



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: H 01 M 10/36
H 01 M 4/36

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

625 084

⑳ Gesuchsnummer: 12660/76

㉑ Anmeldungsdatum: 06.10.1976

㉓ Priorität(en): 14.10.1975 US 621761

㉔ Patent erteilt: 31.08.1981

㉕ Patentschrift veröffentlicht: 31.08.1981

㉗ Inhaber:
Exxon Research and Engineering Company,
Linden/NJ (US)

㉘ Erfinder:
Daniel J. Eustace, Chatham/NJ (US)
Bhaskara M. L. Rao, Fanwood/NJ (US)

㉙ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Elektrochemisches Element.**

⑤⑦ Das erfindungsgemässe sekundäre Element enthält eine Anode, die mindestens ein Alkalimetall als anodenwirksames Material enthält, eine Kathode, ein Oxidationsmittel aus mindestens einem quaternären Ammoniumpolyhalogenid und einen Elektrolyten aus einem aprotischen Lösungsmittel, in dem ein ionisierbares Salz mindestens eines Alkalimetalls gelöst ist.

PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrochemisches Element, enthaltend eine Anode, die mindestens ein Alkalimetall als anodenwirksames Material enthält, eine Kathode, ein Oxidationsmittel aus mindestens einem quaternären Ammoniumpolyhalogenid und einen Elektrolyten aus einem aprotischen Lösungsmittel, in dem ein ionisierbares Salz mindestens eines Alkalimetalls gelöst ist.

2. Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode einen elektrochemisch unwirksamen Elektronenleiter enthält.

3. Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode porösen Kohlenstoff enthält, auf dem das Oxidationsmittel imprägniert ist.

4. Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode Lithium enthält, der Elektrolyt aus einer Lösung von Lithiumhexafluorophosphat in Propylencarbonat besteht, dem Lithiumtetramethylammonium-tribromid zugesetzt wurde, und die Kathode aus elektronenleitfähigem Kohlenstoff besteht.

5. Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das das Oxidationsmittel bildende Polyhalogenid als Halogen Chlor, Brom und/oder Jod enthält.

6. Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in dem Elektrolyten vorhandene aprotische Lösungsmittel aus Propylencarbonat, Nitrobenzol und/oder Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid besteht.

7. Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode aus Lithium besteht.

8. Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode aus einer Lithiumlegierung besteht.

9. Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel Tetramethylammonium-trichlorid, Tetramethylammonium-tribromid, Tetramethylammonium-chloridbromid, Tetramethylammonium-jodidbromid, Tetraäthylammonium-trichlorid, Tetraäthylammonium-tribromid und/oder Tetraäthylammonium-chloridbromid ist.

Die Erfindung betrifft elektrochemische Elemente, insbesondere solche auf der Grundlage Alkalimetall-Halogen.

Elektrochemische Elemente auf der Grundlage Alkalimetall-Halogen sind als Energiequellen sehr erwünscht, da die elektrochemischen Potentiale zwischen den Alkalimetallen und den Halogenen sehr gross sind und diese Stoffe ein vergleichsweise leichtes Gewicht aufweisen. Die Kombination von hohen elektrochemischen Potentialen und leichtem Gewicht ergibt maximale Energiedichten.

Wenn auch Kombinationen aus Halogenen und Alkalimetallen theoretisch Elemente mit hohen Energiedichten versprechen, so haben doch bisher Schwierigkeiten, die mit der Eindämmung der Halogene verbunden sind, die Verwirklichung der theoretischen Werte verhindert. Die Beweglichkeit der Halogene im Elektrolyten führt zur Selbstentladung, wodurch die Haltbarkeit des Elementes verringert und die realisierbare Energiedichte vermindert wird.

Die Erfindung betrifft ein verbessertes elektrochemisches Element, enthaltend eine Anode, die mindestens ein Alkalimetall als anodenwirksames Material enthält, eine Kathode, ein Oxidationsmittel aus mindestens einem quaternären Ammoniumpolyhalogenid und einen Elektrolyten aus einem aprotischen Lösungsmittel, in dem ein ionisierbares Salz mindestens eines Alkalimetalls gelöst ist.

Vorzugsweise wird das Alkalimetall ausgewählt aus Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium und/oder Rubidium.

