



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 28 409 T2** 2007.01.04

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 232 532 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 28 409.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/32051**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 993 140.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/048836**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.11.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **05.07.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.08.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **31.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.01.2007**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 6/06** (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/28 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

167534 P 24.11.1999 US

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**VANDAYBURG, D., Mark, Westlake, OH 44145, US;
HUGHES, J., Paula, Cleveland Heights, OH 44118,
US; SCHUBERT, A., Mark, Brunswick, OH 44212,
US; TANG, C., Nghia, Olmsted Falls, OH 44138, US;
AYERS, E., Katherine, Westlake, OH 44145, US;
AYERS, D., Alan, Westlake, OH 44145, US; BAILEY,
C., John, Columbia Station, OH 44028, US; WHITE,
Neal Charles, Hexham, Northumberland NE46 3AT,
GB**

(54) Bezeichnung: **ELEKTROCHEMISCHE ZELLENKONSTRUKTIONEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

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 eingelegt, 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 vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der elektrochemischen Zellen und insbesondere elektrochemische Zellen mit einem sehr großen Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereich und daher einer hohen Entladeeffizienz.

[0002] Elektrochemische Zellen werden im Allgemeinen zum Liefern von Spannung für elektrisch betriebene Vorrichtungen und insbesondere für tragbare elektrisch betriebene Vorrichtungen verwendet. Weit verbreitete Alkalizellen des im Wesentlichen zylindrischen Typs sind in Industriestandardgrößen erhältlich, einschließlich Zellen der Größe D, C, AA, AAA und AAAA. Es besteht ein wachsender Bedarf an Alkalizellen, insbesondere Alkalizellen mit normalen handelsüblichen Größen, die bei hohen Entladeraten eine verbesserte Entladeleistung aufweisen.

[0003] Eine häufig verwendete Konfiguration für Batterien mit einer hohen Entladerate ist eine spiralförmig gewickelte Elektrodenanordnung, die auch als biskuitrollenartige Anordnung bekannt ist, bei der eine positive Elektrode, eine negative Elektrode und eine Separatorplatte spiralförmig gewickelt sind, um einen großen Flächenbereich zwischen den Elektroden zu bilden, wodurch eine hohe Entladerate erreicht werden kann. Bei der spiralförmig gewickelten Konstruktion ist es erforderlich, dass die Elektroden einen Separator aufweisen, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Wenn herkömmliche Separatoren, wie z.B. Papier- oder Zelluloseseparatoren, verwendet werden, wird typischerweise ungefähr 10 % bis 20 % des Gesamtvolumens einer biskuitrollenartigen Zelle der Größe AA mit einem 110 Quadratzentimeter großen Anoden-Kathoden-Flächenbereich von nichtaktivem Separatormaterial eingenommen. Der größere Grenzflächenbereich führt zu einer höheren Hochratenkapazität. Die Reduzierung des Volumens für das aktive Material führt jedoch zu einer reduzierten Kapazität bei niedrigen Entladeraten. Wenn der derzeit verwendete Separator durch einen dünneren Separator ersetzt werden kann, können spiralförmig gewickelte Elektrodenkonfigurationen und alternative Zellenkonstruktionen hergestellt werden, die zu einer Alkalizelle mit größerem Grenzflächenbereich und höherer Hochratenleistung führen.

[0004] Ein weiterer Nachteil bei der herkömmlichen spiralförmig gewickelten Zellenkonstruktion besteht darin, dass die für das spiralförmige Wickeln zweier Elektroden und eines Separators verwendeten Maschinen in Herstellung, Betrieb und Wartung relativ teuer sind. Entsprechend sind verbesserte Verfahren und Zellenkonstruktionen gewünscht.

[0005] In US-A-5,869,205 ist eine elektrochemische Zelle mit mehreren Anodenkammern zum Vergrößern des Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereichs

beschrieben. Eine Ausführungsform weist eine in einem Behälter angeordnete erste Elektrode mit vier zylindrisch ausgebildeten Hohlräumen auf, wobei eine zweite Elektrode in jedem der vier Hohlräume angeordnet ist. Ein herkömmlicher Separator ist in jedem der vier Hohlräume angeordnet. Obwohl die in US-A-5,869,205 beschriebene Zellenkonfiguration eine wesentliche Verbesserung bei der Hochratenkapazität darstellt, werden herkömmliche Separatoren verwendet. Entsprechend geht die verbesserte Entladeeffizienz bei hohen Entladeraten, die mit einer Vergrößerung des Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereichs in Zusammenhang steht, auch mit einer proportionalen Vergrößerung der Separatorfläche und des Separatorvolumens einher. Daher wird eine verbesserte Entladeeffizienz bei hohen Entladeraten zumindest teilweise durch Verlust bei der Gesamtkapazität erreicht. Es wäre wünschenswert, noch größere Verbesserungen bei der Entladeeffizienz bei hohen Entladeraten zu erreichen und vorzugsweise solche Verbesserungen ohne Verlust bei der Gesamtkapazität zu erreichen.

[0006] In US-A-3,156,585 ist ein hermetisch abgedichteter Akkumulator mit mehreren konzentrisch angeordneten ringförmigen Elektroden beschrieben, von denen jede durch einen herkömmlichen Separator von einer benachbarten Elektrode getrennt ist. Obwohl in dem Patent eine verbesserte Entladeeffizienz bei hohen Entladeraten nicht spezifisch erwähnt ist, würde bei der dargestellten Batteriekonstruktion erwartet, dass sie einen größeren Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereich aufweist, und es würde erwartet, dass sie zumindest eine gewisse Verbesserung bei der Entladeeffizienz bei hohen Entladeraten bietet. Die Batteriestruktur ist jedoch extrem kompliziert, und würde schwierig sein, diese zu einem konkurrenzfähigen Preis herzustellen. Jede Verbesserung der Entladeeffizienz bei hohen Entladeraten würde mit einer wesentlichen Vergrößerung der Separatorfläche und des Separatorvolumens und somit einer wesentlichen Verringerung der Gesamtkapazität einhergehen. Es wäre wünschenswert, Alkalizellen mit einem größeren Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereich und mit einer einfacheren Ausführung bereitzustellen, die somit kostengünstiger wären und mit denen vorzugsweise eine verbesserte Entladeeffizienz bei hohen Entladeraten ohne Verlust bei der Gesamtkapazität erreicht wird.

