(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 33 596 T2** 2007.09.13

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 930 663 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 33 596.5**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 400 049.5**
(96) Europäischer Anmeldetag: **11.01.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.07.1999**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **18.10.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.09.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***H01M 4/62*** (2006.01)
H01M 4/32 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
9800349 **15.01.1998** **FR**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Saft Finance S.a.r.l., Luxembourg, LU

(74) Vertreter:
Klunker, Schmitt-Nilson, Hirsch, 80797 München

(72) Erfinder:
Bernard, Patrick, 91300 Massy, FR; Dennig, Corinne, 92600 Asnieres sur Seine, FR; Cocciantelli, Jean-Michel, 33000 Bordeaux, FR; Coco, Isabelle, 40100 Dax, FR; Alcorta, Jose, 33000 Bordeaux, FR

(54) Bezeichnung: **Nichtgesinterte Nickelelektrode**

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 Erfindung betrifft eine ungesinterte Nickelelektrode, wie sie in elektrochemischen Sekundärzellen mit alkalischem Elektrolyt verwendet werden, beispielsweise in Nickel-Cadmium-, Nickel-Eisen-, Nickel-Wasserstoff-hydrierbaren Nickel-Metall-Akkumulatoren verwendet wird, außerdem betrifft sie einen eine solche Elektrode enthaltenden Generator.

[0002] Es gibt mehrere Arten von Elektroden, insbesondere gesinterte Elektroden sowie ungesinterte Elektroden, auch als bestrichene oder plastifizierte Elektroden bezeichnet. Die derzeit am weitesten verbreiteten Elektroden sind vom ungesinterten Typ. Im Vergleich zu anderen Elektroden enthält eine ungesinterte Elektrode eine größere Menge aktiven Materials, so daß ihre spezifische Kapazität erhöht ist und ihre Fertigungskosten geringer sind.

[0003] Eine ungesinterte Elektrode setzt sich zusammen aus einem als Stromkollektor fungierenden Träger, der mit einer das aktive Material und ein Bindemittel enthaltenden Paste überzogen ist, welcher üblicherweise ein leitendes Material hinzugefügt ist. Üblicherweise wird sie hergestellt durch Aufbringen der Paste auf einen porösen, dreidimensionalen und leitenden Träger, beispielsweise einen Träger aus Filz oder Schaumstoff aus Metall oder Kohlenstoff.

[0004] Das europäische Patent EP 0 726 607 erwähnt eine Elektrode aus einem porösen Träger, der mit einer Paste bedeckt ist. Der Träger stellt kein kritisches Bauteil dar und kann zweidimensional oder dreidimensional ausgebildet sein. Die Paste enthält das aktive Material, ein leitendes Mittel, ein fluoriertes Harz und ein Verdickungsmittel. Das fluorierte Harz, welches als Bindemittel verwendet wird, kann ein Gemisch aus fluoriertem Harz und einem Thermoplast sein. Die Schrift erläutert nicht die elektrochemische Funktionsweise der Elektrode.

[0005] Aus Kostengründen konzentriert man sich derzeit auf den Einsatz eines zweidimensionalen leitenden Trägers.

[0006] Die japanische Patentanmeldung JP-3 165 469 schlägt eine Nickelelektrode vor, die einen porösen zweidimensionalen leitenden Träger enthält, der mit einer Paste überzogen ist, die Nickelhydroxid, ein leitendes Material und ein thermoplastisches Bindemittel enthält, beispielsweise Butylen/Ethylen/Styrol-Copolymer. Um die Fixierung des aktiven Materials an dem Träger zu garantieren, wird auf jede Elektrodenfläche durch Heißpressen ein Separator angebracht.

[0007] Die europäische Patentanmeldung EP 0 750 358 beschreibt eine ungesinterte Nickelelektrode, deren Träger aus einer gewellten Metallplatte besteht, an der Zähne ausgebildet sind, um eine mikrorauhe Schicht anzunehmen. Auf dieser Schicht wird eine Paste aufgebracht, die Carboxymethylcellulose (CMC) und ein Styrol/Butadien-Copolymer (SBR) enthält.

[0008] Die bekannten Bindemittel zur Herstellung einer Elektrode, die einen dreidimensionalen Träger enthält, erweisen sich für einen zweidimensionalen Träger als ungeeignet. In den beiden obigen Beispielen war es notwendig, auf ein anderes Mittel als das Bindemittel zurückzugreifen, um der Elektrode mechanische Festigkeit zu verleihen.

