



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.²: H 01 M 2/02
H 01 M 4/38
H 01 M 6/02



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

616 529

⑳① Gesuchsnummer: 2783/77

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

⑳② Anmeldungsdatum: 07.03.1977

⑳③ Priorität(en): 08.03.1976 US 664780

⑦② Erfinder:
Arabinda Narayan Dey, Needham/MA (US)

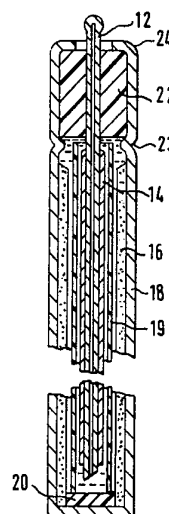
⑳④ Patent erteilt: 31.03.1980

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.03.1980

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

⑤④ Elektrochemische Miniaturzelle und Verfahren zur Herstellung derselben.

⑤⑦ Zur Erzielung möglichst geringer Abmessungen und höherer Energiedichte als bisher weist diese Miniaturzelle ein längliches, zylindrisches, an einem Ende offenes Metallgehäuse (18) auf. Der Stromsammler (12), die Elektrode (14) und der Gehäuseverschluss (22) sind als ein vorgefertigtes Bauteil ausgebildet, um eine gute Abdichtung zu erzielen. Der zum Verschiessen des offenen Endes des Metallgehäuses (18) dienende Gehäuseverschluss (22) umschliesst den aus einem Metallröhrchen (12) bestehenden Stromsammler. Als Elektrode ist eine Schicht (14) aus einem ersten aktiven Elektrodenmaterial auf dem Metallröhrchen (12) unterhalb dem aus Dichtungsmaterial bestehenden Gehäuseverschluss (22) angeordnet. Das als Stromsammler vorgesehene Metallröhrchen (12) dient zusätzlich als Leitung zum Füllen der Zelle mit einem Elektrolyten, und ist nach dem Füllen der Zelle an seinem äusseren Endstück verschliessbar. An der Innenwandung des Metallgehäuses (18) ist eine aus einem zweiten aktiven Elektrodenwerkstoff bestehende Schicht (16) angeordnet. Der Elektrolyt besteht aus einem Alkalimetallsalz, welches in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist, insbesondere Lithium und Silberchromat. Zwischen dem ersten und dem zweiten Elektrodenwerkstoff (14 bzw. 16) ist ein Abstandshalter (19) angeordnet.



PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrochemische Miniaturzelle mit einem Volumen von weniger als 0,2 ccm, gekennzeichnet durch ein längliches, zylindrisches, an einem Ende offenes Metallgehäuse (18; 118), einen Stromsammeler (12; 112), eine Elektrode (14; 114) und einen Gehäuseverschluss (22; 122) aufweisendes vorgefertigtes Bauteil, bei welchem der zum Verschiessen des offenen Endes des Metallgehäuses (18; 118) dienende Gehäuseverschluss (22; 122) den als Metallröhrchen (12; 112) ausgebildeten Stromsammeler umschliesst und eine Schicht (14; 114) aus einem ersten aktiven Elektrodenmaterial auf dem Metallröhrchen (12; 112) unterhalb dem aus Dichtungsmaterial bestehenden Gehäuseverschluss (22; 122) angeordnet ist, wobei das Metallröhrchen (12; 112) axial in dem Metallgehäuse (18; 118) angeordnet ist und als Leitung zum Füllen der Zelle mit einem Elektrolyten dient und nach dem Füllen an seinem äusseren Endstück verschliessbar ist, ferner durch eine Schicht (16; 116) an der Innenwandung des Metallgehäuses (18; 118) aus einem zweiten aktiven Elektrodenwerkstoff, einem organischen Lösungsmittel und einem Elektrolyten aus einem Alkalimetallsalz, das in den organischen Lösungsmitteln gelöst ist und schliesslich durch einen Abstandshalter (19; 119) zwischen dem ersten und dem zweiten Elektrodenwerkstoff.

2. Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Elektrodenwerkstoff Lithium ist.

3. Zelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Elektrodenwerkstoff Silberchromat ist.

4. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallgehäuse (18; 118) aus korrosionsbeständigem Stahl besteht.

5. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallgehäuse (17) eine nach innen gerichtete Sicke (23) aufweist, dass der Gehäuseverschluss ein Kunststoffstopfen (22) ist, der im wesentlichen inert gegenüber den Komponenten im Gehäuse ist, und dass das offene Endstück (24) des Gehäuses (18) radial nach innen gebogen ist und dabei den Stopfen gegen die Sicke drückt.

6. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehäuseverschluss einen Glasring (121) und eine diesen umschliessende Metallmanschette (122) aufweist, wobei der Glasring das Metallröhrchen (112) dichtend umschliesst und die Metallmanschette in das offene Endstück des Metallgehäuses passt, mit dem Rand des Metallgehäuses verschweisst ist und somit einen hermetischen Verschluss bildet.

7. Verfahren zur Herstellung einer elektrochemischen Miniaturzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein erster aktiver Elektrodenwerkstoff als Schicht auf das Teil des Metallröhrchens aufgebracht wird, das sich unterhalb dem aus Dichtungsmaterial bestehenden Gehäuseverschluss erstreckt, dass ein zweiter aktiver Elektrodenwerkstoff als eine Schicht an der Innenwandung eines länglichen, zylindrischen, an einem Ende offenen Metallgehäuses mit einem Volumen von weniger als 0,2 ccm angebracht wird, wobei die innere Oberfläche des zweiten Elektrodenwerkstoffes einen Hohlraum mit einem Durchmesser bildet, der grösser ist als derjenige des Metallröhrchens mit der Schicht des ersten Elektrodenwerkstoffes, dass am oberen Ende des Metallröhrchens Mittel zum Abdichten des offenen Endstückes des Metallgehäuses befestigt werden, dass in dem Hohlraum axial ein Abstandshalter und das Metallröhrchen angeordnet werden, wobei die Mittel zum Abdichten in diejenige Stellung gebracht werden, in der sie das Metallgehäuse abdichten können, dass eine organische Elektrolytlösung durch das Metallröhrchen eingeführt wird und dass das Metallröhrchen danach oberhalb der Dichtungsmittel verschlossen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Elektrodenwerkstoff Lithium ist.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Elektrodenwerkstoff ein Silberchromat ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus dem zweiten Elektrodenwerkstoff durch Füllen des Metallgehäuses mit dem zweiten Elektrodenwerkstoff in Pulverform, anschliessendes Verdichten des Pulvers und Ausdrehen eines zentrischen Teilbereiches aus dem verdichteten Pulver gebildet wird, wobei gleichzeitig der Hohlraum und die Schicht an der Innenwandung des Metallgehäuses entsteht.

11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Elektrodenwerkstoff auf das untere Teil des Metallröhrchens in folgenden Verfahrensstufen aufgebracht wird:

- a) der Elektrodenwerkstoff wird in Pulverform in die eine der beiden Hälften einer aufgeklappten Pressform gegeben;
- b) das Metallröhrchen wird auf das Pulver in der Pressform gelegt;
- c) weiterer Elektrodenwerkstoff in Pulverform wird auf das Metallröhrchen aufgetragen und
- d) die Pressform wird geschlossen und das Pulver um das Metallröhrchen gepresst.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die äussere Oberfläche des Metallröhrchens vor dem Auftragen des Pulvers mit einem feinmaschigen Metallgitter bedeckt wird, das sich chemisch mit dem Elektrodenwerkstoff verträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallröhrchen in der Längsachse einer rohrförmigen Kammer gehalten wird und dass der Elektrodenwerkstoff mittels eines Strangpresskopfes in die Kammer extrudiert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der extrudierte Elektrodenwerkstoff Silberchromat ist.

15. Verfahren nach Anspruch 7 oder 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass der andere Elektrodenwerkstoff Lithium ist und dass ein Rohling aus Lithium in das Metallgehäuse gegeben wird, in den ein Dorn gedrückt wird, so dass das Lithium als Schicht an die Innenwandung des Metallgehäuses gepresst wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstandshalter aus flexiblen Polyolefin besteht, das zum Einsetzen in das Metallgehäuse um eine geschlitzte Spindel gewickelt wird, die zusammen mit dem Abstandshalter in das Metallgehäuse eingeführt und dann so herausgedreht wird, dass der Abstandshalter an seinem Platz bleibt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehäuseverschluss einen Kunststoffstopfen aufweist, der im wesentlichen inert gegenüber den Komponenten in der Zelle ist, und dass das Metallgehäuse durch Verformen, insbesondere Umbördeln des Randes, abdichtend verschlossen wird, wobei der Kunststoffstopfen zusammengedrückt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehäuseverschluss konzentrische Ringe aus Glas und Metall aufweist, wobei der Glasring zwischen dem Metallröhrchen und dem Metallring angeordnet und mit diesen abdichtend verbunden ist, während der Metallring, der in das offene Endstück des Metallgehäuses passt, mit dem Rand des Metallgehäuses verschweisst wird und somit einen hermetischen Verschluss bildet.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Elektrolytlösung mittels einer Injektionsspritze durch das Metallröhrchen in das Gehäuse eingeführt wird.

