



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 666 768 A5

⑤① Int. Cl.4: H 01 M 6/36
H 01 M 4/40

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978 -

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 5296/84

㉔ Anmeldungsdatum: 05.11.1984

㉔ Priorität(en): 21.11.1983 US 554005

㉔ Patent erteilt: 15.08.1988

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 15.08.1988

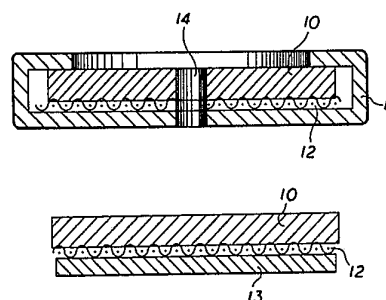
㉔ Inhaber:
Mine Safety Appliances Company, Pittsburg/PA
(US)

㉔ Erfinder:
Winchester, Clinton Stansbury, Severna
Park/MD (US)

㉔ Vertreter:
R. A. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤④ **Lithiumanode für thermische Batterie.**

⑤⑦ Die Lithiumanode für eine thermische Batterie umfasst ein Metallgitter (12), das zwischen einer sich in gleicher Richtung erstreckenden Anodenmischung und Metallpartikel angeordnet ist, wobei ein Metallkollektor (13) oder ein Metallbecher (11) mit der Mischung in Berührung steht.



PATENTASPRÜCHE

1. Lithiumanode für eine thermische Batterie, mit zusammengesetztem Anodematerial, das Lithium und Metallpartikel einschliesst, die vom geschmolzenen Lithium benetzbar, jedoch wenig oder gar nicht mit dem Lithium legierbar sind, wobei das Anodematerial gegen einen Metallkollektor angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass sich ein Metallgitter (12) zwischen der Anode (10) und dem Kollektor (11, 13) befindet, und sich in der gleiten Richtung wie diese erstreckt.

2. Lithiumanode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallpartikel Eisen, rostfreier Stahl, Nickel und Chromnickel sind.

3. Lithiumanode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallpartikel in Mengen von 70 bis 85 Gew.-% vorhanden sind.

4. Lithiumanode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkollektor (11) einen Metallbecher einschliesst, in dem sich das zusammengesetzte Anodenmaterial befindet.

5. Lithiumanode nach Anspruch 1, 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein mittiges Loch (14) aufweist.

6. Thermische Batterie, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Lithiumanode nach Anspruch 1 aufweist.

7. Batterie nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Lithiumanode nach Anspruch 2 aufweist.

8. Batterie nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Lithiumanode nach Anspruch 3 aufweist.

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Lithiumanode für eine thermische Batterie gemäss dem Oberbegriff des ersten Anspruches.

Derartige Batterien sind bekannt und wurden z.B. in der US-PS 4 221 849 beschrieben.

Thermische Batterien umfassen meistens eine Vielzahl von thermischen Zellen, die jeweils eine Anode, eine Kathode, einen Elektrolyten und eine eingebaute, anzündbare Heizquelle einschliessen. Der Elektrolyt ist in der Regel eine eutektische Mischung aus LiCl und KCl und die Kathode (Depolarisator) umfasst normalerweise Materialien, die in der elektromechanischen Zelle reduziert werden, wie z.B. Phosphate, Metalloxide, Borate und Chromate. Dabei sind typische thermische Zellen in den US-PSen Nr. 3 677 822, 3 527 615, 3 367 800, 3 930 888 und 4 119 769 beschrieben. Die letztgenannte PS 4 119 769 beschreibt die Verwendung einer Mischung aus Eisenpyrit und Bindemittel als Depolarisator, die gegenüber herkömmlichen Depolarisatormaterialien aus Calciumchromat oder Vanadiumpentoxid bedeutende Vorteile aufweisen. Die US-PS 4 044 192 beschreibt eine thermische Batterie mit einer mittigen Öffnung, die mit einem festen Schmelzmaterial gefüllt ist.

