



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.²: H 01 M 2/02
H 01 M 2/08
H 01 M 2/32

(12) PATENTSCHRIFT A5



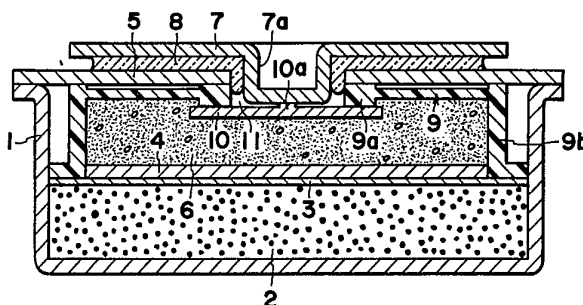
616 025

(21) Gesuchsnummer:	7493/77	(73) Inhaber:	Fuji Electrochemical Co., Ltd., Tokyo (JP)
(22) Anmeldungsdatum:	15.06.1977		
(30) Priorität(en):	10.02.1977 JP 52-12990	(72) Erfinder:	Takashi Tsuchida, Kosai-shi/Shizuoka-ken (JP) Kenichi Shinoda, Toyohashi-shi/Aichi-ken (JP) Noriaki Sakamoto, Hamana-gun/Shizuoka-ken (JP)
(24) Patent erteilt:	29.02.1980		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	29.02.1980	(74) Vertreter:	Dipl.-Ing. R. Rottmann & Co., Zollikon

(54) Hermetisch dichte Alkali-Batterie.

(57) Ein Metallgehäuse (1) enthält eine die Kathode bildende Zusammensetzung (2) mit darübergelegter Trennschicht (3). Eine weitere Schicht (4) enthält einen Elektrolyten. Eine ringförmige Metallplatte (5) ist entlang des Randes mit dem Gehäuse (1) verschweisst. Ueber der Elektrolytschicht (4) ist eine die Anode bildende Zusammensetzung (6) vorgesehen.

Die ringförmige Platte (5) ist wie folgt hermetisch verschlossen: Eine Anodenanschlussplatte (7) ist mittels einer Glasschicht (8) mit der Platte (5) verbunden. Unterhalb dieser ist eine zusammendrückbare, elektrisch isolierende Dichtung (9) angeordnet. Eine scheibenförmige Kollektorplatte (10) ist an der Unterseite einer zentralen Vertiefung (7a) der Anodenanschlussplatte (7) festgeschweisst und liegt mit Druck gegen den Rand (9a) der Dichtung (9) auf. Auf diese Weise wird zwischen der als Isolator wirkenden Glasschicht (8) und der Kollektorplatte (10) ein geschlossener Raum gebildet. Somit ist ein direkter Kontakt zwischen alkalischem Elektrolyten und Glasdichtung verhindert, so dass keine elektrochemische Reaktion die Abdichtung beeinträchtigen kann.



PATENTANSPRÜCHE

1. Hermetisch dichte Alkali-Batterie mit einem Metallgehäuse, welches mit der einen Elektrode der Batterie verbunden ist, einem ringförmigen, metallischen Deckel, der mit dem Öffnungsrand des Metallgehäuses verbunden ist, einem metallischen Teil, der mit der anderen Elektrode der Batterie verbunden ist und einem Siliziumoxyd enthaltenden Isolator, der zwischen dem ringförmigen Metalldeckel und dem metallischen Teil angeordnet und mit diesen durch Verschmelzen verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, dass innerhalb des ringförmigen Metalldeckels (5, 12) und an diesem anliegend eine ringförmige Dichtung (9, 17) vorgesehen ist, und dass eine metallische Kollektorplatte (10, 16) unterhalb des Isolators (8, 13) angeordnet und mit dem Metallteil (7, 14) verbunden ist, wobei die periphere Kante der metallischen Kollektorplatte (10, 16) eng gegen die innere Peripherie der Dichtung (9, 17) anliegt, so dass zwischen dem Isolator (8, 13) und der Kollektorplatte (10, 16) ein geschlossener Raum (11, 18) gebildet ist.

2. Alkali-Batterie nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Isolator (13) die Form einer Hülse besitzt, welche an der inneren peripheren Kante des ringförmigen Metalldeckels (12) angeordnet ist und dass der Metallteil (14) eine Stange ist, welche durch die axiale Bohrung der Hülse (13) hindurchragt.

3. Alkali-Batterie nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Kollektorplatte (16) schüsselförmig ausgebildet ist und dass deren periphere Kante zugschliffen ist und unter Druck gegen die Dichtung (17) aufliegt.

4. Alkali-Batterie nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ringförmige Dichtung (9, 17) eine äussere, periphere Kante besitzt, welche elastisch gegen eine periphere Fläche einer Trennschicht (3) zwischen anodischer und kathodischer Zusammensetzung aufliegt.

