



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 06 476 T2 2004.02.12

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 044 477 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 06 476.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/00270

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 902 069.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/034673

(86) PCT-Anmeldetag: 06.01.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 15.07.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 18.10.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 02.04.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 12.02.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: H01M 4/62

C01B 31/04

(30) Unionspriorität:

72269 P            07.01.1998    US  
213544            17.12.1998    US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Eveready Battery Co., Inc., Westlake, Ohio, US

(72) Erfinder:

NARDI, C., John, Brunswick, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: ALKALISCHE ZELLE MIT EXPANDIERTEN GRAPHIT ENTHALTENDER KATHODE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft elektrochemische Zellen, besonders alkalische elektrochemische Zellen, mit Kathoden, die aus einem Mangandioxidgemisch bestehen, zusammen mit einem leitfähigen Kohlenstoffmaterial zum Formen einer leitfähigen Matrix.

[0002] Typische alkalische elektrochemische Zellen weisen einen zylinderförmigen Stahlbecher mit einer Kathode auf, die Mangandioxid als aktive Masse enthält, die auf der Innenfläche des Stahlbechers ausgebildet ist. Eine Anode mit Zinkpulver und Bindemittel ist im Mittelabschnitt der Zelle verteilt. Ein Trennelement ist zwischen Anode und Kathode angeordnet, und ein alkalischer Elektrolyt befindet sich im Kontakt mit der Anode, der Kathode und dem Trennelement. In die aktive Anodenmasse wird im allgemeinen ein leitfähiger Anodenstromkollektor eingefügt, und eine Deckel- und Dichtungsbaugruppe verschließt das offene Ende des Stahlbechers.

[0003] In herkömmlichen alkalischen Zellen ist die Kathode als positive Elektrode konfiguriert, während die Anode als negative Elektrode konfiguriert ist. Die Kathode weist typischerweise ein Gemisch aus Elektrolyt-Mangandioxidteilchen als aktive Kathodenmasse, Graphit als elektrisch leitendes Material, Kaliumhydroxidlösung und entionisiertes Wasser auf. Der leitfähige Graphit wird zugesetzt, um die elektrische Leitfähigkeit zwischen den Mangandioxidteilchen zu verbessern und außerdem die elektrische Leitfähigkeit zwischen dem Stahlbecher und der aktiven Kathodenmasse zu erhöhen, da das Mangandioxid eine extrem niedrige spezifische Leitfähigkeit aufweist. Als Folge davon liefert der leitfähige Graphit überall in den aktiven Mangandioxidteilchen sowie am Stahlbecher eine elektrisch leitende Matrix.

[0004] Ein Hauptziel bei der Konstruktion alkalischer Zellen ist die Erhöhung der Betriebsleistung der Zelle. Die Betriebsleistung ist die Zeitdauer bis zur Entladung der Zelle unter einer gegebenen Last bis zu einer vorgegebenen Spannung, bei der die Zelle als nicht mehr brauchbar für ihren beabsichtigten Zweck angesehen wird. Eine Vorgehensweise zur Erhöhung der Betriebsleistung bestand darin, das Innenvolumen der Zelle zu erhöhen, um die in der Zelle einsetzbare Menge der aktiven Massen zu vergrößern. Die äußere Größe der Zelle ist jedoch im allgemeinen durch technische Beschränkungen festgelegt, wodurch die Fähigkeit zur Vergrößerung der Menge der aktiven Massen innerhalb einer bestimmten Zelle begrenzt wird.

[0005] Innerhalb der Zelle kann ein höherer Graphithalt, der mit der aktiven Kathodenmasse vermischt wird, die elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften der Kathode verbessern. Eine größere Graphitmenge verbraucht jedoch notwendigerweise auch ein größeres Volumen, was wiederum eine Verringerung der aktiven Mangandioxidmasse verursacht, die in der Kathode eingesetzt werden kann, und dadurch zu einer Verminderung der Entladeleistung der Batterie

führt. Andererseits ermöglicht eine Verminderung der Graphitmenge eine Zunahme der einsetzbaren aktiven Mangandioxidmenge, kann aber zu einer Erhöhung des Innenwiderstands der Kathode führen und verhindert dadurch die Entladeleistung der Zelle. Dementsprechend ist es notwendig, einen geeigneten Kompromiß zwischen den Anteilen des leitfähigen Materials und der aktiven Mangandioxidmasse zu erzielen, die in der Kathode der Zelle enthalten sind.

[0006] Es sind verschiedene Versuche unternommen worden, die Entladeeigenschaften von elektrochemischen Zellen zu verbessern, besonders bei hohen Entladegeschwindigkeiten. Da die Leitfähigkeit von Mangandioxid relativ niedrig ist, werden zusammen mit den anderen Kathodenbestandteilen häufig leitfähige Hilfsstoffe beigemischt, wie z. B. Graphit und/oder Acetylenruß.

[0007] Graphit und Acetylenruß weisen jedoch immanente Nachteile auf, zu denen ein großer Volumenverbrauch und hohe Absorptionskennwerte gehören.

[0008] Außerdem enthalten herkömmliche leitfähige Zusatzstoffe in der Kathode der Zelle hohe Konzentrationen an Verunreinigungen, die zu stärkerer Gasentwicklung führen. Es ist bekannt, daß eine übermäßige Wasserstoffgasentwicklung die Leistung der Zelle vermindert. Dementsprechend ist es wünschenswert, den Umfang der Gasentwicklung in der Zelle zu minimieren. Trotz Erhöherer Erhöhungen der Betriebsleistung mit solchen Zusatzstoffen bleibt die Notwendigkeit, neue Wege zur Erhöhung der Betriebsleistung zu finden, das Hauptziel der Zellenkonstrukteure.

[0009] Die Einlagerung von expandiertem Graphit mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 bis 15 µm in alkalische Zellen mit einer Mangandioxidkathode ist in US-A-S 482 798 als vorteilhaft offenbart worden.

[0010] Überraschenderweise ist jetzt festgestellt worden, daß die Betriebsleistung von alkalischen elektrochemischen Zellen durch Einlagerung eines leitfähigen, expandierten, dispersen Graphitmaterials mit bestimmten Eigenschaften in die Kathode der Zelle verbessert werden kann.

[0011] Folglich bietet die Erfindung nach einem ersten Aspekt eine elektrochemische Zelle mit einer positiven Elektrode, die eine aktive Masse und ein elektrisch leitendes Kohlenstoffmaterial mit eingeschlossenen expandierten Graphitteilchen aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die expandierten Graphitteilchen einen Kerosinabsorptionswert im Bereich von 2,7 bis 3,1 ml/g aufweisen.

[0012] Allgemeiner gesagt, wird eine Kathode für eine elektrochemische Zelle bereitgestellt, die eine aktive Kathodenmasse, wie z. B. Elektrolyt-Mangandioxid, in Kombination mit einem elektrisch leitenden Kohlenstoff mit expandierten Graphitteilchen aufweist, um eine leitfähige Matrix zu bilden, die ein geringes Volumen einnimmt, wobei die expandierten Graphitteilchen einen Kerosinabsorptionswert im Be-

reich von 2,7 bis 3,1 ml/g aufweisen. Die erfindungsgemäße Kathode ist besonders gut an die Verwendung in elektrochemischen Zellen mit einem alkalischen Elektrolyten angepaßt.

[0013] Die Kathode der elektrochemischen Zelle nach einem Aspekt der vorliegenden Erfindung enthält eine aktive Kathodenmasse, wie z. B. Elektrolyt-Mangandioxid, kombiniert mit einem elektrisch leitenden Kohlenstoff, der expandierte Graphiteilchen aufweist, um eine leitfähige Matrix zu bilden, die ein geringes Volumen einnimmt. Die expandierten Graphiteilchen haben vorzugsweise ein mittleres Oberfläche-Masse-Verhältnis von mindestens 18 m<sup>2</sup>/g, eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 17 bis 32 µm und eine Kerosinabsorption im Bereich von 2,7 bis 3,1 ml/g. Die erfindungsgemäße Kathode ist besonders gut an die Verwendung in elektrochemischen Zellen mit einem alkalischen Elektrolyten angepaßt.

[0014] Die erfindungsgemäßen Zellen verwenden expandierten Graphit mit bestimmten Eigenschaften. Im wesentlichen wird der Graphit expandiert und klassiert, um ein gewünschtes Endergebnis zu erzielen, das anscheinend durch ein becherförmiges statt durch ein flaches Teilchen charakterisiert ist. Derartige Teilchen können anscheinend besser mit dem Mangandioxid der Elektrode in Kontakt kommen und sorgen dadurch für eine bessere Leitfähigkeit, die demgemäß eine Verringerung der erforderlichen Graphitmenge ermöglicht. Das resultierende Volumen kann dann statt dessen durch aktive Masse eingenommen werden, wodurch Leistung und Nutzlebensdauer erhöht werden.

[0015] Der Graphit gemäß der vorliegenden Erfindung hat bestimmte physikalische Kennwerte. Unter der Voraussetzung, daß gewisse Kennwerte vorhanden sind, ist der Graphit brauchbar. Diese Kennwerte definieren nicht unbedingt den Graphit, gehören aber zu seinen Eigenschaften. Insbesondere ist der Kerosinabsorptionstest früher nicht auf Graphit angewandt worden, aber es hat sich jetzt gezeigt, daß geeignetes Graphit im allgemeinen eine Kerosinabsorption von 2,7 bis 3,1 ml/g aufweist.

[0016] Andere Kennwerte, die entweder einzeln oder in irgendeiner Kombination zur Charakterisierung des Graphits benutzt werden können, sind, im allgemeinen in der Reihenfolge abnehmender Bedeutung: die mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ ); die  $d_{90}$ -Teilchengröße, das Oberfläche-Masse-Verhältnis (spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller (BET)); und die Scottsche Dichte. Der  $d_{10}$ -Teilchenwert ist auch ein brauchbarer Meßwert, besonders in Kombination mit den  $d_{50}$ - und/oder  $d_{90}$ -Meßwerten.

[0017] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert. Dabei zeigen:

[0018] **Fig. 1** eine Schnittansicht eines Beispiels einer alkalischen elektrochemischen Zelle, die gemäß der vorliegenden Erfindung konstruiert ist;

[0019] **Fig. 2** ein Ablaufdiagramm, das ein Verfah-

ren zur Herstellung von expandiertem Graphit zur Verwendung in einer Kathode einer elektrochemischen Zelle darstellt;

[0020] **Fig. 3** eine vergrößerte photographische Darstellung von expandiertem Graphit-Zusatzstoff zur Verwendung in einer Kathode der elektrochemischen Zelle;

[0021] **Fig. 4** eine Tabelle, welche die Leistungsanalyse verschiedener Proben von getestetem expandiertem Graphit und deren gemessene Kennwerte darstellt;

[0022] **Fig. 5** ein Diagramm, das den in **Fig. 4** angegebenen mittleren Volumendurchmesser für die getesteten expandierten Graphiteilchen darstellt;

[0023] **Fig. 6** ein Diagramm, das den in **Fig. 4** angegebenen mittleren Flächendurchmesser für die getesteten expandierten Graphiteilchen darstellt;

[0024] **Fig. 7** ein Diagramm, das die in **Fig. 4** angegebene Kerosinabsorption des expandierten Graphits für die getesteten expandierten Graphitproben darstellt;

[0025] **Fig. 8** ein Diagramm, welches das in **Fig. 4** angegebene Scottsche Volumen der getesteten expandierten Graphitproben darstellt;

[0026] **Fig. 9** ein Diagramm, das die in **Fig. 4** angegebene spezifische Oberfläche gemäß BET für die getesteten expandierten Graphitproben darstellt;

[0027] **Fig. 10** ein Diagramm, das den in **Fig. 4** angegebenen Pelletwiderstand für die getesteten expandierten Graphitproben darstellt;

[0028] **Fig. 11** ein Blockdiagramm, das die Methodik für die Ermittlung eines bevorzugten expandierten Graphits zur Verwendung in einer Kathode einer elektrochemischen Zelle gemäß der vorliegenden Erfindung veranschaulicht; und

[0029] **Fig. 12** ein Diagramm, das die für Proben der expandierten Graphiteilchen gemessene Klopfdicthe darstellt.

