



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 14.04.76 (P. 188767)

Pierwszeństwo: 16.04.75  
Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 14.03.77

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1979

Int. Cl.<sup>2</sup> H01M 4/48  
H01M 6/16

Twórca wynalazku \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: VARTA Batterie Aktiengesellschaft, Hannover  
(Republika Federalna Niemiec)

**Element galwaniczny z elektrodą ujemną z metalu lekkiego  
bezwodnym elektrolitem i elektrodą dodatnią**

1

Przedmiotem wynalazku jest element galwaniczny z elektrodą ujemną z metalu lekkiego, bezwodnym elektrolitem i elektrodą dodatnią.

Metale lekkie ze względu na ich małe ciężary równoważnikowe i wysokie potencjały normalne mają jako materiały elektrod ogniów galwanicznych szczególnie wysokie gęstości energii. Z tej przyczyny szczególnie korzystnym materiałem elektrodowym jest lit.

Chemiczna reaktywność metali lekkich wymaga z jednej strony bezwodnego elektrolitu, a z drugiej stawia szczególne wymagania ze względu na wybór materiału na elektrodę dodatnią. Większość materiałów jest zbyt łatwo rozpuszczalna w elektrolitach, przez co pojemność użyteczna takich elektrod zmniejsza się znacznie w czasie składowania. W przypadku innych materiałów reakcja elektrochemiczna wytwarzania prądu jest hamowana tak silnie, że nie jest możliwe wydobywanie o większej gęstości prądu.

W opisie patentowym USA nr 3 415 687 jako depolaryzatory do ogniów galwanicznych z ujemnymi elektrodami z litu wymienia się przykładowo obok innych związków organicznych i tlenków metali również tlenki bizmutu. Jako sole elektrolityczne opisano związki chlorowcowe rozpuszczone w octanie metylu. Ogniwa tego rodzaju mają jedynie nieznaczną zdolność składowania i są skutkiem niedo-  
godnie wysokiego poziomu napięciowego niewy-  
mienne z ogniwami typu Leclanche'go. Oprócz tego

2

octan metylu ma bardzo niską temperaturę wrzenia, wynoszącą 57°C. Temperatura taka może wystąpić w czasie składowania. Powoduje to bardzo wysokie ciśnienie pary w gazoszczelnych ogni-  
wach. Użytkowanie gazoszczelnych ogniów tego ro-  
dzaju może łatwo prowadzić do powstania nie-  
szczelności. Mała przewodność jonowa tego elektro-  
litu pozwala jedynie na obciążenie o bardzo małej  
gęstości prądu i oprócz tego prowadzi do niskiego  
wykorzystania czynnej elektrochemicznie substan-  
cji elektrod, ponieważ napięcie ogniwa bardzo  
szybko spada poniżej przekraczalnej dolnej gra-  
nicy.

Celem wynalazku jest opracowanie elementu gal-  
wanicznego o wysokiej gęstości energii z elektro-  
dą ujemną z metalu lekkiego, zwłaszcza litu, który  
ma podczas całego obciążenia możliwie najbardziej  
stałe napięcie ogniwa i byłby wymieniały z in-  
nymi ogniwami oraz byłby zdolny do pracy w  
szerokim zakresie temperatur.

Element galwaniczny według wynalazku cha-  
rakteryzuje się, tym, że dający się redukować  
elektrochemicznie składnik substancji dodatniej  
elektrody stanowi zasadniczo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , a elektrolit  
stanowi roztwór soli przewodzącej w mieszaninie  
złożonej zasadniczo z węglanu propylenu oraz 1,2-  
dwumetoksytanu.

Dający się redukować elektrochemicznie skład-  
nik substancji dodatniej elektrody zawiera dodatek  
5—30% wagowo, korzystnie około 15% wagowo

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ , albo 0,5–5% wagowo, korzystnie około 1,5% wagowo mialkiego metalicznego bizmutu.

