



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 649 174 A5

⑤① Int. Cl. 4: H 01 M 4/62

// C 08 F 251/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

| | |
|--|---|
| <p>⑰ Gesuchsnummer: 9456/80</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 22.12.1980</p> <p>③① Priorität(en): 26.12.1979 US 106996</p> <p>②④ Patent erteilt: 30.04.1985</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.04.1985</p> | <p>⑦③ Inhaber: Duracell International Inc., Bethel/CT (US)</p> <p>⑦② Erfinder: Graham, Teresita Ordonez, Dobbs Ferry/NY (US) Goodman, John Thaddeus, Croton-on-Hudson/NY (US)</p> <p>⑦④ Vertreter: Dipl.-Ing. H.R. Werffeli, Zollikerberg</p> |
|--|---|

⑤④ **Elektrochemische Zelle und Verfahren zu deren Herstellung.**

⑤⑦ Die elektrochemische Zelle mit einer wässrig alkalischen Elektrolytlösung hat als Anode ein inniges geliertes Gemisch aus pulverisiertem Metall, der wässrigen Elektrolytlösung und einem Gelierungsmittel, das in der Lage ist, die Mischung zu gelieren. Das Gelierungsmittel ist ein Material, das in der Lage ist, Wasser zu absorbieren und enthält ein Kohlenhydrat, auf welches wasserlösliche Seitenketten aufgepfropft sind. Ein bevorzugtes Gelierungsmittel ist ein wasserunlösliches Salz aus einer mit wässrigem Alkali verseiften gelierten Stärke mit einer wasserlöslichen Seitenkette darauf gepfropft. Durch das Gelieren der innigen Mischung der pulverisierten Metallanode und der elektrolytischen Lösung mit dem Gelierungsmittel erfolgt eine Verbesserung der Entladungseigenschaften der Zelle.

PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrochemische Zelle mit einer Anode, einer wässrigen alkalischen Elektrolytlösung, einem Separator und einer Kathode, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode eine innig gelierte Mischung aus einem pulverisierten Metall, einer wässrigen Elektrolytlösung und einem Mittel, das in der Lage ist, die Mischung zu gelieren, ist, wobei dieses Mittel ein Material ist, das Wasser absorbieren kann und ein Kohlenhydrat mit darauf aufgepfropften wasserlöslichen Seitenketten einschliesst.

2. Zelle gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Seitenketten ausgewählt sind aus Acrylnitril, Acrylamid, Acrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylsäureester, Vinylacetat, N-Vinyl-2-pyrrolidon, Salzen von Alginsäure, Glukonsäure und Gemischen daraus.

3. Zelle gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Seitenkette Acrylnitril enthält.

4. Zelle gemäss den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Seitenketten ionisiert sind.

5. Zelle nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenhydrat auf Basis von Stärke ist.

6. Zelle gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel ein wasserunlösliches Salz eines wässrig-alkalisch verseiften Materials aus einer gelierten Stärke mit wenigstens einer wasserlöslichen darauf gepfropften Seitenkette einschliesst und vorzugsweise gelierte Stärke und verseifte Seitenketten im Molverhältnis von 1:1 bis 1:19 enthält.

7. Verfahren zur Herstellung einer Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine innige Mischung der pulverisierten Metallanode und der Elektrolytlösung mit einem Mittel, das aus einem Material besteht, welches in der Lage ist, Wasser zu absorbieren und ein Kohlenhydrat und darauf aufgepfropfte wasserlösliche Seitenketten einschliesst, geliert.

8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Seitenketten ausgewählt sind aus Acrylnitril, Acrylamid, Acrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylsäureester, Vinylacetat, N-Vinyl-2-pyrrolidon, Salzen von Alginsäure, Glukonsäure und Mischungen daraus.

9. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel ein wasserunlösliches Salz aus einem wässrig-alkalisch verseiften Material, aus einer gelierten Stärke mit darauf aufgepfropften wasserlöslichen Seitenketten einschliesst, wobei die gelierte Stärke und die verseiften Seitenketten im Molverhältnis von etwa 1:1 bis 1:19 vorliegen.

10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die aufgepfropften Seitenketten auf Basis von Acrylnitril sind.

Die Erfindung betrifft eine elektrochemische Zelle mit einer Anode, einer wässrigen alkalischen Elektrolytlösung, einem Separator und einer Kathode sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Ein verdickter oder geliertes Elektrolyt fliesst weniger leicht aus einer elektrochemischen Zelle aus. Zahlreiche Materialien sind bereits als Verdickungs- oder Gelierungsmittel verwendet worden. Zu solchen Mitteln gehören lösliche Verdicker, unlösliche Absorbentien wie Stärke, verschiedene zelluloseartige Materialien wie Methylzellulose sowie einige synthetische Polymere.

