



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 96 642 T5** 2004.04.22

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/086992**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **102 96 642.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/12441**
(86) PCT-Anmeldetag: **19.04.2002**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **31.10.2002**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **22.04.2004**

(51) Int Cl.7: **H01M 4/42**
H01M 4/48

(30) Unionspriorität:
09/839,668 **19.04.2001** **US**

(71) Anmelder:
Zinc Matrix Power, Inc., Santa Barbara, Calif., US

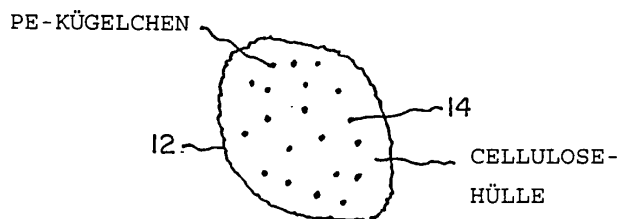
(74) Vertreter:
Abitz & Partner, 81679 München

(72) Erfinder:
**Cheiky, Michael, Santa Barbara, Calif., US; Hago,
Wilson, Ventura, Calif., US**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Zinkanodenmatrix für eine wiederaufladbare Alkalibatterie**

(57) Hauptanspruch: Anodenpaste für eine Alkalibatterie,
umfassend:
Celluloseteilchen und Körner aus Metallanodenmaterial,
wobei die genannten Teilchen eine Dispersion aus Kohlen-
wasserstoffkügelchen enthalten und die genannten Teil-
chen die genannten Körner umschließen, um einen ge-
stützten Hohlraum zu bilden.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Pastenmaterial, das in einer wiederaufladbaren Alkalibatterie auf Zinkbasis verwendet wird, und insbesondere betrifft diese Erfindung eine Matrix für Zinkteilchen in einer Anode für eine sekundäre Zink-Silber-Batterie.

Hintergrund der Erfindung

[0002] In der modernen Elektronik besteht ein Bedarf nach wiederaufladbaren Hochleistungsbatterien. Eine Silber-Zink-Batterie, die mit die höchsten Energiedichten sowohl pro Gewichtseinheit als auch pro Volumeneinheit sowie extrem hohe Entladungsraten besitzt, scheint eine ideale Lösung zur Deckung dieses Bedarfs zu sein. Eine Batterie auf Zinkbasis stellte jedoch in der Vergangenheit für die Batteriehersteller viele Probleme dar. Eines dieser Probleme umfaßt die Unterdrückung der Zinkattdiffusion innerhalb der Batterie. Dies ist ein besonders schwerwiegendes Problem, da Zink in den stark alkalischen Umgebungen, die routinemäßig als Elektrolyt in diesen Batterietypen verwendet werden, extrem löslich ist. Die Anwesenheit von KZn(OH)_x , wobei $x=1$ bis 3 ist, stellt für die Batteriehersteller ein zweischneidiges Schwert dar. Einerseits ermöglicht die hohe Löslichkeit schnelle Stromspitzen, die mit anderen Batteriesystemen typischerweise nicht zu erreichen sind. Andererseits jedoch diffundieren aufgrund dieser hohen Löslichkeit Zinkionen in unerwünschte Bereiche innerhalb der Batterie. Bei der Wiederabscheidung führt diese Zinkdiffusion zu dem wohlbekannten Phänomen der Elektrodenformveränderung und zur Gegenwart von Zinkdendriten innerhalb der Batterien. Diese Formveränderung umfaßt eine Anhäufung des Zinks zur Mitte der Batterie hin, während sich gleichzeitig Zink an den Rändern abreichert. Dendrite können leicht aufgrund der Zinkkonzentrationsgradienten innerhalb der Batterie gebildet werden. Die unerwünschteste Auswirkung ihrer baumartigen Strukturen ist die Zerstörung der Trennmembranen, was zu einem Batteriekurzschluß führt.