[0007] In US Ser.-Nr. 09/198,802 vom 24. November 1998, die als WO-A-00/33397 veröffentlicht worden ist, ist eine elektrochemische Hochraten-Zelle mit einer in einem Behälter angeordneten ersten Elektrode mit einer ersten Polarität, einer auf einer Seite der ersten Elektrode angeordneten zweiten Elektrode mit einer zweiten Polarität, einem mit der ersten Elektrode in Kontakt stehenden ersten Stromkollektor und einer elektrochemisch aktiven Außenschicht, die die zweite Polarität aufweist und auf der

anderen Seite der ersten Elektrode angeordnet ist, beschrieben. Ein Separator ist zwischen der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode und zwischen der zweiten Elektrode und der elektrochemisch aktiven Außenschicht angeordnet. Die in der als WO-A-00/33397 veröffentlichten US Ser.-Nr. 09/198,802 beschriebene Konstruktion bietet den Vorteil, dass eine wesentliche Vergrößerung des Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereichs und somit eine Verbesserung der Entladeeffizienz bei hohen Entladeraten unter Verwendung eines relativ einfachen Aufbaus, die zu einem konkurrenzfähigen Preis hergestellt werden kann, erreicht wird. Da jedoch der Separator zwischen der ersten und der zweiten Elektrode und zwischen der zweiten Elektrode und der elektrochemisch aktiven Außenschicht ein herkömmlicher Separator ist, geht mit der verbesserten Entladeeffizienz bei hohen Entladeraten eine Vergrößerung des Separatorvolumens und somit eine Verringerung der Gesamtkapazität einher.

[0008] In EP-A 0 312 330 ist eine Alkalimetallanode, typischerweise Lithium, beschrieben, die als flache Platte ausgeführt sein oder Rippen oder eine Riffelung aufweisen kann, wobei die Anode mit einer Beschichtung, wie z.B. durch Tauchbeschichtung oder Druckbeschichtung, versehen ist. Die Beschichtung, die typischerweise PVC aufweisen kann, fungiert als Separator, und die beschichtete Anode ist von in dem Batteriegehäuse enthaltenem flüssigen Oxihalogenid umgeben.

[0009] In US-A-2 605 298 ist das Konzept des Wickelns, Aufsprühens oder Tauchaufbringens eines Separators auf eine Zinkanode einer Zn/Kohlenstoff-Leclanche-Batterie beschrieben.

[0010] Ähnliche Beschreibungen finden sich in US-A-2 424 149, FR-A-1 211 799, GB-A-150 848, GB-A-1 387 073, DE-A-55 781 und FR-A-589 729.

[0011] Die Erfindung betrifft Batterien mit einem großen Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereich und verbesserter Entladeeffizienz bei hohen Entladeraten. Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zum Herstellen von Batterien mit einem großen Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereich und verbesserter Entladeeffizienz bei hohen Entladeraten. Die erfindungsgemäßen Batterien und Verfahren umfassen generell die Verwendung einer ersten Elektrode oder eines ersten Elektrodenmaterials, die/das mit einer Beschichtung versehen ist, welche als Separator fungiert, und die Verwendung eines fließfähigen Elektrodenmaterials, das die beschichtete Elektrode umfließt und mit dieser in Kontakt kommt.

[0012] Gemäß einem ersten Aspekt schafft die vorliegende Erfindung eine Batterie mit:
einem Gehäuse;
einer in dem Gehäuse angeordneten ersten Elektro-

de;
einer als Separator fungierenden Beschichtung auf einer Fläche der ersten Elektrode; und
einem in dem Gehäuse angeordneten und die beschichtete Fläche der ersten Elektrode umgebenden fließfähigen zweiten Elektrodenmaterial, wobei die Separatorbeschichtung eine Dicke von weniger als 100 Mikrometern aufweist.

[0013] Gemäß einem zweiten Aspekt schafft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen einer Batterie, mit folgenden Schritten:

Bereitstellen eines Gehäuses;

Bereitstellen einer ersten Elektrode;

Ausbilden einer Beschichtung auf einer Fläche der ersten Elektrode, wobei die Beschichtung als Separator fungiert und eine Dicke von weniger als 100 Mikrometern aufweist;

Anordnen der beschichteten ersten Elektrode in dem Gehäuse; und

Anordnen eines fließfähigen Materials in dem Gehäuse, wobei das fließfähige Material ein zweites Elektrodenmaterial aufweist und den auf die Fläche der ersten Elektrode aufgetragenen Separator umgibt.

[0014] Der Ausdruck "fließfähiges Elektrodenmaterial" bezieht sich auf ein Elektrodenmaterial, das in der Lage ist, eine feste Elektrode zu umfließen und diese vollständig zu umgeben. Solche Materialien weisen generell eine Mischung aus flüssigem Elektrolyt und dispergierten Feststoffteilchen eines elektrochemisch aktiven Materials auf. Die fließfähige Elektrode kann ein niederviskoses Material, wie z.B. eine Flüssigkeit, oder ein relativ hochviskoses Material, wie eine Paste, sein. Alternativ kann die fließfähige Elektrode ein Pulver sein. Diese Kombination aus Merkmalen ermöglicht es, elektrochemische Zellen mit einem sehr großen Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereich und einem relativ kleinen Separatorvolumen herzustellen. Die Prinzipien der vorliegenden Erfindung können zum Erreichen einer wesentlichen Vergrößerung des Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereichs und somit einer wesentlichen Verbesserung der Entladeeffizienz bei hohen Entladeraten im Vergleich zu herkömmlichen Alkalizellen mit einer spulenartigen Zellenkonstruktion, bei der eine Anode in einem zylindrischen Volumen angeordnet ist, das mittig in einer benachbart zu der Innenwand einer die elektrochemische Zelle bildenden Stahldose angeordneten Kathode ausgebildet ist, angewendet werden, wobei die Gesamt-Zellenkapazität beibehalten oder sogar erhöht wird.

[0015] Die erste Elektrode weist eine Beschichtung auf Flächen der ersten Elektrode auf, wobei die Beschichtung als Separator fungiert. Bei der Separatorbeschichtung handelt es sich um einen dünnen Film oder eine dünne Schicht aus Material, der/die auf der Elektrodenfläche ausgebildet ist. Die Beschichtung

ist zumindest anfangs durch mechanische, chemische oder elektrische Kräfte mit der Elektrodenfläche verbunden. Nach dem Zusammenbauen der Zelle kann die Beschichtung nicht länger mit der Elektrodenfläche verbunden bleiben. Im Gegensatz dazu werden herkömmliche Separatormaterialien vor dem Platzieren des Separators in Nachbarschaft zu der Fläche einer Elektrode vorsichtig in einen trockenen freistehenden Film konvertiert. Herkömmliche Separatoren passen sich der Elektrodenfläche in makroskopischem Maßstab an und sind somit nicht in der Lage, gleichmäßig dicke Schichten auf der Fläche einer unregelmäßig geformten Elektrode zu bilden. Separatorbeschichtungen unterscheiden sich ferner von herkömmlichen Separatormaterialien durch den Umstand, dass die Separatorbeschichtungen anfangs entlang dem gesamten Grenzflächenbereich zwischen dem Separator und der Elektrode mit der Elektrodenfläche verbunden sind. Es ist nicht erforderlich, dass das Separatormaterial nach dem Zusammenbau der Zelle mit der Elektrode verbunden bleibt.