Ein häufiges Problem bei den bisher verwendeten Mitteln besteht darin, dass beim Stehen der Zelle oder bei einer längeren Zellentladung sich die Flüssigkeit aus den verdickten

Lösungen oder Gelen abtrennt. Diese Flüssigkeit kann dann aus den Zellen auslaufen. Ausserdem tritt häufig während der Herstellung der Zellen und vor der Zugabe der Gele zu den Zellen, wenn man nicht ständig die Gele rührt, eine Abtrennung statt. Dies wiederum ergibt eine ungenaue Zugabe des Elektrolyten zu den Zellen aufgrund der willkürlichen Verhältnisse von Flüssigkeit und Gel. Die ungenaue Zugabe des Elektrolyt zu den Zellen ergibt in vielen Fällen schlechte Zellen.

Erhöht man die Menge des zu dem Elektrolyten zugegebenen Gelierungsmittels, so kann man in einigen Fällen die Abtrennung vermindern oder vermeiden, aber dadurch wird das Volumen und das Gewicht an aktivem Material in den Zellen vermindert. Die grössere Menge an Gelierungsmittel erniedrigt im allgemeinen auch die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten und dies wiederum führt zu einer Erhöhung des inneren Widerstandes der Zellen.

Ein weiterer Nachteil bei der Verwendung der bekannten Mittel besteht darin, dass diese durch stark basische Elektrolytlösungen, wie sie in Alkalizellen oder durch die sauren Elektrolyte, wie sie in anderen Zellen verwendet werden, chemisch angegriffen werden. In ähnlicher Weise greifen einige Mittel auch an oder werden angegriffen durch verschiedene in den Zellen vorhandenen Komponenten. Die aus diesen Reaktionen stammenden Zersetzungsprodukte beeinflussen nachteilig das Verhalten vieler Zellen.

In einigen Zellen hat man Verdicker auch zur Anode und/oder Kathode zugegeben. Im allgemeinen waren diese Verdicker die gleichen, die für den Elektrolyten verwendet wurden. Die Elektroden wurden aus vielen Gründen geliert, je nach dem Typ der jeweiligen Zelle und den gewünschten Ergebnissen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung einer elektrochemischen Zelle, welche die obgenannten Nachteile nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird bei einer elektrochemischen Zelle der eingangs genannten Art erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die Anode eine innig gelierte Mischung aus einem pulverisierten Metall, einer wässrigen Elektrolytlösung und einem Mittel, das in der Lage ist, die Mischung zu gelieren, ist, wobei dieses Mittel ein Material ist, das Wasser absorbieren kann und ein Kohlenhydrat mit darauf aufgepfropften wasserlöslichen Seitenketten einschliesst.

Es wurde ferner gefunden, dass bei Verwendung eines Mittels, das ein wasserunlösliches Salz eines wässrig-alkalisch verseiften Materials aus einer gelierten Stärke mit darauf aufgepfropften wasserlöslichen Seitenketten einschliesst, und gelierte Stärke und verseifte Seitenketten im Molverhältnis von 1:1 bis 1:19 enthält, keine Trennung der Flüssigkeit vom Metall bei dem entstehenden Gel während des Stehens oder während der Verwendung eintritt. Es wurde auch gefunden, dass man bei der Verwendung eines Mittels dieses Typs unerwarteter Weise eine Erhöhung der praktischen Entladungskapazität der Anode erzielt und dabei die Menge des Gases in der Zelle unterhalb der Menge verringern kann, die bei Verwendung der bekannten Mittel auftrat. Weiterhin wird der innere Widerstand der Zelle nicht nachteilig beeinflusst.