[0003] Die auf diesem Gebiet tätigen Forscher haben verschiedene Ansätze zur Verhinderung der Elektrodenformveränderung und zur Verringerung der Zinkdendritbildung getestet. Sie können in fünf verschiedene Kategorien eingeteilt werden. Der erste Ansatz umfaßt die Berücksichtigung der Umverteilung von Zink, indem begonnen wird mit in der Mitte abgereichertem und an den Rändern angehäuften Zink. Der zweite Ansatz versucht, das Problem durch Modifizieren des elektrischen Feldes, das auf das Zink einwirkt, zu lösen, so daß auf die Ränder ein stärkeres elektrisches Feld wirkt als auf die Mitte. Ein dritter Ansatz umfaßt Versuche zur Verringerung der Löslichkeit des Zinks, indem es mit anderen Mittel komplexiert wird. Der vierte Ansatz umfaßt Versuche, die Löslichkeit von Zink durch Einkapseln in einer Matrix, typischerweise in einer Matrix, die Geliermittel enthält, zu verringern. Der fünfte und letzte Ansatz umfaßt Versuche, einen gegen Zinkdendrite resistenten Separator zu erzeugen. Das Einkapseln ist von den Ansätzen zur Verbesserung der Anodenleistung der Vielversprechendste.

Stand der Technik

[0004] Die Einkapselung hat sich auf die Verwendung von Mitteln konzentriert, die in Gegenwart des Elektrolyten leicht aufquellen. In dem US-Patent Nr. 5 686 204 verwenden Bennet et al. vernetzte CARBOPOL-Acrylsäure als Geliermittel mit hoher Absorptionsleistung. In dem US-Patent Nr. 4 368 244 verwendet Danzig ein Pastenmaterial, das aus Diacetonacrylamid und Acrylsäure besteht. Sehm lehrt in US-Patent Nr. 4 778 737 Zink, das von Acrylamid- und Acrylatpolymeren umgeben ist.

[0005] Polyethylenoxid (PEO) wurde in mehreren Patenten als Geliermittel offenbart, einschließlich US-Patent Nr. 5 384 214 von Sugihara et al., welche ein aus PEO und einer Perfluoralkylkette hergestelltes Tensid verwenden. Ähnlich verwenden Getz et al. in US-Patent Nr. 5 464 709 ein methoxyliertes Polyethylenoxid (Carbowax 550).

[0006] Noch andere haben die Verwendung von vernetzten Vinylalkoholen als bevorzugte Geliermittel untersucht. So offenbaren Ito et al. in US-Patent Nr. 5 525 444 eine Elektrode mit einer aus einem Vinylalkohol, vernetzt mit einem COOX-Gruppen enthaltenden Rest, hergestellten Paste. Suga et al. bringen in dem US-Patent Nr. 5 382 482 Zink in direkten Kontakt mit einem vernetzten Polymer, wie z.B. bei der Vernetzung von Polyvinylalkohol und Dimethyldiethoxysilan.

[0007] Polyacrylsäure wird von Shinoda et al. in US-Patent Nr. 5 376 480 verwendet, wohingegen Goldstein in US-Patent Nr. 5 206 096 eine Mischung aus organischen Inhibitoren und einem Geliermittel, wie z.B. Polyacrylsäure, Carboxymethylcellulose und hydrolysiertem Polyacrylnitril, offenbart. Kordesh et al. lehren in US-Patent Nr. 5 281 497 vernetzte Stärke als das bevorzugte Geliermittel.

[0008] Schließlich schlagen Suga et al. in US-Patent Nr. 5 348 820 eine Polymerschicht vor, die in Kontakt mit dem Zink steht, wobei das genannte Polymer eine Sauerstoffpermeabilitätskonstante von mehr als 10^{-13}

$\text{cm}^3\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ besitzt.

