



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 14 628 T2 2004.12.23

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 135 817 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 14 628.3

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/26721

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 957 549.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/30193

(86) PCT-Anmeldetag: 12.11.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 25.05.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 26.09.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 04.02.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 23.12.2004

(51) Int Cl.⁷: H01M 4/50

H01M 4/24, H01M 4/30, H01M 6/06,
H01M 10/34

(30) Unionspriorität:

192863 16.11.1998 US

(73) Patentinhaber:

Duracell Inc., Bethel, Conn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

KELSEY, Stephen, G., Nashua, US; CHALILPOYIL,
Purush, Lincoln, US; TRAINER, D., Philip, Medway,
US; KAPLAN, Alex, Providence, US; CINTRA,
George, Holliston, US; VU, H., Viet, Medway, US;
SILLESKY, D., John, Franklin, US

(54) Bezeichnung: ALKALISCHE ZELLE MIT VERBESSERTER 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 vorliegende Erfindung betrifft Alkalizellen mit einer Mangandioxid aufweisenden Kathode. Die Erfindung betrifft speziell eine Alkalizelle mit einer Zink aufweisenden Anode, einer Mangandioxid aufweisenden Kathode und einem Kaliumhydroxid aufweisenden Elektrolyt, worin die Kathode ein halbfester Stoff ist.

[0002] Die Zellinhalte einer Alkali-Primärzelle (nicht wiederaufladbar) enthalten im typischen Fall eine Zink aufweisende Anode, alkalischen Elektrolyten, eine Mangandioxid aufweisende Kathode und eine für einen Elektrolyten durchlässige Separatorfolie zwischen der Anode und Kathode. Der alkalische Elektrolyt ist typischerweise eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxid, wobei jedoch andere Alkalilösungen von Natrium- oder Lithiumhydroxid ebenfalls eingesetzt werden können. Die Zellinhalte befinden sich typischerweise in einem zylindrischen Stahlgehäuse. Das Anodenmaterial umfasst Zinkpartikel, zugemischt mit Zinkoxid und konventionellen Gelbildnern, wie beispielsweise Carboxymethylcellulose oder Acrylsäure-Copolymere, und Elektrolytlösung. Der Gelbildner hält die Zinkpartikel ortfest und in Kontakt miteinander. Das Kathodenmaterial weist Mangandioxid auf und geringe Mengen von Elektrolyt und kann außerdem geringe Mengen an Kohlenstoff oder Graphit zur Erhöhung der Leitfähigkeit enthalten. Das Kathodenmaterial ist ein festes Material, das an die Innenseite des Zellengehäuses komprimiert ist und eine harte, kompakte Masse bildet. Über der Innenseite der Kathode wird ein für Ionenporöses Separatormaterial angeordnet, das im typischen Fall ein Cellulosematerial ist. Das Anodenmaterial wird im typischen Fall in den Kern des Gehäuses mit der durch das Separatormaterial getrennten Anode und Kathode eingesetzt. Ein als Anodenstromsammel bekannter leitfähiger Metallsporn wird typischerweise in das Anodenmaterial eingesetzt und befindet sich im elektrischen Kontakt mit einer Endplatte, die die negative Klemme der Zelle bildet.

[0003] Es gibt einen wachsenden Bedarf zur Herstellung alkalischer Primärzellen, die für Hochleistungsanwendungen besser geeignet sind. Moderne elektronische Geräte, wie beispielsweise Zellulartelefone, Digitalkameras und Spielzeug, Blitzlichtgeräte, ferngesteuertes Spielzeug, Camcorder und Hochleistungslampen sind Beispiele für derartige Hochleistungsanwendungen. Diese Geräte erfordern Hochstrom-Entladeströme zwischen etwa 0,5 und 2 A und im typischen Fall zwischen etwa 0,5 und 1,5 A. Dementsprechend erfordern sie einen Betrieb bei Leistungsanforderungen zwischen etwa 0,5 und 2 VA.

[0004] Konventionelle Alkalizellen verfügen über feste Kathoden, die partikuläres Mangandioxid aufweisen. Elektrolytisches MnO₂ (EMD) wird in der Regel wegen seiner hohen Dichte bevorzugt und weil es leicht mit hoher Reinheit mit Hilfe elektrolytischer Methoden erhalten werden kann. Anderes partikuläres MnO₂, wie beispielsweise MnO₂, das mit Hilfe von chemischen Methoden erhalten wird und das auf dem Fachgebiet als chemisches MnO₂ (CMD) bezeichnet wird, kann ebenfalls zur Anwendung gelangen. Ein solches chemisches MnO₂ (CMD) hat in der Regel eine geringere Dichte als elektrolytisches MnO₂ (EMD). In konventionellen Kathoden von Alkalizellen ist diese Mangandioxid-Zusammensetzung mit zwischen etwa 70% und 87 Gew.-% angereichert. Eine konventionelle Kathode einer Alkalizelle kann im typischen Fall zusammengesetzt sein aus elektrolytischem Mangandioxid (80% bis 87 Gew.-%), Graphit (7% bis 10 Gew.-%) und einer 7 bis 11 n "wässrigen KOH-Lösung" (5% bis 7 Gew.-%). Derartige Mischungen bilden ein feuchtes festes Gemisch, das unter Verwendung von Stößeln oder anderen derartigen Vorrichtungen zum Verdichten vollständig in das Zellengehäuse eingedrückt wird und eine verdichtete feste Kathodenmasse bildet. Das Kathodenmaterial kann in Form von Pellets oder Ringen vorgeformt sein, die in die Zelle in gestapelter Anordnung eingesetzt werden, wie es beispielsweise in der US-P-5 283 139 dargestellt ist, und können dann nachverdichtet werden. Die resultierende verdichtete Kathode ist in jedem Fall ein hartes, festes Material.

[0005] Die US-P-5 501 924 offenbart derartige konventionelle feste Kathoden für Alkalizellen, die MnO₂ aufweisen. Beispielsweise offenbart diese Fundstelle eine Kathode für eine Alkalizelle der D-Größe, worin die Kathode bevorzugt aus 71,7% bis 81,7 Gew.-% MnO₂, etwa 8,5 Gew.-% Graphit und etwa 7,9 Gew.-% einer alkalischen Lösung, wie beispielsweise einer 45%igen KOH-Lösung, und etwa 0,4 Gew.-% deionisiertem Wasser und etwa 1,5 Gew.-% Bindemittellösung zusammengesetzt ist, die Tetrafluorethylen in Wasser enthält. Die Kathode enthält ebenfalls etwa 0,1% bis 10 Gew.-% SnO₂-Additiv, so dass die Summe in Gew.-% von MnO₂ und SnO₂ konstant vorzugsweise etwa 81,8 beträgt (Spalte 2, Zeilen 46 bis 58). Die Fundstelle offenbart, dass ein solches Kathodenmaterial in einen Stahlzylinder eingesetzt ist und geformt wird. Die Fundstelle offenbart ebenfalls eine Kathode einer Alkalizelle der AA-Größe, worin die Kathode zusammengesetzt ist aus 74,0% bis 84,0 Gew.-% MnO₂, etwa 7,3 Gew.-% Graphit und etwa 7,2 Gew.-% einer alkalischen Lösung, wie beispielsweise einer 45%igen KOH-Lösung, und etwa 1,5 Gew.-% deionisiertem Wasser und etwa 0 : 1 bis 10 Gew.-% SnO₂-Additiv, so dass die Summe in Gew.-% von MnO₂ und SnO₂ bevorzugt etwa 84,0 beträgt (Spalte 2, Zeile 63 bis Spalte 3, Zeile 6). Ein Fachmann auf dem Gebiet erkennt, dass das zitierte Kathodenmaterial sowohl für die D-Zelle als auch AA-Zelle ein festes, locker gepacktes Gemisch eines Materials selbst vor seiner Einbring-

gung in die Zelle aufgrund des hohen Feststoffgehalts und geringen Flüssigkeitsgehalts ist. Sobald in die Zelle eingepresst, wird diese Masse noch stärker verdichtet, um eine verdichtete feste Kathodenmasse aufgrund seines hohen MnO_2 -Anteils und Feststoffgehalts in Verbindung mit dem relativ geringen Flüssigkeitsgehalt zu erzeugen. Eine solche Masse hat die Eigenschaft, dass sie leicht zu einer starren, festen Struktur bei Aufbringung von Druckkräften verdichtet wird.

[0006] Die US-P-5 489 493 offenbart, dass die Porosität der MnO_2 aufweisenden Kathode für Alkalizellen eingestellt werden kann, indem ein Mangandioxid (CMD) mit hoher Porosität mit einem Mangandioxid (EMD) mit geringer Porosität gemischt werden. Die Fundstelle offenbart, dass, wenn die Materialien zu einer homogenen Mischung vereint werden, die bevorzugte mittlere Porosität der Kathode 15% bis 35% und mehr bevorzugt 20% bis 25% beträgt (Spalte 4, Zeilen 25 bis 29). Die Fundstelle offenbart, dass das Kathodenmaterial im typischen Fall zwischen etwa 80% und 85 Gew.-% der gesamten Kathode ausmacht und dass eine ausreichende Mengen einer Elektrolytlösung zugesetzt wird, um die trockenen Komponenten anzufeuchten. Das Gemisch wird geformt oder gegen den Behälter zusammengedrückt oder in Form von Ringen vorgeformt und die Ringe in den Behälter eingepresst (Spalte 5, Zeilen 28 bis 30). Ein Fachmann auf dem Gebiet erkennt, dass das geformte oder gegen den Behälter angedrückte Kathodenmaterial zu einer verdichteten Materialmasse führt, da die Fundstelle angibt, dass die Zellen in der Kathode über eine hohe feste Packung (73,2 Vol.%) verfügen (Spalte 2, Zeilen 57 bis 59).

[0007] Die JP-A-56 07984 offenbart eine Kathode mit einer Porosität zwischen 20 und 40%. Die Fundstelle offenbart ebenfalls, dass eine Porosität größer als 40% unerwünscht sein würde, da dieses zu einem spröden Material führt.

[0008] Die FR-P-234 8752 offenbart eine depolarisierte Zink/Luft-Zelle. Die Fundstelle beschreibt eine katalytische Zusammensetzung, die MnO_2 aufweist, das zur Erleichterung der elektrochemischen Reaktion zwischen Zink (Anode) und Luft (Kathode) führt. Der Feststoffgehalt des katalytischen Materials führt zu einer Porosität von etwa 8,5 bis 40%.

[0009] Die Vorgehensweise zur Formulierung einer konventionellen Kathode einer Alkalizelle besteht darin, dass eine hohe Konzentration an Mangandioxid in dem Gemisch eingesetzt wird, um eine hohe Kapazität (Amperestunden) zu erzielen. Bei Hochleistungsanwendungen, d. h. bei Hochstrom-Stromentnahme, können nachteilige Wirkungen auftreten, wie beispielsweise eine Kathodenpolarisation. Die Polarisation resultiert aus der begrenzten Beweglichkeit von Ionen im Inneren des aktiven Kathodenmaterials und im Inneren des Elektrolyten, die wiederum die Lebensdauer herabsetzt. Das Phänomen der Kathodenpolarisation kann auf die Ansammlung von Hydroxid-Ionen in der Kathode während der Ladung mit hoher Rate zurückgeführt werden. Die Ansammlung von Hydroxid-Ionen in der Kathode verhindert, dass diese Ionen die Anode erreichen, wo sie die Oxidation von Zink aufrecht erhalten müssen, d. h. mit den Zink-Ionen unter Bildung von Zinkoxid als Nebenprodukt reagieren müssen. In konventionellen festen MnO_2 -Kathoden kann der Polarisationseffekt bei Hochstrom-Stromentnahme beispielsweise zwischen etwa 1 und 1,5 A Entladestrom, so schwerwiegend sein, dass lediglich 20% oder weniger der theoretischen Kapazität der Zelle (Amperestunden) zur Verfügung stehen kann. Das bedeutet, es wird angestrebt, einen Weg zur zuverlässigen Erhöhung der Nutzung von Mangandioxid zu finden (tatsächliche spezifische Kapazität des Mangandioxids, Ah/g) bei hohem Entladestrom ohne nachteilige Beeinflussung der Zell-Leistung.