[0030] In **Fig. 1** ist eine Schnittansicht einer zylinderförmigen alkalischen elektrochemischen Zelle **10** dargestellt. Die alkalische Zelle **10** weist einen Stahlbecher **12** von zylindrischer Form und mit einem offenen Ende auf. Um die Außenfläche des Stahlbechers **12** herum mit Ausnahme der Enden des Stahlbechers **12** ist ein Etikett **14** aus metallisierter Kunststofffolie ausgebildet. Am geschlossenen Ende des Stahlbechers **12** ist ein formschlüssiger Deckel **16** aus plattiertem Stahl ausgebildet. Das Folienetikett **14** ist über der Umfangskante des formschlüssigen Deckels **16** ausgebildet.

[0031] Ein Kathode **20**, die vorzugsweise aus einem Gemisch aus Mangandioxid, Graphit, 45%-iger Kaliumhydroxidlösung (KOH-Lösung), entionisiertem Wasser und einer leitfähigen Becherbeschichtung besteht, ist um die Innenfläche des Stahlbechers **12** herum ausgebildet. Außerdem kann dem Kathoden-Gemisch **20** ein wahlfreies Bindemittel zugesetzt werden. Ein Trennelement **22**, das vorzugsweise aus einem Faservlies besteht, das eine Wanderung etwaiger Feststoffteilchen in der Zelle verhindert und au-

ßerdem für elektrische Isolierung sorgt, ist um die Innenfläche der Kathode **20** herum angeordnet. Im Inneren des Trennelements **22** befindet sich ein aus Kaliumhydroxid bestehender Elektrolyt **24**. Eine Anode **18**, die vorzugsweise aus Zinkpulver, einem Gliermittel und weiteren Zusatzstoffen besteht, ist innerhalb des Elektrolyten **24** im Kontakt mit einem Stromkollektor **26** angeordnet, der aus Messing geformt sein kann. Demgemäß ist die Kathode **20** als positive Elektrode der Zelle konfiguriert, und die Anode **18** ist als negative Elektrode der Zelle konfiguriert.

[0032] Der Stromkollektor **26** hat Kontakt mit dem negativen Deckel **36**. Am offenen Ende eines Stahlbechers **12** ist eine Nylondichtung **30** ausgebildet, um ein Auslaufen der in dem Stahlbecher **12** enthaltenen aktiven Bestandteile zu verhindern. Ein negativer Deckel **36**, der vorzugsweise aus plattiertem Stahl besteht, ist im Kontakt mit dem Stromkollektor **26** angeordnet. Der negative Deckel **36** ist durch die Nylondichtung **30** von dem Stahlbecher **12** elektrisch isoliert.

[0033] Die erfindungsgemäße Kathode **20** enthält eine aktive Kathodenmasse, wie z. B. Elektrolyt-Mangandioxid (EMD). Zusätzlich enthält die Kathode **20** ferner ein leitfähiges Kohlenstoffmaterial, hier als expandierter Graphit bezeichnet, um innerhalb der Kathode **20** zwischen den Mangandioxidteilchen sowie zwischen dem Mangandioxid und dem Stahlbecher eine leitfähige Matrix zu bilden und für eine verbesserte Betriebsleistung der elektrochemischen Zelle **10** zu sorgen.

[0034] Die erfindungsgemäße Kathode **20** verwendet vorzugsweise Elektrolyt-Mangandioxidteilchen (EMD-Teilchen) als aktive Kathodenmasse. Elektrolyt-Mangandioxid hat eine relativ niedrige spezifische Leitfähigkeit, und daher wird typischerweise der Kathode **20** zusammen mit den Elektrolyt-Mangandioxidteilchen ein leitfähiges Material zugesetzt. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird dem Elektrolyt-Mangandioxid ein leitfähiges Material in einem Anteil zugesetzt, der einen niedrigeren Kathodenwiderstand ermöglicht und die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Kathode **20** verbessert und einen größeren Anteil an Mangandioxid zuläßt, der die Betriebsleitung der Zelle erhöht.

[0035] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden der Kathode **20** expandierte Graphitteilchen als leitfähiges Material zugesetzt. Der Begriff "expandierter Graphit", wie er hier gebraucht wird, bedeutet Graphit, in dem das Kristallgitter expandiert bzw. aufgeblättert worden ist. Es gibt viele bekannte Verfahren zum Expandieren von Graphit, zu denen beispielsweise das Beimischen von Säure/Oxidationsmittel mit anschließender Wärmebehandlung gehört.

[0036] Expandierter Graphit kann als elektrisch leitfähiges Material in einem geringeren Anteil zugesetzt werden, als normalerweise für herkömmlichen Graphit erforderlich ist, der aber dennoch für hinreichende Leitfähigkeit und Formbarkeit der Kathode sorgt und dadurch die Gesamtleistung der Zelle erhöht, be-

sonders bei Anwendungen mit hoher Entladegeschwindigkeit. Die Verwendung von expandiertem Graphit in der Kathode **20** der alkalischen Zelle ergibt einen viel niedrigeren spezifischen Gesamt-Volumenwiderstand der Kathode im Vergleich zu herkömmlichem Kohlenstoff, der einen kristallinen Graphit enthält. Expandierter Graphit ermöglicht ferner die Verwendung eines größeren Anteils an Elektrolyt-Mangandioxid innerhalb des gewöhnlich vordefinierten Volumens der Kathode **20** der alkalischen Zelle **10**.

[0037] In **Fig. 2** ist ein Verfahren **40** zur Herstellung und Verwendung von expandiertem Graphit in der Kathode **20** der Zelle **10** dargestellt. Der Zusatz von expandierem Graphit weist gemäß einer Ausführungsform vorzugsweise einen Naturgraphit auf, der zunächst chemisch behandelt und dann erhitzt wird, so daß er sich ausdehnt, wie durch den nachstehenden Prozeß beschrieben.

[0038] Ein Naturgraphit, der typischerweise gemäß Schritt **42** durch Bergbau gewonnen wird, wird im Schritt **44** bis zu einem hohen Reinheitsgrad gereinigt. Das Reinigungsverfahren kann ein Wärmebehandlungsverfahren einschließen, wie in US-A-3 807 961 (Market) offenbart, oder nach anderen Verfahren erfolgen, wie z. B. durch anschließende Flotationen und chemische Behandlung. Im Schritt **46** wird der hochreine Graphit vorzugsweise in Schwefelsäure und Salpetersäure getränkt, bis jede seiner Graphitschichten darin von Säure durchtränkt sind. Alternativ können Wasserstoffperoxid und Chromsäure bei der Säurebehandlung des Graphits angewandt werden.

[0039] Sobald die Graphitschichten mit Säure getränkt sind, vorzugsweise durch Vakuumimprägnierung, ist der Graphit bereit für die Wärmebehandlung, wie im Schritt 48 vorgesehen. Der Ausdehnungsgrad der Graphitschichten kann durch sorgfältige Zeit- und Temperaturkontrollen gesteuert werden. Der Erwärmungsprozeß erfordert vorzugsweise ein schnelles Einbringen des säurebehandelten Graphitmaterials in einen Ofen bei etwa 1000°C für eine Zeitspanne von annähernd 2 bis 10 Minuten, bis der Graphit sich ausdehnt und in Schichten aufspaltet. Für die Wärmebehandlung ist eine Ofentemperatur im Bereich von 850°C bis 1100°C geeignet. Durch diesen Wärmebehandlungsprozeß dehnt sich der Graphit annähernd auf das Dreihundertfache seiner ursprünglichen Dicke aus und bildet eine gekräuselte, wellige Oberfläche. Die entstehenden expandierten Graphitschichten sind typischerweise viel dünner als die herkömmlichen, nicht expandierten, kristallinen Graphitschichten.

[0040] Anschließend an den Erwärmungsprozeß in der Methodik **40** wird der expandierte Graphit verdichtet, wie im Schritt 50 vorgesehen. Der verdichtete expandierte Graphit kann an diesem Punkt auch gewaschen und getrocknet werden. Als nächstes durchläuft der verdichtete expandierte Graphit einen Mahlprozeß unter Verwendung einer Strahnmühle. Vor-

zugsweise weist der gemahlene expandierte Graphit eine mittlere Teilchengröße im Bereich von siebzehn bis zweiunddreißig Mikrometer (17–32 µm) auf, wie im Schritt 52 vorgesehen. Der Begriff "mittlere Teilchengröße", wie er hier gebraucht wird, bezieht sich auf den  $d_{50}$ -Mittelwert der mittleren Teilchengröße, der mit einem Microtrac-Vollbereichsanalysator gemessen werden kann. Die Teilchengröße, unter der 90% der Gesamtverteilung liegen, wird als  $d_{90}$ -Wert bezeichnet, und die Teilchengröße, unter der 10% der Gesamtverteilung liegen, wird als  $d_{10}$ -Wert bezeichnet. Nach Abschluß des Mahlverfahrens kann der expandierte Graphit dann mit Mangandioxid und anderen Zusätzen vorgemischt werden, um die Kathode 20 der Zelle 10 zu bilden, wie im Schritt 54 vorgesehen. Das Kathodengemisch wird vorzugsweise in dem Stahlbecher der Zelle 10 untergebracht, und die Zelle 10 wird vorzugsweise nach bekannten Schlag- oder Ringpreßverfahren montiert.

[0041] Gemäß dem Kathodenschlagpreßverfahren zur Zellenmontage geht das Verfahren 40 zum Schritt 55 über, in dem das Kathodengemisch in den Becher eingefüllt wird. Das Kathodengemisch wird dann im Schritt 56 nach bekannten Schlagpreßverfahren schlaggepreßt. Dazu gehört im allgemeinen das Verdichten des Kathodengemisches mit Hilfe eines zylinderförmigen Stößels, der in Richtung der Längssachse des Bechers zwangsläufig betätigt wird. Dies kann entweder das Einfüllen des gesamten Gemischs und anschließende Verdichtung des Kathodengemisches mit dem Stößel oder das aufeinanderfolgende Einfüllen von ein wenig Gemisch und anschließende Verdichten mit dem Stößel einschließen. In jedem Fall formt der Stößel einen Anodenhohlraum, der innerhalb des Kathodengemisches in der Mitte angeordnet ist.

[0042] Nach einem Kathodenringpreßverfahren geht das Verfahren 40 zum Schritt 57 über, in dem das Kathodengemisch zu Ringen gepreßt wird. Das Verfahren zum Formen von ringgepreßten Kathoden umfaßt gewöhnlich das Einfüllen einer abgemessenen Charge des Kathodengemisches in eine ringförmige Preßform und das Formpressen des Kathodengemisches zu einem Ring mit Hilfe einer Gesenk presse. Das Verfahren zum Formen und Einsetzen von formgepreßten Kathodenringen in einen Zellenbecher ist dem Fachmann allgemein bekannt. Als nächstes werden gemäß Schritt 58 ein oder mehrere ringgepreßte Kathodenringe in den Stahlbecher eingesetzt. Dies kann durch Auflegen einer festgesetzten Anzahl von einem oder mehreren Kathodenringen auf einen Dom erfolgen, wonach der Dorn in den Becher abgesenkt und die Kathodenringe mit Hilfe eines oberen Stempels in den Becher geprägt werden. Die Anzahl der in eine bestimmte Zelle eingesetzten Kathodenringe kann in Abhängigkeit von der Zellengröße variieren. Zum Beispiel können für alkalische Zellen vom Typ AAA und vom Typ AAAA drei oder vier Kathodenpreßringe ausreichen, um die Kathode jeder Zelle zu formen. Nach dem Einsetzen werden die Kathoden-

ringe im Schritt 59 zusammengepreßt, so daß die Ringe dicht sitzend übereinander gestapelt und um die Innenwand des Bechers herum angeordnet sind. [0043] Zu Erläuterungszwecken wird nachstehend ein Verfahren zur Herstellung eines expandierten, hochgradig lamellaren Graphiterzeugnisses zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung ausführlicher beschrieben. Das Verfahren erfordert die Bereitstellung eines geeigneten Ausgangsmaterials aus Lamellengraphit; die Einlagerung bzw. Interkalation des Ausgangsmaterials mit einer Graphit-Interkalationsverbindung (GIC); das Expandieren der GIC, um thermisch expandierten Graphit zu erhalten; und das Mahlen des thermisch expandierten Graphits in einer Luftstrahlmühle, um ein delaminiertes, aufgeblättertes Graphitprodukt von hohem Gleichmäßigkeitgrad der Teilchengröße, großem Schüttvolumen und hohem Oberfläche-Masse-Verhältnis zu erhalten.

