

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein galvanisches Element mit einem als Stromableiter dienenden vernickelten Stahlbecher, einer in diesen Stahlbecher eingepreßten, im wesentlichen aus Mangandioxid und einem
 5 Leitmittel bestehenden Kathode, einer Zinkanode, einem Separator und einem wässrigen alkalischen Elektrolyten.

Es entspricht allgemeiner Erfahrung, daß alkalische Braunstein/Zink-Elemente der vorbeschriebenen Gattung nach Lagerung bei weit über Raumtemperatur hinausgehenden Temperaturen wesentlich schlech-
 10 tere Entladedaten aufweisen als im frisch hergestellten Zustand. Insbesondere sind Verluste an Kapazität eingetreten.

Als Ursache dieses Phänomens wurde die Ausbildung eines Übergangswiderstandes bzw. Phasengren-
 zwiderstandes zwischen der ringförmig gepreßten MnO_2 -Elektrode und der Nickelaufgabe des Stahlbeckers
 festgestellt. Wie sich bei entsprechend angelegten Versuchen ergeben hat, können mehrere Einflüsse mit
 unterschiedlichem Gewicht am Zustandekommen dieser Phasengrenzschicht beteiligt sein. Davon ausge-
 15 nommen ist offenbar die Wahl der verwendeten Lauge, da sich zwischen Zellen mit reinem KOH-, NaOH-
 bzw. LiOH-Elektrolyten keine spezifischen Unterschiede in ihrem elektrischen Verhalten zeigen.

Eine ausgesprochen negative Wirkung hinsichtlich des Phasengrenzwiderstandes hat dagegen das
 Mangan. Dies läßt sich aus der Erhöhung des Widerstandes von Nickelblechen schließen, wenn diese in
 eine alkalisch eingestellte $MnSO_4$ -Lösung getaucht und darin kurze Zeit positiv polarisiert werden. Dabei
 20 bilden sich auf der Nickeloberfläche dünne Schichten der vermutlichen Zusammensetzung $Mn(OH)_x$ mit
 $x > 2$. Diese entstehen auch in reinen, durch Hydrolyse schwach sauer reagierenden $MnSO_4$ -Lösungen und
 haben in diesem Fall eine noch weitergehende Steigerung des Widerstandes zur Folge.

Im Hinblick auf die Temperaturlagerfähigkeit des Braunsteins ergab sich, daß eine Polarisation in
 Laderichtung mit einer ca. 2% der gesamten Braunsteinkapazität betragenden Strommenge den erfahrungs-
 25 gemäßen Kapazitätsverlust nicht zusätzlich verschlechtert, wohl aber eine entsprechende Polarisation in
 Entladerichtung (Vorentladung), bei welcher der Phasengrenzwiderstand deutlich erhöht wird.

Als weitere Einflußfaktoren auf den Phasengrenzwiderstand wurden u.a. die Herauslösung metallischer
 Verunreinigungen aus dem Braunstein mit der Folge eines Widerstandsanstieges oder der Preßdruck bei
 der Elektrodenherstellung erkannt. Hohe Preßdrucke sind offenbar ungünstig, weil die so erzeugten
 30 Elektrodenkörper relativ spröde sind und bei der unvermeidbaren Quellung dann um so schneller mecha-
 nisch weich werden.

Eine bekannte Maßnahme, die der Verringerung des Phasengrenzwiderstandes dienen soll, setzt nicht
 beim Elektrodenmaterial, sondern beim Ableiter an und sieht vor, daß dieser vor allem chemisch inert ist.
 So wird in der DE-PS 1 421 582 vorgeschlagen, den positiv gepolten Stahlbecher von galvanischen
 35 Primärelementen innen mit einer Plattierung zu versehen, die vorzugsweise aus Gold besteht. Nachteile
 dieser Maßnahme sind der hohe Preis des Goldes sowie die mit seiner galvanischen Aufbringung
 verbundenen Arbeitsschritte und Kosten.

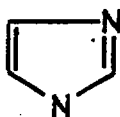
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Alkali-Manganzelle mit einem Gehäusebecher aus Stahl,
 welcher konventionell vernickelt ist, anzugeben, die eine gegenüber Erfahrungswerten wesentlich verbesserte
 40 Temperaturlagerfähigkeit besitzt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen
 Mitteln gelöst.