Die Erfindung betrifft eine elektrochemische Miniaturzelle mit einem Volumen von weniger als 0,2 ccm sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Eine Miniaturzelle dieser Art ist aus der DT-OS 2 361 223 bekannt. Die Abmessungen derartiger Zellen betragen 2,5 mm im Durchmesser und 19 mm in der Länge bei einem Volumen von ca. 0,09 ccm. Diese Zellen werden überall dort verwendet, wo der zur Verfügung stehende Raum begrenzt ist. Mit einem Li/SO₂-System stellt eine derartige Zelle wegen ihrer grossen Energiedichte eine Hochleistungszelle dar.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Miniaturzelle der eingangs beschriebenen Art so zu verbessern, dass sie bei einem Volumen bis zu 0,2 ccm, insbesondere 0,164 ccm (0,01 inch³) eine höhere Energiedichte liefern kann, als dies bei Verwendung von Schwefeldioxyd möglich ist.

Diese Aufgabe wird bei einer elektrochemischen Miniaturzelle der eingangs beschriebenen Art erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass sie gekennzeichnet ist durch ein längliches, zylindrisches, an einem Ende offenes Metallgehäuse, ein einen Stromsammelr, eine Elektrode und einen Gehäuseverschluss aufweisendes vorgefertigtes Bauteil, bei welchem der zum Verschiessen des offenen Endes des Metallgehäuses dienende Gehäuseverschluss den als Metallröhrchen ausgebildeten Stromsammelr umschliesst und eine Schicht aus einem ersten aktiven Elektrodenmaterial auf dem Metallröhrchen unterhalb dem aus Dichtungsmaterial bestehenden Gehäuseverschluss angeordnet ist, wobei das Metallröhrchen axial in dem Metallgehäuse angeordnet ist und als Leitung zum Füllen der Zelle mit einem Elektrolyten dient und nach dem Füllen an seinem äusseren Endstück verschliessbar ist, ferner durch eine Schicht an der Innenwandung des Metallgehäuses aus einem zweiten aktiven Elektrodenwerkstoff, einem organischen Lösungsmittel und einem Elektrolyten aus einem Alkalimetallsalz, das in den organischen Lösungsmitteln gelöst ist und schliesslich durch einen Abstandshalter zwischen dem ersten und dem zweiten Elektrodenwerkstoff.

Eine solche Zelle besitzt die Betriebssicherheit einer grösseren Zelle mit den gleichen Elementen und kann durch ein Verfahren hergestellt werden, mit dem die üblichen Schwierigkeiten beim Umgang mit Werkstoffen, insbesondere leicht flüchtigen Werkstoffen, in einem Raum mit so winzigen Abmessungen überwunden werden können.

Eines der grössten Probleme bei der Herstellung jeder elektrochemischen Zelle besteht in der Abdichtung der Zelle. Bei einer Miniaturzelle der hier in Rede stehenden Abmessungen ist das Dichtungsproblem natürlich besonders schwierig zu lösen. Darüberhinaus erfordert die Anwesenheit von Lithium in der Zelle, dass der Zusammenbau in einer trockenen Atmosphäre erfolgt, da die Anwesenheit von Wasser wegen der extremen Aktivität von Lithium bei Feuchtigkeit gefährliche Bedingungen heraufbeschwören würde. Die Notwendigkeit, die Zelle in einer trockenen Atmosphäre zusammenzusetzen und zu verschliessen, erschwert aber die Handhabung, Abdichtung und Füllung der Zelle.

In Weiterbildung der Erfindung wird vorgeschlagen, dass als Elektrodenwerkstoff für die negative Elektrode Lithium und für die positive Elektrode Silberchromat verwendet wird. Weitere zweckmässige Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Ansprüchen 5 und 6 angegeben.

Die Erfindung umfasst auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Miniaturzelle.