[0044] Das Ausgangsmaterial ist vorzugsweise natürlicher mineralischer Flockengraphit oder synthetischer Graphit von hohem dreidimensionalem Orientierungsgrad, d. h. hochgradig orientierter pyrolytischer Graphit ("HOPG"). Der Grad der dreidimensionalen Orientierung des Graphits kann durch Röntgenbeugung ("XRD") quantitativ bestimmt werden. Der gewöhnlich verwendete XRD-Parameter wird als  $L_a$  bezeichnet, und auf der Basis der XRD-Analyse weist der für das erfundungsgemäße Verfahren am besten geeignete Graphit  $L_a$ -Werte von mehr als 2,000 w (0,2000 nm) und vorzugsweise höhere Werte auf.

[0045] In einem bevorzugten Verfahren ist das Ausgangsmaterial natürlicher Flockengraphit, wie er gewöhnlich in Mosambik abgebaut wird, der bis zu einem minimalen Reinheitsgrad von 99,9 LON (Glühverlust) verarbeitet wird, wobei die Teilchengröße des Graphits zwischen etwa –20 mesh und +60 mesh und vorzugsweise zwischen etwa 30 mesh und 70 mesh (200–600 µm) liegt. Ein solcher natürlicher Flockengraphit kann von Superior Graphite Co., Chicago, Illinois, als Graphitsorte 2901 bezogen werden.

[0046] Das gereinigte Ausgangsmaterial wird dann mit einer GIC interkaliert, die sich zwischen den Lamellen der Graphitstruktur einlagert. Es gibt viele verschiedene Verfahren, durch die das erreicht werden kann. Typischerweise werden die Graphitteilchen mit einer starken oxidierenden Säure behandelt, wie z. B. mit hochkonzentrierten Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure. Wenn Schwefelsäure als interkalierende Säure verwendet wird, sollte der Schwefelsäuregehalt des säurebehandelten Graphits mindestens 2,0 Gew.-% und vorzugsweise 3,0 Gew.-% betragen. Ein bevorzugter interkaliert Graphit ist säurebehandelter chemischer Flockengraphit von der UCAR Carbon Company, Danbury, Connecticut, das heißt Naturgraphit, der mit Schwefelsäure und Salpetersäure interkaliert wird. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen des bevorzugten Flockengraphits nach dem Interkalieren beträgt vorzugsweise etwa 12 bis 22 Gew.-%.

[0047] Als nächstes wird der interkalierte Graphit

behandelt, um die Bildung der GIC herbeizuführen, indem die Lamellen der einzelnen Teilchen auseinandergedrückt und auf diese Weise der Graphit in eine akkordeonartige Konfiguration expandiert wird. Wenn der Graphit durch Säure interkaliert wird, erfolgt die Expansion durch schnelles Erhitzen des interkalierten Graphits auf Temperaturen von etwa 850°C bis 1000°C. Ein solches Erhitzen kann auf mehrere Arten erfolgen, wie z. B. durch direktes Erhitzen des interkalierten Graphits mit einer Flamme, durch Auflegen des interkalierten Graphits auf eine heiße Oberfläche, durch Anwendung von Infrarot-Heizkörpern, durch induktives Erwärmen oder dergleichen. Der interkalierte Graphit wird thermisch expandiert, um ein Produkt zu erzeugen, das typischerweise auf mehr als das 125-fache seines Anfangsvolumens expandiert wird, mit einem Schüttvolumen von etwa 250 ml/g oder mehr und einem Oberfläche-Masse-Verhältnis von 35 m<sup>2</sup>/g oder mehr.

[0048] Nachdem der Graphit auf geeignete Weise interkaliert und aufgeblättert worden ist, wird der Graphit in einer Luftstrahlmühle gemahlen, wodurch der expandierte Graphit weiter delaminiert und getrennt wird. Dadurch erhält man einen feinkörnigen Graphit, der eine wesentlich höhere spezifische Oberfläche aufweist als das gleiche Material, das auf die gleiche Teilchengröße gemahlen, aber nicht interkaliert und expandiert wird. Der expandierte Graphit wird in einer Reibungsmühle vom Fluidenergie-Typ oder Luftstrahlmühle gemahlen. In dem bevorzugten Verfahren wird eine Luftstrahlmühle vom flach konfigurierten oder "Pfannkuchen"-Typ eingesetzt, um ein Produkt zu erzeugen, das eine mittlere Teilchengröße von etwa 30 µm und ein Oberfläche-Masse-Verhältnis von mehr als 18 m<sup>2</sup>/g aufweisen kann.

[0049] Die Expansions- oder Aufblätterungs- und Mahlschritte zur Herstellung von expandiertem Graphit können die folgenden Schritte einschließen. Die interkalierten Graphitflocken (vorzugsweise der oben angegebene Flockengraphit) wird in eine Flockenaufgabevorrichtung geschüttet, aus der die Graphitflocken kontinuierlich in die Flamme eines Gasröstofens eingespeist werden, um zu veranlassen, daß die interkalierten Flocken in weniger als einer Minute auf Temperaturen von mindestens 870°C (1600°F) erhitzt werden. In der Praxis werden die interkalierten Graphitflocken dem Röstofen mit einer Geschwindigkeit von etwa 68 kg/h (1501b/h) zugeführt.

[0050] In dem Röstofen werden die interkalierten Graphitflocken vorzugsweise zu thermisch expandierten Graphitflocken oder -Schnellen mit einem Schüttvolumen von mindestens 250 ml/g und einem Oberfläche-Masse-Verhältnis von etwa 35 m<sup>2</sup>/g expandiert. Die thermisch expandierten Graphitschnecken treten aus dem Röstofen aus und in einen Zyklon ein, der die thermisch expandierten Graphitflocken von den mitführenden Brenngasen trennt. Die thermisch expandierten Graphitflocken fallen aus dem Boden des Zylons in eine zweite Flockenaufgabevorrichtung, während die Abgase aus dem Röst-

fen aus dem oberen Ende des Zylons in einen Naßreiniger austreten.

[0051] Aus der Flockenaufgabevorrichtung werden thermisch expandierte Graphitflocken einer Luftstrahlmühle zugeführt. Die Luftstrahlmühle weist ein Ansaugsystem mit zwangsläufiger Beschickung, eine Mahl- und Klasserkammer ("Zerkleinerungskammer") und einen Einzelauslaß auf. Die in die Zerkleinerungskammer eintretenden, thermisch expandierten Graphitflocken werden durch einen zirkulierenden Fluidstrom (Luft) mitgeführt, und die Strahlwirkung zerkleinert die thermisch expandierten Graphiteilchen in Zusammenstößen zwischen den Teilchen. Die Zentrifugalkraft verlagert die größeren, stärker thermisch expandierten Graphitflocken zur äußeren Peripherie der Zerkleinerungskammer und bewirkt ihren Wiedereintritt in den Strahlstrom zum weiteren Mahlen. Die feineren Teilchen wandern zum Auslaß der Mühle.

[0052] In der Praxis ist die Luftstrahlmühle eine flach konfigurierte 24 Zoll (610 mm)-Aljet-Reibungsmühle, welche die thermisch expandierten Graphitflocken mit einem Durchsatz von etwa 54 kg/h (120 lb/h) verarbeitet, um thermisch expandierte Graphitflocken mit einem Schüttvolumen von etwa 0,050 g/cm<sup>3</sup> (oder 200 ml/g), einem Oberfläche-Masse-Verhältnis von mindestens etwa 18–22 m<sup>2</sup>/g und einer mittleren Teilchengröße von etwa 30 µm zu erzeugen. Diese Kennwerte für die in der Luftstrahnmühle gemahlenen, thermisch expandierten Graphitflocken können durch Einstellen der Mahlgeschwindigkeit der thermisch expandierten Graphitflocken variiert werden. Überbelastung der Mühle ergibt gröbere thermisch expandierte Graphitflocken, während Unterbelastung feinere thermisch expandierte Graphitflocken ergibt.

[0053] Die in der Luftstrahnmühle gemahlenen thermisch expandierten Graphitflocken durchlaufen einen zweiten Zyklon, der die gemahlenen thermisch expandierten Graphitflocken mit der gewünschten Masse abtrennt und sie in einen Fertigproduktbehälter abscheidet. Die unterdimensionierten thermisch expandierten Graphitflocken oder das "Feingut" werden aus dem Zyklon in eine Sackkammer ausgetragen, aus der das Feingut in einen "Abfallbehälter" abgeschieden wird. Die gewünschten expandierten Graphiteilchen werden dann gemäß der vorliegenden Erfindung in Zellenkathoden eingesetzt.

[0054] Eines der Hauptmerkmale des erfundungsgemäßen expandierten Graphits ist seine Teilchenform, die es erlaubt, eine Kathode einer alkalischen Zelle zu erzielen, die einen niedrigen Masseanteil an Kohlenstoff enthält. In **Fig. 3**, einer Photographie, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM) in 5000-facher Vergrößerung aufgenommen wurde, ist expandierter Graphit dargestellt, der gemäß dem obenerwähnten Verfahren hergestellt wurde. Die expandierten Graphitkristalle weisen eine kappenförmige oder baseballhandschuhförmige Konfiguration auf. Dies steht im Gegensatz zum herkömmlichen kristallinen

Graphit, der typischerweise eine flachere, lamellenförmige Oberfläche aufweist.

[0055] Es besteht die Ansicht, daß die kappenförmige Konfiguration den Vorteil hat, mehr Kontaktpunkte zwischen den expandierten Graphitteilchen und den Elektrolyt-Mangandioxidteilchen zu ermöglichen als bei herkömmlichem flachem Graphit, und folglich können expandierte Graphitteilchen einen niedrigeren Gesamtkontaktwiderstand aufweisen, während ein flacher kristalliner Graphit theoretisch an seiner Oberfläche nur einen Kontaktpunkt mit einem Elektrolyt-Mangandioxidteilchen aufweist.

[0056] Die bei den expandierten Graphitteilchen vorhandenen mehrfachen Kontaktpunkte ermöglichen einen besseren elektrischen Kontakt und lassen daher eine Verminderung des Graphitanteils zu, der in der Kathode **20** der Zelle **10** erforderlich ist. Die mehrfachen Kontaktpunkte, die bei den expandierten Graphitteilchen realisiert werden, ermöglichen eine größere Zahl von Leitwegen zwischen Mangandioxidteilchen, so daß alternative elektrisch leitende Wege verfügbar gemacht werden. Dies kann besonders vorteilhaft sein, falls in einem oder mehreren Stromwegen Oxidation oder eine elektrische Unterbrechung auftreten. Außerdem können die expandierten Graphitteilchen für eine verbesserte Elektrolytentration sorgen.