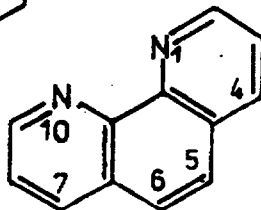
Danach konnte nicht nur bestätigt werden, daß für Kapazitätsverluste, die sich nach Temperaturlage-
 rung der Zellen besonders störend bemerkbar machen, grundsätzlich ein unerwünschter Übergangswider-
 45 stand Kathode/Becher verantwortlich ist, sondern daß dieser Übergangswiderstand insbesondere mit der
 Bildung einer hochohmigen Nickeloxidschicht auf dem Nickelüberzug des Becher-Ableiters zusammen-
 hängt. Es wurde nämlich gefunden, daß bestimmte Zusätze zur Braunsteinelektrode oder zum Elektrolyten,
 bei denen es sich um Verbindungen handelt, die in stark alkalischem Milieu mit Nickel starke Komplexsalze
 bilden, den Aufbau der oxidischen Deckschicht offenbar verhindern, da der Phasengrenzwiderstand in ihrer
 50 Gegenwart herabgesetzt wird. Dabei haben sich solche Komplexbildner als besonders wirksam erwiesen,
 die ausgesucht waren aus der Gruppe der ein- oder mehrkernigen N-Heterocyclen mit entweder einer 1,3-
 Diazol-Struktur, einer o-Phenanthrolin-Struktur oder einer Struktur mit mindestens einer zu einem N-Atom
 orthoständigen Carboxylgruppe, oder aus der Gruppe der 1,2-Dioxime, oder aus der Gruppe der o-
 Dihydroxybenzolsulfonsäuren sowie deren Salzen.

55 Erfindungsgemäße Zusätze mit Ni-komplexierender Wirkung sind unter den erstgenannten N-heterocy-
 clischen Verbindungen

Imidazol

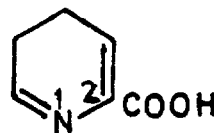


1,10 Phenathrolin

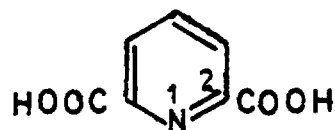


2-Picolinsäure

(Pyridincarbonsäure-(2))

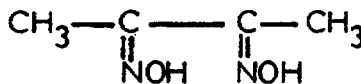


Pyridin-2,6-dicarbonsäure



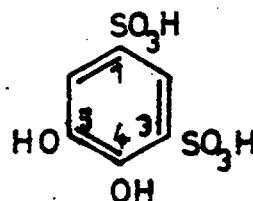
Ein erfindungsgemäßer Zusatz aus der Gruppe der 1,2-Dioxime ist das

Dimethylglyoxim



und aus der letztgenannten Gruppe die

o-Dihydroxybenzol-1,3-disulfonsäure
(Tiron)



Die überraschende Wirkung der erfindungsgemäßen Zusätze wurden experimentell in einer speziellen Widerstandsmeßapparatur überprüft. Zu diesem Zweck wurden auf Nickelbleche Mangandioxid-Elektroden-tabletten mit einem Gehalt von jeweils 0,2Gew.% eines der genannten Komplexbildner unter einem Druck von 75kp/cm² aufgepreßt, mit 40%iger KOH durchtränkt und bei 90°C gelagert. Die Meßapparatur war so gekapselt, daß ein Austrocknen oder ein Umsetzen mit dem CO₂ der Luft vermieden wurde. Für die Messung wurde über die Kontaktfläche von der Mangandioxidtablette zum Nickelblech hin ein Strom angelegt und der Spannungsabfall an der Kontaktfläche registriert. Die Abmessungen der Mangandioxidtablets betragen 10 mm x 5 mm (Durchmesser x Höhe), und ihre Grundzusammensetzung war 88 Gew. % MnO₂, 10 Gew. % Graphit zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, 2 Gew.% Polyäthylen als Bindemittel.

