

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 155560 B

(21) Patentansøgning nr.: 2732/85

(51) Int.Cl.⁴ H 01 M 6/14

(22) Indleveringsdag: 17 jun 1985

(41) Alm. tilgængelig: 18 dec 1986

(44) Fremlagt: 17 apr 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: A/S *HELLESENS; Telefonvej 6; 2860 Søborg, DK

(72) Opfinder: Mads Aage *Laustsen; DK, Karen *Kuemmel; DK

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Elektrisk batteri

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 2639121

FR brugsmønster nr. 2445032, 2445033

(57) Sammendrag:

2732-85

Et elektrisk batteri med en ikke-vandig elektrolyt omfattende thionylchlorid eller sulfurylchlorid og et deri opløst metalsalt og med en anode af et metal fra gruppe 1 eller 2 i det periodiske system eller legeringer af disse har formindsket delayed action (D.A.), når elektrolytten indeholder en SO₃-forbindelse.

DK 155560 B

Den foreliggende opfindelse angår et elektrisk batteri med en ikke-vandig elektrolyt/katode omfattende thionylchlorid eller sulfurylchlorid og et deri opløst metalsalt og med en anode af et metal fra gruppe 1 eller 2 i det periodiske system eller legeringer af disse.

Et typisk batteri af denne art er det såkaldte lithiumbatteri, hvori elektrolytten/katoden er thionylchlorid eller sulfurylchlorid med deri opløst lithiumaluminiumchlorid (LiAlCl_4), og hvori anoden er lithium.

Batterier af denne art har den ulempe, at anodemetallet under lagring opbygger et passiveringslag på overfladen, hvilket bevirker såkaldt delayed action (DA), dvs. dårlig belastbarhed af batteriet ved start.

Der er gjort mange forsøg på at løse dette problem, men intet har været i stand til at eliminere delayed action uden enten at forøge selvudladningen eller omkostningerne væsentligt. Forsøgene har koncentreret sig om batterier, hvori anoden er lithium, og vil i det følgende blive omtalt i forbindelse med et sådant batterie, men i princippet er problemet det samme, når anoden er et af de andre metaller fra gruppe 1 eller 2 i det periodiske system eller legeringer af disse, som står højt i den elektromotoriske spændingsrække, idet delayed action skyldes dannelse af et lag af metalchlorid på overfladen af anoden, som hindrer, at den spændingsgivende reaktion mellem anoden og thionylchloridet eller sulfurylchloridet kommer i gang. Dette lag af metalchlorid vokser med tiden og kan, hvis batteriet har været lagret meget længe, være så stort, at batteriet er ubrugeligt.

Et forsøg på løsning af problemet har været at lade elektrolytten indeholde svovldioxid (SO_2), hvilket har givet en god virkning, både med elektrolytter, der er mættede, og elektrolytter der er umættede med lithiumchlorid (LiCl), men virkningen holder sig kun ved stuetemperatur, idet SO_2 -tilsætningen bevirker irreversibel passivering, hvis batteriet udsæt-

tes for temperaturer over ca. 40°C. Desuden øges selvudladningen væsentligt.

Et andet forsøg har været at udskifte det traditionelt anvendte salt LiAlCl_4 med saltene $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ og $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$. En sådan elektrolytændring giver anledning til DA-forbedringer, men øger elektrolytomkostningerne væsentligt og giver en mindre stabil og dårligere belastbar elektrolyt.

Et tredje forsøg har været at udskifte saltet LiAlCl_4 med reaktionsproduktet mellem NbCl_5 og Li_2S eller Li_2O . Dette giver også forbedringer af batteriets DA-egenskaber, men er foreløbig kun konstateret på batterier, der har været lagret i kortere tid, idet forsøget er af nyere dato.

Andre tilsætninger til elektrolytter, der har vist sig at give DA-forbedringer, er tilsætninger af saltene SbCl_5 og GaCl_3 . De giver dog i sig selv ikke en tilfredsstillende løsning på DA-problemet.