[0057] Nach dem Formen und Mahlen können die expandierten Graphitteilchen auf die folgende Weise mit dem Elektrolyt-Mangandioxid vermischt werden, um die Kathode **20** zu bilden. Der expandierte Graphit kann verwendet werden, um Kathodengemische mit verschiedenen Leitfähigkeiten zu bilden, bezogen auf das eingesetzte Elektrolyt-Mangandioxid, da ein Mangandioxid eine bessere Anpassung an kappenförmige expandierte Graphitteilchen als andere Mangandioxide aufweisen kann, insbesondere bezogen auf die Teilchenform und -größe des expandierten Graphits. Solche Parameter können nötigenfalls optimiert werden.

[0058] Das Elektrolyt-Mangandioxid und die kappenförmigen expandierten Graphitteilchen werden in einem Mischer kurze Zeit mit hoher Intensität vermischt. Der Mischer kann ein Mischer der FS-Serie, Modell-Nr. LFS-GS-2J sein, hergestellt und vertrieben von der Eukae Powtec Corp. of Japan, der einen Mischer mit vertikal ausgerichteter Rührwerksschaufel aufweist, die das Material nach den Seiten einer besonders geformten Trommel hin stößt. An der Trommelseite des Mixers ist ein kleines, schnelllaufendes Hackmesser angeordnet, welches das eigentliche Mischen ausführt. Die Konstruktion der Trommel sorgt für ein gleichmäßiges Vermischen aller Anteile des zugesetzten Pulvers. Es wird empfohlen, das Elektrolyt-Mangandioxid und die expandierten Graphitteilchen drei bis sieben Minuten lang bei einer Drehzahl von 250–1000 U/min mit einer Rührwerksschaufel und bei einer Drehzahl von 680–2500 U/min mit einem Hackmesser zu vermischen. Längeres Mischen kann zu feingemahlenen expandierten Gra-

phitteilchen und zu einem erhöhten spezifischen elektrischen Widerstand führen.

[0059] Gemäß dem oben erwähnten Mischverfahren wird vorzugsweise eine bestimmte Reihenfolge eingehalten. Das schwerste Material, besonders das Elektrolyt-Mangandioxid, wird zuerst in den Mischer gegeben, gefolgt von den leichteren Materialien, wie z. B. den expandierten Graphitteilchen. Bei richtigem Mischen sollten sich das Elektrolyt-Mangandioxid und die expandierten Graphitmaterialien bei der anschließenden Handhabung nicht trennen.

[0060] Gemäß einer Ausführungsform enthält die massive Kathode der Zelle vorzugsweise einen Anteil an expandiertem Graphit im Bereich von 3,2 bis 6,25 Gew.-% der gesamten Kathode, stärker bevorzugt einen Anteil an expandiertem Graphit von etwa 5 Gew.-% der gesamten Kathode. Dies steht im Gegensatz zu herkömmlichen Zellen, die gewöhnlich herkömmlichen synthetischen Graphit in einem Anteil von 8 bis 10,5 Gew.-% der gesamten Kathode für gleiche Größe und Konfiguration der Kathode erfordern.

[0061] Dementsprechend wird bei Verwendung von expandiertem Graphit weniger Volumen und Gewicht verbraucht als bei herkömmlichen Graphit, der gegenwärtig in alkalischen Zellen eingesetzt wird. Als Folge der Verwendung eines leitfähigen Materials von geringerem Volumen bleibt in der Kathode zusätzliches Volumen für den Einsatz von mehr Elektrolyt-Mangandioxid oder anderen aktiven Kathodenstoffen verfügbar und führt dadurch zu einer verbesserten Betriebsleistung der Zelle, besonders für Anwendungen mit hoher Entladegeschwindigkeit.

[0062] Unter besonderer Bezugnahme auf **Fig. 4** werden nachstehend Meßergebnisse für Tests von gefluteten Halbzellen für verschiedene expandierte Graphitmaterialien dargestellt. Die Halbzellenkonfiguration erfordert die Prüfung eines Kathodenpellets von 0,5 Gramm in einem mit Elektrolyt gefluteten Zustand. Eine Elektrolyt-Mangandioxidentladung von 100 mA/g entspricht annähernd einer Gleichstromentladung von 1000 mA für eine gebräuchliche elektrochemische Zelle der Standardgröße AA. Es wurde ein Gewichtsverhältnis Elektrolyt-Mangandioxid : Kohlenstoff von 20 : 1 im Kathodengemisch verwendet, was einem Kohlenstoffanteil von 4,8 Gew.-% im Gemisch entspricht.

[0063] Insgesamt wies der erfindungsgemäße expandierte Graphit eine mittlere  $d_{50}$ -Teilchengröße von etwa 23,6 µm auf, gemessen mit dem Microtrac-Vollbereichsanalysator. Die Anzeige des Microtrac-Vollbereichsanalysators liefert eine mittlere  $d_{50}$ -Teilchengröße und  $d_{90}$ - sowie  $d_{10}$ -Werte. Ein geeigneter Microtrac-Vollbereichsanalysator ist die Serie mit der Modell-Nr. 9200, hergestellt und vertrieben von Microtrac, Inc. Der Microtrac-Vollbereichsanalysator berechnet außerdem zunächst die Fläche und den Umfang der gemessenen Teilchen, woraus ein Volumen berechnet werden kann. Der Microtrac-Vollbereichsanalysator bestimmt ferner ein mittleres Volumen und

eine mittlere Fläche der gemessenen Teilchen. Gemäß der vorliegenden Erfindung liegt eine mittlere  $d_{50}$ -Teilchengröße vorzugsweise im Bereich von 17 bis 32 µm, gemessen mit dem Microtrac-Vollbereichsanalysator.

[0064] Wie in **Fig. 4** dargestellt, wurden die Leistung und die physikalischen Eigenschaften mehrerer Proben von expandiertem Graphit analysiert, die als Proben S 1 bis S 17 bezeichnet wurden. Für jede Probe des expandierten Graphits wurde eine Betriebsdauer in Minuten bis zum Erreichen einer Entladeschlußspannung von 0,9 Volt gemessen, entsprechend einer Elektrolyt-Mangandioxidentladung von 100 mA/g für den gefluteten Halbzellentest. Die Probe S1 erreichte die höchste Betriebsleistung von 97,1 Minuten. Außer der Betriebsleistung erhält man die mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ ), den  $d_{90}$ -Wert und den  $d_{10}$ -Wert (in µm), gemessen mit dem Microtrac-Vollbereichsanalysator, zusammen mit dem berechneten mittleren Volumendurchmesser und mittleren Flächendurchmesser, berechnet durch den Micrurac-Vollbereichsanalysator.

[0065] Weitere Leistungsmeßwerte sind unter anderem die spezifische Oberfläche nach BET ( $m^2/g$ ), die Kerosinabsorption ( $ml/g$ ), der Pelletwiderstand (Ohm), der Wasseranteil (Gew.-%), die Scottsche Dichte ( $g/cm^3$ ) und die reale Dichte ( $g/cm^3$ ). Zusätzliche Meßwerte sind unter anderem die berechnete spezifische Oberfläche ( $m^2/cm^3$ ), Meßwerte des Schüttvolumens ( $g/cm^3$ ) und der Klopfdichte ( $g/cm^3$ ). Eine optimale Betriebsleistung wurde bei der Probe S 1 mit einer Betriebsleistungszeit **97,1** Minuten für einen expandierten Graphit mit einer mittleren Teilchengröße von 19,61 µm erzielt. Die Betriebsleistung kann jedoch in Abhängigkeit von den verschiedenen Eigenschaften des expandierten Graphits sowie des Mangandioxids und von anderen Eigenschaften der Zelle unterschiedlich sein.

[0066] In den **Fig. 5-10** sind ausgewählte Meßdaten des Tests, die in der Tabelle von **Fig. 4** angegeben sind, in Diagrammen aufgetragen und können zur Ermittlung eines optimalen expandierten Graphits für den Einsatz in einer Zellenkathode verwendet werden. Insbesondere zeigt **Fig. 5** den mittleren Volumendurchmesser als Funktion der Betriebsleistungszeit in Minuten für jede der Proben S1-S17 des expandierten Graphits, gemessen mit dem Microtrac-Vollbereichsanalysator. **Fig. 6** zeigt den mittleren Flächendurchmesser, gemessen mit dem Microtrac-Vollbereichsanalysator, zusammen mit der Betriebsleistungszeit in Minuten. **Fig. 7** zeigt die Kerosinabsorption des expandierten Graphits in Milliliter pro Gramm ( $ml/g$ ) als Funktion von der Betriebsleistungszeit. **Fig. 8** veranschaulicht eine Messung des Scottschen Volumens in Gramm pro Kubikzoll ( $g/in^3$ ) (Gramm pro  $16,39\text{ cm}^3$ ) als Funktion von der Betriebsleistungszeit. **Fig. 9** zeigt die spezifische Oberfläche nach BET des expandierten Graphits in Quadratmeter pro Gramm ( $m^2/g$ ) als Funktion von der Betriebsleistungszeit, während **Fig. 10** den Kathoden-

pelletwiderstand in Ohm als Funktion von der Betriebsleistungszeit darstellt.

[0067] Aus jedem der in den **Fig. 5-10** dargestellten Diagramme kann der optimale expandierte Graphit ermittelt werden, der für eine gegebene Kathode in einer Zelle verwendet werden kann, um für eine beabsichtigte Anwendung die optimale Betriebsleistung zu erzielen.

[0068] Die physikalischen Eigenschaften der expandierten Graphitteilchen können mit dem Microtrac-Vollbereichsanalysator oder einem anderen, vergleichbaren Teilchenanalysator gemessen werden. Physikalische Kennwerte von expandierten Graphitteilchen, die mit einem solchen Teilchenanalysator gemessen werden können, sind unter anderem der mittlere Volumendurchmesser, der mittlere Flächendurchmesser und eine berechnete spezifische Oberfläche.

[0069] Die Kerosinabsorption ist ein Maß für das ElektrolytabSORptionsvermögen des expandierten Graphits, bezogen auf Kerosin. Der erfindungsgemäße expandierte Graphit weist eine Kerosinabsorption im Bereich von 2,7 bis 3,1 Milliliter pro Gramm ( $ml/g$ ) auf. Kerosinabsorptionsmessungen können ausgeführt werden, indem eine festgesetzte Menge des expandierten Graphits mit einer Kerosin/Tensid-Lösung befeuchtet wird, die aus 96% Kerosin und 4% quaternären Dimethyldi(cocoalkyl)ammoniumchloriden besteht, von denen ein Beispiel als ARQUAD 2C-75 von Akzo Nobel Chemicals, Inc. im Handel erhältlich ist. Das Kerosin wird mit festgesetzter Geschwindigkeit unter kontinuierlichem Rühren zugesetzt, bis sich die expandierten Graphit-Aggglomerate vereinigen und zu einer einzigen Kugel werden, zu welchem Zeitpunkt ein Absorptionswert durch die Anzahl der Milliliter Testlösung, die der Probe zugesetzt worden sind, bestimmt wird.

[0070] In einer konkreten Ausführungsform weist das Kerosinabsorptions-Testverfahren auf Einfüllen einer Probe von 10 bis 25 g ± 0,1 g expandiertem Graphit in einen sauberen, trockenen 500 ml-Erlenmeyerkolben und Einsetzen des Kolbens in einen Halter einer Schüttelmaschine. Die Spitze einer Bürette wird auf eine bevorzugte Höhe von etwa 2,54 cm (1 Zoll) über der Öffnung des Kolbens eingestellt. Die Schüttelmaschine kann eine Burrell-Schüttelmaschine mit Handgelenkwirkung, Modell Nr. BB sein, beziehbar von Burrell Scientific, oder ein äquivalentes Modell, wobei der Amplitudenhebel auf die Stellung "5" eingestellt wird, um eine sanfte Bewegung der Probe in dem Kolben zu erzeugen. Ein Absperrhahn der Bürette wird geöffnet, und die Kerosinlösung wird mit einer Geschwindigkeit von drei bis vier Tropfen pro Sekunde abgegeben, was etwa neun bis zwölf Milliliter pro Sekunde entspricht. Während die Lösung zugesetzt und die Mischung gerührt wird, wird ein Punkt erreicht, wo das pulverförmige Material kleine Agglomerate bildet. An diesem Punkt wird die Amplitude des Hebels der Schüttelmaschine vorzugsweise auf die Stellung "10" erhöht, und außer-

dem sollte die zugegebene Lösung auf einen Tropfen pro Sekunde vermindert werden, um ein Überschreiten des Endpunktes zu vermeiden. Während die Lösung zugegeben und das Schütteln fortgeführt wird, vereinigen sich kleine Kugeln miteinander zu größeren Kugeln, und bei Annäherung an den Endpunkt wird eine gewünschte einzige Kugel realisiert. Sobald eine einzige Kugel geformt wird, die bei fortgesetztem Schütteln nicht zerfällt, wird die Bürettenanzeige aufgezeichnet, und der Absorptionswert ist gleich der Anzahl der Milliliter Testlösung, die der Probe zugesetzt wurden.