Vorzugsweise sind die Substituenten der Ammoniumverbindung Alkyl- und/oder Arylgruppen und das Polyhalogenid besteht bevorzugt aus mindestens einem Halogen ausgewählt aus Chlor, Brom und/oder Jod.

Das ionisierbare Salz aus mindestens einem gelösten Alkalimetall ist vorzugsweise das gleiche Alkalimetall wie das der Anode.

Der hier verwendete Ausdruck «Anode» bezieht sich auf das elektrochemische wirksame Material, das in den negativen Elektroden von elektrochemischen Einrichtungen enthalten ist. Der hier verwendete Ausdruck «Kathode» bezieht sich auf einen Elektronenleiter, der als positive Elektrode wirkt und entweder elektrochemisch unwirksam sein kann oder das Oxidationsmittel in seinem Aufbau eingearbeitet enthalten kann. Die Verwendung der Ausdrücke «Anode» und «Kathode» schliesst jedoch die Gegenwart anderer Bauelemente, die den Elektroden strukturelle Stabilität verleihen und/oder als Stromsammelwerk wirken, nicht aus. So kann die Anode beispielsweise eine Lithium-aluminiumverbindung als Strukturelement enthalten. Die Kathode kann z.B. aus elektrisch leitfähigem, porösem Kohlenstoff aufgebaut sein, der mit dem Oxidationsmittel imprägniert ist oder auch nicht damit imprägniert ist. Wenn das Oxidationsmittel, wie nachstehend beschrieben, eine bedeutende Löslichkeit in dem Elektrolyten aufweist, so kann es in einem dipolaren aprotischen Lösungsmittel gelöst und in das Element als solches oder durch eine poröse Elektrode, die als Kathode wirkt, eingeführt werden.

Beim erfindungsgemässen Element handelt es sich um ein sekundäres elektrochemisches Element. Das anodenwirksame Material enthält mindestens ein Alkalimetall, vorzugsweise ausgewählt aus Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium und Rubidium. Wegen seines geringen Gewichtes und des hohen Halbzellenpotentials, das es aufweist, und auch, weil bei seiner Verwendung mit einer Halogen-Halbzelle die so erhaltene Kombination eine sehr hohe Energiedichte aufweist, stellt Lithium das bevorzugte Anodenmaterial dar. Das Alkalimetall kann im metallischen Zustand oder als Legierung oder Amalgam eingesetzt werden, wobei jedoch eine Legierung oder Amalgamierung das elektrochemische Potential (d.h. das Halbzellenpotential) verringern und das Gesamtgewicht erhöhen kann, wodurch die Energiedichte des Elementes verringert wird.

Das Oxidationsmittel, das die positive Halbzelle darstellt, besteht aus mindestens einem quaternären Ammoniumpolyhalogenidsalz, wobei dieses Salz vorzugsweise wenig löslich in dem Elektrolyten sein sollte. Die Löslichkeit sollte beispielsweise unterhalb etwa 0,05 Mol/Liter liegen. Die Substituenten der Ammoniumverbindung können Alkyl- und/oder Arylgruppen sein. Das Polyhalogenid kann homogen oder heterogen sein, wobei das Halogen Chlor, Brom und/oder Jod sein kann. Wenn auch das Halbzellenpotential von Fluor bei seiner Verwendung mit der Alkalimetall-Halbzelle ein äusserst hohes elektrochemisches Potential ergeben würde, wodurch die Energiedichten derartiger Elemente erhöht würden, so sprechen doch die Reaktionsfähigkeit und die Toxizität von Fluor gegen dessen Verwendung. Dies trifft insbesondere auch deshalb zu, da Fluor verschiedene dipolare aprotische Lösungsmittel polymerisieren kann, wodurch diese unwirksam werden. Beispiele für quaternäre Ammoniumpolyhalogenide, die als Oxidationsmittel in dem erfindungsgemässen Element eingesetzt werden können, sind u.a. Tetramethylammoniumtrichlorid, Tetramethylammonium-tribromid, Tetramethylammoniumchloridbromid, Tetramethylammonium-jodidbromid, Tetraäthylammonium-trichlorid, Tetraäthylammonium-tribromid und Tetraäthylammonium-chloridbromid. Die vorteilhaftesten quaternären Ammoniumpolyhalogenide sind Tetramethylammonium-tribromid und Tetramethylammonium-chloridbromid. Diese quaternären Ammoniumpolyhalogenide werden aus den folgenden drei Gründen bevorzugt: (1) Die geringere Kationengrösse vermindert die Löslichkeit des Polyhalogenidsalzes in dem dipolaren aprotischen Medium; (2) die Salze, die $\text{Br}_2\text{-Br}_3^-$, Br_2Cl^- enthalten, sind beständiger als ähnliche chlorhaltige Salze; und (3) die Salze, die Jod enthalten, ergeben geringere Zellenpotentiale.