5. Alkali-Batterie nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das obere Ende der Stange (14) über den hülsenförmigen Isolator (13) hinausragt und mit einer aufgeschweissten Metallscheibe (15) versehen ist, wobei im Zwischenraum zwischen hülsenförmigem Isolator (13) und Metallscheibe (15) ein elastisches Isoliermaterial (19) eingefüllt ist.

6. Alkali-Batterie nach einem der Patentansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass der Isolator (8, 13) aus Glas besteht.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine hermetisch dichte Alkali-Batterie mit einem Metallgehäuse, welches mit der einen Elektrode der Batterie verbunden ist, einem ringförmigen, metallischen Deckel, der mit dem Öffnungsrand des Metallgehäuses verbunden ist, einem metallischen Teil, der mit der anderen Elektrode der Batterie verbunden ist und einem Siliziumoxyd enthaltenden Isolator, der zwischen dem ringförmigen Metalldeckel und dem metallischen Teil angeordnet und mit diesen durch Verschmelzen verbunden ist.

Eine solche Abdichtanordnung hat eine gute Abdichtwirkung und eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen thermische Beanspruchung, wenn man ausgewählte Materialien verwendet, die die gewünschten thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Wenn andererseits die in der Elektronikindustrie bekannte Schmelzdichtung auf der Basis von Glas oder Keramik mit der bestehenden Technologie und ohne besonderen Vorkehrungen zur Abdichtung einer Alkali-Batterie verwendet wird, entstehen verschiedene Probleme im Zusammenhang mit elektrochemischen Reaktionen zwischen alkalischen Elektrolyten und Glas bzw. Keramik.

Im folgenden wird zunächst näher auf die Probleme im

Zusammenhang mit Schmelzdichtungen aus Glas eingegangen. Das erste der Probleme besteht darin, dass Glas durch einen alkalischen Elektrolyten teilweise aufgelöst und in Folge von elektrochemischen Reaktionen in diesen aufgenommen wird.

Da der alkalische Elektrolyt normalerweise Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd enthält, wird die Glasoberfläche, die mit dem Elektrolyten in Kontakt kommt, nach und nach zu Natriumsilikat bzw. Kaliumsilikat umgewandelt. Auch wenn die Glasdichtung im allgemeinen aus Borsilikat-Glas besteht, welches eine wesentlich höhere Unlöslichkeit in einer wässrigen Lösung von Alkali besitzt als gewöhnliches Silikat-Glas, ist doch über längere Zeit zu beobachten, dass es auch aufgelöst wird und in den alkalischen Elektrolyten gelangt, da die Konzentration von Natrium- oder Kaliumhydroxyd im Elektrolyten einer Alkali-Batterie hoch ist, üblicherweise im Bereiche von 25-45%.

Um eine Auflösung des Glases zu verhindern, hat man vorgeschlagen, dem Elektrolyten Natriumsilikat, Kaliumsilikat oder Zinkoxyd zuzugeben, und zwar in einer Menge, die nahe beim Sättigungspunkt liegt. Allerdings hat sich gezeigt, dass eine Zugabe von Natriumsilikat oder dergleichen die Auflösung des Glases nicht vollständig verhindern kann.

Neben dieser Auflösung des Siliziumoxydes durch den Elektrolyten besteht ein anderes Problem: Die Glasoberfläche, die mit dem alkalischen Elektrolyten in Verbindung steht, wird umgewandelt in festes Natriumsilikat oder Kaliumsilikat, so dass auf der Glasoberfläche eine Schicht entsteht, deren Eigenschaften vom Glas verschieden sind. Wenn die Dicke dieser Schicht nach und nach zunimmt, entstehen innerhalb der Schicht Risse und manchmal kommt es vor, dass die innersten Risse die innere Glasschicht erreicht, wodurch die Abdichtwirkung des Glases verlorengeht.

Ferner wurde im Zusammenhang mit der Abdichtung von Metall durch Glas ein weiteres Problem festgestellt: Die eigentliche Dichtung zwischen Glas und Metall wird durch eine dünne Glasschicht gewährleistet, deren Dicke im Bereich von 10-15 micron liegt und die in direktem Kontakt mit dem Metall steht, wobei diese Schicht gelöste, hineindiffundierte Metalloxyde enthält. Gerade diese Glasschicht aber, die Metalloxyd enthält, unterliegt einer besonders starken elektrochemischen Korrosion unter Wirkung des alkalischen Elektrolyten, so dass bei einer Alkali-Batterie in relativ kurzer Zeit zwischen korrodiertem Glas und Metall alkalischer Elektrolyt austreten kann. Diese elektrochemische Korrosion tritt insbesondere dann beschleunigt auf, wenn das Metall, das mit dieser dünnen Glasschicht in Berührung steht, mit der Anode der Batterie verbunden ist. So wurde z. B. bei einer Silberoxyd-Batterie, bei welcher Zinkoxyd, Silberoxyd und Kaliumhydroxyd als Anode, Kathode bzw. Elektrolyt Verwendung finden, festgestellt, dass ein Kurzschluss gebildet werden kann, der sich innerhalb der Batterie befindet, wobei das Zink als Anode, die dünne Glasschicht neben der Metalloberfläche, die elektrisch mit dem Zink verbunden ist, als Kathode und das Kaliumhydroxyd als Elektrolyt wirkt. In der dünnen Glasschicht, die als Kathode auftritt, wird das darin enthaltende Eisenoxyd bei der Entladung verringert, so dass die elektrochemische Korrosion fortschreitet. Die Konzentration des Eisenoxys in der dünnen Glasschicht vergrössert sich gegen die Metalloberfläche hin, so dass in deren Nähe eine beschleunigte Korrosion auftritt, was nach relativ kurzer Zeit zur Undichtigkeit und damit zum Austreten des Elektrolyten führt.