In der US-PS 4 221 849 ist eine Weiterentwicklung von thermischen Batterien beschrieben, bei denen die Anode eine pyrometallurgisch kombinierte Eisen-Lithium-Mischung darstellt, wobei das Verhältnis Lithium zum Eisen etwa 15 bis 35% beträgt. Bei diesen bevorzugten Verhältnissen werden die Eisenpartikelchen von der Oberflächenspannung des Lithiums zusammengehalten, statt mit ihm legiert zu sein. Typischerweise sind nur 20 Gewichts-% der Anode Lithium, und trotzdem behält das Material die wichtigen Lithiumeigenschaften bei und kann leicht gewalzt und geformt werden. Die vorliegende Erfindung bezieht sich dabei auf eine Weiterentwicklung des Anodenmaterials nach US-PS 4 221 849.

Thermische Batterien werden hergestellt indem eine Eisen-Lithium-Anode in einem Metallbecher angeordnet wird, wobei

die Anode dessen Basis berührt. Die aus dem Becher und der Anode bestehende Einheit umfasst ferner einen Isolator, der normalerweise aus flaumigen, chemisch stabilen, unbrennbaren Mineralfasern, z.B. dem Produkt mit dem Handelsnamen FIBERFRAX® besteht, das gegen die Anode im Becher angeordnet ist und als Trennglied zwischen dem zweischichtigen Depolarisator (vorzugsweise mit einer anolytischen und einer katholytischen Schicht) und der Anode dient.

Benachbart zum Depolarisator befindet sich eine anzündbare Wärmequelle. Jede Anode, jeder Depolarisator und jede anzündbare Wärmequelle umfassen eine Einheit, von der eine grosse Anzahl in einem Stapel angeordnet ist, so dass eine thermische Batterie entsteht.

Es wurde festgestellt, dass diese Batterien bei der Aktivierung während einiger Sekunden eine Störspannung von 0,5 bis 3 Volt und 15 kHz zwischen den Wellenspitzen abgaben. Diese Störspannung war im Kaltzustand der Batterien stark überhöht, verglichen mit dem warmen Zustand. In einigen Fällen wurde das Geräusch mit tiefem Pegel und hoher Frequenz als eine Fehlfunktion bei der Batterieprüfung betrachtet, was zum Ausordern von sonstwie guten Batterien führte. Zudem wurde festgestellt, dass diese Störspannungen den eigentlichen Aktivierungszustand der thermischen Batterie stark herabsetzten.

Aufgabe der Erfindung ist somit die Schaffung einer thermischen Batterie für störspannungsfreie Aktivierung über einen möglichst grossen Temperaturbereich, bei welcher Batterie der elektrische Anodenkontakt zwischen Eisen und Lithium gegenüber bestehenden Ausführungen erhöht wird.

Ferner soll eine bessere Ausnutzung des Anoden- und des Kathodenmaterials gewährleistet sein, um einen niedrigeren Batterie-Widerstandsbetrieb zu gewährleisten.

Die erfindungsgemässe thermische Batterie der eingangs genannten Art ist gekennzeichnet durch die Merkmale im kennzeichnenden Teil des ersten Anspruches.

Dabei wurde ein auf dem Material der Anode montiertes Gitter zur Reduktion der Geräusche benutzt. Diese Versuche führten zu einer Herabsetzung der Aufladungsstörspannungen infolge des begrenzten Ausgangskontaktes zwischen dem Anodenmaterial und dem eutektischen Elektrolyten.

Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen umschrieben. Bei der vorliegenden Erfindung wurde unerwarteterweise festgestellt, dass durch das Anbringen eines Gitters zwischen dem Metallbecher und dem Anodenmaterial und durch das Entfernen des Trennkörpers aus Mineralfasern, z.B. FIBERFRAX®, nicht nur die Ladestörspannung wegblieb, sondern zudem die elektrischen Eigenschaften bedeutend verbessert werden konnten.

