

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen gasdicht verschlossenen Nickel/Cadmium-Akkumulator in Knopf-
form mit einer positiven Elektrode, einer negati-
ven Elektrode, welche eine in ein Nickeldrahtge-
webe-Körbchen in Tablettenform eingepreßte
Masseelektrode ist, einem zwischenliegenden
Separator und mit einer die negative Elektrode
elektrisch kontaktierenden kunststoffgebundenen
Kohleschicht zur katalytischen Unterstützung der
Sauerstoffreduktion.

Gasdichte alkalische Akkumulatoren vom
Knopfzellentyp lassen sich mit Strömen $i \geq 0,3 \text{ CA}$
nur unter besonderen Sicherheitsvorkehrungen
wieder aufladen oder überladen, da der entste-
hende Gasdruck das Zellengefäß zu sprengen
droht.

Konventionelle Nickel/Cadmium-Knopfzellen
enthalten negative Elektroden, die so dimensio-
niert sind, daß in ihnen noch ungeladene Masse
($\text{Cd}(\text{OH})_2$) vorliegt, wenn die positive Elektrode
sich bereits im vollgeladenen Zustand befindet
und nur noch gasförmigen Sauerstoff entwickelt.
Dieser gelangt an die negative Elektrode, wo er
auf chemischem bzw. elektrochemischem Wege
reduziert wird. Hierdurch bleibt der Sauerstoff-
druck bei Betrieb mit kleinen Strömen in einem
für das Zellengefäß umschädlichen Bereich.
Andererseits erreicht die negative Elektrode auf-
grund ihrer kapazitätsmäßigen Überdimensionie-
rung, der sogenannten Ladereserve, niemals den
vollgeladenen Zustand, so daß eine Entwicklung
von Wasserstoff verhindert wird. Der sich einstel-
lende stationäre Gleichgewichtsdruck hängt im
übrigen sowohl von der Elektrodengeometrie als
auch von Elektrolytmenge und Umgebungstem-
peratur ab.

Der Wunsch nach schnellerer Ladbarkeit, zu der
Ströme bis zu $i \geq 0,5 \text{ CA}$ aufgewendet werden
müßten, überfordert jedoch das durch die Zellen-
balance herkömmlicher Knopfzellen vorgegebene
Reduktionsvermögen für gasförmigen Sauerstoff.
Unter diesen Umständen können Drücke bis zu 20
bar auftreten, die den bei ca. 10 bar liegenden
Berstdruck normaler Knopfzelle Gehäuse weit
übersteigen.

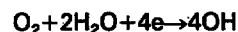
Um den Gasverzehr daher zu intensivieren, hat
man die Wirksamkeit der negativen Elektrode
durch Einführung von Hilfeelektroden, die mit der
Cadmiumelektrode elektrisch parallel geschaltet
sind und vorzugsweise aus katalytisch aktiven
Materialien bestehen, zu unterstützen versucht. In
einem bekannten Fall nach DE-OS 28 26 780
besteht eine solche Hilfeelektrode aus einer net-
zarmierten Aktivkohleschicht, die hydrophil ist,
und einer hydrophobenschicht aus porösem Poly-
tetrafluoräthylen (PTFE), wobei die Aktivkohle-
schicht der Oberfläche der Cadmiumelektrode
unmittelbar aufliegt, während die hydrophobe
PTFE-Schicht von der Oberfläche der Cadmiume-
lektrode angewandt ist.

In anderen Fällen (vergl. J. MRHA et al., Journal
of Power Sources, Vol. 8 Ne. 1, Seiten 3-8 (1982),
Elsevier Sequoia, Lausanne (CH)), sind die Hilfs-

elektroden zumeist aus einer Mischung von Aktiv-
kohle und PTFE-gebundener Cadmiummasse,
welche identisch mit der aktiven Masse der nega-
tiven Hauptelektrode ist, zusammengesetzt und
als gesonderte Schichten auf die dem Gasraum
zugekehrte Seite der Hauptelektrode aufgepreßt.

Aus der US-A-3 438 812 sind auch Cadmiu-
melektroden bekannt, die am gleichen Ort nur
eine dünne Oberflächenbelegung eines kataly-
tisch wirksamen Materials, z.B. fein verteiltes
Platin, aufweisen.

