



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 09 324 T2 2004.06.03

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 138 094 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 09 324.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/28445

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 961 903.4

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/33405

(86) PCT-Anmeldetag: 01.12.1999

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: 08.06.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 04.10.2001

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 02.07.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 03.06.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: H01M 4/12

H01M 4/24, H01M 4/42, H01M 10/28

(30) Unionspriorität:

203055 01.12.1998 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:

TANG, Cong, Nghia, Olmsted Township, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: ELEKTRODENAUFBAU FÜR ELEKTROCHEMISCHE ZELLE

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 eingereicht, 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 allgemein eine elektrochemische Zelle. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine verbesserte Elektrode für eine elektrochemische Zelle, besonders für eine alkalische Zelle.

[0002] Typische alkalische elektrochemische Zellen weisen eine positive Elektrode aus Mangandioxid ( $MnO_2$ ), eine negative Elektrode aus Zink und einen alkalischen Elektrolyten aus Kaliumhydroxid (KOH) oder dergleichen auf. Die positive Elektrode ist normalerweise als Hohlzylinder geformt, dessen Außenfläche die Innenfläche eines becherförmigen Zellengehäuses kontaktiert. Im Inneren der positiven Elektrode ist ein Trennelement angeordnet, um die positive Elektrode physikalisch von der negativen Elektrode zu trennen und dabei einen Ionentransport zwischen den beiden Elektroden zuzulassen.

[0003] Die negative Elektrode wird ausgebildet, indem die aktive Zinkmasse in Form eines Zinklegierungspulvers mit dem alkalischen Elektrolyten und einem Geliermittel vermischt wird. Das Gemisch wird in dem hohen mittleren Bereich verteilt, der durch die Innenfläche des Trennelements innerhalb der positiven Elektrode definiert wird. Anschließend wird eine Kollektorbaugruppe in das offene Ende des Zellengehäuses eingesetzt, wobei sich ein Kollektorstift nach unten in die negative Elektrode/das Elektrodengel erstreckt. Dann wird eine äußere Abdeckung über der Kollektorbaugruppe angebracht, und die Wände des Zellengehäuses werden dann über der äußeren Abdeckung umgefalzt, um die Zelle abzudichten.

[0004] JP-A-7 254 406 offenbart die Verwendung einer negativen Elektrode aus geliertem Zink, in der ein Geliermittel und ein alkalischer Elektrolyt miteinander vermischt sind, und die aktive Masse der negativen Elektrode weist nicht amalgamiertes Zinkpulver in Form von Kugeln und länglichen Elementen auf, um die dem alkalischen Elektrolyten ausgesetzte Oberfläche zu vergrößern. Die länglichen Pulverteilchen sind jedoch kurz im Vergleich zu den Abmessungen der negativen Elektrode.

[0005] Bei der Herstellung und Verwendung dieser bekannten Batterien oder Zellen beträgt der von den Herstellern verwendete niedrigste Zink-Volumenanteil in der negativen Elektrode höchstens etwa 28% im Gel der negativen Elektrode, um sowohl die elektrochemische Ausgangsleistung der positiven Elektrode anzupassen als auch für einen ausreichend Kontakt zwischen den Teilchen und zwischen Teilchen und Kollektor zu sorgen, um die elektrische Leitfähigkeit der negativen Elektrode aufrechtzuerhalten. Unterhalb dieses Anteils tritt eine Spannungsinstabilität auf und die dadurch entstehende Zellenstruktur weist eine hohe Stoß- und Vibrationsempfindlichkeit auf, die dazu führt, daß die Zinkteilchen vom Stromkollektorstift weg wandern, wodurch sich der Wirkungsgrad der Zelle vermindert.

[0006] Um die maximale elektrochemische Aktivität

und eine minimale einschränkende Polarisierung zu erreichen, ist es wünschenswert, eine Batterie mit einer möglichst niedrigen Stromdichte zu betreiben und dabei dennoch die erforderliche Gesamtstromstärke aus dem System zu erzeugen. Dementsprechend verwenden alkalische Batterien herkömmlicherweise Elektroden aus pulverförmigen aktiven Massen, um den größtmöglichen Oberflächeninhalt pro Massen- oder Volumeneinheit zu erhalten und auf diese Weise die Stromdichte zu minimieren.

[0007] Herkömmliches Zinkpulver ist ein Pulver, das durch Luftstrahlzerstäubung von geschmolzenem Zink hergestellt worden ist. Es besteht aus unregelmäßig geformten Teilchen mit klumpigen oder verzerrten Sphäroidformen bis zu länglich, knotigen Formen. Bei typischem Zinkpulver von Batteriequalität besteht die volle Materialpopulation aus vielen einzelnen Teilchen mit einem breiten Größen- und Formenbereich.

