



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 669 479 A5

⑤ Int. Cl.4: H 01 M 10/28

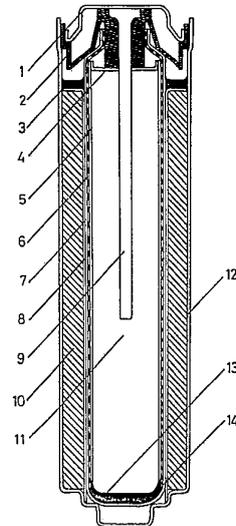
Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 4904/86</p> <p>㉑ Anmeldungsdatum: 09.12.1986</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.03.1989</p> <p>④ Patentschrift veröffentlicht: 15.03.1989</p>	<p>㉓ Inhaber: Leclanché S.A., Yverdon</p> <p>㉗ Erfinder: Ruetschi, Paul, Yverdon-les-Bains</p> <p>㉘ Vertreter: Bovard AG, Bern 25</p>
--	---

⑤④ **Aufladbare Batterie sowie Verfahren zu deren Herstellung.**

⑤⑦ Die Batterie weist eine positive Elektrode (10) aus Mangandioxid, eine negative Elektrode (11) aus Zink, einen alkalischen Elektrolyten und einen dazwischenliegenden Separator (6, 7) auf. Der Separator (6, 7) umfasst wenigstens eine Schicht (6) aus selektiv ionendurchlässiger Membran. Die selektiv ionendurchlässige Membran (6) ist am unteren Ende der Elektroden (10, 11) mittels eines elektrolytbeständigen Schmelzklebers (13) eingedichtet. Dadurch wird ein dichter, dauerhafter Verschluss am unteren Ende der Elektroden (10, 11) gewährleistet. Die Lebensdauer und die Betriebssicherheit von aufladbaren Mangandioxid-Zink-Batterien wird weiter verbessert, wobei der nach einer gewissen Zyklenzahl auftretende plötzliche Abfall der Kapazität verhindert wird.



PATENTANSPRÜCHE

1. Aufladbare Batterie mit einer positiven Elektrode (10) aus Mangandioxid, einer negativen Elektrode (11) aus Zink, einem alkalischen Elektrolyten und einem dazwischenliegenden Separator (6, 7), welcher wenigstens eine Schicht (6) aus selektiv ionendurchlässiger Membran enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die selektiv ionendurchlässige Membran (6) am unteren Ende der Elektroden (10, 11) mittels elektrolytbeständigen Schmelzklebers (13) eingedichtet ist, und dadurch ein dichter, dauerhafter Verschluss am unteren Ende der Elektroden (10, 11) gewährleistet ist.

2. Aufladbare Batterie nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Separator (6, 7) und dem äußeren Batteriebecher (12) am oberen Ende der positiven Elektrode (10) ein dichter Verschluss (3) angebracht ist, welcher elektrolytbeständigen Schmelzkleber enthält.

3. Aufladbare Batterie nach einem der Patentansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzkleber (3, 13) einen Erweichungs- oder Schmelzpunkt zwischen 80° und 130°C besitzt.

4. Aufladbare Batterie nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt in der positiven Elektrode oder die positive Elektrode (10) selber Lithiumionen enthält.

5. Aufladbare Batterie nach Patentanspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die positive Elektrode (10) mit einem metallischen, elektrisch leitenden Teil (8) in Berührung steht, welcher mit leitfähigem Lack überzogen ist.

6. Aufladbare Batterie nach einem der vorangehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie zylindrischer Bauart ist.

7. Verfahren zur Herstellung einer aufladbaren Batterie nach Patentanspruch 6, gekennzeichnet durch folgende Reihenfolge von nicht ausschliesslichen Verfahrensschritten:

- Einschieben der gepressten positiven Elektrode (10) in den Batteriebecher (12)
- Erwärmen des Batteriebeckers auf mindestens 40° C
- Zudosierung von konzentrierter Kaliumhydroxidlösung
- Einschieben des Separators (6, 7), welcher am untern Ende mit Schmelzkleber (13) verschlossen und eingedichtet ist
- Zudosierung von Zinkpulver-Elektrolyt-Gel (11)
- Aufsetzen des Deckelteils, bestehend aus Deckel (1), Dichtung (2) und Kontaktstift (9), und Verschluss der Batterie.

8. Verfahren nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Einschieben des Separators (6, 7), welcher am untern Ende mit Schmelzkleber (13) verschlossen und eingedichtet ist, eine Zugabe von Schmelzkleber am oberen Ende der positiven Elektrode (10) und Herstellung einer dichten Verbindung (3) zwischen Separatorhülse und Batteriebecher (12) durch entsprechendes Erhitzen des Batterieoberteils erfolgt.

9. Verfahren zur Herstellung einer aufladbaren Batterie nach Patentanspruch 6, gekennzeichnet durch folgende Reihenfolge von nicht ausschliesslichen Verfahrensschritten:

- Einschieben der gepressten positiven Elektrode (10) in den Batteriebecher (12)
- Erwärmen des Batteriebeckers auf mindestens 40° C
- Einschieben der Separatorhülse (6, 7)
- Zugabe von Schmelzkleber am oberen Ende der positiven Elektrode (10) und Herstellung einer dichten Verbindung (3) zwischen Separatorhülse und Batteriebecher (12) durch entsprechendes Erhitzen des Batterieoberteils
- Aufsetzen des Deckelteils, bestehend aus Deckel (1), Dichtung (2) und Kontaktstift (9), und Verschluss der Batterie.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft eine wiederaufladbare Batterie mit einer positiven Elektrode aus Mangandioxid, einer negativen

Elektrode aus Zink, einem alkalischen Elektrolyten und einem dazwischenliegenden Separator, welcher wenigstens eine Schicht aus selektiv ionendurchlässiger Membran enthält.

Im weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer aufladbaren Batterie.

