



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 03 213 T2 2006.08.03

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 497 060 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 03 213.3

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP03/03083

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 747 092.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/090956

(86) PCT-Anmeldetag: 25.03.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 06.11.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 19.01.2005

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 11.01.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 03.08.2006

(51) Int Cl.⁸: B22F 1/00 (2006.01)

H01M 4/42 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

02009501 25.04.2002 EP

(73) Patentinhaber:

Grillo-Werke AG, 47169 Duisburg, DE

(74) Vertreter:

Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,
Patentanwälte, 51491 Overath

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR

(72) Erfinder:

MELZER, Armin, 46535 Dinslaken, DE;
SPRIESTERSBACH, Jochen, 47058 Duisburg, DE;
MERKEL, Petra, 38667 Bad Harzburg, DE; KUBE, Rudi, 38667 Bad Harzburg, DE; SCHULZ, Norbert, 38667 Bad Harzburg, DE

(54) Bezeichnung: ZINKPULVER ODER ZINKLEGIERUNGSPULVER FÜR ALKALISCHE BATTERIEN

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 Erfindung betrifft ein Zinkpulver oder Zinklegierungspulver für alkalische Batterien, wobei das Pulver eine spezifische Korngrößenverteilung aufweist, sowie eine alkalische Batterie, in der die erfindungsgemäß Zinkpulver oder Zinklegierungspulver als Elektrode eingesetzt werden.

[0002] Im Stand der Technik werden eine Vielzahl von verschiedenen legierten Zinkpulvern für den Einsatz in alkalischen Batterien beschrieben. Dabei werden die Zinkpulver in unterschiedlicher Weise legiert. Üblicherweise werden Zinkpulver eingesetzt, die frei von Quecksilber, Cadmium und vorzugsweise auch frei von Blei sind. Derartige Zinkpulver haben den Nachteil, dass sie sich bei Einsatz in alkalischen Batterien aufgrund verschiedener Reaktionsprozesse unter Gasentwicklung allmählich zersetzen und so die Haltbarkeit, Lagerfähigkeit und auch die elektrischen Eigenschaften der Batterie negativ beeinflussen. Um dies zu verhindern hat man für Batteriezwecke meist Legierungen von Zinkpulver mit geringen Mengen anderer Metalle eingesetzt. Als Legierungselemente, die die Batteriegasung verringern, werden im Stand der Technik im wesentlichen Indium, Bismut, Aluminium, Magnesium und Calcium aufgeführt. Das Ziel dieser Zulegierungen ist es, beim Einsatz in Batterien eine möglichst geringe Batteriegasung zu erhalten und damit die Lagerfähigkeit wie auch die Anwendungssicherheit der Batterien zu erhöhen.

[0003] Die technischen Anforderungen an Batterien haben sich in den letzten Jahren jedoch erheblich erhöht. Insbesondere durch eine erhebliche Zunahme von mobilen Geräten im Bereich der digitalen Kommunikations- und Unterhaltungselektronik, wie Digitalvideokameras, Mobiltelefonen, CD-Player, MP-3 Player, Laptops etc. sind die Anforderungen an Batterien und ihre elektrischen Leistungen erheblich gestiegen. Dies hat dazu geführt, dass man nunmehr versucht, die elektrischen Eigenschaften nicht mehr nur auf legierungstechnischem Wege zu verbessern, sondern die Verbesserungen durch spezielle Pulververteilungen, Partikelformen und Schütttdichten des verwendeten Zinkpulvers oder Zinklegierungspulvers zu erreichen. Üblicherweise werden heute gemäß dem Stand der Technik Zinkpulver oder Zinklegierungspulver verwendet, deren Teilchengröße in einem breiten Bereich von etwa 32 bis 500 µm liegt, wobei die Korngrößenverteilung zufällig ist.

[0004] So beschreibt die WO 00/74157 A1 ein Gemisch aus Zinkpulver oder Zinklegierungspulver und einem flüssigen elektrolytischen Medium, wobei das Volumen des Mediums in etwa den Zwischenräumen zwischen den Teilchen bei trockener Schüttung entspricht. Diese Teilchen besitzen eine Schüttdichte, die kleiner als 2,8 g/cm³ ist. Mit dieser Entwicklung soll erreicht werden, dass ein direkter Kontakt zwischen nahezu allen Teilchen besteht, auf eine derartige Weise, dass weiterhin genügend flüssiges elektrolytisches Medium vorhanden ist, um die Metall und/oder Legierungsteilchen aufzulösen und dabei Strom zu erzeugen.