Das elektrokatalytisch aktive Material einer
Hilfeelektrode, auch Sauerstoffverzehrelektrode,
erleichtert den Elektronenaustausch im Sinne der
Gleichung



und setzt so das anfallende Sauerstoffgas auf
elektrochemischem Wege um.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe
besteht darin, einen Nickel/Cadmium-Akkumula-
tor vom Knopfzellentyp anzugeben, bei welchem
eine Kohlebeschichtung der negativen Elektrode
zum Zwecke der Sauerstoffreduktion auf eine
besonders einfache und fertigungstechnisch
rationelle Weise realisiert ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den im
kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebe-
nen Mitteln gelöst.

Die Erfindung nutzt demzufolge für ihren spe-
ziellen Zweck die der Armierung der gepreßten
Masseelektroden für Knopfzellen dienenden
Gewebekörbchen bzw. deren Abdeckungen aus
Nickeldrahtgewebe unmittelbar aus. Bei der her-
kömmlichen Massenfertigung werden beide Teile
aus endlosem Gewebeband zunächst als Ronden,
gelegentlich auch in ovalen Formen, ausgestanzt,
das eine Teil zu einem oben offenen Körbchen
geformt und nach Einlegen der unabhängig vor-
gepreßten Elektrodentablette sowie des Körb-
chendeckels der über die Deckeinslage hinaus-
stehende Rand des Körbchens nach innen umge-
bördelt. Die Masseelektrode ist so mit einer guten
elektronischen Ableitung versehen und allseitig
gegen Ausschlammen geschützt.

Es ist aus möglich, Nickeldrahtgewebekörb-
chen so zu formen, daß der obere Teil des Randes
nach außen absteht und so einen peripher umlau-
fenden Flansch bildet, der sich mit dem Rand
eines entsprechend zugeschnittenen Deckelteils
mit einem größeren Umriß als dem der Elektrod-
entablette überlappt, und das Körbchen dann
durch einen beide Randpartien erfassenden Bör-
delvorgang zu verschließen.

Erfindungsgemäß ist nun in das Nickeldrahtge-
webe zumindest des Körbchendeckels der negati-
ven Cadmiumelektrode eine Mischung aus Aktiv-
kohle, Leitgraphit und einem Bindemittel, vor-
zugsweise durch Aufwalzen, eingebracht. Als Bin-
demittel ist beispielsweise Polyisobutyl oder
wegen seiner Oxidationsbeständigkeit noch bes-
ser Polytetrafluoräthylen (PTFE) geeignet. Die
Anteile der drei Komponenten an der kohlehalti-
gen Mischung sollten erfindungsgemäß bei

57—58 Gew.% Aktivkohle, 8—12% Gew.% Leitruf und 22—28 Gew.% PTFE liegen.

Mit der Beschichtung des aus Ni-Gewebe bestehenden Körbchendeckels durch die angegebene Aktivkohlemischung ist der negative Cadmiumelektrode des erfindungsgemäßen gasdichten Akkumulators eine ebenso einfache wie wirksame Hilfselektrode für den Sauerstoffverzehr beigegeben, deren Eingliederung in den üblichen Fertigungsablauf der Knopfzelle keinerlei zusätzliche Montageschritte erfordert. Unter den erwähnten Strombedingungen für eine Schnellladung findet kein kritischer Druckanstieg aufgrund schleppenden Gasverzehrs mehr statt.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn im Hinblick auf den einwandfreien Gasverzehr, der das Vorhandensein von Dreiphasengrenzen erforderlich macht, dem Körbchendeckel außenseitig noch eine hochporöse PTFE-Folie zugeordnet ist. Sie wird zweckmäßig auf den kohlebeschichteten Körbchendeckel bei der Montage aufgelegt und beim Umschlagen bzw. Umbördeln des überstehenden Körbchenrandes gemeinsam mit dem Deckel fixiert. Wie sich gezeigt hat, übt die PTFE-Folie aufgrund ihrer Hydrophobizität neben dem bereits in der Kohlebeschichtung vorhandenen PTFE eine verstärkte zurückstoßende Wirkung auf die Elektrolytflüssigkeit aus, die im wesentlichen im Separator und in den porösen Elektroden festgelegt ist. Auf diese Weise wird ein Überfluten der kohlehaltigen Schicht im Falle einer zu reichlichen Elektrolytdosierung sicher verhindert und der Gasverzehr aufrecht erhalten.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung kann die negative Cadmiumelektrode, entweder zusätzlich zu der beschriebenen PTFE-Folie oder für sich allein, mit einer Ionenaustauschermembran versehen werden, die zwischen der Elektrodentablette und dem beschichteten Körbchendeckel angeordnet ist. Gegebenenfalls liegt dann mit dieser Membran, dem kohlebeschichteten Körbchendeckel und der PTFE-Folie eine Dreischichtanordnung vor. Die Ionenaustauschermembran ist für aus der Elektrodentablette evtl. austretendes Cadmium undurchlässig, verhindert damit eine Abscheidung des Metalls im Bereich der Aktivkohleschicht und schützt deren katalytische Wirksamkeit.