Die Zunahme der tragbaren elektronischen Geräte hat zu einem hohen Verbrauch an Primärbatterien geführt. Primärbatterien sind Batterien, welche nur für einmaligen Gebrauch konstruiert sind. Unter den Primärbatterien erfreut sich die sogenannte Alkali-Mangan-Batterie mit einer positiven Elektrode aus Mangandioxid, einer negativen Elektrode aus Zink und einem alkalischen Elektrolyten dank ihrer hohen Leistungsfähigkeit und guten Lagerfähigkeit besonderer Beliebtheit.

Leider enthalten Alkali-Mangan-Primärbatterien relativ hohe Mengen an Quecksilber, nämlich 0,1-1% ihres Gewichtes. Millionen von weggeworfenen Batterien führen zu bedenklichen Umweltbelastungen, besonders wenn sie in Kehrichtverbrennungsanlagen gelangen. Eingesammelte Batterien bieten auch für Sondermülldeponien oder Zwischenlager gewisse Gefahren, da Quecksilber relativ flüchtig ist.

Es ist bekannt, dass Primärbatterien mit einer positiven Elektrode aus Mangandioxid, einer negativen Elektrode aus Zinkpulver und einem alkalischen Elektrolyten in begrenzter Weise wiederaufladbar gemacht werden können. Hierzu müssen konstruktive Veränderungen im Batterieaufbau, insbesondere bezüglich Separator, vorgenommen werden. Trotz vielen Anstrengungen ist jedoch bis heute keine kommerziell brauchbare aufladbare Batterie dieses elektrochemischen Systems auf dem Markt erschienen.

In wiederaufladbaren alkalischen Mangandioxid-Zink-Batterien wird, wie in den entsprechenden Primärbatterien, als positive Elektrode ein Presskörper aus einer Mischung von Mangandioxid der «gamma»-Modifikation und Graphit verwendet. Das γ -Mangandioxid wird durch elektrolytische Abscheidung produziert. Der Graphitgehalt beträgt 5-25%. Zur Verbesserung des Zusammenhaltens des Presskörpers werden der Mischung üblicherweise Bindemittel beigegeben.

Als negative Elektrode dient Zinkpulver. Dem Zinkpulver werden metallische Zusätze beigemischt, welche die Wasserstoffentwicklung an der Zinkelektrode herabsetzen. Solche metallische Zusätze sind beispielsweise Quecksilber, Indium, Gallium oder Kadmium. Das Zinkpulver ist in einem Elektrolyt-Gel suspendiert. Als Gelmitteln für den alkalischen Elektrolyten wird beispielsweise Carboxymethylcellulose verwendet. Solche Zink-Gel-Elektroden sind seit langem für Primärbatterien bekannt.

Es ist auch bekannt, dass sich für wiederaufladbare alkalische Mangandioxid-Zink-Batterien als Separator eine Membran aus regenerierter Zellulose eignet. Dieser Membran-Separator ist eine selektiv ionendurchlässige Trennschicht zwischen der positiven und der negativen Elektrode. Die regenerierte Zellulosemembran sollte möglichst glyzerin- und schwefelfrei sein, um eine gute Elektrolytbeständigkeit zu gewährleisten.

Es existieren auch faserverstärkte Zellulosemembranen. Die in die Membran eingelagerten Kunststoffasern verbessern die Reißfestigkeit der Membran, besonders im benetzten Zustand. Die eingelagerten Fasern bestehen beispielsweise aus «Vinyon». Diese Bezeichnung ist ein Markenname für Vinylchlorid-Vinylacetat-Kopolymer. Faserverstärkte Zellulosefolien mit einem Faseranteil von etwa 30 Gewichtsprozenten werden in der Nahrungsmittelindustrie verwendet, beispielsweise als Wursthäute.

Glyzerin- und schwefelfreie Zellulosefolien sind speziell für die Anwendung als Batterie-Separatoren unter den Markenbezeichnungen «193 PUD-0» oder «350-P-00» erhältlich. Zellulosefolien dieser Art finden seit langem in alkalischen Primärbatterien, wie Quecksilberoxid-Zink-Batterien und Silberoxid-Zink-Batterien, Verwendung.

Anstelle von oder kombiniert mit Zellulosefolien können als selektiv ionendurchlässige Membran-Separatoren auch Folien aus Polyäthylen-Methacrylsäure-Kopolymer verwendet werden. Solche Membran-Separatoren sind z.B. im Handel unter dem Markennamen «Permion» erhältlich.

Zusätzlich zum selektiv ionendurchlässigen Membran-Separator wird in wiederaufladbaren Mangandioxid-Zink-Batterien vorzugsweise noch eine zweite Separatorschicht in Form eines elektrolytbeständigen, saugfähigen Vlieses aus Kunststofffasern verwendet. Der Vlies-Separator bildet die äussere, gegen die positive Elektrode gerichtete Schicht des Separatorsystems. Derartige Vlies-Separatoren werden auch in handelsüblichen alkalischen Primärbatterien verwendet. Die Kunststofffasern des Vlieses bestehen beispielsweise aus Polyvinylalkohol, Polyvinylazetat, Polyamid oder aus Polypropylen, wobei im letzteren Falle die Fasern mit Netzmitteln behandelt sind. Handelsübliche Vlies-Separatoren tragen die Markennamen «Viledon», «Pellon», «Vinyon», «Papyon», «Alkaline Resistant Paper» usw. Wichtig ist, dass der Vlies-Separator gegenüber dem alkalischen Elektrolyten eine gute Benetzbarkeit und Saugfähigkeit aufweist.

Im folgenden soll der bisherige Stand der Technik anhand der Patentliteratur kurz dargelegt werden:

Nach der US-Patentschrift 3,042,732 wird der negativen Elektrode einer aufladbaren Mangandioxid-Zink-Batterie ein Zusatz von Bleioxid, Kupferoxid, metallischem Kupfer oder metallischem Magnesium beigefügt, um die Aufladbarkeit und das Verhalten bei Tiefentladung zu verbessern. Die negative Elektrode ist so bemessen, dass sie die Kapazität der Batterie begrenzt.

