



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

11

621 016

21 Gesuchsnummer: 7878/77

73 Inhaber:  
P.R. Mallory & Co., Inc., Indianapolis/IN (US)

22 Anmeldungsdatum: 27.06.1977

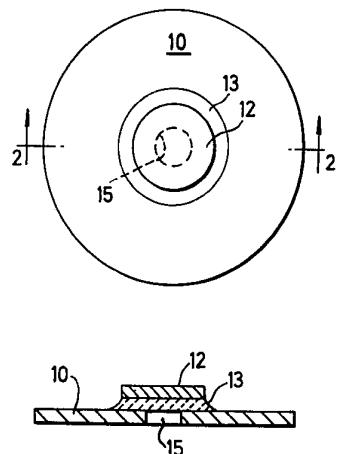
72 Erfinder:  
Arabinda Narayan Dey, Needham/MA (US)  
James Hoo Him, Burlington/MA (US)

24 Patent erteilt: 31.12.1980

74 Vertreter:  
Dipl.-Ing. H.R. Werffeli, Zürich

54 Entlüftungsvorrichtung für ein in einem geschlossenen Metallgehäuse angeordnetes elektrisches Gerät und Verwendung derselben.

57 Um z.B. das geschlossene Metallgehäuse einer elektrochemischen Zelle mit einer verlässlich hermetisch abdichtenden Entlüftungsvorrichtung versehen zu können, ist ein nachgiebiges metallisches Teilstück (10) des Gehäuses mit einem Loch (15) von einer vorgegebenen Grösse versehen. Ein metallisches Werkstück (12), dessen Fläche grösser ist als diejenige des Loches (15), überdeckt das letztere, so dass es das Teilstück (10) entlang des gesamten Lochumfangs überlappt. Zwischen dem Teilstück (10) und dem Werkstück (12) ist eine Glas- oder Keramikschicht (13) angeordnet, welche diese beiden Teile (10,12) hermetisch miteinander verbindet und auf beiden haftet. Das Glas bzw. die Keramik und die metallischen Werkstoffe des Teilstückes (10) und des Werkstückes (12) weisen im wesentlichen die gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, und eine Bewegung des Werkstückes (12) relativ zum Gehäuseteilstück (10) ist unbehindert von weiteren Kopplungen zwischen dem Werkstück (12) und dem Gehäuse oder dem darin angeordneten elektrischen Gerät.



## PATENTANSPRÜCHE

1. Auf geringe Überdrucke gegenüber Normaldruck ansprechende Entlüftungsvorrichtung für in einem geschlossenen Metallgehäuse angeordnetes elektrisches Gerät, gekennzeichnet durch ein nachgiebiges metallisches Teilstück (10, 20) des Gehäuses mit einem Loch (15, 25) vorgegebener Grösse, ein metallisches Werkstück (12, 22), das das Loch überdeckt und dessen Fläche grösser ist als diejenige des Loches, so dass es das Teilstück entlang des gesamten Lochumfanges überlappt, und eine Glas- oder Keramikschicht (13, 23) zwischen dem Teilstück und dem Werkstück, die beide hermetisch miteinander verbindet und auf beiden haftet, wobei das Glas bzw. die Keramik und die metallischen Werkstoffe des Teilstückes und des Werkstückes im wesentlichen den gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen und eine Bewegung des Werkstückes relativ zum Teilstück unbehindert von weiteren Kopplungen zwischen dem Werkstück und dem Gehäuse oder dem elektrischen Gerät ist.

2. Entlüftungsvorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück (12, 22) eine Scheibe und das Loch (15, 25) kreisförmig ist, und dass beide konzentrisch angeordnet sind.

3. Entlüftungsvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Glas- oder Keramikschicht (23) ringförmig ist und dass ihr innerer Durchmesser annähernd gleich demjenigen des Loches (25) ist.

4. Entlüftungsvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Teilstück (10, 20) und das Werkstück (12, 22) aus einer Nickel-Eisen-Legierung bestehen und die Glasschicht (13, 23) ein Borsilikatglas ist.

5. Entlüftungsvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Teilstück (10, 20) eben ist und das Werkstück (12, 22) durchgehend im wesentlichen die gleiche Dicke aufweist.

6. Entlüftungsvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten um weniger als  $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  voneinander unterscheiden.

7. Entlüftungsvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie so ausgelegt ist, dass sie unterhalb eines Druckes von ungefähr 13,6 atm öffnet.

8. Entlüftungsvorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Entlüftungsdruck zwischen ca. 5,4 und 8,2 atm liegt.

9. Verwendung der Entlüftungsvorrichtung nach Anspruch 1 am Metallgehäuse einer elektrochemischen Zelle, die eine negative Elektrode aus einem Alkalimetall und/oder einen Thionylchlorid-Elektrolyten aufweist.

Die Erfindung betrifft eine auf geringe Überdrucke gegenüber Normaldruck ansprechende Entlüftungsvorrichtung für ein in einem geschlossenen Metallgehäuse angeordnetes elektrisches Gerät sowie eine Verwendung dieser Entlüftungsvorrichtung.

Derartige Entlüftungsvorrichtungen werden üblicherweise zum einmaligen Gebrauch gebaut und dienen als Sicherheitsvorrichtung, damit unter Druck stehende Medien aus einem geschlossenen Raum austreten können. Einige Entlüftungsvorrichtungen, wie beispielsweise gasdurchlässige und flüssigkeitsundurchlässige Membranen oder druckempfindliche bewegliche Bauteile, die sich bei erhöhten Drücken für eine gewisse Zeit öffnen, sind für wiederholte Verwendung brauchbar. Diesen fehlt aber die hermetische Abdichtung, die beispielsweise für elektrochemische Zellen mit reaktiven Werkstoffen wie

Lithium, mit organischen Lösungsmitteln hohen Dampfdruckes wie Tetrahydrofuran und mit anorganischen Elektrolyt/Lösungsmittel-Gemischen wie Thionylchlorid ( $\text{SOCl}_2$ ) und Schwefeldioxyd ( $\text{SO}_2$ ) erforderlich sind.

Unter denjenigen Entlüftungsvorrichtungen, die zur einmaligen Verwendung ausgebildet sind, ist der gebräuchlichste Typ wohl derjenige, der einen Stopfen aus einem druck- und/oder temperaturempfindlichen Material aufweist, der in eine in dem zu schützenden Gerät vorgesehene Öffnung gedrückt wird und bei hohem Druck wieder herausgedrückt wird oder bei hohen Temperaturen schmilzt. Dieser Typ einer Entlüftungsvorrichtung erlaubt aber keine hermetische Abdichtung, da eine allzu starke Bindung zwischen dem Stopfen und der Wandung der Öffnung nicht vorgesehen sein darf, weil der Stopfen sonst nicht herausgestossen werden kann. Dazu kommt, dass derartige Entlüftungsvorrichtungen zuverlässig nur zum Entlüften von Gasen verwendbar sind, wenn die Drücke 27,2 atm übersteigen. Bei niedrigeren Drücken verhält sich der Stopfen unzuverlässig und unregelmässig, so dass der Ansprechpunkt für die Entlüftung nicht mit ausreichender Sicherheit vorherbestimmt werden kann. Wirklich hermetisch abdichtende Entlüftungsvorrichtungen sind in Gehäuse mit gleichmässiger, normierter Struktur eingesetzt, in denen ein Teilstück einer Wandung des Gehäuses vorsätzlich durch Verminderung der Wandungstärke als Schwachstelle ausgebildet ist, so dass sich in der Wandung des Behälters bei erhöhten Drücken eine Entlüftungsöffnung bildet, die einen Druckausgleich ermöglicht. Diese Entlüftungsvorrichtungen weisen ebenfalls eine Reihe von Nachteilen auf, obwohl sie eine hermetische Abdichtung erlauben. Da die Wandung des Gehäuses an einer Stelle dünner ist, wird diese Stelle anfällig für Angriffe durch den Elektrolyten und eine nachfolgende Korrosion. Ferner wird die Stabilität des Gehäuses geschwächt und das Gehäuse ist dadurch anfälliger gegen äussere Einwirkung. Diese Faktoren werden besonders wichtig, wenn die Vorrichtung bereits bei niedrigen Drücken ansprechen soll, da dann die Schwachstelle im Gehäuse extrem dünn gemacht werden muss. Die Abhängigkeit der Entlüftung von unelastischen Dehnungen des Werkstoffes erschwert zusätzlich die genaue Berücksichtigung der für das Ansprechen der Entlüftungsvorrichtung wichtigen Charakteristika, die von den verschiedenartigsten Faktoren wie Form, Krümmungen und Dicke des Gehäuses und von den Werkstoffeigenschaften abhängen. So wird beispielsweise der Druck, bei dem sich die Entlüftungsöffnung bildet, nicht durch die stabilen elastischen Eigenschaften des Werkstoffes bestimmt, sondern durch dessen Grenzverhalten bei plastischer Verformung, welches von der Zusammensetzung und der mechanischen und thermischen Vorgeschiechte des Werkstoffes abhängt, der zur Bildung der Entlüftungsöffnung zerstört werden muss.