Wenn das Glas direkt an der Aussenseite an der Batterie angeordnet ist, besteht die Gefahr, dass das Glas durch Einwirkung äusserer Kräfte, z. B. beim Fallen lassen der Batterie zerbricht. Der Wasserdampf in der Atmosphäre kondensiert auf der Glasoberfläche und löst das Natrium, Kalium oder dergleichen aus dem Glas heraus, so dass sich manchmal ein ionisch leitender Flüssigkeitsfilm bilden kann. In einem solchen Fall

fliesst ein Verluststrom durch den Flüssigkeitsfilm, welcher während der Lagerung der Batterie eine Selbstentladung derselben bewirkt.

Es ist deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Alkali-Batterie vorzuschlagen, die durch Einschmelzen eines Siliziumoxyd enthaltenden Isolators wie Glas oder Keramik abgedichtet ist, bei welcher die innere Oberfläche des Isolators vom alkalischen Elektrolyten getrennt ist, so dass kein direkter Kontakt zwischen diesen entstehen kann. Ausserdem soll erreicht werden, dass die Abdichtwirkung lange Zeit aufrecht erhalten wird, ohne dass der Isolator mit dem alkalischen Elektrolyten eine elektrochemische Reaktion eingeht. Schliesslich soll auch erreicht werden, dass eine solche Batterie eine grosse, mechanische Widerstandsfähigkeit und hervorragende Eigenschaften in Bezug auf Selbstentladung besitzt.

Es wird von einer hermetisch dichten Alkali-Batterie ausgegangen, mit einem Metallgehäuse, welches mit der einen Elektrode der Batterie verbunden ist, mit einem ringförmigen metallischen Deckel, der mit dem Öffnungsrand des Metallgehäuses verbunden ist, mit einem metallischen Teil, der mit der anderen Elektrode der Batterie verbunden ist, und mit einem Siliziumoxyd enthaltenden Isolator, der zwischen dem ringförmigen Metalldeckel und dem metallischen Teil angeordnet und mit diesen durch Verschmelzen verbunden ist. Gemäss der Erfindung zeichnet sich eine solche Batterie dadurch aus, dass innerhalb des ringförmigen Metalldeckels und an diesem anliegend eine ringförmige Dichtung vorgesehen ist, und dass eine metallische Kollektorplatte unterhalb des Isolators angeordnet und mit dem Metallteil verbunden ist, wobei die periphere Kante der metallischen Kollektorplatte eng gegen die innere Peripherie der Dichtung anliegt, so dass zwischen dem Isolator und der Kollektorplatte ein geschlossener Raum gebildet ist.

Vorzugsweise besitzt der Isolator die Form einer Hülse, welche an der inneren, peripheren Kante des ringförmigen Metalldeckels angeordnet ist und der Metallteil ist vorteilhafterweise eine Stange, welche durch die axiale Bohrung der Hülse hindurchragt.

Die metallische Kollektorplatte kann schüsselförmig ausgebildet sein, wobei deren periphere Kante vorzugsweise zugschliffen ist und unter Druck gegen die Dichtung aufliegt.

Im folgenden werden zwei Ausführungsbeispiele der erfindungsgemässen Alkali-Batterie, unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 einen Vertikalschnitt durch ein erstes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemässen Alkali-Batterie, und

Fig. 2 einen Vertikalschnitt durch ein zweites Ausführungsbeispiel einer Alkali-Batterie der vorliegenden Erfindung.

Als erstes Ausführungsbeispiel ist in Fig. 1 eine Silberoxyd-Batterie dargestellt, die ein Metallgehäuse 1 besitzt, welches eine die Kathode bildende Zusammensetzung 2 aus Silberoxyd und Graphit enthält. Das Gehäuse 1 dient auch als Kathodenanschluss der Batterie. Über der Zusammensetzung 2 ist eine Trennschicht, z. B. aus Zellophan, vorgesehen, welche als Barriere für Silberionen dient. Ferner ist eine den Elektrolyten aufnehmende Schicht 4, z. B. aus Baumwolle vorgesehen, welche einen alkalischen Elektrolyten aufnimmt, der eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxyd enthält, welche mit Zinkoxyd gesättigt ist. Das als Kathode dienende Metallgehäuse 1 ist an seinem oberen Ende mit einer ringförmigen Metallplatte 5 verschlossen, dessen periphere Kante durch elektrische Verschweissung mit der freien oberen Kante des Metallgehäuses 1 verbunden ist. Über der, den Elektrolyten enthaltenden Schicht 4 ist eine, die Anode bildende Zusammensetzung 6 vorhanden, welche mit Quecksilber legiertes Zinkpulver, Kaliumhydroxyd, Zinkoxyd, Karboxymethylzellulose und Wasser enthält. Die zentrale Öffnung der ringförmigen Metallplatte 5 ist hermetisch verschlossen.