Gemäss der US-Patentschrift 3,113,050 werden der positiven Elektrode einer aufladbaren Mangandioxid-Zink-Batterie Zement und/oder gummiartige Bindemittel beigemischt, wodurch der mechanische Zusammenhalt der Elektrode verbessert werden soll.

Nach der US-Patentschrift 3,288,642 werden im Innern einer aufladbaren Mangandioxid-Zink-Batterie, am oberen Ende, nach innengewölbte, federnde Scheiben angeordnet, welche Gasausdehnungsräume abgrenzen.

In der US-Patentschrift 3,945,847 wird für die positive Elektrode einer aufladbaren Mangandioxid-Zink-Batterie die Verwendung eines leitfähigen Bindemittels mit sehr kleiner Korngrösse und grosser wahrer Oberfläche empfohlen. Das leitfähige Bindemittel besteht aus einer Mischung aus einem organischen Kunststoff, wie Polysulfon, Polymethyl-Methacrylat oder Polystyrol mit feinteiligem Graphit. Der Kunststoff ist in einem Lösungsmittel wie Dichlormethan oder Trichlorethylen gelöst und dient als Bindemittel für die Elektrode, nachdem das Lösungsmittel verdampft ist. Das leitfähige Bindemittel soll dazu dienen, den Zusammenhalt der positiven Elektrode zu verbessern.

Gemäss der US-Patentschrift 4,091,178 wird vorgeschlagen, in wiederaufladbaren Mangandioxid-Zink-Batterien die Entladekapazität der Zink-Elektrode auf einen Drittel derjenigen der Mangandioxid-Elektrode zu beschränken, und zudem der Zink-Elektrode eine grosse Menge Zinkoxid der Zinkhydroxid beizumischen, um so eine Ladereservekapazität zu schaffen, welche mindestens der Entladekapazität der Zinkelektrode entspricht. Die in der Patentschrift wiedergegebenen Resultate zeigen allerdings, dass nach etwa 50 Lade- und Entladezyklen die Kapazität der Zellen, mit und ohne Entladebeschränkung und Ladereserve der Zinkelektrode, ungefähr auf gleiche Werte absinkt.

Nach der deutschen Offenlegungsschrift 30 26 065 A1 kann die Wiederaufladbarkeit einer Mangandioxid-Zink-Batterie mit alkalischem Elektrolyten dadurch verbessert werden, dass die Mangandioxid-Elektrode mechanisch derart eingespannt wird, dass ihr Volumen bei der Entladung konstant bleibt. Die mechanische Einspannung wird dadurch erzielt, dass die Mangandioxid-Elektrode von einem starren Metallkäfig umge-

ben ist. Im Falle einer zylindrischen Batterie, besteht dieser Käfig aus dem Gehäusebecher und innen aus einem gelochten metallischen Hohlzylinder.

Laut der deutschen Offenlegungsschrift 33 37 568 A1 ist es möglich, die Aufladbarkeit der Mangandioxid-Elektrode in einer alkalischen Mangandioxid-Zink-Batterie durch Zugabe von Titan-Ionen zu verbessern. Dies wird durch Zusatz von Titansalzen, insbesondere Titansulfid oder Titanoxid, zum Elektrolysebad während der Mangandioxidherstellung bewerkstelligt.

Nach den europäischen Patenten 0 146 201 und 0 147 033 wird die Aufladbarkeit der Mangandioxid-Elektrode in alkalischen Mangandioxid-Zink-Batterien durch Einbau von Wismut- und Blei-Ionen in die Mangandioxid-Elektrode verbessert. Ein allfälliger nachteiliger Einfluss der vorgeschlagenen Massnahme auf die Stabilität der Zink-Elektrode wurde jedoch nicht untersucht.

In einem kürzlich erschienenen Artikel «The Effect of Included Ions on the Rechargeability of Pelletized Manganese Dioxide Electrodes», J. Electrochem. Soc. 133 (1986) p. 1277, wurde der Einfluss von Nickel-, Zink-, Eisen-, Titan-, Vanadium-, Molybdän- und Kobalt-Ionen auf die Aufladbarkeit untersucht, wobei festgestellt wurde, dass Titan- und Nickel-Ionen die Aufladbarkeit positiv beeinflussen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Lebensdauer und die Betriebssicherheit von aufladbaren Mangandioxid-Zink-Batterien weiter zu verbessern, und den nach einer gewissen Zyklenzahl auftretenden plötzlichen Abfall der Kapazität zu verhindern.

Dies wird erfindungsgemäss dadurch erzielt, dass die selektiv ionendurchlässige Membran am untern Ende der Elektroden mittels elektrolytbeständigen Schmelzklebers eingedichtet ist, und dadurch ein dichter, dauerhafter Verschluss am untern Ende der Elektroden gewährleistet ist.

Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, ein rationelles Fertigungsverfahren für aufladbare Mangandioxid-Zink-Batterien zu entwickeln, welche eine erhöhte Zyklusfähigkeit und Betriebssicherheit aufweisen.

Dies wird erfindungsgemäss durch folgende Verfahrensschritte erzielt:

- Einschieben der gepressten positiven Elektrode in den Batteriebecher
- Erwärmen des Batteriebeckers auf mindestens 40° C
- Zudosierung von konzentrierter Kaliumhydroxidlösung
- Einschieben des Separators, welcher am untern Ende mit Schmelzkleber verschlossen und eingedichtet ist
- Zudosierung von Zinkpulver-Elektrolyt-Gel (11)
- Aufsetzen des Deckelteils, bestehend aus Deckel, Dichtung und Kontaktstift, und Verschluss der Batterie.