Dieses Verfahren ist erfindungsgemäss dadurch gekennzeichnet, dass ein erster aktiver Elektrodenwerkstoff als Schicht auf das Teil des Metallröhrchens aufgebracht wird, das sich unterhalb dem aus Dichtungsmaterial bestehenden Gehäuseverschluss erstreckt, dass ein zweiter aktiver Elektroden-

werkstoff als eine Schicht an der Innenwandung eines länglichen, zylindrischen, an einem Ende offenen Metallgehäuses mit einem Volumen von weniger als 0,2 ccm angebracht wird, wobei die innere Oberfläche des zweiten Elektrodenwerkstoffes einen Hohlraum mit einem Durchmesser bildet, der grösser ist als derjenige des Metallröhrchens mit der Schicht des ersten Elektrodenwerkstoffes, dass am oberen Ende des Metallröhrchens Mittel zum Abdichten des offenen Endstückes des Metallgehäuses befestigt werden, dass in dem Hohlraum axial ein Abstandshalter und das Metallröhrchen angeordnet werden, wobei die Mittel zum Abdichten in diejenige Stellung gebracht werden, in der sie das Metallgehäuse abdichten können, dass eine organische Elektrolytlösung durch das Metallröhrchen eingeführt wird und dass das Metallröhrchen danach oberhalb der Dichtungsmittel verschlossen wird.

Dieses Verfahren stellt sicher, dass die erfindungsgemässe Miniaturzelle dauerhaft hermetisch abgeschlossen bleibt und erlaubt das Füllen eines bereits verschlossenen Zellengehäuses, ohne dass dabei der hermetische Verschluss zerstört werden muss. Aus einer derartigen Zelle können auch keine leichtflüchtigen Elektrolyte austreten, so dass der für die volle Leistung der Zelle notwendige Elektrolyt stets erhalten bleibt.

Zweckmässige Ausgestaltungen der erfindungsgemässen Verfahren sind in den Ansprüchen 8 bis 19 angegeben.

Neben Silberchromat besitzen auch andere geeignete Werkstoffe für die positive Elektrode eine grosse Energiedichte, insbesondere die Chromate der anderen Metalle wie beispielsweise Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Quecksilber, Thallium, Blei und Wismuth, und ihre Bichromate, basischen Chromate, Vanadate, Molybdate, Permanganate, Jodate, Oxyde und Kohlenstoffmonofluoride (C_xF), wo x ≤ 4 ist.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand zweier in der Zeichnung dargestellter Ausführungsbeispiele beschrieben und erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen Längsschnitt durch ein erstes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemässen Miniaturzelle;

Fig. 2 einen Längsschnitt durch ein zweites Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemässen Miniaturzelle und

Fig. 3 Leistungskennlinien erfindungsgemässer und bekannter Miniaturzellen.

Die im folgenden beschriebenen Ausführungsbeispiele stellen elektrochemische Miniaturzellen mit einem Durchmesser von 2,5 mm und einer Länge von 19 mm dar. In dieser Grösse entsprechen sie den bekannten, beispielsweise in der DT-OS 2 361 223 beschriebenen Zellen, deren Energieabgabe 24 mWh beträgt. Die Energieabgabe der erfindungsgemässen Miniaturzellen mit den identischen Abmessungen und einer positiven Elektrode aus Silberchromat beträgt 45 mWh. Bei beiden Zellentypen wurde die Energieabgabe bei 2 bis 3 V und 2 bis 3 mA bestimmt.

Die Miniaturzelle gemäss Fig. 1 weist ein Metallröhrchen 12 auf, das als Stromsammelr für eine das Röhrchen konzentrisch umgebende negative Elektrode 14 aus Lithium wirkt. Das Metallröhrchen 12 erstreckt sich an beiden Enden über die negative Elektrode 14 hinaus. Koaxial zur negativen Elektrode 14 ist eine positive Elektrode 16 aus Silberchromat an der Innenwandung eines zylindrischen Gehäuses 18 aus korrosionsbeständigem Stahl vorgesehen. Die Elektroden 14 und 16 sind durch einen isolierenden Abstandshalter 19 voneinander getrennt. Das Metallröhrchen 12 durchdringt eine Kunststofftrennwand 22 in Form einer Kunststofftülle, mittels derer das Gehäuse 18 vor Einfüllen des Elektrolyten in die Zelle abgedichtet wird. Der Elektrolyt wird mittels einer Injektionskanüle durch das Metallröhrchen 12 in flüssiger Phase in die Zelle eingespritzt. Nach dem Füllvorgang wird das Metallröhrchen 12 von der Füllquelle getrennt und oberhalb der Kunststofftrennwand bzw. Tülle 22 in bekannter Weise zugeschmolzen.