Zu den Elektrolyten, die in den verbesserten Elementen gemäss vorliegender Erfindung eingesetzt werden können, gehören ionisierbare Salze von mindestens einem Alkalimetall ausgewählt aus Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium und Rubidium gelöst in einem dipolaren aprotischen Lösungsmittel.

Beispiele für derartige ionisierbare Salze sind u.a. Lithiumhexafluorophosphat, Lithiumperchlorat, Lithiumtetrachloroaluminat, Lithiumhexafluoroarsenat, Lithiumhexafluoroantimonat, Lithiumthiocyanid, Lithiumtetrafluoroborat und Lithiumtetraphenylborat. Das ionisierbare Salz sollte in einer Menge zugegen sein, die ausreicht, um in dem Elektrolyten eine angemessene Ionenleitfähigkeit zu ergeben. Wenn beispielsweise Lithiumhexafluorophosphat in Propylencarbonat verwendet wird, sollte das Lithiumsalz in einer Menge von etwa 0,1 bis 0,8 Mol/Liter Propylencarbonat zugegen sein. Zu den dipolaren aprotischen Lösungsmitteln, die eingesetzt werden können, gehören Propylencarbonat, Nitrobenzol und Sulfolan.

Beim Betrieb des Elementes, d.h. nach Herstellung der elektrischen Verbindungen zwischen Anode und Kathode, wird das Alkalimetall an der Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt oxidiert, wobei Elektronen, die durch die äussere elektrische Leitung fließen, und Ionen des Alkalimetalls freigesetzt werden, die sich in dem Elektrolyten lösen. Die Elektronen fließen von der Anode nach Durchgang durch die äussere elektrische Leitung durch die Kathode und reduzieren schliesslich das Polyhalogenid, wodurch das Halogen in einer wirksameren Form an den Elektrolyten abgegeben wird. Die Zersetzung von gelösten Polyhalogeniden durch Reduktion verringert vorübergehend die Konzentration an Polyhalogenid im Elektrolyten, wobei der Elektrolyt aber kontinuierlich mit Polyhalogenid aufgefüllt wird, indem sich von dem ungelösten Polyhalogenid entsprechendes Polyhalogenid löst. Da die Polyhalogenide nur eine begrenzte Löslichkeit in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln aufweisen, ergeben die resultierenden geringeren Konzentrationen an freien Halogenen eine verbesserte Haltbarkeit. Darüber hinaus bewirkt das quaternäre Ammoniumpolyhalogenid die Bildung eines unlöslichen Schutzfilmes auf der Alkalimetall-Anode, der eine Reaktion des Alkalimetalls mit dem Polyhalogenid oder dem Halogen verhindert und dadurch die Selbstentladung auf ein Minimum herabsetzt.

Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das quaternäre Ammoniumpolyhalogenid in einem aprotischen Lösungsmittel gelöst und zusammen mit einer unlöslichen Kathode, z.B. aus Kohle, eingesetzt. Beispielsweise wird Lithiumtetramethylammonium-tribromid in einer Menge von etwa 0,02 Mol/Liter in Propylencarbonat gelöst, und in diese Lösung werden Elektroden aus Lithium und Kohle eingetaucht.