Diese Erfindung beschreibt eine Sekundärbatterie, also eine Batterie, welche mehrmals gebraucht werden kann. Die aufladbare Batterie stellt eine umweltschonende und wirtschaftliche Alternative zur Wegwerfbatterie dar. Die breite Verwendung der aufladbaren Batterie würde das Entsorgungsproblem für gebrauchte Batterien weitgehend lösen. Die erfindungsgemässen Verbesserungen betreffen demnach:

- einen verbesserten Separator-Verschluss am unteren Ende der negativen Elektrode
- einen verbesserten Verschluss zwischen Separator und Batteriebecher am oberen Ende der positiven Elektrode
- einen speziellen Elektrolyten in der positiven Elektrode.

In Laufe der eigenen Untersuchungen bezüglich Herstellung aufladbarer Mangandioxid-Zink-Batterien wurde entdeckt, dass der Separator-Verschluss einen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer und die Betriebssicherheit ausübt. Dem Separator-Verschluss wurde bisher, wie aus der Patentliteratur hervorgeht, keine besondere Bedeutung zugemessen.

Der erfindungsgemässe Schmelzkleber erzeugt eine elektrolytbeständige, elastische Verbindung zum unteren Rand des

Membran-Separators, so dass dieser auch im aufgequollenen Zustand eingedichtet bleibt, wodurch am unteren Ende der Elektroden ein dauerhafter, dichter Verschluss gewährleistet ist.

Schmelzkleber, auch Heisskleber genannt, bestehen aus Feststoffen, welche sich unter Einwirkung von Wärme verflüssigen und nach erfolgter Abkühlung wieder die ursprünglichen physikalischen Feststoffeigenschaften aufweisen.

Schmelzkleber bestehen aus Mischungen von schmelzbaren Kunststoffen, wie Polyamiden, Polyestern, Polyethylen, Polypropylen usw., mit Zusätzen von Parafinen, Wachsen, flüssigen Olefinen, wie Polybuten, Weichmachern und Klebstoffen (sogenannten Tackifiers). Schmelzkleber werden beispielsweise unter den Markennamen «Versalon», «Versamid», «Eastobond», «Eurelon» usw. angeboten.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sowie deren Verwendung sollen im folgenden anhand der Zeichnung näher erläutert werden. Es zeigen:

Fig. 1 einen Schnitt durch eine zylindrische, aufladbare, alkalische Mangandioxid-Zink-Batterie,

Fig. 2 drei Ausführungsformen des Separator-Verschlusses am unteren Ende der Separatorhülse,

Fig. 3 zwei Varianten des Verschlusses zwischen Separator und Batteriebecher am oberen Ende der positiven Elektrode,

Fig. 4 die Batteriespannung als Funktion der Zeit während der Lagerung bei offenem Stromkreis,

Fig. 5 Teilentladekurven als Funktion der Zyklenzahl,

Fig. 6 Entladekurven für die ersten drei Zyklen für zwei verschiedene Elektrolyt-Zusammensetzungen.

In Fig. 1 bedeutet 1 den Zellendeckel aus vernickeltem Stahlblech, welcher den negativen Pol der Batterie bildet, 2 den Dichtungsring aus Kunststoff, wie Nylon oder Polypropylen, 3 den erfindungsgemässen Verschluss zwischen Separator und äusserem Batteriebecher, 4 einen becherförmigen Teil aus Kupferdrahtnetz, 5 einen röhrenförmigen Teil aus Kupferdrahtnetz, 6 den selektiv ionendurchlässigen, röhrenförmigen Membran-Separator, 7 den Vlies-Separator, 8 ein gelochtes Nickelblech, welches am oberen Ende nach aussen gebogen ist und die positive Elektrode einschliesst, 9 einen Kontaktstift aus Messing, Kupfer oder Bronze, 10 die positive Elektrode aus Mangandioxid, 11 die negative Elektrode aus Zinkpulver, 12 den äusseren Stahlbecher, welcher den positiven Pol der Batterie bildet, 13 den erfindungsgemässen Schmelzkleber-Verschluss am unteren Ende der Membran-Separatorhülse und 14 die Kontaktfläche zwischen Schmelzkleber 13 und Membran-Separator 6.

Fig. 2 stellt drei Ausführungen des Separator-Verschlusses am unteren Ende der Separatorröhre dar. Die Ausführung nach Fig. 2 a wurde wie folgt zusammengesetzt:

Zuerst wurde der röhrenförmige Vlies-Separator 7 mittels thermischer Verformung U-förmig umgebogen und verschlossen. Der Membran-Separator 6 wurde hierauf röhrenförmig eingeschoben und schliesslich Schmelzkleber 13 eingefüllt. Durch Schmelzen des Schmelzklebers entstand ein dichter Verschluss. In Fig. 2 b bildet eine Kunststoff- oder Separatorscheibe 15 die Unterlage für den Schmelzkleber 13. In Fig. 2 c ist der Vlies-Separator 7 am untern Ende nach innen gebogen und ein Bodenverschluss-Kunststoffteil 15 eingelegt. Der Schmelzkleber 13 bewerkstelligt eine dichte Verbindung zwischen dem Membran-Separator 6 und dem Kunststoffteil 15.

Fig. 3 stellt zwei erfindungsgemässe Ausführungen des Verschlusses 3 zwischen Separator 6, 7 und dem äusseren Batteriebecher 12 dar. In Fig. 3 a wurde nach Einsetzen der Separatorröhre 6, 7 gemäss Fig. 2 am oberen Ende der positiven Elektrode Schmelzkleber 3 zugegeben. Der Schmelzkleber 3 wurde durch Aufsetzen einer heissen Metallform auf den Zellenbecher zum Schmelzen gebracht, wodurch ein dichter Verschluss zwischen Separator 6, 7 und äusserem Batteriebecher 121 entstand. Fig. 3 b zeigt eine Ausführung mit einer zusätzlichen Isolations-

scheibe 16 aus Kunststoff oder Gummi. Der Schmelzkleber 3 kann auch in vorerhitzter, flüssiger Form zugegeben werden.