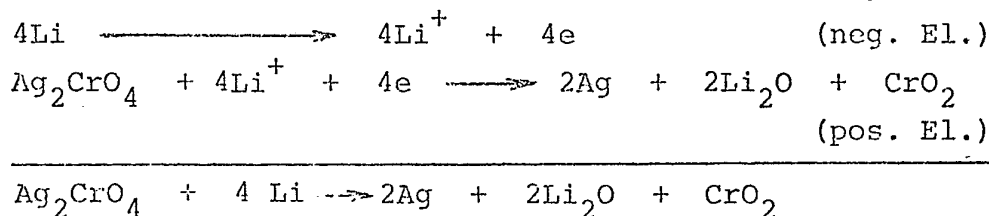
Im Bereich 24 wird der obere Rand des Behälters 18 sodann

radial nach innen umgebogen, bis er dicht auf das obere Teilstück der Tülle 22 drückt. Dieser nach unten gerichtete Druck wird durch einen nach oben gerichteten Druck aufgenommen, der von einer Sicke 23 im Gehäuse 18 erzeugt wird, auf der die Tülle 22 sitzt. Eine Scheibe 20 aus Polytetrafluoräthylen isoliert den Boden des Metallgehäuses 18 gegen die negative Elektrode 14.

Bei dem Ausführungsbeispiel gemäss Fig. 2 ist die Kunststofftrennwand 22 des ersten Ausführungsbeispiels ersetzt durch eine Glas-Metall-Dichtung, die die Zelle hermetisch abdichtet. Hier ist das obere Endstück des Metallröhrchens 112 abdichtend mit einem Glasring 121 verbunden, der seinerseits von einer Metallmanschette 122 umgeben ist, mit der er ebenfalls abdichtend verbunden ist. Die Verbindungen zwischen Metallröhrchen 112, Glasring 121 und Metallmanschette 122 sind hermetisch dicht und erlauben keinerlei Austreten des Elektrolyten aus der geschlossenen Zelle.

Die Glas-Metall-Dichtung wird vor der Anbringung der negativen Elektrode 114 auf dem Metallröhrchen 112 gebildet. Das Aufbringen des Lithiums auf das Metallröhrchen 112 erfolgt in folgender Weise: Das Lithium wird in Pulverform in die eine der beiden Hälften einer aufgeklappten Pressform gegeben. Daraufhin wird das Metallröhrchen 112 zusammen mit dem die Abdichtung darstellenden Glasring 121 und der Metallmanschette 122 auf das Pulver in der Pressform gelegt und weiteres Pulver auf das Metallröhrchen aufgetragen. Sodann wird die Pressform geschlossen und das Pulver um das Metallröhrchen 112 gepresst. Um die Haftung des Pulvers auf dem Metallröhrchen 112 zu erhöhen, wird die äussere Oberfläche des Metallröhrchens vor dem Auftragen des Lithiumpulvers mit einem feinmaschigen Metallgitter bedeckt, das sich chemisch mit dem Lithiumpulver verträgt.

Als zweckmässig hat sich für das Anbringen des Elektrodenwerkstoffes auf dem Metallröhrchen 112 auch folgendes Verfahren erwiesen: Das Metallröhrchen 112 wird ebenfalls zusammen mit dem Glasring 121 und der Metallmanschette 122, mit denen es den abdichtenden Verschluss des Zellengehäuses 118 bilden soll, in der Längsachse einer rohrförmigen Kammer angeordnet, in die sodann der Elektrodenwerkstoff mittels eines Strangpresskopfes extrudiert wird. Dieses Verfahren wird insbesondere dann bevorzugt, wenn auf dem Metallröhrchen 112 oder entsprechend beim ersten Ausführungsbeispiel auf dem Metallröhrchen 12 der Werkstoff der positiven Elektrode aufgetragen werden soll. So ist ganz allgemein zu bemerken dass – obgleich bei den Zellen gemäss Fig. 1 und 2 die negative Elektrode stets als Zentralelektrode und die positive Elektrode als Schicht an der Wandung des Gehäuses gezeigt wird – die Positionen der beiden Elektroden ohne weiteres gegeneinander vertauscht werden können.



Bei einer Entladung erhält man ungefähr 70% der theoretischen Kapazität der Zelle oberhalb 2 Volt bei einer Stromdichte von 1 mA/cm². Die theoretische Energiedichte, bezogen auf die Volumeneinheit ist mit 3,35 Wh/ccm bei dem Li/Ag₂CrO₄-System mindestens zweimal so gross wie diejenige bei dem Li/SO₂-System mit 1,34 Wh/ccm.

