
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7907478**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Niet waterige secundaire cel.**
- ⑤1 Int.Cl³: H01M10/40; H01M4/48.
- ⑦1 Aanvrager: Western Electric Company, Incorporated te New York.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7907478.
- ②2 Ingediend 9 oktober 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 10 oktober 1978.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 950130 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 14 april 1980.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Niet waterige secundaire cel.

De uitvinding heeft betrekking op niet waterige secundaire cellen.

De laatste jaren is grote belangstelling ontstaan voor niet-waterige secundaire cellen, vanwege de mogelijkheden om cellen te verkrijgen, die bruikbaar zijn voor kleine elektronische toepassingen, bijv. rekenmachines, gedrukte schakelingen en horloges, welke nadelen van momenteel toegepaste nikkel-cadmiumcellen zoals zelfontlading en een laag voltage missen. Vele materialen zijn als kandidaten voor de elektrodematerialen en dergelijke cellen beschouwd. Klassen van materialen die topochemische reacties ondergaan, zijn mogelijk bruikbaar als actieve positieve elektrodematerialen in secundaire cellen en hebben derhalve bijzondere aandacht gekregen. Ruwweg is met topochemische reacties een gastheerrooster gemoeid, waarin een gastspecies wordt opgenomen, waarbij het produkt de wezenlijke structurele kenmerken van gastheer behoudt. Wanneer de structurele wijzigingen minimaal zijn, wordt dit proces intercalatie genoemd, en is het waarschijnlijk gemakkelijk reversibel. Deze reversibiliteit van de intercalatiereactie kan de basis vormen voor een secundaire cel, wanneer de reactie van het oxydatie-reductietype is.

Topochemische reacties van alkalimetalen en verschillende typen overgangsmetaalverbindingen lijken zeer veelbelovende kandidaten voor toepassing in secundaire cellen te zijn. Het gebruik van gelaagde overgangsmetaalseleniden en sulfiden als actieve positieve elektrodematerialen in dergelijke cellen heeft veel aandacht gekregen. Overgangsmetaal-oxyden echter zijn, wanneer andere factoren gelijk blijven, meer gewenste elektrodematerialen dan sulfiden en seleniden, omdat zij hogere energiedichtheden per gewichtseenheid en/of volumeenheid kunnen geven. Bovendien zijn oxyden minder giftig dan sulfiden en seleniden bij ontleding.

De verschillende overgangsmetaaloxiden zijn voor toepassing als elektrodematerialen onderzocht. Uit het Amerikaanse octrooischrift

7907478

3.655.585 is bijv. het gebruik van V_2O_5 in een primaire cel bekend; door Dampier, Journal of the Electrochemical Society 121, 656 (1974) werd MoO_3 onderzocht en door Ikeda et al., Manganese Dioxide Symposium 1, 384 (1975) werd MnO_2 onderzocht.

5 Het gebruik van V_2O_5 in een secundaire cel werd vermeld door Walk en Gore, Electrochemical Society Meeting, Paper No.27, Toronto, mei 11-16 (1975). Secundaire cellen waarin V_2O_5 als positieve elektrode-
 10 materiaal wordt gebruikt, hebben echter verscheidene nadelen, bijv. het geringe elektronengeleidingsvermogen van V_2O_5 en zijn irreversibele reductie bij matige spanningsverschillen. Bovendien treedt tijdens het laden van dergelijke cellen elektrolytoxydatie op.

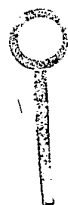
Volgens de uitvinding wordt een niet-waterige secundaire cel verschaft, omvattende een negatieve elektrode van lithiummetaal, een elektrolyt en een positieve elektrode, welke gekenmerkt wordt doordat
 15 de positieve elektrode tenminste een vanadiumoxyde bevat met de nominale stoechiometrie VO_{2+y} ; waarbij y groter dan of gelijk aan 0,0 en kleiner dan of gelijk aan ongeveer 0,4 is.

Men heeft gevonden, dat vanadiumoxyden met de nominale stoechiometrie VO_{2+y} ; waarbij y groter dan of gelijk aan 0,0 en kleiner dan of
 20 gelijk aan ongeveer 0,4 is, bruikbaar zijn als positieve elektrodematerialen in niet-waterige cellen, waarbij lithiummetaal als negatieve elektrode worden toegepast. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm heeft het actieve positieve elektrodemateriaal de nominale stoechiometrie V_6O_{13} , d.w.z. y is ongeveer 0,1-0,2.