Die praktische Ausführung der Erfindung soll nun anhand des Beispiels einer zylindrischen Batterie der Grösse (CEI Bezeichnung) LR 6 beschrieben werden. Die folgende Beschreibung stellt auch eine erfindungsgemässe Methode zur Herstellung der erfindungsgemässen aufladbaren Batterie dar. In den rostfreien Stahlbecher 12, welcher einen Aussendurchmesser von etwa 14 mm und eine Länge von etwa 50 mm aufweist, und den positiven Pol der Zelle bildet, wird die ringförmig gepresste, positive Elektrode 10 aus Mangandioxid-Graphit-Mischung eingeschoben. Die positive Elektrode 10 kann auch noch Bindemittel enthalten, um die Festigkeit des Presskörpers zu erhöhen. Hernach wird ein dünnes Lochblech 8 mit Wandstärke von etwa 0,1 mm, Lochdurchmesser von etwa 1,5 mm und offener Lochfläche von etwa 50% zu einer Röhre gerollt und in die Zelle eingeschoben. Das Lochblech wird am oberen Ende nach aussen umgebogen, wodurch die positive Elektrode 10 nach innen und nach oben vom Lochblech 8 umschlossen ist. Das Lochblech 8 und die Innenwand des Batteriebeckers 12 können mit elektrisch leitfähigem Lack überzogen sein, was den Innenwiderstand der Batterie herabsetzt.

Die Separatorröhre 6, 7 wird nach Fig. 2 a zusammengesetzt. Sie besteht aus einem Vlies aus Polyvinylalkohol-Fasern und einer Membran aus regenerierter Zellulose.

Der zum Verschluss der Separatorhülse zu verwendende Schmelzkleber hat vorzugsweise einen Erweichungs- bzw. Schmelzpunkt zwischen 80° und 130°C. Im vorliegenden Beispiel wurden 50-100 mg Schmelzkleber (hot melt adhesive) «Eastobond A 3» verwendet. Der Schmelzkleber sollte einen tieferen Schmelzpunkt besitzen als die Kunststofffasern des Vlies-Separators. Der Schmelzkleber kann in fester Form zugegeben und danach z.B. durch Einstecken des unteren Teils der Separatorhülse in eine auf 120° C vorgeheizte Form aus Aluminium oder Kupfer zum Schmelzen gebracht werden. Der Heisskleber kann aber auch in vorerhitzter, flüssiger Form zudosiert werden.

Bevor die nach Fig. 2 a zusammenmontierte Separatorhülse, bestehend aus den Teilen 6, 7 und 13 in die Batterie eingeschoben wird, muss dieser erfindungsgemäss etwa 1 g Elektrolyt zudosiert werden. Dieser Elektrolyt dient zur Benetzung der positiven Elektrode und des Vlies-Separators. Der verwendete Elektrolyt ist Kaliumhydroxid-Lösung (KOH) und hat vorzugsweise eine Konzentration von über 10 Mol KOH pro Liter, was bei 25°C einer Dichte von über 1,40 g/cm³ entspricht. Der Elektrolyt kann mit Vorteil neben Kalium- auch noch Lithium-Ionen enthalten. Nach Zudosieren des Elektrolyten kann die Separatorhülse nach Fig. 2 a sorgfältig in die Batterie eingeschoben werden, wozu man sich einer runden Stosstange bedient. Zur schnelleren Absorption des Elektrolyten wird die Batterie zuvor auf mindestens 40°C vorgewärmt.

Nachdem der Elektrolyt absorbiert ist, wird auf die positive Elektrode 10 Schmelzkleber aufgebracht. Dazu wird der obere Teil der Batterie auf etwa 120°C erwärmt, etwa durch Aufsetzen einer vorgeheizten metallischen Form, durch Heissluft, Infrarotstrahlung oder Induktionswärme. Der Schmelzkleber stellt am oberen Ende der positiven Elektrode 10 eine dichte Verbindung 3 zwischen der Separatorhülse 6, 7 und dem Batteriebecher 12 her, wie dies in Fig. 3 a dargestellt ist.

Im röhrenförmigen Separator 6, 7 ist ein ebenfalls zu einer Röhre geformtes Kupfer-, Messing- oder Bronze-Drahtnetz 5 eingelegt. Das Drahtnetz hat eine Maschenweite von 0,2 mm und eine Drahtstärke von 0,125 mm. Es dient als Umhüllung für die negative Elektrode und erleichtert die gleichmässige Wiederaufladung der letzteren.

In dem Raum 11 wird nun Zinkpulver-Kaliumhydroxid-Gel zudosiert. Dieses wird zuvor mit Hilfe eines Gelierungsmittels, wie Carboxymethylcellulose, aus Zinkpulver und Kaliumhydro-

xidlösung in bekannter Weise hergestellt. Die Zudosierung einer exakten Menge von Zinkpulver-Elektrolyt-Gel erfolgt volumetrisch mit Hilfe einer Pipette.

Der Deckelteil, bestehend aus Deckel 1, Dichtungsring 2 und Kontaktstift 9 wird separat vormontiert. Auf den Kontaktstift 9 wird ein becherförmiger Teil 4 aus feinem Kupfer-, Messing- oder Bronze-Drahtnetz aufgebracht. Der becherförmige Teil 4 besitzt ein zentrales Loch, durch welches der Kontaktstift 8 satt hindurchgeschoben werden kann. Die fertige Deckel-
10
einheit, einschliesslich des becherförmigen Teils 4, kann nun auf die Zelle aufgesetzt werden. Hierbei schiebt sich der becherförmige Teil 4 satt in den röhrenförmigen Teil 5, so dass Kontaktstift 8, becherförmiger Teil 4 und röhrenförmiger Teil 5 mechanisch und elektrisch verbunden sind.