[0008] Der durch Sieben ermittelte Medianwert der Teilchengröße für negative Elektroden beträgt etwa 100 bis 300  $\mu\text{m}$ . Die Extremwerte der Teilchengröße liegen im Bereich von 20 bis 1000  $\mu\text{m}$ .

[0009] US-A-3853625 offenbart eine gelfreie negative Elektrode aus Zinkfasern und -nadeln. Die Zinkfasern und -nadeln werden mit einem Durchmesser von 150  $\mu\text{m}$  (0,006 Zoll) und Längen zwischen 3 mm (1/8 Zoll) und 10 cm (4 Zoll) offenbart. Die Fasern und Nadeln werden in Form einer selbsttragenden Matte offenbart, wobei das Zink gleichmäßig über die gesamte negative Elektrode verteilt ist.

[0010] Während negative Elektroden aus Zinkpulver bei niedrigen Entladegeschwindigkeiten relativ leistungsfähig sind, sind derartige Elektroden bei Entladung mit hohen Geschwindigkeiten viel weniger leistungsfähig. In Anbetracht dessen, daß die meisten neuen batteriebetriebenen Geräte einen hohen Strombedarf aufweisen, der zur Entladung der Batterien mit hohen Geschwindigkeiten führt, besteht ein großer Bedarf an Batterien mit höherer Leistung bei hoher Entladegeschwindigkeit.

[0011] In WO-A-9820569 wird eine negative Elektrode offenbart, die Zinkflocken enthält. Die Zinkflocken unterscheiden sich von den früheren Zinkpulverteilchen darin, daß die Zinkflocken eine vielfach kleinere Dicke als Länge und Breite aufweisen, z. B. eine 10 bis 20 mal kleinere Dicke. Die offenbarten Flocken haben eine Dicke in der Größenordnung von 25  $\mu\text{m}$  (0,001 Zoll) und Längen und Breiten von 0,6 bis 1 mm (0,024 bis 0,04 Zoll). Die Verwendung von Zinkflocken verbessert zwar die Leistung bei hoher Entladegeschwindigkeit der negativen Elektrode einer alkalischen elektrochemischen Zelle, aber die Leistung der negativen Elektrode ließe sich durchaus noch weiter verbessern, besonders bei hohen Entladegeschwindigkeiten.

[0012] In WO-A-9850969 wird eine negative Elektrode offenbart, die Zinkteilchen in Form von kurzen Bändern mit einer Länge von nicht mehr als etwa 1,5 mm enthält.

[0013] Es ist festgestellt worden, daß die Entladung von Zink in einer alkalischen Zelle in der Nähe der positiven Elektrode beginnt und dann von der positiven Elektrode weg fortschreitet. Da das aus der Entladung von Zink resultierende Reaktionsprodukt (z. B. Zinkoxid und Zinkhydroxid) ein größeres Volumen aufweist als das Zink selbst, besteht die Neigung zur Bildung einer Haut aus dem Reaktionsprodukt zwischen den positiven und negativen Elektroden, wenn nicht genügend Raum zur Unterbringung des Reaktionsprodukts vorhanden ist. Eine solche Haut lässt zwar noch eine gewisse Menge Elektrolyt durch, aber das reagierende Zink hinter der Haut empfängt nicht schnell genug Hydroxylionen von ihrem Entstehungsort in der positiven Elektrode, um die durch das reagierende Zink verbrauchten Ionen zu ergänzen. Infolgedessen tritt eine Polarisierung auf, die zu einem vorzeitigen Ausfall der Zelle führt.

[0014] In den meisten Zellenkonstruktionen ist der oft stiftförmige Stromkollektor in der Mitte der negativen Elektrode angeordnet. Da die Zinkentladung zum größten Teil am äußeren Umfang der negativen Elektrode in der Nähe der Grenzfläche zur positiven Elektrode auftritt, ist es notwendig, einen durchgehenden Weg aus miteinander verbundenem Zink vom Reaktionsort zum Kollektorstift aufrechtzuerhalten, um den Elektronentransport zu erleichtern. Bei Verwendung von Zinkpulvern oder -flocken müssen sich viele Teilchen berühren, um einen Elektronenleitungsweg zurück zum Kollektorstift zu bilden. Da jedoch das Zinkpulver oder die Zinkflocken nur annähernd 30% des Volumens der negativen Elektrode ausmachen, können irgendwelche auf die Zelle einwirkenden mechanischen Stöße dazu führen, daß sich die Teilchen verschieben und der Kontakt zwischen ihnen unterbrochen wird. Daher wird oft ein Zinküberschuß der negativen Elektrode zugesetzt, nur um als Elektronenleiter zu dienen. Das überschüssige Zink wird jedoch während der Lebensdauer der Zelle nicht entladen und nimmt wertvollen Raum innerhalb der Zelle ein, der sonst für zusätzlichen Elektrolyt zum Unterhalten von Reaktionen oder zur Aufnahme des Reaktionsprodukts der Entladung genutzt werden und dabei noch Raum für den Ionentransport lassen könnte. Alternativ könnte ein Teil des Raums genutzt werden, um die MnO<sub>2</sub>-Menge in der positiven Elektrode zu erhöhen.