25 De samenstellingen volgens de uitvinding hebben een open structuur en omvatten een reeks vanadiumoxyden met nauw verwante "shear" structuren, welke aangetroffen worden tussen de grensstructuren van ongeveer VO_2 en $VO_{2,4}$. Het actieve positieve elektrodemateriaal omvat tenminste een vanadiumoxyde uit het aangegeven samenstellingsgebied.
 30 Het elektrisch geleidingsvermogen van de positieve elektrode kan worden verhoogd door een elektrisch geleidend materiaal, zoals grafiet, innig te mengen met het actieve positieve elektrodemateriaal.

De uitvinding wordt aan de hand van de tekening nader toegelicht. Hierin is:

35 figuur 1 een grafiet van het celvoltage voor een cel waarin



7907478

V_6O_{13} als actieve positieve elektrode materiaal is toegepast, tegen zowel de tijd in uren als het lithiumgehalte, weergegeven door x ;

figuur 2 een grafiet van het celvoltage voor een cel waarin V_4O_9 als actieve positieve elektrode materiaal is toegepast, tegen zowel de tijd in uren als het lithiumgehalte, weergegeven door x ;

figuur 3 een grafiet van het celvoltage voor een cel, waarin $VO_2(B)$ als actieve positieve elektrode materiaal is toegepast, tegen zowel de tijd in uren als het lithiumgehalte, weergegeven door x ;

figuur 4 een grafiet waarvan het celvoltage voor een cel waarin een mengsel van V_6O_{13} en V_3O_7 als actieve positieve elektrode materiaal is toegepast, tegen zowel de tijd in uren als het lithiumgehalte, weergegeven door x ;

figuur 5 een grafiet van het celvoltage voor een cel, waarin V_3O_7 als actieve positieve elektrode materiaal is toegepast, tegen zowel de tijd in uren als het lithiumgehalte, weergegeven door x ;

figuur 6 een grafiet van het celvoltage voor een cel waarin het vanadiumoxyde met de nominale atoomsamenstelling $VO_{2,122}$ als actieve positieve elektrode materiaal is toegepast, tegen zowel de tijd in uren als het lithiumgehalte, weergegeven door x .

De roosterstructuren van de vanadiumoxyde binnen het nominale stoechiometriegebied VO_{2+y} ;

$0 < y < 0,4$ kan worden gezien als opgebouwd uit basisblokken van vervormde octaëders. Deze octaëders hebben vanadiumatomen in het centrum en zijn door ribbe- of hoekkoppeling van de zuurstofatomen met elkaar verbonden. Meerdere verschillende vanadiumoxydefasen zijn in het stoechiometriegebied bekend. De structuren van de fasen in dit stoechiometriegebied kunnen het best worden beschreven als dubbele "shear" structuren, welke afgeleid zijn van een hypothetisch VO_3 met de ReO_3 structuur.

De bekende fasen in het stoechiometriegebied zijn $VO_2(B)$, V_6O_{13} , V_4O_9 en V_3O_7 , hoewel ook andere fasen kunnen bestaan. Leden van deze reeks structuren zijn in detail beschreven in Acta Crystallographica 30A, blz. 834-837 (1977), Acta Chemica Scandinavica 25, blz. 2675-2687 (1971), Chemistry Letters, blz. 1131-1135 (1975) en Journal of Solid State Chemistry 17, blz. 1-438 (1976) en in daarin vermelde publi-

katies.

Een aantal preparatieve methoden voor de vanadiumoxydeverbindingen binnen het omsloten stoechiometriegebied zijn beschreven in bovenstaand vermelde publikaties. Deze methoden omvatten stoichiometrische reacties van V_2O_5 met geschikte hoeveelheden vanadiummetaal of V_2O_3 bij hoge temperaturen onder verminderde druk, reductie bij lagere temperaturen van V_2O_5 of NH_4VO_3 met gasvormige reductiemiddelen zoals H_2 , NH_3 of SO_2 en thermische ontleding van NH_4VO_3 in een inerte atmosfeer. Een geprefereerde methode voor de bereiding van VO_2 (B) is de reductie van V_2O_5 met H_2 bij $325^\circ C$.

