxiderbart, aktivt, forbrugeligt jordalkalimetal såsom calcium, der har et lavere oxidationspotential end lithiumelektroden 10a, fx. 3,0 volt (i thionylchlorid). En passende diameter for delen 10f er 3,175 mm og en passende tykkelse derfor er 0,51 mm. Selvom calcium for nærværende er det foretrukne materiale til den aktive del 10f, kan andre mulige materialer også anvendes som den aktive del 10f, fx. legeringer af alkalimetaller såsom lithium-aluminiumlegeringer og lithium-borlegeringer med passende oxidationspotentialer, som er kompatible med lithiummetallet i elektroden 10a.

Det førnævnte elektrisk ledende polorgan 10g, som er anbragt på organet 10c, kan have form af en elektrisk ledende, ikke forbrugelig metalbelægning eller en langstrakt, tynd, ikke forbrugelig metaltråd eller -strimmel, som er viklet eller svøbt omkring det øvre afsnit af organet 10c. Et passende materiale til metalbelægningen eller -tråden eller -strimlen er nikkel, og en passende tykkelse derfor er 0,127 mm.

Det førnævnte forbindelseselement 10h kan være af nikkel og i form af en tråd eller et fast bånd, og kan være fastgjort til det elektrisk ledende polorgan 10g på en hvilken som helst passende måde. For eksempel kan en første ende af forbindelseselementet 10h simpelt hen svejses direkte på polorganet 10g eller indlejres sammen med polorganet 10g i lithiumelektroden 10a, som vist generelt i figur 1. Den anden ende af forbindelseselementet 10h fastgøres, såsom ved svejsning, til det førnævnte

cylindriske, hule metalgennemledningsorgan 12 (f.eks. af nikkel). Gennemledningsorganet passerer selv gennem en isolerende glas- eller keramik-til-metalpakning 14 af standardtype, der er anbragt i et hermetisk forseglet metallåg eller -dæksel 15 for elementet 1. Forbindelseselementet 10h tjener, i kraft af dets ikke-stive, fleksible natur og lille tykkelse, f.eks. 0,127 til 0,381 mm, til optagelse af eventuelle rystelser eller vibrationer, som elementet 1 kan blive udsat for, for derved at forebygge et brud på den fysiske og elektriske forbindelse mellem det elektrisk ledende polorgan 10g og gennemledningsorganet 12, og også for at minimere muligheden for fysisk beskadigelse (f.eks. brud) af glas- eller keramik-til-metalpakningen 14 på grund af sådanne faktorer som rystelser og vibrationer.

Den hule natur af det ovenfor beskrevne gennemledningsorgan 12 tjener til at muliggøre indføring af den elektrolytiske opløsning 3 i elementet 1, så den kan gennemtrænge de porøse komponenter i arrangementet 2 og, hvis det ikke elektrisk ledende organ 10c er i form af et hult rør som vist i figur 1, fylde hulheden i røret med elektrolytisk opløsning. Efter ovennævnte fyldningsoperation lukkes gennemledningsorganet 12 ved den udvendige åbning, f.eks. ved svejsning. Gennemledningsorganet 12 tjener derefter som den negative pol for elementet 1. Huset 4 for elementet 1, der kan være af rustfrit stål, og mod hvilket den før beskrevne carbonkatodestruktur 6 ligger fysisk an, tjener som den positive pol for elementet 1.

En passende og foretrukken elektrolytisk opløsning 3, som kan anvendes i det ovenfor beskrevne element 1, er en katodelektrolyt-opløsning indeholdende en reducerbar opløselig katode, såsom thionylchlorid, og et opløst elektrolytmateriale, såsom lithiumtetrachloraluminat, der er opløst i thionylchloridet.

Når det ovenfor beskrevne element 1 er i funktion, specielt under normal afladning af elementet 1, reduceres den reducerbare opløselige katode, nemlig thionylchloridet katalytisk ved overfladen af carbonkatodestrukturen 6. Den katalytiske reduktion resulterer blandt andet i, at der dannes forskellige reaktionsprodukter i elementet, og, bestemt af hastigheden af denne katalytiske reduktion, i gradvis opbrugning af begge de aktive metaller, dvs. lithiumet og calciumet, og også i opbrugning af thionylchloridet. Lithium- og calciummetallerne udvælges kvantitativt i forhold til den elektrolytiske opløsning 3, således at de opbruges før thionylchloridet opbruges i den elektrolytiske opløsning. I

kraft af, at det forbrugelige, aktive calciummetal i delen 10f er omgivet af det forbrugelige aktive lithiummetal i elektroden 10a, forbruges lithiummetallet først, nærmere bestemt i radial retning fra ydersiden mod indersiden af elektroden 10a og efterfølges af forbrug af calciummetallet.

