



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **237 735 A1**

4(51) H 01 M 4/04

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP H 01 M / 276 689 7

(22) 28.05.85

(44) 23.07.86

(71) Technische Universität Dresden, 8027 Dresden, Mommsenstraße 13, DD

(72) Fuhrmann, Axel, Dr. rer. nat.; Wiesener, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Schneider, Wolfgang, Dr. rer. nat.; Erler, Sieghard; Stiehl, Klaus-Peter, Dipl.-Chem.; Wolf, Hartmut; Brackmann, Ernst, Dr. rer. nat.; Fehrmann, Gerd, Dipl.-Chem.; Neumann, Rudolf; Wolf, Rüdiger, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung eines galvanischen Elementes

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines galvanischen Elementes beschrieben, das als Stromquelle in elektronischen Geräten geringer Leistungsaufnahme eingesetzt wird. Ziel und Aufgabe der Erfindung sind es, in einem einstufigen Verfahren eine Elektrode herzustellen, die stabil gegen einen mechanischen Verschleiß während der Zellenmontage ist und einen hohen Anteil des elektrochemisch aktiven Materials im Volumen enthält. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß pulverförmiges Elektrodenmaterial während des Formens durch Druck direkt mit einem oder mehreren Vliesen verbunden wird, wobei das thermoplastische Bindemittel die Haftung zwischen dem Vlies und der porösen Schicht herstellt.

#### **Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung eines galvanischen Elementes, bestehend aus wenigstens einer Anode, einem Scheider, einer Katode und dem Elektrolyten in einem Gehäuse, unter Verwendung einer pulverförmigen, schüttfähigen Elektrodenmasse mit einem Gehalt an thermoplastischem Bindemittel von 2 bis 10% bezogen auf die Elektrodenmasse und einem Vlies aus elektrisch nichtleitendem Hochpolymeren, insbesondere Polypropylen, anorganischem Glas oder modifiziertem Naturstoff, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Elektrodenmasse auf das Vlies geschüttet und durch Druck mit ihm verbunden wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Vlies auf den Boden einer Preßmatritze oder in einen Ring in dieser Matritze gelegt, die Elektrodenmasse aufgefüllt und mit einem Stempel auf das Vlies gepreßt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Elektrodenmasse gleichmäßig auf einem großflächigen, zum Beispiel bandförmigen, Vlies verteilt und durch wenigstens ein Walzenpaar geführt wird.
4. Verfahren nach den Punkten 1 und 2 oder 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Schichtfolge Vlies, Elektrodenmasse und Vlies miteinander verpreßt wird.
6. Verfahren nach den Punkten 1 und 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Schichtfolge Vlies, Elektrodenmasse, Metallnetz, Elektrodenmasse und Vlies miteinander verpreßt wird.

#### **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines galvanischen Elementes, bestehend aus wenigstens einer Anode, einem Scheider, einer Katode und dem Elektrolyten in einem Gehäuse, vorzugsweise als Stromquelle für elektronische Geräte geringer Leistungsaufnahme.

#### **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Galvanische Elemente, Zellen oder Batterien der obengenannten Art werden hergestellt, indem die vorgefertigten Elektroden und der Scheider in das Gehäuse gestapelt, der Elektrolyt zudosiert und verschlossen werden.

Es sind auch Lösungen bekannt, bei denen die Elektroden nach dem Formen in eine Scheidertasche eingesetzt werden. Der Scheider wird durch Verkleben, Heißsiegeln oder Nähen eng an die Elektrode angelegt.

Die porösen Elektroden für galvanische Elemente werden hergestellt, indem pulvrige oder pastöse Gemische aus elektrochemisch aktivem Material, elektrisch leitfähigem Zusatz, einem Bindemittel und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen durch Pressen, Walzen oder Pastieren geformt und gegebenenfalls durch Trocknen, Sintern, Reifen oder ähnliche Prozesse nachbearbeitet werden.

Übersteigt das Verhältnis von Elektrodendurchmesser bzw. Elektrodendiagonale zur Elektrodendicke einen Wert von etwa 10, muß die Zusammensetzung des Gemisches verändert werden oder es müssen zusätzliche Konstruktionselemente eingefügt werden, um die Stabilität der Elektrode zu gewährleisten.