Endelig har man gjort forsøg med coating af lithiumanoden, men denne metode er dog besværlig og ikke særligt effektiv.

Der er således et behov for et elektrisk batteri af den her omhandlede art, der er fri for delayed action-problemet, og som heller ikke har ulemperne ved dårlig belastningsevne eller selvudladning.

Et sådant batteri er tilvejebragt gennem den foreliggende opfindelse, og det er ejendommeligt ved, at elektrolytten indeholder (er tilsat) fra 0,1 til 0,40 M $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ (pyridinsvovl-trioxid).

En særlig gunstig effekt opnås, når elektrolytten/katoden desuden indeholder fra 0,02 til 0,40 M LiNbCl_6 eller LiTaCl_6 , idet disse forbindelser mindsker cellernes selvudladning uden at influere på de opnåede D.A.-forbedringer. En sandsynlig forklaring på dette kan være, at LiNbCl_6 eller LiTaCl_6 danner

et stabilt lithiumionledende passiveringslag på lithium. Når LiCl-væksten på dette passiveringslag samtidig forhindres ved tilsætning af SO_3 -forbindelsen, opnås en dobbelteffekt, hvor cellerne har særdeles lav selvudladning, samtidig med at de stort set er D.A.-frie.

Opfindelsen illustreres nærmere af følgende eksempler i forbindelse med tegningen.

Eksempel 1.

Der blev fremstillet nogle celler med lithium som anode, thionylchlorid som aktiv katode med 1,8 M LiAlCl_4 opløst heri samt kulstof som strømsamler.

Følgende forbindelser blev desuden tilsat thionylchloriden:

1. Intet (standardcelle)
2. 0,16 M LiSO_3Cl
3. 0,17 M SO_3
4. 0,11 M $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$
5. 0,11 M $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ + 0,09 M LiNbCl_6

Cellerne blev herefter lagret 2 uger ved 45°C og 2 uger ved 70°C , hvorefter de blev D.A.-målt og kapacitetsbestemt.

Resultaterne af D.A.-målingerne ses på fig. 1 og 2, hvor fig. 1 viser resultaterne efter 2 uger ved 45°C og fig. 2 resultaterne efter 2 uger ved 70°C .

Kapacitet: (Amperetimer/R¹⁴størrelse)

5

Elektrolyt	Henstand ved 45°C	Henstand ved 70°C
1	5,78	5,13
2	5,90	5,08
3	5,68	4,88
4	5,77	5,73
5	6,22	6,00

10

Eksempel 2

Der blev fremstillet 6 celler med lithium som anode, thionylchlorid som aktiv katode med 1,8 M LiAlCl₄ opløst heri samt kulstof som strømsamler.

15

Til 2 af disse celler blev desuden tilsat 0,11 M C₅H₅N:SO₃ og til 2 andre blev tilsat 0,11 M C₅H₅N:SO₃ samt 0,10 M LiNbCl₆.

20

Cellerne blev herefter lagret i ½ år ved 45°C, hvorefter de blev D.A.-målt og kapacitetsbestemt.

På fig. 3 ses resultatet af D.A.-målingerne, idet kurvenumrene svarer til følgende elektrolytsammensætninger:

25

1. Standard
2. Standard + 0,11 M C₅H₅N:SO₃
3. Standard + 0,11 M C₅H₅N:SO₃ + 0,10 M LiNbCl₆

Kapacitet: (Amperetimer/R¹⁴størrelse)

30

Elektrolyt	Kapacitet
1	5,50 ± 0,15
2	5,37 ± 0,20
3	5,84 ± 0,10

35

P a t e n t k r a v .

1. Elektrisk batteri med en ikke-vandig elektrolyt/katode om-
5 fattende thionylchlorid eller sulfurylchlorid og et deri op-
løst metalsalt og med en anode af et metal fra gruppe 1 eller
2 i det periodiske system eller legeringer af disse, k e n -
d e t e g n e t ved, at elektrolytten indeholder (er tilsat)
fra 0,1 til 0,40 M $C_5H_5N:SO_3$ (pyridinsvovltrioxid).
10
2. Elektrisk batteri ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at elektrolytten desuden indeholder (er tilsat) fra 0,02
til 0,40 M $LiNbCl_6$ eller $LiTaCl_6$.
- 15 3. Elektrisk batteri ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t
ved, at elektrolytten er umættet med hensyn til $LiCl$.