Overgangen fra forbrug af lithium til forbrug af calcium finder sted mod afslutningen af elementets levetid og resulterer i et fald i elementets driftsspænding, som skyldes det lavere oxidationspotential for calcium end for lithium. Dette fald i spænding er vist i figur 2 og anvendes indtil et sådant tidspunkt, hvor alt calciumet er opbrugt, til at repræsentere en advarselssignalperiode, der viser, at afslutningen af elementets levetid nærmer sig eller er nært forestående. Dette tidsrum kan også anvendes til indledning af en anden handling, fx. til omstilling af en (ikke vist) belastning, som forsynes med energi af elementet, til et reserveelement eller til aktivering af et eksternt kredsløb. Tidsrummet slutter effektivt, når alt calciumet er opbrugt (hvilket afhænger af mængden af calciumet) og markerer derved effektivt afslutningen af elementets brugstid eller nominelle levetid. Faldet i driftsspænding for elementet 1 som ovenfor beskrevet er klart og udtvetydigt og kan påvises og overvåges og give tilstrækkelig tid til at udskifte elementet eller indlede en anden passende handling. Endvidere er driftsspændingen for elementet 1 under advarselsperioden stadig tilstrækkelig høj, fx. ca. 3,0 volt, til at sikre, at en belastning, der er forbundet til og forsynet med energi fra elementet, fortsætter med at blive forsynet med tilstrækkelig spænding til at sikre dens fortsatte operation.

Selv om der er blevet beskrevet, hvad der anses for at være en foretrukket udførelsesform for opfindelsen, vil det fremgå for fagmanden, at forskellige ændringer og modifikationer kan foretages deri uden at afvige fra opfindelsen, som fremført i de vedføjede krav.

PATENTKRAV

1. Elektrokemisk element omfattende

et hus, hvori der er tilvejebragt en elektrolytisk opløsning, en anodestruktur og en katodestruktur, hvor anodestrukturen omfatter en første og en anden aktiv del (10a;10f), hvor den anden aktive del giver en lavere driftsspænding, efter at den første aktive del er forbrugt, hvorved det indikeres, at afslutningen af elementets levetid nærmer sig, hvor katodestrukturen (6) omfatter et langstrakt, cylindrisk, rørformet, porøst carbonorgan i nærheden af en indvendig væg for huset (4), hvilket katodeorgan under afladning af elementet er operativt til katalytisk at reducere en opløselig komponent i den elektrolytiske opløsning (3), hvor den første aktive anodedel (10a) er en i almindelighed langstrakt, cylindrisk del anbragt i og i afstand fra det rørformede carbonkatodeorgan, hvor den anden aktive del (10f) er omgivet af den første aktive anodedel, og hvor et langstrakt ikke elektrisk ledende organ (10c) er anbragt i den første aktive anodedel (10a), **KENDETEGNET** ved, at det ikke elektrisk ledende organ har et afsnit (10e) med mindre diameter og tværsnit end resten deraf, og at den anden aktive anodedel (10f) er i form af en ring anbragt på afsnittet (10e) med mindre diameter og tværsnit af det ikke elektrisk ledende organ (10c).

2. Elektrokemisk element ifølge krav 1, **KENDETEGNET** ved, at den reducerbare, opløselige katodekomponent i den elektrolytiske opløsning (3) er thionylchlorid, at carbonkatodestrukturen (6) omfatter et aggregat af porøse carbonkonglomerater, som kan gennemtrænges af den elektrolytiske opløsning, og som tilvejebringer en overflade for den katalytiske reduktion af thionylchloridet i den elektrolytiske opløsning, at den første aktive del (10a) er af et første metal, og at den anden aktive del (10f) er af et andet metal.

3. Elektrokemisk element ifølge krav 1, **KENDETEGNET** ved, at den første aktive del (10a) er af lithium, og at den anden aktive del (10f) er af calcium.

4. Elektrokemisk element ifølge krav 3, **KENDETEGNET** ved, at de relative mængder af thionylchlorid, lithium og calcium er således, at lithiumet og calciumet vil blive forbrugt, før alt thionylchloridet er forbrugt under afladning af elementet.

5. Primært elektrokemisk element ifølge krav 1, **KENDETEGNET** ved, at det langstrakte ikke elektrisk ledende organ (10c) er fremstillet af glas.

6. Primært elektrokemisk element ifølge krav 1, **KENDETEGNET** ved, at det langstrakte ikke elektrisk ledende organ (10c) er fremstillet af et keramisk materiale.

7. Primært elektrokemisk element ifølge krav 1, **KENDETEGNET** ved, at
5 det langstrakte ikke elektrisk ledende organ (10c) er hult.