[0009] Keines der obigen Patente behandelt bestimmte Besonderheiten von Zinkelektroden. Als erstes neigt Zink dazu, bei der Wiederabscheidung das Geliemittel zu verdrängen. Dies erzeugt Hohlräume für die Zinkionendiffusion. Zweitens kommt es zu bedeutenden Dichteveränderungen, wenn das Zink zum Zinkoxid entladen wird und umgekehrt. Schließlich befassen sich diese Patente nicht mit der Wasserstoffherzeugung, die während der Überladung auftritt. Alle diese Auswirkungen, die getrennt oder in Kombination wirken können, tragen zur Zerstörung der ursprünglichen Zinkmatrix bei.

Zusammenfassung der Erfindung

[0010] Die vorliegende Erfindung stellt ein Material zur Verfügung, welches das Zink in einer dreidimensionalen Gittermatrix umgibt und welches das Zink dazu bringt, sich wieder in der gleichen Maschenweite, in der es ursprünglich zusammengestellt worden war, abzuscheiden. Zweitens wurde das Material so entwickelt, daß es trotz des Zink-Kreisprozesses mechanisch stabil ist. Drittens bleibt die Anodenpaste der Erfindung während des gesamten Aufladezyklus elektrisch verbunden. Schließlich besitzt die Anode einen schnellen Ionentransport, eine hervorragende Anpassung an Zinkdichteänderungen und gegebenenfalls einen schnellen Wasserstofftransport.

[0011] Das als Anodenpastenkomponente verwendete Material hat eine mit der Korngröße der Zinkteilchen vergleichbare Korngröße. Wenn die Paste mit Zink, Zinkoxid und Elektrolyt vermischt wird, entsteht aus dem Material eine dreidimensionale Gittermatrix, die eine mit der Zinkmaschenweite vergleichbare Maschenweite besitzt, was dazu dient, daß die Elektrodenformveränderung sowie die Zinkdendritbildung verringert werden. Das Auftreten einer Zinkionendiffusion wird ebenfalls minimiert. Das Anodenpastenmaterial enthält Polymerkügelchen, die von Cellulose eingekapselt sind und gegebenenfalls mit einem hydrophoben Polymer mit einer Wasserstoffpermeabilität von mehr als $1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ vermischt sind.

[0012] Das Anodenpastenmaterial enthält Cellulose als Geliemittel. Cellulose in Form von regenerierter Cellulose ist ein vielbenutzter Separator für Batterien auf Zinkbasis. Einige Gründe dafür sind u.a. deren niedrige elektrische Impedanz sowie deren hervorragender Ionentransport in alkalischen Umgebungen. In Gegenwart von alkalischem Elektrolyt kann Cellulose beträchtlich aufquellen. Als Pulver wird Cellulose oft als Geliemittel verwendet. Cellulose ist der Hauptbestandteil des Matrixmaterials der Erfindung. Cellulose mit einem Polymerisationsgrad zwischen 200 und 1200 kann verwendet werden, solange sie löslich gemacht wird. Diese Cellulose kann auch durch eine Reihe von Verfahren vernetzt werden.

[0013] Trotz dieser Vorteile ist die Fähigkeit von Cellulose, sich an Zinkdichteänderungen anzupassen und Wasserstoff zu transportieren, begrenzt. Wenn Cellulose das einzige verwendete Geliemittel ist, dringen Zinkionen leicht durch das Gel. Darüber hinaus besitzt Cellulose unter den bekannten Polymeren einen der niedrigsten Wasserstoffpermeabilitätskoeffizienten.

[0014] Um diese Einschränkungen zu kompensieren, ist die Anodenmatrix der vorliegenden Erfindung ein Zwei-Komponenten-Material, das kleine Kohlenwasserstoffkügelchen, eingekapselt in einer Cellulosematrix, enthält.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0015] **Fig. 1** ist eine schematische Darstellung eines Anodenmatrixkorns.