20

25

30

35

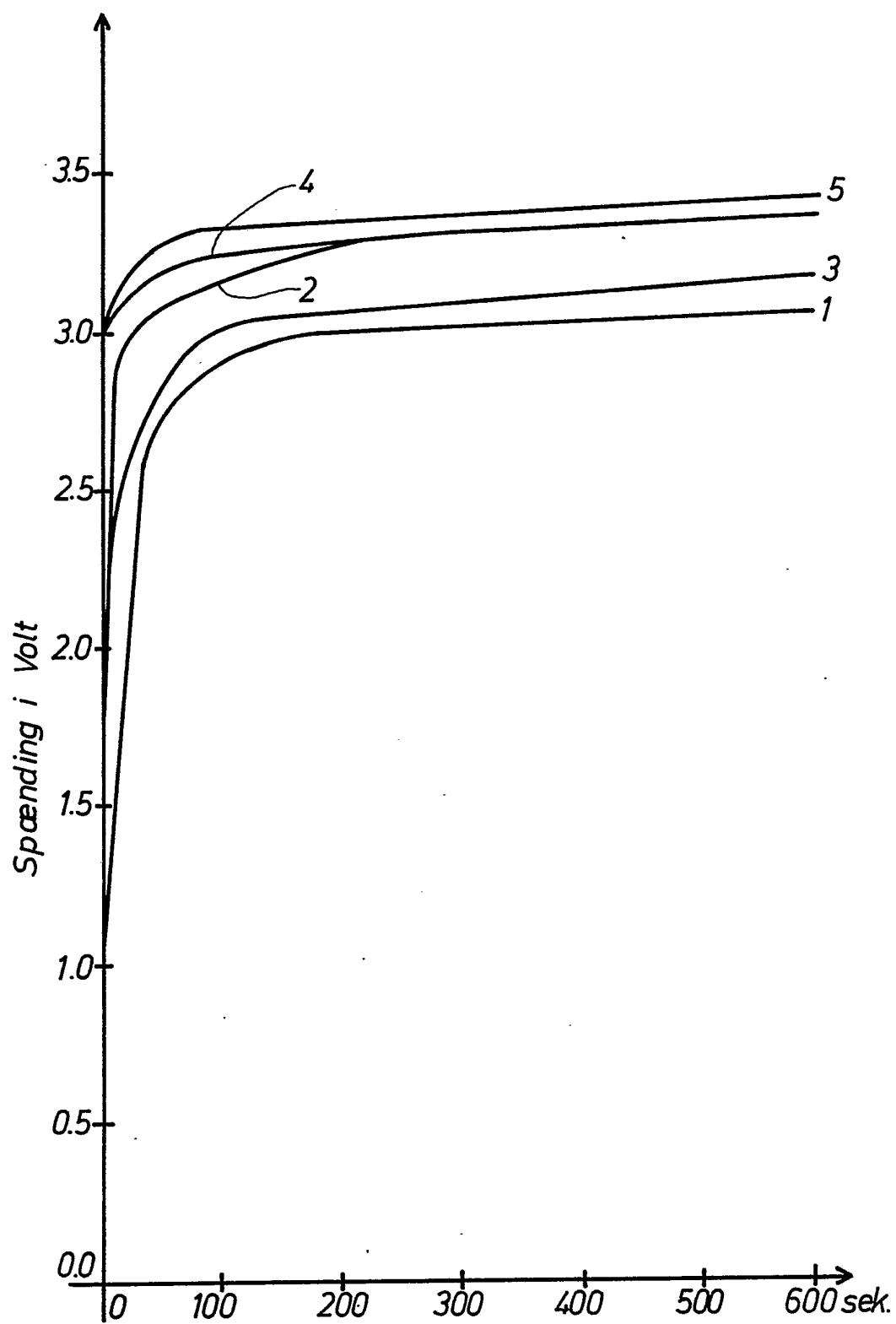


Fig.1

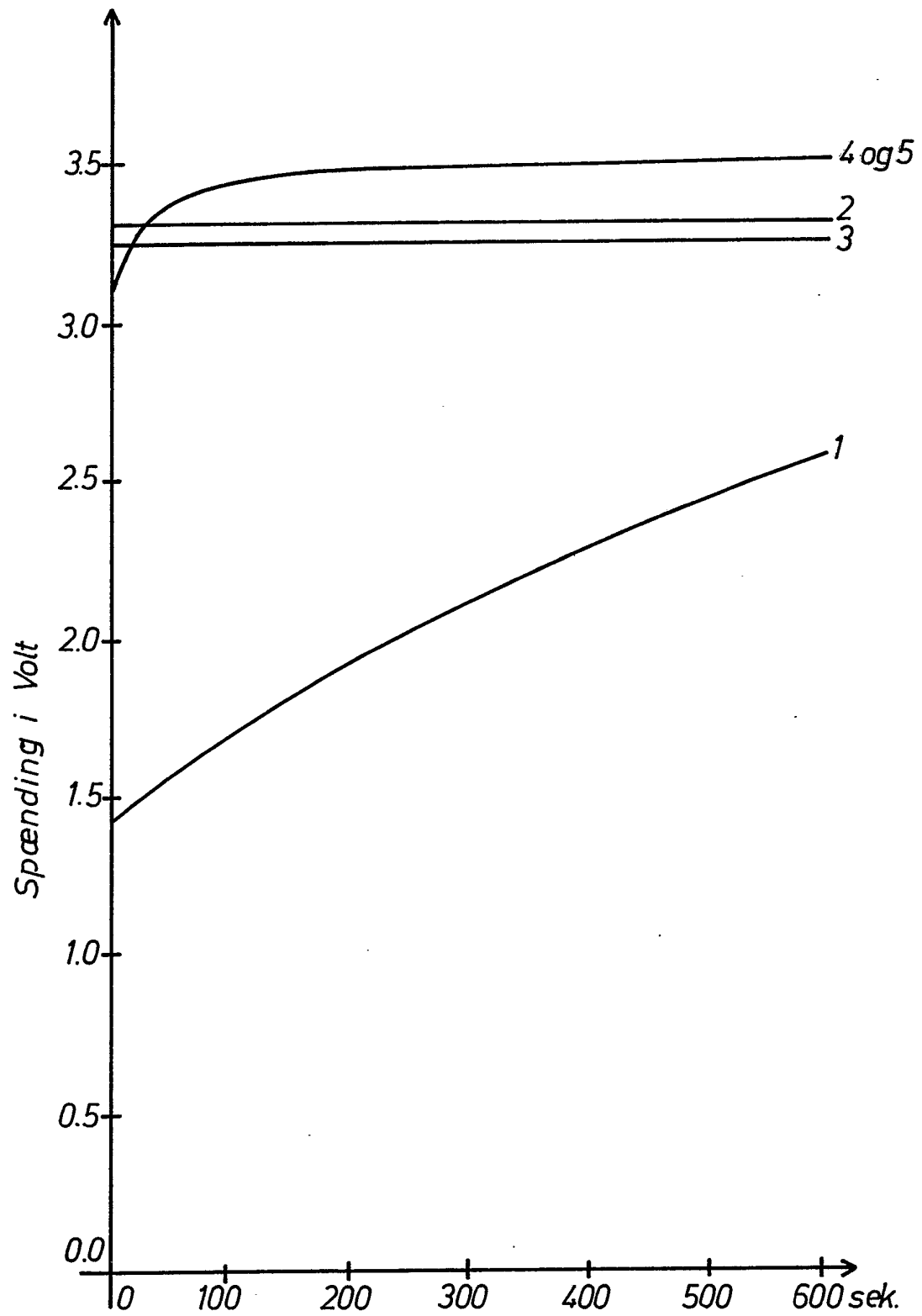


Fig.2

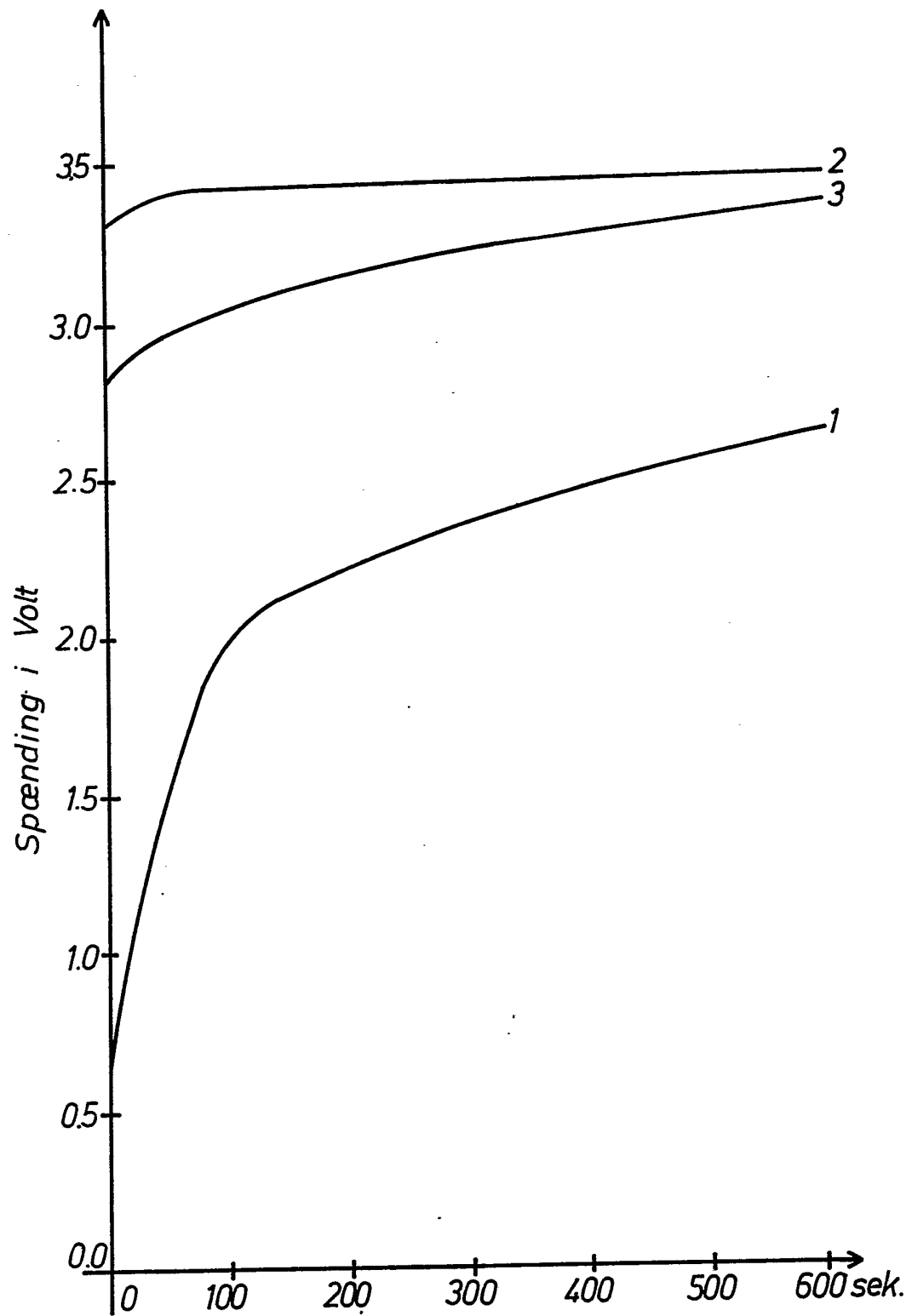


Fig.3