[0016] Beispiele für geeignete Separatorbeschichtungen umfassen Beschichtungen, die durch Aufbringen einer polymeren Beschichtungszusammensetzung auf die Elektrode oder das Elektrodenmaterial und Konvertieren der polymeren Beschichtungszusammensetzung in einen Polymerfilm ausgebildet sind. Solche polymeren Beschichtungszusammensetzungen können durch Lösen eines Polymers, wie z.B. Zellulose, in einem Lösungsmittel hergestellt werden. Geeignete Separatorbeschichtungen können ferner durch Polymerisieren der Separatorbeschichtung direkt auf Flächen einer Elektrode ausgebildet werden. Eine detailliertere Beschreibung der verschiedenen Separatorbeschichtungen, die zur Verwendung bei der Erfindung geeignet sind, findet sich in US Ser.-Nr. 09/410,300 vom 30. September 1999 (jetzt als WO-A-91/24291 veröffentlicht).

[0017] Die bei der Erfindung verwendeten Separatorbeschichtungen oder -filme weisen eine Dicke von weniger als 100 Mikrometern, vorzugsweise eine Dicke von weniger als 60 Mikrometern, bei einer stärker bevorzugten Variante weniger als 40 Mikrometern und bei der am stärksten bevorzugten Variante von weniger als 30 Mikrometern auf. Aufgrund der wesentlichen Reduzierung der Dicke der hier verwendeten Separatorbeschichtungen im Vergleich zu herkömmlichen Papierseparatoren (typischerweise mit einer Dicke von mindestens 200 Mikrometern) ist es möglich, den Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereich wesentlich zu vergrößern und das Gesamt-Separatorvolumen zu reduzieren. Entsprechend ermöglicht die Verwendung von Separatorbeschichtungen mit einer Dicke von weniger als 100 Mikrometern, weniger als 60 Mikrometern, weniger als 40 Mikrometern oder weniger als 30 Mikrometern die Herstellung von elektrochemischen Zellen, die gleichzeitig eine

verbesserte Entladeeffizienz bei hohen Entladeraten und eine größere Gesamt-Entladekapazität aufweisen. Beispielsweise würde eine Separatorbeschichtung mit einer Dicke von 25 Mikrometern die Herstellung einer elektrochemischen Zelle der Größe AA mit einem Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereich, der ungefähr das 10fache desjenigen einer herkömmlichen Batterieausführung der Größe AA mit einer spulenartigen Konfiguration und einem 250-Mikrometer-Separator beträgt, vereinfachen, ohne dass die Gesamtkapazität verringert wird. Alternativ können die dünneren Separatorbeschichtungen zum Herstellen von elektrochemischen Zellen mit einer Kombination aus größerem Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereich, verbesserter Entladekapazität bei hohen Entladeraten und höherer Gesamtkapazität verwendet werden.

[0018] Zusätzlich zu der Vereinfachung der Herstellung von dünneren Separatoren wird es durch Verwendung einer direkt auf der Fläche einer Elektrode ausgebildeten Separatorbeschichtung möglich, elektrochemische Zellen mit Elektroden herzustellen, die sehr unregelmäßige Formen und einen großen Flächenbereich aufweisen. Dies steht im Gegensatz zu herkömmlichen Papier- und Zellophanseparatoren, die sich im Wesentlichen nur Planaren und glatt gekrümmten Flächen anpassen können. Insbesondere hat die Unfähigkeit herkömmlicher Papier- und Zellophanseparatoren, sich an ungleichförmige Flächen anzupassen, deren Verwendung auf elektrochemische Zellen mit Plattenelektroden, Bandlektroden und zylindrisch geformten Elektroden begrenzt. Ein Versuch, herkömmliche Papier- oder Zellophanseparatoren an eine unregelmäßig geformte Elektrode anzupassen, bewirkt generell, dass der Separator knickt und einen inakzeptabel großen Teil des Volumens einer elektrochemischen Zelle einnimmt, wohingegen die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Separatorbeschichtungen direkt auf unregelmäßig geformten Flächen einer Elektrode ausgebildet werden können, um einen im Wesentlichen gleichförmigen dünnen Separator zu bilden, der kein inakzeptabel großes Volumen in einer elektrochemischen Zelle einnimmt.

[0019] Ein weiteres bedeutendes Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines fließfähigen zweiten Elektrodenmaterials, das in der Lage ist, um die Flächen einer unregelmäßig geformten, nichtsymmetrisch geformten und/oder nichtzylindrisch geformten, eine Separatorbeschichtung aufweisenden ersten Elektrode zu fließen und diese zu umgeben. Ein Beispiel für eine Elektrode mit einer nichtsymmetrischen und nichtzylindrischen Form ist eine spiralförmig gewickelte Elektrode oder eine dendritische Zinkelektrode (die nachstehend beschrieben ist). Die Verwendung einer eine Separatorbeschichtung aufweisenden Elektrode in Kombination mit einem fließfähigen zweiten Elektrodenmaterial bietet

eine ökonomische Möglichkeit zum Herstellen von elektrochemischen Zellen mit einem sehr großen Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereich und somit einer verbesserten Entladekapazität bei hohen Entladraten ohne Verlust bei der Gesamt-Entladekapazität.

