



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: H 01 M 6/04
H 01 M 4/54

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT**SCHRIFT A5

⑪

641 596

⑳ Gesuchsnummer: 2950/78

㉔ Anmeldungsdatum: 17.03.1978

㉓ Priorität(en): 20.06.1977 JP 52-73725

㉔ Patent erteilt: 29.02.1984

㉕ Patentschrift veröffentlicht: 29.02.1984

㉖ Inhaber:
Hitachi Maxell, Ltd., Ibaraki-shi/Osaka-fu (JP)

㉗ Erfinder:
Yoshio Uetani, Ibaraki/Osaka (JP)
Akio Shimizu, Takatsuki/Osaka (JP)
Kozo Kajita, Takatsuki/Osaka (JP)
Osamu Yumimoto, Ibaraki/Osaka (JP)
Satoru Kuwano, Takatsuki/Osaka (JP)

㉘ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

㉙ **Primäre Silberoxydzellen.**

- ㉚ Die primäre Silberoxydzelle enthält
- eine positive Elektrode, die einen Formkörper aus Silberoxyd als hauptsächlich positives aktives Material enthält,
 - eine negative Elektrode, die Zink als negatives aktives Material enthält, und
 - einen alkalischen Elektrolyten.

Der Formkörper ist aus einem Material geformt, das Silberoxydpartikel und Mangandioxydpartikel enthält. Die Silberoxyd- und Mangandioxydpartikel enthalten

- nicht weniger als 90 % Partikel mit einer Partikelgrösse von nicht mehr als 10 µm und
- nicht weniger als 60 % Partikel mit einer Partikelgrösse von mehr als 5 µm.

Das Gewichtsverhältnis von Silberoxyd, Mangandioxyd und Zink ist so gesteuert, dass die folgende Ungleichung erfüllt ist.

$$[\text{Ag}^\circ\text{O} + \text{MnO}_2] > [\text{Zn}] > [\text{Ag}^\circ\text{O}]$$

worin [Zn] die Entladungskapazität des Zinks, [Ag[°]O] die Entladungskapazität des Silberoxyds und [Ag[°]O + MnO₂] die gesamte Entladungskapazität des Silberoxyds und des Mangandioxyds bedeuten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Primäre Silberoxydzelle, welche eine positive Elektrode, die einen Formkörper aus Silberoxyd als hauptsächlich positives aktives Material enthält, eine negative, Zink als negatives aktives Material aufweisende Elektrode und einen alkalischen Elektrolyten enthält, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper aus einem geformten Produkt eines Materials besteht, welches Silberoxydpartikel und Mangandioxydpartikel enthält, wobei die Partikelgrößenverteilung beider Arten von Partikeln nicht weniger als 90% Partikel mit nicht mehr als 10 µm Partikelgröße und nicht weniger als 60% Partikel mit nicht mehr als 5 µm Partikelgröße beträgt und wobei das Gewichtsverhältnis von Silberoxyd, von Mangandioxyd und von Zink als negativem aktivem Material so gesteuert ist, dass die folgende Ungleichung erfüllt ist:

$$[\text{Ag} \cdot \text{O} + \text{MnO}_2] > [\text{Zn}] > [\text{Ag} \cdot \text{O}]$$

worin [Zn] die Entladungskapazität des Zinks, [Ag · O] die Entladungskapazität des Silberoxyds und [Ag · O + MnO₂] die gesamte Entladungskapazität des Silberoxyds und des Mangandioxyds bedeuten.

2. Silberoxydzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das hauptsächlich positive aktive Material aus Silber(I)-oxyd oder Silber(II)-oxyd oder einem Gemisch davon besteht.

3. Silberoxydzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Mangandioxyd nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers, beträgt.

4. Silberoxydzelle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Mangandioxyd nicht weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers, beträgt.

5. Silberoxydzelle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Mangandioxyd 3 bis 17 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers, beträgt.

6. Silberoxydzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper eine Packungsdichte von nicht mehr als 4,5 g/cm³ aufweist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine primäre Silberoxydzelle, die einen Formkörper aus Silberoxyd als hauptsächlich positives aktives Material, eine Zink als negatives aktives Material aufweisende Elektrode und einen alkalischen Elektrolyten enthält.