[0009] Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine Elektrode aus ungesintertem Nickel mit zweidimensionalem oder ebenem Träger vorzuschlagen, bei der die mechanische und chemische Haftung, insbesondere im Hinblick auf elektrochemische Oxidation, verbessert ist.

[0010] Das Ziel der Erfindung ist eine Elektrode aus ungesintertem Nickel mit einem zweidimensionalen leitenden Träger und einer Paste eines elektrochemisch aktiven Materials, welches Nickelhydroxid und ein Bindemittel enthält, welches ein Gemisch aus einem Elastomer und einem kristallinen Polymer enthält, wobei der Anteil des Elastomers zwischen 25 und 60 Gew.-% des Binders beträgt und der Anteil des kristallinen Polymers zwischen 40 und 75 Gew.-% des Binders beträgt.

[0011] Ein Elastomer ist ein Polymer, welches elastische Eigenschaften besitzt. Es ist definiert als ein Polymer, welches bei einer Umgebungstemperatur Ta viskoelastische Eigenschaft besitzt, was bedeutet, daß seine Glasübergangstemperatur Tg unterhalb der Umgebungstemperatur Ta liegt. Die Verwendung eines Elastomers als Bindemittel ermöglicht es, eine Nickelelektrode mit passenden mechanischen Eigenschaften zu erhalten. Wird es allerdings alleine eingesetzt, bildet sich ein Film, der die Körner des aktiven Materials umhüllt

und in starkem Maß die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode beeinträchtigt.

[0012] Vorzugsweise ist das Elastomer ausgewählt aus einem Copolymer von Styrol, Ethylen, Butylen und Styrol (SEBS), einem Terpolymer aus Styrol, Butadien und Vinylpyridin (SBVR) und einem Copolymer von Styrol und Butadien (SBR). Das Copolymer von Styrol und Butadien enthält vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% Styrol.

[0013] Im Gegensatz zu anderen Elastomeren bildet ein vernetzbares Elastomer Polymer-Klümpchen, die sich an und um die Körner des aktiven Materials herum verteilen. Die Vernetzung ermöglicht es, das Kriechen des Polymers einzuschränken. In vorteilhafter Weise handelt es sich bei dem Elastomer um ein vernetzbares Carboxyl-Copolymer von Styrol und Butadien (Carboxyl-SBR), das heißt um SBR, welches -COOH-Gruppen trägt, die seine Vernetzung ermöglichen.

[0014] Das Bindemittel ist ein wesentlicher Bestandteil der Elektrode, da seine Rolle gleichzeitig eine mechanische und eine elektrochemische ist.

[0015] Das Bindemittel hat die Funktion, das Zusammenhalten der Körner des aktiven Materials unter sich und an dem Elektrodenträger zu garantieren, und zwar vor der Montage der Batterie und während ihres Betriebs. Das Bindemittel muß einerseits eine ausreichende chemische Stabilität besitzen. Zunächst muß es chemisch inert bezüglich der Bestandteile der elektrochemischen Generatorzelle sein, sodann muß es in der Lage sein, beständig gegenüber elektrochemischer Oxidation unter den zyklischen Bedingungen zu sein, denen die Elektrode ausgesetzt ist. Gewisse Bindemittel unterliegen im Lauf der Arbeitszyklen einer Beeinträchtigung ihrer Hafteigenschaften. Andererseits muß das Bindemittel in der Lage sein, sich zu verformen, um die Abmessungsschwankungen der Elektrode während ihrer Lebensdauer im Verlauf des Betriebs mitzumachen.

[0016] Das Bindemittel hat außerdem die Funktion, den elektrischen Kontakt zwischen den Körnern des aktiven Materials aufrecht zu erhalten und den Ionenaustausch mit dem Elektrolyten zu begünstigen. Einerseits hängt die elektrochemische aktive Oberfläche einer Elektrode von der durch den Elektrolyten angefeuchteten Elektrodenoberfläche ab. Um die Befeuchtbarkeit der Elektrode durch den wäßrigen Elektrolyten zu begünstigen, muß das Bindemittel hydrophile Eigenschaft besitzen. Wenn die Elektrode unzureichend befeuchtet wird, verkleinert sich ihre aktive Oberfläche, was zu einer Erhöhung der lokalen Stromdichte und einer geschwächten Ladekapazität führt. Andererseits hängt die für den Elektrolyten zugängliche Oberfläche von der Art und Weise ab, in der die Körner des aktiven Materials von dem Polymer eingehüllt und mit ihm verbunden sind. Der Polymerfilm muß Diskontinuitäten besitzen, die Elektronenaustauschvorgänge ermöglichen.