In dem Umfang der Erfindung eingeschlossen sind andere ähnliche Mittel, die in der Lage sind, ein inniges Gemisch aus pulverisiertem Anodenmetall und einer wässrigen Elektrolytlösung zu gelieren, wobei es sich um verschiedene Materialien handelt, die in der Lage sind, Wasser zu absorbieren. Solche Materialien sind Kohlenhydrate mit darauf aufgepfropften wasserlöslichen Seitenketten. Diese weniger bevorzugten Mittel haben eine oder mehrere der gewünschten Eigenschaften der bevorzugten Mittel und alle wirken so, dass sie erfolgreich die Mischung aus dem Anodenmetall und der Elektrolytlösung gelieren. Die wirksamen elektrischen Entladungs-

eigenschaften der Zellen können durch solche Mittel auch verbessert werden. Von den zahlreichen Kohlenhydraten, die man verwenden kann, wird gelierte Stärke besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Mittel bei der vorliegenden Erfindung sind wasserunlösliche Salze von wässrig-alkalisch verseiften Materialien aus gelierter Stärke mit wenigstens einer wasserlöslichen, darauf aufgepfropften Seitenkette. Die gelierte Stärke und die verseiften Seitenketten liegen vorzugsweise in Molverhältnissen von etwa 1:1 bis 1:19 vor. Diese gepfropften gelierten Stärkematerialien haben die Fähigkeit, eine grosse Menge, und zwar bis zu mehr als dem tausendfachen ihres eigenen Gewichtes, an Wasser zu absorbieren oder zu gelieren. Eine genaue Beschreibung der verschiedenen Verfahren zur Herstellung solcher bevorzugten Mittel, bei denen Acrylnitril- oder Methacrylnitrilseitenketten aufgepfropft sind, finden sich in den US-Patentschriften 3 935 009, 3 981 100 und 3 997 484 (Weaver et al. in allen Fällen) und die Offenbarung dieser Patentschriften wird in die vorliegende Offenbarung einbezogen. Andere ähnliche Gelierungsmittel werden in der US-Patentschrift 3 661 815 (Smith) beschrieben. Weitere ungelierete Kohlenhydratmittel werden in US-PS 3 425 971 (Gugliemelli et al.) beschrieben. Auch diese weiteren Druckschriften werden hier in die Offenbarung eingeschlossen.

Im allgemeinen kann man die bevorzugten Mittel der vorliegenden Erfindung nach dem von Weaver et al. beschriebenen Verfahren herstellen. Bei diesem Verfahren macht man zunächst die Stärke löslich und pfpft darauf dann eine wasserlösliche Seitenkette unter Verwendung eines Polymerisationsinitiators, wie einem Cer-Ammoniumnitrat-Salpetrigsäure-System.

Beim Verseifen der entstandenen gepfropften Seitenketten mit einem Hydroxid eines Alkalimetalls erhält man ein lösliches Produkt, das dann durch Trocknen in die absorbierende Form des Polymeren überführt werden kann.

Bei den bisher durchgeführten Verfahren zur Herstellung der bevorzugten Mittel wurden die in Form von alkalischen Materialien erhaltenen Mittel anschliessend mit Säure behandelt, um sie in einer Form zu erhalten, die weniger hautirritierend ist. Diese nicht irritierende Form wurde bevorzugt, weil die bevorzugten Mittel bei ihrer bisherigen Anwendung häufig in Berührung mit der menschlichen Haut kamen. Bei der vorliegenden Erfindung wird die unbehandelte Form bevorzugt. Die Säureform der Mittel, bei ihrer Verwendung in alkalischen Elektrolytlösungen ergibt Gele, die kleine Blasen eingefangen enthalten, und die nur sehr schwer von den Gelen abzutrennen sind. Durch die Verwendung der unbehandelten Form werden zwar auch Blasen gebildet, aber diese Blasen sind akzeptabel, weil sie die Zellen nicht nachteilig beeinflussen. Diese Blasen sind lediglich deshalb unerwünscht, weil sie gasförmiges Ammoniak enthalten. Werden sie in grossen Mengen gebildet, so kann man das Ammoniak entfernen, um eine Schädigung der Arbeiter und der Vorrichtungen zu vermeiden. Es muss in solcher Weise entfernt werden, dass die Umgebung der Herstellungsanlage nicht nachteilig geschädigt wird.

Es wurde nun gefunden, dass das Ammoniak durch die Umsetzung des Alkalielektrolyten mit den Ammoniumchlorid-Verunreinigungen, wie sie in den bevorzugten Gelierungsmitteln vorkommen, entwickelt wird. Das Ammoniumchlorid wird offensichtlich in diese Mittel durch die Umsetzung eines sauren Materials (im allgemeinen Chlorwasserstoffsäure) und Ammoniak, das bei den Mitteln, die nach dem bevorzugten Verfahren von Weaver et al. gebildet werden, eingeführt. Die Gegenwart von Ammoniak ist offensichtlich darauf zurückzuführen, dass es während der Verseifung eines Zwischenproduktes dieser Mittel gebildet wird.