Elektrolit stanowi roztwór w przybliżeniu 1 molarowy  $\text{LiClO}_4$  w mieszaninie węglanu propylenu i 1,2-dwumetoksyetanu w stosunku objętościowym około 40:60, albo w mieszaninie węglanu propylenu, 1,2-dwumetoksyetanu i czterowodorofuranu w stosunku objętościowym około 30:35:35.

Substancja dodatniej elektrody zawiera korzystnie 2–7% wagowo, zwłaszcza 4,5% wagowo grafitu, oraz 0,3–0,7% wagowo, zwłaszcza 0,5% wagowo policzterofluoroetyleny, w postaci domieszek.

Ogniwo galwaniczne z litową elektrodą ujemną,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  jako czynnym elektrochemicznie materiałem elektrody dodatniej i elektrolitem w postaci roztworu soli przewodzącej w mieszaninie węglanu propylenu i dwumetoksyetanu jest szczególnie korzystne, ponieważ daje się dobrze przechowywać, działa pewnie w szerokim zakresie temperatury a jego napięcie na zaciskach jest całkowicie zgodne z napięciem ogniwa Leclanche'go. Jako elektrolit szczególnie korzystny jest około 1 molarowy roztwór nadchloranu litu w mieszaninie węglanu propylenu i 1,2-dwumetoksyetanu w stosunku objętościowym około 40:60.

Dla zastosowania ogniwa według wynalazku w szerokim zakresie temperatury szczególnie korzystny jest elektrolit zawierający 25–35% objętościowo węglanu propylenu, 30–40% objętościowo 1,2-dwumetoksyetanu, oraz 30–40% objętościowo czterowodorofuranu. Składniki te — węglan propylenu, 1,2-dwumetoksyetan i czterowodorofuran korzystnie stosuje się w stosunku objętościowym 30:35:35. W tej mieszaninie rozpuszcza się nadchloran litu w stężeniu 0,8–1,2 mola/L, korzystnie 1 mol/L. Ogniwa galwaniczne z tym elektrolitem wyróżniają się zdolnością do długiego składowania. Po rocznym przechowywaniu nie stwierdza się utraty pojemności. Substancję czynną wykorzystuje się znacznie lepiej niż w 80%. Również w temperaturze  $-20^\circ\text{C}$  wykorzystanie substancji czynnej wynosi 70%, przy czym napięcie jest stałe w czasie całego wyładowania. Oprócz tego elektrolit ma wysoką temperaturę wrzenia i niskie ciśnienie pary.

W ogniwach galwanicznych z elektrodą dodatnią z  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , nieznaczne zawartości wyższych tlenków prowadzą do początkowo wyższych, stopniowo zmniejszających się napięć przy wyładowaniu. Niewielki dodatek  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  zmniejsza to początkowo wysokie napięcie wyładowania. Jest to szczególnie potrzebne przy zasilaniu czułych przyrządów elektronicznych. Do wytwarzania elektrod dodatnich do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dodaje się 5–30% wagowych, korzystnie 15% wagowo  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Do tego materiału dodaje się dla uzyskania dobrej przewodności elektronicznej 2–7% wagowo, korzystnie 4,5% wagowo grafitu. Obok  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  korzystny jest również dla obniżenia wysokiego początkowo napięcia dodatk mialkiego, metalicznego bizmutu. Do masy  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dodaje się 0,5–5% wagowo, korzystnie około 2,5% wagowo bizmutu w postaci proszku o średnicy ziaren poniżej 60  $\mu\text{m}$  i ogrzewa w temperaturze około  $600^\circ\text{C}$  w ciągu godziny w atmosferze gazu obojętnego. Rozkładają się przy tym

wyższe tlenki bizmutu, odpowiedzialne za wysokie napięcie początkowe. Możliwe jest również zredukowanie elektrochemiczne wyższych tlenków do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  za pomocą prądu o natężeniu około  $2\text{mA}/\text{cm}^2$  w ciągu około 5 godzin.