Die erfindungsgemäßen Maßnahmen werden durch zwei Figurendarstellungen verdeutlicht.

Figur 1 zeigt einen Nickel/Cadmium-Akkumulator vom Knopfzellentyp gemäß der Erfindung im Schnitt.

Figur 2 zeigt die Druckentwicklung in einer Nickel/Cadmium-Zelle 250 DK mit und ohne erfindungsgemäße Ausstattung.

Nach Figur 1 enthält die Knopfzelle 1 in dem Gehäusebecher 2 mit Deckel 3, die durch die Kunststoffdichtung 4 gegeneinander isoliert und abgedichtet sind, eine positive Ni O OH-Elektrodentablette 5 und eine negative Cd-Elektrodentablette 6, beide durch Körbchen 7 und Körbchendeckel 8 aus Nickeldrahtgewebe armiert, ferner einen Vliesseparator 9, zugleich Elektrolytreser-

voir, eine Bodeneinlage 10 sowie eine Kontaktfeder 11.

In einer ersten Ausführungsform der Erfindung (linke Hälfte der Figure 1) ist der Körbchendeckel 8 der Cadmiumelektrode mit einer in das Nickeldrahtgewebe eingewalzten und PTFE-gebundenen Aktivkohleschicht 12 versehen. In einer zweiten, vorzugsweisen Variante der Erfindung (rechte Hälfte der Figure 1) ist die Aktivkohleschicht sowohl außenseitig durch eine hochporöse PTFE-Folie 13 als auch innenseitig durch eine Ionenaustauschermembran 14 ergänzt.

Den Kurven der Figur 2 liegen Zahlenwerte der Tabelle 1 zugrunde, die durch Druckmessungen an Knopfzellen des Typs 250 DK (K=250 mAh) mit (Kurve A) und ohne erfindungsgemäßen Gasverzehr (Kurve B) gefunden wurden. Die Messungen wurden bei einer Umgebungstemperatur von 20°C während des 53. Ladezyklus bei einem Lade-strom $i=0,5$ CA (125 mA) durchgeführt.

TABELLE 1

Innendrucke P von Ni/Cd-Knopfzellen DK 250 in bar

Ladedauer (h)	konventionelle Zelle	erfindungsgemäße Zelle
1	0	0
2	1,9	0,3
3	8,5	0,6
4	13,0	1,0
5	16,0	1,2
6	17,4	1,4
7	18,0	1,4

Die günstige Wirkung der als Gasverzehrelektrode fungierenden erfindungsgemäßen Aktivkohleschicht ist hierbei augenfällig. Bei deren Gegenwart stellt sich ein weit unter der Berstgrenze von ca. 10 bar liegender konstanter Gasdruck ein. Die Versuchsdurchführung in einem Druckgefäß verhinderte ein Bersten der konventionellen Vergleichszelle, welches nach einer Ladedauer von ca. 3,5 h eingetreten wäre. Kurve B zeigt deshalb an dieser Stelle keinen Abbruch.

Patentansprüche

1. Gasdicht verschlossener Nickel/Cadmium-Akkumulator in Knopfform mit einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode, welche eine in ein Nickeldrahtgewebe-Körbchen in Tablettenform eingepreßte Masseelektrode ist, einem zwischenliegenden Separator und mit einer die negative Elektrode elektrisch kontaktierenden kunststoffgebundenen Kohleschicht zur katalytischen Unterstützung der Sauerstoffreduktion, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohleschicht eine Mischung aus 58 bis 72 Gew.% Aktivkohle, 8 bis 12 Gew.% Leitruf und 22 bis 28 Gew.% Polytetrafluorethylen zugrundeliegt, die in das Nickeldrahtgewebematerial des Körbchendeckels eingebracht ist, und daß zwischen der Elektrodentablette und dem kohlebeschichteten Körb-

57—58 Gew.% Aktivkohle, 8—12% Gew.% Leitruß und 22—28 Gew.% PTFE liegen.