[0017] Ein kristallines Polymer ist gekennzeichnet durch die Existenz einer Schmelztemperatur. Dieses Polymer ist bei Umgebungstemperatur fest. Ein kristallines Polymer kann keinen Film bilden: bei alleiniger Verwendung besitzt es keine ausreichende Kohäsion, um das Halten des aktiven Materials an dem Träger zu garantieren.

[0018] Vorzugsweise wird das kristalline Polymer ausgewählt aus einem fluorierten Polymer und einem Polyolefin wie beispielsweise Polyethylen (PE).

[0019] Wenn das kristalline Polymer ein fluoriertes Polymer ist, so wird es vorzugsweise ausgewählt aus einem fluorierten Copolymer von Ethylen und Propylen (FEP), Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyhexafluorpropylen (PPHF).

[0020] Aus mechanischer Sicht betrachtet, gilt: je größer der Elastomer-Anteil ist, desto besser ist der Zusammenhalt der Elektrode. Die Zugabe eines kristallinen Polymers hat die Funktion, die Kontinuität des Elastomerfilms zu durchbrechen und dadurch die elektrochemischen Leistungsmerkmale der Elektrode zu erhalten. Das erfindungsgemäße Bindemittel sollte mindestens 25 Gew.-% des Elastomers enthalten. Unterhalb dieses Anteils ist die mechanische Festigkeit der Elektrode nicht mehr ausreichend, insbesondere im Fall einer spiralförmig ausgebildeten Elektrode.

[0021] Um den Zusammenhalt und die elektrochemische Funktionsweise der Elektrode während deren gesamter Einsatzdauer zu garantieren, sollte der Anteil des vernetzbaren Elastomers im Bereich von 25 bis 60 Gew.-% des Bindemittels liegen, und der Anteil des kristallinen Polymers sollte im Bereich von 40 und 75 Gew.-% des Bindemittels liegen.

[0022] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform setzt sich das Bindemittel aus 40 bis 60 Gew.-% des Elas-

tomers und 40 bis 60 Gew.-% des kristallinen Polymers zusammen.

[0023] Wenn man in die Paste eine erhöhte Menge Bindemittel eingibt, verringert sich die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode, was zu einer Verminderung des Energievolumens der Generatorzelle führt. Es ist folglich unerläßlich, den unvermeidlichen Kapazitätsverlust zu minimieren, der sich aus der Fertigung der Elektrode ergibt, indem man die kleinstmögliche Menge des Bindemittels eingibt, die notwendig, aber dennoch ausreichend ist, um den Zusammenhalt der Elektrode zu garantieren. Unterhalb eines Anteils von 0,7 Gew.-% des Bindemittels ist die mechanische Festigkeit der Elektrode nicht mehr ausreichend. Der Anteil des Bindemittels gemäß der Erfindung liegt vorzugsweise im Bereich von 0,7 bis 3 Gew.-% der Paste.

[0024] Die vorliegende Erfindung hat den Vorteil, daß eine geringe Masse des Bindemittels ausreicht, um den Zusammenhalt von Elektroden zu garantieren, wobei gleichzeitig eine hervorragende Flexibilität erhalten bleibt, insbesondere im Fall einer spiralförmigen Elektrode.

[0025] Es versteht sich, daß der Ausdruck „elektrochemisch aktives Material, welches Nickelhydroxid enthält" im Rahmen der vorliegenden Patentanmeldung benutzt werden kann, um ein Nickelhydroxid, ein Hydroxid, welches hauptsächlich Nickel enthält, ebenso ein Hydroxid von Nickel mit mindestens einem synkristallisierten Hydroxid eines Elements ausgewählt aus Zink, Cadmium und Magnesium und mindestens einem synkristallisierten Hydroxid eines Elements ausgewählt aus Kobalt, Mangan, Aluminium, Yttrium, Calcium, Strontium, Zirkon und Kupfer bedeutet. Ein synkristallisiertes Hydroxid, welches in Nickelhydroxid enthalten ist, ist ein Hydroxid, welches eine feste Lösung mit Nickelhydroxid bildet, das heißt in einem kontinuierlich veränderbaren Anteil die Atomstellen belegt, die durch das Kristallgitter des Nickelhydroxids definiert sind.