Dieser hermetische Verschluss ist wie folgt ausgeführt:

Eine Anodenanschlussplatte 7, die im Bereich ihres Zentrums eine Vertiefung 7a besitzt, ist so auf die ringförmige Metallplatte 5 aufgesetzt, dass die zentrale Vertiefung 7a der Anodenplatte 7 durch die zentrale Öffnung der ringförmigen Metallplatte 5 hindurchragt. Die Anodenplatte 7 und die ringförmige Metallplatte 5 sind mittels einer Glasschicht 8, die sich zwischen ihnen befindet, hermetisch dicht miteinander verbunden. Diese Glasschicht 8 ist mit den Teilen 5 und 7 verschmolzen. Unterhalb der ringförmigen Metallplatte 5 ist eine, die anodische Zusammensetzung 6 umgebende, zusammendrückbare, elektrisch isolierende Dichtung 9 angebracht, die einen ringförmigen Rand 9a besitzt, welcher eine obere, zentrale Öffnung in der Dichtung 9 begrenzt. Diese ist coaxial mit der zentralen Öffnung in der ringförmigen Metallplatte 5 angeordnet. Eine scheibenförmige Kollektorplatte 10 besitzt einen zentralen, gegen oben ragenden Fortsatz 10a, der im Zentrum einer gegen unten ragenden Vertiefung 7a der Anodenanschlussplatte 7 an deren Unterseite festgeschweisst ist. Der periphere Bereich der Kollektorplatte 10 liegt unter Druck gegen den ringförmigen Rand 9a der Dichtung 9 auf. Auf diese Weise wird unterhalb des inneren Endes der Glasschicht 8 ein freier Raum 11 gebildet, der begrenzt ist durch den unteren Umfangsteil der Vertiefung 7a der Platte 7, die innere Begrenzungsfläche des Randes 9a der Dichtung 9 und durch die obere Fläche der Kollektorplatte 10.

Beim Zusammenbau der in Fig. 1 dargestellten Alkali-Batterie wird folgendermassen vorgegangen: Die ringförmige Metallplatte 5 wird zunächst mit der Anodenanschlussplatte 7 verbunden, indem die Glasschicht 8 in den Zwischenraum zwischen diesen beiden Teilen eingeschmolzen wird. Darauf wird die isolierende Dichtung 9 unterhalb der ringförmigen Metallplatte 5 angebracht, wobei die Öffnung in der Dichtung 9, die durch den Ring 9a begrenzt ist, mit der zentralen Öffnung der Platte 5 ausgerichtet wird. Nun wird die Kollektorplatte 10 gegen den ringförmigen Rand 9a der Dichtung 9 gepresst, wonach der Fortsatz 10a der Platte 10 mit der unteren Fläche der Vertiefung 7a der Anodenplatte 7 durch Punktschweissung verbunden wird. Anschliessend wird die als Anode dienende Zusammensetzung 6 in den durch die Dichtung 9 und die Kollektorplatte 10 begrenzten Raum eingefüllt und mit der den Elektrolyten enthaltenden Schicht 4 bedeckt.

Die als Kathode dienende Zusammensetzung 2 wird andererseits unter Druck in das Metallgehäuse 1 eingefüllt und mit der Trennschicht 3 bedeckt. Schliesslich wird die ringförmige Platte 5 an ihrem peripheren Bereich auf die obere Kante des Metallgehäuses 1 aufgesetzt und entlang des Randbereiches mit dieser elektrisch verschweisst. Dadurch wird der ringförmige Flansch 9b am unteren Bereich der Dichtung 9 so verformt, dass er entlang des Umfanges der Trennschicht 3 unter Druck auf diese aufliegt.

Wie aus der vorangegangenen Beschreibung und der mit Fig. 1 bezeichneten Zeichnung hervorgeht, ist die anodische Zusammensetzung 6 durch die elektrische isolierende Dichtung 9 vom oberen Teil des als Kathode dienenden Metallgehäuses 1 und von der ringförmigen Metallplatte 5 getrennt, währenddem die Anodenanschlussplatte 7 mittels der Kollektorplatte 10 elektrisch leitend mit der anodischen Verbindung 6 verbunden ist. Unter Verwendung der beschriebenen Abdichtung ist ein freier Raum unterhalb der Glasschicht 8, aber oberhalb der Kollektorplatte 10 gebildet, welcher letztere unter Druck gegen die zusammendrückbare Dichtung 9 im Bereich deren Randes gepresst wird. Es folgt daraus, dass der alkalische Elektrolyt in der anodischen Zusammensetzung 6 nicht in direkten Kontakt mit der Glasschicht 8 gelangen kann. Selbst wenn alkalischer Elektrolyt im Bereich des Randes der Kollektorplatte 10, die gegen die Dichtung 9 gepresst wird, in den freien Raum 11 gelangen sollte, bleibt die Menge des in den Raum 11 eingedrungenen Elektrolyten sehr klein, so dass die

verschiedenen Nachteile, die bei den bekannten Batterien der gattungsgemässen Art infolge des direkten Kontaktes des Elektrolyten mit dem Glas auftreten, ausgeschaltet sind.

Im folgenden wird ein zweites Ausführungsbeispiel der erfindungsgemässen Konstruktion, die in Fig. 2 dargestellt ist, näher beschrieben. In Fig. 2 ist eine Silberoxyd-Batterie dargestellt, die einen Durchmesser von ca. 11,5 mm und eine Höhe von ungefähr 4 mm besitzt. Im Gegensatz zur Ausführung gemäss Fig. 1, wo eine ringförmige Metallplatte 5 Verwendung findet, ist das Ausführungsbeispiel gemäss Fig. 2 mit einem kappenartigen, metallischen Ringteil 12 versehen, der eine zentrale Öffnung besitzt und das kathodenseitige Metallgehäuse 1 bedeckt. Die zentrale Öffnung des Ringteiles 12 ist hermetisch verschlossen, wie im folgenden näher beschrieben wird.

Bei der Ausführungsform gemäss Fig. 2 besitzt der ringförmige Teil 12 einen zentralen, ringförmigen, verdickten Teil 12a, der die zentrale Öffnung umschliesst, einen mittleren Teil 12b und einen vergleichsweise dünnen peripheren Teil 12c, der in seinem Randbereich mit dem oberen Rand des Gehäuses 1 verschweisst ist. Die Teile 12a bis 12c sind dabei einstückig ausgebildet und allgemein als Teil 12 bezeichnet. Innerhalb der zentralen Öffnung des ringförmigen Teiles 12 ist eine Isolierhülse 13 aus Glas angeordnet, die von einer metallischen Kollektorstange 14 durchdrungen ist. Die Glashülse 13 ist durch Verschmelzen mit der zentralen Öffnung des Metallringes 12 und mit der metallischen Kollektorstange 14 verbunden, so dass eine feste Verbindung zwischen den Teilen 12, 13 und 14 besteht. Das obere Ende der metallischen Kollektorstange 14 erstreckt sich aus der Glashülse 13 heraus, wobei eine scheibenförmige Anodenanschlussplatte 15 durch elektrische Verschweissung mit dem oberen Ende der Stange 14 verbunden ist. Vorzugsweise besteht die Anschlussplatte 15 entweder aus rostfreiem Stahl oder aus Eisen, welches mit Nickel oder Gold in einer Dicke von 3–30 micron beschichtet ist.

Das untere Ende der metallischen Kollektorstange 14 erstreckt sich über das untere Ende der Glashülse 13 hinaus, wobei eine weitere scheibenförmige Kollektorplatte 16 mit dem unteren Ende der Stange 14 elektrisch verschweisst ist. Vorzugsweise ist diese Kollektorplatte 16 mit einem Metall beschichtet, welches leicht mit Quecksilber legiert werden kann, vorzugsweise mit Zinn, Gold, Silber, Kupfer oder dergleichen, und zwar in der Dicke von 3 bis 30 micron. Innerhalb des metallischen Ringteiles 12 ist eine kappenartig geformte Dichtung 17 mit zentraler Öffnung vorgesehen, die aus einem thermoplastischen, zusammendrückbaren, elastischen und elektrisch isolierenden Material, wie Nylon, Polyäthylen, Polypropylen oder dergleichen besteht. Die Peripherie der Kollektorplatte 16, deren Kante vorzugsweise scharf auslaufend angeschliffen ist, liegt unter Druck gegen die Dichtung 17 auf und ist in diese eingebettet. Auf diese Weise ist unterhalb der Glashülse 13, begrenzt durch die Kollektorplatte 16, ein geschlossener Raum 18 gebildet.

In den Zwischenraum unter der Anodenanschlussplatte 15, über der Glashülse 13, ist ein elastisches, elektrisch isolierendes Material 17 eingebracht, vorzugsweise ein aushärtbarer Stoff, z. B. Epoxydharz, Silikonkautschuk oder dergleichen, ein Wachs, ein Paraffin oder aber ein thermoplastisches Harz wie z. B. Äthylenvinyl-Acetat-Copolymer.