Die üblichen primären Silberoxydzellen dieser Art besitzen eine konstante Klemmenspannung bis zur Endphase der Entladung, wobei bei Erreichen dieser Endphase die Spannung plötzlich und abrupt abnimmt. Hinsichtlich der vollständigen Ausnutzung der Entladungskapazität einer solchen Zelle erscheint dieses Phänomen als durchaus vorteilhaft. Es ist indessen schwierig, die Endphase der Entladung vorausszusehen, so dass sich verschiedene Nachteile ergeben. Da beispielsweise der Zeitpunkt zum Auswechseln der Zelle nur unbestimmt vorausszusehen ist, kann die Entladungskapazität während des Betriebes eines Gerätes, in welchem die Zelle angeordnet ist, zu Ende gehen, wodurch eine wirksame und kontinuierliche Arbeitsweise des Gerätes verhindert wird. Lässt man andererseits z.B. die Zelle in der Endphase der Entladung während längerer Zeit im Gerät, so kann ein Auslaufen des Elektrolyten in der Zelle verursacht werden, wodurch das Gerät beschädigt wird.

Diese Nachteile können dadurch vermieden werden, dass man in der Endstufe der Entladung eine nachweisbare Spannungsdifferenz oder einen nachweisbaren Spannungsabfall

erzeugt, indem man in einen positiven Elektrodenkörper als positives aktives Material ein Metalloxyd einbaut, dessen Standard-Redoxpotential niedriger ist als dasjenige von Silberoxyd. Unter verschiedenen Metalloxyden eignet sich Mangandioxyd besonders für diesen Zweck, weil es eine definierte Spannungsdifferenz erzeugt, welche mit Hilfe einer gewöhnlichen Detektierschaltung feststellbar ist.

Ungeschickterweise wird aber durch das Einverleiben von Mangandioxydpartikeln in einen positiven Elektrodenkörper eine Verschlechterung der Verformungseigenschaften verursacht, so dass der entstandene positive Elektrodenkörper auseinanderbrechen kann oder, sofern dies nicht geschieht, an den Oberflächen des Körpers häufig Risse entstehen. Wird nun ein solcher Risse aufweisender positiver Elektrodenkörper in eine Zelle eingebaut, so dringt der im Absorber in der Zelle zurückgehaltene alkalische Elektrolyt durch die Risse in den positiven Elektrodenkörper dermassen ein, dass der Elektrolyt im Absorber- oder die negative Elektrode Schaden leidet, wodurch das Funktionieren und die Kapazität der Zelle stark verschlechtert werden. Das Eindringen des Elektrolyten in den positiven Elektrodenkörper verringert auch die mechanische Festigkeit desselben und verursacht ein Auslaufen des Elektrolyten aus der Zelle.

Aus Chemical Abstracts 85, Seite 483, Referat 53713 w (1976), das der japanischen ungeprüften Patentveröffentlichung Nr. 160 727/1975 entspricht, ist bekannt, dass eine nachweisbare Spannungsdifferenz in der Endstufe der Entladung hervorgerufen werden kann, indem man in einen positiven Elektrodenkörper ein Metalloxyd mit einem Standard-Redoxpotential, das niedriger als dasjenige von Silberoxyd ist, als positives aktives Material einverleibt. Es wird auch angegeben, welche Partikelgrößen von Silberoxyd und Mangandioxyd für den obigen Zweck geeignet sind.

Die erfindungsgemässe primäre Silberoxydzelle ist dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper aus einem geformten Produkt eines Materials besteht, welches Silberoxydpartikel und Mangandioxydpartikel enthält, wobei die Partikelgrößenverteilung beider Arten von Partikeln nicht weniger als 90% Partikel mit nicht mehr als 10 µm Partikelgröße und nicht weniger als 60% Partikel mit nicht mehr als 5 µm Partikelgröße beträgt und wobei das Gewichtsverhältnis von Silberoxyd, von Mangandioxyd und von Zink so gesteuert ist, dass die folgende Ungleichung erfüllt ist:

$$[\text{Ag} \cdot \text{O} + \text{MnO}_2] > [\text{Zn}] > [\text{Ag} \cdot \text{O}]$$

worin [Zn] die Entladungskapazität des Zinks, [Ag · O] die Entladungskapazität des Silberoxyds und [Ag · O + MnO₂] die gesamte Entladungskapazität des Silberoxyds und des Mangandioxyds bedeuten.