[0026] Vorzugsweise besitzt dieses Hydroxid eine sphärische Form und eine Korngröße zwischen 7 µm und 20 µm.

[0027] Das aktive Material läßt sich mit einer Beschichtung bedecken, die auf Cobaltoxid oder -hydroxid basiert, welches optional andere Elemente wie Nickel, Zink, Aluminium und/oder Mangan enthält, oder alternativ mit einer porösen Metallbeschichtung aus beispielsweise Nickel versehen ist.

[0028] Nickelhydroxid ist eine schlecht leitende Verbindung, die die Zugabe eines leitenden Stoffs erfordert, um einen guten elektrischen Fluß zu ermöglichen. Die Paste enthält außerdem einen leitenden Stoff, welcher aus leitenden Partikeln, leitenden Fasern oder deren Gemischen gebildet ist.

[0029] Der Begriff „Partikel" bedeutet eine sehr geringe Materialmenge, deren drei räumliche Abmessungen in der gleichen Größenordnung liegen, definiert durch eine mittlere Abmessung D_1. Die Form der leitenden Partikel kann sphärisch, quasi-sphärisch oder vollständig unregelmäßig sein. Vorzugsweise haben die leitenden Partikel eine mittlere Abmessung D_1 von weniger oder gleich D/20, wobei D der mittlere Durchmesser der Körner des aktiven Materials ist, wobei vorzugsweise D_1 kleiner oder gleich D/100 ist.

[0030] Die leitenden Partikel werden ausgewählt aus Kohlenstoffpartikeln, Metallpartikeln, beispielsweise aus Nickel, sowie Pulver einer Übergangsmetall-Verbindung wie zum Beispiel Co, CoO oder $Co(OH)_2$.

[0031] Unter „Faser" soll eine sehr geringe Materialmenge verstanden werden, deren eine räumliche Abmessung groß ist im Vergleich zu den beiden anderen, definiert durch eine mittlere Querabmessung D_2 und eine mittlere Länge L_2. Vorzugsweise besitzen die leitenden Fasern eine mittlere Querabmessung D_2 von weniger oder gleich groß D und eine mittlere Länge L_2 von mehr oder gleich dem 25-Fachen des Wertes von D_2, wobei L_2 vorzugsweise größer oder gleich dem 75-Fachen von D_2 ist. Die genannten leitenden Fasern sind ausgewählt aus Kohlenstoffasern, Fasern aus Metall oder mit Metall wie beispielsweise Nickel überzogenen Fasern.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man D_1 kleiner oder gleich 0,1 µm und D_2 kleiner oder gleich 2 µm.

[0033] Vorzugsweise beträgt der Anteil des leitenden Materials in der Paste zwischen 3 und 15 Gew.-% des aktiven Materials. Oberhalb dieses Werts verringert sich die spezifische Kapazität der Elektrode aufgrund des großen Anteils von leitendem Material in der Elektrode.

[0034] Die Paste kann außerdem mindestens eine weitere Zusammensetzung enthalten, ausgewählt aus Zinkverbindungen wie ZnO oder $Zn(OH)_2$, Verbindungen mit Yttrium wie beispielsweise Y_2O_3 oder $Y(OH)_3$ oder Calcium wie CaO, $Ca(OH)_2$ oder CaF_2. Diese Zusammensetzung wird üblicherweise in Form von Pulver zuge-

setzt.

[0035] Damit sich die Elektrode leichter herstellen läßt, enthält die Paste außerdem ein Verdickungsmittel, bei dem es sich um eine Celluloseverbindung handelt, ausgewählt aus Carboxymethylcellulose (CMC), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Hydroxypropylcellulose (HPC) und Hydroxyethylcellulose (HEC).