Das Reinigungsverfahren gemäss Weaver et al. wie es bei der technischen Herstellung der bevorzugten Mittel angewendet wird, ist nicht geeignet, Ammoniumchlorid in ausreichender Weise zu entfernen. Es wurde festgestellt, dass in dem Fall, dass man die Mittel nicht ansäuert, das während der Verseifung gebildete Ammoniak in ausreichender Weise durch Waschen entfernt werden kann.

Ein weiterer Vorteil, die bevorzugten Gelierungsmittel nicht anzusäuern, besteht darin, dass keine neuen Ionen in die Zellen eingeführt werden. Die in Chlorwasserstoffsäure enthaltenen Chloridionen haben einen nachteiligen Effekt auf das Verhalten, die Stabilität und die Lebensdauer von Zellen, sofern sie in ausreichenden Konzentrationen vorliegen. Chloridionen können die Ursache für Gas sein, das in Zellen gebildet wird, und dies wiederum führt zu einer Entlüftung der Zellen und zu Undichtigkeiten in den Abdichtungen, wodurch der Elektrolyt dann ausfliessen kann.

Die bevorzugten Mittel absorbieren beim Vermischen mit der Elektrolytlösung die Elektrolytlösung und bilden ein Gel, das nicht nur im innigen Kontakt mit dem Anodenmetall ist, sondern auch das Anodenmetall in Suspension hält.

Wird das Gel ausserhalb der Zelle gebildet, so kann man die bevorzugten Mittel und das Anodenmetall zu dem Elektrolyt geben oder man gibt den Elektrolyt zu dem Anodenmetall und den bevorzugten Mitteln. In beiden Fällen erhält man gute Gele, die man anschliessend in die Zelle geben kann.

Alternativ kann man das Gel auch in situ bilden, wenn die Kathode schon in der Zelle angeordnet ist, und gibt dann die Elektrolytzelle hinzu und ein inniges Gemisch aus dem pulverisierten Metall und dem Mittel gemäss der vorliegenden Erfindung hinzu. Die gemäss der vorliegenden Erfindung verwendeten Mittel absorbieren die vorhandene Elektrolytlösung und bilden das gewünschte Gel.

Die Eigenschaften der bevorzugten Mittel sind derartig, dass der flüssige Elektrolyt sich nicht von dem Gel abtrennt, nachdem dies einmal gebildet wurde. Aus diesem Grund muss das Gel, vor der Zugabe zu der elektrochemischen Zelle nicht ständig gerührt werden, wie dies bei den bisher verwendeten Mitteln der Fall war. Ausserdem hat das Gel eine solche Konsistenz, dass das pulverisierte Metall sich nicht leicht in dem Gel absetzt, und zwar weder bei der Lagerung noch nach der Zugabe zu der Zelle. Bei den bisher verwendeten Gelierungsmitteln neigten die Gele dazu, beim Stehen sich in die Flüssigkeit und einen Gelteil zu trennen, und das darin enthaltene Metall setzte sich ab. Wie schon erwähnt, sind die erfindungsgemäss verwendeten Gele stabil.

Die mit den bevorzugten Mitteln hergestellten Gele haben auch die Eigenschaft, Flüssigkeit zurückzuhalten, und zwar auch wenn sie unter Druck, wie er bei einem Schrumpfen der Zellen eintreten kann, gehalten werden, oder bei der Lagerung der Zellen. Die verdickten Lösungen und zahlreiche Gele, die mit den bisher verwendeten Mitteln hergestellt wurden, geben Flüssigkeit ab, wenn man sie unter Druck in einer versiegelten Zelle hält, und ein Teil des Elektrolyt fliesst dann aus der Zelle aus. Da sich die Flüssigkeit nicht aus dem Gel während der Herstellung abtrennt, und beim Lagern und bei der Verwendung sichergestellt ist, dass keine Flüssigkeit, die aus der Zelle ausfliessen könnte, vorhanden ist, treten auch keine Versiegelungs- und Leckprobleme auf.

Unerwarteterweise wird durch die bevorzugten Mittel die praktische Entladungskapazität der Anode, die gemäss einer bevorzugten Ausführungsform aus amalgamiertem Zink besteht, erhöht. Bei einer bevorzugten Zelle, bei der amalgamiertes Zink als Anodenmetall verwendet wird, kann man eine 15%ige Erhöhung der praktischen Anodentladungskapazität mit grosser Geschwindigkeit feststellen, wenn man die bevorzugten Mittel anstelle der bisher verwendeten Zellulose- typabsorbentien verwendet, und das Anodenmetallpulver mit

der Elektrolytlösung vermischt und geliert.