Unter den Bedingungen eines Meßstromes von 500 mA wurden die Testelektroden jeweils in drei verschiedenen Zuständen gemessen:

- unmittelbar nach Montage der Meßanordnung
- nach 24 h Lagerzeit bei 90°C
- nach 96 h Lagerzeit bei 90°C

Die relativ kurze Lagerzeit in Kombination mit der relativ hohen Lagertemperatur reicht aus, um die positive Wirkung eines Zusatzes zu erkennen und mit derjenigen eines anderen Zusatzes zu vergleichen. Das Ergebnis einer 90°C-Lagerung während eines Monats entspricht etwa dem einer Lagerzeit von 1 bis 15 Jahren bei Raumtemperatur.

Die Figur zeigt durch Balkendiagramme, wie sich der Spannungsabfall am Übergang Mangandioxidtablette Nickelblech als Maß für den Phasengrenzwiderstand Kathode-Becher aufgrund der verschiedenen Zusätze gegenüber einer zusatzfreien Mangandioxidtablette verkleinert. Dabei gelten die Balken eines jeden Triplets der Reihe nach für die weiter oben definierten Zustände a), b) und c). Die

5 Zusätze zur Tablette sind wie folgt bezeichnet:

- 1 = Standard(ohne Zusatz)
- 2 = Imidazol
- 3 = 2-Picolinsäure
- 4 = Dimethylglyoxim
- 10 5 = 4,5-Dihydroxybenzol-1,3-disulfonsäure
- 6 = 1,10 Phenanthrolin

Wie man leicht erkennt, läßt sich der Phasengrenzwiderstand mittels 2-Picolinsäure gegenüber der Standardprobe fast um den Faktor 3 reduzieren.

Es wird angenommen, daß die Wirkung der Zusätze darin besteht, daß sie die auf der Oberfläche des Kathodenableiters befindlichen schlechtleitenden Nickeloxide lösen und dadurch einen guten elektronischen Kontakt zur Nickelunterlage ermöglichen.

Bei der Herstellung erfindungsgemäßer galvanischer Elemente fügt sich die Zugabe der Komplexbildner problemlos in den üblichen Fertigungsprozeß ein. Am einfachsten können die wirksamen Substanzen in trockener Form der positiven Elektrodenmasse, die außer dem Aktivbestandteil MnO_2 noch ein Leitmittel (Graphit, Ruß) und ein Bindemittel enthält, vor der Verpressung beigemischt werden. Es ist aber auch möglich, die Substanzen, sofern sie nicht selbst flüssig sind, in etwas Elektrolyt zu lösen und in die Elektrode einzutränken.

Die Zusatzmenge sollte erfindungsgemäß zwischen 0,001 und 1 Gew.%, bezogen auf die Kathodenmasse, liegen. Eine Steigerung der Zusatzmenge über 1 Gew.% hinaus fördert die günstige Wirkung der Substanzen nicht.

Patentansprüche

1. Galvanisches Element mit einem als Stromableiter dienenden vernickelten Stahlbecher, einer in diesen Stahlbecher eingepreßten, im wesentlichen aus Mangandioxid und einem Leitmittel bestehenden Kathode, eine Zinkanode, einem Separator und einem wässrigen alkalischen Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herabsetzung des Übergangswiderstandes zwischen der Kathode und dem Becher, dem Elektrolyten oder der Kathodenmasse ein Komplexbildner zugesetzt ist, der in stark alkalischem Milieu mit Nickeloxid-Deckschichten unter Bildung eines starken Komplexsalzes reagiert.
2. Galvanisches Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner ausgewählt ist aus der Gruppe der ein- oder mehrkernigen aromatischen N-Heterocyclen mit entweder einer 1,3-Diazol-Struktur, einer o-Phenanthrolin-Struktur oder einer Struktur mit mindestens einer zu einem N-Atom orthoständigen Carboxylgruppe, oder aus der Gruppe der 1,2-Dioxime, oder aus der Gruppe der o-Dihydroxybenzolsulfonsäuren sowie deren Salzen.
3. Galvanisches Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner eine der N-heterocyclischen Verbindungen Imidazol, 1,10 Penanthrolin, 2-Picolinsäure (Pyridincarbonsäure-(2)) und Pyridin-2,6-dicarbonsäure ist.
4. Galvanisches Element nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner Dimethylglyoxim ist.
5. Galvanisches Element nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner 4,5-Dihydroxybenzol-1,3-disulfonsäure ist.
6. Galvanisches Element nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es den Komplexbildner jeweils in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.%, bezogen auf die Kathodenmasse, enthält.
7. Verfahren zur Herstellung eines galvanischen Elements nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Nickel komplexierende Verbindung der Kathodenmasse vor deren Verpres-