[0020] Bei einer Ausführungsform, bei der eine spiralförmig gewickelte Bandedelektrode, beispielsweise eine in [Fig. 1](#) gezeigte elektrochemische Zellenkonstruktion, verwendet wird, kann die Zelle durch Einbringen eines fließfähigen Elektrodenmaterials in eine Dose oder ein Gehäuse und anschließendes Einsetzen einer spiralförmig gewickelten, eine Separatorbeschichtung aufweisenden Elektrode in die Dose ausgebildet werden. Beim Einsetzen der spiralförmig gewickelten Elektrode in die Dose fließt das fließfähige Elektrodenmaterial aufwärts und füllt die von der spiralförmig gewickelten Elektrode gebildeten Räume und umgibt die Flächen der spiralförmig gewickelten Elektrode vorzugsweise vollständig. Alternativ kann die Zelle dadurch hergestellt werden, dass zuerst die spiralförmig gewickelte Elektrode in die Dose eingesetzt wird und danach das Elektrodenmaterial derart in die Dose abgeschieden wird, dass es um die und zwischen den Flächen der spiralförmig gewickelten Elektrode und der Dose fließt. Elektrisch leitende Leitungen können entweder vor oder nach dem Einsetzen der spiralförmig gewickelten Elektrode in die Dose mit dem oberen Ende der spiralförmig gewickelten Elektrode verbunden werden. Die elektrochemische Zelle kann auf herkömmliche Weise mit einer Dichtung und einem Deckel fertiggestellt werden.

[0021] Vorzugsweise bildet das zweite Elektrodenmaterial eine positive Elektrode, und die erste Elektrode ist eine negative Elektrode. In diesem Fall weist die erste Elektrode vorzugsweise Zink als Anodenmaterial auf, vorzugsweise in Form eines Bands, wie z.B. einer Zinkfolie, und das zweite Elektrodenmaterial weist vorzugsweise Mangandioxid als aktives Material der Kathode auf. Alternativ ist die zweite Elektrode die negative Elektrode, wobei das fließfähige Material ein anodenaktives Material aufweist. Ein fließfähiges Material mit Zink als aktivem Material der Anode kann beispielsweise eine Mischung aus Zink, einem Bindemittel, Kaliumhydroxid, Wasser und wahlweise einem Geliermittel aufweisen.

[0022] Weitere geeignete Elektrodenmaterialien können entsprechend dem gewünschten Batterietyp und der Zellenchemie ausgewählt werden. Beispielsweise kann die erste Elektrode oder das zweite Elektrodenmaterial mindestens ein elektrochemisch aktives Material aufweisen, das aus Lithium, Nickel, Metallhydrid, Cadmium, Kohlenstoff, Graphit und lithiiertem Mangandioxid ausgewählt ist.

[0023] Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung, ins-

besondere bei einer Ausführungsform, bei der eine spiralförmig gewickelte Bandedelektrode, beispielsweise eine in [Fig. 1](#) gezeigte elektrochemische Zellenkonstruktion, verwendet wird, besteht darin, dass hierbei verschiedene mit herkömmlichen Verfahren zum Herstellen spiralförmig gewickelter oder biskuitrollenartiger elektrochemischer Zellen in Zusammenhang stehende Probleme eliminiert werden. Spiralförmig gewickelte elektrochemische Zellen werden herkömmlicherweise durch Wickeln einer Anode und einer Kathode zusammen mit einem zwischen der Anode und der Kathode angeordneten Separator hergestellt. Bei einem herkömmlichen Prozess müssen der Separator und die Elektroden vor dem Wickeln der Elektroden und des Separators korrekt miteinander ausgerichtet werden. Durch Ausbilden des Separators direkt auf mindestens einer der Elektroden gemäß der vorliegenden Erfindung wird das Erfordernis des Ausrichtens des Separators mit den Elektroden eliminiert, und das Erfordernis des Ausrichtens einer ersten Elektrode mit einer zweiten Elektrode wird eliminiert. Dadurch wird das Zusammenbauen der Batterie vereinfacht, und somit werden die Kosten für die Herstellung einer spiralförmig gewickelten Batterie reduziert. Eine Einrichtung zum Wickeln einer einzelnen Bahn ist kostengünstiger als eine Einrichtung zum gleichzeitigen Wickeln und Ausrichten von drei oder mehr Bahnen. Die Anode ist üblicherweise eine Metallfolie, und die Kathode ist üblicherweise ein Verbundmaterial aus einem partikulären Elektrodenmaterial und einem Bindemittel. Um ein spiralförmiges Wickeln der Kathode mit der Anode zu ermöglichen, muss das Bindemittel flexibel sein. Ferner sind herkömmliche Maschinen zum gemeinsamen Wickeln einer Kathode und einer Anode teurer als Maschinen zum Wickeln von nur einer Folienanode. Entsprechend ermöglicht die vorliegende Erfindung eine elektrochemische Zellenkonstruktion, wie beispielsweise in [Fig. 1](#) gezeigt, die das Erfordernis teurer Maschinen zum biskuitartigen Wickeln eliminiert und das Erfordernis eines flexiblen Bindemittels in dem Kathodenmaterial eliminiert. Somit werden Zellenkonstruktionen ermöglicht, die ein kostengünstigeres Herstellen von spiralförmig gewickelten elektrochemischen Zellen erlauben. Ferner können die Separatorbeschichtungen auf jeder Seite der spiralförmig gewickelten Bandedelektrode dünner ausgebildet sein und weniger Volumen einnehmen als herkömmliche Papier- oder Zellophanseparatoren, wodurch die Herstellung von spiralförmig gewickelten elektrochemischen Zellen mit einem größeren Anoden-Kathoden-Grenzflächenbereich und/oder einer höheren Gesamtkapazität vereinfacht wird.

[0024] Bei einer alternativen Ausführungsform weisen die Zellen eine Bandedelektrode auf, die mit einer Separatorbeschichtung versehen und zickzackförmig gefaltet ist, beispielsweise eine elektrochemische Zellenkonstruktion wie in [Fig. 2](#) gezeigt. Die gefaltete Elektrode wird in die Dose eingesetzt und ist von ei-

nem fließfähigen Elektrodenmaterial umgeben. Das Elektrodenmaterial kann in die Dose abgeschieden werden, bevor oder nachdem die eine Separatorbeschichtung aufweisende Elektrode in die Dose eingesetzt worden ist.

[0025] Bei weiteren alternativen Ausführungsformen weist die erste Elektrode ein poröses festes Netzwerk aus elektrochemisch aktivem Material, wie z.B. Zink, oder ein poröses festes Netzwerk aus einem elektrisch leitenden Material, wie z.B. Messing, auf, auf dem ein elektrochemisch aktives Material, wie z.B. Zink, abgeschieden ist. Beispiele, wie Metallschäume und "dendritisches Zink" sind nachstehend beschrieben.

[0026] Somit weist bei einer Ausführungsform die elektrochemische Zelle eine mit einer Separatorbeschichtung versehene Elektrode aus porösem Metall (wie z.B. Zink) auf, die in die Dose eingesetzt ist, beispielsweise eine in [Fig. 3](#) gezeigte elektrochemische Zellenkonstruktion. Die poröse oder netzartige Elektrode kann eine Metallschaumelektrode oder eine Elektrode aus gesintertem Metall sein.