[0015] Das oben erwähnte Problem der Aufrechterhaltung eines Elektronenleitungswegs wird bei der Entladung der Zelle und beim Verbrauch von Zink in der Redox-Reaktion noch ärgerlicher. Obwohl Zinkfasern oder -nadeln im allgemeinen für einen besseren Leitungsweg sorgen als Zinkflocken oder Zinkpulver, sind die Fasern und Nadeln zu dünn, um während der gesamten Entladung ihre physikalische Struktur beizubehalten, und daher bleibt die Elektronenleitfähigkeit nicht ohne weiteres erhalten. Das Fehlen eines Geliermittels in einer solchen Elektrodenstruktur lässt die Zinkstruktur auseinanderfallen und sich innerhalb des Volumens der negativen Elektrode bewegen.

Diese Bewegung liefert gegen Ende der Batterienutzungsdauer keine effiziente Verteilung und Entladung.

[0016] Wir haben festgestellt, daß einige oder alle von den Nachteilen, die mit dem Stand der Technik verbunden sind, durch eine Elektrodenkonstruktion gemäß der vorliegenden Erfindung überwunden werden können.

[0017] Dementsprechend bietet die vorliegende Erfindung eine elektrochemische Zelle, die aufweist: ein Zellengehäuse mit einer Innenfläche; eine angrenzend an die Innenfläche des Zellengehäuses angeordnete positive Elektrode, wobei die positive Elektrode einen Hohlraum definiert; eine innerhalb des Hohlraums angeordnete negative Elektrode; ein zwischen der positiven und der negativen Elektrode angeordnetes Trennelement; und einen in dem Zellengehäuse enthaltenen Elektrolyten, wobei die negative Elektrode mindestens ein Band aus Zink oder Zinklegierung mit einer Länge von mindestens 2 mm aufweist, wobei die Breite des Streifens mindestens dreimal größer als seine Dicke und seine Länge mindestens dreimal größer als seine Breite ist.

[0018] Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, daß eine negative Zinkelektrode für eine alkalische Zelle mit verbesserter Leistung bereitgestellt werden kann. Genauer gesagt, die vorliegende Erfindung kann eine negative Zinkelektrode bereitstellen, die bei hohen Entladegeschwindigkeiten eine erheblich höhere Entladekapazität aufweist. Dementsprechend besteht ein Vorteil der vorliegenden Erfindung auch darin, daß eine alkalische elektrochemische Zelle bereitgestellt werden kann, welche die verbesserte negative Zinkelektrode enthält.

[0019] Der Begriff "Band", wie er hier gebraucht und beschrieben wird, bedeutet ein langgestrecktes flexibles Element mit einer Breite, die wesentlich größer als seine Dicke ist, und einer Länge, die wesentlich größer als seine Breite ist. Das Band hat eine Breite, die mindestens dreimal größer als seine Dicke ist, und eine Länge, die mindestens dreimal größer als seine Breite ist.

[0020] Die Bänder haben vorzugsweise eine Länge, die größer ist als der radiale Abstand zwischen dem Stromkollektor und der Innenfläche des Trennelements zwischen den Elektroden. Stärker bevorzugt weisen die Bänder Längen auf, die mindestens 10 mal größer sind als der radiale Abstand zwischen dem Stromkollektor und der Innenfläche des Trennelements, um sicherzustellen, daß die Bänder bis in die Nähe der Grenzfläche des Trennelements reichen und dennoch im körperlichen Kontakt mit dem Stromkollektor sind. Daher beträgt die Länge der Bänder mindestens 2 mm und vorzugsweise mindestens 2 cm und kann entsprechend den Abmessungen der Zelle gewählt werden. Man wird jedoch erkennen, daß die Länge der Bänder nicht entscheidend ist und

die Länge jedes einzelnen Bandes variieren kann.

[0021] Durch körperlichen Kontakt mit dem Stromkollektor erhalten die Bänder eine direkte elektrische Verbindung aufrecht. Außerdem bilden die Bänder einen Leitungsweg, der stabil und keinen körperlichen Stößen ausgesetzt ist. Durch Verwendung der negativen Elektrodenkonstruktion gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird außerdem der Elektrolyt durch Dichtwirkung zur Mitte der negativen Elektrode angesaugt und eine Bewegung des Reaktionsprodukts ermöglicht, wodurch die Bildung einer unerwünschten Haut an der Grenzfläche zwischen negativer oder positiver Elektrode vermieden wird. Die massiven Bänder beseitigen auch Probleme, die mit Metallteilchen verbunden sind, die durch das Trennelement wandern oder auf andere Weise auf die falsche Seite des Trennelements und in Kontakt mit der positiven Elektrode gelangen.