[0005] Die WO 01/03209 A1 beschreibt in ähnlicher Weise ein Gemisch aus Zink- oder Zinklegierungsteilchen und einem flüssigen elektrolytischen Medium, wobei hier die Schüttdichte noch geringer ist und bei etwa 2,3 g/cm³ liegt. Weiterhin werden Metall- oder Metalllegierungsteilchen eingesetzt, die ungleichmäßig geformt sind und eine ungleichmäßige Oberfläche aufweisen.

[0006] WO 99/07030 A1 beschreibt Zinkpulver oder Zinklegierungspulver für die Anwendung bei alkalischen Batterien, wobei dem Zink oder den Zinklegierungen unterschiedliche Mengen von feinsten Teilchen einer Größe von 200 mesh oder weniger (entsprechend ≤ 74 µm Partikeldurchmesser) zugemischt werden. Es wurde gefunden, dass diese Zumischung von feinen Zinkpartikeln zu besseren elektrischen Eigenschaften der Batterie führt, insbesondere zu einer Verbesserung der maximalen Entladungsrate. Diese Rate definiert den Zeitraum, während dem eine elektrische Spannung aus einer Batterie unter Belastung entnommen werden kann, ohne dass die Batteriespannung unter einen bestimmten Wert fällt. Diese Größe ist insbesondere wichtig für die Anwendung im Hochstrombereich, insbesondere bei Mobiltelefonen und anderen elektronischen Produkten. Diese messen üblicherweise die Batteriespannung und melden dem Benutzer wenn die Spannung bei Belastung abfällt. Dies kann jedoch häufig dazu führen, dass die Batterien trotz noch ausreichend vorhandener Kapazität frühzeitig und unnötigerweise ausgetauscht werden.

[0007] Die Anforderungen an Zinkpulver und Zinklegierungspulver für die Anwendung in elektrischen Batterien sind sehr unterschiedlich und es ist bis heute nicht gelungen, ein Zinkpulver oder ein Zinklegierungspulver zu entwickeln, das in allen Testverfahren eine Verbesserung erzielen konnte und das insbesondere eine geringe Batteriegasung aufweist. Dies zeigt sich beispielsweise auch an der oben beschriebenen WO 99/07030. In den dort beschriebenen Beispielen wird die Batteriegasung der für Hochstromanwendungen geeigneten Zinkpulver und Zinklegierungspulver nicht untersucht und es ist davon auszugehen, dass die Batterieeigenschaften nicht optimal sind.

[0008] JP-A-54 098 937 offenbart amalgamiertes Zinkpulver zur Anwendung als aktives Anodenmaterial in alkalischen Batterien, wobei das Pulver Partikeldurchmesser von 80–150 µm aufweist.

[0009] Die technische Aufgabe der Erfindung war es, ein Zinkpulver oder ein Zinklegierungspulver zur Verfügung zu stellen, das für die Anwendung in alkalischen Batterien hervorragende elektrische Eigenschaften besitzt und insbesondere auch eine geringere Batteriegasung aufweist.

[0010] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Zinkpulver oder ein Zinklegierungspulver für alkalische Batterien, das eine Korngrößenverteilung aufweist, bei der 75 bis 95 Gew.-% der Teilchen bezogen auf das Zinkpulver oder Zinklegierungspulver einen Partikeldurchmesser von 40 bis 140 µm besitzen und die Menge der Partikel mit einem Durchmesser < 40 µm weniger als 10 Gew-% bezogen auf das Zinkpulver oder das Zinklegierungspulver beträgt. Die Korngrößenverteilung wurde nach ASTM B 214 ermittelt.

[0011] Es ist weiterhin bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Zinkpulver oder Zinklegierungspulver eine Schüttdichte in einem Bereich von 2,9 bis 4,5 g/cm³, vorzugsweise von 3,2 bis 4,0 g/cm³ besitzt. Die Schüttdichte wurde nach ASTM B 212 ermittelt.