Mit der Beschichtung des aus Ni-Gewebe bestehenden Körbchendeckels durch die angegebene Aktivkohlemischung ist der negativen Cadmiumelektrode des erfindungsgemäßen gasdichten Akkumulators eine ebenso einfache wie wirksame Hilfselektrode für den Sauerstoffverzehr beigegeben, deren Eingliederung in den üblichen Fertigungsablauf der Knopfzelle keinerlei zusätzliche Montageschritte erfordert. Unter den erwähnten Strombedingungen für eine Schnellladung findet kein kritischer Druckanstieg aufgrund schleppenden Gasverzehrs mehr statt.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn im Hinblick auf den einwandfreien Gasverzehr, der das Vorhandensein von Dreiphasengrenzen erforderlich macht, dem Körbchendeckel außenseitig noch eine hochporöse PTFE-Folie zugeordnet ist. Sie wird zweckmäßig auf den kohlebeschichteten Körbchendeckel bei der Montage aufgelegt und beim Umschlagen bzw. Umbördeln des überstehenden Körbchenrandes gemeinsam mit dem Deckel fixiert. Wie sich gezeigt hat, übt die PTFE-Folie aufgrund ihrer Hydrophobizität neben dem bereits in der Kohlebeschichtung vorhandenen PTFE eine verstärkte zurückstoßende Wirkung auf die Elektrolytflüssigkeit aus, die im wesentlichen im Separator und in den porösen Elektroden festgelegt ist. Auf diese Weise wird ein Überfluten der kohlehaltigen Schicht im Falle einer zu reichlichen Elektrolytdosierung sicher verhindert und der Gasverzehr aufrecht erhalten.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung kann die negative Cadmiumelektrode, entweder zusätzlich zu der beschriebenen PTFE-Folie oder für sich allein, mit einer Ionenaustauschermembran versehen werden, die zwischen der Elektrodentablette und dem beschichteten Körbchendeckel angeordnet ist. Gegebenenfalls liegt dann mit dieser Membran, dem kohlebeschichteten Körbchendeckel und der PTFE-Folie eine Dreischichtanordnung vor. Die Ionenaustauschermembran ist für aus der Elektrodentablette evtl. austretendes Cadmium undurchlässig, verhindert damit eine Abscheidung des Metalls im Bereich der Aktivkohleschicht und schützt deren katalytische Wirksamkeit.

Die erfindungsgemäßen Maßnahmen werden durch zwei Figurendarstellungen verdeutlicht.

Figur 1 zeigt einen Nickel/Cadmium-Akkumulator vom Knopfzellentyp gemäß der Erfindung im Schnitt.

Figur 2 zeigt die Druckentwicklung in einer Nickel/Cadmium-Zelle 250 DK mit und ohne erfindungsgemäße Ausstattung.

Nach Figur 1 enthält die Knopfzelle 1 in dem Gehäusebecher 2 mit Deckel 3, die durch die Kunststoffdichtung 4 gegeneinander isoliert und abgedichtet sind, eine positive Ni O OH-Elektrodentablette 5 und eine negative Cd-Elektrodentablette 6, beide durch Körbchen 7 und Körbchendeckel 8 aus Nickeldrahtgewebe armiert, ferner einen Vliesseparator 9, zugleich Elektrolytreser-

voir, eine Bodeneinlage 10 sowie eine Kontaktfeder 11.

In einer ersten Ausführungsform der Erfindung (linke Hälfte der Figure 1) ist der Körbchendeckel 8 der Cadmiumelektrode mit einer in das Nickeldrahtgewebe eingewalzten und PTFE-gebundenen Aktivkohleschicht 12 versehen. In einer zweiten, vorzugsweisen Variante der Erfindung (rechte Hälfte der Figure 1) ist die Aktivkohleschicht sowohl außenseitig durch eine hochporöse PTFE-Folie 13 als auch innenseitig durch eine Ionenaustauschermembran 14 ergänzt.

Den Kurven der Figur 2 liegen Zahlenwerte der Tabelle 1 zugrunde, die durch Druckmessungen an Knopfzellen des Typs 250 DK (K=250 mAh) mit (Kurve A) und ohne erfindungsgemäßen Gasverzehr (Kurve B) gefunden wurden. Die Messungen wurden bei einer Umgebungstemperatur von 20°C während des 53. Ladezyklus bei einem Ladestrom $i=0,5$ CA (125 mA) durchgeführt.