Der Verschluss der Zelle erfolgt in bekannter Weise durch radiales Einbördeln des oberen Randes des Batteriebeckers 12. Zur Abdichtung werden normalerweise auf den Becherrand und den Dichtungsring Dichtungsmittel aufgebracht. Beim Verschluss wird normalerweise auch eine Ringnute im Batteriebecher angebracht. Der Deckelteil ist üblicherweise mit einem Überdruck-Sicherheitsventil versehen.

Die Vorteile, welche sich aus dem erfindungsgemässen Aufbau der aufladbaren Mangandioxid-Zink-Batterie ergeben, sind in den Fig. 4 bis 6 dargestellt.

Fig. 4 zeigt die Batteriespannung nach mehrfacher Entladung und Wiederaufladung und darauffolgender Lagerung bei offenem Stromkreis. Kurve 4 a entspricht dem Verhalten einer Batterie (Durchmesser 14 mm, Länge 50 mm), in welcher die Separatorhülse unten nur mit einem mechanischen Verschlussstopfen aus elastischem Material, wie Gummi oder Polyurethan, verschlossen war. Kurve 4 b zeigt das Verhalten einer erfindungsgemässen Batterie mit Separatorverschluss mittels Schmelzklebers nach Fig. 2a. Die erfindungsgemässe Batterie zeigt eine bessere Spannungskonstanz und damit eine bessere Ladungserhaltung. Es wird vermutet, dass bei einem rein mechanischen Verschluss der Separatorhülse sich nach mehrmaligem Entladen und Laden kleine innere Kurzschlüsse bilden, welche eine Selbstentladung der Batterie bewirken.

Fig. 5 zeigt wiederholte Teilentladungen nach 1, 10, 20, 30 usw. Zyklen von aufladbaren alkalischen Mangandioxid-Zink-

Batterien der Grösse (CEI-Bezeichnung) LR 6. Die Batterien hatten einen Durchmesser von 14 mm und eine Länge von 50 mm. Die Entladungen erfolgten über einen konstanten Widerstand von 10 Ohm für eine Dauer von 1 Stunde. Die darauffolgenden
5
Aufladungen erfolgten mit konstantem Strom von 50 mA bis zu einer Spannung von 1,75 V und nachfolgender Weiterladung bei konstanter Spannung über eine Dauer von total 23 Stunden.

Die Kurven 5 a zeigen das Verhalten einer Batterie, in welcher das untere Ende der Separatorhülse gemäss Fig. 2 a verschlossen war, welche aber am oberen Ende der positiven Elektrode keinerlei Abschluss, etwa nach Fig. 3, besass. Nach etwa 50 Zyklen zeigte die Batterie einen raschen Kapazitätzusammenbruch, was auf einen inneren Kurzschluss hindeutete. Fig. 2 b zeigt das Verhalten einer Batterie, in welcher das untere Ende
10
der Separatorhülse gemäss Fig. 2 a und das obere Ende des positiven Elektrodenabteils nach Fig. 3 a mittels Schmelzkleber verschlossen waren. Bei dieser Batterie trat der plötzliche Kapazitätzusammenbruch nicht auf.

Fig. 6 a und 6 b zeigen die ersten drei Total-Entladezyklen für
20
Batterien des Types (CEI-Bezeichnung) LR 6. Die Entladung erfolgte über 10 Ohm bis zu einer Endspannung von etwa 0,1 V. Die Ladung erfolgte mit konstantem Strom von 50 mA bis zu einer Spannung von 1,75 V und hernach bei konstanter Spannung von 1,75 V über total 40 Stunden. Die Batterien waren mit Separatordichtungen gemäss Fig. 2 a und 3 a versehen. Die Kurven der Fig. 6 a entsprechen einer Batterie, in welcher der Elektrolyt in der positiven Elektrode aus 10 molarer KOH-Lösung bestand. Die Kurven der Fig. 6 b entsprechen einer Batterie, in welcher der Elektrolyt in der positiven Elektrode aus 12
30
molarer KOH-Lösung bestand, welche mit LiOH gesättigt war. Es ist offensichtlich, dass der letztere Elektrolyt eine bessere Kapazitätskonstanz gewährleistet. Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, dass in Gegenwart von Lithiumionen unerwünschte Phasenumwandlungen des Mangandioxids unterdrückt werden.
35
Ob die Lithiumionen in das Kristallgitter des Mangandioxids eingebaut werden, ist noch nicht abgeklärt.

Die Erfindung ist natürlich nicht auf die speziellen Ausführungsformen der Fig. 1 bis 3 beschränkt. Insbesondere ist sie auch auf zylindrische Batterien mit gewickelten Elektroden anwendbar.
40