Im folgenden wird der Zusammenbau der in Fig. 2 dargestellten Batterie näher beschrieben. Es können zwei verschiedene Methoden angewandt werden, um die Glashülse 13 mit dem metallischen Ringteil 12 und der metallischen Kollektorstange durch Verschmelzen zu verbinden. Bei der ersten Methode werden für die Glashülse 13 und die Kollektorstange 14 solche Materialien verwendet, die im wesentlichen den gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Andererseits wird für den metallischen Ringteil 12, welcher die äussere Peripherie der Glashülse 13 zu umfassen bestimmt ist,

ein Material verwendet, welches einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt. Nachdem diese Teile einer Temperatur ausgesetzt worden sind, bei der das Glas zu schmelzen beginnt, hat der Ringteil 12, welcher die Glashülse 13 umgibt, das Bestreben, infolge seiner Ausdehnung die Hülse gegen die Stange 14 zu drücken, sobald der sich an das Aufheizen anschliessende Kühlungsprozess angefangen hat. Dieser Effekt ist durch die Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten begründet und bewirkt, dass die Glashülse intensiv durch Verschmelzen mit dem metallischen Ringteil und der metallischen Stange verbunden ist.

Im folgenden wird ein konkretes Beispiel der vorstehend allgemein beschriebenen Verbindungsmethode gegeben. Die Kollektorstange 14 wird aus einer «Kovar»-Legierung, die aus 20% Ni, 17% Co und 63% Fe besteht, oder aus einer Legierung aus 50% Ni und 50% Fe hergestellt. Auf der Stange wird eine Nickelschicht mit einer Dicke von 5–30 micron aufgebracht, und es wurde festgestellt, dass der Teil 14 einen linearen Ausdehnungskoeffizienten von $47,8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ besitzt. Der metallische Ringteil 12 wird aus Eisen hergestellt, welches mit einer Nickelschicht in der Dicke von 3–30 micron versehen wird und welches einen linearen Ausdehnungskoeffizienten von $118 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, also wesentlich höher als derjenige der Stange 14, aufweist. Die Glashülse 13 wird aus Borsilikat-Glaspulver hergestellt, welches in die Form der Hülse gegossen und dann gesintert wird. Das Glas besitzt einen linearen Ausdehnungskoeffizienten von $58,0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, was ungefähr demjenigen der Stange 14 entspricht. Nun wird die metallische Kollektorstange 14 in eine axiale Bohrung der Glashülse 13 eingesetzt, die ihrerseits in der zentralen Öffnung des metallischen Ringteiles 12 Aufnahme findet. Die drei Teile werden dann einer Temperatur von ca. 1000 °C ausgesetzt, so dass die Glashülse 13 teilweise schmilzt. Im anschliessenden Abkühlungsprozess wird die Glashülse 13 fest mit der Stange 14 und dem Ringteil 2 verbunden, und zwar infolge der hohen Kontraktionskraft, die der metallische Ringteil 12 auf Grund seines höheren linearen Ausdehnungskoeffizienten ausübt.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Kollektorstange aus einer «Koval»-Legierung, die nicht mit Nickel beschichtet ist, oder aus einer «Koval»-Legierung herzustellen, die mit Säure behandelt, decarbonisiert und bei einer Temperatur von 800 °C an der Luft oberflächenoxydiert wird, um auf deren Oberfläche einen Film zu bilden, der Eisenoxyd enthält. Andere brauchbare Materialien zur Herstellung der metallischen Kollektorstange sind folgende Legierungen, die nach entsprechender Oberflächenbehandlung, z. B. metallische Beschichtung oder Oxydation, verwendet werden können: 42% Ni, 6% Cr, 52% Fe; 42% Ni, 58% Fe; 50% Ni, 50% Fe; 18% Cr, 82% Fe; und 55% Ni, 45% Cu.

Bei einer anderen Methode bestehen der metallische Ringteil 12 und die metallische Kollektorstange 14 aus Materialien, die einen im wesentlichen gleichen linearen Ausdehnungskoeffizienten besitzen, wie die Glashülse 13. Es können dabei für die Herstellung des Ringteiles 12 und der Stange 14 all diejenigen Materialien Verwendung finden, die vorstehend für die Herstellung der Kollektorstange 14 aufgezählt worden sind.

Vorzugsweise wird die Anodenanschlussplatte 15 an das obere Ende der Kollektorstange 14 angeschweisst, bevor die weiter oben beschriebene Verbindung der Glashülse 13 mit dem Ringteil 12 und der Kollektorstange 14 durchgeführt wird. Bevor die schüsselförmige Kollektorplatte 16 an das untere Ende der Kollektorstange 14 festgeschweisst wird, wird die isolierende Dichtung 17 gegen die innere Fläche des metallischen Ringteiles 12 anliegend eingesetzt. Es ist zweckmässig, wenn ein Klebstoff auf der Basis von Kautschuk oder Epoxydharz Verwendung findet, um die Dichtung 17 an die Innenfläche des Ringteiles 12 zu fixieren. Wenn dann die Kollektorplatte 16 am unteren Ende der Stange 14 elektrisch festgeschweisst wird,

wird die periphere Kante der Kollektorplatte 16 teilweise in die isolierende Dichtung 17 hineingepresst und zwar im Bereich der Peripherie der zentralen Öffnung der Dichtung 17.