[0022] Obwohl mehrere derartige Bänder beschrieben und dargestellt werden, wird man erkennen, daß ein überlanges einzelnes Band verwendet werden kann. Die Länge und die Anzahl der Bänder sind nur durch das Gewicht des Zinks oder des anderen Elektrodenmetalls beschränkt, daß zugesetzt werden muß. Außerdem können bei Verwendung von mehr als einem Band die Abmessungen jedes Bandes variieren.

[0023] Für eine alkalische Zelle bestehen die Bänder vorzugsweise aus einer Zinklegierung, die ein oder mehrere Metalle enthält, die unter Bismut, Indium, Calcium und Aluminium ausgewählt sind. Zinkbänder können z. B. durch schnelles Erstarren von geschmolzener Zinklegierung gebildet werden. Ein solches Zinkband ist jetzt von Transmet, Columbus, Ohio, beziehbar. Nach Wunsch können auch andere Formgebungsverfahren für Bänder angewandt werden.

[0024] Obwohl die vorliegende Erfindung hier hauptsächlich als alkalische Primärzelle beschrieben wird, wird man jedoch erkennen, daß die erfindungsgemäß Elektrodenstruktur in anderen Primärzellenchemien eingesetzt werden kann, wie z. B. in Kohle-Zink-Zellen oder in nachladbaren Zellen.

[0025] Dadurch, daß die Dicke der Bänder zwischen 2 und 80 µm gewählt wird, stärker bevorzugt zwischen 20 und 25 µm, zerfallen die Bänder nicht vor der vollständigen Entladung der Zelle, sondern behalten statt dessen ihre bandartige Form bei, wobei wichtig ist, daß die Bänder einen hervorragenden Leitungsweg zum Stromkollektor aufrechterhalten. Die Breite der Elektrode wird so gewählt, daß der elektrische Durchgang während der gesamten Nutzungsdauer der Batterie aufrechterhalten wird, um für ausreichende strukturelle Integrität zu sorgen, so daß das Band selbsttragend ist, und um eine leichte Verteilung des Bandes im Hohlraum der positiven Elektrode zu ermöglichen. Die Breite der Bänder beträgt vorzugsweise 40 bis 3200 µm, stärker bevorzugt etwa 500 µm.

[0026] Im Anbetracht der selbsttragenden Natur der

negativen Elektrodenkonstruktion kann die Verwendung eines Gelermittels im Elektrolyten vermieden werden, da es nicht als Träger für das Zink oder ein anderes Elektrodenmaterial benötigt wird. Daher kann die Verteilung des Zinks oder des anderen Metalls innerhalb der gesamten negativen Elektrode beibehalten werden. Da ein solcher gelfreier Elektrolyt viel weniger viskos ist, läßt er sich leichter in der Zelle verteilen, und es ist weniger wahrscheinlich, daß während der Herstellung Lufteinschlüsse innerhalb der negativen Elektrode entstehen. Nach Wunsch könnte anschließend trotzdem ein gelierter Elektrolyt zugesetzt werden.

[0027] Außerdem wird die vorliegende Erfindung zwar hauptsächlich in Bezug auf röhrenförmige Zellen dargestellt und beschrieben, aber der Fachmann wird erkennen, daß die erfindungsgemäß negative Zinkelektrode in anderen elektrochemischen Zellen, wie z. B. prismatischen Zellen, eingesetzt werden kann. Außerdem kann die erfindungsgemäß negative Elektrode in Zellen mit weitgehend beliebiger Zellenkonstruktion eingesetzt werden.

[0028] Für eine alkalische Zelle kann die positive Elektrode z. B. hauptsächlich aus Mangandioxid ( $MnO_2$ ) bestehen. Der Elektrolyt ist dann ein alkalischer Elektrolyt, wie z. B.: Kaliumhydroxid (KOH). Wie erwähnt, können zur Bildung erfindungsgemäßer Zellen auch andere, von Fachleuten auswählbare Zellenkomponenten eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform weist jedoch die negative Elektrode Bänder aus Zink oder Zinklegierung auf, die positive Elektrode besteht hauptsächlich aus  $MnO_2$ , und der Elektrolyt ist KOH-Lösung.

[0029] Durch Maximieren der spezifischen Metalloberfläche und durch Aufrechterhalten eines hervorragenden Leitungsweges zwischen den Metallbändern und dem Stromkollektor verbessert sich die Entladekapazität bei hoher Entladegeschwindigkeit der negativen Elektrode erheblich.