[0027] Metallschäume können durch Anwendung einer Vielzahl bekannter Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise kann ein geschmolzenes Metall derart unter hohen Druck gesetzt werden, dass es ein nichtreaktives Gas löst. Wenn der Druck abgebaut wird und das Metall abkühlen kann, entweicht das gelöste Gas und verlässt die offenzelligen Poren in dem Metallkörper. Bei einem weiteren Prozess können Schaummittel dem geschmolzenen Metall hinzugegeben werden. Bei einem weiteren Prozess werden Monomere mit Metallteilchen gemischt, und die Mischung wird erwärmt, um eine Schaumbildung und Verfestigung des Harzes zu induzieren. Bei einem weiteren Prozess können Metallteilchen unter geeigneten Bedingungen hoher Temperatur und hohen Drucks auf herkömmliche Weise komprimiert werden, um eine Anode mit einer gewünschten Form auszubilden. Die verwendete Temperatur und der verwendete Druck sind nicht besonders kritisch, vorausgesetzt, dass keine vollständige Sinterung und Koaleszenz der Teilchen erfolgt. Temperaturen, die ungefähr bei der Sintertemperatur des Metalls bei den verwendeten Drücken liegen, werden bevorzugt. Alternativ können die Metallteilchen mit einem pulverförmigen Harzbindemittel, wie z.B. Polytetrafluorethylen, trockengemischt werden. Die Mischung aus Metallteilchen und Bindemittel kann auf herkömmliche Weise komprimiert werden, und zwar auch hier wieder unter geeigneten Bedingungen hoher Temperatur und hohen Drucks, um eine Anode mit der gewünschten Form zu bilden. Die Temperatur hängt von dem gewählten Harz und dem aufgetragenen Druck ab, der normalerweise zwischen ungefähr 1,7 und 170 MPa (250 bis 25.000 Pounds pro Quadrat-Inch) liegt.

[0028] Ein weiteres Verfahren zum Herstellen einer Elektrode mit einer offenporigen Struktur umfasst das Aufbringen eines Metalls durch Lichtbogen-Dampfauftrag auf und in einen durchbrochenen pyrolysierten Kunstharzträger durch Nebeneinanderanordnen des Trägers und eines Elektrodenpaars, von dem mindestens eine Elektrode aus mindestens einem Element des gewählten Materials gebildet ist. Die Elektroden werden in Kontakt miteinander bewegt, um einen Lichtbogen zwischen den Elektroden zu erzeugen und das Metall von einer der Elektroden zu verdampfen und ein Auftragen des Metalls auf den Träger zu bewirken. Der Raum, in dem der Träger neben den Elektroden angeordnet ist, wird vor oder während des Auftragens des Metalls evakuiert, wodurch ein Teil der Gesamtmenge des Metalls, das letztlich die offenporige Struktur bilden soll, in Form einer Beschichtung aufgetragen wird. Bei einem Sprühauftragsvorgang wird eine Menge des Metalls, die ausreicht, um den Rest bis zur Gesamtmenge auszugleichen, auf den Träger und/oder die Beschichtung aufgesprüht. Danach wird der Träger pyrolysiert, um ein durchbrochenes Gerüst, das im Wesentlichen aus dem Metall besteht, zu bilden. In einem abschließenden Schritt wird das Metallgerüst zu einem kohärenten Körper gesintert, der eine offenporige Struktur bildet. Weitere Details zu diesem Verfahren sind in US-A-5,011,638 beschrieben.

[0029] Die netzartige oder poröse Metallelektrode (z.B. Metallschaum, Sintermetall etc.) kann durch Anwendung eines beliebigen geeigneten Verfahrens, beispielsweise einer der in der US Ser.-Nr. 09/410,300 von 30. September 1999, die jetzt als WO-A-01/24291 veröffentlicht ist, beschriebenen Techniken, mit einer Separatorbeschichtung versehen werden. Danach wird die mit einer Separatorbeschichtung versehene poröse Elektrode in die Dose eingesetzt und ist dort von einem fließfähigen Elektrodenmaterial umgeben, das um und in die Poren der porösen Elektrode fließt. Alternativ kann die poröse Elektrode in die Dose eingesetzt werden, bevor sie mit der Separatorbeschichtung versehen wird. Das fließfähige Material kann vor und/oder nach dem Einsetzen der porösen Elektrode in die Dose eingebracht werden.

[0030] Gemäß einer weiteren Ausführungsform, beispielsweise der in [Fig. 4](#) gezeigten, weist die elektrochemische Zelle eine dreidimensionale baumartige Struktur aus einem Metall, wie z.B. einem als "dendritisches Zink" bekannten Material, auf, die den Adern eines Blatts ähnelt und die mit der Separatorbeschichtung beschichtet ist. Die Elektrode, die mit der Separatorbeschichtung versehen ist, wird in eine das fließfähige Kathodenmaterial, beispielsweise eine Aufschlammung aus einem Kathodengemisch, enthaltende Dose eingetaucht. Alternativ wird das fließfähige Material nach dem Einsetzen der Elektrode eingebracht. Geeignete Verfahren zum Herstellen

von Elektroden aus dendritischem Zink sind in US-A-3,071,638 und US-A-3,753,779 beschrieben.

[0031] Bei einer bevorzugten Ausführungsform des ersten Aspekts ist eine Batterie vorgesehen, die aufweist:

ein Gehäuse mit einer Innenwand;
eine in dem Gehäuse angeordnete erste Elektrode, die mit einem Separatormaterial beschichtet ist; und
eine fließfähige Mischung aus einem zweiten Elektrodenmaterial und einem Elektrolyt, die derart in dem Gehäuse verteilt ist, dass die fließfähige Mischung um die beschichtete erste Elektrode und zwischen der ersten Elektrode und der Innenwand des Gehäuses fließt.