[0016] **Fig. 2** ist eine schematische Darstellung von Zink- und Zinkoxidteilchen, die von dem Anodenmatrixmaterial umgeben sind. **Fig. 3** ist eine schematische Darstellung eines Netzwerks aus Zinkoxidteilchen auf einem Stromabnehmer und

[0017] **Fig. 4** ist eine mikroskopische Aufnahme des Matrixmaterials.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0018] Betrachtet man die **Fig. 1** und **2**, so besteht die Anodenmatrixpaste aus einer Paste **10** aus Celluloseteilchen **12**, die kohäsiv verbunden sind, die jedoch durch Kohlenwasserstoffkügelchen **14** unterbrochen sind, welche einheitlich in den Teilchen eingebettet sind. Die Paste **10** wird als Paste in einen leitenden Träger **16**, wie z.B. ein Silber- oder Kupfersieb oder eine Lage Streckmetall, gepreßt. Die Kohlenwasserstoffkügelchen **14** verstärken das resultierende Anodenmatrixmaterial **10** mechanisch. Die Kügelchen **14** sollten aus einem Material gebildet sein, das stark alkalischen Umgebungen standhalten kann, geeigneterweise aus einem aliphatischen Kohlenwasserstoffharz, wie z.B. Polyethylen oder Polypropylen. Ferner sollten die Kügelchen **14** klein genug sein, um einen Teil eines Gerüsts zu bilden, das die ursprüngliche Matrixkorngröße beibehält. Vorzugsweise sollten zwischen zehn und fünfzig Kohlenwasserstoffkügelchen **14** pro Zink/Zinkoxid-Matrixkorn **20** vorliegen. Wenn sich das Zink wiederabscheidet, helfen diese Kügelchen, das Zink innerhalb der ursprünglichen Zinkkornhohlräume **18** zu halten, wie es in **Fig. 3** gezeigt ist.

[0019] Die Zinkdichte, die vorliegt, wenn die Batterie vollständig aufgeladen ist, beträgt 7,14, wohingegen die Zinkoxiddichte, die vorliegt, wenn die Batterie vollständig entladen ist, 5,67 beträgt. Daher wird ein Mittel benötigt, das sich der schwankenden Zinkdichte anpaßt, während es das Zink an Ort und Stelle hält.

[0020] Eine Anpassung an die Dichtänderungen wird durch Verwendung von Cellulose als Geliermittel erreicht.

[0021] Um während der Schnellladung einen Abtransport von Wasserstoff aus den Zinkkörnern zu ermöglichen, kann das Anodenmaterial gegebenenfalls 10 bis 50 Gew.-% eines hydrophoben Polymers mit einer Wasserstoffpermeabilität von mehr als $1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ enthalten. Substanzen, die diese Permeabilität besitzen, sind u.a., ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Ethylcellulose, Celluloseacetat, Polymethylpenten, Polydimethylsiloxan, Polyphenyloxid und Guttapercha. Das hydrophobe Mittel kann mit der Cellulosekomponente auf eine Weise vermischt werden, wie sie in der gleichzeitig anhängigen Patentanmeldung mit der Seriennummer mit dem Titel RECOMBINANT SEPERATOR (Anwaltszeichen Nr. 968-20-003), die gleichzeitig mit dieser Anmeldung eingereicht wurde und deren Offenbarung durch Bezugnahme ausdrücklich mitumfaßt ist, beschrieben ist. In dem Drei-Komponenten-System der Erfindung sind die polymeren Kügelchen gleichmäßig innerhalb der Fläche verteilt, wohingegen die Cellulose und das Wasserstofftransportmittel phasengetreunt sind. Diese Phasentrennung ermöglicht das makroskopische Verhalten, das für die einzelnen Bestandteile charakteristisch ist. Die Cellulose und das hydrophobe Mittel werden entweder separat oder gleichzeitig gelöst, und die polymeren Kügelchen werden als eine feinteilige Suspension zu diesem Medium hinzugegeben. Das Material wird dann gegossen, koaguliert, gespült und getrocknet.