Der vorliegenden Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, eine verlässlich hermetisch abdichtende, auf geringe Überdrucke gegenüber Normaldruck ansprechende Entlüftungsvorrichtung zu schaffen, die bei vorbestimmten niedrigen Drücken zuverlässig geöffnet wird, die inert ist sowohl gegen innere reaktive Werkstoffe, als auch gegen äussere Gewaltanwendung oder vorschriftswidrige Behandlung und die unkompliziert aufgebaut ist, so dass sie billig und leicht herzustellen ist.

Diese Aufgabe wird bei einer Entlüftungsvorrichtung der eingangs beschriebenen Art erfindungsgemäss gelöst durch ein nachgiebiges metallisches Teilstück des Gehäuses mit einem Loch vorgegebener Grösse, ein metallisches Werkstück, das das Loch überdeckt und dessen Fläche grösser ist als diejenige des Loches, so dass es das Teilstück entlang des gesamten Lochumfanges überlappt, und eine Glas- oder Keramikschicht zwischen dem Teilstück und dem Werkstück, die beide hermetisch miteinander verbindet und auf beiden haftet, wobei das

Glas bzw. die Keramik und die metallischen Werkstoffe des Teilstückes und des Werkstückes im wesentlichen den gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen und eine Bewegung des Werkstückes relativ zum Teilstück unbehindert von weiteren Kopplungen zwischen dem Werkstück und dem Gehäuse oder dem elektrischen Gerät ist.

Im Gebrauch ist die Entlüftungsvorrichtung so angeordnet, dass der Druck in dem Metallgehäuse durch das Loch in dem nachgiebigen Teilstück auf das metallische Werkstück wirkt. Eine zumindest teilweise Entlüftung erfolgt durch Ausbiegen des nachgiebigen Metallstückes, wodurch die Scherspannungen in den Glas-Metall-Verbindungen entstehen.

Aus der US-PS 3 646 405 ist eine hermetische Dichtung für ein Gehäuse bekannt, das ein elektrisches Bauelement enthält. Die Dichtung weist eine metallische Abschlussplatte auf, die mit der Wand des Gehäuses durch einen Glasrahmen abdichtend verbunden ist. Eine metallische Anschlussselektrode ist sowohl an der Abschlussplatte als auch an dem elektrischen Bauelement in dem Gehäuse starr befestigt. Das Gehäuse enthält Kondensatoren oder Halbleiter-Bauelemente, die durch Vergussmasse an ihrem Platz gesichert sein können. Die gesamte Anordnung wird bei Normaldruck beschrieben.