Die Patentschriften 8088277 Japan und 82 109256 Japan haben die Herstellung dünner flexibler Braunsteinkatoden zum Inhalt, wobei wasserhaltige Elektrodenpasten in ein Metallnetz bzw. auf ein poröses Substrat aufgestrichen werden. Die Flexibilität wird durch einen hohen Bindemittelanteil (7 bis 20%) erreicht und das vermindert begrifflicherweise die Ladungsdichte der Elektrode.

Zusätzliche Konstruktionselemente besitzen in der Regel zwei Funktionen. Sie sollen die Stabilität der Elektrode gewährleisten und den elektrischen Widerstand der Elektrode senken. Es werden Metallgitter, Metallnetze, Streckmetall oder Formteile aus Kohlenstoff in oder auf die Elektrode gepreßt, gewalzt oder pastiert. Sie beanspruchen Platz, der nicht mit elektrochemisch aktivem Material gefüllt werden kann.

In der Patentschrift 4296187 US wird ein Verfahren zur Herstellung einer integrierten Kohlenstoff-Isolatorstruktur für eine Primärzelle mit flüssigem Depolarisator beschrieben. Danach wird die Elektrodenmasse zu einem Brei verrührt, gleichmäßig auf ein Vlies aufgetragen und zusammen mit ihm gewalzt. Der Verbund wird getrocknet, erneut gewalzt und dann die Elektrode ausgestanzt oder als Band verwendet. Teile der pastösen Elektrodenmasse dringen bis zu 0,05 mm in das Vlies ein und durchdringen es, wenn das Vlies dünner ist (angegebene Vliesdicken 0,025 bis 0,18 mm).

Die Separatorfunktion des Vlieses ist unvollkommen. In diesen Fällen ist die Montage eines zusätzlichen Scheiders zwischen den Elektroden zur Verhinderung eines Kurzschlusses notwendig.

Die Verhinderung des inneren elektrischen Schlusses zwischen den beiden (oder mehreren) Elektroden unterschiedlicher Polarität ist die Hauptaufgabe des Scheiders in galvanischen Elementen. Er soll jedoch den Stromtransport durch Ionen nicht oder nur wenig behindern. Es sind deshalb gegenwärtig hochporöse Platten, Textilien, Papiere oder Vliese im Einsatz. Die Materialauswahl richtet sich nach der chemischen Aggressivität des Elektrolyten und der Elektroden. Es werden Hochpolymere, wie Polyolefine, Polyvinylchlorid, Polyamide, Polyester, Polyalogenolefine, deren Copolymere und andere, anorganische spinnbare oder schäumbare Gläser, modifizierte Naturstoffe und Naturstoffe eingesetzt.

#### **Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, bei Sicherung der mechanischen Stabilität insbesondere dünner Elektroden die Herstellung der galvanischen Elemente zu vereinfachen und die Volumenausnutzung zu verbessern.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die mechanische Stabilität der Elektrode in einem einfachen, einstufigen Herstellungsprozeß ohne Verringerung des insgesamt im Gefäß nutzbaren Volumens zu erhöhen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein an sich bekannter Scheider aus Vlies zusammen mit der schüttfähigen (pulverförmigen) Elektrodenmasse, die ein thermoplastisches Bindemittel in einem Anteil von 2 bis 6% bezogen auf die Elektrodenmasse enthält, unter Druck verbunden wird.

Es wurde gefunden, daß unter diesen Bedingungen, das Vlies nicht nur, wie bereits bekannt, eine Stützfunktion zur Erhöhung der mechanischen Stabilität ausübt, sondern zugleich auch seine Funktion als Scheider behält, das heißt, den Kontakt zwischen Anode und Katode unterbindet und für den Elektrolyten durchlässig bleibt. Damit kann der Scheider ganz oder teilweise direkt mit der Elektrode verbunden werden.

Bei gleichzeitiger Erhöhung der mechanischen Stabilität wird der Herstellungsaufwand gesenkt. Das Stützelement beansprucht keinen zusätzlichen Platz und das so gewonnene Volumen kann zusätzlich mit Elektrodenmasse gefüllt werden. Bevorzugt wird das Verfahren zur Herstellung tablettentörmiger Elektroden angewendet, die je nach der Wahl des Bindemittels und des Vlieses mehr oder weniger stark gewölbt sind und dadurch federnd wirken, eine Eigenschaft, die für den elektrischen Kontakt zum Stromableiter insbesondere in Miniaturzellen in Knopfform durchaus erwünscht ist.