Es wird angenommen, dass ein störspannungsfreier Betrieb und eine praktisch störspannungsfreie Aktivierung der vorliegenden Batterie auf die durch das Metallgitter verursachte Erweiterung des Raumes zurückzuführen ist.

Ferner wurde die Zweckmässigkeit einer mittigen Öffnung mit einer festen oder mittigen Sicherung zur Beschleunigung der Zündung und zur Erleichterung der Handhabung während der Herstellung festgestellt.

Nachfolgend werden Ausführungsbeispiele des Gegenstandes der Erfindung anhand der Zeichnung näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 einen Schnitt durch eine Eisen-Lithium-Anode mit Gitter und Metallbecher,

Fig. 1a wie Fig. 1, jedoch mit mittiger Öffnung;

Fig. 1b wie Fig. 1, jedoch ohne Metallbecher;

Fig. 1c ähnlich wie Fig. 1b;

Fig. 2 einen Teilschnitt durch eine Anode in gestapelter Anordnung zur Verwendung in einer Batterie nach der US-PS 4 221 849;

Fig. 3 ein Kathodenstrahlendiagramm einer Batterie mit einem Gitter zwischen dem Anodenmaterial und der elektrolyti-

schen Schicht bei einer Temperatur im Bereich von $-31,6^{\circ}\text{C}$ bis 60°C ;

Fig. 4 wie in Fig. 3;

Fig. 5 ein Kathodenstrahldiagramm einer Batterie nach Fig. 1 bei Temperaturen im Bereich von $-31,6^{\circ}\text{C}$ bis 60°C mit einer Anode, die im Vergleich zu bestehenden Ausführungen Reduktionen bei der Aktivierung von kleineren Ladestörspannungen bewirkt.

Fig. 6 ähnlich Fig. 5;

Fig. 7 ähnlich Fig. 3;

Fig. 8 ähnlich Fig. 3;

Fig. 9 ähnlich Fig. 5;

Fig. 10 ähnlich Fig. 5.

Fig. 1 zeigt eine scheibenförmige Anode 10 aus Eisen-Lithium, die gemäss der US-PS 4 221 849 hergestellt wurde und in einem Metallbecher 11 angeordnet ist. Zusätzlich zu den Metallpartikeln in der Anode 10 können Eisen, Stahl, rostfreie Metallpartikel, Nickel und Chromnickel verwendet werden. Vorzugsweise sind die Metallpartikel in einer Menge von 70 bis 85 Gew.-% vorhanden. Ein rostfreies Stahlgitter 12 befindet sich zwischen dem Metallbecher 11 und der Anode 10. Ein scheibenförmiges Gitter 12 aus rostfreiem Stahl befindet sich zwischen dem Metallbecher 11 und der Anode 10. Das Gitter 12 entspricht vorzugsweise einer Ausführung, die unter der Bezeichnung 5Fe7-077 oder 3Fe-7-077 bekannt ist. Ausserdem kann das Gitter 12 einstückig mit der Anode 10 gegossen und derart darin angeordnet sein, dass es den Metallbecher 11 berührt, wie dies in Fig. 1 gezeigt ist.

Fig. 1a zeigt eine Anode mit einem mittigen Loch 14, das mit einer nicht gezeigten, festen Sicherung ausgerüstet sein kann.

In den Anoden Fig. 1b und 1c wurde der Metallbecher 11 weggelassen und ein Metallkollektor 13 jeweils ohne oder mit mittigem Loch 14 verwendet.