In der obigen Literaturstelle wird mindestens über die Notwendigkeit bestimmter Gewichtsverhältnisse von Silberoxyd, Mangandioxyd und Zink nichts ausgesagt.

Bei der erfindungsgemässen Silberoxydzelle weist die positive Elektrode einen Formkörper auf, welcher ein geformtes Produkt eines Materials darstellt, welches Partikel von Silberoxyd und Partikel von Mangandioxyd enthält. Der besagte Formkörper hat vorteilhafterweise gute Verformungseigenschaften und eine günstige mechanische Festigkeit, wodurch man einen solchen Formkörper enthaltende Zellen erhält, welche beim Lagern eine ausgezeichnete Funktionsfähigkeit und Kapazität behalten. Als hauptsächlich positives aktives Material wird Silberoxyd verwendet. Beispiele von Silberoxyden sind Silber(I)-oxyd, Silber(II)-oxyd, Mischungen davon usw.

Die Partikel des Silberoxyds und diejenigen des Mangandioxyds müssen die folgenden Partikelgrößenverteilung aufweisen: nicht mehr als 10 µm: nicht weniger als 90 Gew.-%;

nicht mehr als 5 μm : nicht weniger als 60 Gew.-%. Wird eine solche Partikelgrößenverteilung eingehalten, so besteht keine bestimmte Begrenzung bezüglich der unteren Grenzwerte für die durchschnittliche Partikelgröße. Die durchschnittliche Partikelgröße sollte aber gewöhnlich nicht kleiner als 0,01 μm , vorzugsweise nicht kleiner als 0,2 μm sein. Liegt andererseits die Partikelgrößenverteilung nicht innerhalb des besagten Bereiches, d.h. sind die Partikel grobkörniger, so sind die Verformungseigenschaften des anfallenden Materials schlechter, so dass ein daraus durch Formpressen gebildeter Formkörper zum Zerbrechen neigt. Dadurch wird die Leistungsfähigkeit der Formoperation wesentlich verschlechtert. Hinzu kommt, dass der Formkörper häufig an der Oberfläche Risse aufweist, durch welche der im Absorber vorhandene Elektrolyt eindringt und damit die Funktion und die Kapazität der Zelle verschlechtert.

Der Gehalt an Mangandioxyd beträgt vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers. Im allgemeinen beträgt der Mangandioxydgehalt nicht weniger als 1 Gew.-%. Überschreitet der Mangandioxydgehalt den besagten oberen Grenzwert, so wird die Menge an Silberoxyd als das hauptsächliche positive aktive Material verringert und dadurch die elektrische Leitfähigkeit der positiven Elektrode vermindert. Dadurch ergeben sich schlechtere Zelleigenschaften. Ein höherer Gehalt an Mangandioxyd führt ausserdem zu einer brüchigen positiven Elektrode. Liegt der Mangandioxydgehalt unter dem besagten unteren Grenzwert, so ist die Spannungsdifferenz unbestimmbar, weswegen es schwierig wird, diese Spannungsdifferenz nachzuweisen. Im allgemeinen ist es empfehlenswert, den Mangandioxydgehalt im positiven Elektrodenkörper auf nicht mehr als ungefähr 17 Gew.-% und nicht weniger als ungefähr 3 Gew.-% zu halten.