Nachdem die Anschlussplatte 15 und die Kollektorplatte 16 an das obere bzw. untere Ende der Kollektorstange 14 in vorstehend beschriebener Art festgeschweisst worden ist, wird in den Zwischenraum zwischen Anschlussplatte 15 und oberer Fläche der Glashülse 13 ein elektrisch isolierendes Material 19 eingefüllt. Anschliessend wird die anodische Zusammensetzung 6 in den Hohlraum eingebracht, welcher durch die haubenförmige Dichtung 17 und die schüsselförmige Kollektorplatte 16 begrenzt ist, wonach die den Elektrolyten enthaltende Schicht 4 eingesetzt wird. In das als Kathode dienende Metallgehäuse 1 wird die kathodische Zusammensetzung 2 und die Trennschicht 3 eingesetzt, wonach das Gehäuse 1 entlang seines oberen Randes auf dem metallischen Ringteil 12 aufgesetzt und entlang der Kante elektrisch mit diesem verschweisst wird. Um die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation, d. h. die Rostsicherheit der Schweissnähte entlang den Kanten des Ringteiles 12 und des Gehäuses 1 zu verbessern, können diese Kanten vorgängig der Verschweissung mit einer Nickelschicht ausreichender Dicke versehen werden. Eine weitere Verbesserung kann dadurch erzielt werden, dass eine kleine Menge Phosphor aufgebracht wird, um eine elektrolyse Nickelbeschichtung zu erzielen.

Die Abmessungen der haubenförmigen Dichtung 17 sind so gewählt, dass ihr unteres Ende gegen den peripheren Bereich der Trennschicht 3 aufgepresst wird, wenn der Ringteil 12 an das Metallgehäuse 1 angeschweisst wird. Der Druck, mit dem die Dichtung auf der Schicht 3 aufliegt, beträgt vorzugsweise 5-50 kg/cm² und soll solange wie möglich aufrecht erhalten bleiben. Eine solche Konstruktion der Dichtung 17 ist insbesondere dann vorzuziehen, wenn eine kathodische Verbindung verwendet wird, die im alkalischen Elektrolyten etwas löslich ist, wie es z. B. bei einer Silberoxyd-Batterie der Fall ist. Dies bedeutet auch, dass in einer solchen Batterie eine Trennschicht verwendet werden muss, welche verhindert, dass Silberionen aus der kathodischen Zusammensetzung in die anodische Zusammensetzung gelangen können. Wenn nämlich freie Silberionen leicht in die anodische Zusammensetzung gelangen können, ist diese einer fortschreitenden Abnutzung unterworfen, was eine beträchtliche Reduktion der Kapazität der Batterie nach sich zieht. In der, im Zusammenhang mit Fig. 2 beschriebenen Konstruktion liegt das untere Ende der isolierenden Dichtung 17 stramm gegen den peripheren Rand der Trennschicht 3 auf, so dass ein Wandern von Silberionen in die anodische Zusammensetzung entlang des peripheren Randbereichs der Trennschicht mit Sicherheit verhindert wird.

Wie aus den vorstehenden Ausführungen in Bezug auf die in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellten Ausführungsbeispiele einer Alkali-Batterie hervorgeht, ist der Durchgangsweg für den alkalischen Elektrolyten an zwei Stellen versperrt. Einmal ist im Bereich der peripheren Kante der Elektroplatte 10 bzw. 16, welche gegen die Dichtung 9 bzw. 17 gepresst wird, eine Barriere errichtet; zum andern verhindert das Dichtungsglas 8 bzw. 13, welches durch Verschmelzen mit dem metallischen Ringteil 5 bzw. 12 und dem Metallteil 7 bzw. 14 verbunden ist, ein Durchtreten des Elektrolyten. Der geschlossene Raum 11 bzw. 18 zwischen dem Glas und der Kollektorplatte schliesst einen direkten Kontakt des alkalischen Elektrolyten mit dem Glas aus, so dass ein Herauslösen des Siliziumoxydes, welches