Es hat sich nunmehr herausgestellt, dass eine Technologie, die der in der US-PS 3 646 405 zur Bildung hermetisch abgedichteter Anschlüsse geöffnetenartig gleicht, mit Abwandlungen verwendbar für den völlig anderen Zweck der Bildung einer auf geringe Druckunterschiede ansprechenden Entlüftungsvorrichtung für ein elektrisches Gerät, wie beispielsweise elektrochemische Zellen, gemacht werden kann. Elektrische Geräte mit einer derartigen Entlüftungsvorrichtung müssen bei ansteigendem inneren Druck betrieben werden können, aber dieser innere Druck muss aus Sicherheitsgründen unter einem kritischen Druck gehalten werden. Als eine derartige Entlüftungsvorrichtung ist die aus der US-PS 3 646 405 bekannte Dichtung nicht geeignet, weil das die Abschlussplatte und den Glasrahmen tragende metallische Teilstück des Gehäuses nicht nachgiebig ausgebildet ist und die Abschlussplatte zudem durch die starre Anschlussselektrode an einem Ausbeulen, das eine Voraussetzung für das Abscheren der Glasverbindung ist, gehindert wird.

Das Metallgehäuse kann ein Zylinder sein, an dessen einer Stirnfläche die Entlüftungsvorrichtung angeordnet ist. Zweckmässigerweise ist hierbei das Werkstück als Scheibe ausgebildet und das Loch kreisförmig, wobei beide konzentrisch zueinander angeordnet sind. Bei Erhöhung des inneren Druckes wölbt sich das nachgiebige Teilstück des Gehäuses wie eine Kuppel nach aussen. Erreicht die durch diese Auswölbung erzeugte Scherkraft eine gewisse Grösse, so bricht entweder die Glas- oder Keramikschicht selbst oder die Haftung zwischen dieser Schicht und dem metallischen Teilstück und/oder dem metallischen Werkstück reisst ab. Um die Auswölbung des Teilstückes des Gehäuses zu ermöglichen, ist es notwendig, dass die Entlüftungsvorrichtung in ihrer nach aussen gerichteten Bewegung nicht in nennenswertem Masse behindert wird. Deshalb soll das metallische Werkstück durch keine starren Bauteile mit irgendeinem Element im Inneren des Gehäuses verbunden werden.

Die Glas- oder Keramikschicht kann die gesamte Oberfläche des metallischen Werkstückes bedecken. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Schicht jedoch ringförmig ausgebildet, wobei der innere Durchmesser des Ringes annähernd gleich demjenigen des Loches ist.

Vorzugsweise ist das Teilstück eben und das Werkstück weist durchgehend im wesentlichen die gleiche Dicke auf.

Es ist vorteilhaft, wenn sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten um weniger als  $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  voneinander unterscheiden. Besonders geeignete Werkstoffe sind Nickel-Eisen-Legierungen für das Teilstück und das Werkstück und Borsili-

katglas für die Glasschicht.

Besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung der erfundungsgemässen Vorrichtung am Metallgehäuse einer elektrochemischen Zelle gezeigt, die eine negative Elektrode aus einem Alkalimetall und/oder einen Thionylchlorid-Elektrolyten aufweist. Insbesondere bei derartigen Zellen ist die erfundungsgemässen Entlüftungsvorrichtung zweckmässigerweise so ausgelegt, dass sie unterhalb eines Druckes von ungefähr 13,6 atm, vorzugsweise zwischen 5,4 und 8,2 atm öffnet.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von zwei in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispielen näher beschrieben und erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 die Draufsicht auf eine erfundungsgemässen Entlüftungsvorrichtung;

Fig. 2 einen Querschnitt entlang der Linie 2-2 in Fig. 1 und Fig. 3 einen Querschnitt entsprechend demjenigen gemäss Fig. 2 durch eine zweite Ausführungsform der Erfindung.