Die Tabelle 1 zeigt die Dauer der Entladung, die a) bei einer erfindungsgemässen Silberoxydzelle (I), die unter Verwendung eines positiven Elektrodenkörpers hergestellt ist, der ungefähr 15 Gew.-% Mangandioxyd enthält, dessen Partikelgrößenverteilung so ist, dass 93% der Partikel eine Partikelgröße von 10 μm oder weniger und 70% der Partikel eine Partikelgröße von 5 μm oder weniger aufweisen, wobei die durchschnittliche Partikelgröße bei ungefähr 4 μm liegt, und b) bei einer Vergleichs-Silberoxydzelle (II) der gleichen Art, die aber unter Verwendung eines positiven Elektrodenkörpers hergestellt ist, der ungefähr 15 Gew.-% Mangandioxyd enthält, dessen Partikelgrößenverteilung so ist, dass 82% der Partikel eine Partikelgröße von 50 μm oder weniger und 60% der Partikel eine Partikelgröße von 30 μm oder weniger haben, wobei die durchschnittliche Partikelgröße ungefähr 20 μm beträgt, beobachtet wurde, wenn die Zellen 1 Monat lang bei 60 °C gehalten und hierauf unter einem Entladewiderstand von 2 k Ω entladen wurden.

Tabelle 1

Testzelle	Dauer der Entladung (Stunden)
Silberoxydzelle I	160
Silberoxydzelle II (Vergleich)	148

Das Verhältnis zwischen den Partikelgrößenverteilungen des für die Bildung des Formkörpers verwendeten Silberoxyds und des einzuarbeitenden Mangandioxyds findet sich in der Fig. 1 der beiliegenden Zeichnung, worin der akkumulative Prozentsatz (Gew.-%) sich auf der Ordinatenachse und die Teilchengröße (μm) sich auf der Abszissenachse befinden. In dieser Figur zeigt die zwischen den beiden Kurven A und B liegende gestrichelte Fläche die bevorzugte Partikelgrößenverteilung von Silberoxyd, während die Kurve C die bei der Herstellung der Silberoxydzelle (I) zur Anwendung

gelangende Partikelgrößenverteilung von Mangandioxyd angibt.

Beim Einarbeiten von Mangandioxyd in den positiven Elektrodenkörper kann man ein Zweistufen-Potential in der Endphase der Entladung der positiven Elektrode erzielen. Wird das Mischungsverhältnis aber nicht gesteuert, so kann man die Endphase der Entladung der Zelle nicht mit Gewissheit voraussehen. In diesem Falle kann aber auch Wasserstoffgas an der positiven Elektrode erzeugt werden, wenn die Zelle übermässig entladen wird. Diese Zustände werden in den Fig. 2 und 3 der beiliegenden Zeichnung erläutert. Die Fig. 2 und 3 zeigen die Änderungen der Entladungskapazitäten der positiven Elektrode und der negativen Elektrode in einer Zelle, welche einen Formkörper eines Materials, welches Silber(I)-oxyd und Mangandioxyd enthält, als positive Elektrode und Zink als negatives aktives Material enthält. Die Kurven D und E zeigen die Entladungseigenschaften der positiven Elektrode an, und die Kurven F und G zeigen diejenigen der negativen Elektrode an. Die Bereiche zwischen D und E und zwischen F und G erläutern die Änderungen der Entladungskapazität in einer jeden der besagten Elektroden. Im Falle der Kombination der positiven Elektrode mit den Eigenschaften gemäss Kurve D mit der negativen Elektrode mit den Eigenschaften der Kurve F in Fig. 3 geht die Entladung an der negativen Elektrode zu Ende, ehe die Entladung von Silberoxyd an der positiven Elektrode zu Ende gegangen ist, so dass selbst beim Einbau von Mangandioxyd in den positiven Elektrodenkörper ein Voraussehen der Endphase der Entladung mittels Spannungsdifferenz unmöglich ist. Im Falle der Kombination der positiven Elektrode mit den Eigenschaften der Kurve D mit der negativen Elektrode mit den Eigenschaften der Kurve G lässt sich die Spannungsdifferenz voraussehen, weil in der negativen Elektrode in jenem Zeitpunkt, in welchem die Entladung von Silberoxyd durch jene von Mangandioxyd ersetzt wird, entladungsfähiges Zink in der negativen Elektrode zurückbleibt. Entladbares Zink bleibt allerdings noch nach beendeter Entladung an der positiven Elektrode in der negativen Elektrode vorhanden, so dass sich an der positiven Elektrode während der Endphase der Entladung der Zelle Wasserstoffgas entwickelt.