Przedmiot wynalazku wyjaśniono bliżej na rysunku, na którym krzywe a, b i c przedstawiają charakterystyki wyładowania ogniów guzikowych o jednakowej pojemności, mających ujemną elektrodę litową, dodatnią elektrodę w zasadzie z  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i elektrolit stanowiący roztwór 1 mol/L nadchloranu litu w mieszaninie węglanu propylenu, 1,2-dwumetoksyetanu i czterowodorofuranu w stosunku objętościowym 30:35:35. Krzywa a przedstawia napięcie wyładowania w woltach w zależności od czasu wyładowania w godzinach, przy stałym prądzie wyładowania 1,5 mA, w temperaturze pokojowej dla guzikowego ogniwa z czystym  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  jako substancją elektrody dodatniej.

Wyraźnie jest widoczne stopniowe obniżanie się napięcia na początku wyładowania. W przeciwieństwie do tego w takim samym ogniwie z elektrodą  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  z dodatkiem około 2,5% wagowo metalicznego bizmutu w postaci proszku wyraźnie zmniejszono ten początkowy spadek napięcia. Uwidacznia to krzywa b w takich samych warunkach co krzywa a. Krzywa c przedstawia charakterystykę wyładowania ogniwa z dodatkiem bizmutu w temperaturze  $-20^\circ\text{C}$  i przy prądzie wyładowania 1,5 mA. Również w tych warunkach początkowy spadek napięcia jest zaledwie zauważalny. Przy tym w temperaturze  $-20^\circ\text{C}$  wykorzystuje się około 70% pojemności istniejącej w temperaturze pokojowej.

Wytrzymałość mechaniczną niezbędną do przeróbki substancji elektrody dodatniej uzyskuje się przez dodanie 0,3–0,7% wagowo, korzystnie 0,5% wagowo policzterofluoroetyleny. Tę masę elektrodową nasycy się w ciągu wielu godzin podanym roztworem elektrolitu, tak że tylko nieznaczna ilość elektrolitu wprowadza się do obudowy ogniwa. W ten sposób przeważającą część elektrolitu jest zawarta w substancji elektrody dodatniej.

Ogniwa galwaniczne według wynalazku wyróżniają się dobrą zdolnością składowania. Można je wyładowywać przy wysokich gęstościach prądu w szerokim zakresie temperatury. Napięcie ogniwa jest stałe również przy większych gęstościach prądu, podczas całej fazy wyładowania. Ogniwa mają napięcie 1,5 V i są wobec tego wymienne z ogniwami Leclanche'go, przy 4–5 razy większej gęstości prądu.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Element galwaniczny z elektrodą ujemną z metalu lekkiego, bezwodnym elektrolitem i elektrodą dodatnią, **znamienny tym**, że dający się zredukować elektrochemicznie składnik substancji dodatniej elektrody stanowi zasadniczo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , a elektrolit stanowi roztwór soli przewodzącej w mieszaninie złożonej zasadniczo z węglanu propylenu oraz 1,2-dwumetoksyetanu.

2. Element według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

dający się redukować elektrochemicznie składnik substancji dodatniej elektrody zawiera dodatek 5—30% wagowo, korzystnie około 15% wagowo  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

3. Element według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dający się redukować elektrochemicznie składnik substancji dodatniej elektrody zawiera dodatek 0,5—5% wagowo, korzystnie około 1,5% wagowo miążkiego metalicznego bizmutu.

4. Element według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolit stanowi roztwór w przybliżeniu 1 mola-  
 10 wy  $\text{LiClO}_4$  w mieszaninie węglanu propylenu i 1,2-

-dwumetoksyetanu w stosunku objętościowym około 40 : 60.

5. Element według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolit stanowi roztwór w przybliżeniu 1 mola-  
 5 lowy  $\text{LiClO}_4$  w mieszaninie węglanu propylenu, 1,2-dwumetoksyetanu i czterowodorofuranu w stosunku objętościowym około 30 : 35 : 35.

6. Element według zastrz. 2 albo 3, **znamienny tym**, że substancja dodatniej elektrody zawiera  
 10 2—7% wagowo, korzystnie 4,5% wagowo grafitu, oraz 0,3—0,7% wagowo, korzystnie 0,5% wagowo policzterofluoroetyleny, w postaci domieszek.