TABELLE 1

Innendrucke P von Ni/Cd-Knopfzellen DK 250 in bar

Ladedauer (h)	konventionelle Zelle	erfindungsgemäße Zelle
1	0	0
2	1,9	0,3
3	8,5	0,6
4	13,0	1,0
5	16,0	1,2
6	17,4	1,4
7	18,0	1,4

Die günstige Wirkung der als Gasverzehrelektrode fungierenden erfindungsgemäßen Aktivkohleschicht ist hierbei augenfällig. Bei deren Gegenwart stellt sich ein weit unter der Berstgrenze von ca. 10 bar liegender konstanter Gasdruck ein. Die Versuchsdurchführung in einem Druckgefäß verhinderte ein Bersten der konventionellen Vergleichszelle, welches nach einer Ladedauer von ca. 3,5 h eingetreten wäre. Kurve B zeigt deshalb an dieser Stelle keinen Abbruch.

Patentansprüche

1. Gasdicht verschlossener Nickel/Cadmium-Akkumulator in Knopfform mit einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode, welche eine in ein Nickeldrahtgewebe-Körbchen in Tablettenform eingepreßte Masselektrode ist, einem zwischenliegenden Separator und mit einer die negative Elektrode elektrisch kontaktierenden kunststoffgebundenen Kohleschicht zur katalytischen Unterstützung der Sauerstoffreduktion, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohleschicht eine Mischung aus 58 bis 72 Gew.% Aktivkohle, 8 bis 12 Gew.% Leitruß und 22 bis 28 Gew.% Polytetrafluorethylen zugrundeliegt, die in das Nickeldrahtgewebematerial des Körbchendeckels eingebracht ist, und daß zwischen der Elektrodentablette und dem kohlebeschichteten Körb-



chendeckel eine Ionenaustauschermembran angeordnet ist.

2. Nickel/Cadmium-Akkumulator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der kohlebeschichtete Körbchendeckel außenseitig mit einer hydrophoben Membran versehen ist.

3. Nickel/Cadmium-Akkumulator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Membran eine Polytetrafluorethylenfolie ist.

Revendications

1. Accumulateur nickel/cadmium étanche aux gaz, en forme de bouton, avec une électrode positive et une électrode négative, chacune de ces électrodes étant constituée par une masse active pressée sous forme de tablette dans une petite corbeille en tissu de fils de nickel, avec un séparateur placé entre ces électrodes, et avec une couche de charbon liée à une matière synthétique se trouvant en contact électrique avec l'électrode négative pour aider catalytiquement la réduction d'oxygène, accumulateur caractérisé en ce qu'à la base de la couche de charbon est un mélange de 58 à 72% en poids de charbon actif, de 8 à 12% en poids de suie conductrice et de 22 à 28% en poids de polytétrafluoréthylène, qui est introduit dans le matériau en tissu de fils de nickel du couvercle de la petite corbeille, tandis qu'entre la tablette d'électrode et le couvercle revêtu de charbon de la petite corbeille, est disposée une membrane d'échangeur d'ions.

2. Accumulateur nickel/cadmium selon la revendication 1, caractérisé en ce que le couvercle

revêtu de charbon de la petite corbeille est muni sur sa face externe, d'une membrane hydrophobe.

3. Accumulateur nickel/cadmium selon la revendication 2, caractérisé en ce que la membrane hydrophobe est un film de polytétrafluoréthylène.

Claims

1. Gas-tight nickel cadmium battery in the shape of a button with a positive electrode, a negative electrode, which is an electrode comprising an active mass pressed in the form of a tablet into a small nickel wire cloth basket, an intermediate separator and with a carbon layer bonded with synthetic material and electrically contacting the negative electrode, for catalytically supporting the oxygen reduction, characterised in that forming the basis of the carbon layer, is a mixture of 58 to 72% by weight active carbon, 8 to 12% by weight conducting carbon black and 22 to 28% by weight polytetrafluoroethylene, which is introduced into the nickel wire cloth material of the small basket lid and that located between the electrode tablet and the carbon-coated small basket lid is an ion exchange membrane.

2. Nickel cadmium battery according to Claim 1, characterised in that the carbon-coated small basket lid is provided on the outside with a hydrophobic membrane.

3. Nickel cadmium battery according to Claim 2, characterised in that the hydrophobic membrane is a polytetrafluoroethylene film.



* C L M S *