Die Tabellen 2 und 3 zeigen das Verhältnis der Spannungsdifferenz oder der Gaserzeugung während der Endphase der Entladung bei verschiedenen Kombinationen von Elektroden gemäss den Fig. 2 und 3.

Tabelle 2
(Elektrodenkombinationen gemäss Fig. 2)

Probe Nr.	Elektrodenkombination	Spannungsdifferenz	Gasentwicklung
1	(D) - (F)	tritt nicht auf	tritt nicht auf
2	(D) - (G)	tritt auf	tritt auf
3	(E) - (F)	tritt nicht auf	tritt nicht auf
4	(E) - (G)	tritt auf	tritt auf

Tabelle 3
(Elektrodenkombinationen gemäss Fig. 3)

Probe Nr.	Elektrodenkombination	Spannungsdifferenz	Gasentwicklung
5	(D) - (F)	tritt auf	tritt nicht auf
6	(D) - (G)	tritt auf	tritt auf
7	(E) - (F)	tritt nicht auf	tritt nicht auf
8	(E) - (G)	tritt auf	tritt auf

Aus den obigen Tabellen geht eindeutig hervor, dass in jenen Fällen, in denen die Entladungskapazität der negativen Elektrode geringer ist als jene von Silber (I)-oxyd in der positiven Elektrode, wie bei den Proben Nrn. 1, 3 und 7, die Spannungsdifferenz selbst beim Einarbeiten eines Metall-oxyds in die positive Elektrode unerkennbar ist. Ist die Entladungskapazität der negativen Elektrode grösser als die gesamte Entladungskapazität von Silber(I)-oxyd und Mangandioxyd in der positiven Elektrode, wie bei den Proben Nrn. 2, 4, 6 und 8, so wird an der positiven Elektrode während der Endphase der Entladung Wasserstoffgas entwickelt. Das in diesem Falle erzeugte Gas lässt sich allerdings nur mit Schwierigkeiten in der Zelle vernichten, so dass zufolge der Gasdruckzunahme ein Auslaufen des Elektrolyten verursacht und eine Deformation oder sogar ein Zerbersten der Zelle möglich wird. Es ergibt sich daraus, dass die Gaserzeugung mit Sicherheit vermieden werden muss. Um sowohl die Spannungsdifferenz feststellen zu können als auch gleichzeitig die Gaserzeugung zu verhindern, muss die Zelle eine solche Beschaffenheit aufweisen, dass die Entladung an der negativen Elektrode nach dem Wechseln von der Entladung des Silberoxyds zu jener des Mangandioxyds in der positiven Elektrode und vor der Beendigung der Entladung der positiven Elektrode, wie in Probe Nr. 5, zu Ende gelangt.

Auf Grund der Resultate der obigen Experimente und unter Berücksichtigung der Änderung der Entladungskapazität der Elektroden wurde festgestellt, dass das Voraussehen der Endphase der Entladung und das Verhindern der Gaserzeugung mit Sicherheit gleichzeitig dadurch zustande gebracht werden können, dass man das Gewichtsverhältnis des negativen aktiven Materials, d.h. des Zinks, und des positiven aktiven Materials, d.h. des Silberoxyds und des Mangandioxyds, so steuert, dass die folgende Ungleichung erfüllt ist:

$$[\text{Ag} \cdot \text{O} + \text{MnO}_2] > [\text{Zn}] > [\text{Ag} \cdot \text{O}]$$

worin [Zn] die Entladungskapazität des Zinks, [Ag · O] die Entladungskapazität des Silberoxyds und [Ag · O + MnO₂] die gesamte Entladungskapazität des Silberoxyds und des Mangandioxyds bedeuten.

In der Fig. 4 der beiliegenden Zeichnung werden die Entladungseigenschaften einer Zelle gezeigt, welche auf der Basis der oben erwähnten Ungleichungen gesteuert ist. Die Kurven H und I geben die Entladungseigenschaften der positiven Elektrode und die Kurven J und K die Entladungseigenschaften der negativen Elektrode wieder. Die Bereiche zwischen H und I und zwischen J und K sind Bereiche der Änderung der Entladungskapazität bei jeder dieser Elektroden.