Die Figur zeigt durch Balkendiagramme, wie sich der Spannungsabfall am Übergang Mangandioxidtablette/Nickelblech als Maß für den Phasengrenz Widerstand Kathode/Becher aufgrund der verschiedenen Zusätze gegenüber einer zusatzfreien Mangandioxidtablette verkleinert. Dabei gelten die Balken eines jeden Triplets der Reihe nach für die weiter oben definierten Zustände a), b) und c). Die

5 Zusätze zur Tablette sind wie folgt bezeichnet:

- 1 = Standard(ohne Zusatz)
- 2 = Imidazol
- 3 = 2-Picolinsäure
- 4 = Dimethylglyoxim
- 10 5 = 4,5-Dihydroxybenzol-1,3-disulfonsäure
- 6 = 1,10 Phenanthrolin

Wie man leicht erkennt, läßt sich der Phasengrenz Widerstand mittels 2-Picolinsäure gegenüber der Standardprobe fast um den Faktor 3 reduzieren.

Es wird angenommen, daß die Wirkung der Zusätze darin besteht, daß sie die auf der Oberfläche des Kathodenableiters befindlichen schlechtleitenden Nickeloxide lösen und dadurch einen guten elektronischen Kontakt zur Nickelunterlage ermöglichen.

Bei der Herstellung erfindungsgemäßer galvanischer Elemente fügt sich die Zugabe der Komplexbildner problemlos in den üblichen Fertigungsprozeß ein. Am einfachsten können die wirksamen Substanzen in trockener Form der positiven Elektrodenmasse, die außer dem Aktivbestandteil MnO_2 noch ein Leitmittel (Graphit, Ruß) und ein Bindemittel enthält, vor der Verpressung beigemischt werden. Es ist aber auch

20 möglich, die Substanzen, sofern sie nicht selbst flüssig sind, in etwas Elektrolyt zu lösen und in die Elektrode einzutränken.

Die Zusatzmenge sollte erfindungsgemäß zwischen 0,001 und 1 Gew.%, bezogen auf die Kathodenmasse, liegen. Eine Steigerung der Zusatzmenge über 1 Gew.% hinaus fördert die günstige Wirkung der

25 Patentansprüche

- 30 1. Galvanisches Element mit einem als Stromableiter dienenden vernickelten Stahlbecher, einer in diesen Stahlbecher eingepreßten, im wesentlichen aus Mangandioxid und einem Leitmittel bestehenden Kathode, eine Zinkanode, einem Separator und einem wässrigen alkalischen Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herabsetzung des Übergangswiderstandes zwischen der Kathode und dem Becher, dem Elektrolyten oder der Kathodenmasse ein Komplexbildner zugesetzt ist, der in stark alkalischem Milieu mit Nickeloxid-Deckschichten unter Bildung eines starken Komplexsalzes reagiert.
- 35 2. Galvanisches Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner ausgewählt ist aus der Gruppe der ein- oder mehrkernigen aromatischen N-Heterocyclen mit entweder einer 1,3-Diazol-Struktur, einer o-Phenanthrolin-Struktur oder einer Struktur mit mindestens einer zu einem N-Atom orthoständigen Carboxylgruppe,
- 40 oder aus der Gruppe der 1,2-Dioxime, oder aus der Gruppe der o-Dihydroxybenzolsulfonsäuren sowie deren Salzen.
- 45 3. Galvanisches Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner eine der N-heterocyclischen Verbindungen Imidazol, 1,10 Penanthrolin, 2-Picolinsäure (Pyridincarbonsäure-(2)) und Pyridin-2,6-dicarbonsäure ist.
- 50 4. Galvanisches Element nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner Dimethylglyoxim ist.
5. Galvanisches Element nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner 4,5-Dihydroxybenzol-1,3-disulfonsäure ist.
- 55 6. Galvanisches Element nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es den Komplexbildner jeweils in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.%, bezogen auf die Kathodenmasse, enthält.
7. Verfahren zur Herstellung eines galvanischen Elements nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Nickel komplexierende Verbindung der Kathodenmasse vor deren Verpres-



sung trocken zugemischt wird.