[0030] Die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Zinkbänder weisen ein hervorragendes Benetzungsvermögen auf und ermöglichen den Austausch von Elektrolyt-Hydroxylionen an der Oberfläche der negativen Zinkelektrode, indem der in der positiven Elektrode absorbierte Elektrolyt mit Hilfe einer kapillarähnlichen Wirkung tatsächlich durch das Trennelement zur negativen Elektrode zurückgesaugt wird, wo der Elektrolyt benötigt wird.

[0031] In einer Ausführungsform wird eine zinkhaltige Zusammensetzung zur Verwendung in einer negativen Elektrode einer elektrochemischen Zelle bereitgestellt, die bei Dauerentladung mit einer Stromstärke von 250 mA pro Gramm der Zusammensetzung eine Entladungsausbeute von mehr als 66% aufweist. Vorzugsweise weist die Zusammensetzung bei Dauerentladung mit einer Stromstärke von 250 mA pro Gramm der Zusammensetzung eine Entladungsausbeute von mindestens etwa 88% auf. In einer weiteren Ausführungsform wird eine zinkhaltige Zusammensetzung zur Verwendung in einer negati-

ven Elektrode einer elektrochemischen Zelle bereitgestellt, die bei Dauerentladung mit einer Stromstärke von 250 mA pro Gramm der Zusammensetzung eine Entladekapazität von mehr als 541 mAh/g aufweist. Vorzugsweise weist die Zusammensetzung bei Dauerentladung mit einer Stromstärke von 250 mA pro Gramm der Zusammensetzung eine Entladekapazität von mindestens etwa 730 mAh/g auf. In diesen beiden Ausführungsformen enthält die Zusammensetzung vorzugsweise eine Zinklegierung, stärker bevorzugt eine Zinklegierung, die mindestens eines der unter Bismut, Indium, Calcium und Aluminium ausgewählten Metalle enthält.

[0032] In einer weiteren Ausführungsform wird eine negative Elektrode für eine alkalische Zelle bereitgestellt, wobei die negative Elektrode eine Zinkzusammensetzung aufweist und bei Dauerentladung mit einer Stromstärke von 250 mA pro Gramm der Zinkzusammensetzung eine Entladekapazität von mehr als 541 mAh/g aufweist. Vorzugsweise weist die negative Elektrode bei Dauerentladung mit einer Stromstärke von 250 mA pro Gramm der Zinkzusammensetzung eine Entladekapazität von mindestens etwa 730 mAh/g auf. In einer weiteren Ausführungsform wird eine negative Elektrode für eine alkalische Zelle bereitgestellt, wobei die negative Elektrode eine Zinkzusammensetzung aufweist und bei Dauerentladung mit einer Stromstärke von 250 mA pro Gramm der Zinkzusammensetzung eine Entladungsausbeute von mehr als 66% aufweist. Vorzugsweise weist die negative Elektrode bei Dauerentladung mit einer Stromstärke von 250 mA pro Gramm der Zinkzusammensetzung eine Entladungsausbeute von mindestens etwa 88% auf. In diesen beiden Ausführungsformen ist die Zinkzusammensetzung vorzugsweise eine Zinklegierung, stärker bevorzugt eine Zinklegierung, die mindestens eines der unter Bismut, Indium, Calcium und Aluminium ausgewählten Metalle enthält. Die Zinkzusammensetzung wird in Bandform bereitgestellt.

[0033] Die vorliegende Erfindung wird durch Bezugnahme auf die nachstehende Beschreibung und die Zeichnung besser verständlich. Dabei zeigen:

[0034] **Fig. 1** eine aufgeschnittene Schemaskizze einer elektrochemischen Zelle, die gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung konstruiert ist; und

[0035] **Fig. 2** ein Liniendiagramm, das vergleichende Entladungsausbeuten für herkömmliche negative Elektroden und gemäß der vorliegenden Erfindung aufgebaute negative Elektroden darstellt.

[0036] **Fig. 1** zeigt eine elektrochemische Zelle **10**, die nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung konstruiert ist. Gemäß der Darstellung weist die Zelle **10** ein zylinderförmiges Zellengehäuse **15** auf, in dem eine positive Elektrode **20** angrenzend an die inneren Seitenwände des Zellengehäuses **15** angeordnet ist. Die positive Elektrode **20** ist als Hohlzylinder geformt, der durch Schlagpressen innerhalb des Gehäuses **15** geformt oder nach dem Formen in

mehreren Ringen eingesetzt werden kann. In einer typischen alkalischen Zelle besteht die positive Elektrode **20** hauptsächlich aus MnO<sub>2</sub>. Die Zelle **10** enthält ferner eine Trennelement **25**, das die Innenwände des Hohlraums innerhalb der positiven Elektrode **20** auskleidet. Wie weiter unten ausführlicher beschrieben, wird innerhalb des mit dem Trennelement ausgekleideten Hohlraums der positiven Elektrode **20** eine negative Elektrode **30** aufgebracht. Außerdem wird innerhalb des ausgekleideten Hohlraums der positiven Elektrode **20** ein alkalischer Elektrolyt verteilt, wie z. B. KOH.