Bei der Mangandioxyd enthaltenden positiven Elektrode ist der Grad oder das Ausmass des Durchdringens bzw. Eindringens des Elektrolyten grösser, verglichen mit der positiven Elektrode, welche kein Mangandioxyd enthält, und zwar wegen der Eigenschaften der Mangandioxydpartikel. Es ergibt sich daraus, dass in einer Zelle, welche eine solche positive Elektrode aufweist, der in der negativen Elektrode vorhandene Elektrolyt allmählich in den positiven Elektrodenkörper abwandert. Wegen Elektrolytmangel in der negativen Elektrode wird eine Passivierung des Zinks gefördert. Gleichzeitig dringt überschüssiger Elektrolyt in den positiven Elektrodenkörper ein, welcher dadurch quillt. Der Kontakt zwischen den Partikeln im positiven Elektrodenkörper wird dadurch lose, wodurch eine Verschlechterung der Zellenkapazität bewirkt wird.

Um solche Nachteile zu beheben, kann man den Elektrolyten der negativen Elektrode oder dem Absorber unter Berücksichtigung seiner Abwanderung zur positiven Elektrode in einem Überschuss zuführen. Dies ist allerdings nicht wünschenswert, weil im Zeitpunkt des Abdichtens der Zelle

der Überschuss an Elektrolyt herausgepresst werden kann, so dass die Zelle leckt.

Die Zunahme des Eindringens des Elektrolyten, die durch das Einarbeiten von Mangandioxyd eintritt, kann dadurch verhindert werden, dass man die Packungsdichte der positiven Elektrode steuert.

Die Tabelle 4 zeigt den Quellungsgrad des Mittelabschnittes der positiven Elektrode einer knopfförmigen Silberoxydzelle nach dreimonatigem Lagern, wobei diese Zelle unter Verwendung einer positiven Elektrode mit ungefähr 11 mm Durchmesser und ungefähr 1,3 mm Länge bei unterschiedlichen Packungsdichten zusammengestellt worden war. Die Herstellung der positiven Elektrode erfolgte durch Formpressen eines Gemisches, das 450 Gew.-Teile Silberoxyd mit solcher Partikelgrößenverteilung, dass 93% der Partikel eine Partikelgrösse von 10 µm oder weniger und 70% der Partikel eine Partikelgrösse von 5 µm oder weniger haben, wobei die durchschnittliche Partikelgrösse bei ungefähr 4 µm liegt, 80 Gew.-Teile Mangandioxyd mit der gleichen Partikelgrösse wie das Silberoxyd und 30 Gew.-Teile flockenartigen Graphit mit einer Partikelgrösse von 0,008 mm enthielt.

Tabelle 4

Packungsdichte (g/cm ³)	Quellungsgrad (%)
3	18–22
4	10–14
4,5	5– 7
5,0	1– 3

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass bei einer Packungsdichte der positiven Elektrode von ungefähr 4,5 g/cm³ oder mehr das Quellen der positiven Elektrode wegen des Eindringens des Elektrolyten vernachlässigbar klein ist, wobei man stets einen engen Kontakt zwischen den Partikeln der positiven Elektrode erzielt. Gewöhnlich ist eine Mangandioxyd enthaltende positive Elektrode zerbrechlich und kann während ihrer Handhabung abbröckeln oder bei der Anwendung von Druck zum Abdichten der Zelle zerkrümeln. Wird aber die Packungsdichte der positiven Elektrode auf etwa 4,5 g/cm³ oder mehr gehalten, so werden solche Unannehmlichkeiten selbst bei Anwesenheit von Mangandioxyd verhindert.

Praktische und besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung finden sich in den folgenden Beispielen, worin Prozente und Teile jeweils Gew.-% bzw. Gew.-Teile bedeuten.

Beispiel 1

Eine schematische Schnittansicht einer Ausführungsform einer erfindungsgemässen Silberoxydzelle ist in Fig. 5 der beiliegenden Zeichnung dargestellt.