[0010] Außerdem haben konventionelle MnO_2 -Kathoden für Alkalizellen, da sie aus festem Material bestehen, den Nachteil, dass sie empfindlich sind gegenüber Bruch während des Verdichtens oder eines unbeabsichtigten Schläges der Zelle, nachdem die Kathoden in die Zelle eingedrückt worden sind. Außerdem sind Werkzeuge erforderlich, um die festen Kathoden in die Zelle einzudrücken. Diese Werkzeuge müssen aufgrund von Verschleiß häufig ausgewechselt werden, da sie während des Zusammenbaus bei der Massenproduktion der Zelle ständig gegen die harte, feste Kathode gedrückt werden.

[0011] Daher ist es wünschenswert, einen Bruch der Kathode und die Notwendigkeit zum Auswechseln der Werkzeuge zum Verdichten der Kathode in der Zelle zu vermeiden.

[0012] In ihrer breitesten Tragweite ist die Erfindung in Anspruch 1 festgelegt.

[0013] In einem der Aspekte richtet sich die Erfindung auf eine Alkalizelle gemäß Anspruch 1 und speziell auf eine alkalische Primärzelle (nicht wiederaufladbar) mit einer Zink aufweisenden Anode und einer Mangandioxid aufweisenden Kathode, worin die Verbesserung in der Kathode darin besteht, dass sie sich im frischen Zustand und bevorzugt während der üblichen Gebrauchsduer der Zelle in einem halbfesten Zustand befindet.

[0014] Die Nutzung von MnO₂ (tatsächliche spezifische Kapazität, mAh/g) in der halbfesten Kathode der Erfindung kann sehr viel höher sein als bei konventionellen, verdichteten festen MnO₂-Kathoden und speziell unter Hochstrom-Stromentnahme (0,5 bis 2,0 A Entladestrom). Damit kann die tatsächliche Zellkapazität (mAh) von hermetisch abgeschlossenen Alkalizellen, bei denen die halbfeste MnO₂-Kathode zum Einsatz gelangt, größer sein als die in konventionellen Alkalizellen erreichte, bei denen verdichtete feste MnO₂-Kathoden eingesetzt werden. Im typischen Fall beträgt die prozentuale Nutzung von MnO₂ in Alkalizellen, bei denen konventionelle feste Kathoden zum Einsatz gelangen, wenn diese bis auf 0,8 Volt bei 1 A entladen sind, etwa 30%. Im Gegensatz dazu kann die prozentuale Nutzung von MnO₂ in Alkalizellen, bei denen die halbfeste Kathode der Erfindung zum Einsatz gelangt, wenn diese bis 0,8 V bei 1 A entladen sind, zwischen etwa 40 und 70% betragen (bezogen auf eine theoretische 100%ige Nutzung von MnO₂ bei 308 mAh/g).

[0015] In einem anderen bevorzugten Aspekt können die Alkalizellen, bei denen die erfundungsgemäße Kathode zum Einsatz gelangt, eine hohe Energiedichte zwischen etwa 0,10 und 0,30 und typischer zwischen etwa 0,12 und 0,25 VAh/g MnO₂ haben, wenn die Zelle bei einer Lade-Endspannung von etwa 0,8 Volt mit 1 A belastet wird, während die Energiedichte der gleichen Zelle, die mit der gleichen Rate belastet wird, bei der jedoch eine konventionelle feste Kathode eingesetzt wird, etwa 0,1 VAh/g MnO₂ haben.

[0016] In einem anderen bevorzugten Aspekt der Erfindung weist die halbfeste Kathode in der Alkalizelle Mangandioxid in einer Mengen auf, die kleiner ist als 80 Gew.-% der Kathode und bevorzugt zwischen etwa 40% und 80 Gew.-% und typisch zwischen etwa 45% und 78 Gew.-% und noch typischer zwischen etwa 45% und 70 Gew.-% der Kathode.

[0017] In einem der bevorzugten Aspekte der Erfindung kann die halbfeste, Mangandioxid aufweisende Kathode in Form eines Kittes oder einer Paste oder in Form eines hochviskosen Materials vorliegen, das über eine messbare Viskosität verfügt.

[0018] In einem anderen bevorzugten Aspekt weist die halbfeste Kathode der Erfindung Mangandioxid und ebenfalls Kohlenstoff in Form von Acetylenschwarz auf. Es ist vorteilhaft, wenn das Acetylenschwarz bevorzugt zwischen etwa 5% und 15 Gew.-% der halbfesten Kathode ausmacht. Es ist wünschenswert, dass die halbfeste Kathode der Erfindung außerdem eine Kaliumhydroxid aufweisende Elektrolytlösung aufweist. Die halbfeste Kathode kann auch ein Bindemittel aufweisen, wie beispielsweise Polytetrafluorethylen, wobei es wünschenswert ist, wenn sie zwischen etwa 0% und 2 Gew.-% der Kathode aufweist. Das Acetylenschwarz erhöht die Leitfähigkeit der halbfesten Kathode und stellt ein inneres Netzwerk bereit, um die Kathode in einem halbfesten Zustand zu halten.

[0019] Das halbfeste Kathodenmaterial der Erfindung kann eine Porosität zwischen etwa 5 und 70% haben. Es ist wünschenswert, wenn das halbfeste Kathodenmaterial der Erfindung außerdem einen höheren Elektrolytgehalt als Gewichtsprozent der Gesamtkathode als konventionell in festes MnO₂ enthaltenden Kathoden für Alkalizellen eingesetzt wird. Es ist wünschenswert, dass das halbfeste Kathodenmaterial der Erfindung einen KOH-Gehalt (rein) zwischen etwa 6% und 18 Gew.-% des gesamten Kathodenmaterials hat und einen Gesamtwassergehalt zwischen etwa 9% und 27 Gew.-%. Der hierin und in den Beispielen im Bezug auf KOH verwendete Begriff KOH (rein) ist der reine KOH-Gehalt (d. h. ohne Wasser) für Berechnungszwecke. Im Gegensatz dazu kann eine konventionelle feste Kathode einer Alkalizelle 2,7 Gew.-% KOH (rein) und eine Gesamt-wassermenge von etwa 4,3 Gew.-% enthalten.

[0020] Das Kathodenmaterial der Erfindung in der Zelle hat ein Volumenverhältnis von Elektrolytlösung (einschließlich etwaiges zusätzliches Wasser, das separat zu der Kathodenmischung zugesetzt wird) zu den Gesamt-feststoffen zwischen etwa 0,7 und 2,3. Die halbfeste Kathode weist vorteilhaft zwischen etwa 15% und 45 Gew.-% Elektrolytlösung auf (einschließlich etwaiges zusätzliches Wasser, das separat zu einem beliebigen Zeitpunkt der Kathode zugesetzt wird) und bevorzugt zwischen etwa 20% und 45 Gew.-%. Die Elektrolytlösung kann eine wässrige KOH-Lösung sein, von der es wünschenswert ist, dass sie eine KOH-Konzentration zwischen etwa 30% und 51 Gew.-% hat (einschließlich etwaiges zusätzliches Wasser, das separat zu einem beliebigen Zeitpunkt der Kathode zugesetzt wird).

[0021] In einem anderen bevorzugten Aspekt kann der wässrige Elektrolytgehalt der Kathode der Erfindung zwischen etwa 15% und 45 Gew.-% der Kathode ausmachen, wobei der wässrige Elektrolyt (einschließlich etwaiges zusätzliches Wasser, das separat zu der Kathode zugesetzt wurde) eine Konzentration an Kaliumhydroxid zwischen etwa 30% und 51 Gew.-% hat.

[0022] Nach der vorliegenden Erfindung wird eine elektrochemische Alkalizelle gewährt, aufweisend eine An-

ode, die Zink aufweist, und eine Kathode, die Feststoffe aufweist, aufweisend Mangandioxid, und eine wässrige Elektrolytlösung, die Kaliumhydroxid in Zumischung mit den Feststoffen aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode ein halbfester Stoff ist, der über eine Porosität verfügt, die zwischen etwa 45% und 70% liegt, und worin das Volumenverhältnis von Elektrolytlösung in der Kathode zu den halbfesten Stoffen in der Kathode bei einem Wert zwischen etwa 0,7 und 2,3 liegt.

[0023] Die Erfindung lässt sich unter Bezugnahme auf die Zeichnungen besser verstehen, worin sind:

[0024] **Fig. 1** ein freigelegter Querschnitt einer Alkalizelle mit einem Gehäuse mit einer Innenseite, die sich im Kontakt mit dem Kathodenmaterial der Erfindung befindet;

[0025] **Fig. 1A** ein repräsentatives Entladungsprofil der MnO₂-Nutzung, Spannung in Abhängigkeit von mAh/g MnO₂ im Vergleich der Kathode der Erfindung zu einer konventionelle Kathode;

[0026] **Fig. 2A** eine bildhafte Darstellung eines zylindrischen Zellengehäuses;

[0027] **Fig. 2B** eine Querschnittsansicht des Zellengehäuses mit dem darin befindlichen Kathodenmaterial der Erfindung;

[0028] **Fig. 2C** eine Querschnittsansicht des Zellengehäuses mit Kathodenmaterial unmittelbar vor dem Eindringen eines Dorns (Stößel) in das Kathodenmaterial;

[0029] **Fig. 2D** eine Querschnittsansicht des Zellengehäuses, die den in das Kathodenmaterial der Erfindung eindringenden Dorn darstellt;

[0030] **Fig. 2E** eine Querschnittsansicht des Zellengehäuses, die das nach oben in einen ringförmigen Bereich gedrückte Kathodenmaterial zwischen dem Dorn und dem Gehäuse zeigt;

[0031] **Fig. 2F** eine Querschnittsansicht des Zellengehäuses, die entlang der Länge des Dorns nach oben gleitende Rohrmuffe zeigt, wenn der Dorn in das Kathodenmaterial gedrückt wird;

[0032] **Fig. 2G** eine Querschnittsansicht des Zellengehäuses, die eine Anodenaufschlämmung zeigt, die in das Gehäuse durch eine zentrale, in Längsrichtung verlaufende Öffnung im Inneren des Dorns eingespritzt wird;

[0033] **Fig. 2H** eine Querschnittsansicht des Zellengehäuses, die eine Anodenaufschlämmung zeigt, die den zentralen Kern des Gehäuses füllt;

[0034] **Fig. 2I** eine Querschnittsansicht des Zellengehäuses, die das Gehäuse zeigt, das mit dem Anodenmaterial gefüllt ist und aus dem der Dorn entfernt ist;

[0035] **Fig. 2J** eine Querschnittsansicht des Dorns mit umwickeltem, für Ionen porösen Separator unmittelbar vor dem Eindringen in das Kathodenmaterial der Erfindung;

[0036] **Fig. 3A** eine bildhafte Darstellung des Zellengehäuses;

[0037] **Fig. 3B** eine Querschnittsansicht des Kathodenmaterials der Erfindung, das zu plättchenförmigen Pellets vorgeformt ist;

[0038] **Fig. 3C** eine bildhafte Ansicht des Zellengehäuses, das zur Aufnahme der Kathodenpellets bereit ist;

[0039] **Fig. 3D** eine Querschnittsansicht des Zellengehäuses mit den darin eingebrachten plättchenförmigen Kathodenpellets;

[0040] **Fig. 3E** eine bildhafte Ansicht des für Ionen porösen Separators, der zum Einsetzen in dem Kern des Zellengehäuses bereit ist;

[0041] **Fig. 3F** eine Querschnittsansicht des Zellengehäuses, das zur Aufnahme des Separators bereit ist;

[0042] **Fig. 3G** eine Querschnittsansicht des Zellengehäuses mit den darin eingebrachten Kathodenpellets

und Separator;

[0043] **Fig.** 3H eine Querschnittsansicht des Zellengehäuses mit der darin eingebrachten Kathode, dem Separator und der Anodenaufschämmung.