Zahlreiche elektrochemische Zellen mit wässrigen Elektrolyten unterliegen einer inneren Korrosion unter Erzeugung von Wasserstoffgas. Eine Gaserzeugung in den Zellen ist unerwünscht, denn dadurch kann das Gehäuse der elektrochemischen Zelle gesprengt werden. Es wurde nun unerwarteter Weise gefunden, dass bei Einsatz der erfindungsgemäss verwendeten Geliertmittel die Gasbildung in erheblichem Masse vermindert wird, insbesondere beim Lagern bei höheren Temperaturen.

Das Zinkmetall der bevorzugten Anode wird mit Quecksilber amalgamiert, um die Gasbildung in der Zelle zu vermindern. Durch die Verwendung von Geliertmitteln, die nicht toxisch sind, kann man die Menge an in den Zellen verwendetem Quecksilber vermindern, ohne dass man eine unerwünschte Erhöhung der Gasbildung erzielt.

Die Verminderung der in den Zellen erforderliche Menge an Quecksilber ergibt eine Kostenminderung und ausserdem kann man, da Quecksilber bekanntlicherweise in starkem Masse die Umwelt verschmutzt, die Menge an Quecksilber senken. Aufgrund der hohen Kosten des Quecksilbers kann man dadurch, dass man die Menge an Quecksilber vermindert, auch die Endkosten für die elektrochemische Zelle erniedrigen.

Weitere Vorteile der erfindungsgemässen Zelle sind, dass die darin verwendeten Verbindungen in der Umgebung der Batterie stabil sind, und sich gegenüber den übrigen Komponenten der Zelle inert verhalten. Infolgedessen entstehen keine unerwünschten Nebenprodukte, welche die Zellkapazität vermindern könnten, und es wird auch die unerwünschte Wirkung, die beim Gasen eintritt, vermieden.

Die erfindungsgemäss verwendeten Geliertmittel haben die Fähigkeit, viel mehr an Elektrolytlösung aufzunehmen als die bisher bekannten Mittel. Die Menge an angewendeten bevorzugten Geliertmitteln kann im Vergleich zu anderen Geliertmitteln sehr gering sein. Selbst eine Menge der bevorzugten Geliertmittel von weniger als 1% des endgültigen Gewichtes der gelierten Anode ist ausreichend. Mit solchen Geliertmitteln kann die wirksame Menge bei nur 0,3% oder weniger liegen. Eine wirksame Menge von bis zu 2% des Gewichtes der fertigen gelierten Anode an bevorzugten Geliertmitteln ist die bevorzugte Menge, die verwendet wird. Andere weniger bevorzugte Geliertmittel erfordern eine höhere Menge, z.B. bis zu etwa 5%, bezogen auf das Gewicht der fertigen gelierten Anode. Die geringen Mengen an Geliertmitteln, die erfindungsgemäss benötigt werden, ergeben keine merkliche Erhöhung des Gesamtgewichtes oder einen Kapazitätsverlust.

Das erfindungsgemäss verwendete Geliertmittel schliesst ein Kohlenhydrat mit darauf aufgepfropften wasserlöslichen Seitenketten ein. Dazu gehören beispielsweise solche Kohlenhydrate, wie Monosaccharide, Disaccharide, Trisaccharide und Polysaccharide. Stärke, die man aus Reis, Kartoffeln, Mais, Süsskartoffeln, Weizen, Sago oder Tapioca erhält, ist ein bevorzugtes Kohlenhydrat. Stärke hat die allgemeine chemische Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$, wobei n von der Quelle, von welcher die Stärke gewonnen wurde, abhängt und einige 100 bis einige 1000 betragen kann.

Die gelierte Form der Stärke, die man beim Erhitzen der Stärke in Wasser erhält, stellt das am meisten bevorzugte Kohlenhydrat dar. Gelierte Stärke ist eine kolloidale Lösung, die β -Amylose und Amylopektin (γ -Amylose) enthält.

Wasserlösliche Seitenketten, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, und die bevorzugt werden, kann man auf die Kohlenhydrat, wie gelierte oder ungelierete Stärke, aufpfropfen und anschliessend verseifen oder ionisieren. Solche Moleküle haben eine oder mehrere funktionelle Gruppen, welche die Moleküle wasserlöslich machen und deren Funk-

tionalität vorzugsweise verseift oder ionisiert wird. Beispiele für solche Moleküle sind Acrylonitril, Acrylamid, Acrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylsäureester, Vinylacetat, N-Vinyl-2-pyrrolidon, Salze von Alginsäure, Glukonsäure sowie Mischungen dieser Moleküle. Besonders bevorzugt als Seitenkette wird Acrylnitril.