Silber(I)-oxyd (Partikelgrößenverteilung: nicht mehr als 10 µm: 93%; nicht mehr als 5 µm: 75%) mit einer durchschnittlichen Partikelgrösse von ungefähr 3 µm, Mangandioxyd (Partikelgrößenverteilung: nicht mehr als 10 µm: 93%; nicht mehr als 5 µm: 70%) mit einer durchschnittlichen Partikelgrösse von ungefähr 4 µm und Graphit mit einer Partikelgrösse von 0,008 mm werden in einem Gewichtsverhältnis von 45:8:3 gleichmässig vermischt, und die so entstandene Mischung wird unter einem Druck von 6 Tonnen/cm² formgepresst, wobei man zu einem Formprodukt, d.h. einem positiven Elektrodenkörper, von runder Plattenform gelangte.

Der nach den obigen Angaben erhaltene positive Elektrodenkörper (1) wird dann in den Boden eines positiven Bechers (2) eingesetzt. Dann werden auf dem Elektrodenkörper (1) eine Trennfolie (3) aus Polyäthylen, das mit Acrylsäure oder Methacrylsäure pfropfpolymerisiert ist, und ein

Absorber aus Nonwoven (4) aus Vinylonfasern oder Nylonfasern in dieser Reihenfolge angebracht. Eine Kunststoffdichtung (5) mit L-förmigem Querschnitt wird in die Öffnung des positiven Bechers (2) eingepasst und der Absorber (4) mit einer bestimmten Menge eines alkalischen Elektrolyten imprägniert.

Getrennt davon wird eine negative Elektrode (6), welche aus einer Mischung von Zinkpulver mit einer Partikelgrösse von 0,1 bis 0,4 mm und einem alkalischen Elektrolyten in einem Gewichtsverhältnis von 15:12 besteht, in einen negativen Becher (7) gefüllt, der in die Dichtung (5) eingesetzt wird. Die Öffnung des positiven Bechers (2) wird dann nach innen gebogen, wodurch eine knopfförmige Silberoxydzelle gemäss Fig. 5 entsteht.

In einer dermassen erhaltenen Zelle hat das Silberoxyd als positives aktives Material eine Entladungskapazität von ungefähr 100 mAh, das in das Silberoxyd eingeführte Mangandioxyd eine Entladungskapazität von ungefähr 25 mAh und das negative aktive Material schliesslich eine Entladungskapazität von ungefähr 110 mAh. Der Mangandioxydgehalt in der positiven Elektrode liegt bei ungefähr 14 Gew.-%. Die Packungsdichte der positiven Elektrode liegt bei ungefähr 5,0 g/cm³.

Beispiel 2

Eine schematische Schnittansicht einer anderen Ausführungsform einer erfindungsgemässen Silberoxydzelle findet sich in Fig. 6 der beiliegenden Zeichnung.

Das in Beispiel 1 verwendete Silber(I)-oxyd und das im gleichen Beispiel verwendete Mangandioxyd werden ohne Graphitzugabe in einem Gewichtsverhältnis von 45:8 gleichmässig miteinander vermischt und die so erhaltene Mischung unter einem Druck von 6 Tonnen/cm² formgepresst, wobei man zu einem Formprodukt, d.h. einem positiven Elektrodenkörper, von runder Plattenform gelangt.

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wird eine Silberoxydzelle unter Verwendung des nach den obigen Angaben erhaltenen positiven Elektrodenkörpers hergestellt. Hierauf wird die Zelle unter einer Belastung von 2 Ω während 60 Sekunden so vorentladen, dass eine metallische Silberschicht (8) auf der Oberfläche des positiven Elektrodenkörpers (1) an jener Seite gebildet wird, welche mit dem positiven Becher (2) und der Trennfolie (3) in Berührung ist.

Nach der Vorentladung betragen die Kapazität des positiven aktiven Materials und des in die positive Elektrode eingearbeiteten Mangandioxyds ungefähr 97 mAh bzw. ungefähr 25 mAh. Die Kapazität des negativen aktiven Materials liegt bei ungefähr 107 mAh. Der Mangandioxydgehalt in der positiven Elektrode liegt bei ungefähr 15 Gew.-%. Die Packungsdichte der positiven Elektrode liegt bei ungefähr 5,5 g/cm³.