Eine thermische Batterie 15 benutzt meistens eine Vielzahl von aufeinander gestapelten Anoden 10 aus Eisen-Lithium sowie Depolarisatoren, die alle in einem Gehäuse 16 aus Metall untergebracht sind, das meistens zylindrisch ausgebildet ist. Die einzelnen elektrochemischen, gestapelten Zellen 17 sind mittels thermischer und elektrischer Isolation 18 vom Gehäuse 16 isoliert. Der Depolarisator 22 besteht vorzugsweise aus einer anolytischen 23 und einer katholytischen Schicht 24.

Die bevorzugte anolytische Schicht 23 umfasst eine Mischung aus einem LiCl (45%)- und KCl (55%)-Eutektikum, die alle mit Magnesiumoxid in einem Verhältnis von 1 zu 1 durchgemengt sind und dann bei einer Temperatur von 380 bis 395°C während etwa 16 Stunden durchschmelzen. Die katholytische Schicht 24 umfasst auf der anderen Seite 25 Gewichts-% elektrolytische Bindemittel einer Mischung (LiCl-KCl-Eutektikum) und 75% Eisenpyrit, was in den US-PSen 4 221 849 und 4 119 769 detailliert beschrieben ist. Eine anzündbare, chemische Wärmequelle 20 vervollständigt jede Zelle und wird von einem Schmelzstreifen 21 angezündet, der zur Aktivierung der Batterie 15 seinerseits von einem elektrischen Zündholz oder einer nicht gezeigten Zündladung angezündet wird.

Batterien 15 der oben beschriebenen Art haben eine bedeutend niedrigere Aktivierungsstörspannung als bisherige Ausführungen.

Um diese unerwartete Besserung zu demonstrieren, wurden Batterien herkömmlicher Art hergestellt, bei denen das Gitter zwischen der Anode und dem Elektrolyt angeordnet wurde, wie dies im Beispiel 1 beschrieben ist, wobei diese Batterien mit denjenigen 15 nach Beispiel 2 verglichen wurden.

Beispiel 1 (herkömmliche Ausführung)

Batterien 15 mit 27 Zellen 17 wurden gemäss der US-PS

4 221 849 mit der Ausnahme hergestellt, dass man ein dem Gitter 12 gemäss der vorliegenden Ausführung ähnliches Gitter, anstelle des Isolierendes gemäss der genannten US-PS aus FIBERFRAX[®] zwischen der Anode und dem Depolarisator einsetzt.

Beispiel 2 (vorliegende Erfindung)

Batterien 15 gemäss der vorliegenden Erfindung mit jeweils 27 Zellen wurden gemäss der US-PS 4 221 849, jedoch ohne Isolierendes hergestellt, wogegen das Gitter 12 gemäss Fig. 1 eingesetzt wurde.

Vergleich der Entladediagramme (Fig. 3-10)

Versuchsprogramm:

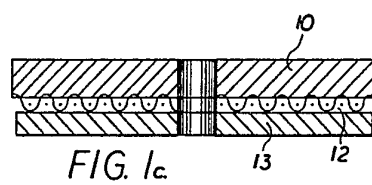
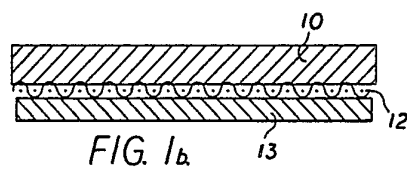
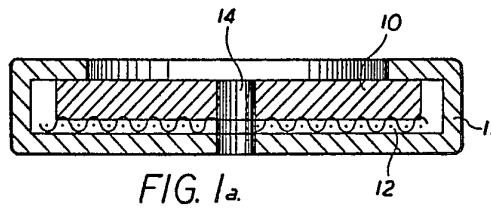
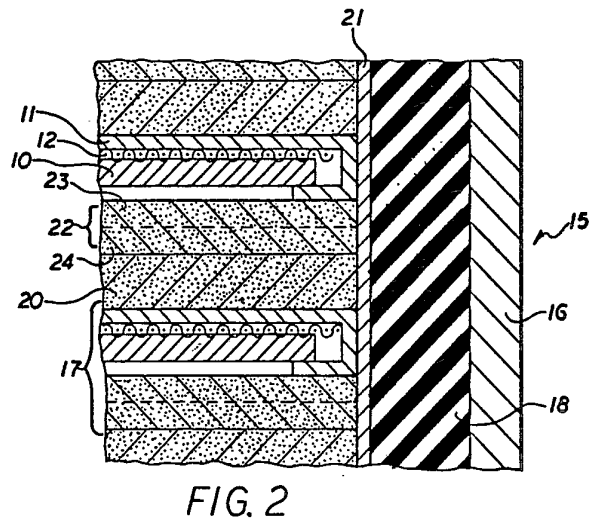
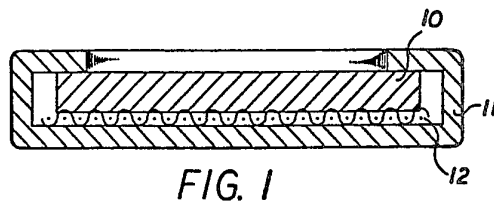
Es wurden Entladungen an acht Batterien 15 durchgeführt, die aus zwei zusammenpassenden Sätzen von vier Einheiten gemäss den Beispielen 1 und 2 bestanden. In jedem Viersatz wurden zwei Einheiten nach Konditionierung bei $-31,6^{\circ}\text{C}$ und zwei bei 60°C entladen. Während der 40 Sekunden dauernden Prüfperiode wurden drei diskretisierte Lasten angebracht, und zwar eine von 200 Ohm während 1,6 s von der Aktivierung weg, ein 10 ms-Impuls von 1,067 Ohm und der Anfang einer Schaltbelastung von 50% mit einem Lastwert von 1,5 bis 58 Ohm benutzt. Der horizontale Wert in jeder Figur ist ein Bezugswert. In Fig. 3 bis 10 sind solche Entladungen in oszilloskopischen Diagrammen gezeigt, die mit einem Tektronix R 5403 aufgenommen wurden. Die Verweilzeit auf jedem Lastwert während des Lastzyklus bewirkt das Auftreten von zwei Spannungsentladungen. Ein Vergleich der zyklischen Lastspannungsaufzeichnung erbringt nützliche Informationen bezüglich der Leistungsfähigkeit und des inneren Widerstandes der Batterie-

zelle. In Fig. 3 und 4 sind die Entladekurven im Kaltzustand für Anodenausführungen der herkömmlichen Art gemäss Beispiel 1 dargestellt. In Fig. 7 und 8 sind die heiss konditionierten Vergleichssätze gezeigt. Die vier Entladekurven zeigen einen beachtlichen Hochleistungsausfall, wenn die Batterie auf $-31,6^{\circ}\text{C}$ kalt konditioniert wurde. Dies bedeutet, dass solche Anoden nicht in der Lage sind, eine Stromentnahme von 1 bis 2 A/cm² im Kaltzustand zu verkraften, im Gegensatz zur Ausführung gemäss der vorliegenden Erfindung.

Im Gegensatz dazu zeigen Fig. 5 und 6 konditionierte Ausführungen mit Anoden gemäss Beispiel 2 (Fig. 1). Hier erweisen sich sowohl die heiss als auch die kalt konditionierten Ausführungen (Fig. 5, 6, 9 und 10) praktisch identisch, ohne Zunahme des vertikalen Abstandes zwischen den Spannungskennlinien bei zyklischer Last. Diese fehlende Änderung des internen Widerstandes bei Konditionierung über extremen Temperaturen ist äusserst vorteilhaft.

Während beide mit der neuentwickelten Anode gemäss US-PS 4 221 849 versehenen Batterien (Beispiel 1 und 2) die mit diesen Anoden verbundenen Störspannungen eliminierten, hat nur die Anode gemäss der vorliegenden Erfindung einen niederen inneren Widerstand. Dieser Widerstand ist anscheinend niedriger als derjenige gemäss der US-PS 4 221 849 und der Anode im Beispiel 1.