[0012] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besitzt das erfindungsgemäße Zinkpulver oder Zinklegierungspulver einen prozentualen Anteil von Teilchen mit einem Durchmesser < 40 µm unter 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt unter 4 Gew.-% bezogen auf das Zinkpulver oder Zinklegierungspulver. Es ist weiterhin bevorzugt, dass die Teilchen eines Durchmessers bis 100 µm des Zinkpulvers oder Zinklegierungspulvers eine kugelförmige Partikelform aufweisen. Die kugelförmige Partikelform nimmt herstellungsbedingt mit abnehmender Partikelgröße zu, d.h. Partikel kleiner 100 µm, vorzugsweise < 71 µm, zeichnen sich durch eine fast sphärische Partikelform aus. Diese spezielle Partikelform ist mit ein Grund für die sehr guten Gasungseigenschaften des erfindungsgemäßen Zinkpulvers oder Zinklegierungspulvers.

[0013] Die nachfolgenden Figuren sollen die Größe und Form der Zinkpartikel näher erläutern. Die [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen von ungesiebten Zinklegierungspulvern nach der Herstellung im Originalzustand.

[0014] In [Fig. 1](#) ist das erfindungsgemäße Zinkpulver beispielhaft in der gesamten Verteilung dargestellt, ohne Bezug zur reellen quantitativen Verteilung.

[0015] In [Fig. 2](#) ist die Fraktion > 71 µm des erfindungsgemäßen Zinkpulvers dargestellt, ohne Bezug zur reellen quantitativen Verteilung, die sich durch eine relativ spratzige Partikelform auszeichnet.

[0016] In [Fig. 3](#) ist die Fraktion < 71 µm des erfindungsgemäßen Zinkpulvers dargestellt, ohne Bezug zur reellen quantitativen Verteilung, die sich durch eine sehr kugelige Partikelform auszeichnet.

[0017] In [Fig. 4](#) sind einzelne kugelförmige Partikel der Fraktion < 71 µm des erfindungsgemäßen Zinkpulvers dargestellt, ohne Bezug zur reellen quantitativen Verteilung.

[0018] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besitzt das erfindungsgemäße Zinkpulver oder Zinklegierungspulver die folgende Korngrößenverteilung, wobei alle Angaben auf die Gesamtmenge an Zinkpulver und Zinklegierungspulver bezogen sind.

0–10 Gew.-%	< 40 µm
15–40 Gew.-%	40 bis 71 µm
24–40 Gew.-%	71 bis 100 µm
10–40 Gew.-%	100 bis 140 µm
0–20 Gew.-%	> 140 µm

[0019] Bei diesen Ausführungsformen beträgt die Schüttdichte in ganz besonders bevorzugter Ausführung 3,2 bis 4,0 g/cm³.

[0020] Als Korngrößenverteilung im Sinne der Erfindung wird die Verteilung der Teilchengröße im Zinkpulver oder Zinklegierungspulver verstanden, wobei die Größe der Teilchen als Durchmesser in µm angegeben wird. Die Korngrößenverteilung wurde nach ASTM B 214 ermittelt. Unter Schüttdichte im Sinne der Erfindung wird der Quotient aus Masse und eingenommenem Volumen, das Zwischenräume und zusätzliche Hohlräume, falls vorhanden, einschließt, verstanden. Diese Schüttdichte wird gemessen nach ASTM B 212.

[0021] Soweit in der Erfindung von Zinkpulver oder Zinklegierungspulver gesprochen wird, werden hierfür Zinksorten verwendet, die bezüglich ihrer Reinheit für Batterieanwendungen gemäß dem Stand der Technik geeignet sind. Übliche verwendete Zinksorten besitzen eine Reinheit von 99,99 %, 99,995 % oder 99,999 %. Legierungsangaben, die in der Anmeldung gemacht werden, beziehen sich auf den Anteil an zulegierten Elementen, also nicht auf eventuell im Zinkpulver vorhandene Verunreinigungen. Die Mengenangaben im Zusammenhang mit Zinklegierungen sind so zu verstehen, dass die jeweilige Menge an Legierungselement zugelegt wird und der Rest Zink ist.