Beim Arbeiten in der gleichen Weise, wie dies oben beschrieben worden ist, jedoch bei Verwendung von Silber(II)-oxyd anstelle von Silber(I)-oxyd, erhält man Silberoxydzellen, welche als positives aktives Material Silber(II)-oxyd enthalten. Gewünschtenfalls kann man die positive Elektrode in an sich bekannter Weise reduzieren, um auf der Oberfläche eine Schicht aus Silber(I)-oxyd zu erhalten, wodurch die Spannungsdifferenz im Anfangsstadium der Entladung eliminiert werden kann.

Wie weiter oben ausgeführt worden ist, ermöglicht die erfindungsgemässe Silberoxydzelle ein genaues Voraussagen des Endstadiums der Entladung. Daher lässt sich eine solche Zelle in einem Gerät vor dem vollständigen Verbrauch der Entladungskapazität austauschen, wodurch eine normale Arbeitsweise des Gerätes unter Verhinderung irgendwelcher Beschädigungen durch einer übermässigen Entladung zuzuschreibendes Lecken gewährleistet werden kann. Ferner lässt sich die positive Elektrode leicht verformen und behält hervorragende Entladungseigenschaften ohne wesentliche Verschlechterung der Funktionsfähigkeit und Kapazität beim Lagern.

Fig. 1

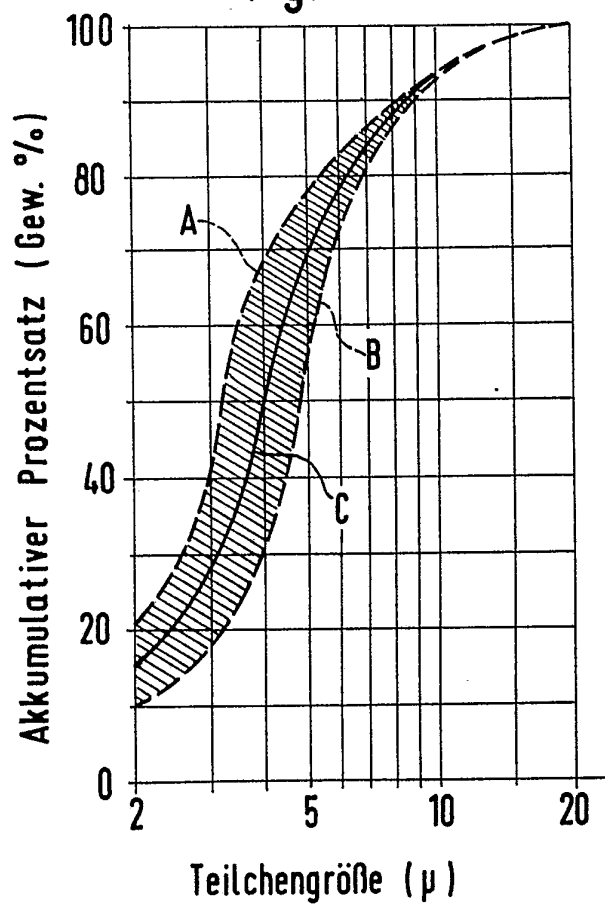


Fig. 5

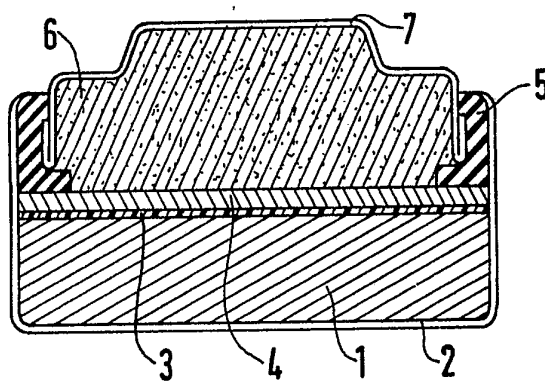


Fig. 6