[0044] Es ist festgestellt worden, dass die spezifische Kapazität (Ah/g) des Mangandioxids, das als aktives Material in der Kathode einer Alkalizelle verwendet wird und speziell einer verschlossenen alkalischen Primärzelle (nicht wiederaufladbar), wesentlich erhöht werden kann, wenn die Kathode in der Zelle ein halbfester Stoff ist, bevor die Zelle entladen ist, und vorzugsweise als ein halbfester Stoff erhalten bleibt, wenn die Zelle entladen ist. Die Erhöhung der spezifischen Kapazität des Mangandioxids führt zu einer wirksameren Nutzung des Mangandioxids in der halbfesten Kathode und ist besonders ausgeprägt während der Zell-Entladung bei Hochstrom-Stromentnahme beispielsweise zwischen 0,5 und 2 A und im typischen Fall zwischen etwa 0,5 und 1,5 A. Dieses entspricht Anwendungen, bei denen ein mittlerer Leistungsbedarf zwischen etwa 0,5 und 2 VA und im typischen Fall zwischen etwa 0,5 und 1,5 VA besteht. Die höhere MnO_2 -Nutzung spiegelt sich auch durch eine höhere Energiedichte (VAh/g MnO_2) wieder, die aus der Verwendung der Kathode der Erfindung in verschlossenen Alkalizellen resultiert, die bei Hoch-Entladestromanwendungen eingesetzt werden, z. B. bei 0,5 bis 2,0 A Entladestrom.

[0045] Die Erhöhung der spezifischen Kapazität des MnO_2 in der halbfesten Kathode wird unabhängig davon erhalten, ob das Mangandioxid in der Kathode ein chemisches Mangandioxid (CMD) oder elektrolytisches Mangandioxid (EMD) oder eine Mischung davon ist.

[0046] Von der halbfesten Kathode der Erfindung kann erwartet werden, dass sie eine höhere MnO_2 -Nutzung (höhere tatsächliche spezifische Kapazität von MnO_2 in Ah/g) bei höherer Strombelastung (Hochleistungsanwendung) gewährt, als sie mit konventionellen festen MnO_2 -Kathoden selbst dann erhalten wird, wenn die Porosität der zwei Kathoden gleich ist. Die Porosität kontrolliert daher nicht die MnO_2 -Nutzung bei Hochleistungsanwendungen, vielmehr wird angenommen, dass der halbfeste Zustand der Kathode der wesentliche Faktor ist, der zur erhöhten MnO_2 -Nutzung in Hochleistungsanwendungen führt (0,5 bis 2 A Entladestrom). Es wird vermutet, dass die halbfeste Kathode eine bessere Nutzung von MnO_2 bei Hochstrom-Stromentnahme hauptsächlich deshalb liefert, weil das halbfeste Material eine größere Gleichförmigkeit der Poren- und Elektrolytverteilung gewährt. Der halbfeste Stoff erlaubt außerdem einen besseren Massetransport bei Hochstrom-Stromentnahme. Zusätzlich erlaubt der halbfeste Zustand das Erreichen von Kathoden mit höherer Porosität, z. B. zwischen etwa 40 und 70%, und höherer Elektrolytbeladung in Gew.-% und Volumen der Kathode, als sie mit Kathoden konventioneller fester Masse erhalten würden. Bis zu dem Umfang, in dem eine erhöhte Porosität ein zum erlangen einer höheren MnO_2 -Nutzung bei Hochstrom-Stromentnahme beitragender Faktor sein kann, erlaubt damit der halbfeste Zustand das Erreichen einer solchen erhöhten Porosität.

Definition

[0047] Der hierin verwendete Begriff "halbfest" soll im weitesten Sinn alle physikalischen Zustände abdecken, die hinsichtlich der Eigenschaft zwischen wahren Feststoff und wahrer Flüssigkeit Zwischenzustände sind. Damit sollen in den Begriff "halbfest" physikalische Zustände einbezogen sein (beispielhaft, jedoch ohne jegliche Beschränkung), die über die reiche Textur und rheologischen Eigenschaften verfügen, die üblicherweise mit Kitten und Pasten in Zusammenhang gebracht werden. Das halbfeste Material, das hierin zur Anwendung gelangt, schließt Materialien ein (beispielhaft, jedoch ohne jegliche Beschränkung) die nicht frei fließen, wie das bei einer Flüssigkeit der Fall ist, sondern allgemein eine äußere Kraft erfordern, um das Material durch eine Rohrleitung zu bewegen. Der Begriff "halbfest" soll auch (beispielhaft, jedoch ohne jegliche Beschränkung) für Materialien gelten, die extrudierbar sind und die ohne Einwirkung eines äußeren Druckes zu zerbrechen, deformiert werden können. Der hierin verwendete Begriff "halbfester" Stoff soll auch hochviskose Substanzen (beispielhaft, jedoch ohne jegliche Beschränkung) einbeziehen, die durch eine Rohrleitung langsam durchsickern können, wenn sie in vertikale Position gebracht werden. In diesem Zusammenhang soll in dem Begriff "halbfester Stoff" ein derart hochviskoses Material einbezogen sein, das beispielsweise mindestens so viskos ist wie Melassen, und das über eine messbare kinetische Viskosität bei 20°C verfügt.

[0048] In der halbfesten Kathode der Erfindung kann der Gehalt an MnO_2 in Gew.-% oder Vol.% der Kathode charakteristischerweise kleiner sein als er mit konventionellen verdichten festen Kathoden erreicht wird, die MnO_2 enthalten. Beispielsweise liegt bei konventionell verdichten, festes MnO_2 enthaltenden Kathoden für Alkalizellen der MnO_2 -Gehalt im typischen Fall zwischen etwa 80% und 87 Gew.-%. Wenn die Kathode so formuliert ist, dass sie sich in einem halbfesten Zustand gemäß der Erfindung befindet, lässt sich der Gehalt an MnO_2 beispielsweise bis zu einem Wert herabsetzen der erwünschtermaßen kleiner ist als etwa 80 Gew.-%

der gesamten Kathode. Der MnO₂-Gehalt in der halbfesten Kathode der Erfindung kann erwünschtermaßen zwischen etwa 40% und 80 Gew.-%, erwünschtermaßen zwischen etwa 45% und 78 Gew.-% und im typischen Fall zwischen etwa 45% und 70 Gew.-% liegen.

[0049] Da die Gesamtmenge an MnO₂ in der halbfesten Kathode im typischen Fall kleiner ist als die einer konventionellen verdichteten, festen Kathode für eine Zelle der gleichen Größe, wird die theoretische Kapazität (Ah) der halbfesten Kathode kleiner sein als die theoretische Kapazität der konventionellen verdichteten, festen MnO₂-Kathode. Allerdings wird während des Hochstrom-Stromentnahme (zwischen etwa 0,5 und 2 A) ein größerer Prozentanteil des MnO₂ in der halbfesten Kathode effektiv zu dem normalen Nebenprodukt der Entladung MnO(OH) reduziert (entladen) als in der konventionell verdichteten Kathode. Das bedeutet, dass die Kathodenpolarisation abgesetzt ist und das MnO₂-Material in der halbfesten Kathode besser genutzt ist, woraus eine höhere spezifische Kapazität von MnO₂ (Ah/g) in der halbfesten Kathode resultiert als in konventionellen verdichteten, festen Kathoden. Beispielsweise kann bei einem Hochstrom-Stromentnahme von etwa 1 A die tatsächliche spezifische Kapazität von MnO₂ in einer konventionellen Zn/MnO₂-Alkalizelle, bei der eine verdichtete feste Kathode zum Einsatz gelangt, die zwischen etwa 80% und 87 Gew.-% MnO₂ aufweist, lediglich etwa 96 mAh/g betragen. Da die theoretische Kapazität von MnO₂ (EMD) in einer Alkalizelle etwa 308 mAh/g MnO₂ (Reduktion von MnO₂ zu MnO(OH)) beträgt, beträgt die tatsächliche Nutzung von MnO₂ bei 1 A Entladestrom in der konventionellen Zelle lediglich etwa 31%. Wenn jedoch in der gleichen Alkalizelle die halbfeste MnO₂-Kathode der Erfindung eingesetzt wird, kann die tatsächliche MnO₂-spezifische Leistung bei 1 A Entladestrom etwa 195 mAh/g betragen, was zu einer MnO₂-Nutzung von etwa 63% führt. Damit reduziert die halbfeste Kathode der Erfindung überraschend den Umfang der schädlichen Polarisationseinflüsse und führt zu einer höheren tatsächlichen Nutzung von MnO₂. Die höhere Nutzung von MnO₂ in der halbfesten Kathode der Erfindung führt außerdem zu einer weniger kostspieligen Zelle, da der Zelle weniger aktives MnO₂-Material zugeführt werden muss, um die gleiche oder eine bessere tatsächliche Gesamtkapazität bei Hochenergieanwendung zu erzielen. Die prozentuale Nutzung von MnO₂ in Alkalizellen, bei denen die halbfeste Kathode der Erfindung bei Entladung bis zu 0,8 Volt bei 1 A zum Einsatz gelangt, kann im typischen Fall zwischen etwa 40% und 70% und noch typischer zwischen etwa 44% und 68% liegen (bezogen auf eine theoretische 100%ige Nutzung von MnO₂ bei 308 mAh/g). Dieses stellt eine erhebliche Verbesserung gegenüber der repräsentativen konventionellen Zelle (Kathodenformulierung A) dar, die eine prozentuale MnO₂-Nutzung von 31% hatte, wenn die Zelle bis 0,8 Volt bei 1 A entladen wurde.

[0050] Aufgrund der höheren MnO₂-Nutzung zeigen die Zellen, bei denen die Kathode der Erfindung zum Einsatz gelangt, auch eine höhere Energiedichte zwischen beispielsweise etwa 0,14 und 0,30 VAh/g MnO₂, wenn die Zelle bis 1 A zu einer Lade-Endspannung von etwa 0,8 Volt entladen wurde, während die Energiedichte der gleichen Zelle, die mit der gleichen Rate entladen wird und bei einer konventionellen feste Kathode zum Einsatz gelangt war, etwa 0,1 VAh/g MnO₂ betragen kann.

[0051] Es ist festgestellt worden, dass das halbfeste Kathodenmaterial der Erfindung wunschgemäß auch einen höheren KOH-Gehalt (gemessen als reines KOH, d. h. ohne Wasser, in Gew.-% der gesamten Kathode) haben kann als konventionell in festes MnO₂ enthaltenden Kathoden für Alkalizellen eingesetzt wird. Das halbfeste Kathodenmaterial der Erfindung kann wunschgemäß einen KOH-Gehalt (rein) zwischen etwa 6% und 18 Gew.-% des gesamten Kathodenmaterials haben. Der Gesamtgehalt an Wasser der halbfesten Kathode kann wunschgemäß zwischen etwa 9% und 27 Gew.-% während der Zell-Entladung liegen. Die Porosität des halbfesten Kathodenmaterials der Erfindung kann zwischen etwa 45% und 70% liegen.

[0052] Die Porosität der Kathode lässt sich errechnen, indem das von dem Elektrolyten beanspruchte Volumen oder von anderen Flüssigkeiten und eingeschlossener Luft (einschließlich das Volumen von Flüssigkeit und Luft, die im Inneren der Mikroporen der Feststoffe eingeschlossen sind) ermittelt und dieses Volumen durch das scheinbare Volumen der Kathode dividiert und mit 100 multipliziert wird. (Das scheinbare Volumen ist das Gesamtvolumen einer Probe, das innerhalb der äußeren Grenzen der Probe liegt). Die Porosität der Kathode lässt sich leicht errechnen, indem zuerst die tatsächliche Dichte jedes der Feststoffe mit Hilfe der konventionellen Helium-Verdrängungsmethode erhalten wird, bevor die Feststoffe in die Kathode eingemischt werden. (Die wahre Dichte jedes Feststoffes ist das Gewicht der festen Probe, dividiert durch sein reales Volumen, d. h. das scheinbare Volumen der Probe der Feststoffe, verringert um das von der eingeschlossenen Luft beanspruchte Volumen). Das jeweilige Gewicht der Feststoffe, die in die Kathode eingemischt werden sollen, wird sodann durch deren wahre Dichten dividiert, um das wahre Volumen der Feststoffe in der Kathode zu erhalten. Das wahre Volumen der Feststoffe wird von dem scheinbaren Volumen der Kathode als Ganzes subtrahiert und diese Differenz durch das scheinbare Volumen der Kathode dividiert und mit 100 multipliziert, um die Porosität in Prozent zu ergeben. Im Grunde ist die Porosität der Kathode das scheinbare Volumen der Kathode in Prozent, das von allen Inhaltsstoffen darin (Flüssigkeiten und eingeschlossene Luft) mit Ausnahme

der Feststoffe eingenommen wird. In der vorstehend beschriebenen Weise wurde die Porosität der Kathodenformulierungen, die hierin angegeben und diskutiert werden und einschließlich die der Vergleichsformulierung A ermittelt.