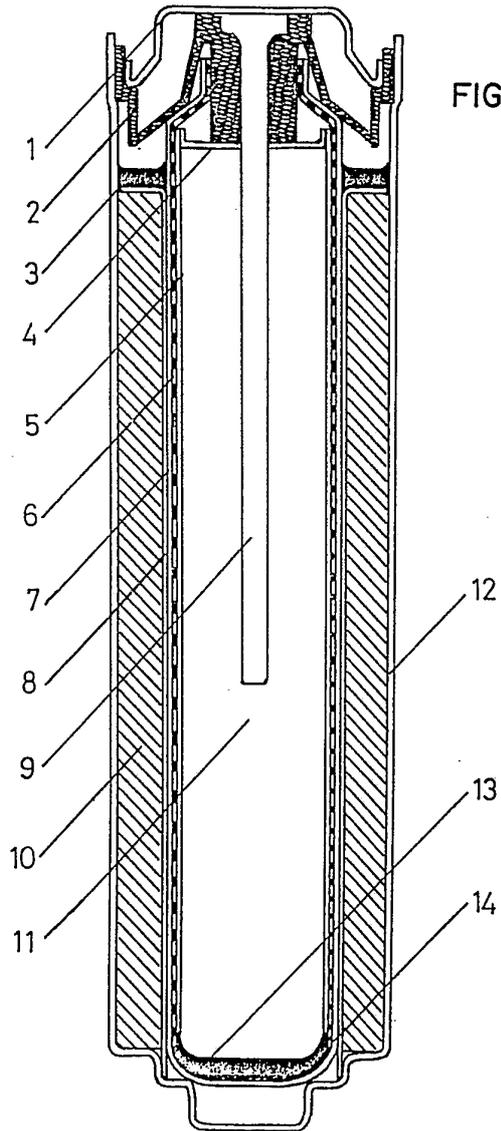


FIG. 1

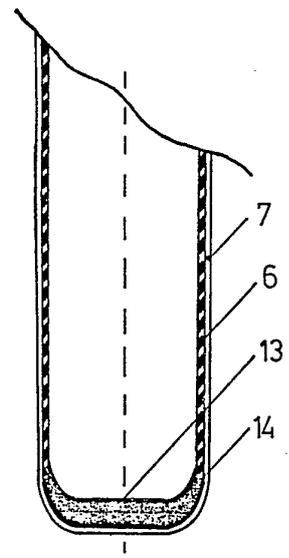


FIG. 2a

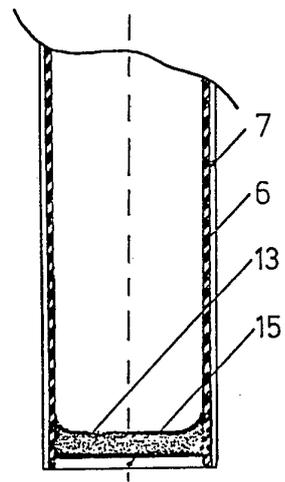


FIG. 2b

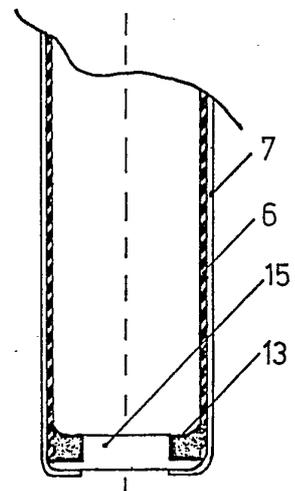


FIG. 2c

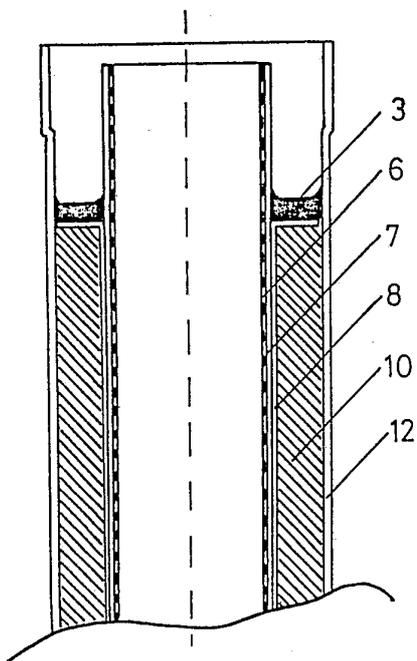


FIG. 3a

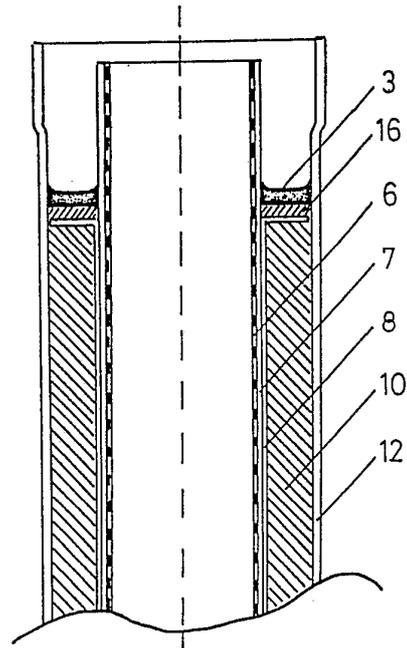
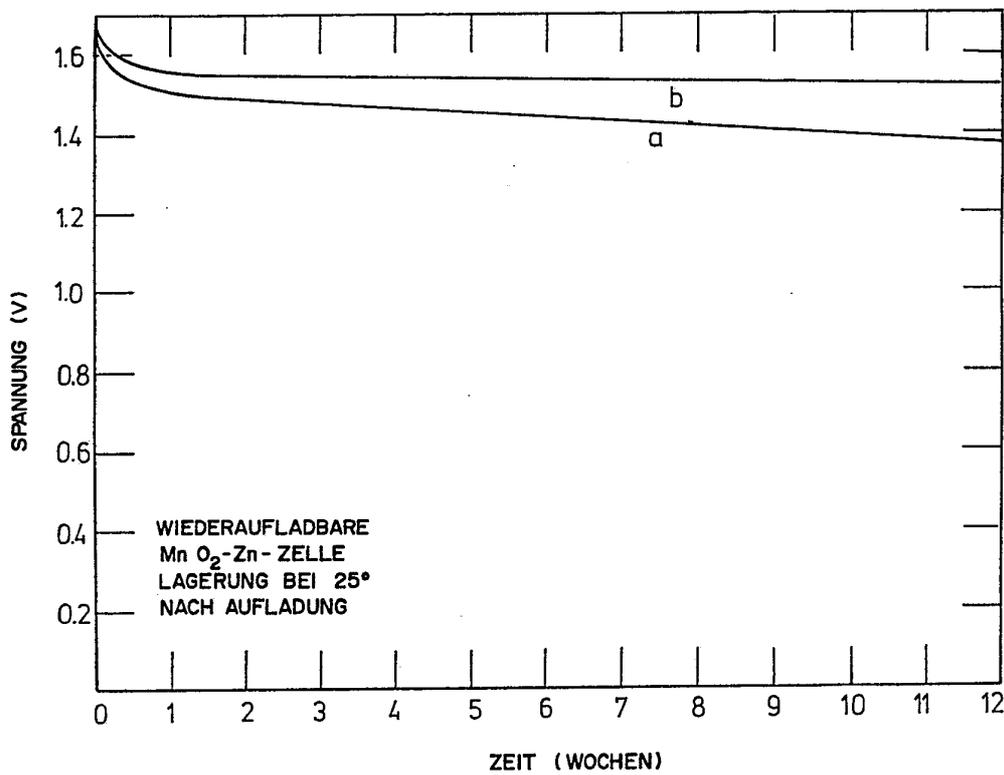