Seitenketten, die wasserlöslich gemacht werden können, sind für die Verwendung in einer erfindungsgemässen Zelle auch geeignet. Solche Seitenketten haben funktionelle Gruppen oder einen chemischen Aufbau, durch welchen sie infolge einer chemischen Reaktion wasserlöslich werden.

Die Seitenketten der bevorzugten Geliertmittel sind vorzugsweise ionisiert und haben stark ionisierte funktionelle Gruppen, wie Carboxylgruppen. Durch eine Ionisierung der Seitenketten, z.B. durch Hydrolyse werden im allgemeinen die Geliertungseigenschaften der Geliertmittel verbessert. Hydrolyse schliesst das bevorzugte Verfahren der Verseifung unter Verwendung von Alkalihydroxiden, wie es von Weaver et al. beschrieben wird, ein. Grössere Mengen an Wasser können durch ionisierte Mittel, im Vergleich zu unionisierten Mitteln, geliert werden.

Bei den bevorzugten Geliertmitteln kann das Molverhältnis von gelierteter Stärke zu den Seitenketten in Abhängigkeit von den angewendeten Seitenketten in einem grossen Bereich variieren. Wenn die bevorzugten Seitenketten aus Acrylnitril bestehen, und bei vielen ähnlichen Seitenketten liegt das Molverhältnis bei etwa 1:1 bis etwa 1:19. Das gewählte Verhältnis hängt von den gewünschten Eigenschaften der entsprechenden Geliertmittel ab.

Bei den weniger bevorzugten Geliertmitteln kann das Molverhältnis je nach der Art des verwendeten Kohlenhydrats und der darauf aufgepfropften Seitenketten in weitem Bereich variieren. Diese Verhältnisse kann ein Fachmann leicht bestimmen.

Bei einer Zelle gemäss vorliegender Erfindung ist die Anode ein geliertes Gemisch aus Elektrolytlösung und einem Metall in feinteiliger oder poröser Form. Geeignete Metalle für die Anode können alle solche Metalle sein, wie sie üblicherweise in Zellen mit wässrigen Elektrolyten verwendet werden. Zu diesen Metallen gehören Aluminium, Kadmium, Kalzium, Kupfer, Eisen, Blei, Magnesium, Mangan, Quecksilber, Nickel, Zinn, Zink und weitere bekannte Metalle, die allein oder in verschiedenen Kombinationen verwendet werden können. Das bevorzugte Metall ist amalgamiertes Zink. Das Anodenmetall kann in der Zelle als Pulver, Granulat, als Rost oder in irgendeiner anderen porösen oder feinteiligen Form verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Zelle, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine innige Mischung der pulverisierten Metallanode und der Elektrolytlösung mit einem Mittel, das aus einem Material besteht, welches in der Lage ist, Wasser zu absorbieren und ein Kohlenhydrat und darauf aufgepfropfte wasserlösliche Seitenketten einschliesst, geliert.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben. In den Beispielen und Ansprüchen sind alle Prozente, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1

Eine gelierte, Anoden-Elektrolyt-Mischung wird hergestellt, indem man 500 kg amalgamiertes Zinkpulver, das aus 93% Zink und 7% Quecksilber besteht, mit 10 kg eines pulverisierten Geliertmittels, das unter dem Handelsnamen SGP145 durch die Henkel Corporation, Minneapolis, Minnesota/USA, vertrieben wird, vermischt. (SGP 145 ist ein Geliertmittel aus einem wässrigen Alkali verseiften gelier-

ten und mit Polyacrylnitril gefropftem Stärkepolymer.) Zu diesem Gemisch gibt man 490 kg einer wässrigen Elektrolytmischung unter ständigem Rühren bis die Mischung vollständig vermischt ist und geliert. Die Elektrolytlösung besteht aus einer wässrigen Lösung aus 35% Kaliumhydroxid, 2% Zinkoxid, Rest Wasser. Beim Stehen scheidet sich keine Flüssigkeit aus dem Gel ab und das amalgamierte Zink setzt sich auch nicht ab.