[0071] Zusätzlich können weitere gemessene Testdaten einen Klopfdichtewert des expandierten Graphits einschließen. Das Klopfdichte-Testverfahren weist die folgenden Schritte auf eine Probe expandierter Graphit vom festgesetzten Gewicht wird während einer Zeitspanne, beispielsweise von vier Minuten, in einem Meßzylinder einer vorgegebenen Anzahl von leichten Schlägen, wie z. B. 1000 Schlägen, mit einer ersten Frequenz ausgesetzt, um auf übereinstimmende und reproduzierbare Weise eine Verdichtung zu erreichen, z. B. durch Ausfüllen von Hohlräumen.

[0072] Das Verfahren schließt das Einwiegen der vorgegebenen expandierten Graphitmenge in einen Meßzylinder mit Hilfe eines Pulvertrichters ein. Der Zylinder kann in eine automatische Doppelklopffvorrichtung eingesetzt werden, wie z. B. das Modell Nr. DA1, beziehbar von der Quantachrome Corporation. Die automatische Doppelklopffvorrichtung wird so eingestellt, daß sie während der vorgegebenen Zeitspanne gleichmäßige, wiederholte leichte Schläge auf den Zylinder ausführt und eine vorgegebene Anzahl von Schlägen liefert. Der Zylinder wird dann aus der Vorrichtung entnommen, und das Volumen der expandierten Graphitprobe wird gemessen. Außerdem wird der expandierte Graphit gewogen. Der Klopfdichtewert ist eine Funktion des in Gramm gemessenen Gewichts des expandierten Graphits, dividiert durch das gemessene Volumen nach dem Klopfdichte-Testverfahren. Dieses Klopfdichte-Testverfahren liefert einen Klopfdichtewert in Gramm pro Kubikzentimeter ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

[0073] Wie insbesondere aus **Fig. 12** erkennbar, zeigt das Diagramm eine Darstellung der gemessenen Klopfdichtewerte, die nach dem obenerwähnten Klopfdichte-Testverfahren bestimmt wurden. Die Klopfdichte ist als Funktion der Betriebsleistungszeit in Minuten für jede der expandierten Graphitproben bis zum Erreichen einer Entladeschlußspannung von 0,9 Volt dargestellt. Gemäß der vorliegenden Erfindung weist der expandierte Graphit vorzugsweise einen Klopfdichtewert im Bereich von 0,09 bis 0,14  $\text{g}/\text{cm}^3$  auf.

[0074] Die erfundungsgemäßen expandierten Graphitteilchen werden bis zu einem hohen Reinheitsgrad gereinigt. In der nachstehenden Tabelle ist der gewünschte maximale Verunreinigungsgehalt in Teilen je Million Teile (ppm) für jede Verunreinigung angegeben, die in den expandierten Graphitteilchen vorhanden sein kann:

Gesamtverunreinigungen	Höchstgrenzen (ppm)
a) Antimon (Sb)*	2,0
b) Arsen (As)*	1,0
c) Molybdän (Mo)*	2,0
d) Vanadium (V)*	10,0
e) Chrom (Cr)*	5,0
f) Eisen (Fe)*	150,0
g) Kupfer (Cu)*	5,0
h) Zinn (Sn)*	2,0
i) Aluminium (Al)	25,0
j) Calcium (Ca)	75,0
k) Cobalt (Co)	3,0
l) Blei (Pb)	5,0
m) Nickel (Ni)	5,0
n) Silicium (Si)	200,0

[0075] Dementsprechend realisiert der bevorzugte expandierte Graphit einen oberen Summengrenzwert von nicht mehr als 490 ppm Verunreinigungen, was auf 0,049% Verunreinigungen oder einen expandierten Graphit mit einer Reinheit von 99,951% hinausläuft. Vorzugsweise weisen die expandierten Graphitteilchen eine Reinheit von mindestens 99,95% oder mehr auf. Die als am bedenklichsten angesehenen Verunreinigungen sind mit einem (\*) markiert; dazu gehören Antimon, Arsen, Molybdän, Vanadium, Chrom, Eisen, Kupfer und Zinn, die zusammen vorzugsweise einen maximal zulässigen Gesamtanteil von nicht mehr als 170 ppm kritischer Verunreinigungen aufweisen sollten, was auf 0,017% kritische Verunreinigungen oder 99,983% unkritische Verunreinigungen hinausläuft.

[0076] Um die Betriebsleistung zu optimieren, weisen die expandierten Graphitteilchen einen Kerosinabsorptionswert im Bereich von 2,7 bis 3,1 Milliliter pro Gramm auf. Ferner weist der expandierte Graphit vorzugsweise sowohl eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 17 bis 32  $\mu\text{m}$  als auch einen  $d_{90}$ -Wert im Bereich von 40 bis 85  $\mu\text{m}$  auf, und noch stärker bevorzugt weist der expandierte Graphit außerdem ein mittleres Oberfläche-Masse-Verhältnis auf, das größer oder gleich  $18 \text{ m}^2/\text{g}$  ist. Die besonders bevorzugte Teilchengrößenverteilung des expandierten Graphits ist durch eine mittlere Teilchengröße von 17 bis 32  $\mu\text{m}$ , einen  $d_{90}$ -Wert von 40 bis 85  $\mu\text{m}$  und einen  $d_{10}$ -Wert von 3–9  $\mu\text{m}$  definiert. Vorzugsweise weist die Klopfdichte einen bevorzugten Wert im Bereich von 0,09 bis 0,14  $\text{g}/\text{cm}^3$  auf. Ferner weist der expandierte Graphit vorzugsweise eine Scottsche Dichte von nicht mehr als 0,07 Gramm/Milliliter ( $\text{g}/\text{ml}$ ) auf, und stärker bevorzugt von nicht mehr als 0,05  $\text{g}/\text{ml}$ .

[0077] Gemäß einer zweiten Ausführungsform kann anstelle des oben beschriebenen, in Säure getränkten, wärmebehandelten expandierten Graphits ein nicht säurebehandelter delaminierter Graphit verwendet werden. Der nicht säurebehandelte delami-

nierte Graphit wird in einem Wärmebehandlungsprozeß verarbeitet, erfordert aber nicht das Durchtränken mit Säure. Statt dessen wird ein Naturgraphit in einen Ofen eingebbracht und wärmebehandelt, wie oben erläutert, aber ohne die Säuretränkbehandlung. Das säurefreie Wärmebehandlungsverfahren führt zum Delaminieren des Naturgraphits zu mehreren dünnen Graphitstreifen.

[0078] Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann ein chemisch behandelter, synthetischer expandierter Graphit eingesetzt werden. Dieser chemisch behandelte, synthetische expandierte Graphit kann zusammen mit Elektrolyt-Mangandioxid in Kathodenmischungsverhältnissen mit einem Oxid-Kohlenstoff-Gewichtsverhältnis von 20 : 1 eingesetzt werden. Bei Anwendung von Tests mit gefluteten Halbzellen weist der synthetische expandierte Graphit eine Gleichstrom-Schnellentladeleistung von 40 mA/g Mangandioxid auf. Kathodengemische, die diesen synthetischen, chemisch behandelten expandierten Graphit enthalten, zeigten auch niedrige spezifische Kathodenpelletwiderstände mit Werten im Bereich von Kathodengemischen, die einen thermisch hergestellten expandierten Graphit enthalten, wie oben erläutert.

[0079] Auf der Basis erster Testergebnisse weisen Zellen der Standardgröße AA, welche diesen spezifischen synthetischen expandierten Graphit in der Kathode enthalten, eine höhere Schnellentladeleistung auf als gebräuchliche Fabrikerezeugnisse, da dieses Material sowohl in ringgepreßten als auch in schlaggepreßten Kathodenbaugruppen eine erhöhte Kathodenbetriebsleistung liefert.

[0080] In **Fig. 11** ist ein Verfahren **60** zur Bestimmung eines optimalen expandierten Graphits aus zahlreichen Proben zur Verwendung in der Kathode **20** der elektrochemischen Zelle **10** dargestellt. Das Verfahren schließt die Probenahme jeweils eines Graphits auf einmal unter mehreren Graphitproben ein, wie z. B. der Graphitprobe A62, der Probe B64 und der Probe C66, wie dargestellt. Jede Graphitprobe kann Naturgraphit enthalten, der aus einem Bergwerk gewonnen und in einem Reinigungsverfahren gereinigt wird. Graphit, der von verschiedenen Bergwerken bezogen und nach verschiedenen Verfahren gereinigt wird, kann unterschiedliche Kennwerte aufweisen, die ihrerseits die Kennwerte eines daraus erzeugten expandierten Graphits beeinflussen können. Bei einer gegebenen Graphitprobe weist die Methodik **60** den Schritt **68** zur Herstellung eines expandierten Graphits auf. Der expandierte Graphit kann nach dem oben beschriebenen, in **Fig. 2** dargestellten Verfahren **40** hergestellt werden, das Säurebehandlung, Erhitzen und Mahlen zum Erzielen einer bestimmten Teilchengröße, Teilchenform und andere Kennwerte einschließt.

[0081] Nach Erzeugen des expandierten Graphits werden im Schritt **70** des Verfahrens **60** verschiedene Kennwerte der erzeugten expandierten Graphittteilchen gemessen. Die Messungen umfassen die Mes-

sung der mittleren Teilchengröße des expandierten Graphits, wie z. B. der  $d_{50}$ -,  $d_{90}$ - und  $d_{10}$ -Meßwerte der mittleren Teilchengröße, gemessen mit einem Microtrac-Meßgerät. Eine weiterer Meßkennwert schließt das Messen der spezifischen Oberfläche der expandierten Graphittteilchen ein, die vorzugsweise als mittlere spezifische Oberfläche bestimmt wird. Die Schüttdichte sowie die reale Dichte des expandierten Graphits werden gleichfalls gemessen. Die Dichte wird in Gramm pro Kubikzoll (Gramm pro 16,39 cm<sup>3</sup>) gemessen und kann ein Scottsches Volumen einschließen. Die Meßkennwerte umfassen ferner die Messung der Kerosinabsorption für den expandierten Graphit sowie der Klopfdichte. Man wird erkennen, daß gemäß dem Verfahren **60** weitere Kennwerte des expandierten Graphits ebenso gemessen und verwendet werden können.

[0082] Auf der Basis der obenerwähnten Meßkennwerte können im Schnitt **72** Meßwertkurven erstellt werden, aus denen die Leistung für einen gegebenen expandierten Graphit berechnet werden kann. Die Meßwertkurven können den in den **Fig. 5–10** dargestellten Diagrammen ähnlich sein. Auf der Basis der berechneten Leistung für den gemessenen expandierten Graphit wird im Schritt **74** der optimale expandierte Graphit zur Verwendung in der Kathode **20** der Zelle **10** durch Vergleich der berechneten Leistung für verschiedene expandierte Graphite ermittelt. Für einen gegebenen expandierten Graphit kann die Leistungsberechnung angewandt werden, um Rückkopplungssollwerte einzustellen, wie im Block **76** dargestellt, die bei der Herstellung des expandierten Graphits benutzt werden können.