[0022] Um sicherzustellen, daß das Zink sich wieder in der gleichen Maschenweite, in der es ursprünglich zusammengestellt worden war, abscheidet, wird das Material zu einer Teilchengröße gemahlen, die der Zinkmaschenweite entspricht. Das Material umgibt dann das Zink, wobei ein Gitter gebildet wird, das nicht nur das Zink dazu veranlaßt, an Ort und Stelle zu bleiben, sondern auch die Innenbewegung aus der Matrix heraus ermöglicht, wodurch eine Ansammlung von Wasserstoff auf der Zinkoberfläche verhindert wird, und gleichzeitig eine Kontraktion und Ausdehnung als Reaktion auf etwaige Änderungen der Zinkdichte ermöglicht.

[0023] Diese Erfindung funktioniert optimal, wenn das Matrixmaterial mit Zink und Zinkoxid vermischt wird. Die elektrische Verbindbarkeit muß während des gesamten Batteriezyklus bestehen bleiben. Eine vollständig entladene Batterie kann ihr gesamtes metallisches Zink verlieren und keine korrekt angeordneten Keimbildungsstellen mehr aufrechterhalten, so daß das Zink dazu neigt, in nachfolgenden Zyklen aus seinen ursprünglich festgelegten Grenzen herauszuwandern. Eine vollständig aufgeladene Batterie wird jedoch das gesamte Zinkoxid in Zink umgewandelt, was dazu führt, daß sie aus dem folgenden Grund ihre Leitfähigkeit verliert. Obwohl es ein Halbleiter ist, dient das Zinkoxid der Verbindung aller Zinkkörner durch Kanäle, die durch Überziehen des Matrixmaterials gebildet werden. Das Netzwerk aus Zinkoxidteilchen **20**, das in **Fig. 3** als Widerstände mit hoher Impedanz dargestellt ist, sollte insbesondere am Ende des Aufladezyklus beibehalten werden. Daher ist ein Aufladeprogramm erwünscht, bei dem die Batterie auf zwischen 10% und 90% ihrer Gesamtkapazität aufgeladen wird. Die Batterie sollte durch die Kathode limitiert sein, um innerhalb dieses Bereichs zu bleiben. Bevorzugte Mischverhältnisse von Zinkoxid zu Zink liegen im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%.

Beispiel 1

[0024] 40 Gramm mikrokristalline Cellulose (MCC, Aldrich 31,069-7) werden in 2 kg 5% LiCl/DMAC gelöst und 15 Minuten lang auf 120°C erhitzt. Die abgekühlte Lösung ist eine klare MCC-Lösung. 50 Gramm Ethylcellulose (EC) werden separat in 1000 ml DMAC gelöst. Die MCC- und die EC-Lösung werden in einem 2/1-Gewichtsverhältnis, bezogen auf das Trockenpolymergewicht, vereint. 20 g Polyethylenkügelchen (Quantum Inc.) werden zugegeben und 15 Minuten lang gerührt. 120 ml der vereinten Lösung werden auf eine 10×10-Glasschale gegeben. Ein Befeuchter, der für Wasser über der Glasschale sorgt, liefert ein geliertes Produkt, das MCC- und EC-Phasen und gleichmäßig verteilte Polyethylenkügelchen enthält. Dieses Gel wird wiederholt mit Wasser gewaschen, bis das gesamte DMAC und LiCl entfernt sind. Anschließend wird das Gel getrocknet, wobei ein Film gebildet wird. Dieser Film wird anschließend mittels herkömmlicher Mittel gemahlen, um ein Pulver mit einer Maschenweite zu erhalten, die etwa der Zinkmaschenweite entspricht.

[0025] Eine mikroskopische Aufnahme des Anodenmatrixmaterials ist in **Fig. 4** gezeigt. Die Vergrößerung beträgt 20x.