[0022] Das erfindungsgemäße Zinkpulver oder Zinklegierungspulver besitzt eine spezifische Korngrößenverteilung, die in einem für Batteriepulver sehr engen Bereich liegt. Es verfügt über hervorragende elektrische Eigenschaften, insbesondere bei der Anwendung in alkalischen Batterien. Die Batteriegasung ist im Vergleich zu herkömmlichen Zinkpulvern des Standes der Technik etwa um den Faktor 2 bis 20 niedriger. Daraus resultiert eine erheblich längere Haltbarkeit und Lagerfähigkeit von alkalischen Batterien, in denen die erfindungsgemäßen Zinkpulver oder Zinklegierungspulver eingesetzt werden.

[0023] Das Zinkpulver unterliegt legierungstechnisch keinerlei Einschränkungen und so können für Zinkpulver Indium, Bismut, Blei, Aluminium, Calcium, Lithium, Natrium und Magnesium oder Gemische derselben als Legierungselemente eingesetzt werden. In bevorzugter Weise sind ein oder mehrere Legierungselemente in folgenden Mengen enthalten: Indium 0,1 bis 1200 ppm, Bismut 0,1 bis 1000 ppm, Blei 0,1 bis 1000 ppm, Aluminium 0,1 bis 200 ppm, Calcium 0,1 bis 200 ppm, Lithium 0,1 bis 200 ppm, Natrium 0,1 bis 200 ppm, Magnesium 0,1 bis 200 ppm.

[0024] Besonders bevorzugt sind die folgenden Legierungen: a) 0,1 bis 1200 ppm Indium, vorzugsweise 100 bis 850 ppm Indium und 0,1 bis 1000 ppm Bismut, vorzugsweise 50 bis 500 ppm Bismut.

[0025] Weiterhin bevorzugt ist die Legierung b) mit 0,1 bis 1200 ppm Indium, vorzugsweise 100 bis 500 ppm Indium, und 0,1 bis 1000 ppm Bismut, vorzugsweise 50 bis 500 ppm Bismut und 0,1 bis 1000 ppm Blei, vorzugsweise 400 bis 600 ppm Blei.

[0026] Weiterhin besonders bevorzugt ist die Legierung c) mit 0,1 bis 1000 ppm Blei, vorzugsweise 400 bis 600 ppm Blei und 0,1 bis 1000 ppm Indium, vorzugsweise 100 bis 850 ppm Indium.

[0027] Als weitere Legierung ist eine Legierung d) bevorzugt, die 0,1 bis 1000 ppm Blei, insbesondere 400 bis 600 ppm Blei enthält.

[0028] Die Legierungen a) bis d) können in einer besonders bevorzugten Ausführungsform geringe Mengen an Alkalimetallen, insbesondere 0,1 bis 200 ppm Lithium und/oder 0,1 bis 200 ppm Natrium enthalten.

[0029] Bei den oben angegebenen Legierungsangaben ist der Rest Zink.

[0030] Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zulegierung dieser obengenannten Elemente keinerlei Nachteile bezüglich der elektrischen Eigenschaften oder der Batteriegasungseigenschaften verursacht. Das erfindungsgemäße Zinkpulver kann sogar als bleifreies Pulver für alle Anwendungen und Batterietypen verwendet werden. Batterieversuche mit dem Zinkpulver oder dem Zinklegierungspulver, bei dem kein Blei als Legierungselement verwendet wird, haben gezeigt, dass insbesondere in den alkalischen Rundzellentypen die Gasung extrem niedrig ist und dies ebenso zutrifft für Zelltypen der Größen C und D der internationalen Klassifikation.

[0031] Das Zinkpulver ist damit geeignet für die Anwendung in allen alkalischen Rundzellen des internationalen Typs AAAA, AAA, AA, C, D etc. sowie für alle Typen von Knopfzellen, in denen Zinkpulver oder Zinklegierungspulver eingesetzt werden. Hierzu gehören zum Beispiel Zink-Luft-Knopfzellen, Alkali-Mangan-Knopfzellen und Zink-Silberoxid-Knopfzellen. Bei der Anwendung in Knopfzellen wird häufig noch amalgamiertes Zinkpulver eingesetzt, das Quecksilber in Mengen von etwa 0,15 bis 7 Gew.-% enthält. Falls diese Amalgamierung gewünscht wird, kann das erfindungsgemäße Zinkpulver oder Zinklegierungspulver einer zusätzlichen Oberflächenamalgamierung unterzogen werden. Das Pulver kann jedoch aufgrund seiner geringen Gasung auch ohne Quecksilberzusatz eingesetzt werden, wobei dann der Quecksilbergehalt unter 1 ppm liegt.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform ist es weiterhin möglich, das erfindungsgemäße Zinkpulver oder Zinklegierungspulver mit anderen herkömmlichen Zinkpulvern oder Zinklegierungspulvern des Standes der Technik zu kombinieren und so Doppelverteilungen zu erstellen. Diese Doppelverteilungen führen zu sehr