An Werkstoffen, die sich mit den verschiedenartigsten Zellenkomponenten chemisch vertragen, bieten sich folgende an:

Bei beiden hier beschriebenen Ausführungsbeispielen besteht die positive Elektrode 16 bzw. 116 aus Silberchromat. Die Schicht 16 bzw. 116 an der Innenwandung des Gehäuses 18 bzw. 118 wird durch Füllen des Gehäuses mit Silberchromat in Pulverform erzeugt, das anschliessend in dem Gehäuse verdichtet wird und aus dem ein zentrischer Teilbereich des verdichteten Pulvers mit Hilfe eines Spezialbohrers herausgedreht wird. Die Grösse des Teilbereiches ist so bemessen, dass das Metallröhrchen 12 bzw. 112 mit der negativen Elektrode 14 bzw. 114 und dem darum gewickelten isolierenden Abstandshalter 19 bzw. 119 gerade in diesen Teilbereich hineinpasst.

Es ist aber auch möglich, Metallröhrchen und negative Elektrode einerseits und Abstandshalter andererseits getrennt in das Gehäuse einzusetzen. Als besonders zweckmässig hat sich erwiesen, den Abstandshalter 19 bzw. 119 aus flexiblem Polyolefin herzustellen, das um eine geschlitzte Spindel gewickelt wird, die zusammen mit dem Abstandhalter in das mit der positiven Elektrode 16 bzw. 116 versehene Metallgehäuse eingeführt und dann so herausgedreht wird, dass der Abstandshalter an seinem Platz bleibt. Danach wird das aus dem Metallröhrchen 12 der Kunststofftülle 22 und der negativen Elektrode 14 bzw. dem Metallröhrchen 112, dem Glasring 121, der Metallmanschette 122 und der negativen Elektrode 114 vorgefertigte Bauteil in das Gehäuse 18 bzw. 118 eingesetzt. Das Verschliessen der Zelle durch Umbördeln des Bereiches 24 des Gehäuses 18 beim ersten Ausführungsbeispiel ist bereits beschrieben worden. Beim zweiten Ausführungsbeispiel gemäss Fig. 2 wird der obere Rand des Metallgehäuses 118 mit dem oberen Umfang der Metallmanschette 122 durch Elektronenstrahl- oder Laserschweissung hermetisch dicht verbunden.

Wird die Lithiumelektrode als konzentrische Schicht an die Innenwandung des Zellengehäuses gelegt, so hat sich für die Bildung der etwa 0,1 mm dicken Schicht folgendes Verfahren als zweckmässig erwiesen: ein Rohling aus Lithium wird in das Metallgehäuse 18 bzw. 118 gegeben und in die auf einem Drehtisch befestigte Anordnung wird ein Dorn gedrückt, der das Lithium an die Innenwandung des Metallgehäuses presst und dort exakt die gewünschte Schichtstärke andrückt. Anschliessend wird der Dorn aus dem Metallgehäuse herausgezogen und die Lithiumschicht bleibt an der Innenwandung des Gehäuses.

Im Unterschied zu dem Li/SO₂-System der bekannten Zellen hat das oben beschriebene Li/Ag₂CrO₄-System einen Feststoffdepolarisator (Ag₂CrO₄) und zeigt kein Anwachsen des Druckes in der Zelle bei einer Temperaturerhöhung. Die negative Elektrode aus Lithium ist in beiden Systemen identisch und der Elektrolyt besteht bei dem hier in Rede stehenden System aus einem geeigneten Salz, beispielsweise LiClO₄, das in einer Mischung aus organischen Lösungsmitteln gelöst ist. Die Reaktionen dieser Zellen laufen wie folgt ab:

Zellenkomponenten	Werkstoffe
60 Stromsammler der z. B. aus Lithium bestehenden negativen Elektrode	Stahl, Ni, Cu, W, Ta und Ti
Stromsammler der z. B. aus Ag ₂ CrO ₄ bestehenden positiven Elektrode	korrosionsbeständiger Stahl, Ta, Ti, Pt und Au
65 isolierender und gegen Lösungsmittel beständiger Abstandshalter und Dichtungswerkstoffe	Polyolefine (z. B. Polypropylen, Polyäthylen) und polyhalogenierte Olefine (z. B. Polytetrafluoräthylen)

Einige der Dichtungswerkstoffe, die in dem Li/SO₂-System stabil sind, können in dem Elektrolyten des Li/Ag₂CrO₄-Systems instabil sein. Deshalb können die Dichtungseigenschaften einer Li/Ag₂CrO₄-Zelle durch Verwendung eines Polyäthylen- oder Polypropylenverschlusses anstelle des Gummiverschlusses bei den bekannten Zellen verbessert werden.