[0032] Gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform weist die erste Elektrode vorzugsweise mindestens einen Streifen mit einem elektrisch aktiven Material, vorzugsweise ein Zinkband, auf. Der Streifen kann beispielsweise spiralförmig gewickelt oder zickzackförmig gefaltet sein. Alternativ kann die erste Elektrode ein poröses festes Netzwerk aus einem elektrochemisch aktiven Material, wie z.B. Zink, oder ein poröses festes Netzwerk aus einem elektrisch leitenden Material, auf dem ein elektrochemisch aktives Material, wie z.B. Zink, abgeschieden ist, aufweisen. Die Batterie kann eine erste Elektrode oder mehrere erste Elektroden aufweisen, von denen jede mit einem Separatormaterial beschichtet ist und jede derart in einem Gehäuse angeordnet ist, dass die fließfähige Mischung um die beschichteten ersten Elektroden und zwischen den ersten Elektroden und der Innenwand des Gehäuses fließt. Vorzugsweise bildet das zweite Elektrodenmaterial eine positive Elektrode, und die erste Elektrode bildet eine negative Elektrode. Beispielsweise kann das zweite Elektrodenmaterial Mangandioxid aufweisen, und die erste Elektrode weist vorzugsweise Zink auf. Alternativ kann jedoch eines der ersten Elektrode und des zweiten Elektrodenmaterials Lithium, Nickel, Metallhydrid, Cadmium, Kohlenstoff, Graphit und/oder lithiiertes Mangandioxid aufweisen.

[0033] Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des ersten Aspekts ist eine Batterie vorgesehen, die aufweist:

ein Gehäuse;
eine in dem Gehäuse angeordnete geformte negative Elektrode, die Zink aufweist und mit dem oben beschriebenen Separator beschichtet ist; und
eine fließfähige Mischung aus einem Elektrolyt und einer Mangandioxid aufweisenden positiven Elektrode, die derart in dem Gehäuse verteilt ist, dass die fließfähige Mischung die negative Elektrode umgibt.

[0034] Bei einer bevorzugten Ausführungsform des zweiten Aspekts ist ein Verfahren zum Herstellen einer Batterie vorgesehen, das folgende Schritte umfasst:

Verteilen eines fließfähigen Elektrodenmaterials in einem Gehäuse;

Ausbilden einer Elektrode mit einer festen Struktur;
Beschichten der eine feste Struktur aufweisenden Elektrode mit dem oben beschriebenen Separatormaterial; und

Eintauchen der beschichteten Elektroden in das in dem Gehäuse befindliche fließfähige Elektrodenmaterial.

[0035] Die vorliegende Erfindung wird anhand der in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsformen besser verständlich. Es zeigen:

[0036] [Fig. 1](#) eine perspektivische Explosionsansicht einer spiralförmig gewickelten elektrochemischen Zelle gemäß der vorliegenden Erfindung;

[0037] [Fig. 2](#) eine schematische Querschnittsansicht einer elektrochemischen Zelle mit einer zickzackförmig gefalteten Banelektrode gemäß der vorliegenden Erfindung;

[0038] [Fig. 3](#) eine schematische Längsschnittansicht einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle mit einer Elektrode aus porösem Metall gemäß der vorliegenden Erfindung; und

[0039] [Fig. 4](#) eine schematische Längsschnittansicht einer elektrochemischen Zelle mit einer Elektrode mit einer dreidimensionalen fraktalen Struktur gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0040] Somit ist eine Ausführungsform der Erfindung in [Fig. 1](#) dargestellt. Gemäß dieser Ausführungsform wird eine elektrochemische Zelle **10** durch Abscheiden eines fließfähigen Elektrodenmaterials **12** in eine Dose oder ein Gehäuse **14** und durch Einsetzen einer spiralförmig gewickelten, eine Separatorbeschichtung aufweisenden Elektrode **16** in die Dose **14** hergestellt. Beim Einsetzen der spiralförmig gewickelten Elektrode **16** in die Dose **14** fließt das fließfähige Elektrodenmaterial **12** aufwärts und füllt die Räume **18**, die von der spiralförmig gewickelten Elektrode **16** gebildet sind und umgibt vollständig die Flächen der spiralförmig gewickelten Elektrode **16**. Alternativ kann die elektrochemische Zelle **10** dadurch hergestellt werden, dass zuerst die spiralförmig gewickelte Elektrode **16** in die Dose **14** eingesetzt wird und danach das Elektrodenmaterial **12** derart in die Dose **14** abgeschieden wird, dass es um die und zwischen den Flächen der spiralförmig gewickelten Elektrode **16** und der Dose **14** fließt. Elektrisch leitende Leitungen **20** können entweder vor oder nach dem Einsetzen der spiralförmig gewickelten Elektrode **16** in die Dose **14** mit dem oberen Ende der spiralförmig gewickelten Elektrode **16** verbunden werden. Die elektrochemische Zelle **10** wird auf herkömmliche Weise mit einer Dichtung **22** und einem Deckel **24** fertiggestellt.

[0041] Eine alternative Ausführungsform der Erfindung ist in [Fig. 2](#) gezeigt. Gemäß dieser Ausführungsform weist eine elektrochemische Zelle **30** eine zickzackförmig gefaltete Bandedelektrode **32** mit einer Separatorbeschichtung **33** auf. Die gefaltete Elektrode **32** wird in eine Dose **34** eingesetzt und ist dort von einem fließfähigen Elektrodenmaterial **36** umgeben. Das Elektrodenmaterial **36** kann in die Dose **34** abgeschieden werden, bevor oder nachdem die eine Separatorbeschichtung aufweisende Elektrode **32** in die Dose **34** eingesetzt wird.

[0042] Eine weitere alternative Ausführungsform der Erfindung ist in [Fig. 3](#) gezeigt. Gemäß dieser Ausführungsform weist eine elektrochemische Zelle **40** eine eine Separatorbeschichtung aufweisende Elektrode **42** aus porösem Metall (wie z.B. Zink) auf, die in eine Dose **44** eingesetzt ist. Die poröse oder netzartige Elektrode **42** kann eine Metallschaum- oder Sintermetall-Elektrode sein. Die netzartige oder poröse Elektrode kann mit einer Separatorbeschichtung versehen sein. Danach wird die mit einer Separatorbeschichtung versehene poröse Elektrode **42** in die Dose **44** eingesetzt und ist dort von einem fließfähigen Elektrodenmaterial **46** umgeben, das um und in die Poren **49** der porösen Elektrode **42** fließt.

[0043] Eine weitere alternative Ausführungsform der Erfindung ist in [Fig. 4](#) gezeigt. Gemäß dieser Ausführungsform weist eine elektrochemische Zelle **50** eine dreidimensionale baumartige Struktur **52** aus einem Metall, wie z.B. einem als "dendritisches Zink" bekannten Material, auf, die den Adern eines Blatts ähnelt und die mit einem Separator beschichtet ist. Die Elektrode **52**, die mit einer Separatorbeschichtung **53** versehen ist, wird in eine eine Aufschlammung aus einem Kathodengemisch **56** enthaltende Dose **54** eingetaucht.