guten Hochstromeigenschaften in der Batterie. Dabei sollte das zweite Zinkpulver eine Korngrößenverteilung aufweisen, wie sie bei für Batterien gängigen Pulvern oder Zinklegierungspulvern vorliegt.

[0033] Üblicherweise werden heute gemäß dem Stand der Technik Zinkpulver oder Zinklegierungspulver verwendet, deren Teilchengröße in einem breiten Bereich von etwa 32 bis 500 µm liegt. In bevorzugter Weise sollte diese Korngrößenverteilung des erfindungsgemäßen Zinkpulvers oder Zinklegierungspulvers gemessen nach ASTM B 214 in einem Bereich von 75 bis 500 µm liegen.

[0034] Da das erfindungsgemäße Zinkpulver einen für feine Pulvertypen sehr geringen Feinanteil, einschließlich von Teilchen mit einem Durchmesser < 40 µm, besitzt, liegt hier ein erheblicher Vorteil gegenüber Zinkpulvern oder Zinklegierungspulvern gemäß dem Stand der Technik, die in der Regel einen weitaus höheren Feinanteil von < 40 µm aufweisen. Es wurde festgestellt, dass gerade dieser erhöhte Feinanteil zu einer höheren Batteriegasung führt. Insbesondere im Gemisch mit dem erfindungsgemäßen Zinkpulver oder Zinklegierungspulver tritt jedoch keine Erhöhung der Batteriegasung ein. Somit besteht keinerlei Einschränkung beim Mischungsverhältnis dieser Zinkpulver oder Zinklegierungspulver. Das Mischungsverhältnis kann in Abhängigkeit der erwünschten Batterieeigenschaften gezielt eingestellt werden.

[0035] Eine positive Wirkung bei den Batterieeigenschaften bei Einsatz des erfindungsgemäßen Zinkpulvers kann bereits bei Zugabe von 5 Gew.-% des erfindungsgemäßen Zinkpulvers eindeutig nachgewiesen werden.

[0036] Die Herstellung des Zinkpulvers oder Zinklegierungspulvers erfolgt in an sich bekannter Weise. Die Teilchen aus Zink oder Zinklegierungen werden nach verschiedenen Methoden aus flüssigem Zink oder flüssigen Zinklegierungen hergestellt. Beispielsweise erfolgt ein Verdüsen oder Granulieren auf einem rotierenden Granulierteller, wobei sich je nach Verfahrensbedingungen Korngröße, Korngrößenverteilung und die äußere Form der Teilchen einstellen lassen. Wenn bestimmte Korngrößenverteilungen gewünscht werden, können auch entsprechende Siebfractionen erstellt werden, die die einzelnen Teilchen mit der jeweiligen Korngrößenverteilung enthalten. Diese Teilchen können dann in der gewünschten Korngrößenverteilung und Schüttdichte wieder gemischt werden. Häufig werden auch Siebfractionen von Überkorn und Unterkorn abgetrennt. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Zinkpulver wurde in der WO 00/48260 A1 ausführlich beschrieben.

[0037] In bevorzugter Weise wird das erfindungsgemäße Zinkpulver oder Zinklegierungspulver in alkalischen Zellen verwendet. Derartige alkalische Zellen sind im Stand der Technik bekannt und wurden beispielsweise in der WO 99/07030 beschrieben. Diese alkalischen Zellen besitzen üblicherweise eine Anode aus Zinkpulver oder Zinklegierungspulver und Kathoden aus Mangandioxid oder auch anderen Materialien wie Luft oder Silberoxid. Für eine Anode wird das alkalische Zinklegierungspulver in einer Elektrolytflüssigkeit mit bekannten Geliermitteln oder anderen Zusätzen verfestigt, um das teilchenförmige Zink oder die teilchenförmige Zinklegierung zu stabilisieren und eine möglichst ideale Verteilung innerhalb der Elektrode zu erhalten.