Das Vliesmaterial kann auf den Boden einer Preßmatrize oder in einen metallischen Ring in dieser Matrize gelegt, die Elektrodenmasse zudosiert und mit einem Stempel gepreßt werden.

In entsprechender Weise kann das Vlies auf die unverfestigte Elektrodenmasse gelegt und verpreßt werden. In Analogie zum Preßverfahren können Elektrodenbänder oder -platten gewalzt werden, wobei die pulverförmige Elektrodenmasse durch Dosierorgane und Abstreifer gleichmäßig auf dem Vlies verteilt und durch Walzenpaare geführt wird.

In einer weiteren vorzugsweisen Ausführung des Verfahrens wird die Elektrodenmasse mit zwei Vliesen, je eines auf jeder der beiden Hauptoberflächen der Elektrode mit der Elektrodenmasse verpreßt. In diesem Fall wird die mechanische Stabilität weiter erhöht.

In einer weiteren Modifikation könnte eine Schichtfolge Vlies, Elektrodenmasse, Metallnetz, Elektrodenmasse und Vlies untereinander verpreßt werden. Eine solche Elektrode wäre für den Bau von Batterien mit mehr als zwei Elektroden geeignet. Aufgrund der hohen mechanischen Stabilität können dünne und großflächige Elektroden hergestellt werden.

Das Vlies ist ein verfilztes, unverwebtes, textiles Flächengebilde, dessen Fasern aus einem nichtleitenden Hochpolymeren, einem anorganischen Glas oder einem modifizierten Naturstoff bestehen, bzw. aus elektrisch leitenden Hochpolymeren, Kohlenstofffasern oder Metallfasern bestehen können. Bevorzugt werden Polyolefine als Material verwendet, die zu Vliesen zwischen 0,03 und 0,8 mm Dicke, 60 bis 85% Porosität und einer maximalen Porengröße von 25  $\mu\text{m}$  verarbeitet sind.

Die pulverförmige Elektrodenmasse ist vorzugsweise ein trockenes Gemisch aus elektrochemisch aktivem Material, elektrisch leitendem Zusatz und einem thermoplastischen Bindemittel. Das elektrochemisch aktive Material ist ein festes Reduktions- oder Oxidationsmittel oder ein Katalysator. Der elektrisch leitende Zusatz kann elementarer Kohlenstoff, eine Graphitverbindung oder ein Metall sein.

Als Bindemittel werden Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polystyren, Polyamid, Polymethacrylat, Polyhalogenolefine, Polyvinylacetat oder deren Copolymere eingesetzt.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

Eine Mischung aus 6% Polytetrafluorethylen, 3% Ruß und 91% vorbehandeltem Braunstein wird zu Tabletten von 15,5 mm Durchmesser gepreßt. Dazu wird ein Vlies auf den Boden der Preßmatrize gelegt, die Elektrodenmasse von 280 mg zudosiert und schließlich die Tablette gepreßt. Die Montage der Miniaturbatterie erfolgt unter Verwendung einer Lithumanode, einer 1 M Lithiumperchloratlösung in Propylencarbonat und Dimethoxyethan, einem Stahlgehäuse, einem Stahldeckel und einem Dichtring. Die Batterie liefert bei 20°C, einer Entladeschlussspannung von 2 V und einem Entladewiderstand von 15 k $\Omega$  60 mAh. Das sind 15% mehr Kapazität gegenüber einer Zelle, die einen zusätzlichen Scheider enthält, in der bei gleicher Batteriedicke von 1,6 mm nur 260 mg Elektrodenmasse eingesetzt werden können.

### Beispiel 2

Eine Mischung aus 3% Polytetrafluorethylen, 2,7% Ruß und 94,3% vorbehandeltem Braunstein wird zu Tabletten von 15,5 mm Durchmesser gepreßt. Dazu wird ein Vlies aus Polypropylen in einen Stahlring auf den Boden der Preßmatrize gelegt, 760 mg Elektrodenmasse zudosiert und gepreßt. Entsprechend dem Beispiel 1 werden Miniaturbatterien montiert und mit solchen verglichen, die einen zusätzlichen Scheider enthalten. Die Kapazität beträgt 180 mAh gegenüber 170 mAh der Batterien mit zusätzlichem Scheider. Die Katodentabletten ohne Vlies erforderten zur Formstabilität einen Bindemittelanteil von mehr als 5%.