[0053] Die gleiche Kathodenporosität (%) kann auch ermittelt werden, indem die Differenz zwischen der wahren Dichte der Feststoffe der Kathode und der scheinbaren Dichte der Feststoffe der Kathode in der Kathode berechnet und die Differenz durch die wahre Dichte der Feststoffe dividiert und mit 100 multipliziert wird. Die wahre Dichte der Feststoffe ist das Gewicht der Kathodenprobe mit Ausnahme des Elektrolyten und etwaiger anderer vorhandener Flüssigkeiten und etwaiger eingeschlossener Luft und des Probenvolumens verringert um das von dem Elektrolyten, der Flüssigkeit und der eingeschlossenen Luft beanspruchten Volumens. Die scheinbare Dichte der Feststoffe der Kathode ist das Gewicht der Kathodenprobe mit Ausnahme des Elektrolyten und anderer Flüssigkeit und eingeschlossener Luft jedoch mit dem Probengesamtvolumen mit Elektrolyten, anderer Flüssigkeit und eingeschlossener Luft darin. Diese Berechnung liefert die Porosität, d. h. das prozentuale scheinbare Volumen der Probe, das von dem Elektrolyten, anderer Flüssigkeit und eingeschlossener Luft wie vorstehend eingenommen wird.

[0054] Das halbfeste Kathodenmaterial der Erfindung kann ein Volumenverhältnis von Elektrolytlösung (einschließlich etwaiges zusätzliches Wasser, das separat zugesetzt wurde) zu den Gesamtfeststoffen zwischen etwa 0,7 und 2,3 haben. Die Volumenverhältnisse der Komponenten sind diejenigen, nachdem sie unter Erzeugung der Kathodenmischung zugemischt worden sind. Die halbfeste Kathode weist vorteilhaft zwischen etwa 15% und 45 Gew.-% Elektrolytlösung auf (einschließlich etwaiges zusätzliches Wasser, das separat zugesetzt wurde) und bevorzugt etwa zwischen 20% und 45 Gew.-%. Die Elektrolytlösung kann eine wässrige KOH-Lösung sein, die wunschgemäß eine KOH-Konzentration zwischen etwa 30% und 51 Gew.-% hat (einschließlich etwaiges zusätzliches Wasser, das separat zu der Kathodenmischung zugesetzt worden ist).

[0055] Eine repräsentative Zelle **10**, bei der die halbfeste MnO₂-Kathode **12** der Erfindung eingesetzt wurde, ist in **Fig. 1** gezeigt. Die in **Fig. 1** dargestellte Zelle ist eine Alkalizelle der Größe AAA oder AA. Der chemische Vorgang der Zelle, bei der das halbfeste Kathodenmaterial der Erfindung zum Einsatz gelangt, soll jedoch nicht auf irgendeine spezielle Größe der Zelle beschränkt sein. Das Kathodenmaterial der Erfindung kann beispielsweise in Alkalizellen der Größe AAAA, AAA, AA, C und D eingesetzt werden. Die Zelle **10** kann die chemischen Eigenschaften einer Anode einer konventionellen Alkalizelle enthalten einschließlich solcher, die kein zugesetztes Quecksilber enthalten (weniger als 50 Teile Quecksilber pro 1 Million Teile Gesamtgewicht der Zelle und bevorzugt weniger als 10 Teile Quecksilber pro 1 Million Teile des Gesamtgewichts der Zelle) sowie Modifikationen davon. Derartige chemische Eigenschaften einer repräsentativen Anode sind beispielsweise in der US-P-5 401 590 offenbart worden.

[0056] Eine Zink/MnO₂-Zelle **10** kann eine konventionelle alkalische Primärzelle darstellen, die in konventioneller Weise mit Ausnahme des MnO₂ der Kathode **12** hergestellt ist. In der repräsentativen Alkalizelle **10** kann eine konventionelle, partikuläres Zink aufweisende Anode **50** eingesetzt sein, ein konventioneller Kaliumhydroxid-Elektrolyt und ein konventioneller Separator. Bevorzugt verfügt die Zinkanode über kein "zugesetztes Quecksilber". Zellen ohne Quecksilberzusatz enthalten keine zugesetzten Mengen an Quecksilber, können jedoch die Restmenge an Quecksilber enthalten, die in kommerziell verfügbarem reinen Zink vorhanden ist, einschließlich die Restmengen von Quecksilber, die unter Umständen in den anderen Zell-Komponenten vorhanden sind. Der Gesamtgehalt an Quecksilber in derartigen Zellen ist kleiner als 50 Teile Quecksilber pro 1 Million Teile des Gesamtgewichts der Zelle und im typischen Fall kleiner als 10 Teile Quecksilber pro 1 Million Teile des Gesamtgewichts der Zelle. Allerdings ist die vorliegende Erfindung auch auf alkalische Zink/MnO₂-Primärzellen anwendbar, die Quecksilber enthalten. Sämtliche Komponenten in der Zelle, einschließlich das aktive Anodenmaterial, der Elektrolyt und Separator mit Ausnahme der Kathode **12** können aus Materialien zusammengesetzt sein, die konventionell in derartigen Zellen zum Einsatz gelangen. Kathode **12** weist das halbfeste Kathodenmaterial der Erfindung auf. Kathode **12** ist ein halbfester Stoff, der im typischen Fall die Konsistenz eines Kittes oder einer Paste haben kann, wie beispielsweise die Konsistenz eines Dichtungskittes oder einer Klebepaste. Kathode **12** der Erfindung könnte auch über die Fließeigenschaften eines hochviskosen Materials verfügen, wie beispielsweise Melassen, die eine messbare Viskosität von beispielsweise eine kinematische Viskosität von mindestens 100 cSt haben. Kathode **12** weist wunschgemäß weniger als etwa 80 Gew.-% MnO₂ auf, beispielsweise zwischen etwa 40% und 80 Gew.-% und im typischen Fall zwischen etwa 45% und 78 Gew.-% MnO₂ und noch typischer zwischen etwa 45% und 70 Gew.-% MnO₂. In der repräsentativen Alkalizelle **10** bildet das Anodenmaterial **50** den zentralen Kern der Zelle und das Kathodenmaterial **12** befindet sich um dem Anodenmaterial mit dem Separator **60** dazwischen herum. Das Kathodenmaterial steht im Kontakt mit der Innenseite des Zellengehäuses, das im typischen Fall aus Nickel-plattiertem Stahl oder rostfreiem Stahl besteht.

[0057] Es wurden Alkalizellen **10** der Größe AA mit der gleichen konventionellen gelierten Zusammensetzung der Zinkanode, Separator und KOH-Elektrolyt hergestellt. Die folgenden halbfesten Kathodenpastenformulierungen wurden hergestellt und als Kathodenmaterial in der Alkalizelle verwendet. Es wurde eine gleiche Zelle der Größe AA hergestellt, jedoch eine konventionelle verdichtete feste MnO₂-Kathode (Formulierung A) als Kathodenmaterial anstelle der halbfesten Paste eingesetzt. Die Zellen wurden bei 1 A mit kontinuierlicher Rate bis 0,8 Volt Lade-Endspannung entladen und die tatsächliche spezifische Kapazität (Nutzung) des MnO₂ in den Zellen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Formulierung A (konventionell verdichtete feste Kathode)

	<u>Gew.%</u>	<u>Vol.%</u>
MnO ₂ (EMD)	86,0	65,2
Graphit	7,0	10,8
eingeschlossene Luft	vernachlässigbar	6,5
Elektrolyt:		
38 Gew.% KOH (9 normal)	<u>7,0</u>	<u>17,5</u>
	100,0	100,0

Porosität: 24 Prozent

Volumenverhältnis in % von Elektrolyt zu Volumenprozent Gesamtfeststoffen: 0,23

Anmerkung: KOH (rein, 2,7 Gew.-%; Gehalt an Gesamtwasser 4,3 Gew.-%).

Formulierung 1, (halbfeste Kathode, Kitt/Paste)

	<u>Gew.%</u>	<u>Vol.%</u>
MnO ₂ (EMD)	48,44	22,6
Carbon-Black (Shawinigan Acetylenschwarz)	8,94	9,6
Polytetrafluorethylen (PTFE TE5211)	0,17	0,2
Ton (Laponite RDS)	0,42	0,9
Wasser	3,80	7,9
Elektrolyt:		
38 Gew.% KOH (9 normal)	<u>38,23</u>	<u>58,8</u>
	100,0	100,0

Porosität: 66,7 Prozent

Verhältnis von Volumenprozent Elektrolyt (einschließlich 7,9 Vol.% zugesetztes Wasser) zu Volumenprozent Gesamtfeststoffe: 2,00

Anmerkung: KOH (rein, 14,5 Gew.-%; Gehalt an Gesamtwasser 23,7 Gew.-%).

Formulierung 2, (halbfeste Kathode Kitt/Paste)

	<u>Gew.%</u>	<u>Vol.%</u>
MnO ₂ (EMD)	50,74	24,9
Carbon-Black (Shawinigan Acetylenschwarz)	9,3	10,5
Elektrolyt:		
38 Gew.% KOH (9 normal)	<u>40,0</u>	<u>64,6</u>
	100,0	100,0

Porosität: 64,6 Prozent

Verhältnis von Volumenprozent Elektrolyt zu Volumenprozent Gesamtfeststoffen: 1,82

Anmerkung: KOH (rein, 15,2 Gew.-%; Gehalt an Gesamtwasser 24,8 Gew.-%).

Formulierung 3, (halbfeste Kathode, Kitt/Paste)

	<u>Gew.%</u>	<u>Vol.%</u>
MnO ₂ (EMD)	56,1	28,9
Carbon-Black		
(Shawinigan Acetylenschwarz)	6,8	8,0
Elektrolyt:		
38 Gew.% KOH (9 normal)	<u>37,1</u>	<u>63,1</u>
	100,0	100,0

Porosität: 63,1 Prozent

Volumenverhältnis in Prozent Elektrolyt zu Volumenprozent Gesamtfeststoffen: 1,71

Anmerkung: KOH (rein, 14,1 Gew.-%; Gehalt an Gesamtwasser 23,0 Gew.-%).

Formulierung 4, (halbfeste Kathode, Kitt/Paste)

	<u>Gew.%</u>	<u>Vol.%</u>
MnO ₂ (EMD)	52,3	26,3
Carbon-Black		
(Shawinigan Acetylenschwarz)	10,6	12,3
Elektrolyt:		
38 Gew.% KOH (9 normal)	<u>37,1</u>	<u>61,4</u>
	100,0	100,0

Porosität: 61,4 Prozent

Volumenverhältnis in Prozent Elektrolyt zu Volumenprozent Gesamtfeststoffen: 1,59

Anmerkung: KOH (rein, 14,1 Gew.-%; Gehalt an Gesamtwasser 23,0 Gew.-%).

Formulierung 5, (halbfeste Kathode, Kitt/Paste)

	<u>Gew.%</u>	<u>Vol.%</u>
MnO ₂ (EMD)	69,4	42,0
Carbon-Black		
(Shawinigan Acetylenschwarz)	5,2	7,2
Graphit	2,6	3,2
Polytetrafluorethylen		
(PTFE TE30)	0,4	0,5
Elektrolyt:		
38 Gew.% KOH	<u>22,4</u>	<u>47,1</u>
	100,0	100,0

Porosität: 47,1 Prozent

Volumenverhältnis in Prozent Elektrolyt zu Volumenprozent Gesamtfeststoffen: 0,89

Anmerkung: KOH (rein, 6,7 Gew.-%; Gehalt an Gesamtwasser 15,7 Gew.-%).