Eine übliche Zelle stellt man her mit einer Kathode aus etwa 40 g Mangandioxid, 5 g Graphit und 5 g einer 9N Kaliumhydroxidlösung. Dazu gibt man einen üblichen Zelluloseseparator. Dann gibt man 7 ml einer wässrigen Elektrolytlösung auf etwa 35 Gew.-% Kaliumhydroxid und 2% Zinkoxid hinzu. Der Elektrolyt befeuchtet den Separator und die Kathode. Dann gibt man etwa 30 g der gelierten Anode-Elektrolyt-Mischung in üblicher Weise zu der Zelle zu und die Herstellung der Zelle wird in üblicher Weise beendet.

Beim Entladen weist die Zelle elektrische Eigenschaften auf, die denen solcher Zellen entspricht, die mit üblichen Verdickern, wie Natriumcarboxymethyl, erhalten wurden. Unerwarteterweise hat die Zelle aber eine höhere Entladungskapazität von etwa 15%.

Lagert man die Zelle während 1 bis 3 Monaten bei Raumtemperatur und bei Temperaturen von 0 °C, 45 °C und 75 °C, dann tritt eine geringere Wasserstoffentwicklung auf bei der Lagerung der Zellen im Vergleich zu solchen Zellen, bei denen kein SGP145-Mittel verwendet wurde. Es ist ersichtlich, dass durch die Verminderung des Gasens bis zu einem Faktor 20 eine Verminderung des normalerweise in den Zellen zur Verminderung des Gasens verwendeten Quecksilbers ermöglicht wird, weil das System weniger zum Gasen neigt und man weniger Quecksilber als benötigt würde, um eine bestimmte Menge an Gasen zu erzielen, braucht.

Beispiel 2

Man stellt eine Zelle wie im Beispiel 1 her mit der Ausnahme, dass man ein Gelierungsmittel verwendet, das vor der Zugabe zu dem Anodenmaterial nicht mit Säure behandelt wurde. In dem Gel sind keine kleine Blasen enthalten und Ammoniakgeruch ist nicht nachweisbar. Beim Entladen der Zelle findet man elektrische Eigenschaften, einschliesslich der Entladungskapazität, die denen der Zelle vom Beispiel 1 sehr ähnlich sind.

Beispiel 3

Man stellt eine gelierte Mischung wie im Beispiel 1 durch Zusammengeben von 490 kg amalgamiertem Zinkanodenpulver aus 93% Zink und 7% Quecksilber und 40 kg eines Alkalicarboxylatsalzes aus einem Copolymer aus verseiftem, mit Polyacrylnitril gefropft Stärke, hergestellt gemäss US-PS 3 425 971, her. Zu dem Anodengemisch gibt man 470 kg einer wässrigen Elektrolytlösung wie in Beispiel 1 und rührt dabei ständig, bis man eine gründliche Durchmischung des Gemisches erhält. Das entstandene Gel entspricht im wesentlichen dem gemäss Beispiel 1 hergestellten, jedoch erfordert es mehr Gelierungsmittel, um das gleiche Volumen an Elektrolytlösung wie im Beispiel 1 zu gelieren. Ein Teil des Gels wird in einer Zelle, die wie im Beispiel 1 hergestellt wurde, angewendet. Beim Entladen zeigt die Zelle elektrische Eigenschaften, die denen der Zelle gemäss Beispiel 1 gleich sind.

Beispiel 4

Ein trockenes Gemisch wird hergestellt durch Kombinieren von 500 kg amalgamiertem Zinkpulver aus 93% Zink und 7% Quecksilber mit 10 kg des gemäss Beispiel 1 beschriebenen pulverisierten Gelierungsmittels mit dem Handelsnamen SGP145. Man stellt eine übliche Zelle her mit einer Kathode aus etwa 40 g Mangandioxid, 5 g Graphit und 5 g 9N Kalium-

hydroxidlösung. Dazu gibt man einen üblichen Zelluloseseparator. Dann gibt man 20 ml einer wässrigen Elektrolytlösung aus etwa 35 Gew.-% Kaliumhydroxid und 2% Zinkoxid zu. Der Elektrolyt befeuchtet den Separator und die Kathode. Zu der Zelle gibt man etwa 17 g der trockenen amalgamierten Zink-Mittel-Mischung und die Herstellung der Zelle wird in üblicher Weise beendet.

Das pulverförmige Gelierungsmittel absorbiert die Elektrolytlösung und bildet ein Gel. Beim Stehen trennt sich keine Flüssigkeit von dem Gel und setzt sich auch kein amalgamiertes Zink ab. Die Dichte der Gelmischung ist niedriger als die einer Mischung ähnlicher Zusammensetzung, bei der übliche Verdicker verwendet wurden. Beim Entladen hat die Zelle elektrische Eigenschaften, die ähnlich solchen Zellen sind, die mit üblichen Verdickern, wie Natriumcarboxymethylzellulose hergestellt wurden. Unerwarteterweise weist die Zelle jedoch eine höhere Entladungskapazität von etwa 15% auf.