Das Ausführungsbeispiel gemäss Fig. 1 und 2 weist eine flache kreisförmige und nachgiebige metallische Scheibe 10 auf, die Abschlussdeckel für ein Gehäuse einer elektrochemischen Zelle ist. Sie kann als Teilstück des Gehäuses selbst ausgebildet sein. In ihrer Mitte weist sie ein konzentrisches kreisförmiges Loch 15 auf. Ein metallisches Werkstück 12, das ebenfalls die Form einer Scheibe hat und von gleichmässiger Dicke ist, hat einen Durchmesser, der grösser als derjenige des Loches 15 ist und überdeckt das Loch konzentrisch. Der den Rand des Loches 15 überlappende Bereich des Werkstückes 12 hat eine ganz bestimmte Grösse. Eine Glasdichtung 13 verbindet das Werkstück 12 mit dem Behälter-Teilstück 10 durch eine an sich bekannte Glas-Metall-Verbindungstechnik. Durch die Überlappung zwischen dem Werkstück 12 und dem Teilstück 10 kann die Entlüftungsvorrichtung durch äussere Kräfte nicht beschädigt werden, da jeder äussere Druck auf das Werkstück an den abstützenden, überlappenden Bereich des Gehäuseteilstückes weitergegeben wird. Die Glasdichtung 13 stellt einen hermetischen Verschluss dar, der gegen korrosive Werkstoffe in der Zelle widerstandsfähig ist, und besitzt ausreichende Festigkeit, um den normalen Betriebsdrücken standzuhalten, aber sie bricht bei geringem Überdruck im Gehäuse.

Das Ausführungsbeispiel gemäss Fig. 3 weist ein nachgiebiges metallisches Teilstück 20 eines Gehäuses mit einem Loch 25 auf. Ein metallisches Werkstück in Form einer Scheibe 22 ist mittels einer ringsförmigen Glasdichtung 23 abdichtend mit dem Teilstück 20 verbunden. Der innere Durchmesser 24 des Ringes 23 ist im wesentlichen gleich dem Durchmesser des Loches 25. Durch das Loch 24 in dem Glasdichtungsring 23 kann der innere Druck in dem Gehäuse direkt auf das Werkstück 22 wirken. Beim Ausführungsbeispiel gemäss Fig. 1 und 2 kann der innere Druck dagegen direkt nur auf die Glasschicht 13 und damit nur indirekt auf das Werkstück 12 wirken.

Obwohl jedes gewünschte Metall für die metallischen Elemente, d. h. das Gehäuse-Teilstück 10 bzw. 20 und das Werkstück 12 bzw. 22 verwendet werden können, haben die grösste Verbreitung als hermetische Dichtungen wohl doch die Nickel-Eisen-Legierungen gefunden, die unter dem Handelsnamen «Kovar» vertrieben werden und die ungefähr 54% Eisen, 28% Nickel und 18% Kobalt enthalten. Derartige Nickel-Eisen-Legierungen weisen im allgemeinen einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, der im wesentlichen gleich demjenigen von Borsilikatglas ist. Einer derjenigen Verfahrensschritte bei der Herstellung einer hermetischen Dichtung unter Verwendung von Kovar-Metall besteht in der Bildung eines Oxydfilmes auf dem Kovar-Metall vor dem Aufbringen des Borsilikatglases. Die Dicke dieses Oxydfilmes scheint wichtig zu sein, denn ein zu dünner oder ein zu dicker Oxydfilm kann eine Dichtung ergeben, die nicht hermetisch abdichtet oder andere unerwünschte Eigenschaften besitzt. Der Oxydfilm auf der Oberfläche des Kovar-Metall es geht eine Lösung oder innige Ver-

bindung mit Bestandteilen des geschmolzenen Glases, wie beispielsweise der Kieselsäure und dem Bortrioxyd ein und scheint dabei eine Art Schmelzverbindung zwischen dem Kovar-Metall und der Glasschicht herzustellen.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Kovar beträgt ungefähr  $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  und geeignete Gläser, die einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben, sind die Borsilikatgläser, die üblicherweise ungefähr 80% SiO<sub>2</sub>, ungefähr 14% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bis zu ungefähr 4% Na<sub>2</sub>O und als Rest Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten.