[0026] Eine typische Matrixmaterialbeschickung wäre:

Zink	25,2 g
Zinkoxid	8,8 g
KOH (1,38s.q.)	10,5 g
Matrixmaterial	1,5 g

[0027] Die obigen Materialien werden zu einer Paste vereint und die genannte Paste als die negative Elek-

trode mit einem Silber-Stromabnehmer verwendet.

[0028] Der genannte Film wird wie folgt auf seine Beständigkeit gegenüber einer Zinkwanderung getestet. Ein Hohlraum mit zwei Kammern besitzt einen Separator aus regenerierter Cellulose, der die zwei Kammern trennt. Eine Kammer enthält 20 ml einer gesättigten Menge Zink in Elektrolyt, während die andere Kammer 20 ml reinen Elektrolyt enthält. Die Wanderung des Zinks von der gesättigten Seite in die zinkfreie Seite wird in den angegebenen Zeitintervallen durch Atomabsorptionsspektroskopie ermittelt. Die Ergebnisse sind in ppm Zn angegeben.

Tabelle 1

Minuten	Ohne Paste	Mit Paste
30	600	240
60	760	260
400	15200	8400
1400	38000	25000

Beispiel 2

[0029] 40 Gramm mikrokristalline Cellulose (MCC, Aldrich 31,069-7) werden in 2 kg 5% LiCl/DMAC gelöst und 15 Minuten lang auf 120°C erhitzt. Die abgekühlte Lösung ist eine klare MCC-Lösung. Die Lösung wird mit 18 g NaOH und 36 g Diododecan 16 Stunden lang umgesetzt. 50 Gramm Ethylcellulose (EC) werden separat in 1000 ml DMAC gelöst. Die MCC- und die EC-Lösung werden in einem 2/1-Gewichtsverhältnis, bezogen auf das Trockenpolymergewicht, vereint. 20 g Polyethylenkügelchen (Quantum Inc.) werden zugegeben.

[0030] Anschließend wird das Material wie in Beispiel 1 behandelt.

[0031] Man wird erkennen, daß nur bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beschrieben worden sind, und daß zahlreiche Substitutionen, Modifizierungen und Änderungen erlaubt sind, ohne vom in den folgenden Ansprüchen definierten Sinn und Umfang der Erfindung abzuweichen.

Zusammenfassung

[0032] Anodenpastenmaterial (10) zur Verwendung in Batterien auf Zinkbasis, das so gestaltet ist, daß die Zinkionendiffusion und die resultierende Elektrodenformveränderung sowie die Zinkdendritbildung verringert werden, während gegebenenfalls eine Wasserstoffpermeabilität durch die Matrix möglich ist, umfassend einen Film (12) aus regenerierter Cellulose mit Domänen aus wasserstoffpermeablem Polymer, Zink- und Zinkoxidteilchen (20), umgeben von Kohlenwasserstoffkügelchen (14).

Patentansprüche

1. Anodenpaste für eine Alkalibatterie, umfassend:
Celluloseteilchen und Körner aus Metallanodenmaterial, wobei die genannten Teilchen eine Dispersion aus Kohlenwasserstoffkügelchen enthalten und die genannten Teilchen die genannten Körner umschließen, um einen gestützten Hohlraum zu bilden.
2. Anodenpaste gemäß Anspruch 1, wobei die Paste ferner Körner aus halbleitendem Metalloxid enthält, welche eine leitende Bahn durch die Paste bilden.
3. Anodenpaste gemäß Anspruch 2, wobei das Metall Zink ist.
4. Anodenpaste gemäß Anspruch 3, wobei das Metalloxid Zinkoxid ist.
5. Anodenpaste gemäß Anspruch 1, wobei der Celluloseteilchenfilm ferner polymere Domänen aus einem Material mit einer Wasserstoffpermeabilität von wenigstens $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ enthält.
6. Anodenpaste gemäß Anspruch 5, wobei das wasserstoffpermeable Material in einer Menge von 10 bis 60 Gewichtsteilen pro 100 Teile Cellulose vorliegt.
7. Anodenpaste gemäß Anspruch 6, wobei das wasserstoffpermeable Material ausgewählt ist aus der

Gruppe, bestehend aus Celluloseethern, Celluloseestern, Polymethylpenten, Polysiloxanen, Polyphenylenoxiden und Kohlenwasserstoffelastomeren.