Vanadiumoxyden met nominale samenstellingen nabij V_6O_{13} , d.w.z. oxyden in het stoechiometriegebied van $VO_{2,1}$ tot $VO_{2,2}$, kunnen gemakkelijk worden bereid door thermische ontleding van NH_4VO_3 met een beheerste snelheid in een inerte atmosfeer (bijv. argon of stikstof) of reducerende atmosfeer (bijv. H_2 , NH_3 of SO_2) bij een temperatuur van ongeveer $450^\circ C$. Het door thermische ontleding van NH_4VO_3 bereide V_6O_{13} kan aan een warmtebehandeling bij ongeveer $650^\circ C$ in een inerte atmosfeer worden onderworpen om het gedrag van de elektrode te modificeren. Warmtebehandelingstijden bedragen typisch 16 uur, hoewel langere tijden bij lagere temperaturen nodig zijn. De exacte oxydesamenstelling van vanadiumoxyden die op deze wijze zijn bereid, kan variëren, maar wordt hier verder weergegeven als V_6O_{13} . Cellen, die V_6O_{13} als actieve positieve elektrodemateriaal bevatten, welke bereid zijn zonder warmtebehandeling hebben een hoger vermogen (een lithium per V) dan cellen die bij hogere temperaturen bereid V_6O_{13} bevatten. De redenen voor het hoger vermogen zijn niet met zekerheid bekend. Men neemt echter aan, dat door thermische ontleding van NH_4VO_3 bereid V_6O_{13} veel roosterfouten bevat. Deze fouten kunnen als nucleatieplaatsen voor microdomeinen dienen van verwante shear-structuren zoals de sterk gelijkende VO_2 (B)structuur. De vorming van dergelijke microdomeinen in een V_6O_{13} rooster door verwarming met een elektronenbundel werd waargenomen door Horiuchi, et al., Acta Crystallographica A31, blz. 660-664 (1975). De aanwezigheid van deze gebieden kan de lithiumionendiffusie in het V_6O_{13} rooster versterken en tot aanzienlijk hogere celvermogens leiden.

Lithiumhoudende vanadiumoxyden met de samenstelling Li_xVO_{2+y}

7907478

kunnen chemisch worden bereid door behandeling van VO_{2+y} met n-butyl-lithium in hexaan. Eenheidsceparameters, vastgesteld met röntgenpoederdiffractiegegevens doen veronderstellen, dat de samenstellingen $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ een structuur hebben, die zeer sterk lijkt op die van het monocline V_6O_{13} , dat bij hoge temperaturen is bereikt, bijv.

$$\text{V}_6\text{O}_{13}: a=11,92 \quad b=3,68 \quad c=10,14 \quad \beta=100,87$$

$$\text{Li}_4\text{V}_6\text{O}_{13}: a=11,89 \quad b=3,98 \quad c=10,24 \quad \beta=100,37.$$

Ook doen eenheidsceparameters, bepaald uit röntgenpoederdiffractiegegevens denken, dat de structuur van lithiumhoudend $\text{VO}_2(\text{B})$ sterk lijkt op die van de moederverbinding $\text{VO}_2(\text{B})$, bijv.

$$\text{VO}_2(\text{B}) a=12,03 \quad b=3,693 \quad c=6,42 \quad \beta=106,6$$

$$\text{Li}_{0,5}\text{VO}_2(\text{B}) a=12,03 \quad b=4,0 \quad c=6,42 \quad \beta=106,6$$

Cellen kunnen op een wijze die gelijk is aan bekende methoden worden vervaardigd, waarbij de positieve elektrode welke vanadiumoxyde of vanadiumoxyden als actief materiaal bevat, zich op een afstand bevindt van een geschikte negatieve elektrode, waarbij beide elektroden in wederzijds contact staan met een elektrisch geleidende niet-waterige elektrolyt. De elektrolyt is bij voorkeur niet-reactief ten opzichte van materialen van de positieve en negatieve elektrode. Geschikte elektrolyten zijn lithiumhexafluorarsenaat of perchloraat in propyleencarbonaat en lithiumtetramethylboor in dioxan. Geschikte stroomcollectoren staan in contact met de positieve elektrode en de negatieve elektrode en maken mogelijk, dat een elektrische stroom door een externe kringloop wordt afgevoerd.

De cellen kunnen zowel in geladen als ongeladen toestand worden vervaardigd. Bij vervaardiging in geladen toestand, kunnen het vanadiumoxyde of de oxyden zoals bovenstaand beschreven, worden bereid en direct als positief elektrodemateriaal worden toegepast. Het gebruik van $\text{Li}_x\text{VO}_{2+y}$ als positief elektrodemateriaal maakt de vervaardiging van de cel in ongeladen toestand mogelijk.