[0083] Sollwerteinstellungen können manuelle oder automatische Prozeßsteuerungseinstellungen aufweisen, wie z. B. das Einstellen der Einweichzeit für die Säurebehandlung des Graphits, das Einstellen der Zeit und der Temperatur für die Wärmebehandlung und das Einstellen der Mahlgeschwindigkeit und des Zeitaufwands zum Erzielen einer bestimmten mittleren Teilchengröße des expandierten Graphits. Gemäß dem Verfahren **60** könnte die berechnete Leistung benutzt werden, um den Herstellungsprozeß des expandierten Graphits für eine bestimmte Graphitprobe einzustellen. Außerdem können verschiedene Graphitproben benutzt werden, um den expandierten Graphit herzustellen, und Leistungskennwerte können gemessen und verglichen werden, um aus den verfügbaren Proben den optimalen expandierten Graphit zu ermitteln.

## Patentansprüche

1. Elektrochemische Zelle mit einer positiven Elektrode, die ein aktives Material und ein elektrisch leitendes Kohlenstoffmaterial aufweist, das expandierte bzw. Porengraphitteilchen enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Porengraphitteilchen einen Kerosinabsorptionswert im Bereich von 2,7 bis

3,1 ml/g aufweisen.

2. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1, wobei die Porengraphitteilchen eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 17 bis 32 µm aufweisen.

3. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Porengraphitteilchen einen  $d_{90}$ -Wert im Bereich von 40 bis 85 µm aufweisen.

4. Elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Porengraphitteilchen einen  $d_{10}$ -Wert im Bereich von 3 bis 9 µm aufweisen.

5. Elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Porengraphitteilchen ein Oberflächeninhalt-Masse-Verhältnis von mindestens 18 m<sup>2</sup>/g aufweisen.

6. Elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Porengraphitteilchen eine Klopfdichte im Bereich von 0,09 bis 0,14 g/cm<sup>3</sup> aufweisen.

7. Elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Porengraphitteilchen eine Scottsche Dichte von nicht mehr als 0,07 g/ml aufweisen.

8. Elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das aktive Material der positiven Elektrode hauptsächlich Mangandioxid aufweist.

9. Elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Porengraphitteilchen aus Naturgraphit gewonnen werden.

10. Elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Porengraphitteilchen 3,2 bis 6,25 Gew.-% der Kathode ausmachen.

11. Elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Porengraphitteilchen einen Reinheitsgrad von mehr als 99,9% aufweisen, bestimmt durch Gewichtsverlust bei Entzündung.

12. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 11, wobei die Graphitteilchen einen Reinheitsgrad von mehr als 99,95% aufweisen.

13. Elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Porengraphitteilchen Verunreinigungen aufweisen, zu denen Stoffe aus der Gruppe Antimon, Arsen, Molybdän, Vanadium, Chrom, Eisen, Kupfer und Zinn gehören, und wobei eine Gesamtsumme der Verunreinigungen nicht mehr als 200 ppm beträgt.

14. Elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 11 bis 13 und entsprechend den Definitionen in einem der Ansprüche 1 bis 10.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