8. Anodenpaste gemäß Anspruch 7, wobei das wasserstoffpermeable Material Ethylcellulose ist.
9. Anodenpaste gemäß Anspruch 1, wobei die Kohlenwasserstoffkügelchen ausgewählt sind aus Polyalkylenharzen von Monomeren, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten.
10. Anodenpaste gemäß Anspruch 1, wobei die Kohlenwasserstoffkügelchen ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Polyethylen und Polypropylen.
11. Anodenpaste gemäß Anspruch 1, wobei die Cellulose einen Polymerisationsgrad von 200 bis 1200 besitzt.
12. Anodenpaste gemäß Anspruch 1, wobei 20 bis 50 Kohlenwasserstoffkügelchen pro Celluloseteilchen für jedes Metallkorn vorhanden sind.
13. Anodenpaste gemäß Anspruch 12, wobei ein Anodenkorn eine Dispersion aus Kohlenwasserstoffkügelchen in Cellulose umfaßt.
14. Anodenpaste gemäß Anspruch 13, wobei die Anodenkörner etwa die gleiche Größe besitzen wie die Metallkörner.
15. Anodenpaste gemäß Anspruch 14, wobei die Anodenkörner ein Gitter bilden, das die Metall- und die Metalloxidkörner umschließt.
16. Anodenpaste gemäß Anspruch 3, wobei das Metalloxid in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-% des Metalls vorliegt.
17. Anodenpaste gemäß Anspruch 1, wobei das Matrixmaterial in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% des Metalls und Metalloxids vorliegt.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

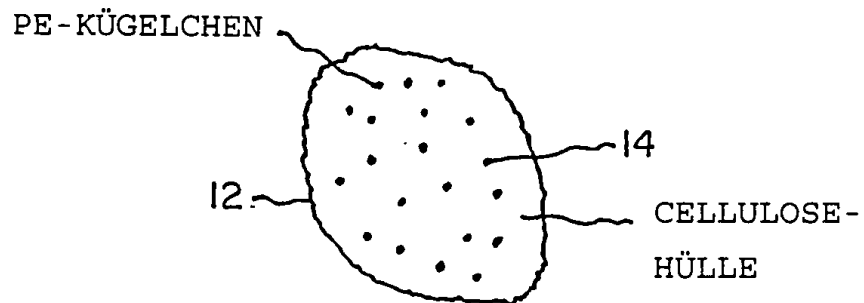


Fig. 1.

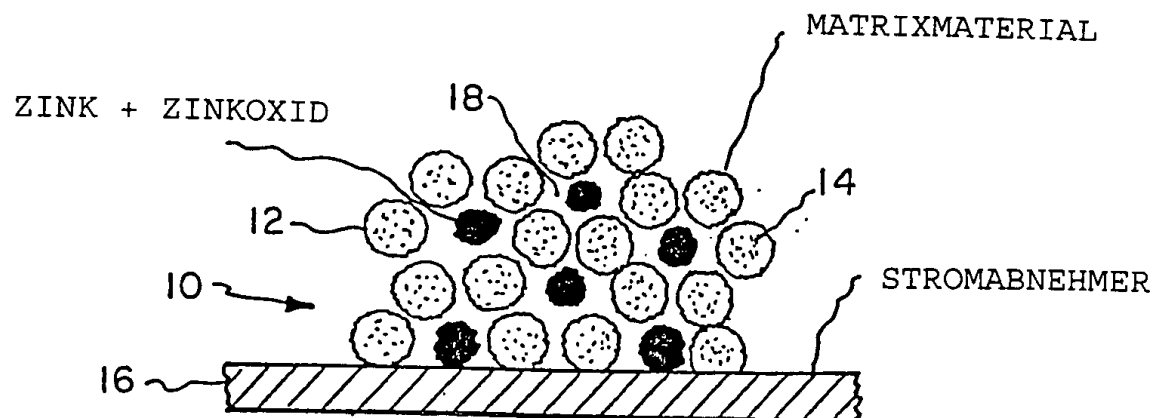


Fig. 2.

