



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN



(21) Patentansøgning nr.: 5169/83

(51) Int.Cl.⁴ H 01 M 4/50

(22) Indleveringsdag: 11 nov 1983

(41) Alm. tilgængelig: 14 maj 1984

(44) Fremlagt: 03 okt 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 13 nov 1982 DE 3242139

(71) Ansøger: *ACCUMULATORENWERKE HOPPECKE CARL ZOELLNER & SOHN GMBH & CO. KG; Bontkirchener Str. 1; 5790 Brilon
2, DE

(72) Opfinder: Hans-Peter *Schmoede; DE, Michael *Kohlhase; DE

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af positive elektroder til elektrokemiske elementer, navnlig Li/MnO₂-celler

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

5169-83

Ved en fremgangsmåde til fremstilling af positive elektroder til elektrokemiske elementer med ikke vandig elektrolyt, navnlig Li/MnO₂-celler, i hvilke mangandioxid anvendes som aktivt materiale, der i blanding med et ledende middel og et bindemiddel formes til elektroden og underkastes en afsluttende varmebehandling, er der til forenkling af gennemførligheden af fremgangsmåden og opnåelse af høje celleeffekter også for komplette afladninger indtil området af lave temperaturer på -30°C foreslået at anvende et syntetisk mangandioxid med en δ-kystalstruktur, der efter fremstillingen af formemnet underkastes den afsluttende varmebehandling mellem 180°C og < 200°C.

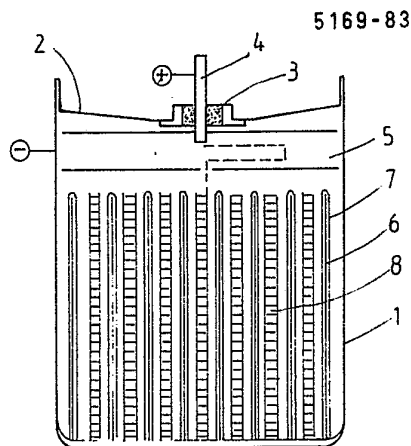


Fig.1

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af positive elektroder til elektrokemiske elementer med ikke vandig elektrolyt, navnlig Li/MnO₂-celler, i hvilke mangandioxid anvendes som aktivt materiale, der i blanding med et ledende middel og et bindemiddel formes til elektroden og underkastes en afsluttende varmebehandling. Opfindelsen angår endvidere en ifølge denne fremgangsmåde fremstillet katode, navnlig en Li/MnO₂-celle.

En fremgangsmåde af den indledningsvis angivne art er kendt fra US-PS 4.133.856. Deri finder der en første varmebehandling af mangandioxidet sted ved temperaturer, som er større end 250°C. Målsætningen er at foretage den nødvendige fjernelse af vand fra mangandioxidet og tilberede det til anvendelse i celler med ikke-vandige elektrolytter. En ufuldstændig fjernelse af vandet ville medføre ulemper med hensyn til funktionsevne og effekten af cellen. Da der i mangandioxidet findes en stor andel af såvel bundet vand som yderligere vedhængende vand, er den første varmebehandling alene ikke tilstrækkelig. På uheldig måde bliver derved kun overfladevandet, men ikke det bundne vand fjernet. Det er derfor ved den kendte fremgangsmåde nødvendigt at underkaste det allerede varmebehandlede mangandioxid en anden varmebehandling efter blandingen med en ledende tilsætning og et bindemiddel som formemne. Det første behandlingstrin finder sted ved temperaturer mellem 350 og 430°C og det andet behandlingstrin ved temperaturer i området fra 200 til 350°C. Fremgangsmåden er derfor meget kostbar, kræver højt energiforbrug og bevirker en strukturændring af mangandioxidet fra γ -MnO₂ til β -MnO₂. Herved forringes aktiviteten på uheldig måde.

En lignende fremgangsmåde er kendt fra DE-OS 30 00 189, hvor der ligeledes foretages en totrinsvarmebehandling. Også her anvendes temperaturer mellem 220 og 350°C. Til forskel fra fremgangsmåden ifølge US-PS 4.133.856, hvor det ikke lykkes fuldstændigt at fjerne det i formlegemet indesluttede vand ved opvarmningen efter formningen i det andet varmebehandlingstrin, foreslås det her før formningen af elektroden at underkaste den fremkomne blanding af mangandioxid det ledende middel og bindemidlet den anden varmebehandling. Herved skal det lykkes at forbedre afladningsegenskaberne ved cellen og lagringsevnen. Det forbliver imidlertid fortsat uheldigt, at der ved høje temperaturer skal foretages to varmebehandlinger, der som sådanne er kostbare og derudover på negativ måde påvirker strukturen af det anvendte mangandioxid.

Alt i alt fremgår det af den kendte teknik, at de elektrokemiske egenskaber ved Li/MnO₂-celler afhænger meget stærkt af fremstillingsmåden og sammensætningen af de positive elektroder, hvor mangendioxid med en γ -krystalstruktur hidtil blev foretrukket frem for β -krystalformen på grund af den højere aktivitet, men den nødvendige fjernelse af det bundne vand samt af overfladevandet skulle foretages ved temperaturer, som begunstiger en omdannelse af γ -mangandioxidet til β -krystalstrukturen under formindskelse af aktiviteten. Derudover vedrører de kendte fremgangsmåder principielt den tørre vandfrie fremstilling af katoderne.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at udvikle en fremgangsmåde til fremstilling af positive elektroder til elektrokemiske elementer med ikke-vandige elektrolytter, navnlig Li/MnO₂-celler med mangandioxid som aktivt materiale, der er simpel at udføre, er egnet til at tilvejebringe høje celleeffekter også for komplette afladninger ned til området af lave temperaturer på -30°C, hvormed også lagringsevnen er forbedret. Endelig tilsigter opfindelsen at tilvejebringe en forbedret katode, navnlig til en Li/MnO₂-celle.

Ifølge opfindelsen opnås dette ved, at der anvendes et syntetisk mangandioxid med en δ -krystalstruktur, samt ved at elektroderne efter formningen underkastes den afsluttende varmebehandling mellem 180°C og 200°C. Fortrinsvis bliver MnO₂, sod, methanol, polytetrafluorethylen i vandig suspension og vand blandet med hinanden under undgåelse af den hidtil som nødvendig ansete varmebehandling og sammenrørt og/eller æltet til en pasta, og pastaen bliver derefter indført i en forudgiven form, formemnet bliver sammenpresset med et metal-strækgitter, og derefter udføres tørringen som eneste varmebehandling. Der anvendes fordelagtigt en udgangsblending af 40 til 60 vægtprocent MnO₂, 3 til 8 vægtprocent sod, 4 til 8 vægtprocent methanol, 2 til 6 vægtprocent polytetrafluorethylen i vandig suspension og vand. I sammenligning med de hidtil kendte blandinger af 65 til 95 vægtprocent mangandioxidpulver, 20 til 30 vægtprocent kulstofpulver og i givet fald 15 til 2 vægtprocent polytetrafluorethylenpulver er det den overraskende erkendelse i opfindelsen, at der med relativt lave vægtprocenter af mangandioxid og sod ved en høj vandandel på eksempelvis 34 vægtprocent kun kræves et enkelt tørringsprocesskridt ved under 200°C for at kunne fremstille en vandfri positiv elektrode.

Det er fordelagtigt først at blande 45 til 55 vægtprocent, for-

trinsvis 50 vægtprocent MnO_2 med 4 til 6 vægtprocent, fortrinsvis 5 vægtprocent sod, at underkaste blandingen en homogenisering, derpå ved irøring af 6 til 7 vægtprocent, navnlig 6,5 vægtprocent methanol, 4 til 5 vægtprocent, fortrinsvis 4,5 vægtprocent polytetraflourethylen og ca. 34 vægtprocent vand at fremstille pastaen og derpå udføre den afsluttende tørringsproces.

Det anvendte MnO_2 har principielt den fordel at afgive vandet, altså også det bundne vand, ved hidtil ikke kendt lav temperatur, så at det kan anvendes i Li/MnO_2 -celler med overraskende ringe tab i elektrokemisk aktivitet. Særlig fordelagtig er en brunsten med en kornstørrelse på $< 50 \mu$, der har meget gode formnings- og glideevneegenskaber. Sidstnævnte forbedres yderligere, når der til blandingen anvendes en glidedygtig ovnsod. Som bindemiddel kan en vandig PTFE-suspension med fordel finde anvendelse.

Li/MnO_2 -cellen ifølge opfindelsen består af en hermetisk lukket ædelstålbeholder, hvori der skiftevis er anbragt flade lithiumanoder i form af i polypropylenseparatorer i lommer anbragt lithiumfolie og MnO_2 -katoder af den ovenfor beskrevne art sammen med en elektrolyt, der består af propylencarbonat 1,2, dimethoxyæthan i forholdet 1:1 og 1 M lithiumtetrafluoroborat som ledesalt. I katoden bliver der ifølge opfindelsen benyttet et aluminium-strækgitter som bærer for den tørrede pasta.

Den beskrevne Li/MnO_2 -celle ifølge opfindelsen udmærker sig ved høj effekt også til komplette afladninger indtil området af lave temperaturer på -30°C . Dermed kommer for første gang en sådan celle ind i Li/SO_2 -systemets effekt-energiområde.

Yderligere enkeltheder, kendetegn og fordele ved opfindelsen fremgår af den efterfølgende beskrivelse af en fremstillingsmetode for positive MnO_2 -elektroder samt en Li/MnO_2 -celle under henvisning til tegningen, hvor

- fig. 1 skematisk viser en Li/MnO_2 -celle,
- fig. 2 forløbet af klemspændingen i forhold til kapaciteten ved -30°C ,
- fig. 3 forløbet af klemspændingen i forhold til kapaciteten ved -30°C med en konstant strøm på I_{20} (20 timer) og
- fig. 4 forløbet af kapaciteten i forhold til temperaturen.

Principielt består Li/MnO_2 -cellen ifølge opfindelsen af et beholderformet hus 1 af ædelstål, der er hermetisk lukket foroven ved

hjælp af et dæksel 2. Gennem dækslet 2 strækker der sig et i en glas/metal-tætning 3 indlagt fylderør 4, der samtidig danner den positive bund på grundlag af tilsvarende indre tilslutninger, medens huset 1 selv danner den negative pol.

5 I huset befinder der sig som elektrolyt 5 propylencarbonat (PC) med 1,2 dimethoxyæthan (DME) i blandingsforholdet 1:1 samt 1 M lithiumtetrafluoroborat LiBF_4 som ledesalt. Anoden består af en lithiumfolie 6, der er anbragt i en lomme i en polypropylenseparator 7. Den negative elektrode er udformet fladeformet og i udførelseseksemplet sammenstillet i fællesskab med katoden 8 til en cylindrisk celle.

Den positive elektrode 8 bliver fremstillet under anvendelse af rho-mangandioxid, idet 10 vægtdele MnO_2 blandes tørt med en vægt-
15 del sod. Af forblandingen bliver der fremstillet en pasta, idet 75 vægtdele MnO_2 /sod-blanding bliver rørt og æltet med 50 vægtdele vand og 10 vægtdele methanol samt 6 vægtdele polytetrafluorethylen. Der foreligger så en katodepasta, der indeholder vand i form af bundet vand samt vedhængende overfladevand.

Derefter bliver katodepastaen pasteret i en forudgiven form og sammenpresset deri med et aluminium-strækgitter. Derefter bli-
20 ver der udført en varmebehandling ved en temperatur på 195°C . Væsentlig for afgivelsen af vandet under varmebehandlingen er evnen af det anvendte MnO_2 til at afgive også det indesluttede vand ved temperaturer under 200°C fuldstændigt indenfor varmebehandlingens
25 ramme.

Den ved fremstillingen af katoden anvendte sod som ledende additiv til MnO_2 danner i modsætning til de ellers anvendte acety-
lensod en ovsod med høj relativ ledeevne. Denne sod har vist sig optimal med hensyn til katoderumfanget (Ah/cm^3), porerumfanget,
30 den indre poreoverflade (Li-indlejring) og aktiviteten (effekt). Som bindemiddel er blevet anvendt en vandig PTFE-suspension.

Væsentlig er også anvendelsen af aluminium-strækmetalgitteret, der frembyder følgende fordele i henseende til opbygningen af Li/MnO_2 -cellen:

35 På grundlag af de specifikke materialeegenskaber ved aluminium bliver der opnået en høj elektrisk ledningsevne ved god strækbarhed. Specielt egner dette gitter sig til fremstilling af viklelektroder, ved hvilke formgivningen sædvanligvis på grund af de snævre indre radier frembyder vanskeligheder. Endvidere er den i sam-

menligning med nikkel eller ædelstål ringe vægt af aluminium-stræk-gitteret fordelagtig.

Fig. 2 på tegningen viser en afladekurve for det i fig. 1 på tegningen viste element ved en temperatur på -30°C over en aflademodstand på 100 ohm. Udbyttet indtil en afladeslutspænding udgør 94,7% af den angivne nominelle kapacitet $K_n = 13 \text{ Ah}$.

Fig. 3 på tegningen viser for det samme element klemspændingen U_{kl} 's afhængighed af den aftagne kapacitet K ved en konstant afladestrøm $I_{20} = 0,65 \text{ A}$ og en temperatur på -30°C . Udbyttet udgør i dette tilfælde 62,25%. I begge tilfælde udgjorde den forudgivne afladeslutspænding 2,0 V. Det er dermed tydeliggjort, at de opnåede elektriske værdier ligger væsentligt over de tilsvarende værdier for kendte Li/MnO₂-celler.

Fig. 4 viser den aftagelige kapacitets afhængighed indtil en afladeslutspænding på 2,0 V for konstante strømme på $2 \times I_{20} = 1,3 \text{ A}$ af omgivelsestemperaturen.

Alt i alt bliver der med den beskrevne Li/MnO₂-celle tilvejebragt et elektrokemisk element, som har overordentligt høje effekter også for komplette afladninger indtil området af lave temperaturer på -30°C . Følgende værdier blev konstateret:

Li/MnO₂-celle med en diameter på 41 mm og en højde på 51 mm:

	I = $2 \times I_{20}$ med udbytte 62,25% K_n opnået (-30°C)			
	125 Wh/kg	250 Wh/l	6 h	-30°C
25	150 Wh/kg	300 Wh/l	1 h	RT
	300 Wh/kg	600 Wh/l	500 h	RT
	Afladeslutspænding i hvert tilfælde 2,0 V			
	$K_n = 13 \text{ Ah}$.			

30

35

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af positive elektroder til elektrokemiske elementer med ikke-vandig elektrolyt, navnlig Li/MnO₂-celler, i hvilke mangandioxid anvendes som aktivt materiale, der i blanding med et ledende middel og et bindemiddel formes til elektroden og underkastes en afsluttende varmebehandling, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes et syntetisk mangandioxid med en δ -krystalstruktur, samt at elektroderne efter formningen underkastes den afsluttende varmebehandling mellem 180°C og 200°C.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at MnO₂, sod, methanol, polytetrafluorethylen i vandig opløsning og vand blandes med hinanden og sammenrøres og/eller sammenlægges til en pasta, at pastaen derefter indføres i en forudgiven form, at formemnet sammenpresses med et metal-strækgitter, og at tørringen derefter udføres som eneste varmebehandling.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en udgangsblanding af 40 til 60 vægtprocent MnO₂, 3 til 8 vægtprocent sod, 4 til 8 vægtprocent methanol, 2 til 6 vægtprocent polytetrafluorethylen i vandig suspension og vand.

4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at 45 til 55 vægtprocent, fortrinsvis 50 vægtprocent MnO₂ blandes med 4 til 6 vægtprocent, fortrinsvis 5 vægtprocent sod, at blandingen underkastes en homogenisering, og at pastaen derpå fremstilles ved irøring af 6 til 7 vægtprocent, navnlig 6,5 vægtprocent methanol, 4 til 5 vægtprocent, fortrinsvis 4,5 vægtprocent polytetrafluorethylen og ca. 34 vægtprocent vand.

5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at der til blandingen anvendes en ledende ovnsod.

6. Katode ifølge et hvilket som helst af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved et aluminium-strækgitter som bærer for den aktive masse, der skal tørres.

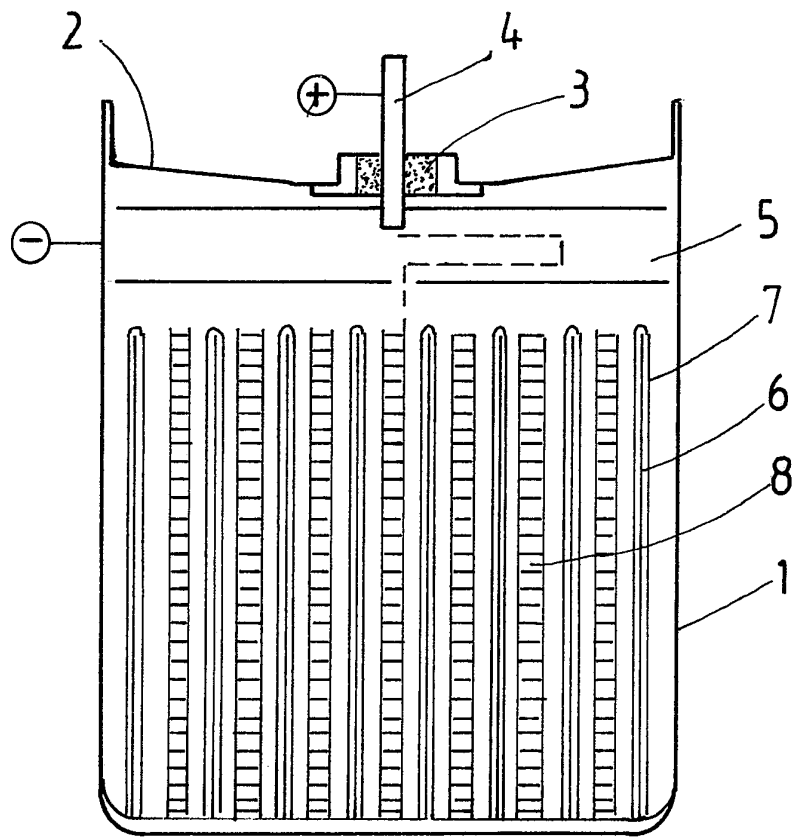
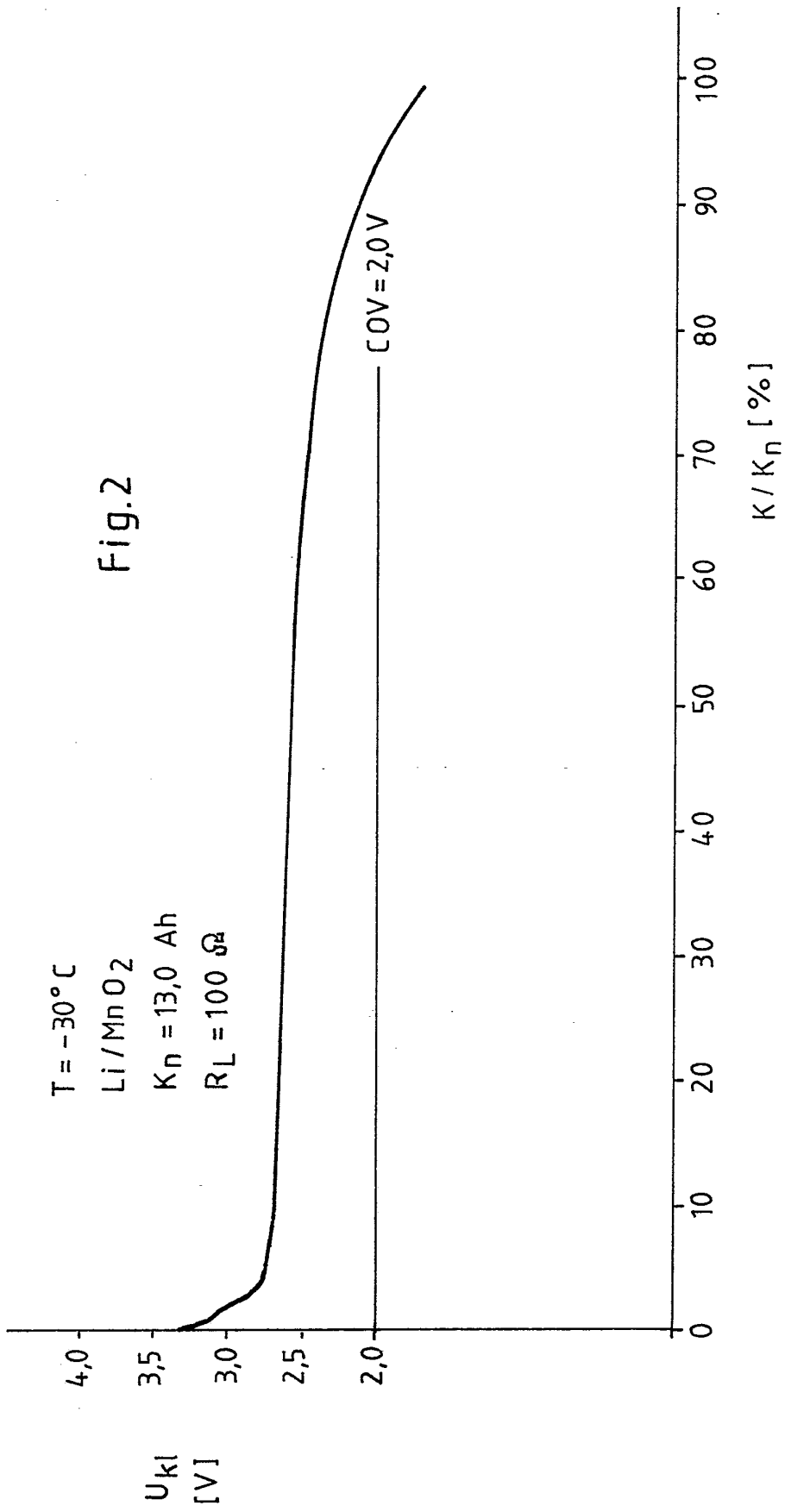


Fig.1



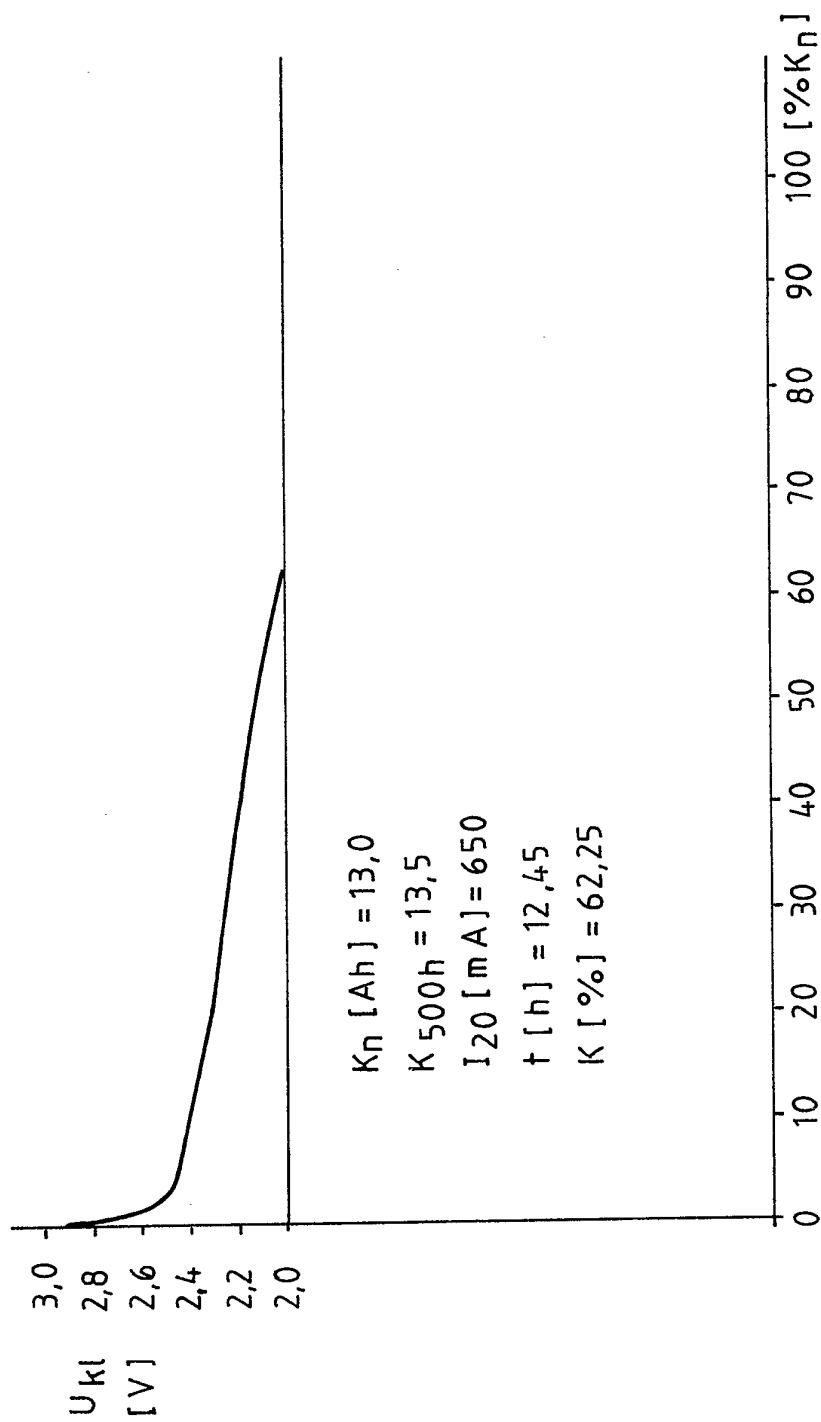


Fig.3

Fig.4

$2 \times I_{20} = 1,3 \text{ A} = \text{konstant}$