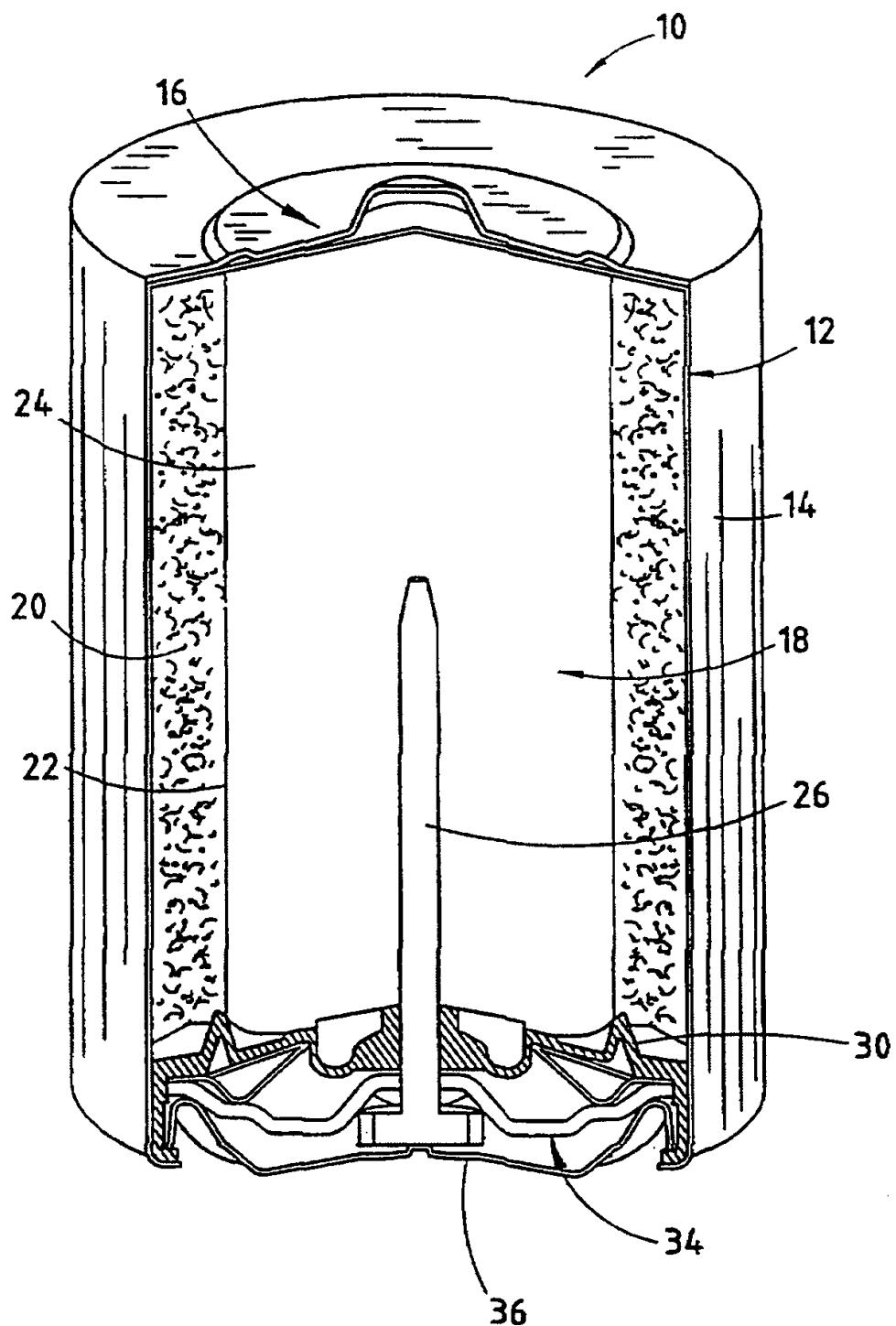


FIG. 1

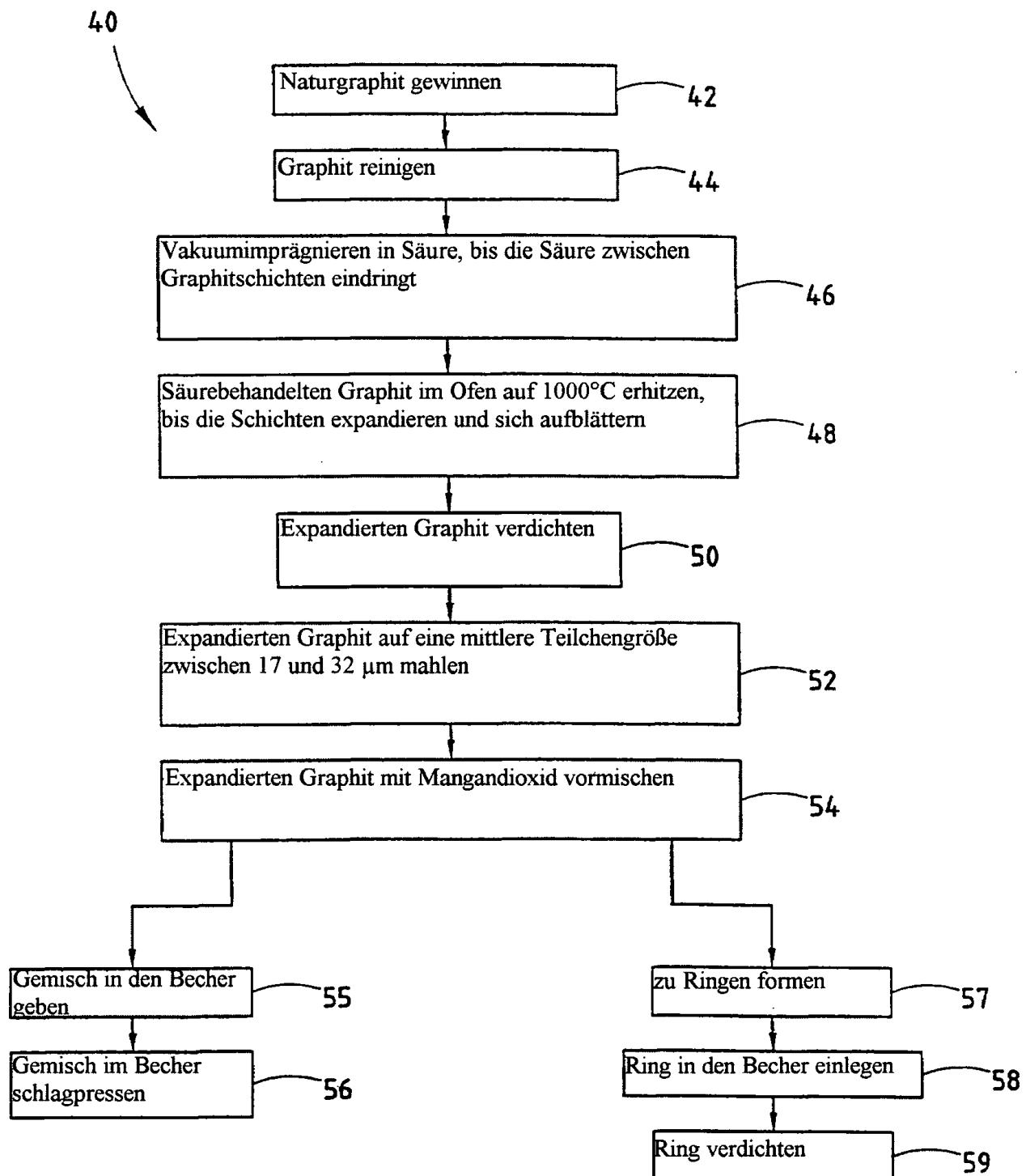


FIG. 2



**FIG. 3**

## Leistungsanalyse

Expandierter Graphit	Betrieb# bis 0.9V	Microtrac-Teilchengröße ( $\mu\text{m}$ )				gemäß BET	Kerosin-absorption	Pellet-Widerstand@	% Wasser (110°C)	Scottische Dichte	Reale Dichte	Spezifische Oberfläche (berechnet)	Schnüttvolumen	Klopfdichte	
		$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	mv*										
S1	97.1	4.96	19.61	43.18	27.51	13.35	26.7	2.74	1.78	0.16	0.04	2.30	0.450	0.031	0.11
S2	90.6	4.26	16.51	48.27	29.88	12.20	18.1	2.06	1.19	0.12	0.06	2.28	0.492	0.043	0.14
S3	86.9	3.66	15.36	43.35	25.70	10.85	19.9	1.94	1.35	0.13	0.05	2.27	0.553	0.046	0.15
S4	66.0	3.13	9.23	15.50	10.31	7.73	9.6	1.36	3.44	0.03	0.07	2.26	0.776	0.069	0.22
S5	51.7	5.84	19.51	36.71	23.67	16.15	5.7	1.44	6.17	0.05	0.11	2.25	0.372	1.105	0.28
S6	65.2	3.37	10.42	16.36	11.59	8.93	8.2	1.37	4.16	0.05	0.07	2.27	0.672	0.068	
S7	77.0	20.69	81.60	160.21	110.02	45.80	21.3	4.39	1.61		0.06	2.25	0.139	0.034	0.10
S8	93.0	6.53	21.33	58.07	31.74	14.90	23.1	3.51	0.84		0.04	2.30	0.403	0.034	0.11
S9	90.0	4.72	20.42	16.62	44.25	13.60	21.5	2.78	1.08		0.05	2.27	0.441	0.042	0.12
S10	72.3	4.72	9.93	18.18	11.05	8.22	8.4	1.25	4.37	0.06	0.08	2.25	0.730		0.23
S11	71.9	9.74	19.89	41.93	24.11	16.86	4.5	1.35	7.99	0.10	0.11	2.25	0.356		0.28
S12	82.7	10.91	35.06	118.67	54.92	23.26	13.7	2.60	1.47	0.10	0.10	2.24	0.258	0.057	
S13	93.1	7.48	23.65	73.09	35.2	15.93	22.4	2.77	0.76	0.09	0.10	2.25	0.377	0.035	0.11
S14	77.0	8.99	29.64	82.39	40.8	19.17	18.4	3.52	1.33	0.08	0.05	2.28	0.313	0.039	0.12
S15	86.0	8.98	28.80	77.24	37.95	18.89	20.0	3.47	1.14	0.08	0.05	2.27	0.318	0.038	
S16	85.0	9.04	29.96	85.26	41.76	19.33	18.4	3.20	1.35	0.01	0.05	2.27	0.310	0.039	
S17	76.0	8.99	34.48	94.09	46.43	22.23	18.3	4.38	1.56	0.11	0.06	2.29	0.270		0.11