Die vorliegende Erfindung ergibt somit eine thermische Batterie mit einer bedeutend höheren Kontaktfläche zwischen dem Elektrolyten und der Anode sowie eine störspannungsfreie Aktivierung und einen störspannungsfreien Betrieb. Die mit dem mittigen Loch 14 versehenen Batterien 15 ergeben bei der Prüfung die niedrigste Störspannung. Eine verzögerte Aktivierung bzw. Aufladung kann um 2,5 bis 1 reduziert werden, sofern eine Zündöffnung im mittigen Loch 14 bei Gitter 12 verwendet wird. Die vorliegende Erfindung reduziert die Temperatur-Sensibilität des inneren Widerstandes der Batterie.



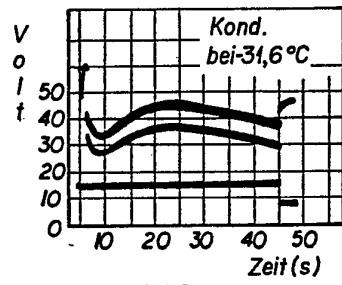


FIG. 3

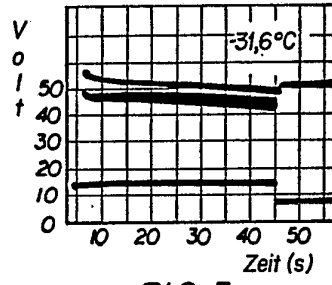


FIG. 5

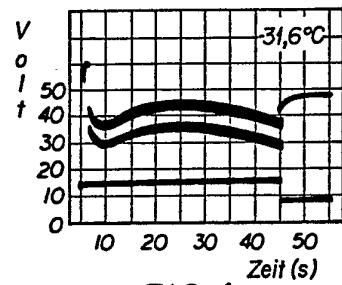


FIG. 4

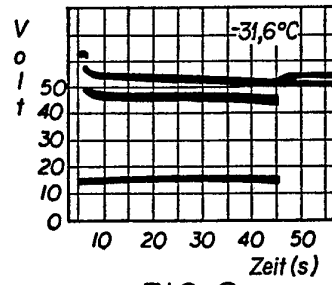


FIG. 6

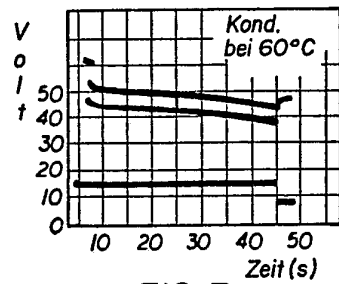


FIG. 7

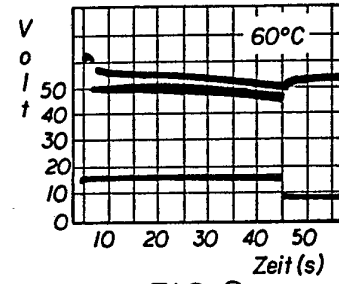


FIG. 9

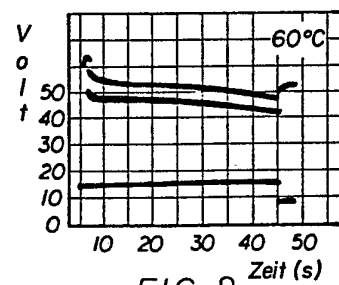


FIG. 8

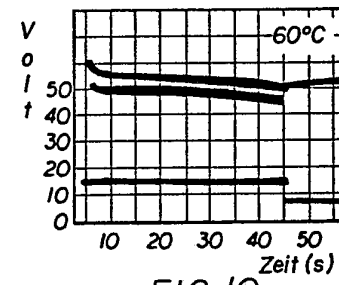


FIG. 10