[0038] Das erfindungsgemäße Zinkpulver oder Zinklegierungspulver besitzt einen sehr engen Korngrößenbereich und kann für Batterien in allen alkalischen Rundzellen und Knopfzellen eingesetzt werden. Es besitzt in bevorzugter Weise eine hohe Schüttdichte und einen für relativ feine Pulvertypen sehr geringen Feinanteil, was die Verbesserung der Gasungseigenschaften noch erheblich fördert. Weiterhin wird durch das erfindungsgemäße Zinkpulver oder Zinklegierungspulver erreicht, dass auch ohne den Zusatz von Blei, Cadmium und Quecksilber als Legierungselemente eine geringe Batteriegasung erzielt wird und somit ein Pulver bereitgestellt wird, das universell in allen alkalischen Batterietypen einsetzbar ist.

[0039] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Beispiele

[0040] Es wurden Zinkpulver mit verschiedenen Legierungsbestandteilen hergestellt. Es wurden Batteriever suchen mit LR14 (C)-Zellen durchgeführt. Die Zellen zeigten in allen Fällen hervorragende Batterieeigenschaften im Vergleich zu Standardzinkpulvern und die Batteriegasung war in allen Fällen deutlich geringer. Die Gasung wurde ermittelt nach einer An-Entladung von 40 bis 270 min bei 2 Ohm und anschließender Lagerung der Batterien für 7 Tage bei 70 °C. Die Gasung lag hierbei in allen Fällen bei Werten von unter 4 ml Gas/Zelle. Besonders auffällig waren die sehr niedrigen Gasungswerte bei der 40 Minuten Entladung, die ebenfalls unter 4 ml pro Zelle lagen. Im Gegensatz zum Standardzinkpulver wurde hier eine Verbesserung um einen Faktor von bis zu 20 erreicht.

[0041] Ferner wurde eine Standardgasung (Out of cell gas Test) durchgeführt. Hierbei werden 25 g Zinkpulver

zusammen mit 135 ml 36%-iger KOH und 4 ZnO in einem Glaskolben angesetzt. Die Wasserstoffentwicklung wurde nach 5 Tagen bei 70°C ermittelt. Hier lagen die Gasungswerte des erfindungsgemäßen Zinkpulvers im Bereich des Standardzinkpulvers, aber deutlich niedriger als bei dem feinen Standardzinkpulver.

[0042] Die Fließrate wurde nach ASTM B213 (50 g 1/10" No.1-2288) gemessen und lag erwartungsgemäß aufgrund der hohen Schüttdensität bei sehr geringen Zeiten.

[0043] Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zinklegierungspulver im Vergleich mit den Eigenschaften eines feinen Standardzinklegierungspulvers in Tabelle 2 und den Eigenschaften eines normalen Standardzinklegierungspulvers in Tabelle 3.

Tabelle 1

Legierung ppm	< 40 µm	40 – 71 µm	71-100 µm	100-140 µm	> 140 µm	Schütt- dichte g/cm³	Fließ- rate sec.	LR 14 Gasung ml 270 min	LR 14 Gasung ml 40 min	Standard 5 Tage 70°C ml
200In/200Bi (Typ 1)	9	40	24	22	5	3,58	25,7	4,0	2,1	1,7
200In/200Bi (Typ 2)	4	36	39	16	5	3,53	26,3	3,7	1,9	1,4
300In/500Pb (Typ 1)	4	30	29	34	4	3,3	29,0	3,4	2,1	3,5
300In/500Pb (Typ 2)	4	17	26	37	16	3,7	23,8	3,4	3,3	3,6
500In/500Bi /500Pb (Typ 1)	4	24	32	30	10	3,5	24,4	3,0	3,0	1,5
500In/500Bi /500Pb (Typ 2)	4	28	32	27	9	3,5	26,8	1,2	2,1	1,9
500In/500Bi /500Pb (Typ 3)	6	49	33	10	2	3,6	20,2	2,0	2,4	1,3
500In/500Bi /500Pb (Typ 4)	4	39	36	18	3	3,8	19,6	2,0	2,2	1,1
500Pb	3	34	29	29	5	3,5	26,0	2,2	1,6	1,4