[0036] Unter dem Begriff „zweidimensionaler Träger" versteht man einen ebenen Träger, auf dem eine Pastenschicht aufgebracht ist. Die Hafteigenschaften des Bindemittels sind wesentlich für die Haltbarkeit der Schicht auf dem Träger, insbesondere im Fall einer spiralförmigen Elektrode. Der zweidimensionale Leiterträger kann ein massiver oder perforierter Streifen, ein expandiertes Metall, ein Maschengebilde oder ein Stoff sein. Es handelt sich beispielsweise um einen vernickelten Stahlstreifen mit einer Dicke zwischen 3×10^3 mm und 10^{-2} mm, wobei die Oberflächenmasse zwischen 3 g/dm^2 und 6 g/dm^2 bei einem Öffnungsanteil im Bereich von 0 % bis 80 % liegt und der Durchmesser der Löcher im Bereich von 0,1 mm bis 3 mm liegt. In einer Variante kann der Träger auch aus einem Schaumstoff mit einer sehr geringen Masse pro Flächeneinheit bestehen, beispielsweise 2 bis 7 g/dm^2, wobei der oben erwähnte Streifen im Zentrum liegt.

[0037] Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht in der leichten Fertigung der Elektroden, da die meisten Polymere in Form einer wäßrigen Emulsion eingesetzt werden können. Die Fertigung der Elektroden durch feuchtes Aufstreichen gefolgt von einer Trocknung wird erleichtert (stabile Paste mit guten rheologischen Eigenschaften).

[0038] Die Erfindung läßt sich ebenso wie weitere Vorteile und Besonderheiten aus der Lektüre der folgenden Beschreibung verstehen, die beispielhaft und ohne Beschränkung zu verstehen ist.

[0039] Einerseits wurden Tests mit folgenden Bindemitteln gemäß Stand der Technik durchgeführt: ein fluoriertes Ethylen-/Propylen-Copolymer (FEP), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyethylen (PE), Polyamid (PA), ein Styrol/Ethylen/Butylen/Styrol-Copolymer (SEBS), ein Styrol/Butadien/Vinylpyridin-Terpolymer (SBVR) mit einer Gewichtszusammensetzung von 15/70,7/14,3, und ein Styrol enthaltendes carboxyliertes Styrol/Butadien-Copolymer (SBR). Andererseits wurden die gleichen Tests mit Bindemittel gemäß der Erfindung durchgeführt, bestehend aus einem Gemisch aus SEBS, einerseits oder carboxyliertem SBR, andererseits, mit Polytetrafluorethylen (PTFE) oder mit Polyethylen (PE) oder gar mit fluoriertem Ethylen-/Propylen-Copolymer (FEP).

[0040] In einem ersten Stadium wurden die mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Bindemittel miteinander verglichen.

[0041] Diese Eigenschaften wurden mit Hilfe von hantelförmigen Teststücken gemessen, die Abmessungen von 40 mm × 4 mm × 1 mm besaßen, ausgebildet mit Hilfe der unten angegebenen Bindemittel. Die unten dargestellte Tabelle I zeigt die Werte für den Elastizitätsmodul E, die Zugfestigkeit K, ausgedrückt in Megapascal (MPa) sowie die prozentuale Bruchdehnung L.

Tabelle I

Bindemittel	E	K	L
PA	16	1,72	10
SEBS	6	-	-
SBVR	0,5	0,3	219
Carboxyliertes SBR	0,25	0,7	630
40 Gew.-% carboxyliertes SBR + 60 Gew.-% PTFE	3,1	0,6	400
50 Gew.-% carboxyliertes SBR + 50 Gew.-% PTFE	1,7	0,5	580
40 Gew.-% carboxyliertes SBR + 60 Gew.-% PE	7,3	2,2	130
50 Gew.-% carboxyliertes SBR + 50 Gew.-% PE	5,4	0,9	270
40 Gew.-% carboxyliertes SBR + 60 Gew.-% FEP	9,5	2	590
50 Gew.-% carboxyliertes SBR + 50 Gew.-% FEP	7,1	1,65	735

[0042] Im Fall der allein verwendeten Polymere FEP, PTFE und PE erwies sich der Zusammenhalt der Elektrode unzureichend für eine mögliche Durchführung dieser Messungen.

[0043] Die erfindungsgemäßen Gemische mit carboxyliertem SBR und kristallinem Polymer erzielten einen guten Kompromiß. Sie vertrugen beträchtliche Verformungen (große Bruchdehnung), was zu einer beträchtlichen Flexibilität der Elektroden führte.

[0044] In einer zweiten Stufe wurde die chemische Stabilität des Polymers als Bindemittel der Elektrode unter den Einsatzbedingungen getestet. Hergestellt wurden die Elektroden in der folgenden Weise mit Hilfe der oben angegebenen Bindemittel.