Vergleichsformulierung 6, (halbfeste Kathode, Kitt/Paste)

	<u>Gew.%</u>	<u>Vol.%</u>
MnO ₂ (EMD)	73,0	49,2
Carbon-Black		
(Shawinigan Acetylenschwarz)	7,0	10,8
Elektrolyt:		
(50 Gew.% KOH-Lösung)	<u>20,0</u>	<u>40,0</u>
	100,0	100,0

Porosität: 40,0 Prozent

Volumenverhältnis in Prozent Elektrolyt zu Volumenprozent Gesamtfeststoffen: 0,67.

Anmerkung: KOH (rein, 10,0 Gew.-%; Gehalt an Gesamtwasser 10,0 Gew.-%).

Allgemeine Anmerkungen

1. Laponite RDS-Ton von der Southern Clay Products Company PTFE T30 und TE5211 sind wässrige Suspensionen von TEFLON-Harz (40 bis 60% Konzentration) von E. I. Dupont de Nemours & Co.
2. Vol.% Feststoffe bezogen auf die Feststoffe mit wahrer Dichte.
3. Wahre Dichten: MnO₂ (EMD) = 4,48 g/cm³; Graphit = 2,2 g/cm³; Shawinigan Acetylenschwarz = 1,95 g/cm³; PTFE = 2,1 g/cm³; Laponite-Ton = 1,0 g/cm³; KOH-Elektrolyt (38 Gew.-%) 1,36 g/cm³; KOH-Elektrolyt (50 Gew.-%) = 1,51 g/cm³; KOH-Elektrolyt (30 Gew.-%) = 1,29 g/cm³.
4. Die Porosität der vorgenannten halbfesten Kathodenformulierungen **1** bis **5** der Erfindung sind im Wesentlichen gleich dem prozentualen Volumen der Flüssigkeit in der Kathode, da der Volumenbeitrag der eingeschlossenen Luft in der halbfesten Kathode vernachlässigbar ist. Die Porosität der halbfesten Kathode der Vergleichsformulierung A war größer als der Wert für Vol.% der Flüssigkeiten in der Kathode, was auf die im Inneren der festen Kathode eingeschlossene Luft zurückzuführen ist.

[0058] Die vorgenannte Formulierung A wurde hergestellt, indem zuerst partikuläres MnO₂ und Graphit in einem V-förmigen Mischer für etwa 10 min gemischt wurden, oder bis eine homogene Mischung erhalten wurde. Die KOH-Elektrolytlösung wurde sodann zugegeben und mit dem Mischen für etwa weitere 5 min fortgefahrene, bis eine homogene Mischung erhalten wurde. Sobald Formulierung A in eine Zelle eingedrückt wird, bildet sich eine harte, verdichtete feste Masse. Eine solche feste Masse kann nicht bei 20°C durch Einschlagen mit einem Nagel (1/16 inch Durchmesser) in einem Kontaktwinkel von 90° penetriert werden, der zwischen der zentralen Längsachse des Nagels und der Oberfläche der Masse gebildet wird, ohne die Masse zu zersprengen. Im Allgemeinen versagen konventionelle feste, MnO₂ aufweisende Kathoden physikalisch, d. h. es tritt ein Bruch oder ein Bersten auf, wenn ein Nagel mit einem Durchmesser von 1/16 inch wie vorstehend beschrieben in die Masse solcher Kathoden eingeladen wird.

[0059] Die Formulierungen **2**, **3**, **4** und **6** wurden in ähnlicher Weise hergestellt, indem zuerst das partikuläre MnO₂ und Carbon-Black in einem V-förmigen Mischer für etwa 10 min gemischt wurden, oder bis eine homogene Mischung erhalten wurde. Anschließend wurde die KOH-Elektrolytlösung zugesetzt und das Mischen für etwa weitere 5 min fortgesetzt, bis eine homogene Mischung erhalten wurde. Die resultierenden Mischungsformulierungen **2**, **3** und **4** hatten die Konsistenz eines Kittes oder einer Paste. Mischungsformulierungen **2**, **3** und **4** waren damit beim Berühren weich und eine Pore von jedem ließ sich leicht bei einer Temperatur von 20°C durch Einschlagen eines Nagels (Durchmesser 1/16 inch) mit einem Kontaktwinkel von 90°, der zwischen der zentralen Längsachse des Nagels und der Oberfläche der Mischung gebildet wird, penetrieren ließ, ohne dass die Mischung zersprang. Der hierin verwendete Begriff "Zerspringen" soll gleichwertig sein mit "reißen". Ein solcher "Nagel"-Versuch, wie er hierin zur Anwendung gelangt, wird zur Veranschaulichung einer typischen physikalischen Eigenschaft der Kathode der Erfindung verwendet, wobei der Begriff "halbfester Stoff", wie er in der vorstehend ausgeführten Definition festgelegt ist, nicht vorgesehen ist, auf oder durch einen derartigen Versuch beschränkt zu sein. Die Konsistenz zeigt keine merkliche Änderung, wenn die Mischungsformulierungen **2**, **3** und **4** in die Zelle unter Erzeugung der Kathode der Zelle eingespritzt werden. Die Mischungsformulierung **6** hatte eine höhere Konzentration von MnO₂ und es bildete sich beim Mischen ein feuchtes pastenartiges Pulvergemisch. Dieses Gemisch kann unter Druck in das Zellengehäuse eingespritzt (extrudiert) werden, wonach es einen halbfesten Stoff mit der Konsistenz eines weichen Kittes bildet. Der weiche Kitt wird durch Einschlagen eines Nagels (Durchmesser 1/16 inch) bei einer Temperatur von 20°C mit einem Kontaktwinkel

von 90°, der zwischen der zentralen Längsachse des Nagels und der Oberfläche des Kittes gebildet wird, ohne Zerspringen des Kittes penetriert.

[0060] In der gleichen Weise, wie vorstehend beschrieben wurde, wurden die Formulierungen **1** und **5** mit der Ausnahme hergestellt, dass die zusätzlichen Komponenten Laponite RDS (Formulierung **1**) zuvor als eine 10%ige Lösung angesetzt wurden. Das bedeutet, es wurde eine Lösung von 10 Gew.-% Laponite RDS in Wasser angesetzt und diese Lösung dem Gemisch zusammen mit dem Elektrolyt zugesetzt und die Mischung für eine weitere Zeitdauer nach Erfordernis (bei etwa 40 U/min) compoundiert, um einen homogenen Kitt oder eine homogene Paste zu erhalten. (Bei den vorgenannten Zusammensetzungen setzt sich der Wassergehalt aus dem Laponite RDS ab).

[0061] Im Fall der Formulierung **1** und **5** wurde außerdem Polytetrafluorethylen (PTFE TE5211 oder T30) dem Gemisch zusammen mit dem Elektrolyt zugesetzt und die Mischung für eine weitere Zeitdauer (etwa 10 min bei 40 U/min) compoundiert, bis eine homogene halbfeste Mischung gebildet wurde. Die Mischungszubereitung **1** hatte eine kittartige oder pastenähnliche Konsistenz. Sie war bei Berührungen weich und eine Probe ließ sich leicht bei einer Temperatur von 20°C durch Einschlagen eines Nagels (Durchmesser 1/16 inch) in einem Kontaktwinkel von 90°, der zwischen der zentralen Längsachse des Nagels und der Oberfläche der Probe gebildet wird, ohne Zerspringen der Probe penetrieren. Die Konsistenz zeigte keine merkliche Änderung, wenn die Mischungsformulierung **1** in die Zelle unter Erzeugung der Kathode der Zelle eingespritzt wurde. Die Mischungsformulierungen **5** hatten eine höhere Konzentration an MnO₂ und weniger Flüssigkeit, und es bildete sich beim Mischen ein feuchtes kittartiges Pulvergemisch. Dieses Gemisch wurde unter Druck in das Zellengehäuse eingespritzt (extrudiert), wonach es einen halbfesten Stoff bildete, der die Konsistenz eines weichen Kittes hatte. Der weiche Kitt ließ sich leicht bei einer Temperatur von 20°C durch Einschlagen eines Nagels (Durchmesser 1/16 inch) bei einem Kontaktwinkel von 90°, der zwischen der zentralen Längsachse des Nagels und der Oberfläche des Kittes gebildet wird, ohne Zerspringen des Kittes penetrieren.

[0062] Es wurden Testzellen der gleichen Größe AA hergestellt, wobei jede Zelle eine Kathodenzusammensetzung hatte, die den vorgenannten Formulierungen entsprach. Die Zell-Komponenten waren in jedem Fall ansonsten gleich, einschließlich weitgehend die selbe Anode, Separator, Stromsammler und KOH-Elektrolyt, bei denen es sich insgesamt um Zellkom-Komponenten handelt (mit Ausnahme der halbfesten Kathodenpaste der Erfindung), die konventionell in kommerziellen Alkalizellen zum Einsatz gelangen. Das Anodenmaterial hatte in jedem Fall die Formulierung: Zinklegierungspulver 62% bis 69 Gew.-% (99,9 Gew.-% Zink mit einem Gehalt an Indium), wässrige KOH-Lösung 38 Gew.-% (normal mit einem Gehalt von etwa 2 Gew.-% ZnO); CARBOPOL C940 (B. F. Goodrich) als Gelbildner (etwa 0,5 Gew.-%). Der Separator bestand in jedem Fall aus einem konventionellen, cellulosehaltigen und für Ionenporösen Separator. Das Zinklegierungspulver innerhalb des vorgenannten Bereichs beeinflusste die Kathodenleistung nicht signifikant. Die getesteten Zellen waren in konventioneller Weise ausgewogen, so dass die mAh-Kapazität von MnO₂ (bezogen auf 370 mAh/g MnO₂), dividiert durch die mAh-Kapazität von Zinklegierung (bezogen auf 822 mAh/g Zinklegierung) etwa 1 betrug.

[0063] Die AA-Vergleichszelle enthielt die konventionelle feste Anode (Formulierung A), wie vorstehend angegeben mit einem Gehalt von etwa 86 Gew.-% MnO₂ (EMD) und 7 Gew.-% Graphit. Diese konventionelle Kathode (Formulierung A) wurde an die Innenseite des Zellengehäuses in konventioneller Weise gedrückt, indem auf die Mischung eine äußere Kraft aufgebracht wurde, um sie gegen die Oberfläche des Zellengehäuses zu verdichten. Die resultierende verdichtete Kathode war ein verdichtetes festes Material, das etwa 86 Gew.-% MnO₂ enthielt.

[0064] In ähnlicher Weise wurden Zellen der Größe AA hergestellt, wobei jede jedoch eine halbfeste Kathode entsprechend den Formulierungen **1** bis **4** der Erfindung hatte. Die halbfeste Kathodenpaste (Formulierungen **1** bis **4**) konnte in jedem Fall in den Hohlraum des zylindrischen Zellengehäuses unter Verwendung einer Spritze eingespritzt oder unter Druck durch eine Einspritzdüse eingedrückt werden. Ein zylindrischer Stößel oder dergleichen ließ sich dann in die Zelle einsetzen und auf die Oberfläche der Paste drücken. Eine bevorzugte Methode des Einbringens der Kathodenpaste der Erfindung in die Zelle und ihres Drückens gegen die Oberfläche des Zellengehäuses wird nachfolgend beschrieben. Das resultierende Kathodenmaterial der Erfindung (Formulierungen **1** bis **4**) das an die Innenseite des Zellengehäuses gedrückt ist, ist ein halbfester Stoff mit der Konsistenz eines Kittes oder einer Paste.