[0037] Die Zelle wird durch eine Kollektorbaugruppe **40** und einen äußeren Klemmendeckel **45** verschlossen und abgedichtet. Im allgemeinen weist die Kollektorbaugruppe **40** eine inneren Deckel **42**, eine Dichtung **44** und einen Stromkollektor **46** auf. Wie dem Fachmann bekannt, sind die Kollektorbaugruppe **40** und der äußere Klemmendeckel **45** elektrisch mit der negativen Elektrode **30** verbunden und vom übrigen Zellengehäuse **15** isoliert. Auf diese Weise kann der äußere Klemmendeckel **45** als negativer Kontaktanschluß für die Zelle **10** dienen. Ein zweiter äußerer Klemmendeckel **48** kann an einem geschlossenen Ende **49** des elektrisch leitenden Zellengehäuses **15** angebracht werden, um als positiver Anschluß für die Zelle **10** zu dienen.

[0038] Wie in **Fig. 1** dargestellt, weist die negative Elektrode **30** mehrere Bänder **35** aus elektrochemisch aktivem Material auf. Die Bänder **35** sind langgestreckte flexible Elemente, deren Breite wesentlich größer als ihre Dicke und deren Länge wesentlich größer als ihre Breite ist. Für eine alkalische Zelle bestehen die Bänder **35** aus Zink, stärker bevorzugt aus einer Zinklegierung, die ein oder mehrere Metalle enthält, die unter Bismut, Indium, Calcium und Aluminium ausgewählt sind. Wie dargestellt, weisen die Bänder **35** eine Länge auf, die größer ist als der radiale Abstand zwischen dem Stromkollektor **46** und der Innenfläche des Trennelements **25**, und vorzugsweise Längen, die mindestens etwa 10 mal größer sind als der radiale Abstand zwischen dem Stromkollektor **46** und der Innenfläche des Trennelements **25**, um sicherzustellen, daß die Bänder bis in die Nähe der Innenfläche des Trennelements reichen und sich immer noch im Körperkontakt mit dem Stromkollektor **46** befinden. Durch Körperkontakt mit dem Stromkollektor **46** erhalten die Zinkbänder eine direkte elektrische Verbindung aufrecht. Durch Maximieren der spezifischen Zinkoberfläche und Aufrechterhalten eines hervorragenden Leitungswegs zwischen den Zinkbändern und dem Stromkollektor **46** verbessert sich die Entladekapazität bei hoher Entladegeschwindigkeit der negativen Elektrode erheblich.

## BEISPIEL

[0039] Zur Charakterisierung der Entladeeigenschaften des Zinkbandes wurde eine Halbzelle verwendet.

[0040] Die verwendete Halbzelle war ein elektrochemisches Dreielektrodensystem, das aus einer Arbeitselektrode, einer zylinderförmigen Gegenelektrode aus Nickelgeflecht und einer handelsüblichen Hg/HgO-Bezugselektrode bestand. Die Arbeitselektrode war ein zylinderförmiger Korb aus Nylongeflecht, der mit Anodenmaterial gefüllt war, d. h. entweder mit geliertem Zinkpulver oder Zinkflocken oder mit Zinkband gemäß der vorliegenden Erfindung, im Kontakt mit einem Messingstift als Stromkollektor. Die Halbzelle war mit Elektrolyt mit einer Zusammensetzung aus 37% KOH / 3% ZnO geflutet. Entladungen erfolgten bei Umgebungstemperatur. Ein Konstantstrom wurde von einer Solartron Electrochemical Interface (elektrochemischen Solartron-Schnittstelle) geliefert, und die Elektrodenpotentiale wurden durch ein Datenerfassungsgerät überwacht. Die Ergebnisse sind in **Fig. 2** dargestellt.

[0041] Wie in **Fig. 2** dargestellt, beträgt die theoretische Entladekapazität von Zink 820 mAh/g.

[0042] Es wurde festgestellt, daß die Entladekapazität einer Halbzelle mit einer erfindungsgemäß konstruierten negativen Elektrode bei einem hohen Entladestrom von 250 mA pro Gramm Zink annähernd 730 mAh/g betrug, was eine Entladungsausbeute von 88,9 Prozent der theoretischen Kapazität darstellt.