Beim Lagern der Zelle während 3 Monaten bei Raumtemperatur und bei Temperaturen von 0 °C, 45 °C und 75 °C findet eine viel geringere Wasserstoffentwicklung statt als bei den bekannten Zellen, bei denen keines der erfindungsgemässen Mittel verwendet wurde.

Beispiel 5

Ein trockenes Gemisch wie im Beispiel 4 wird hergestellt durch Kombinieren von 500 kg amalgamiertem Zinkanodenpulver aus 93% Zink und 7% Quecksilber mit 40 g Alkalicarboxylatsalz von verseiftem Copolymer aus mit Polyacryl gefropfter Stärke. Dann wird wie im Beispiel 4 eine Zelle aufgebaut.

Die Zelle enthält das entstehende Gel, das ähnliche Eigenschaften hat wie ein Gel, das gemäss Beispiel 1 hergestellt wurde, bei dem jedoch mehr Mittel benötigt wird, um das gleiche Volumen an Elektrolytlösung, wie sie im Beispiel 4 verwendet wurde, zu gelieren. Beim Entladen weist die Zelle elektrische Eigenschaften auf, die ähnlich der Zelle von Beispiel 4 sind.

Beispiele 6 bis 17

Es werden Zellen gemäss den Verfahren gemäss der Beispiele 1 und 4 hergestellt, jedoch unter Verwendung von Gelierungsmitteln, bei denen auf gelierte Stärke Seitenketten aus Methylmethacrylat, Acrylamid, Acrylsäure, N-Vinyl-2-pyrrolidon, Alginsäure und Glukonsäure aufgepfropft wurden. Das Pfropfen wird durchgeführt nach dem Verfahren gemäss Weaver et al. Die Seitenketten werden dann in bekannter Weise ionisiert. Die Zellen werden wie im Beispiel 1 geprüft und haben im wesentlichen gleiche Wirksamkeiten.

Beispiele 18 bis 29

Man stellt Zellen nach den Verfahren gemäss Beispielen 1 und 4 her, verwendet jedoch als Gelierungsmittel solche, bei denen auf ein Stärkerückgrad Methylmethacrylat, Acrylamid, Acrylsäure, N-Vinyl-2-pyrrolidon, Alginsäure bzw. Glukonsäure verwendet wurden. Das Pfropfen erfolgt in bekannter Weise. Die gefropften Stärkematerialien werden in üblicher Weise ionisiert. Dann werden die Stellen wie im Beispiel 1 geprüft und man stellt fest, dass sie im Vergleich zum Stand der Technik eine beachtlich verbesserte Entladungskapazität aufweisen.

Beispiele 30 bis 65

Man stellt Zellen nach den Verfahren gemäss Beispielen 1 und 4 her, verwendet jedoch Aluminium, Kadmium, Kalzium, Kupfer, Blei, Indium, Eisen, Magnesium, Mangan oder Amalgame davon als pulverisierte Metallanoden. Die Zellen werden in ähnlicher Weise wie vorher geprüft und man stellt fest, dass sie gleiche oder bessere Entladungscharakteristika

aufweisen als Zellen, die mit den gleichen Metallanoden, jedoch ohne die bevorzugten Gelierungsmittel erhalten wurden.

Beispiele 66 bis 77

Man stellt Zellen nach den Verfahren gemäss Beispielen 1, 4 und 18 bis 29 her, verwendet jedoch anstelle von Mangandioxid etwa 91 g Silberoxid in der Kathode. Die Zellen werden in ähnlicher Weise geprüft und man stellt fest, dass sie gleiche oder bessere Entladungseigenschaften haben als ähnliche Zellen, die unter Verwendung von Metallanoden

ohne die bevorzugten Gelierungsmittel hergestellt worden waren.

Beispiele 78 bis 89

5 Man stellt Zellen nach den Verfahren gemäss Beispielen 1, 4 und 18 bis 29 her, verwendet jedoch etwa 129 g Mercurioxid anstelle von Mangandioxid in der Kathode. Die Zellen werden in ähnlicher Weise wie vorher geprüft, und man stellt fest, dass sie gleiche oder bessere Entladungseigenschaften
10 haben als Zellen, die mit Metallanoden, jedoch ohne die hier beschriebenen Gelierungsmittel waren.