im Glas enthalten ist, und dessen Eindringen in den Elektrolyten und damit die Bildung der vorerwähnten Schicht auf dem Glas, die zu Rissen führen könnte, ausgeschlossen ist. Ausserdem ist von Vorteil, dass auf Grund des Vorhandenseins des geschlossenen Raumes 11 bzw. 18 die Glasschicht, welche dem Metallteil 7 bzw. 14 benachbart liegt, nicht durch den alkalischen Elektrolyten korrodiert werden kann, so dass eine verbesserte Ausfallsicherheit der Batterie gewährleistet ist. Auch ist zu erwähnen, dass im Falle des Eindringens von alkalischem Elektrolyt in den Raum 11 bzw. 18 entlang der peripheren Kante der Kollektorplatte nicht nur die Menge des so eingebrungenen Elektrolyten ausserordentlich klein wäre, sondern dass auch das Vordringen des Elektrolyten bis zur Glasoberfläche auf Grund einer Kapillarkwirkung verzögert wird.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass das Vorhandensein des Raumes 11 bzw. 18 sich beim Zusammensetzen der Batterie vorteilhaft bemerkbar macht, indem er die sich ausdehnende Luft aufnimmt. Die Ausdehnung der Luft erfolgt nämlich auf Grund der Hitze, die beim Verschweissen der Kollektorplatte 10 bzw. 16 mit dem Metallteil 7 bzw. 14 entsteht.

Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel, bei welchem der Glasisolator die Form einer Hülse 13 hat, die entlang der inneren, peripheren Kante des metallischen Teiles 12 angeordnet ist und bei welchem eine metallische Stange 14 durch eine zentrale Axialbohrung des Isolators hindurch tritt, ist die Menge an Glas, die für das Abdichten benötigt wird, geringer, so dass die Abdichtwirkung grösser und die Möglichkeit, dass das Glas mit dem alkalischen Elektrolyten reagiert, gleichzeitig geringer ist. Ausserdem ist das Herstellungsverfahren einer solchen Batterie wesentlich einfacher.

Die Ausbildung der metallischen Kollektorplatte 16 in schüsselförmiger Form, bei der die periphere Kante zugeschliften und in die Dichtung 17 eingepresst wird, gestattet eine günstige Ausbildung der Batterie, indem ein allfälliger Kriechweg des alkalischen Elektrolyten im Bereich der Peripherie der metallischen Kollektorplatte wirksam unterbunden ist.

Ferner sei auch erwähnt, dass bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel das obere Ende der Stange 14 über den hülsenförmigen Glasisolator 13 hinausragt und dass ein elastisches, isolierendes Material 19 in einen Zwischenraum zwischen hülsenförmigem Glasisolator 13 und einer, an das obere Ende der Stange geschweissten metallischen Scheibe 15 eingefüllt ist; dieses Isoliermaterial 19 stellt eine weitere Barriere im Kriechweg des alkalischen Elektrolyten dar. Eine weitere Aufgabe des Isoliermaterials 19 besteht darin, jede äussere Kraft zu absorbieren, welche auf die metallische Scheibe 15 einwirkt, so dass z. B. bei einem Fallenlassen der Batterie ein Bruch des Glases verhindert wird. Da das Isoliermaterial das Glas von der umgebenden Atmosphäre abschirmt, ist auch eine Selbstentladung der Batterie während der Lagerung nahezu ausgeschlossen; eine solche Selbstentladung könnte entstehen, wenn ein ionisch leitender Flüssigkeitsfilm auf der Glasoberfläche ausgebildet wird.

Wenn auch vorstehend zwei bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung beschrieben worden sind, sind doch viele Änderungen und Variationsmöglichkeiten im Rahmen der Erfindung denkbar. Die beschriebene Art der Abdichtung kann z. B. auch bei anderen Batterien als Silberoxyd-Batterien Verwendung finden, so bei Quecksilber-, Alkalimangan- und bei Nickelkadmium-Batterien.

FIG. 1

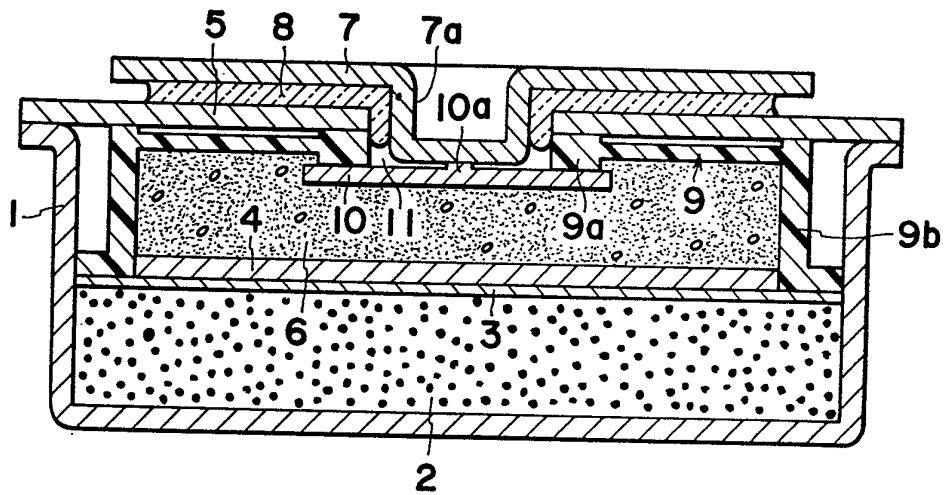


FIG. 2