Het is gewenst, dat de positieve elektrode zijn elektrisch geleidingsvermogen in alle ladingstoestanden behoudt. Het geleidingsvermogen van $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ neemt af met toenemende waarden voor x . Terwijl het geleidingsvermogen van V_6O_{13} als geperst poeder in de orde van grootte van $10^2 \text{ (ohm-cm)}^{-1}$ bedraagt, is dat van $\text{Li}_4\text{V}_6\text{O}_{13}$ ongeveer drie grote orden kleiner.

7907478

Deze weerstandstoename resulteert overeenkomstig in verhoogde dissipatieve verliezen en verminderde lithiumionendiffusie in het V_6O_{13} rooster. Het geleidingsvermogen kan echter worden verhoogd door een elektrisch geleidend, maar chemisch niet reactief materiaal, zoals grafiet, aan de positieve elektrode toe te voegen. Voor de minder geleidende oxyden, bijv. V_4O_9 , dat een geleidingsvermogen als geperst poeder in de orde van grootte van 10^{-6} (ohm-cm) $^{-1}$ heeft, kan een beetje V_6O_{13} aan de positieve elektrode extra of in plaats van grafiet worden toegevoegd.

Het superieure gedrag van vooral V_6O_{13} en $VO_2(B)$, vergeleken met V_2O_5 , als actieve positieve elektrodematerialen in niet-waterige secundaire cellen kan aan verschillende factoren worden toegeschreven. Afgezien van hun hoge elektronengeleidingsvermogen, geeft de aanwezigheid van meer ribbekoppeling en minder hoekkoppeling van VO_6 octahedra in de kristalroosters van V_6O_{13} en $VO_2(B)$ een hogere weerstand tegen verschuiving ("shearing") van hun roosters. Voorts minimaliseren de waargenomen lagere celpotentialen van V_6O_{13} en $VO_2(B)$ de vergelijking met V_2O_5 de elektrolytoxydatie bij het laden.

De onderstaand vermelde theoretische vermogens zijn bepaald op basis van een lithiumatoom per vanadiumatoom. Over een periode van verschillende weken werd geen zelfontlading waargenomen.

Voorbeeld I

In figuur 1 wordt voor een cel waarin V_6O_{13} als actieve positieve elektrodemateriaal en een lithiumnegatieve elektrode zijn toegepast, het celvoltage in volts tegen zowel de tijd in uren als het lithiumgehalte uitgezet. De positieve elektrode bevatte 8,5 mg V_6O_{13} , bereid uit V_2O_5 en V bij $650^\circ C$ en werd bij 0,2 mA cyclisch behandeld. De elektrolyt was 1,0 M $LiAsF_6$, opgelost in propyleencarbonaat. Het aantal cycli is aangegeven. Het theoretische celvermogen was ongeveer 2,66 mA"uur.

Voorbeeld II

In figuur 2 is voor een cel, waarin V_4O_9 als actieve positieve elektrodemateriaal en een lithiumnegatieve elektrode zijn toegepast, het celvoltage in volts tegen zowel de tijd in uren als het lithiumgehalte uitgezet. De positieve elektrode bevatte 7,0 mg V_4O_9 en 6,8 mg grafiet, dat toegevoegd was om het elektrisch geleidingsvermogen van

de positieve elektrode verhogen. De cel werd bij 0,2 mA cyclisch bedreven. Het aantal cycli is aangegeven. De elektrolyt was 1,0M LiAsF₆, opgelost in propyleencarbonaat. Het theoretisch celvermogen bedroeg ongeveer 2,16 mA:uur.

5

Voorbeeld III

In figuur 3 is voor een cel, waarin VO₂(B) als actieve positieve elektrodemateriaal en een lithiumnegatieve elektrode zijn toegepast, het celvoltage in volts tegen zowel de tijd in uren als het lithiumgehalte uitgezet. De cel bevatte 14,7 mg VO₂(B) en werd bij 0,2 mA cyclisch bedreven. Het aantal cycli is aangegeven. De elektrolyt was 1,0 M LiClO₄ in propyleencarbonaat. Het theoretisch celvermogen bedroeg ongeveer 4,75 mA:uur.