Patentansprüche

1. Batterie mit:
einem Gehäuse;
einer in dem Gehäuse angeordneten ersten Elektrode;
einer als Separator fungierenden Beschichtung auf einer Fläche der ersten Elektrode; und
einem in dem Gehäuse angeordneten und die beschichtete Fläche der ersten Elektrode umgebenden fließfähigen zweiten Elektrodenmaterial,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Separatorbeschichtung eine Dicke von weniger als 100 Mikrometern aufweist.

2. Batterie nach Anspruch 1, bei der die erste Elektrode eine nichtzylindrische Form aufweist.

3. Batterie nach Anspruch 2, bei der die erste Elektrode eine nichtsymmetrische Form aufweist.

4. Batterie nach Anspruch 1, bei der die erste Elektrode eine Bandedelektrode aufweist.

5. batterie nach Anspruch 4, bei der die Bandedelektrode spiralförmig gewickelt ist.

6. batterie nach Anspruch 4, bei der die Bandedelektrode zickzackförmig gefaltet ist.

7. batterie nach Anspruch 4, bei der die Bandedelektrode aus einer Zinkfolie gebildet ist.

8. batterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Separatorbeschichtung eine Dicke von weniger als 60 Mikrometern, bei einer stärker bevorzugten Variante von weniger als 40 Mikrometern und bei der am stärksten bevorzugten Variante von weniger als 30 Mikrometern aufweist.

9. batterie nach Anspruch 1, bei der die erste Elektrode eine Elektrode aus porösem Metall ist.

10. batterie nach Anspruch 9, bei der die Elektrode aus porösem Metall aus Metallschaum gebildet ist.

11. batterie nach Anspruch 9, bei der die Elektrode aus porösem Metall aus gesintertem Metall gebildet ist.

12. batterie nach Anspruch 9, bei der die Elektrode aus porösem Metall aus Zink gebildet ist.

13. batterie nach Anspruch 9, bei der die erste Elektrode ein poröses festes Netzwerk aus elektrochemisch aktivem Material aufweist.

14. batterie nach Anspruch 9, bei der die erste Elektrode ein poröses festes Netzwerk aus einem elektrisch leitenden Material aufweist, auf dem ein elektrochemisch aktives Material abgeschieden ist.

15. batterie nach Anspruch 13 oder 14, bei der das elektrochemisch aktive Material Zink ist.

16. batterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das zweite Elektrodenmaterial eine positive Elektrode bildet und die erste Elektrode eine negative Elektrode ist.

17. batterie nach Anspruch 16, bei der das zweite Elektrodenmaterial Mangandioxid aufweist.

18. batterie nach Anspruch 16, bei der die erste Elektrode Zink aufweist.

19. batterie nach Anspruch 1, bei der die erste Elektrode oder das zweite Elektrodenmaterial mindestens ein elektrochemisch aktives Material aufweist, das aus der Gruppe bestehend aus Lithium,

Nickel, Metallhydrid, Cadmium, Kohlenstoff, Graphit und lithiiertem Mangandioxid ausgewählt ist.

Elektrode aus porösem Metall aus Zink gebildet ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

20. Verfahren zum Herstellen einer Batterie, mit folgenden Schritten:

Bereitstellen eines Gehäuses;

Bereitstellen einer ersten Elektrode;

Ausbilden einer Beschichtung auf einer Fläche der ersten Elektrode, wobei die Beschichtung als Separator fungiert und eine Dicke von weniger als 100 Mikrometern aufweist;

Anordnen der beschichteten ersten Elektrode in dem Gehäuse; und

Anordnen eines fließfähigen Materials in dem Gehäuse, wobei das fließfähige Material ein zweites Elektrodenmaterial aufweist, das den auf die Fläche der ersten Elektrode aufgetragenen Separator umgibt.

21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem die erste Elektrode eine Bandlektrode aufweist.

22. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem die Bandlektrode spiralförmig gewickelt ist.

23. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem die Bandlektrode zickzackförmig gefaltet ist.

24. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem die Bandlektrode aus einer Zinkfolie gebildet ist.

25. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem die Separatorbeschichtung eine Dicke von weniger als 60 Mikrometern, bei einer stärker bevorzugten Variante von weniger als 40 Mikrometern und bei der am stärksten bevorzugten Variante von weniger als 30 Mikrometern aufweist.

26. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem die erste Elektrode vor dem fließfähigen Material in dem Gehäuse angeordnet wird.

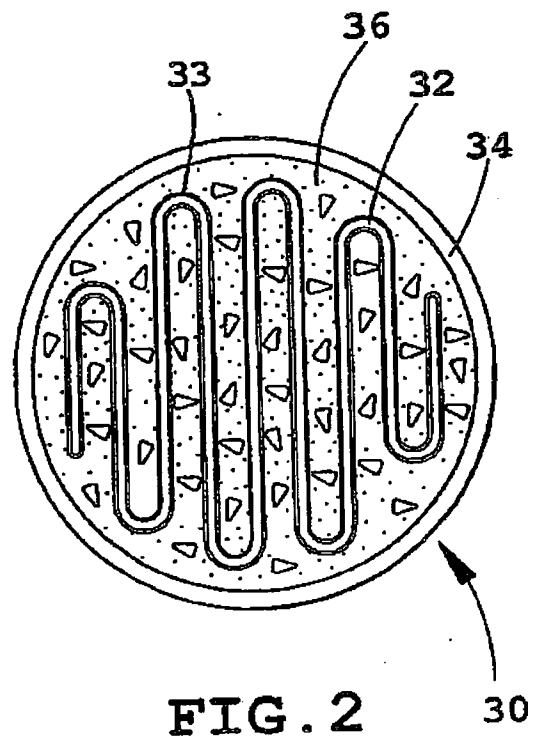
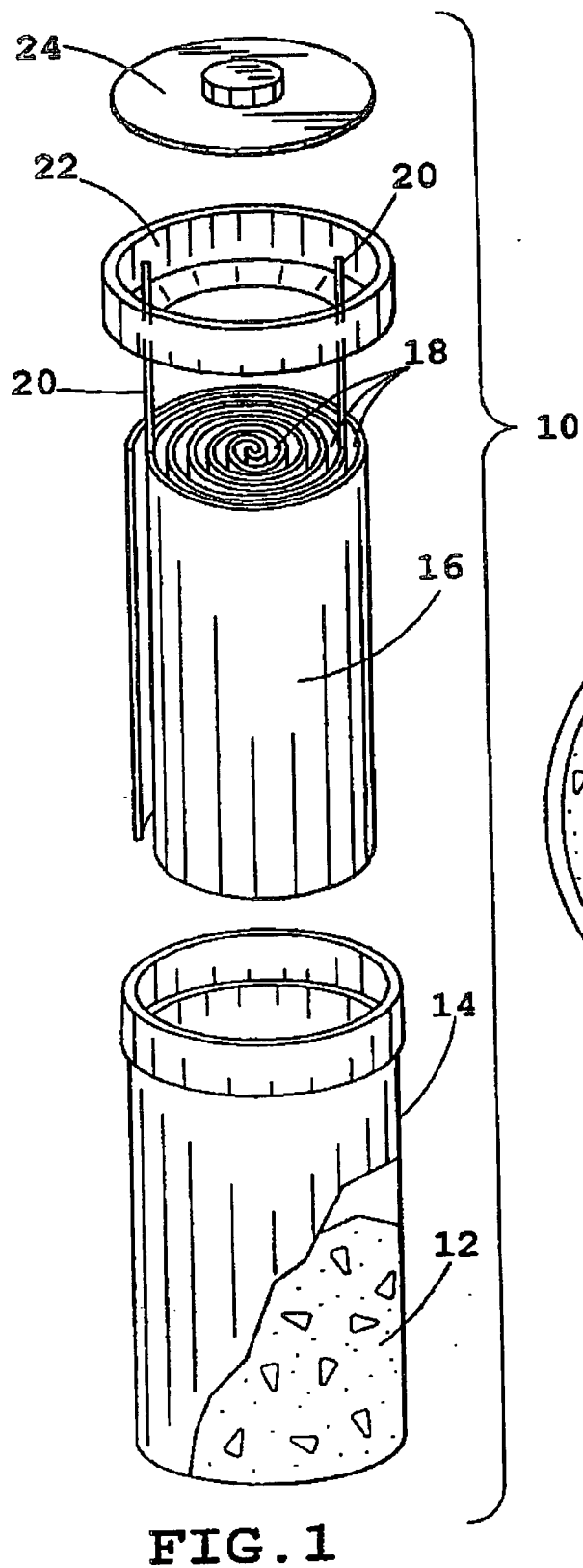
27. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem das fließfähige Material vor der ersten Elektrode in dem Gehäuse angeordnet wird.

28. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem die erste Elektrode eine Elektrode aus porösem Metall ist.

29. Verfahren nach Anspruch 28, bei dem die Elektrode aus porösem Metall aus Metallschaum gebildet ist.

30. Verfahren nach Anspruch 28, bei dem die Elektrode aus porösem Metall aus gesintertem Metall gebildet ist.

31. Verfahren nach Anspruch 28, bei dem die



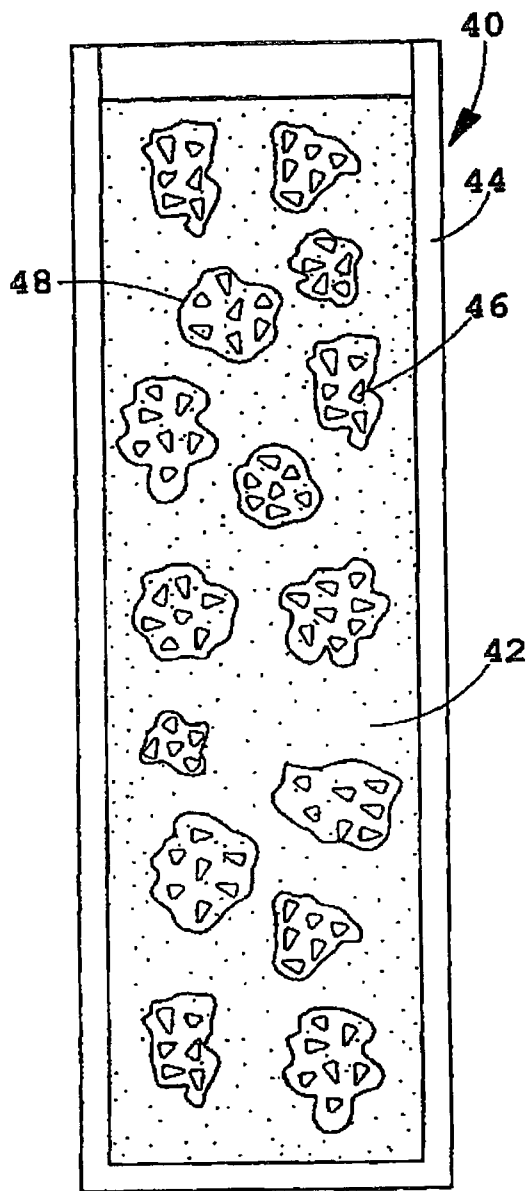


FIG. 3

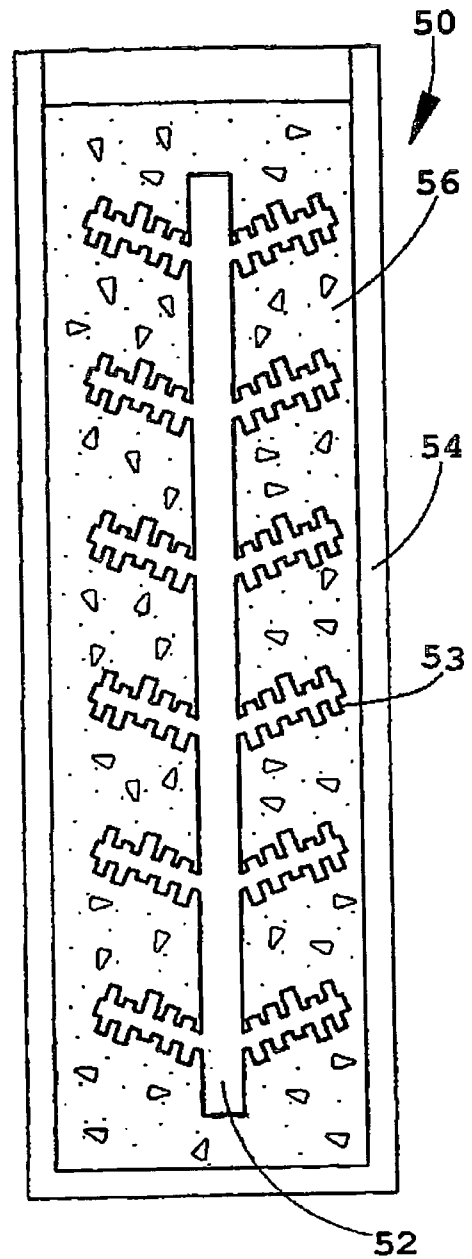


FIG. 4