Die vorstehende Kombination ergibt eine Leerlaufspannung von 3,57 Volt. In einer anderen Ausführungsform kann die Kathode ein Drahtnetz oder Sieb aus einem korrosionsbeständigen Material, z.B. rostfreiem Stahl, enthalten, auf dem feinteiliger poröser Kohlenstoff in die gewünschte Form gebracht wird. Die poröse Kohle wird mit dem quaternären Ammoniumpolyhalogenid imprägniert. Der auf diese Weise erhaltene Kathodenaufbau enthält einen Sammler, ein kathodenwirksames Material (d.h. das Polyhalogenid) und ein Trägermaterial aus poröser Kohle für das kathodenwirksame Material.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel näher erläutert:

Beispiel 1

Es wurde ein flaches Plattenelement (flat plate cell) hergestellt. Die Kathode bestand aus einem Nickelnetz, einem Trägermaterial aus Kohlenstoff und einem Oxidationsmittel. Das Nickelnetz hatte eine Grösse von 1 cm² und diente als Stromsammel- und als Träger- oder Stützglied. Die Kathode wurde hergestellt, indem man ein Gemisch aus 0,82 Teilen Tetramethylammonium-tribromid und 0,18 Teilen Acetylenruss trocken auf das Nickelnetz aufpresste. Die Anode wurde hergestellt, indem man metallisches Lithium auf ein anderes Nickelnetz von 1 cm² Grösse aufpresste. Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung von Lithiumhexafluorophosphat in Propylencarbonat mit einer Konzentration von 0,6 Mol Lithiumhexafluorophosphat pro Liter Propylencarbonat. Die Anode und die Kathode wurden in den Elektrolyten eingetaucht und mit Hilfe einer Trennwand aus Polypropylen voneinander getrennt. Das auf diese Weise erhaltene Element hatte ein Leerlaufpotential von 3,57 Volt.

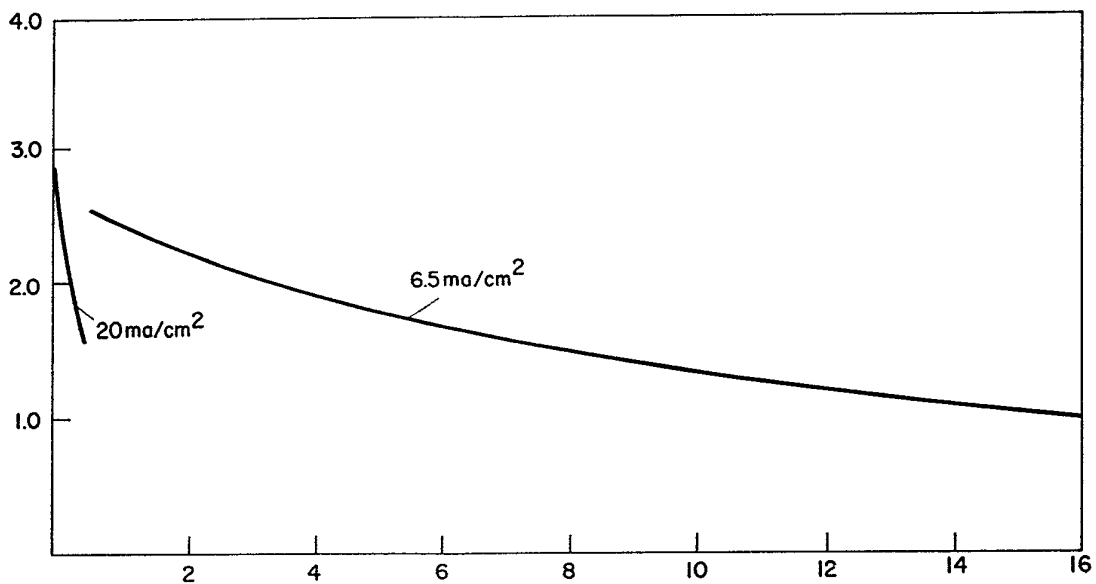
Das Element wurde bei 23,5 °C entladen, und zwar einmal mit 20 mA/cm² und einmal mit 6,5 mA/cm². Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in den Zeichnungen dargestellt.

Figur 1 ist eine graphische Darstellung der Entladung der erfindungsgemässen Elemente bei den beiden vorstehend aufgeführten Stromdichten.

Figur 2 ist eine graphische Darstellung des Potentials über der Stromdichte eines erfindungsgemässen Elementes.

Aus den Entladungskurven der Figur 1 ist ersichtlich, dass bei einem Entladungsverhältnis von 6,5 mA/cm² das erfindungsgemässe Element eine vergleichsweise flache Entladungskurve zeigt. Figur 2 bestätigt, dass die Potentiale der erfindungsgemässen Elemente gegenüber dem Entladungsverhältnis in bedeutendem Umfang unempfindlich sind.

FIGUR 1



FIGUR 2