10

15

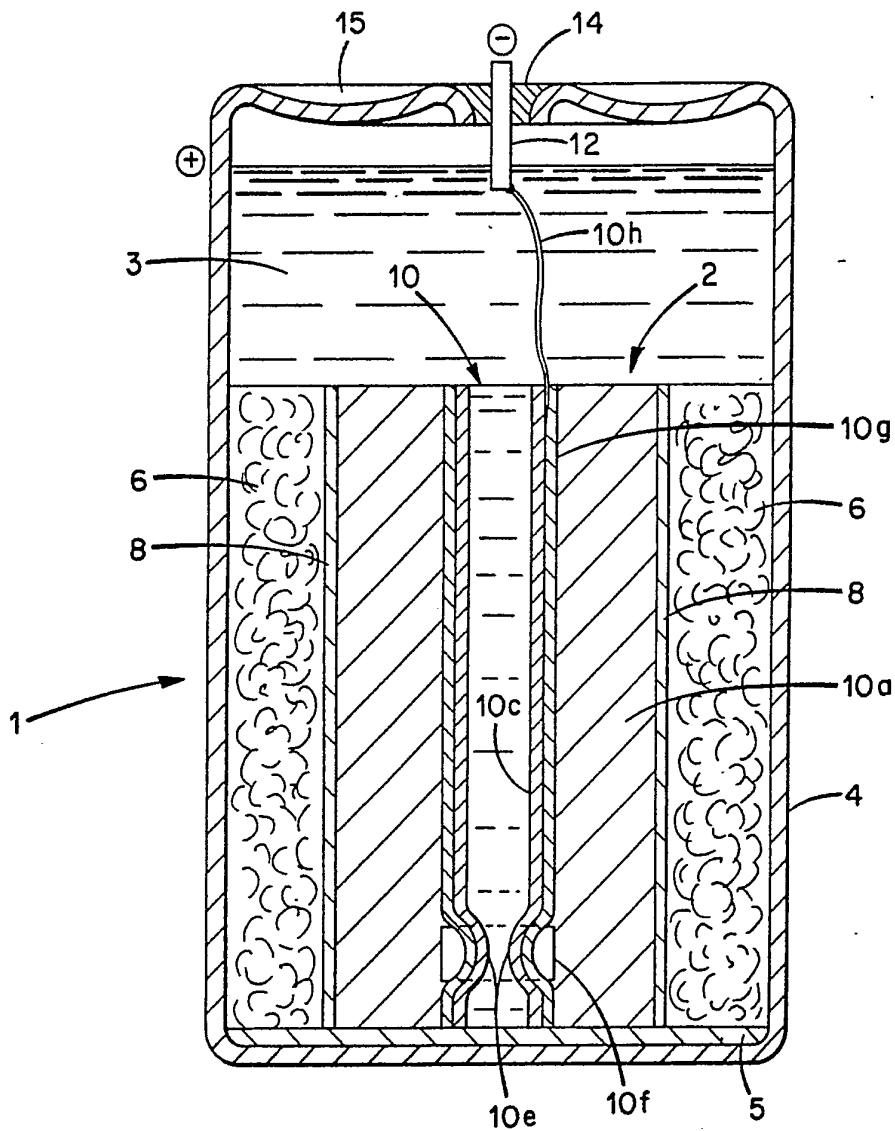


Fig. 1.

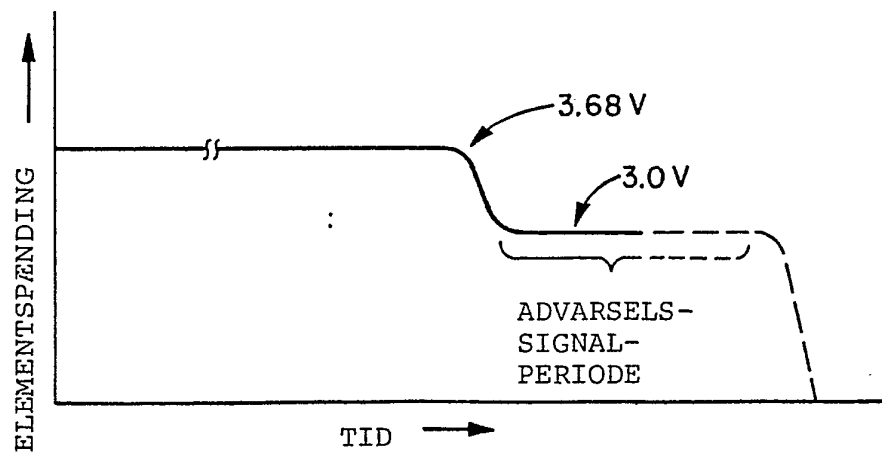


Fig. 2.