[0065] Kathodenformulierungen **5** und **6** ergeben, wenn alle Komponenten abgemischt sind, ein feuchtes, pastenartiges Pulvergemisch. Die Formulierungen **5** und **6** werden bevorzugt zu plättchenförmigen Pellets **12**, **12b**, **12c** und **12d** verpresst, die jeweils eine Höhe von etwa 10 mm haben (**Fig. 3B**). Sobald die Mischung zu Pellets verpresst worden ist, geht die Mischung zu einer weichen kittähnlichen Konsistenz über. Die Pellets

werden sodann separat in das Gehäuse **20** in Stapelanordnung eingesetzt (**Fig. 3D**). Die Pellets werden so eingesetzt, dass ihre äußere Oberfläche die Innenseite des Gehäuses **20** berührt (**Fig. 3D**). Nach dem Einsatz in das Gehäuse **20** lassen sich die Pellets wiederum leicht nachverdichten. Selbst wenn sie nachverdichtet sind, bewahren die Pellets noch ihre kittähnliche Konsistenz und sind bei Berührung weich. Jedes Pellet **12a** bis **12d** kann bei einer Temperatur von 20°C mit einem Nagel mit einem Durchmesser von 1/16 inch mit einem Kontaktwinkel von 90°, der zwischen der zentralen Längsachse des Nagels und der Oberfläche des Pellets gebildet wird, ohne Zerspringen des Pellets penetriert werden. Die mit den Formulierungen **5** und **6** erzeugten Pellets bewahren ihre weiche, kittähnliche Konsistenz während der Entladung der Zelle bei 1 A. Alternativ kann die halbfeste Kathodenformulierung **5** und **6** in das Gehäuse **20** eingespritzt werden, ohne die Mischung zu Pellets vorzuformen. Sobald das Gemisch unter Druck eingespritzt (extrudiert) ist, geht es in einen halbfesten Stoff über, der über eine weiche, kittähnliche Konsistenz verfügt. Allerdings wird das Vorformen der halbfesten Formulierungen **5** und **6** zu Pellets vor dem Einsatz in das Gehäuse **20** bevorzugt, um leichter eine gleichförmige Dichte der Kathode zu erzielen.

[0066] Die vorstehend beschriebenen Kathodenformulierungen **1** bis **5** bewahren ihren halbfesten Charakter unter normalen äußeren Betriebsbedingungen der Zelle.

Tabelle 1
Entladungsleistung¹

Kathode Formulierung (mAh)	Kapazität VAh	MnO ₂ in der Zelle in g	spezif. Kapazität	Nutzung ² (mAh/g MnO ₂)
A (fest)	914	0,93	9,5	96 (31,2%)
1 (halbfest)	556	0,52	3,7	151 (49,0%)
2 (halbfest)	762	0,79	3,7	195 (63,3%)
3 (halbfest)	633	0,62	4,5	138 (44,8%)
4 (halbfest)	697	0,68	4,2	166 (53,9%)
5 (halbfest)	1380	1,45	6,6	209 (67,9%)
6 (halbfest)	990	0,93	6,4	155 (50,3%)

Anmerkungen

[0067]

1. Entladung bei 1 A kontinuierlicher Stromentnahme bis 0,8 Volt Lade-Endspannung.
2. Werte in Klammern geben die prozentuale Nutzung von MnO₂ an (Basis: 100% Nutzung bei 308 mAh/g MnO₂ bezogen auf die Reduktion von MnO₂ zu MnO(OH)).

[0068] Wie aus Tabelle 1 entnommen werden kann, zeigen alle Zellen, bei denen die halbfeste MnO₂-Kathode zum Einsatz gelangt, eine erhöhte MnO₂-Nutzung, d. h. eine Erhöhung der effektiven spezifischen Kapazität von MnO₂ für eine Zell-Entladung bei einer hohen Rate von 1 A bis 0,8 Volt Lade-Endspannung. Die am stärksten ausgeprägte Verbesserung in der MnO₂-Nutzung wird unter Einsatz der Kathodenpastenformulierungen **2**, **4**, **5** und **6** erhalten. Diese Formulierungen haben einen Gehalt an MnO₂ zwischen etwa 40% und 80 Gew.-%, Carbon-Black oder Acetylenschwarz zwischen etwa 5% und 15 Gew.-% und Elektrolyt (9 n KOH) zwischen etwa 15% und 45 Gew.-%.

[0069] Wie man aus Tabelle 1 entnehmen kann, gewährt eine bevorzugte Formulierung **2** eine MnO₂-Nutzung (mAh/g MnO₂), die etwa das 2-fache von dem beträgt, das mit einer konventionell verdichteten festen Kathode (Formulierung A) erhalten wird. Andere bevorzugte Formulierungen **5** und **6** liefern eine MnO₂-Nutzung (mAh/g MnO₂) bei dem 2,2- bzw. 1,6-fachen von dem, was mit der konventionellen verdichteten, festen Kathode (Formulierung A) erhalten wird. Die effektive Gesamtkapazität der AA-Zelle unter Verwendung der Kathodenformulierung **2** (762 mAh) nähert sich der der Zelle AA unter Einsatz einer konventionellen Kathodenformulierung A (914 mAh), wenn die Zellen bei einer hohen Rate von 1 A bis 0,8 Volt Lade-Endspannung entladen werden. Außerdem nähert sich die Gesamtenergieabgabe (0,79 Wh) der AA-Zelle unter Verwendung der Kathodenfor-

mulierung **2** der gleichen Zelle unter Einsatz der konventionellen Kathodenformulierung A (0,93 Wh). Auch übertrifft die effektive Gesamtkapazität der AA-Zelle unter Verwendung der Kathodenformulierung **5** (1.380 mAh) die der AA-Zelle unter Einsatz einer konventionellen Formulierung A (914 mAh). Ebenfalls übertrifft die Gesamtenergieabgabe (1,45 Wh) der AA-Zelle unter Verwendung der Kathodenformulierung **5** die der gleichen Zelle unter Einsatz der konventionellen Kathodenformulierung A (0,93 Wh) bei der hohen Rate der Entladung mit 1 A. Eine AA-Zelle unter Einsatz der Kathodenformulierung **5** wurde ebenfalls bei einer geringen konstanten Stromentnahme von 0,1 A (100 mA) entladen. Die tatsächliche Kapazität der Zelle bei dieser geringen konstanten Stromentnahme (100 mA) betrug 2.250 mAh, was im Vergleich zur Entladekapazität von 2.359 mAh der gleichen Zelle unter Verwendung der Vergleichsformulierung A günstig ist.

[0070] Die tatsächliche Gesamtkapazität der AA-Zelle unter Verwendung von Kathodenformulierung **6** (990 mAh) übertrifft die der AA-Zelle unter Einsatz einer konventionellen Formulierung A (914 mAh). Auch ist die Gesamtenergieabgabe (0,93 Wh) der AA-Zelle unter Verwendung von Kathodenformulierung **6** die gleiche wie die der AA-Zelle unter Einsatz der konventionellen Kathodenformulierung A (0,93 Wh).

[0071] Diese Ergebnisse stellen einen entscheidenden Fortschritt angesichts der Tatsache dar, dass die Zelle, die die Kathodenformulierung **2** enthält, weniger als 40% der tatsächlichen Menge MnO₂ enthält als die konventionelle Zelle (Kathodenformulierung A), und die Formulierungen **5** und **6** weniger als 70% der tatsächlichen Menge an MnO₂ enthalten als die Konventionelle (Kathodenformulierung A).

[0072] Repräsentative Profile für die MnO₂-Nutzungsentladung sind in **Fig. 1A** gezeigt. Das Nutzungsprofil (**Fig. 1A**), die Spannung in Abhängigkeit von mAh/g MnO₂, vergleicht das Entladungsprofil der vorstehend beschriebenen Zelle unter Einsatz der Kathodenformulierungen **2** und **5** der Erfindung mit der Entladung der gleichen Zelle unter Einsatz einer konventionellen Kathode (Formulierung A). Das Entladungsprofil wurde erzeugt, indem jede Zelle mit einer kontinuierlichen Stromentnahme von 1 A bis zu einer Lade-Endspannung von 0,8 V erzeugt wurde. Es wurde beobachtet, dass die Nutzung des MnO₂ an jeder Stelle entlang des Profils der Entladungsspannung für die Kathode der Erfindung größer war.

Repräsentative Alkalizelle unter Einsatz der erfindungsgemäßen Kathode

[0073] **Fig. 1** zeigt eine repräsentative Konfiguration einer Alkalizelle unter Einsatz des Kathodenmaterials der Erfindung. Die Alkalizelle **10** weist ein zylindrisches Stahlgehäuse **20** mit einem verschlossenen Ende **114** und einem offenen Ende **116** auf. Das Gehäuse **20** ist mit einer halbfesten Kathode **12** der Erfindung gefüllt, die MnO₂ aufweist, und mit einer Zink und Elektrolyt aufweisenden Anode **50**. Der Elektrolyt kann eine konventionelle wässrige Mischung von KOH, ZnO und Gelbildner aufweisen. Die Kathode **12** kann zugeführt werden, indem das halbfeste Material, das über eine kitt- oder pastenähnliche Konsistenz verfügt, in die Zelle gedrückt und das Material auf die Innenseite des Gehäuses **20** aufgebracht wird. Die Kathode **12** und Anode **50** können mit Hilfe eines konventionellen für Ionen porösen, cellulosehaltigen Separators **60** getrennt werden. Nachdem das Gehäuse **20** gefüllt wurde, wird ein isolierender Verschluss **160** in das offene Ende **116** eingesetzt. Der Verschluss **160** ist vorzugsweise entsprechend der Darstellung in **Fig. 1** um den peripheren Absatz **118** einrastend eingesetzt, so dass der Verschluss in das offene Ende **116** einschnappt. Der isolierende Verschluss **160** kann einen einstückigen dünnen Membranabschnitt **165** darin aufweisen, der so ausgelegt ist, dass er reißt, wenn der Gasdruck, der sich im Inneren der Zelle aufbaut, einen vorbestimmten Wert überschreitet.

[0074] Der periphere Rand **127** des Gehäuses **20** ist über die Oberseite des isolierenden Verschlusses **160** aufgequetscht. Der isolierende Verschluss **160** schließt das Gehäuse **20** hermetisch ab, so dass keine Luft in die Zelle eintreten kann. Über den peripheren Rand **127** des Gehäuses **20** ist die isolierende Dichtungsscheibe **180** aufgebracht. Die isolierende Dichtungsscheibe **180** kann eine mit Polyethylen beschichtete Dichtungsscheibe aus Papier sein. Auf den Kopf des langgestreckten Stromsammlers **140** ist eine Abschlusskappe **130** aufgeschweißt. Der langgestreckte Stromsampler **140** wird sodann (im Press-Sitz) in die Öffnung **144** des isolierenden Verschlusses **160** eingesetzt, so dass die Abschlusskappe **130** auf der isolierenden Dichtungsscheibe **180** aufsitzt. Der isolierende Verschluss **160** kann aus Polypropylen sein, mit Talcum gefülltem Polypropylen, sulfoniertem Polyethylen oder Nylon. Der Stromsampler **140** kann aus einer Vielzahl bekannter elektrisch leitfähiger Metalle ausgewählt werden, die sich als Materialien für Stromsammler als verwendbar erwiesen haben, beispielsweise Messing, Zinn-plattiertes Messing, Bronze, Kupfer oder Indium-plattiertes Messing. Die Abschlusskappe **130** kann aus einem leitfähigen Metall mit guter mechanischer Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit ausgeführt sein, wie beispielsweise mit Nickel plattierter kaltgewalzter Stahl oder rostfreier Stahl, vorzugsweise Nickel-plattierter, kohlenstoffarmer Stahl. Um den Stromsampler **140** herum kann konventionelles Bitumen-Dichtungsmittel aufgebracht werden, bevor der Sammler in die Öffnung **144** eingesetzt wird. Um das Gehäuse **20** kann ein Dünnschicht-Etikett **170** aufgebracht werden. Die Abschlusskappe **130** wird zur ne-

gativen Klemme der Alkalizelle **10** und der Zapfen **125** des geschlossenen Endes des Gehäuses **20** wird zur positiven Klemme.