Es ist wichtig, dass das Metall des Gehäuse-Teilstückes 10 bzw. 20 unbeschadet seiner Zusammensetzung ausreichend dünn ist, damit das Teilstück bei innerem Überdruck nach aussen ausbeulen kann. Wie bereits erwähnt, entstehen bei diesem Ausbeulen in der Glasdichtung 13 bzw. 23 Scherspannungen, die von einer gewissen Stärke ab ausreichen, die Dichtung aufzubrechen. Dieser Vorgang wird durch den gegen die Innenseite der Dichtung 13 bzw. des Werkstückes 22 gerichteten Druckkräfte unterstützt, deren Grösse vom inneren Druck selbst und von der Grösse des Loches 15 bzw. 25 abhängt. Der Widerstand gegen das Aufbrechen der Dichtung hängt dagegen direkt von der Grösse der Überlappung zwischen den Teilstücken 10 bzw. 20 und den Werkstücken 12 bzw. 22 ab.

Obgleich also unterschiedliche Kräfte für den Bruch der Dichtung verantwortlich sind wurde festgestellt, dass die Ergebnisse bei bestimmten Werkstoffen von bestimmter Grösse und Dicke gut reproduzierbar sind. Infolgedessen kann ein Gerät wie eine elektrochemische Zelle so hergestellt werden, dass die Entlüftung bei einem ganz bestimmten Druck innerhalb enger Grenzen erfolgt. Die erfindungsgemässen Entlüftungsvorrichtungen sind mit besonderem Vorteil verwendbar bei elektrochemischen Zellen (insbesondere Li/SOCl<sub>2</sub>-Zellen) bei Drücken bis zu 13,6 atm Überdruck und in einer bevorzugten Ausführungsform bei Drücken im Bereich von 5,4 bis 8,2 atm Überdruck.

Die bekannten hermetisch Abdichtenden Glas-Metall-Dichtungen kann man in zwei Klassen einteilen, nämlich Dilatations- und Kompressionsdichtungen. Die letzteren basieren auf der Elastizität des Glases und auf der durch die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Metall- und Glasbausteine gebildeten Spannungen. Bei den Dilatationsdichtungen liegen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Glas- oder Keramikwerkstoffes dicht bei denjenigen der Metallbauteile. Die hermetische Abdichtung hängt zusätzlich von der Haftung der Glas- oder Keramiksicht auf den Metallbauteilen ab. Der maximal zulässige Unterschied zwischen den Ausdehnungskoeffizienten jedes Teiles der Dichtung beträgt üblicherweise ungefähr  $2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ .

Die bei der erfindungsgemässen Entlüftungsvorrichtung benutzten Glas-Metall-Dichtungen sind Dilatationsdichtungen. Aufgrund der im wesentlichen gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aller verwendeten Werkstoffe treten Scherspannungen in der Dichtung bei Temperaturänderungen nicht auf; dagegen werden aber durch das Ausbeulen des nachgiebi-

gen Gehäuse-Teilstückes bei Erhöhung des Innendruckes im Gehäuse erhebliche Scherkräfte erzeugt, die zum Bruch oder Ablösen der Glas- oder Keramiksicht führen.

Die Erfundung wird durch die folgenden Beispiele noch näher erläutert.

### Beispiel 1

Drei zylindrische elektrochemische Zellen mit je einem Gehäuse von 32,5 mm äusserem Durchmesser und 61 mm Höhe haben je einen Abschlussdeckel aus Kovar-Metall, der ein Loch mit 4 mm Durchmesser aufweist. Mittels einer Dilatationsdichtung ist über diesem Deckel eine Kreisscheibe von 9,5 mm Durchmesser befestigt. Die Dilatationsdichtung weist einen aus Corning 7052 Glas bestehenden Ring mit einer Dicke von 0,38 mm auf. Um die Bindung zwischen dem Glas und den Metallbauteilen herzustellen, wurden der Metalldeckel und die metallische Kreisscheibe zuerst oxidiert, und dann mit dem Glasring zwischen sich in einen Ofen gelegt. Das Glas wurde geschmolzen und bei einer Temperatur von 1150 °C für 25 Minuten geglüht, um eine hermetisch dichte Bindung mit den Metallbauteilen herzustellen.