10

Voorbeeld IV

In figuur 4 is voor een cel, waarin een inert mengsel van V₆O₁₃ en V₃O₇ als actieve positieve elektrodemateriaal en een lithiumnegatieve elektrode zijn toegepast, het celvoltage in volts tegen zowel de tijd in uren als het lithiumgehalte uitgezet. De cel bevatte een totaal van 2,2 mg V₆O₁₃ en 10,9 mg V₃O₇. De cel werd bij 0,2 mA cyclisch bedreven. Het aantal cycli is aangegeven. De elektrolyt was LiAsF₆ in propyleencarbonaat. Het theoretisch celvermogen was ongeveer 3,99 mA:uur.

15

20

Voorbeeld V

In figuur 5 is voor een cel, waarin V₃O₇ als actieve positieve elektrodemateriaal en een lithiumnegatieve elektrode zijn toegepast, het celvoltage in volts tegen zowel de tijd in uren als het lithiumgehalte uitgezet. De positieve elektrode bevatte 2,52 mg V₃O₇ en 17,5 mg grafiet. De elektrolyt was 1,0 M LiAsF₆ in propyleencarbonaat. De cel werd bij 0,1 mA cyclisch bedreven. Het aantal cycli is aangegeven. Het theoretisch celvermogen was ongeveer 0,77 mA:uur.

25


30

Voorbeeld VI

In figuur 6 is voor een cel, waarin als actieve positieve elektrodemateriaal vanadiumoxyde met nominale samenstelling VO_{2,122}, bereid door beheerste thermische ontleding van NH₄VO₃, en een lithiumnegatieve elektrode zijn toegepast, en het celvoltage in volts tegen zowel de tijd in uren als het lithiumgehalte uitgezet. De kathode be-

35

vatte 7,95 mg $\text{VO}_{2,122}$ en 7,95 mg grafiet. De elektrolyt was 1,0 M LiAsF_6 in propyleencarbonaat. De cel werd bij 0,2 mA cyclisch bedreven. Het aantal cycli is aangegeven. Het theoretisch celvermogen was ongeveer 2,51 mA:uur.



7907478

CONCLUSIES

1. Niet-waterige secundaire cel, omvattende een negatieve elektrode van lithiummetaal, een elektrolyt en een positieve elektrode, met het kenmerk, dat de positieve elektrode tenminste een vanadiumoxyde met de nominale stoechiometrie VO_{2+y} bevat, waarbij y groter dan of gelijk aan 0 en kleiner dan of gelijk aan ongeveer 0,4 is.

2. Niet-waterige secundaire cel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vanadiumoxyde bestaat uit tenminste een verbinding uit de groep $VO_2(B)$, V_3O_7 , V_4O_9 en V_6O_{13} .

3. Niet-waterige secundaire cel volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de positieve elektrode voorts een elektrisch geleidend materiaal omvat.

4. Niet-waterige secundaire cel volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de positieve elektrode een elektrisch geleidingsvermogen van tenminste $10(\text{ohm-cm})^{-1}$ heeft.

5. Niet-waterige secundaire cel volgens conclusie 2 of 4, met het kenmerk, dat de elektrolyt lithiumhexafluorarsenaat in propyleen-carbonaat omvat.

6. Niet-waterige secundaire cel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vanadiumoxyde de nominale stoechiometrie VO_{2+y} heeft, waarbij y groter dan of gelijk aan 0,1 en kleiner dan of gelijk aan 0,2 is.

7. Niet-waterige secundaire cel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vanadiumoxyde een structuur heeft, die verkregen wordt bij thermische ontleding van ammoniummetavanadaat in een inerte of reducerende atmosfeer bij een temperatuur van ongeveer 450°C .

8. Niet waterige secundaire cel volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de structuur van het vanadiumoxyde verder gemodificeerd wordt door een warmtebehandeling bij temperaturen van ongeveer 650°C of lager.

7907478

FIG.1 X IN $Li_xV_6O_{13}$

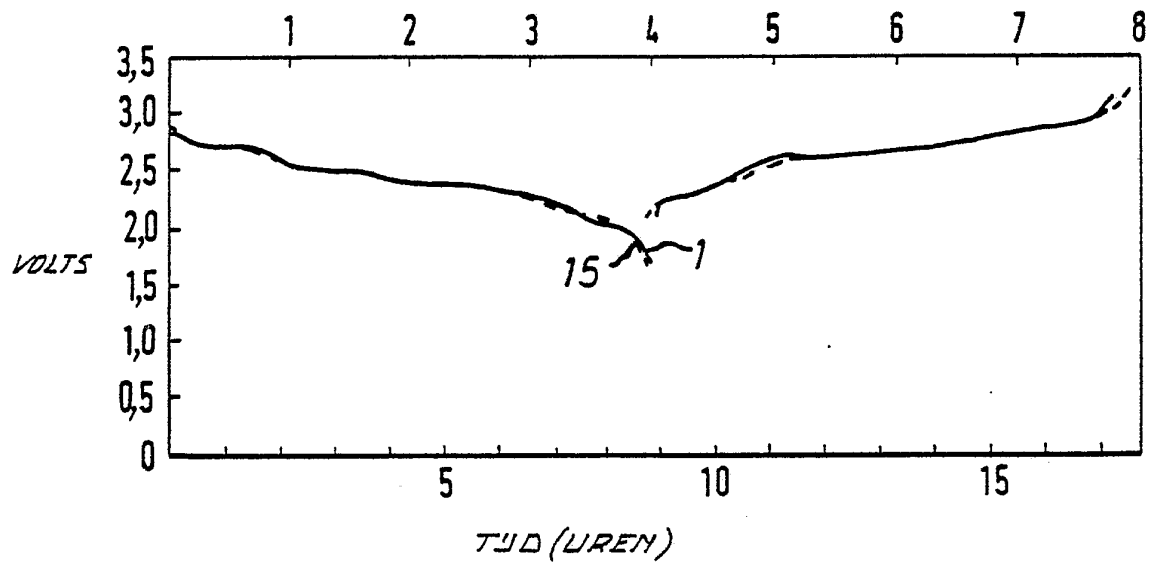
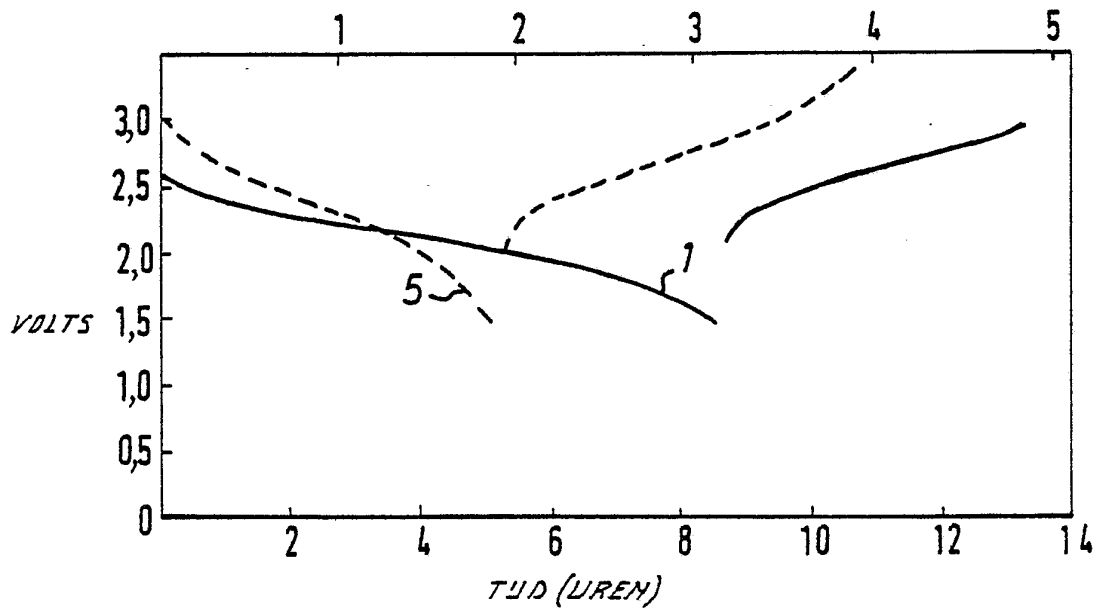


FIG.2 X IN $Li_xV_4O_9$



7907478

FIG. 3 X IN $Li_xVO_2(B)$

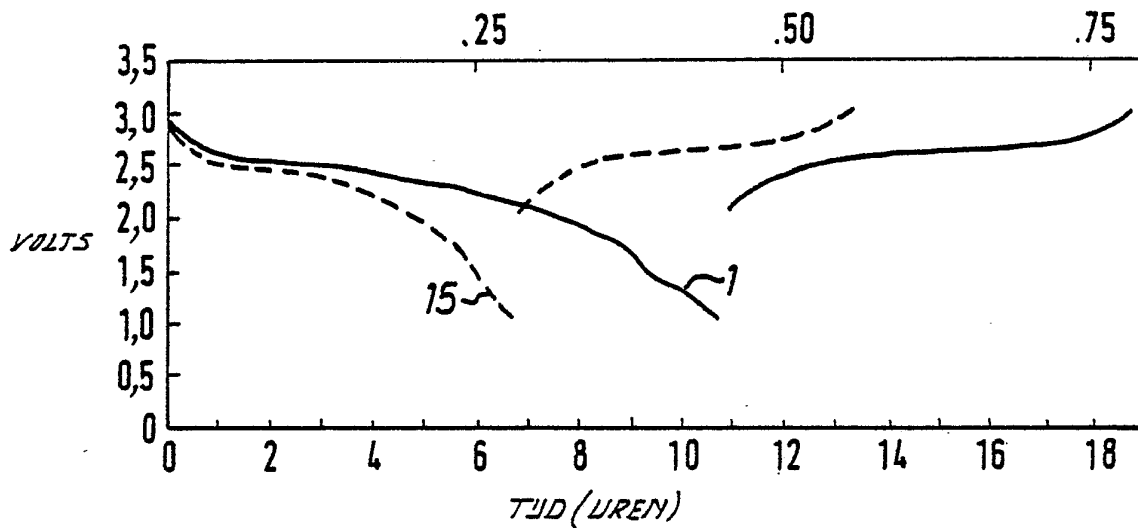


FIG. 4 X IN $Li_x(V_6O_{13}/V_3O_7)$

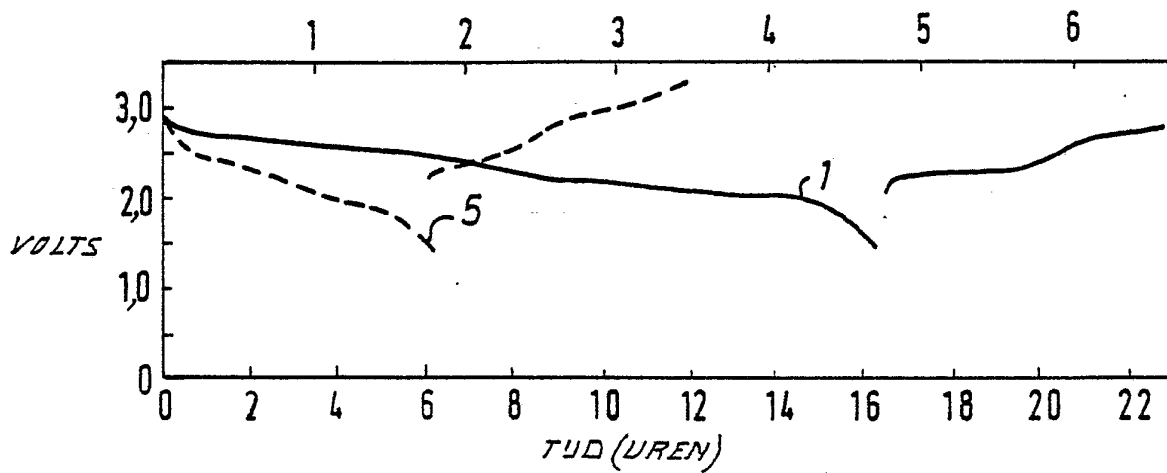