8. Verfahren zur Herstellung eines galvanischen Elements nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Nickel komplexierende Verbindung in flüssiger oder in im Zellelektrolyt gelöster Form in die Kathode eingetränkt wird.

Claims

1. Galvanic cell having: a nickel-plated steel cup serving as a current collector; pressed into this steel cup a cathode substantially comprising manganese dioxide and a conductor means; a zinc anode; a separator; and an aqueous alkaline electrolyte, characterized in that for lowering the transition resistance between the cathode and the cup there is added to the electrolyte or the cathode active mass a complex former which in a strongly alkaline medium reacts with nickel oxide coatings to form a strong complex salt.
2. Galvanic cell according to Claim 1, characterized in that the complex former is selected from the group comprising mono-or multi-nuclear aromatic N-heterocycles having either a 1,3-diazole structure, an o-phenanthroline structure or a structure having at least one carboxyl group in the ortho position with respect to an N-atom, or from the group comprising 1,2-dioximes, or from the group comprising o-dihydroxybenzene-sulphonic acids and the salts thereof.
3. Galvanic cell according to Claim 1, characterized in that the complex former is one of the N-heterocyclic compounds comprising imidazole, 1,10 phenanthroline, 2-picolinic acid (pyridine-carboxylic acid-(2)) and pyridine-2,6-dicarboxylic acid.
4. Galvanic cell according to Claim 2, characterized in that the complex former is dimethyl glyoxime.
5. Galvanic cell according to Claim 2, characterized in that the complex former is 4,5-dihydroxybenzene-1,3-disulphonic acid.
6. Galvanic cell according to Claims 1 to 5, characterized in that it contains the complex former in each case in a quantity of 0.001 to 1% by weight with respect to the cathode active mass.
7. Process for manufacturing a galvanic cell according to one of Claims 1 to 6, characterized in that the nickel-complexing compound of the cathode active mass is admixed in the dry state before it is pressed.
8. Process for manufacturing a galvanic cell according to one of Claims 1 to 6, characterized in that the cathode is impregnated with nickel-complexing compound in liquid form or dissolved in the cell electrolyte.

Revendications

1. Élément galvanique avec un godet en acier nickelé utilisé comme prise de courant, avec une cathode, constituée essentiellement de bioxyde de manganèse et d'un agent conducteur, pressé dans ce godet en acier, avec une anode de zinc, un séparateur et un électrolyte alcalin aqueux, élément galvanique caractérisé en ce que pour réduire la résistance de passage entre la cathode et le godet, un formateur de complexe est ajouté à l'électrolyte ou bien à la masse de la cathode, formateur de complexe qui réagit dans un milieu fortement alcalin avec les couches de recouvrement en oxyde de nickel en formant un sel fortement complexe.
2. Élément galvanique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le formateur de complexe est choisi à partir du groupe des hétérocycles N aromatiques à 1 ou plusieurs noyaux avec, soit une structure 1,3 diazol, une structure o-phénanthroline, ou une structure avec au moins un groupe carboxyle en position ortho par rapport à un atome N, ou bien à partir du groupe des dioximes 1,2, ou bien à partir du groupe des acides o-dihydroxybenzolsulfoniques ainsi que leurs sels.
3. Élément galvanique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le formateur de complexe est un

acide bicarbonique des combinaisons hétérocycliques N, imidazol, 1,10 phénanthroline, 2-acide picolinique (acide carbonique pyridinique-(2)) et de l'acide dicarbonique pyridine-2,6.

4. Élément galvanique selon la revendication 2, caractérisé en ce que le formateur de complexe est de la diméthylglyoxime.
5. Élément galvanique selon la revendication 2, caractérisé en ce que le formateur de complexe est de l'acide 4,5-dihydroxybenzol-1,3-disulfonique.
6. Élément galvanique selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il contient le formateur de complexe respectivement en une quantité de 0,001 à 1 % en poids, rapportée à la masse de la cathode.
7. Procédé pour la fabrication de l'élément galvanique selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la combinaison complexant le nickel est mélangée à la masse de la cathode à sec avant la compression de celle-ci.
8. Procédé pour fabriquer un élément galvanique selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la combinaison complexant le nickel est imprégnée dans la cathode sous forme liquide ou bien sous forme dissoute dans l'électrolyte de l'élément.



* C L M S *