Das System der erfindungsgemässen Zelle entwickelt weder einen übermässigen Druck bei Normaltemperatur, noch erzeugt es bei der Lagerung irgend ein Gas, wie es die Alkaliesysteme mit Zinkelektrode tun. Beide Eigenschaften erleichtern den Aufbau einer wirklich hermetisch dichten Zelle. Bei dem ersten Ausführungsbeispiel besteht die positive Elektrode 16 aus einer Mischung von 86 Vol.-% Ag₂CrO₄, 9 Vol.-% Graphit und 5 Vol.-% kolloidales Polytetrafluoräthylen, die in das Gehäuse 18 eingefüllt ist. Danach wurde ein zentrales Stück herausgebohrt, so dass an der Innenwandung des Gehäuses 18 eine dünne Schicht aus dem Elektrodenwerkstoff und einem Depolarisator verbleibt. Auf den Boden des zentralen Bereiches wird eine Scheibe aus Polytetrafluoräthylen gedrückt, die den Gehäuseboden elektrisch isoliert. Die negative Lithiumelektrode 14 wurde auf einem Metallröhrchen 12 aus korrosionsbeständigem Stahl gebildet, das sowohl als Stromsammelr wie auch als Einfüllöffnung für den Elektrolyten dient. Vor Bildung der negativen Elektrode wird das Metallröhrchen 12 durch einen Polyäthylenstopfen 22 gedrückt und das mit Lithium zu bedeckende Teilstück des Metallröhrchens wird sodann in einem Presswerkzeug zwischen zwei 0,25 mm dicke Lithiumstreifen gelegt. Diese beiden Streifen werden dann um das Metallröhrchen 12 gedrückt und anschliessend wird eine mikroporöse Polypropylenfolie als Abstandshalter 19 um die negative Elektrode gewickelt.

Das gesamte Bauteil wird nunmehr in einen Trockenschrank gelegt und anschliessend in das Gehäuse 18 mit der positiven Elektrode 16 eingesetzt, das wie beschrieben verschlossen wird.

Ein organischer Elektrolyt aus einer 1molaren Lösung von LiCrO₄ in einer Mischung aus gleichen Volumina Propylencarbonat und Tetrahydrofuran wird mittels einer Injektionsspritze durch das Metallröhrchen 12 in die Zelle eingespritzt. Nach diesem Füllvorgang wird das Metallröhrchen 12 in einer Inertgasatmosphäre zugeschmolzen.

Zellen, die auf diese Weise zusammengebaut wurden, sind mit konstanten Strömen von 0,5, 1, 1,5 und 2,0 mA bei Raumtemperatur entladen worden. Die Leerlaufspannung dieser Zellen betrug ungefähr 3,4 Volt. Die mittlere Betriebsspannung variierte zwischen 2,4 und 2,7 Volt in Abhängigkeit von der Strombelastung. Die Zellenspannung blieb relativ stabil oberhalb von 2 Volt und fiel am Ende der Entladung stark ab. In Fig. 3 sind typische Entladungskurven von erfindungsgemässen Zellen (ausgezogene Linien) denjenigen der besten bekannten Zellen mit einem LiSO₂-System (gestrichelte Linien) gegenübergestellt. Auf der Abszisse ist die Zellenkapazität C in mAh und auf der Ordinate die Zellenspannung in Volt aufgetragen. Entladedaten von erfindungsgemässen Zellen sind in der Tabelle I aufgeführt. Durchschnittliche Energieabgaben von 59 mWh bei 1 mA, 42 mWh bei 1,5 mA und 45 mWh bei 2 mA wurden erreicht. Dies entspricht einer Verbesserung gegenüber den bekannten LiSO₂-Miniaturzellen um den Faktor 2.

Die Energiedichte pro Volumeneinheit einer Li/Ag₂CrO₄-Miniaturzelle wurde mit 0,6 Wh/ccm bei 1 mA Stromentnahme gemessen.

Das Li/Ag₂CrO₄-System hat gegenüber dem bekannten LiSO₂-System die folgenden Vorteile:

1. Das System steht nicht unter Druck. Der Dampfdruck der organischen Lösungsmittel liegt unter 1 atm bei Temperaturen bis 80 °C.

2. Die oben erwähnten vorteilhaften Eigenschaften des Systems führen zu einem einfacheren Zellaufbau und grösserer Reproduzierbarkeit.

3. Die Betriebskapazität der Zelle pro Volumeneinheit ist bei dem Li/Ag₂CrO₄-System grösser als diejenige bei einem LiSO₂-System.

4. Die abgegebene Energie der Li/Ag₂CrO₄-Miniaturzelle ist etwa zweimal so gross wie diejenige einer Li/SO₂-Zelle.

Daraus kann geschlossen werden, dass das Li/Ag₂CrO₄-System für die Anwendung in Miniaturzellen bei Stromentnahmen von 2 mA und weniger besser geeignet ist.