Methode des Beladens der festen Kathode

[0075] Unter Bezugnahme auf die beigefügten **Fig. 2A** bis **2J** wird ein bevorzugter Prozess für das Beladen einer halbfesten Kathode **12** in einem zylindrischen Zellengehäuse **20** mit einem offenen Ende **116** gezeigt. Kathode **12** ist ein halbfester Stoff, der im typischen Fall über die Konsistenz eines Kittes oder einer Paste verfügt. Kathode **12** kann zuerst in das Gehäuse **20** (**Fig. 2A**) eingesetzt oder extrudiert (unter Druck gespritzt) werden, so dass sie einen abgemessenen Anteil des Gehäusevolumens ausfüllt (**Fig. 2B**). Man kann eine Separatorfolie **60** (für Ionen poröse Folie, die die Kathode von der Anode trennt) um einen zylindrischen Dorn (Stößel) **40** wickeln. Der Dorn **40** kann mit der um ihn herum gewickelten Separatorfolie **60** (**Fig. 2J**) durch eine verschiebbare Muffe **30** eingesetzt werden, die einen Außendurchmesser hat, der geringfügig kleiner ist als der Innendurchmesser des Gehäuses **20**. Der Dorn **40** kann einen hohlen, langgestreckten Kern **52** aufweisen. Der Dorn **40** kann in das offene Ende **160** des Gehäuses **20** (**Fig. 2C**) eingesetzt werden, so dass der Kopf **44** des Dorns **40** (und Muffe **30**) auf der Oberseite der halbfesten Kathodenpaste **12** (**Fig. 2D**) aufsitzt. Sodann kann eine abwärts gerichtete Kraft **F** (**Fig. 2D**) auf dem Dorn **40** aufgebracht werden, die bewirkt, dass der Kopf **44** des Dorns gegen die Oberfläche der Kathodenpaste **12** nach unten drückt. Wenn sich der Kopf **44** nach unten bewegt, wird Kathode **12** allmählich entlang dem Ringraum **22** (**Fig. 2E**) nach oben gedrückt und verdichtet sich auf der Innenseite des Gehäuses **20**.

[0076] Die Kathode **12** wird nicht zu einer festen Masse, sondern bewahrt ihre halbfeste Eigenschaft. Die Aufwärtsbewegung der Kathodenpaste **12** durch den Ringraum **22** bewirkt, dass sich die Muffe **30** gleitend entlang der Außenseite des Dorns **40** nach oben bewegt, bis ein Teil der Muffe **30** das offene Ende des Gehäuses **116** (**Fig. 2F**) erreicht und überragt, während gleichzeitig der Kopf **44** von Dorn **40** die Unterseite des Gehäuses **20** erreicht. An dieser Stelle füllt nun die gesamte Kathodenpaste **12**, die ursprünglich in das Gehäuse gegossen wurde (**Fig. 2B**), den Ringraum **22** aus (**Fig. 2F**).

[0077] Das Material der Anodenaufschlämmung **50** kann sodann unter Druck durch den zentralen Kern **52** des Dorns **40** gedrückt werden, wodurch bewirkt wird, dass der Dorn **40** in dem Maße nach oben bewegt wird, wie die Füllhöhe des Anodenmaterials in der Zelle weiterhin ansteigt (**Fig. 2G**). Wenn schließlich die Füllhöhe der Anode weiterhin ansteigt, erreicht der Kopf **44** des Dorns **40** das offene Ende **116** des Gehäuses, und der Dorn kann entfernt werden (**Fig. 2H**). Die Separatorfolie **60** wird in der Zelle zurückgelassen, um das Anodenmaterial **50** von dem Kathodenmaterial **12** zu trennen (**Fig. 2I**). Das offene Ende **116** des Gehäuses **20** wird sodann verschlossen, indem der isolierende Verschluss **160**, die Abschlusskappe **130** und der Stromsammler **140** wie vorstehend beschrieben eingesetzt werden.

[0078] Alternativ kann die halbfeste Kathode **12** zu einer Vielzahl von plättchenförmigen Pellets **12a** bis **12d** entsprechend der Darstellung in **Fig. 3B** vor dem Einsetzen in das Zellengehäuse **20** (**Fig. 3C**) vorgeformt werden. Die Pellets können eine typische Höhe von etwa 10 mm zum Einsetzen in ein Gehäuse der Größe AA haben. Im Bezug auf die vorstehend beschriebenen Formulierungen wurden die Formulierungen **5** und **6** zu pelletförmigen Plättchen einer Höhe von etwa 10 mm vorgeformt, bevor sie in das Gehäuse **20** eingesetzt wurden. Das Vorformen der halbfesten Kathode zu pelletförmigen Plättchen kann förderlich sein, um eine größere Gleichförmigkeit der Dichte der Kathode zu erzielen. Nach dem Einsetzen in das Gehäuse **20** können die Pellets leicht nachverdichtet werden, bewahren aber nichtsdestoweniger ihre halbfeste Eigenschaft selbst nach einer leichten Nachverdichtung. Damit kann jedes Pellet **12a** bis **12d** leicht bei einer Temperatur von 20°C durch Einschlagen eines Nagels (Durchmesser 1/16 inch) mit einem Kontaktwinkel von 90°, der zwischen der zentralen Längsachse des Nagels und der Oberfläche des Pellets gebildet wird, ohne Zerspringen des Pellets penetriert werden. Anschließend kann ein konventioneller, zylindrisch geformter Separator **60**, der über ein offenes Ende **62** und ein geschlossenes Ende **64** verfügt, in den Kern des Gehäuses **20** eingesetzt werden, so dass er an der Innenseite der Kathodenpellets **12a** bis **12d** (**Fig. 3G**) fluchtet. Sodann kann der Kern des Gehäuses mit einer Mischung **50** einer Anodenaufschlämmung gefüllt werden. Das offene Ende **116** des Gehäuses **20** wird sodann verschlossen, indem der isolierende Verschluss **160**, die Abschlusskappe **130** und der Stromsammler **140** entsprechend der vorstehend beschriebenen Weise eingesetzt werden.

[0079] Obgleich die vorliegende Erfindung im Bezug auf spezielle Ausführungsformen beschrieben wurde, sollte als selbstverständlich gelten, dass Variationen möglich sind, ohne vom Erfindungsgedanken abzuweichen. Damit soll die Erfindung nicht auf die speziellen Ausführungsformen beschränkt sein vielmehr spiegelt sich ihr Schutzmfang in den Ansprüchen wieder.

Patentansprüche

1. Elektrochemische Alkalizelle, aufweisend eine Anode, die Zink aufweist, und eine Kathode, die Feststoffe aufweist, aufweisend Mangandioxid, und eine wässrige Elektrolytlösung, die Kaliumhydroxid in Zumischung mit den Feststoffen aufweist, worin die Kathode ein halbfester Stoff ist, der über eine Porosität verfügt, die zwischen etwa 45% und 70% liegt, und worin das Volumenverhältnis von Elektrolytlösung in der Kathode zu den halbfesten Stoffen in der Kathode bei einem Wert zwischen etwa 0,7 und 2,3 liegt.
2. Alkalizelle nach Anspruch 1, bei welcher die Kathode in der Zelle ein halbfester Stoff ist, bevor die Entladung der Zelle begonnen wird.
3. Alkalizelle nach Anspruch 1 oder 2, bei welcher die Kathode während der Entladung der Zelle bis 0,8 V ein halbfester Stoff ist.
4. Alkalizelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei welcher der halbfeste Zustand der Kathode die Wirkung einer Erhöhung der tatsächlichen spezifischen Kapazität des MnO_2 hat, wenn die Zelle bei einer mittleren Stromentnahme zwischen 0,5 und 2 A entladen wird.
5. Alkalizelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welcher der halbfeste Zustand der Kathode die Wirkung einer Erhöhung der tatsächlichen spezifischen Kapazität des MnO_2 hat, wenn die Zelle bis 0,8 V bei einer mittleren Stromentnahme zwischen 0,5 und 1,5 A entladen wird.
6. Alkalizelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welcher die prozentuale Nutzung von MnO_2 zwischen etwa 40% und 70% liegt, wenn die Zelle bis 0,8 V bei 1 A entladen wird (berechnet bei 100% Nutzung bei 308 mAh/g).
7. Alkalizelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welcher die halbfeste Kathode eine kittartige Konsistenz hat, so dass sie bei einer Temperatur von 20°C durch Antippen mit einem Nagel (1,6 mm (1/16 inch) Durchmesser) bei einem Kontaktwinkel von 90°, der zwischen der zentralen Längsachse des Nagels und der Oberfläche der Kathode gebildet wird, ohne Zerstörung der Kathode leicht penetriert werden kann.
8. Alkalizelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welcher die halbfeste Kathode eine kinematische Viskosität größer als 100 cSt hat.
9. Alkalizelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welcher das Mangandioxid zwischen etwa 45% und 70 Gew.-% der halbfesten Kathode ausmacht.
10. Alkalizelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welcher die halbfeste Kathode zwischen etwa 5% und 15 Gew.-% Kohlenstoff in Form von Carbon-Black oder Acetylenschwarz aufweist.
11. Alkalizelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welcher die halbfeste Kathode zwischen etwa 6% und 18 Gew.-% Kaliumhydroxid (als reiner Stoff berechnet) aufweist.
12. Alkalizelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welcher die halbfeste Kathode zwischen etwa 9% und 27 Gew.-% Wasser aufweist.
13. Alkalizelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welcher die Zelle hermetisch abgeschlossen ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