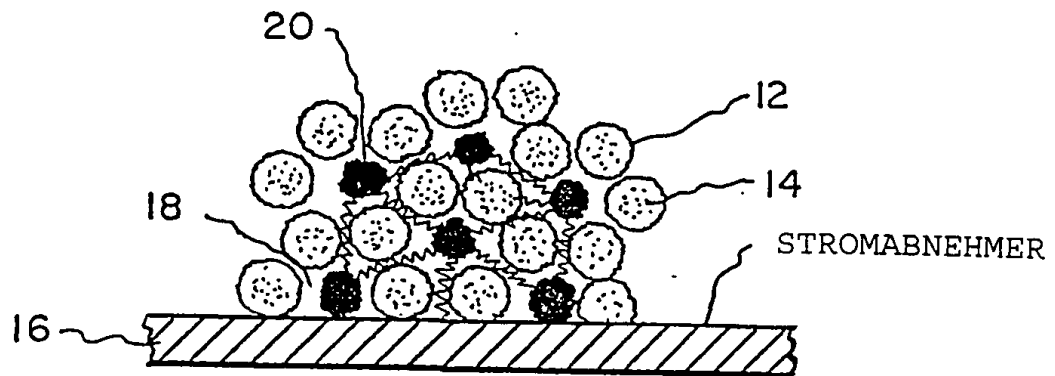


Fig. 3.

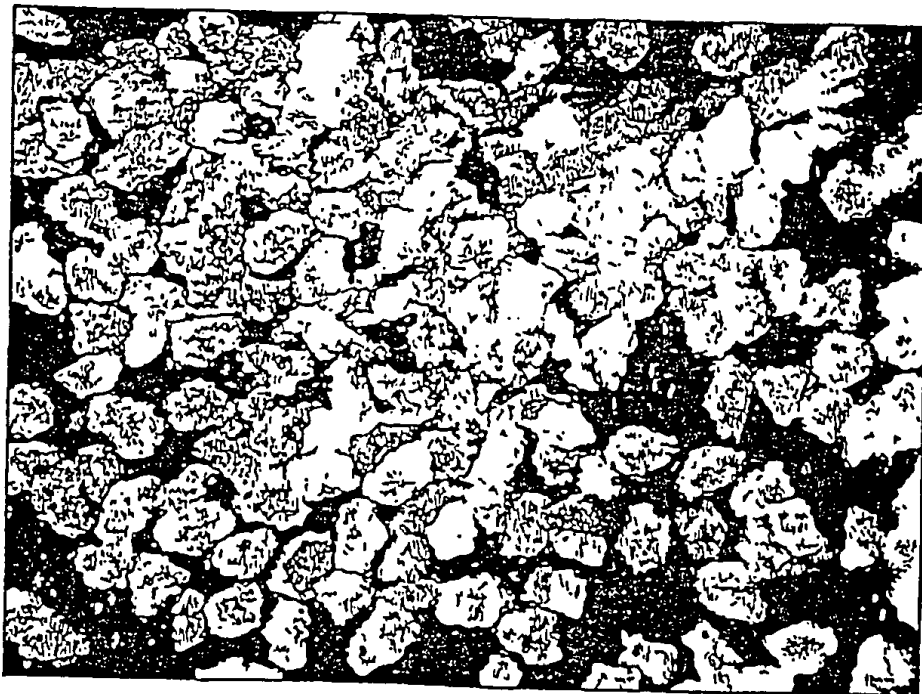


Fig. 4.