Tabelle 2

Legierung ppm	< 40 µm	40 – 71 µm	71-100 µm	100-140 µm	> 140 µm	Schütt- dichte g/cm³	Fließ- rate sec.	LR 14 Gasung ml 270 min	LR 14 Gasung ml 40 min	Standard 5 Tage 70°C ml
300In/300Bi	20	36	31	13	0	2,8	34,7	4,1	10,1	24,6
500In/500Bi /500Pb	25	67	8	0	0	2,7	33	5,4	8,8	17,5

Tabelle 3

Legierung ppm	< 75 µm	75-150 µm	150- 250 µm	250-400 µm	> 400 µm	Schütt- dichte g/cm³	Fließ- rate sec.	LR 14 Gasung ml 270 min	LR 14 Gasung ml 40 min	Standard 5 Tage 70°C ml
300In/300Bi	15	37	34	14	0	2,8	44,3	8,1	20,3	1,2
500In/500Bi /500Pb	6	30	37	26	1	2,8	53,2	5,2	17,2	0,7

Patentansprüche

1. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver für alkalische Batterien, wobei das Pulver eine Korngrößenverteilung aufweist, bei der 75 bis 95 Gew.% der Teilchen, bezogen auf das Zinkpulver oder das Zinklegierungspulver, einen Durchmesser von 40 bis 140 µm aufweisen und die Menge der Teilchen mit einem Durchmesser <40 µm weniger als 10 Gew.% beträgt, bezogen auf das Zinkpulver oder das Zinklegierungspulver.
2. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schüttdichte im Bereich von 2,9 bis 4,5 g/cm³ liegt.
3. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schüttdichte im Bereich von 3,2 bis 4,0 g/cm³ liegt.
4. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Teilchen, die einen Durchmesser von <40 µm aufweisen kleiner als 5 Gew.%, bezogen auf das Zinkpulver oder das Zinklegierungspulver, ist.
5. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen, die einen Durchmesser von bis zu 100 µm, vorzugsweise <71 µm, aufweisen, eine kugelförmige Teilchenform besitzen.
6. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Metalle ausgewählt aus der Gruppe Indium, Bismut, Blei, Aluminium, Calcium, Lithium, Natrium, Magnesium oder Mischungen derselben als Legierungselemente enthalten sind.
7. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Legierungselemente, die aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind, in den folgenden Mengen enthalten sein können: 0,1 bis 1200 ppm Indium, 0,1 bis 1000 ppm Bismut, 0,1 bis 1000 ppm Blei, 0,1 bis 200 ppm Aluminium, 0,1 bis 200 ppm Calcium, 0,1 bis 200 ppm Lithium, 0,1 bis 200 ppm Natrium, 0,1 bis 200 ppm Magnesium.
8. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver 0,1 bis 1200 ppm Indium und 0,1 bis 1000 ppm Bismut enthält.
9. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver 0,1 bis 1200 ppm Indium, 0,1 bis 1000 ppm Bismut und 0,1 bis 1000 ppm Blei enthält.
10. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver 0,1 bis 1000 ppm Blei und 0,1 bis 1000 ppm Indium enthält.
11. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver 0,1 bis 1000 ppm Blei enthält.
12. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver 0,1 bis 1000 ppm Indium, 0,1 bis 1000 ppm Bismut und 0,1 bis 200 ppm Aluminium enthält.
13. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver zusätzlich 0,1 bis 200 ppm Lithium und/oder 0,1 bis 200 ppm Natrium enthält.
14. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Zinkpulver um ein amalgamiertes Zinkpulver handelt.
15. Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Zinkpulver mit 0,1 bis 7 Gew.% Hg amalgamiert ist.
16. Verwendung von ≥ 5 Gew.% Zinkpulver oder Zinklegierungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 in Kombination mit herkömmlichen Zinkpulvern oder Zinklegierungspulvern des Standes der Technik als aktives Anodenmaterial.