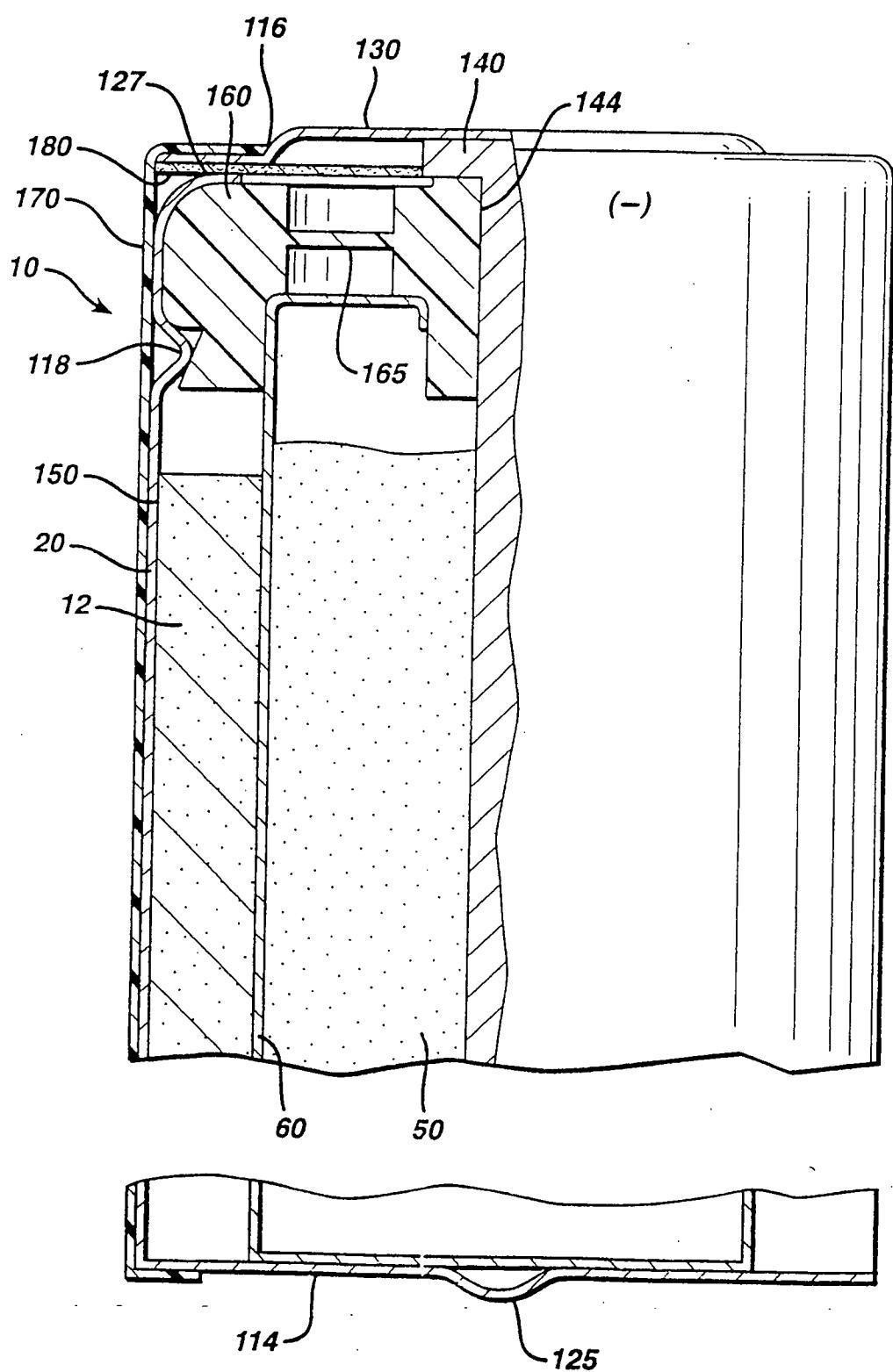
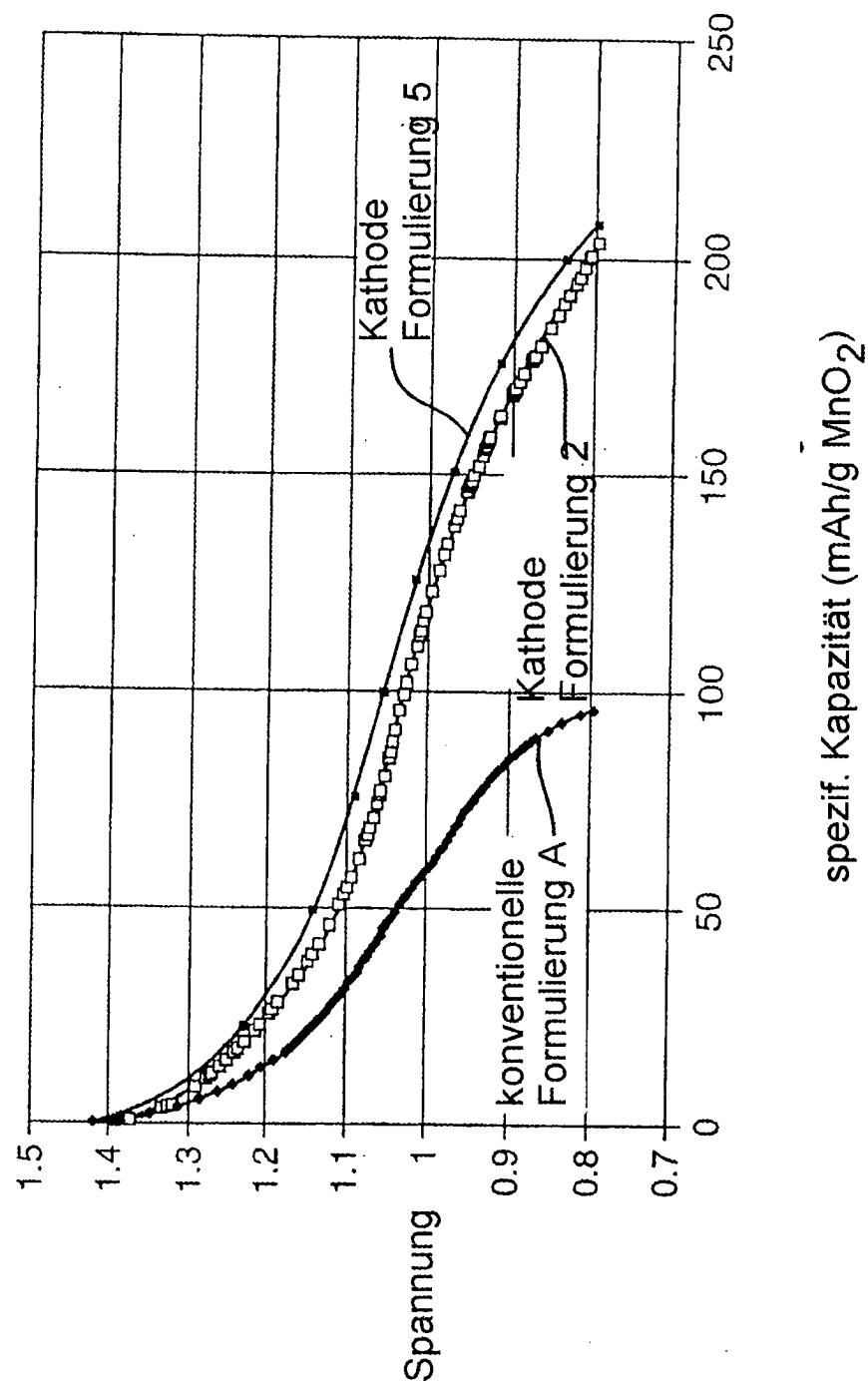
FIG. 1

FIG. 1A



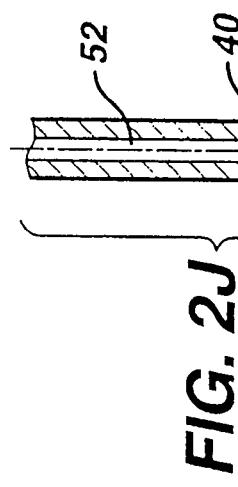


FIG. 2J

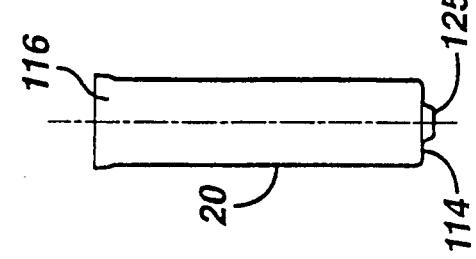


FIG. 2A

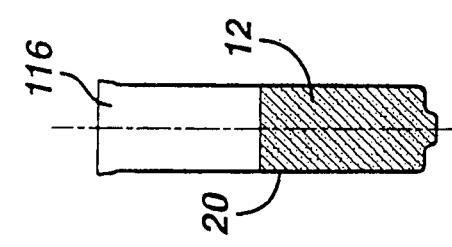


FIG. 2B

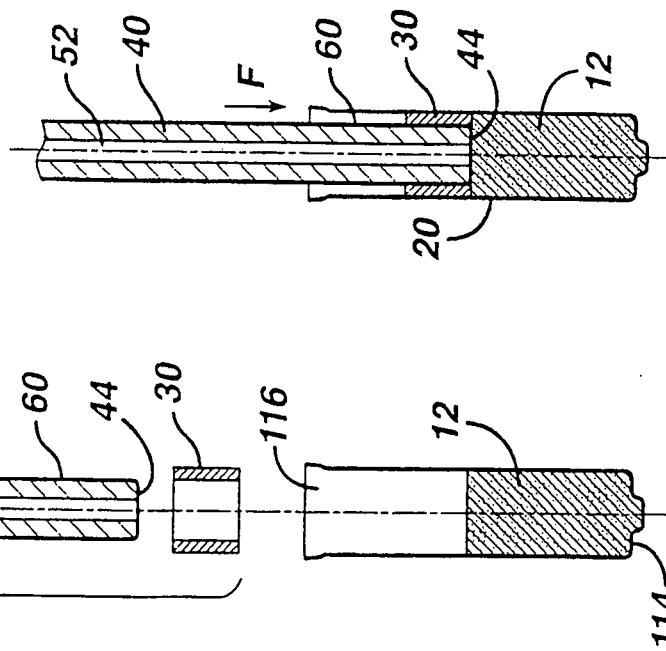


FIG. 2C

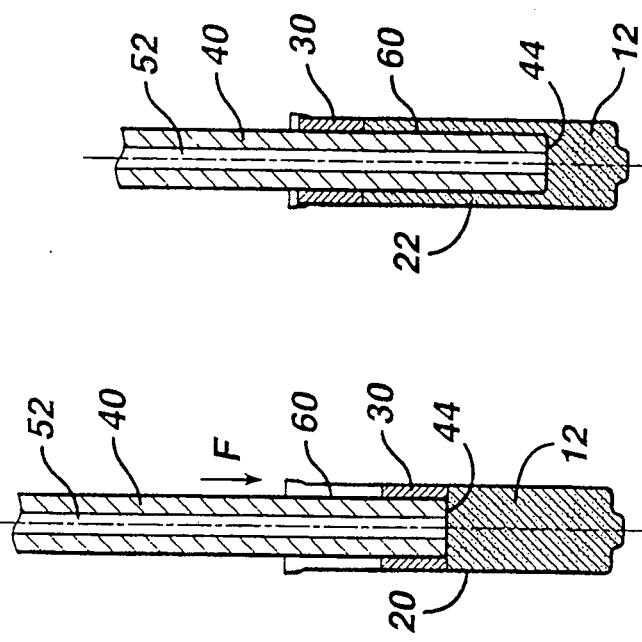


FIG. 2D

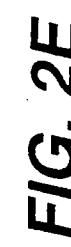


FIG. 2E

FIG. 2I

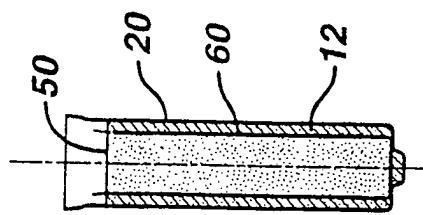


FIG. 2H

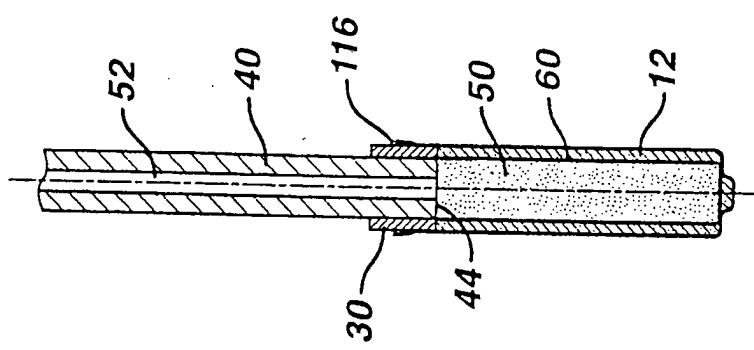


FIG. 2G

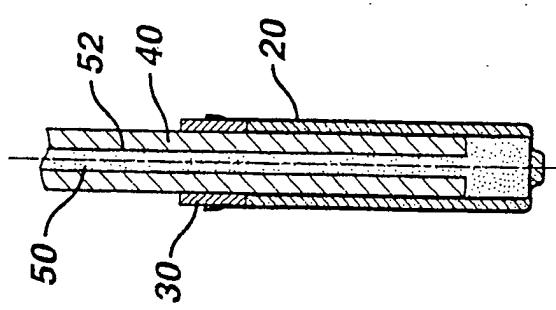
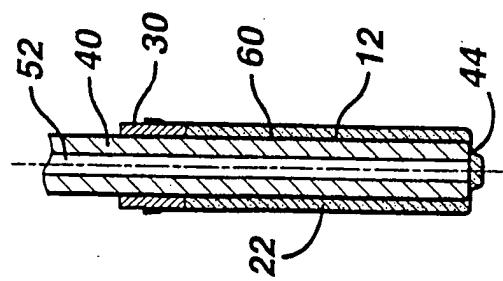


FIG. 2F



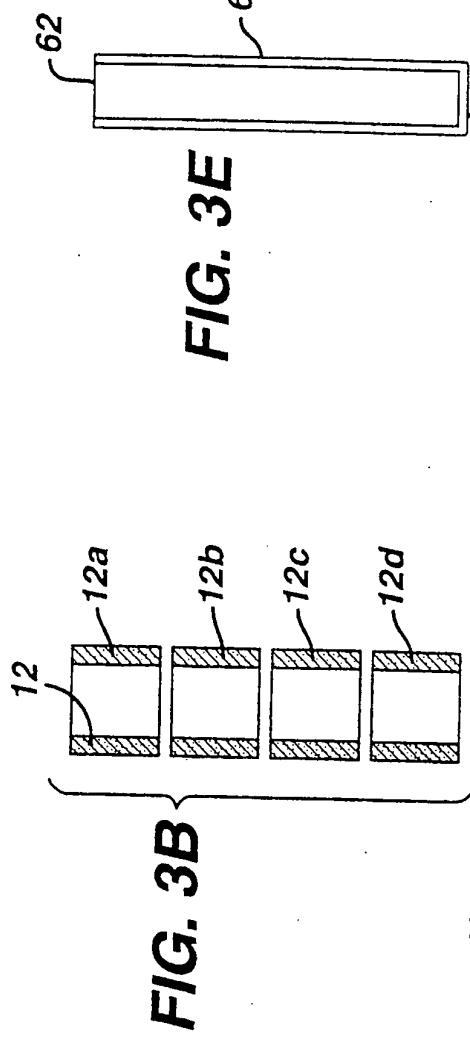


FIG. 3E