Um die Entlüftungsvorrichtung zu testen, wurde Druckluft in die Gehäuse eingeführt und der Druck, bei dem die Entlüftungsvorrichtung nicht öffnete, gemessen. Alle drei Gehäuse entlüfteten sich automatisch bei einem inneren Überdruck von  $7,15 \pm 0,35$  atm.

### Beispiel 2

In Gehäuse aus Nickel von der gleichen Grösse wie bei Beispiel 1 wurde je eine negative Elektrode aus Lithium, eine kohlenstoffhaltige positive Elektrode und ein 1 molarer LiAlCl<sub>4</sub>-Thionylchlorid-Elektrolyt eingeführt. Das Gehäuse wurde mit einem Deckel aus Kovar-Metall, der eine erfindungsgemässen Entlüftungsvorrichtung aufwies, verschlossen. Die Zellen wurden absichtlich aussen kurzgeschlossen. Derartige Zellen mit Thionylchlorid haben häufig die Neigung, trotz einer eingebauten Entlüftungsvorrichtung zu explodieren; die Zellen dieses Beispiele entlüfteten sich jedoch ohne Explosion automatisch.

Die bisher üblichen Gehäuse von elektrochemischen Zellen wurden automatisch bei Drücken um ungefähr 27,2 atm entlüftet. Gerade bei den hier beschriebenen Zellen mit Thionylchlorid und bei ähnlichen Zellen ist es aber wünschenswert, dass die automatische Entlüftung bei geringeren inneren Überdrücken erfolgt. Deshalb können die erfindungsgemässen Entlüftungsvorrichtungen besonders vorteilhaft in derartigen Zellen verwendet werden, da sie so ausgebildet werden können, dass die Entlüftung zuverlässig bei einem vorbestimmten Druck erfolgt, der niedrig genug ist, um die oben geschilderten Probleme nicht aufkommen zu lassen. Darüber hinaus bildet die erfindungsgemässen Entlüftungsvorrichtung sehr schnell eine Entlüftungsöffnung, die gross genug ist, das Thionylchlorid sicher zu entlüften, bevor ein zusätzlicher innerer Druck aufgebaut werden kann.

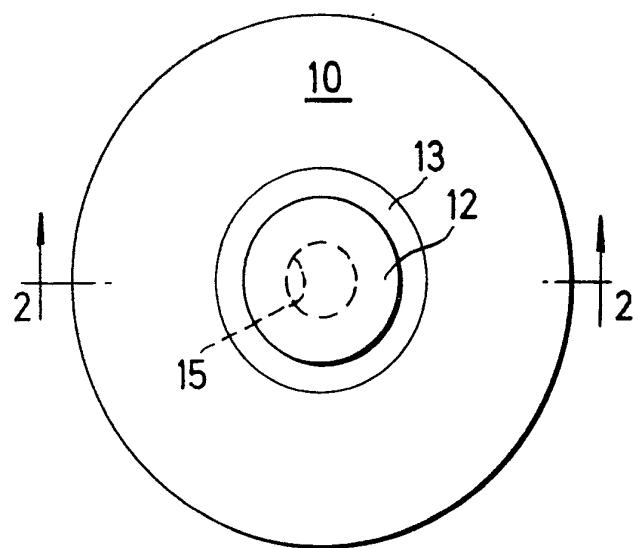


FIG. 1.

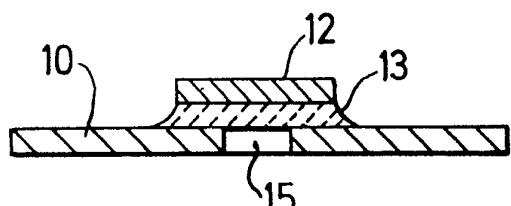


FIG. 2.

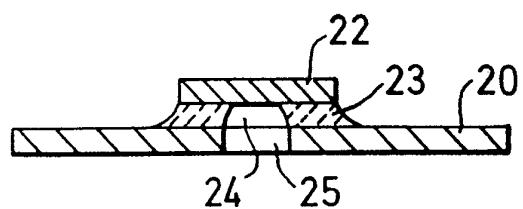


FIG. 3.