# Bei O:C-Verhältnis von 20:1

\* mv = mittlerer

Volumendurchmesser

Flächendurchmesser

@ Bei O:C-Verhältnis von 20:1, voll entspannt

FIG. 4

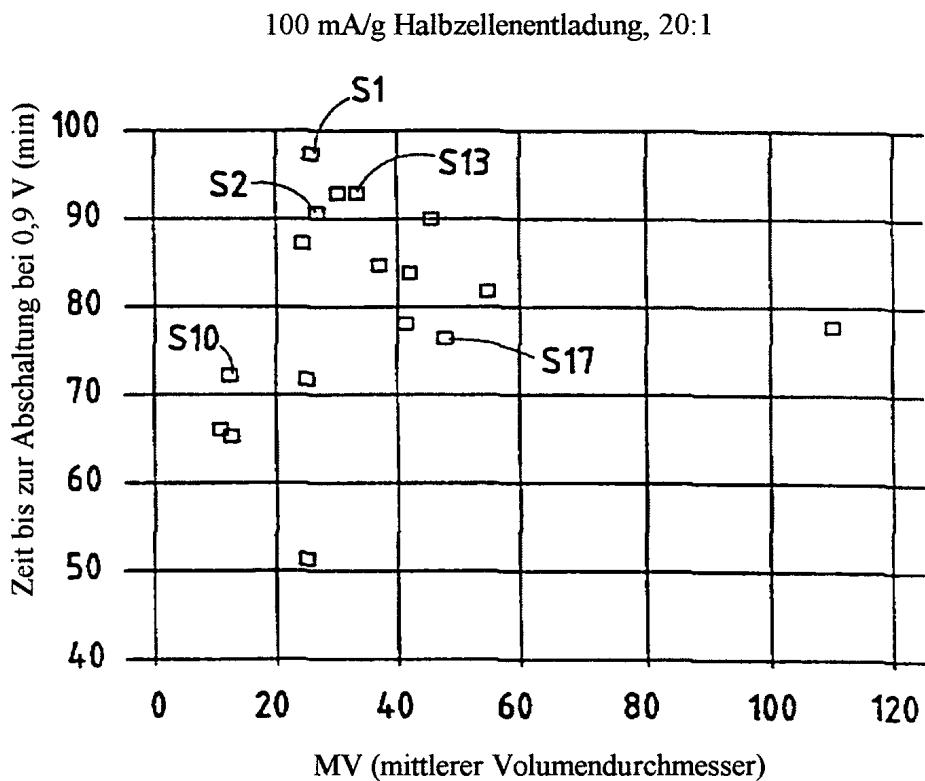


FIG. 5

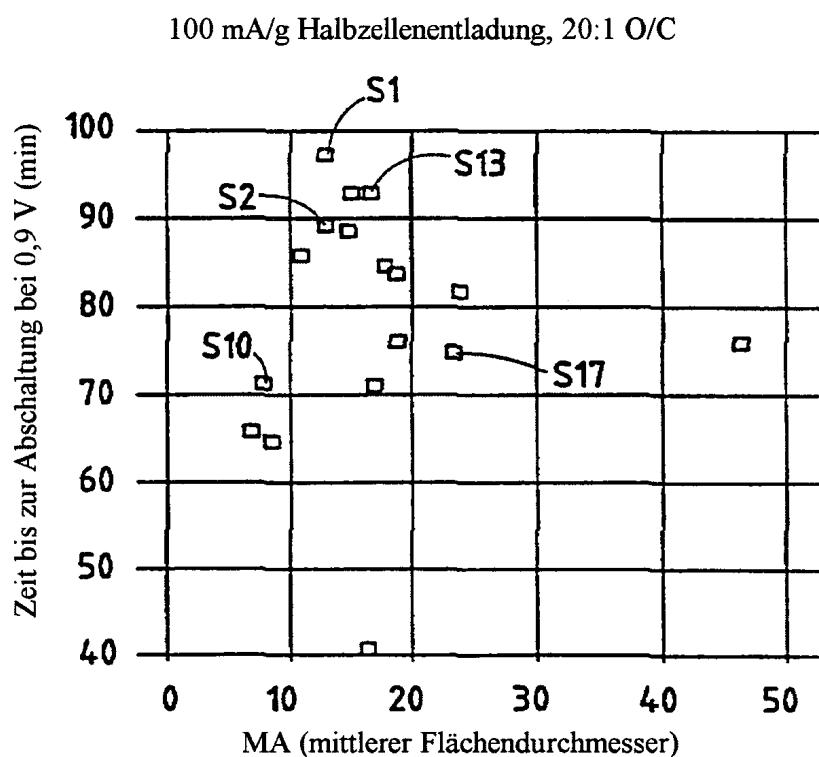


FIG. 6

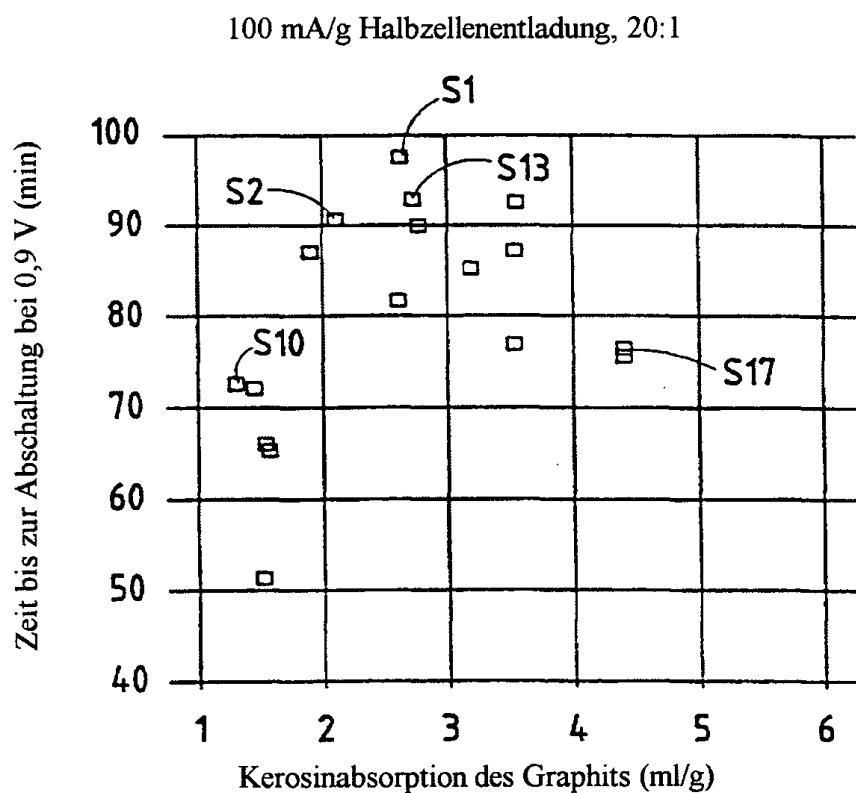


FIG. 7

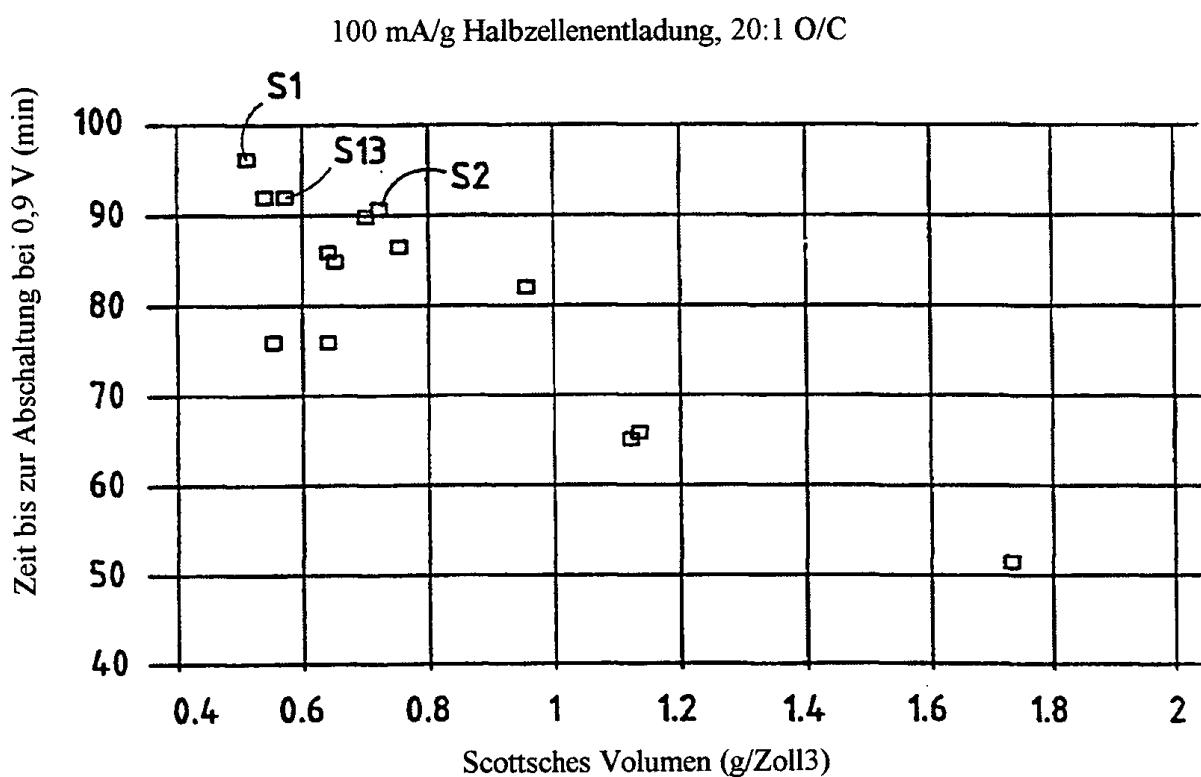


FIG. 8

100 mA/g Halbzellenentladung, 20:1

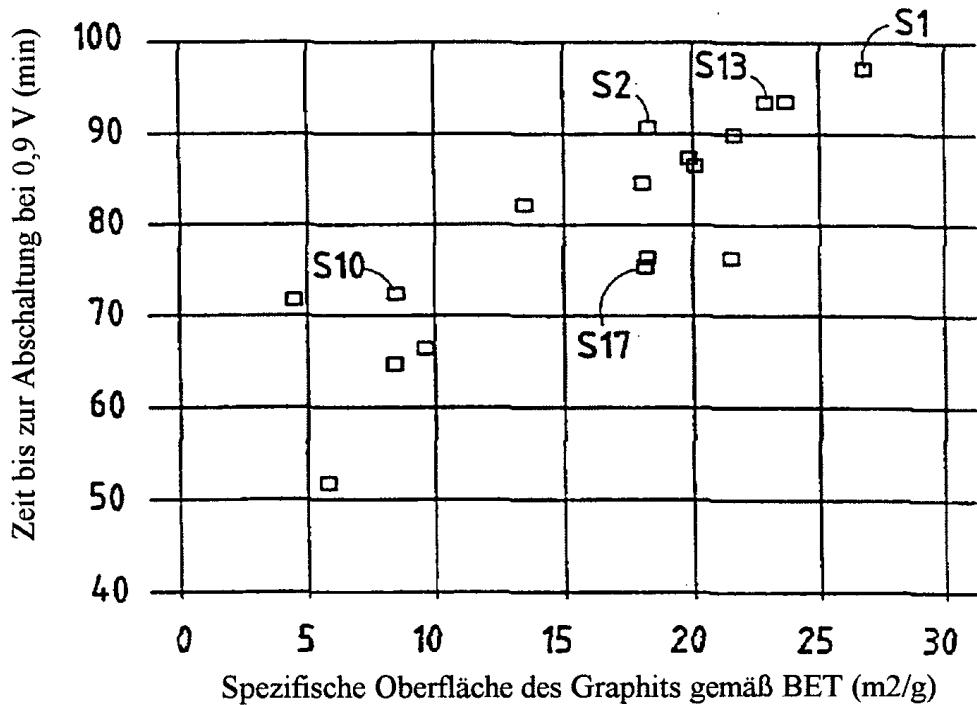


FIG. 9

100 mA/g Halbzellenentladung, 20:1, vollentspannt

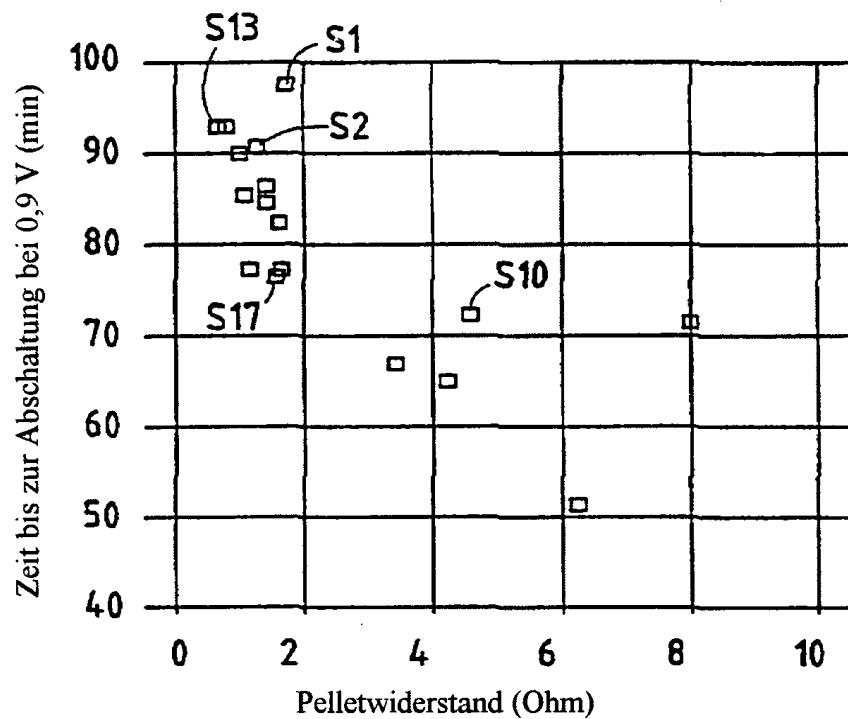


FIG. 10

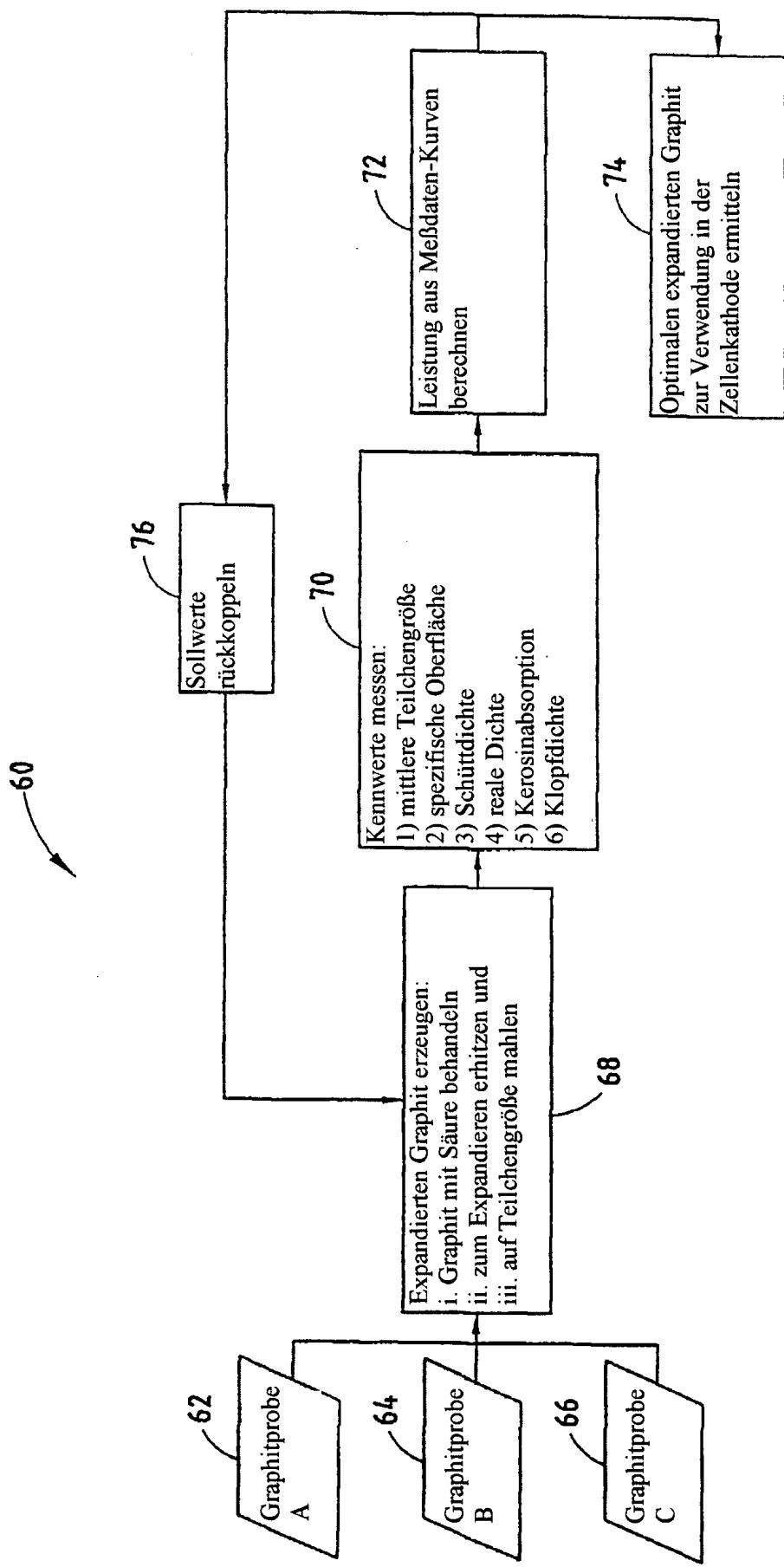


FIG. 11

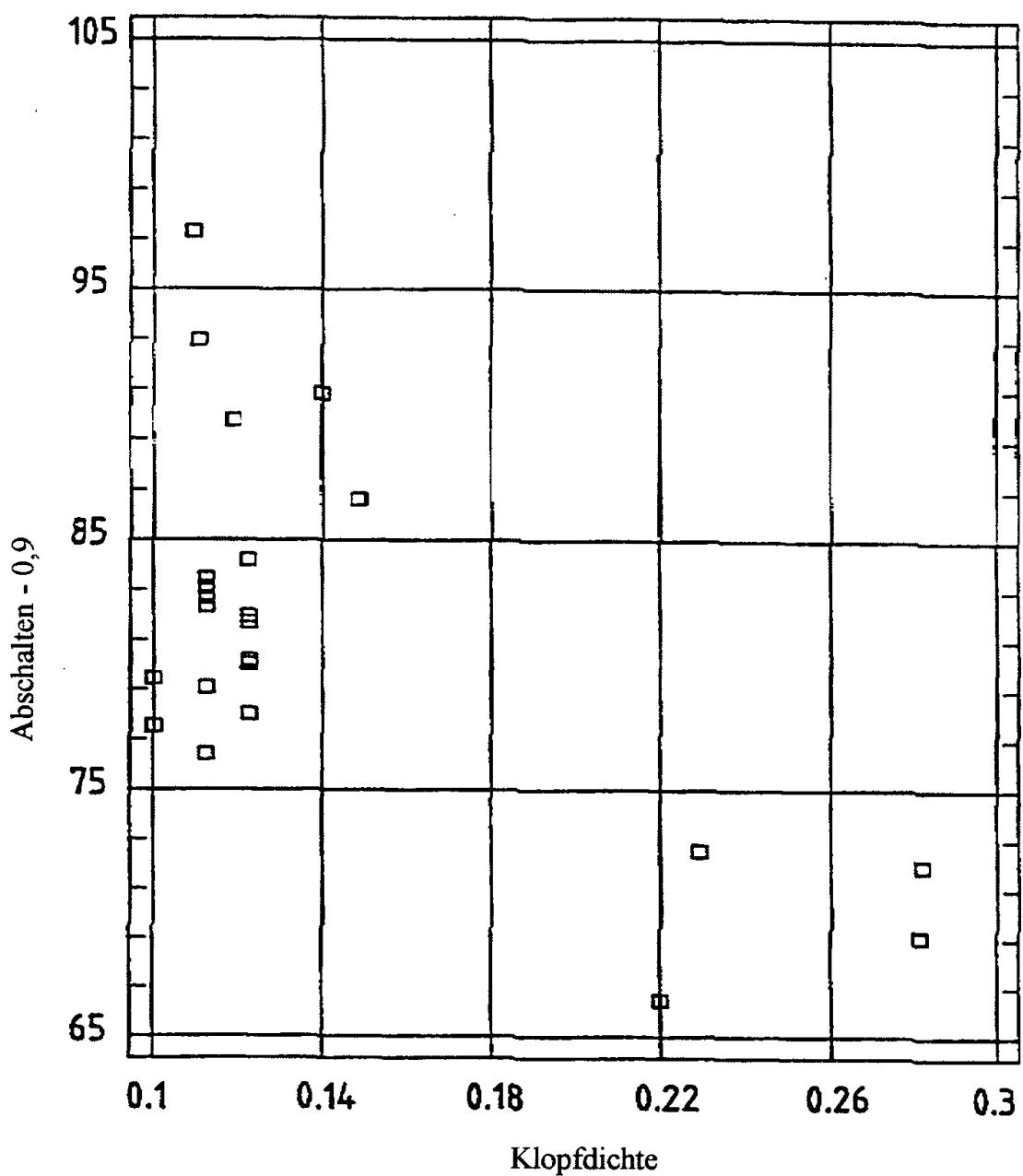


FIG. 12