[0043] Die Entladekapazität bei hoher Entladegeschwindigkeit für eine Halbzelle mit einer herkömmlichen negativen Zinkelektrode, die durch Vermischen von Zinkpulver mit einem Elektrolyten und einem Gliermittel geformt wurde, beträgt 336 mAh/g bei einer Entladung mit 250 mA pro Gramm Zink, was eine Entladungsausbeute von 41 Prozent der theoretischen Entladekapazität für Zink darstellt.

[0044] Eine negative Elektrode, die unter Verwendung von 90 Prozent Zinkpulver und 10 Prozent Zinkflocken geformt wurde, wie in WO-A-98/20569 gelehrt, weist eine Entladekapazität von 541 mAh/g bei einer Entladegeschwindigkeit von 250 mA pro Gramm Zink auf, was eine Entladungsausbeute von 66 Prozent darstellt.

[0045] Die erhöhte Entladungsausbeute der erfindungsgemäßen negativen Zinkelektrode ergibt eine elektrochemische Zelle mit wesentlich verbessertem Betrieb bei hoher Entladegeschwindigkeit, was bei der Entwicklung von immer mehr Geräten mit immer höherer Stromentnahme zunehmend wichtig wird.

[0046] Es versteht sich, daß die in den Zeichnungen dargestellten und oben beschriebenen Ausführungsformen lediglich zu Erläuterungszwecken dienen.

Elektrode; ein zwischen der positiven und der negativen Elektrode angeordnetes Trennelement; und einen in dem Zellengehäuse enthaltenen Elektrolyten, wobei die negative Elektrode mindestens einen Streifen aus Zink oder Zinklegierung mit einer Länge von mindestens 2 mm aufweist, wobei die Breite des Streifens mindestens dreimal größer als seine Dicke und seine Länge mindestens dreimal größer als seine Breite ist.

2. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1, die ferner einen Stromkollektor aufweist, der sich in der Mitte des Zellengehäuses erstreckt, wobei der Streifen eine Länge hat, die mindestens gleich dem Abstand zwischen dem Trennelement und dem Stromkollektor ist.

3. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 2, wobei der Streifen eine Länge hat, die mindestens gleich dem 10-fachen Abstand zwischen dem Trennelement und dem Stromkollektor ist.

4. Elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Streifen eine Breite zwischen 40 und 3200 um aufweist.

5. Elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Streifen eine Dicke zwischen 2 und 80 um aufweist.

6. Elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Streifen aus einer Zinklegierung besteht, die mindestens ein Metall enthält, das unter Bismuth, Indium, Calcium und Aluminium ausgewählt ist.

7. Elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Elektrolyt eine alkalische Elektrolyt ist.

8. Elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die positive Elektrode MnO<sub>2</sub> enthält.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

## Patentansprüche

1. Elektrochemische Zelle, die aufweist:  
ein Zellengehäuse mit einer Innenfläche;  
eine angrenzend an die Innenfläche des Zellengehäuses angeordnete positive Elektrode, wobei die positive Elektrode einen Hohlraum definiert;  
eine innerhalb des Hohlraums angeordnete negative

Anhängende Zeichnungen

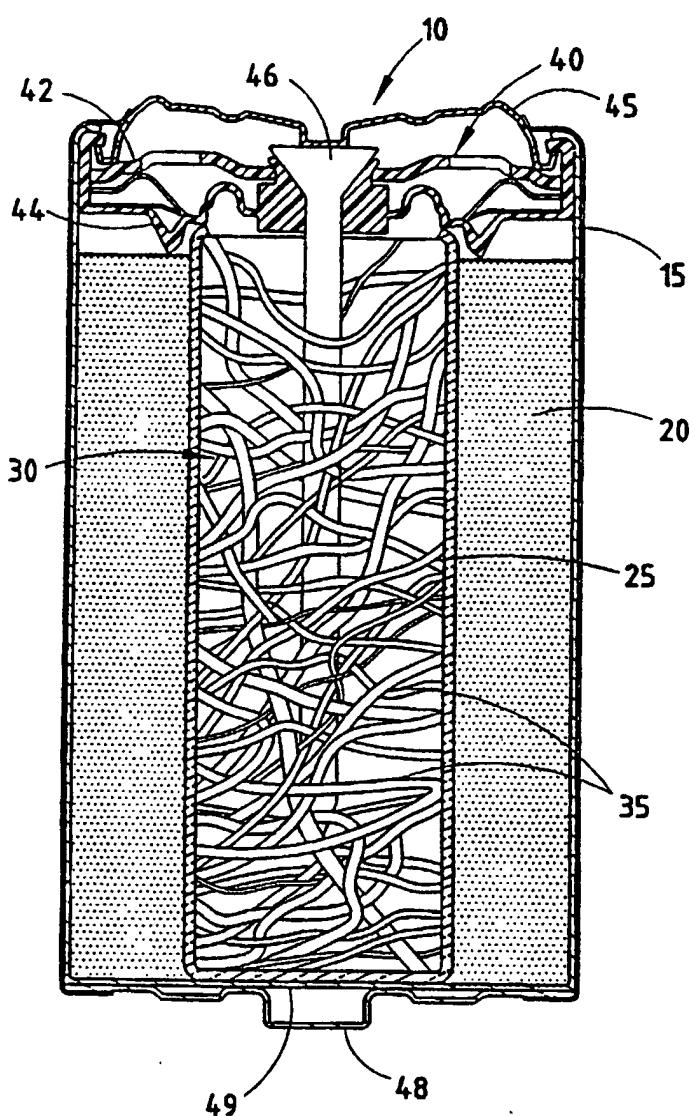


FIG. 1

Anodische Halbzellen-Entladung von Zink bei 250A/g Zink

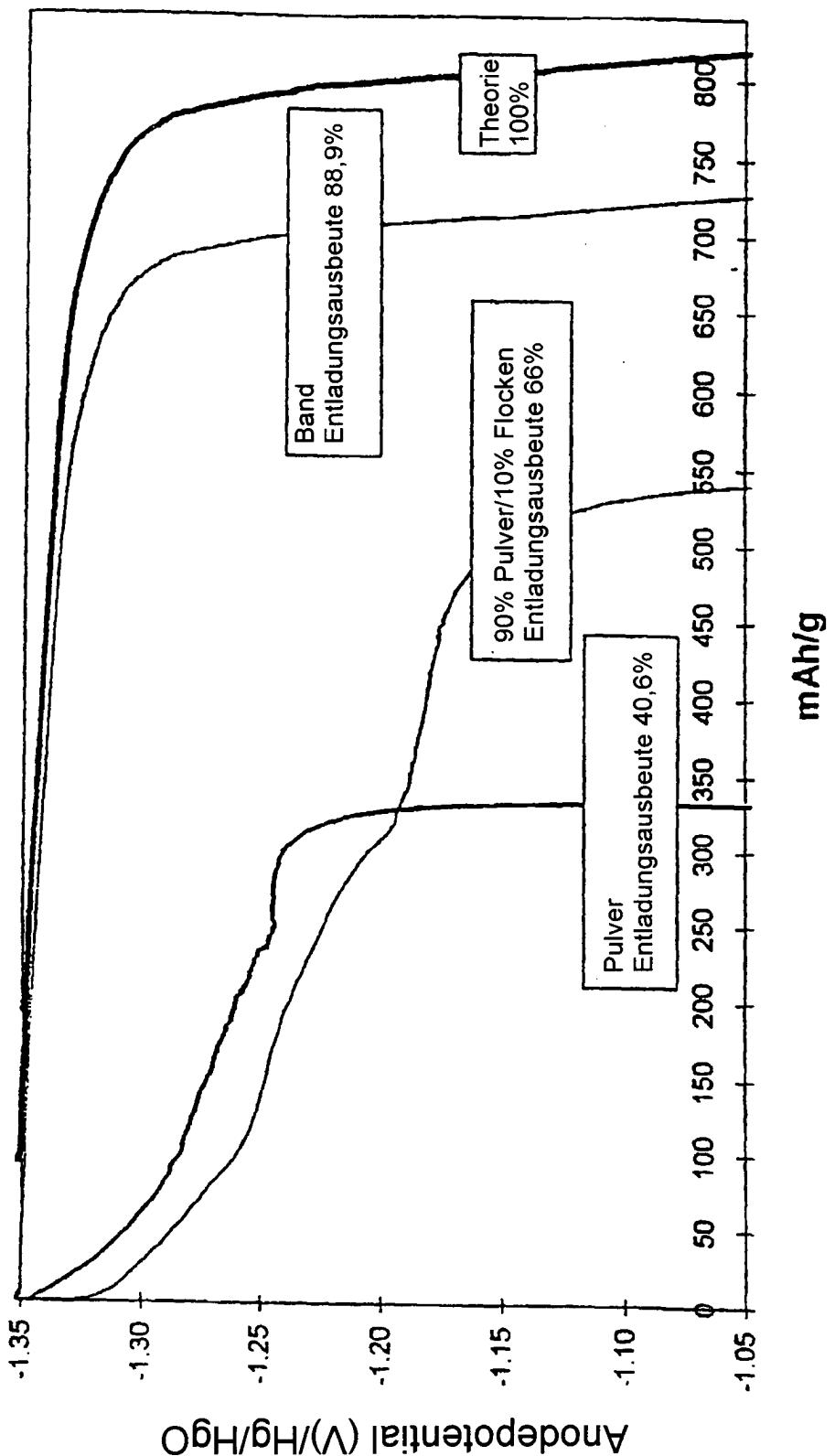


FIG. 2