FIG.5 X IN $Li_xV_3O_7$

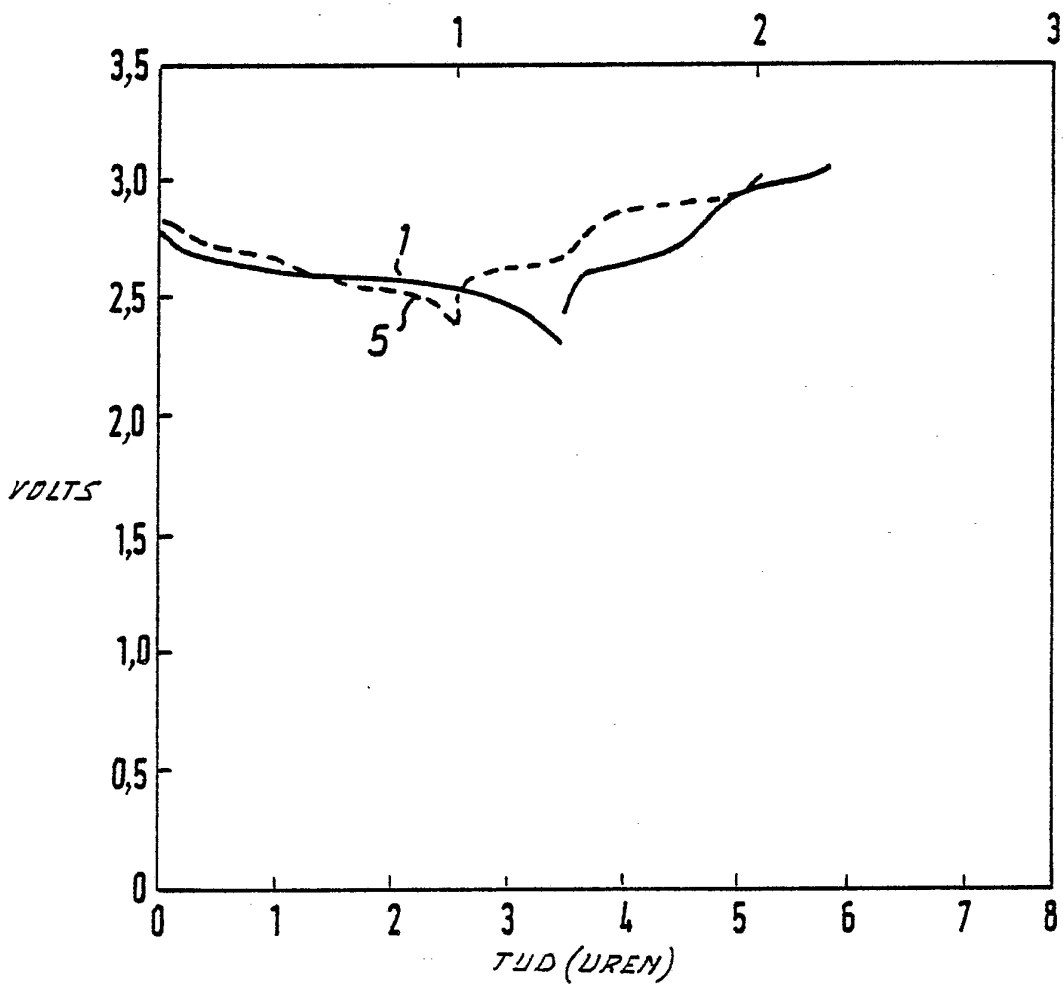
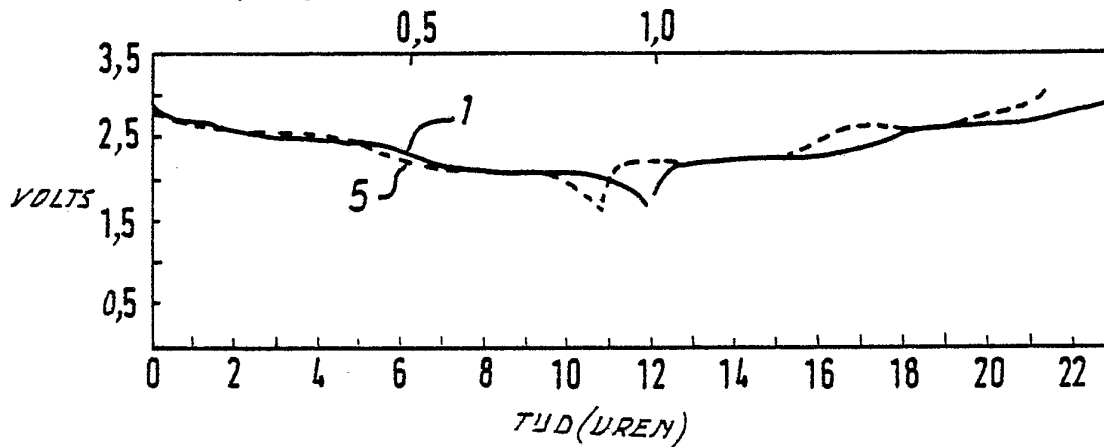


FIG.6 X IN $Li_xVO_{2.122}$



7907478