Obwohl die Erfindung in den Ausführungsbeispielen nur unter Bezugnahme auf eine Lithiumelektrode beschrieben wurde, ist es selbstverständlich, dass andere Werkstoffe für die negative Elektrode, wie beispielsweise die aktiven Metalle der Gruppen IA und IIA, verwendet werden können. Für den Fachmann ist es darüberhinaus klar, dass viele organischen Elektrolytlösungen verwendet werden können. Derartige organische Lösungen sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Propylen-Karbonat, Dimethylsulfit, Dimethylsulfoxid, N-nitronatriummethylamin, Gamma-Butyrolacton, Dimethylkarbonat, Methylformiat, Butylformiat, Dimethoxyäthan, Acetonitril und N:N Dimethylformamid. Elektrolytsalze für derartige Zellen umfassen die Salze der Leichtmetalle, wie beispielsweise Perchlorate, Tetrachloraluminat, Halogenide, Hexafluorophosphate und Hexafluorarsenate. Obgleich der beschriebene Aufbau der Zellen und das Verfahren zu ihrer Herstellung sich auf ein Primärelement bezieht, ist beides gleichermassen anwendbar auf Sekundärelemente.

Tabelle I
Leistungsdaten von Li/Ag₂CrO₄ Miniaturzellen

Zellen- nr.	Strom (mA)	Mittlere Zellen- spannung	Zellenkapazität bei 2 Volt (mA·h)	Miniaturzellen Gesamtenergie (mWh)
4	0,5	2,70	24	65
3	1,0	2,60	23	60
8	1,0	2,60	22	57
9	1,0	2,65	23	60
11	1,0	2,64	20	53
17	1,0	2,66	22,3	59
12	1,0	2,65	23,75	63
22	1,0	2,64	23,9	63
16	1,5	2,56	19	48
20	1,5	2,65	17,25	46
21	1,5	2,57	21,6	55
23	1,5	2,64	22,2	58
5	2,0	2,40	19	45
13	2,0	2,53	18,2	46
15	2,0	2,47	17	42
18	2,0	2,64	18	47
19	2,0	2,57	18,3	47
39	1,0	2,65	23,35	62
31	2,0	2,58	17,3	44
32	1,0	2,60	22,6	58

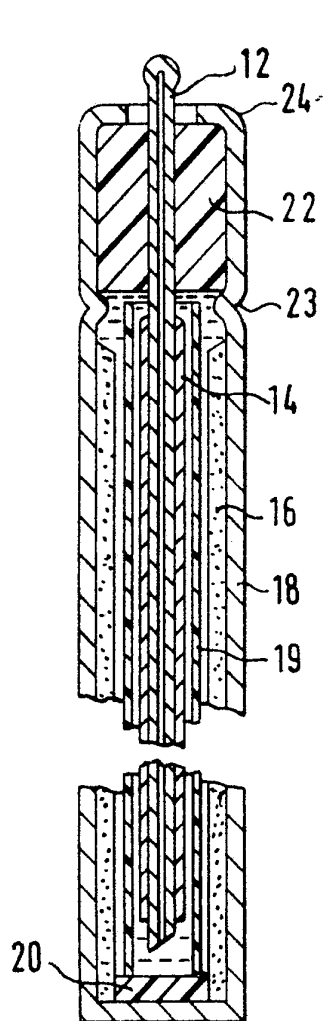


FIG. 1.

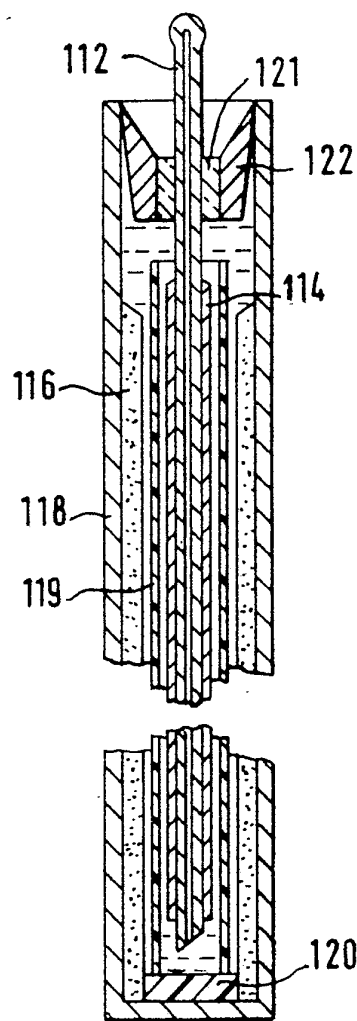


FIG. 2.