[0045] Es wurde eine Paste in wäßriger Phase aus einem Gemisch von 97,9 Gew.-% aktiven Materials (Nickelhydroxid), 2 Gew.-% des gewählten Bindemittels und 0,1 Gew.-% eines Cellulose-Verdickungsmittels (HPMC), dem Wasser im Verhältnis von 27 Gew.-% des Gemisches zugefügt wurde, hergestellt. Die Bindemittel wurden in die Paste in Form einer wäßrigen Dispersion eingegeben, mit der Ausnahme, daß SEBS vorab in einer minimalen Menge Toluol gelöst wurde.

[0046] Anschließend wurde die Paste auf einen perforierten Nickelstreifen mit einer Dicke von 0,1 mm, einer Oberflächenmasse von 4,6 g/dm^2 und einem Öffnungsanteil (perforierte Fläche/Gesamtfläche) von 42 % aufgetragen. Die Anordnung wurde bei einer Temperatur von etwa 130°C getrocknet, um eine Elektrode zu erhalten.

[0047] Die Flexibilität S der verschiedenen Elektroden wurde beobachtet. Sodann wurde ein Versuch unternommen, die Elektroden zu wickeln, wobei ihre mechanische Festigkeit R beobachtet wurde. Die qualitativen gewonnen Ergebnisse sind in der unten stehenden Tabelle II zusammengestellt und lassen sich folgendermaßen ausdrücken:
++ Sehr gute mechanische Festigkeit (kein Bröckeln, keine Rißbildung)
+ Gute mechanische Festigkeit (kein Zerbröckeln, jedoch Auftreten von Rissen)
+/– Mittlere mechanische Festigkeit (geringer Materialverlust)
- Schlechte mechanische Festigkeit (beträchtlicher Materialverlust)
-- Kein Elektroden-Zusammenhalt

Tabelle II

Bindemittel	S	R
FEP	--	--
PTFE	-	-
PE	-	-
PA	+	+/-
SEBS	++	++
SBVR	++	++
Carboxyliertes SBR	++	++
60 Gew.-% SBVR + 40 Gew.-% PTFE	+	++
50 Gew.-% carboxyliertes SBR + 50 Gew.-% PTFE	+/-	++
40 Gew.-% carboxyliertes SEBS + 60 Gew.-% PE	++	-
40 Gew.-% carboxyliertes SBR + 60 Gew.-% PE	++	-
40 Gew.-% carboxyliertes SEBS + 60 Gew.-% FEP	++	+/-
40 Gew.-% carboxyliertes SBR + 60 Gew.-% FEP	++	+/-
50 Gew.-% carboxyliertes SBR + 50 Gew.-% FEP	++	+
60 Gew.-% carboxyliertes SBR + 40 Gew.-% FEP	++	+

[0048] Die Kombination der Eigenschaften des Elastomers und des kristallinen Polymers ist von großer Bedeutung für den Einsatz des erfindungsgemäßen Gemisches in einer Elektrode: die Geschmeidigkeit und das Haften an dem Streifen werden erreicht durch das Elastomer, und der Zusammenhalt der Elektrodenanordnung wird durch das kristalline Polymer garantiert.

[0049] Danach wurden Ni-MH-Batterien mit einer Kapazität von etwa 5 Ah gebaut, die drei Negativ-Elektroden mit einer hydrierbaren Legierung vom Typ AB_5 als aktives Material, einen doppellagigen Polyolefin-Separator und zwei Positiv-Elektroden in Form der in obiger Weise hergestellten Elektroden besaßen.

[0050] Diese Batterien wurden für fünf Stunden bei 0,2 Ic aufgeladen, wobei Ic der Strom ist, welcher erforderlich ist, um die Nenn-Kapazität der Batterie in einer Stunde zu entladen, gefolgt durch eine andauernde Überladung bei 0,02 Ic während 96 Tagen. Danach wurde die prozentuale Erhöhung des Anteils T von Carbonaten in den Elektrolyten im Vergleich zu einer Batterie ohne das Bindemittel gemessen. Dieser Parameter ist repräsentativ für die chemische Stabilität des Bindemittels in dem Elektrolyten.

Tabelle III

Bindemittel	T
FEP	2,3
PTFE	9
PE	6
PA	5
Carboxyliertes SBR	1,6
40 Gew.-% carboxyliertes SBR + 60 Gew.-% PE	4
40 Gew.-% carboxyliertes SBR + 60 Gew.-% FEP	2
50 Gew.-% carboxyliertes SBR + 50 Gew.-% FEP	2
60 Gew.-% carboxyliertes SBR + 40 Gew.-% FEP	2

[0051] Diese Ergebnisse zeigen, daß das erfindungsgemäße Bindemittel in dem Elektrolyten stabil ist.