17. Verwendung des Zinkpulvers nach den Ansprüchen 1 bis 16 als Anode für eine alkalische Batterie.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1/4

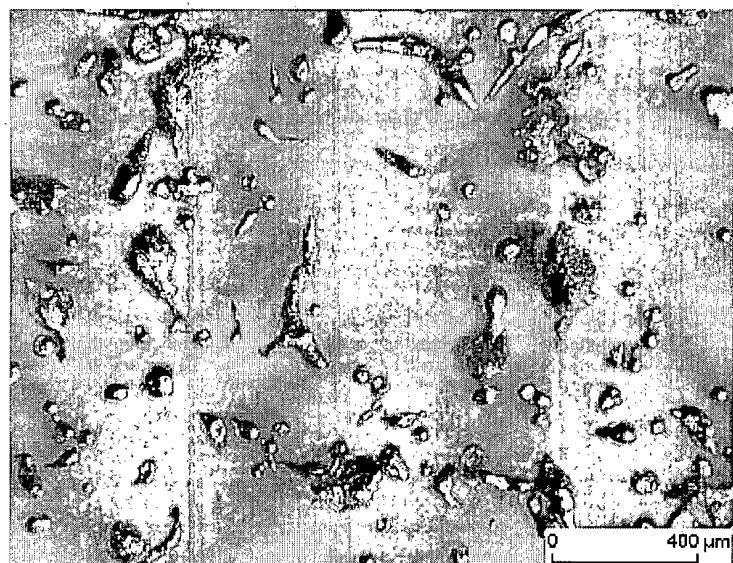
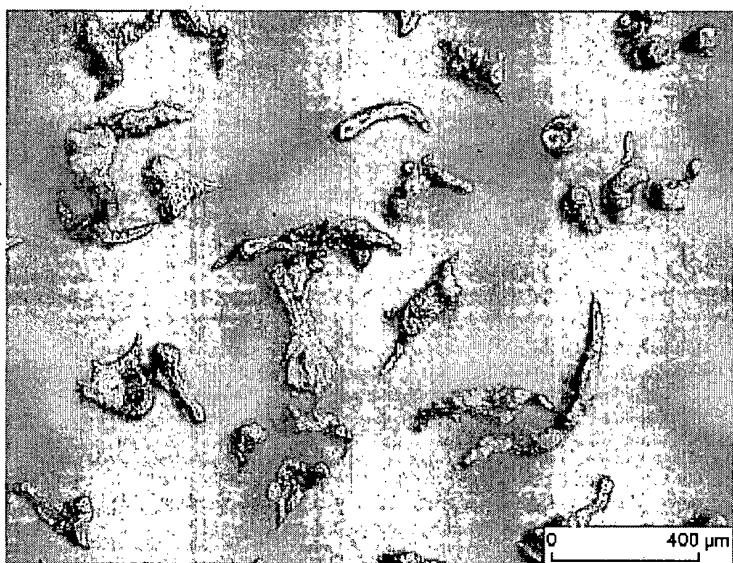


Fig. 2/4



DE 603 03 213 T2 2006.08.03

Fig. 3/4

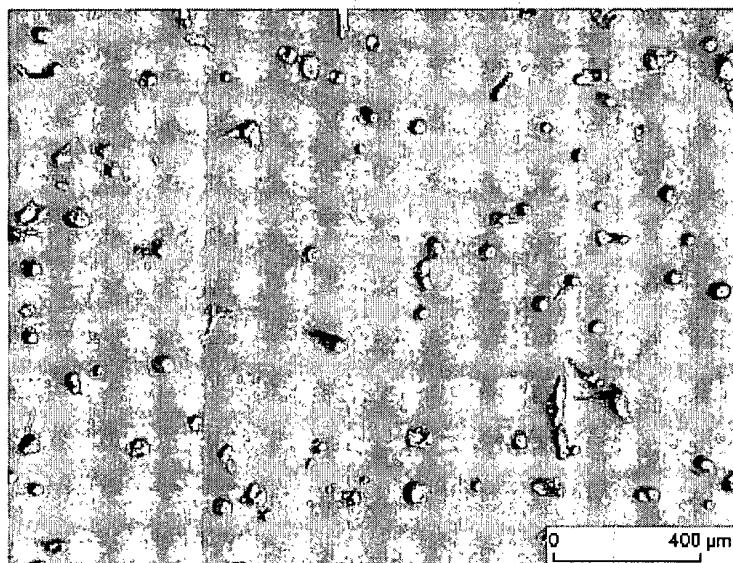


Fig. 4/4