FIG. 3b



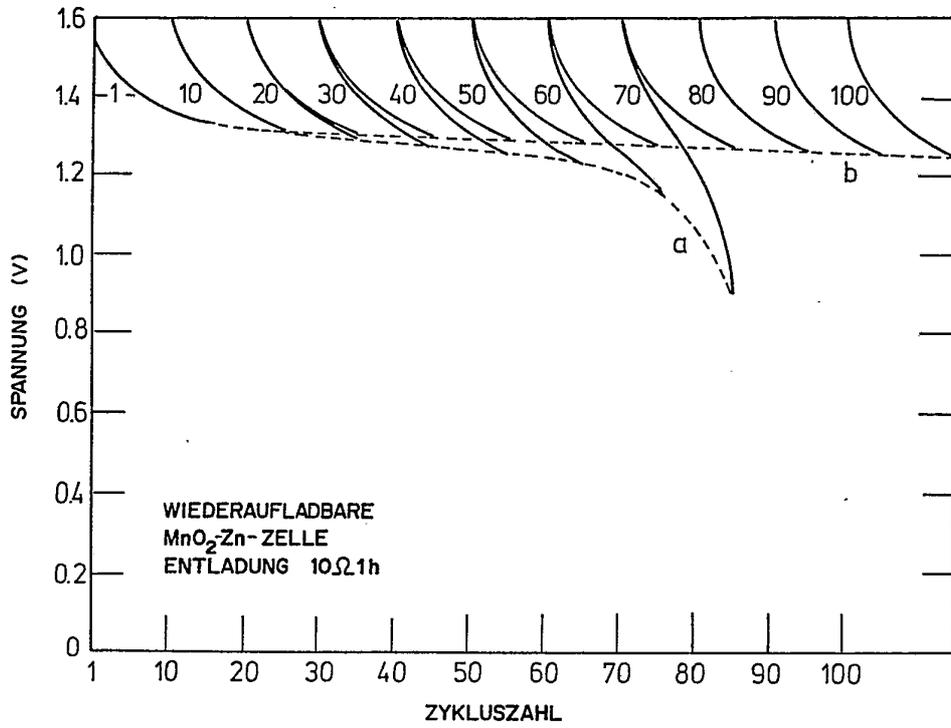


FIG. 5

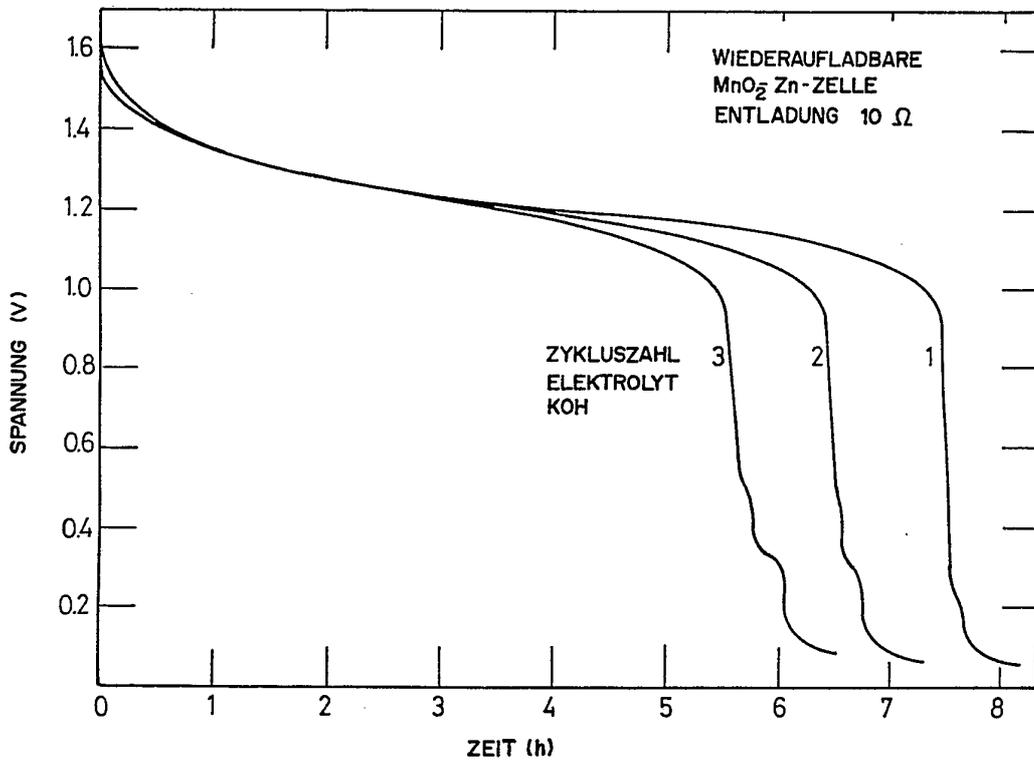


FIG. 6a

FIG. 6b