Patentansprüche

1. Ungesinterte Nickelelektrode, enthaltend einen zweidimensionalen leitenden Träger und eine Paste aus einem elektrochemischen aktiven Werkstoff, der Nickelhydroxid und einen Binder enthält, wobei es sich um ein Gemisch aus einem Elastomer und einem kristallinen Polymer handelt, in welchem der Anteil des Elastomers zwischen 25 und 60 Gew.-% des Binders beträgt und der Anteil des kristallinen Polymers zwischen 40 und 75 Gew.-% des Binders beträgt.

2. Elektrode nach Anspruch 1, in der der Binder sich aus 40–60 Gew.-% des Elastomers und 40–60 Gew.-% des kristallinen Polymers zusammensetzt.

3. Elektrode nach Anspruch 1 oder 2, bei der das Elastomer vernetzbar ist.

4. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der das Elastomer ausgewählt ist aus einem Copolymer von Styrol, Ethylen, Butylen und Styrol, einem Terpolymer von Styrol, Butadien und Vinylpyriden, und einem Copolymer von Styrol und Butadien.

5. Elektrode nach Anspruch 4, in der das Elastomer ein vernetzbares Carboxyl-Copolymer von Styrol und Butadien ist.

6. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der das kristalline Polymer ausgewählt ist aus einem Fluorpolymer und einem Polyolefin.

7. Elektrode nach Anspruch 6, in der das kristalline Polymer Polyethylen ist.

8. Elektrode nach Anspruch 8, in der das kristalline Polymer ein Fluorpolymer ist, ausgewählt aus einem Fluorpolymer von Ethylen und Propylen, Polytetrafluorethylen und Hexafluorpropylen.

9. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der das Verhältnis des Bindemittels zwischen 0,7 und 3 Gew.-% der Paste liegt.

10. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der das Nickelhydroxid mindestens ein synkristallisiertes Hydroxid eines Elements aus der Gruppe Zink, Cadmium und Magnesium und mindestens ein synkristallisiertes Hydroxid eines Elements aus der Gruppe Cobalt, Mangan, Aluminium, Itrium, Calcium, Strontium, Zirkon und Kupfer enthält.

11. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der die Paste außerdem einen leitenden Werkstoff enthält, ausgewählt aus leitenden Partikeln, leitenden Fasern und deren Gemischen.

12. Elektrode nach Anspruch 11, in der die leitenden Partikel eine mittlere Abmessung D_1 von ≤ D/20 aufweisen, wobei D der mittlere Durchmesser der Kerne des aktiven Materials ist.

13. Elektrode nach einem der Ansprüche 11 und 12, in der die leitenden Partikel ausgewählt sind aus Kohlenstoffpartikeln, Metallpartikeln und dem Pulver einer Übergangsmetall-Zusammensetzung.

14. Elektrode nach Anspruch 11, in der die leitenden Fasern eine durchschnittliche Querabmessung D_2 von ≤ D aufweisen, wobei D der mittlere Durchmesser der Körner des aktiven Materials ist, und eine mittlere Länge L_2 von ≥ dem 25fachen des Werts von D_2 haben.

15. Elektrode nach einem der Ansprüche 11 und 14, in der die leitenden Fasern ausgewählt sind aus Kohlenstofffasern, Metallfasern oder mit Metall überzogenen Fasern.

16. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der der Anteil des leitenden Materials an der Paste zwischen 3 und 15 Gew.-% des aktiven Materials beträgt.

17. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der die Paste außerdem mindestens eine weitere Zusammensetzung enthält, ausgewählt aus Zusammensetzungen aus Zink, Itrium und Calcium.

18. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der die Paste außerdem ein Verdickungsmittel enthält, bei dem es sich um eine Cellulose-Zusammensetzung handelt, ausgewählt aus Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Hydroxyethylcellulose.

19. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der der zweidimensionale leitende Träger ausgewählt ist aus einem durchgehenden oder perforierten Bandmaterial, einem gewalzten Metall, einem Gitter oder einem Gewebe.

20. Elektrochemischer, mit alkalischem Elektrolyt arbeitender Sekundärgenerator, enthaltend eine Nickelelektrode gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen