

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(11) **PI 0208821-5 B1**

(22) Data de Depósito: 09/04/2002  
(45) Data da Concessão: 24/01/2012  
(RPI 2142)



(51) *Int.Cl.:*  
H01M 12/06  
H01M 2/02

---

(54) Título: **CÉLULA DESPOLARIZADA DE ZINCO/AR.**

(30) Prioridade Unionista: 10/04/2001 US 09/829,710

(73) Titular(es): The Gillette Company

(72) Inventor(es): Daniel Gibbons, Karthik Ramaswami, Keith Buckle

## “CÉLULA DESPOLARIZADA DE ZINCO/AR”

A invenção refere-se a uma célula despolarizada de zinco/ar tendo um anodo que compreende zinco e um catodo que compreende ar. A invenção refere-se à adição de uma camada de material protetor sobre a extremidade periférica e também opcionalmente sobre a superfície externa de um alojamento de anodo de revestimento múltiplo para a célula de zinco/ar.

As células de zinco/ar estão tipicamente sob a forma de células de botão em miniatura, que possuem utilidade particular como baterias para dispositivos de auxílio à audição, incluindo dispositivos de auxílio à audição do tipo programável. Tais células em miniatura possuem tipicamente uma configuração cilíndrica do tipo disco, com um diâmetro de entre cerca de 4 a 12 mm e uma altura de entre 2 e 6 mm. As células de zinco/ar podem ser também produzidas em tamanhos algo maiores, tendo um alojamento cilíndrico de tamanho comparável a células alcalinas AAAA, AAA, AA e Zn/MnO<sub>2</sub> de tamanho D, assim como a células retangulares/prismáticas.

A célula de botão de zinco/ar em miniatura compreende tipicamente um alojamento de anodo (copo do anodo) e um alojamento de catodo (copo do catodo). O alojamento do anodo e o alojamento do catodo possuem tipicamente, cada um, um corpo conformado em copo com uma extremidade fechada integral e uma extremidade aberta oposta. Após os materiais necessários serem inseridos no interior dos alojamentos do catodo e do anodo, a extremidade aberta do alojamento do anodo é tipicamente inserida no interior da extremidade aberta do alojamento do catodo com material de isolamento elétrico entre os mesmos e a célula é selada por achatamento. O alojamento do anodo pode ser cheio com uma mistura, que compreende zinco em partículas. De modo típico, a mistura de zinco contém mercúrio e um agente de gelificação e é transformada em gel quando

eletrólito é adicionado à mistura. O eletrólito consiste usualmente em uma solução aquosa de hidróxido de potássio, entretanto outros eletrólitos alcalinos aquosos podem ser usados. O alojamento do catodo contém um difusor de ar (filtro de ar), que reveste a superfície interna da extremidade fechada do alojamento do catodo. O difusor de ar pode ser selecionado a partir de uma variedade de materiais permeáveis a ar, incluindo papel e material polimérico poroso. O difusor de ar é disposto adjacente a orifícios de ar na superfície da extremidade fechada do alojamento do catodo. Material catalítico compreendendo tipicamente uma mistura de dióxido de manganês, carbono e aglutinante hidrofóbico pode ser inserido no alojamento do catodo através do difusor de ar sobre o lado do difusor de ar, que não está em contato com os orifícios de ar. O separador permeável a íon é tipicamente aplicado sobre o material catalítico, de tal modo que ele esteja voltado para a extremidade aberta do alojamento do catodo contra um material de anodo em uma célula achatada.

O alojamento do catodo pode ser tipicamente de aço inoxidável revestido com níquel, por exemplo, o revestimento de níquel formando a superfície externa do alojamento do catodo e o aço inoxidável formando a superfície interna do alojamento. O alojamento do anodo pode ser também de aço inoxidável revestido com níquel, o revestimento de níquel formando tipicamente a superfície externa do alojamento. O alojamento do anodo pode ser constituído por um material de triplo revestimento, composto de aço inoxidável tendo uma camada externa de níquel e uma camada interna de cobre. Em uma tal modalidade, a camada de níquel forma, de modo típico, a superfície externa do alojamento e a camada de cobre forma a superfície interna do alojamento do anodo. A camada interna de cobre é desejável pelo fato de que ela provê um trajeto altamente condutor entre as partículas de zinco e o terminal negativo da célula na extremidade fechada do alojamento do anodo. O alojamento do anodo de revestimento triplo (ou outro

revestimento múltiplo) pode ser formado pelo revestimento de um metal sobre o outro, ou mais preferivelmente através de moldagem (blindagem) através de calor/pressão de um metal sobre o outro, preferivelmente antes que o alojamento tenha sido moldado. Um material de isolamento, tipicamente sob a forma de um anel ou um disco de um material polimérico durável, pode ser inserido sobre a superfície externa do alojamento do anodo. O anel de isolamento é tipicamente de polietileno, polipropileno ou náilon de alta densidade, que resiste ao fluxo (fluxo a frio) quando comprimido.

Após o alojamento do anodo ser cheio com a mistura de zinco e eletrólito e após o difusor de ar, catalisador e separador permeável a íons serem colocados no alojamento do catodo, a extremidade aberta do alojamento do anodo pode ser inserida na extremidade aberta do alojamento do catodo. A extremidade periférica do alojamento do catodo pode ser então achatada sobre a extremidade periférica do alojamento do anodo de modo a formar uma célula hermeticamente vedada. O anel de isolamento em torno do alojamento do anodo evita o contato elétrico entre os copos do anodo e do catodo. Uma aba removível é colocada sobre os orifícios de ar sobre a superfície do alojamento do catodo. Antes do uso, a aba é removida de modo a expor os orifícios de ar, deixando o ar ingressar e ativar a célula. Uma porção da extremidade fechada do alojamento do anodo pode funcionar como o terminal negativo da célula e uma porção da extremidade fechada do alojamento do catodo pode funcionar como o terminal positivo da célula.

De modo típico, mercúrio é adicionado em uma quantidade de pelo menos um por cento em peso, por exemplo, de cerca de 3 por cento, em peso, do zinco na mistura do anodo. O mercúrio é adicionado à mistura do anodo de modo a melhorar o contato interparticular entre as partículas de zinco na mistura do anodo. Isto, por sua vez, aperfeiçoa a condutividade elétrica dentro do anodo e resulta, deste modo, em um desempenho aperfeiçoado da célula, por exemplo, em capacidade específica real mais

elevada do zinco (Amp- hora/g). Além disso, a adição de mercúrio tendo a reduzir a gaseificação de hidrogênio, que pode ocorrer na célula de zinco/ar durante a descarga e quando a célula é colocada em armazenamento, antes ou após a descarga. A gaseificação, se excessiva, aumenta a possibilidade de vazamento de eletrólito, o que pode danificar ou destruir o dispositivo de auxílio à audição ou outro componente eletrônico sendo pulverizado. É desejável reduzir a quantidade de mercúrio adicionado ou eliminar a adição de mercúrio ao anodo, pois muitas regiões em todo o mundo restringem atualmente o uso de mercúrio em células eletroquímicas, devido a questões ambientais.

Pode ocasionalmente ocorrer o arrastamento de algum eletrólito ao interior da área de vedação provida entre o alojamento do anodo e do catodo, deste modo resultando em alguma infiltração de eletrólito a partir da célula. Tal infiltração de eletrólito pode ocorrer independentemente de se mercúrio foi adicionado ao anodo. Entretanto, células de zinco/ar, que contêm uma quantidade reduzida de mercúrio, por exemplo, menos do que 3 por cento, em peso, de mercúrio com base no zinco ou zero mercúrio adicionado estão, em geral, mais propensas à gaseificação e a tal arrastamento de eletrólito. Foram providas vedações, de tal modo que o disco de isolamento que separa o alojamento do anodo e do catodo tenha sido revestido sobre a sua superfície interna (a superfície de isolamento voltada para o alojamento do anodo) uma pasta ou líquido de vedação à base de asfalto ou polimérico. No entanto, isto não soluciona inteiramente o problema quanto ao arrastamento do eletrólito entre o alojamento do anodo e do catodo em todas as circunstâncias. A infiltração de eletrólito pode ser promovida através de imperfeições superficiais sobre as superfícies externas do alojamento do anodo, assim como pelas superfícies de isolamento conjugadas. O mal uso da célula, ou seja, a descarga da célula em drenagem de corrente mais alta pode também promover a infiltração excessiva.

O alojamento do anodo é tipicamente formado por um metal de revestimento triplo, que compreende um corpo de aço inoxidável revestido sobre o exterior com uma camada de níquel e sobre o interior com uma camada de cobre. A extremidade periférica do alojamento do anodo é tipicamente desbastada, resultando na exposição superficial dos três metais em proximidade muito próxima (dentro da espessura do alojamento do anodo). Acredita-se que a exposição do eletrólito a diferentes metais na extremidade periférica do alojamento do anodo resulta em um gradiente de potencial eletroquímico, que causa reações superficiais, o que, por sua vez, promove o arrastamento do eletrólito.

A patente U.S. 3. 897. 265 expõe uma construção celular de botão de zinco/ar representativa com um alojamento de anodo inserido no interior do alojamento do catodo. É exposto um isolador entre os alojamentos do anodo e do catodo. O anodo compreende zinco amalgamado com mercúrio. A célula inclui um conjunto, que compreende um difusor de ar, um catalisador de catodo, e um separador na extremidade fechada do alojamento do catodo voltado para os orifícios de ar na superfície do alojamento do catodo.

As patentes U.S. 5. 279.905 e 5. 306. 580 expõem uma célula de zinco/ar em miniatura, em que pouco ou nenhum mercúrio foi adicionado à mistura do anodo. Em vez disso, a camada interna do alojamento do anodo foi revestida com uma camada de índio. O alojamento do anodo exposto pode ser um material de revestimento triplo, composto de aço inoxidável revestido sobre a superfície externa com níquel e sobre a superfície interna com cobre. A camada de cobre possui pelo menos  $25,4 \times 10^{-6}$  mm. A referência descreve revestir a camada de cobre sobre a superfície interna do revestimento com uma camada de índio. A camada de índio é exposta como estando entre cerca de  $25,4 \times 10^{-6}$  mm e  $127 \times 10^{-6}$  mm.

A invenção é aplicável a uma célula de zinco/ar,

particularmente a uma célula de botão de zinco/ar, tendo um alojamento de anodo, que é inserido na extremidade aberta de um alojamento de catodo. A invenção é aplicável a alojamentos de anodo, que possuem um revestimento múltiplo, ou seja, sejam formados de duas ou mais camadas de metais. As

5 células de botão de zinco/ar possuem aplicação particular como baterias para dispositivos de auxílio à audição. O alojamento do anodo possui, de modo típico, uma configuração cilíndrica tendo uma extremidade fechada formada integralmente e uma extremidade aberta em oposição. O alojamento do anodo forma assim uma configuração em copo, que é cheia com o material do

10 anodo, que compreende uma mistura de zinco e eletrólito alcalino, preferivelmente uma solução aquosa de hidróxido de potássio. O revestimento do anodo é inserido na extremidade aberta de um alojamento de catodo moldado como um copo maior, com material isolante entre os mesmos. O alojamento do anodo é formado, de modo desejável, de um material de

15 revestimento triplo, que compreende um corpo de aço inoxidável, que é revestido, sobre a sua superfície externa, com níquel e sobre a superfície interna, com cobre. Deste modo, com um tal revestimento triplo, a camada de cobre do alojamento do anodo está voltada para o material do anodo que compreende zinco. A extremidade fechada do catodo possui orifícios de ar, o

20 que permite com que o ar passe através de uma camada catalítica, que compreende  $\text{MnO}_2$ , preferivelmente uma mistura de  $\text{MnO}_2$  e de carbono, no interior do alojamento do catodo. Deste modo, a célula de zinco/ar funciona através de reação eletroquímica, em que o zinco é oxidado no anodo liberando elétrons, ao mesmo tempo em que o oxigênio, que é introduzido no catodo, é

25 reduzido através da absorção de elétrons.

Quando o revestimento do anodo é formado de um material de revestimento múltiplo, por exemplo um revestimento triplo de níquel/aço inoxidável/cobre, a extremidade periférica do alojamento do anodo apresenta expostos, ao longo de sua superfície, cada um dos metais individuais, níquel,

5 aço inoxidável e cobre, em proximidade adjacente um ao outro, ou seja, dentro da espessura do revestimento do anodo, por exemplo, entre cerca de 0,0254 mm e 0,38 mm. A proximidade adjacente das camadas de metal expostas ao longo da extremidade periférica do alojamento do anodo produz  
10 gradientes de potencial eletroquímico, quando em contato com o anodo, ou seja entre o anodo e a vedação. A diferença no potencial excessivo de hidrogênio entre estes diferentes metais é considerada como sendo uma contribuição significativa. Em tais circunstâncias, o arrastamento de eletrólito pode ocorrer, a despeito da presença de material de isolamento disposto de modo hermético, formando uma vedação entre o alojamento do anodo e do catodo.

Um aspecto principal da invenção é dirigido à redução, preferivelmente à eliminação dos gradientes de potencial na extremidade periférica do anodo, causados pelo uso de um alojamento de anodo de  
15 revestimento múltiplo. De acordo com a invenção, a extremidade periférica exposta do alojamento do anodo é revestida com um material protetor, preferivelmente selecionado a partir de estanho, índio, prata, cobre, latão, bronze, fósforo bronze, silício bronze, liga de estanho/chumbo (liga da combinação de estanho e chumbo) e ouro. De modo desejável, o material  
20 protetor pode ser estanho, índio, prata ou cobre, mais preferivelmente estanho ou cobre, após o alojamento do anodo ter sido formado (pós -revestimento). O metal único é preferivelmente metal elementar puro, mas pode ser também uma liga contendo estanho, índio, prata, cobre ou ouro, por exemplo, latão (uma liga de cobre e de zinco) ou bronze (uma liga de cobre e estanho) ou  
25 uma liga da combinação de estanho e chumbo) (Sn/Pb). O estanho, o índio, prata ou cobre, por exemplo, podem ser também o principal componente e o metal da liga pode compreender, de modo preferido, menos do que cerca de 500 partes por partes por milhão, em peso, da liga total. Metais, que são essencialmente compostos de estanho, índio ou cobre, que compreendem uma



tal pequena quantidade de liga aditiva não diminuem, de modo notável, a principal função do material protetor, que é a de reduzir, de modo acentuado, ou preferivelmente eliminar, o gradiente de potencial através da superfície da extremidade periférica do alojamento do anodo. De modo similar, o material protetor pode ser composto de latão (uma liga de cobre e zinco) ou bronze (uma liga de cobre e estanho), fósforo bronze ou silício bronze ou liga de estanho e chumbo (Sn/PB). Tais metais ou ligadas metálicas, quando aplicados de modo homogêneo sobre a extremidade periférica do alojamento do anodo, eliminam essencialmente o gradiente de potencial através da referida extremidade periférica.

Deste modo, em um aspecto principal da invenção, se o revestimento do anodo for formado de um revestimento múltiplo, por exemplo, o revestimento triplo de níquel/aço inoxidável; cobre, então a extremidade periférica do alojamento do anodo, que expõe cada um destes materiais, é posteriormente revestida com um metal, preferivelmente estanho, índio, prata, cobre ou ouro, mais preferivelmente estanho ou cobre, latão, bronze, fósforo bronze ou silício bronze ou liga de estanho/chumbo. O metal protetor deve ser aplicado, de tal modo que a sua composição seja homogênea através da superfície da extremidade periférica exposta do alojamento do anodo e seja essencialmente isento de furos na extensão prática. De modo preferido, o metal protetor é aplicado em uma extensão de entre cerca de 0,0001 e 0,015 mm. Isto, com efeito, minimiza/elimina os gradientes de potencial causados pela exposição dos metais individuais (revestimento múltiplo) ao longo da extremidade periférica do alojamento do anodo e minimiza a gaseificação local e a formação de íon hidroxila  $[\text{OH}]^-$ , os quais são considerados como aumentando o arrastamento de eletrólito. Por sua vez, o problema de infiltração de eletrólito entre o alojamento do anodo e do catodo é, deste modo, totalmente diminuído ou eliminado. A redução do vazamento de eletrólito é executada pela presente invenção,

independentemente de se as células contêm mercúrio adicionado (por exemplo, contendo entre 1 e 3 por cento, em peso, de mercúrio) ou está essencialmente isenta de mercúrio (por exemplo, menos do que 100 partes de mercúrio por partes por milhão de zinco). O efeito é mais pronunciado e a  
5 eficácia da invenção é mais facilmente observável em uma bateria essencialmente isenta de mercúrio.

Em outro aspecto da invenção, em adição ao revestimento posterior do metal protetor da invenção sobre a extremidade periférica exposta do alojamento do anodo, tal revestimento do metal protetor pode  
10 também se estender a partir da referida extremidade periférica para cobrir, além disso, pelo menos uma porção e preferivelmente toda a superfície externa do anodo, que está em contato com o material de isolamento entre o alojamento do anodo e do catodo. De modo adicional, o metal protetor da invenção pode ser aplicado de modo a recobrir toda a superfície externa do  
15 alojamento do anodo, incluindo a superfície periférica desbastada.

Em outro aspecto, será apreciado que a extremidade periférica exposta do alojamento do anodo e, de modo desejável, pelo menos uma porção da superfície externa do alojamento do anodo, que se estende a partir da referida extremidade periférica, pode ser revestida com duas ou mais  
20 camadas de metal empilhadas uma sobre o topo da outra. Tais camadas múltiplas podem ser, cada qual, formada a partir do mesmo ou de diferentes metais, selecionados a partir de estanho, índio, prata ou cobre, (ou ligas dos mesmos acima discutidas) ou podem ser de zinco como uma das camadas intermediárias ou uma liga de estanho e chumbo (liga de Sn/Pb) ou podem ser  
25 ligas, tais que latão, bronze, fósforo bronze ou silício bronze. No entanto, se camadas múltiplas forem aplicadas, é desejado que cada camada seja aplicada em uma composição homogênea, isenta de furos, e de modo preferido em uma espessura uniforme. Isto assegura que não exista gradiente de potencial eletroquímico ao longo da superfície externa (última camada aplicada) do

metal protetor. Por exemplo, a camada de revestimento inicial sobre o material de revestimento triplo exposto pode ser prata. Uma camada de estanho pode ser revestida sobre a prata. Em tal caso, cada camada possui, de modo desejável, uma espessura de entre cerca de 0,000 1 e 0,0015 mm, por exemplo, de cerca de 0,0001 e 0,010 mm. O efeito resultante é o de que a superfície exposta da extremidade periférica do alojamento do anodo é um metal único de composição homogênea, por exemplo estanho, deste modo eliminando ou reduzindo o gradiente de potencial ao longo da superfície da referida extremidade periférica.

Outro aspecto é dirigido ao pós – revestimento da extremidade periférica exposta do alojamento do anodo de acordo com a invenção, independentemente de se o alojamento do anodo de revestimento múltiplo é formado de material de revestimento duplo, revestimento triplo ou revestimento quádruplo. A invenção não está, deste modo, limitada a quaisquer metais específicos, que formam o alojamento do anodo de revestimento múltiplo.

A invenção será melhor entendida com referência aos desenhos, nos quais:

A figura 1 é uma perspectiva seccional transversal isométrica de uma modalidade de célula de zinco/ar da invenção.

A figura 2 é uma perspectiva explodida do conjunto de catodo catalítico e do difusor de ar referidos na Figura 1.

A figura 3 é uma perspectiva em seção transversal de uma modalidade, que apresenta o metal protetor da invenção revestido sobre a extremidade periférica e a superfície externa do alojamento de anodo.

A figura 4 é uma perspectiva seccional transversal parcial de uma modalidade do alojamento de anodo, que mostra o metal protetor revestido sobre a extremidade fechada exposta do mesmo.

A figura 5 é um diagrama esquemático, que mostra células de

botão de zinco/ar sendo imersas em um banho de revestimento por eletrólise.

A invenção é dirigida a células eletroquímicas despolarizadas gasosas. Tais células possuem um anodo metálico, tipicamente compreendendo zinco e um catodo de ar. A célula é, de modo usual, referida  
5 como uma célula despolarizada de metal/ar, e mais tipicamente uma célula de zinco/ar.

A célula de zinco/ar da invenção pode incluir mercúrio, por exemplo, cerca de 3 por cento em peso ou pode compreender uma quantidade de mercúrio reduzida, por exemplo, entre cerca de 1 e 3 por cento em peso. A  
10 célula de zinco/ar pode ser também essencialmente isenta de mercúrio, ou seja, não contém mercúrio adicionado (célula com adição zero de mercúrio). Em tal caso, a célula de zinco/ar 100 da invenção possui um conteúdo de mercúrio total de menos do que cerca de 100 partes por partes por milhão, em peso, de zinco no anodo, preferivelmente menos do que 50 partes por partes  
15 por milhão, em peso, de zinco no anodo. (O termo “essencialmente isento de mercúrio”, como aqui usado, deve significar que a célula possui um conteúdo de mercúrio de menos do que cerca de 100 partes por milhão, em partes em peso de zinco no anodo).

A célula de zinco/ar 100 possui, de modo desejável, a forma de  
20 uma célula de botão em miniatura tendo um anodo que compreende zinco e um catodo que compreende ar. A célula possui uma aplicação particular como uma fonte de potência para dispositivos de auxílio à audição eletrônicos. A célula de zinco/ar em miniatura 100 da invenção possui, de modo típico, uma configuração cilíndrica tipo disco de diâmetro de entre cerca de 4 e 20 mm, preferivelmente entre cerca de 4 e 12 mm e uma altura de entre cerca de 2 e  
25 10 mm, preferivelmente entre cerca de 2 e 6 mm. A célula de zinco/ar em miniatura 100 possui tipicamente uma voltagem de carga operacional de entre cerca de 1,1 volt a 0,2 volt. A célula possui, de modo típico, um perfil de voltagem de descarga substancialmente plano entre cerca de 1,1 e cerca de 0,9

volt, pelo que a voltagem pode então cair de modo bastante abrupto a um corte de cerca de 0,2 volt. A célula pode ser descarregada em uma taxa de entre cerca de 4 e 15 miliAmp, ou tipicamente com uma carga de resistência de entre cerca de 785 e 1500 Ohm. O termo células em miniatura” ou “células de botão em miniatura”, como aqui usado, tem a intenção de incluir todas tais células de botão de pequeno tamanho, mas não tem a intenção de estar restrito a estas, pois outras formas e tamanhos para células de zinco/ar pequenas são possíveis, por exemplo para aplicações de telefone celular. Por exemplo, as células de zinco/ar poderiam ser produzidas em tamanho algo maiores tendo um alojamento cilíndrico de tamanho comparável a células alcalinas AAAA, AAA, AA e Zn/MnO<sub>2</sub> de tamanho C e D, e até maiores. A presente invenção tem ainda a intenção de ser aplicável a tais células de tamanho maior e também a outras formas de célula, por exemplo, formas prismáticas ou elípticas.

A célula de zinco/ar 100 da invenção pode ter uma pequena quantidade de aditivo de chumbo no anodo. Se chumbo for adicionado ao anodo, o conteúdo de chumbo na célula pode estar entre cerca de 100 e 1000 ppm de zinco no anodo. No entanto, a célula da invenção pode ainda, de modo desejável, estar essencialmente isenta de chumbo, ou seja o conteúdo de chumbo total da célula pode ser de menos do que 30 ppm, de modo desejável de menos do que 15 ppm do conteúdo de zinco do anodo.

A célula de zinco/ar 100 da invenção possui um alojamento de anodo 160, um alojamento de catodo 140, e um material de isolamento elétrico 170 entre os mesmos. O alojamento do anodo 160 possui um corpo circundante 163, uma extremidade fechada integral 169, e uma extremidade aberta oposta 167. O alojamento do catodo 140 possui um corpo circundante 142, uma extremidade fechada integral 149 e uma extremidade aberta oposta 147. O alojamento do anodo 160 contém uma mistura de anodo 150, que compreende zinco em partículas e eletrólito alcalino. O alojamento do catodo

140 possui uma pluralidade de orifícios de ar 142 em sua superfície na extremidade fechada da mesma. UM conjunto de catodo 130, que compreende um material compósito catalítico 134 (Figura 2) pode ser colocado no interior do alojamento 140 e próximo aos orifícios de ar. Durante a descarga de  
5 célula, o material catalítico 134 facilita a reação eletroquímica com o oxigênio ambiente à medida em que este ingressa através dos orifícios de ar 142 e reage com o eletrólito.

A invenção é particularmente aplicável a uma célula de zinco/ar 100 tendo um alojamento de anodo 160, que compreende um corpo  
10 metálico de revestimento múltiplo, que é preferivelmente um metal de revestimento triplo. Em uma modalidade preferida apresentada nas Figuras 1 e 3, o alojamento do anodo 160 é formado a partir de um metal de revestimento triplo, que compreende um corpo de aço inoxidável 164, que é revestido com uma camada de níquel 162, que forma a superfície externa do  
15 revestimento, e com uma camada de cobre 166, que forma a superfície interna do alojamento. Deste modo, em uma modalidade preferida, a célula de zinco/ar 100 possui um alojamento de anodo 160, que compreende as camadas individuais do metais do revestimento triplo níquel 162, aço inoxidável 164 e cobre 166, referidos em observação concisa como a  
20 níquel/aço inoxidável/cobre (Ni/SS/Cu). Em tal observação, será entendido que o primeiro metal que aparece (Ni) representa a superfície externa do alojamento e o último (Cu) representa a superfície interna do alojamento. A camada de cobre 166 possui, de modo desejável, uma espessura de entre cerca de 0,005 mm e 0,05 mm. O aço inoxidável possui, de modo típico, uma  
25 espessura de entre cerca de 0,0254 mm e de 0,254 mm e a camada de níquel entre cerca de 0,0254 mm e 0,0253 mm. A espessura da camada total do alojamento do anodo 160, composta de um tal metal de revestimento múltiplo, pode estar, de modo desejável, entre cerca 0,0254 mm e 0,38 mm. O alojamento do anodo 160 possui uma extremidade periférica 168 (Figuras 1 e

3), que é desbastada de tal modo que todos os três materiais do revestimento triplo estejam dispostos ao longo da superfície da extremidade. Especificamente, a extremidade periférica 168 é a única porção do alojamento do anodo 160, que possui exposta, no mesmo plano ou mesma porção de superfície contínua, todos os três metais do revestimento triplo; de modo a  
5 aumentar a vedação entre o disco de isolamento 170 e o alojamento do anodo, pode ser aplicado um material de vedação líquido à superfície interna da parede de isolamento 172, que está voltada para a superfície externa do alojamento do anodo 162. Uma pasta de vedação resistente à água  
10 convencional, tal que um material de vedação à base de asfalto, por exemplo, compreendendo betume e um solvente aromático adequado, por exemplo, tolueno, pode ser empregado. Materiais de vedação poliméricos convencionais podem ser também empregados, por exemplo, uma solução de poliamida em álcool ou outro solvente. A pasta ou líquido de vedação pode  
15 ser aplicado à superfície interna da parede de isolamento 172, antes que o alojamento de anodo 160 seja inserido na extremidade aberta 147 do alojamento de catodo 140.

De acordo com uma modalidade específica, um metal protetor 161 é posteriormente revestido sobre a extremidade periférica de revestimento triplo exposta 168 do alojamento do anodo 160, conforme mostrado nas  
20 Figuras 1 e 3. O termo “revestimento posterior”, como aqui usado, deverá significar que o revestimento da extremidade 168 com material protetor 161 é efetuado após o revestimento múltiplo, que compreende as camadas 162, 164 e 166, que forma o alojamento do anodo 160 ter sido formado. A  
25 revestimento posterior pode, deste modo, incluir o revestimento de pelo menos uma porção da superfície externa 162 do alojamento do anodo 160 com o metal protetor 161, em adição ao revestimento da referida extremidade periférica 168 com o metal protetor 161. De modo opcional, a superfície interna 166 pode ser posteriormente revestida com metal protetor 161,

simultaneamente durante o revestimento da extremidade periférica 168, preferivelmente com o mesmo metal protetor 161. De modo preferido, o revestimento posterior é executado após o alojamento do anodo ter sido moldado em sua forma final, como mostrado na Figura 1. O metal protetor 161 é selecionado, de modo desejável, a partir dos metais elementares estanho, índio, prata, cobre e outro, mas pode ser também uma liga, tal que latão, bronze, fósforo bronze, silício bronze ou uma liga de estanho/chumbo. De modo preferido, a extremidade 168 é revestida com cobre ou estanho. O metal único pode ser também uma liga de estanho, índio, prata ou cobre, que compreende menos do que 500 partes por pares por milhão em peso do material da liga. Um metal protetor 161 de estanho, índio, prata ou cobre, que compreende tal pequena quantidade de aditivo de liga (também latão ou bronze) não diminui, de modo notável, a função principal do material protetor, que é a de eliminar o gradiente de potencial através da superfície da extremidade periférica do alojamento do anodo. O revestimento do metal protetor 161 sobre a extremidade periférica 168 é preferivelmente executado após o alojamento do anodo 160 ter sido formado. O metal protetor 161 é preferivelmente aplicado de um modo tal que uma composição homogênea, isenta de furos, e de espessura uniforme seja formada sobre a extremidade periférica 168. O metal protetor 161 é preferivelmente aplicado de tal modo que ele se estende continuamente a partir da extremidade periférica 168 para cobrir pelo menos uma porção e, de modo preferido, toda a superfície de níquel externa 162 do alojamento do catodo 160, que está em contato com a parede de isolamento 172, conforme mostrado na Figura 2. Será apreciado que o metal protetor 161 pode ser também aplicado à superfície interna do alojamento do anodo 160, de modo preferido simultaneamente durante a sua aplicação à extremidade periférica 168.

A camada de metal protetora 161 é aplicada, de tal modo que ela adira a, e recubra toda a extremidade periférica 168. A camada metálica



161 pode ser aplicada, por exemplo, através do revestimento com solução (sem eletrólise) ou mais preferivelmente através de eletrogalvanização. O revestimento pode ser também executado através de outros métodos, por exemplo, deposição a vácuo ou borrifamento. (O termo “revestimento” como

5 aqui usado e nas reivindicações deverá ser entendido como incluindo tal eletrogalvanização, revestimento com solução, ou deposição a vácuo). De modo preferido, a camada metálica 161 pode ser aplicada para cobrir a extremidade periférica 168 com uma porção 161a (Figura 3) da camada metálica protetora 161, estendendo-se assim de modo contínuo para cobrir

10 pelo menos uma porção significativa da perna que se estende para baixo 162a da superfície externa do alojamento do anodo 162a, por exemplo, cobrindo pelo menos cerca de 25% da porção da perna que se estende para baixo 162 a, imediatamente adjacente à extremidade periférica 168. De modo preferido, a camada metálica 161 pode se estender, de modo contínuo, a partir da

15 extremidade periférica 168 para cobrir também o suficiente da superfície externa 162 do alojamento do anodo 160, de tal modo que não exista uma porção da parede de isolamento 172, que esteja em contato direto com a superfície externa do alojamento do anodo 162. De modo adicional, a camada metálica protetora 161 pode também se estender adicionalmente formando a

20 porção 161 b, que é revestida sobre a perna inclinada 162 b da superfície externa do alojamento do anodo 162. Em tal caso, como mostrado na Figura 3, a camada metálica protetora 161 é introduzida entre a superfície externa do alojamento do anodo 162 e o material de isolamento 170, de tal modo que nenhuma porção da parede de isolamento que se estende para baixo esteja em

25 contato direto com a superfície externa 162 do alojamento do anodo. De modo alternativo, o metal protetor 161 pode ser revestido posteriormente sobre toda a superfície externa 162 do alojamento do anodo 160, incluindo a porção na extremidade fechada 169. De modo opcional, a camada metálica protetora 161 pode ser também simultaneamente aplicada à superfície interna

166 do alojamento do anodo 160.

O metal protetor 161 deveria ser aplicado, de tal modo que a sua composição fosse homogênea através da superfície da extremidade periférica exposta 168 do alojamento do anodo. De modo preferido, o metal protetor é aplicado em uma espessura de entre cerca de 0,0001 e 0,015 mm. Por exemplo, o metal protetor pode ser aplicado, de modo desejável, em uma espessura de entre cerca de 0,002 e 0,004 mm. Isto, com efeito, minimiza/elimina os gradientes de potencial causados pela exposição do material de revestimento triplo ao eletrólito ao longo da extremidade periférica 168 do alojamento do anodo.

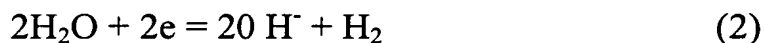
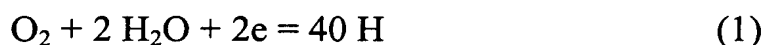
A extremidade periférica exposta 168 do alojamento do anodo e, de modo desejável, pelo menos uma porção da superfície externa 162 do alojamento do anodo, que se estende a partir da referida extremidade periférica, podem ser revestidas com duas ou mais camadas dos metais protetores 161, empilhadas uma sobre o topo da outra. Tais camadas múltiplas podem ser, cada qual formadas do mesmo ou de metais diferentes, preferivelmente selecionados a partir de estanho, índio, prata ou cobre (ou de ligas acima referidas dos mesmos, por exemplo, latão ou bronze). No entanto, se camadas múltiplas forem aplicadas, é desejável que cada camada possa ser aplicada em uma composição homogênea e, de modo preferido, em uma espessura uniforme. Isto assegura que não exista gradiente de potencial eletroquímico notável ao longo da superfície externa (última camada aplicada do metal protetor 161. Se duas ou mais camadas de metal protetor 161 forem empregadas, cada camada pode, de modo desejável, ter uma espessura de entre 0,0001 mm e 0,015 mm, por exemplo, de entre cerca de 0,0001 e 0,010 mm.

Através do revestimento posterior da camada periférica 168 com metal protetor 161, pode ocorrer o arrastamento de eletrólito entre a vedação de isolamento 170 e a superfície externa 162 pode ser reduzida ou

eliminada. Como acima descrito, é preferível revestir posteriormente a extremidade periférica 168 e também suficientemente das superfícies externas 162a e 162b do alojamento do anodo (Figura 3), de tal modo que não exista porção do material de isolamento 170 ou da parede de isolamento 172, que esteja em contato direto com a superfície externa do alojamento de anodo 162. O revestimento posterior do metal protetor 161 deste modo, evita o arrastamento do eletrólito (infiltração do eletrólito) que algumas vezes ocorre a despeito do uso de um líquido de vedação ou pasta de vedação, que pode ser aplicado à superfície interna da parede de isolamento 172, como acima descrito. Uma redução na infiltração de eletrólito é obtida quando o metal protetor 161 é aplicado à extremidade periférica do alojamento do anodo 168, e preferivelmente também à superfície externa do alojamento 162 como acima descrito, mesmo quando a célula de controle contém adição zero de mercúrio. (Uma célula de zinco/ar com adição zero de mercúrio possui um conteúdo de menos do que 100 partes por partes por milhão, em peso, de zinco no anodo, de modo desejável menos do que 50 partes por partes por milhão, em peso, de zinco no anodo).

O arrastamento de eletrólito, que a presente invenção busca diminuir, é promovido pelas forças capilares e pelos gradientes de potencial eletroquímico. Este, por sua vez, são influenciados pela presença de oxigênio ou água e pela atividade catalítica e propriedades superficiais do metal em questão e pela presença ou ausência de íons hidroxila. Os metais do revestimento triplo, níquel, aço inoxidável e cobre apresentam potenciais eletroquímicos ligeiramente diferentes e são expostos em proximidade bastante próxima na extremidade periférica do alojamento 168. Devido às diferenças no potencial excessivo de hidrogênio deste metais, acredita-se que a exposição do metal do revestimento triplo ao eletrólito promova as reações superficiais subseqüentes, que produzem os íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). A produção local de íons hidroxila, por sua vez, é tida como promovendo o arrastamento

de eletrólito. O oxigênio ingressa na célula através dos orifícios de ar 142 e o H<sub>2</sub>O está presente no eletrólito).



5 O esquema de reação (2), que ocorre próximo à extremidade desbastada nas superfícies metálicas expostas no potencial de anodo podem gerar íons OH<sup>-</sup>, que podem aumentar localmente o arrastamento de eletrólito. De acordo com a invenção, a solução para o problema é a de reduzir o gradiente de potencial na extremidade do alojamento do anodo 168, causada  
10 pelo material de revestimento triplo exposto. Foi determinado que isto é efetivamente realizado pelo revestimento da extremidade 168 do alojamento do anodo 160 com um metal único, que pode ser selecionado, de modo desejável, a partir de estanho, índio, prata, cobre ou ouro, de modo preferido, estanho ou cobre. A taxa de reação (2) na superfície da extremidade exposta  
15 168 é, deste modo reduzida, e o arrastamento de eletrólito é diminuído, se não inteiramente eliminado independentemente da composição do anodo. (Por exemplo, independentemente de se mercúrio foi adicionado ao anodo de zinco).

Embora o alojamento do anodo 160 seja formado  
20 preferivelmente de um material de revestimento triplo, por exemplo níquel/aço inoxidável/cobre, a invenção não tem a intenção de estar restrita ao alojamento de anodo composto de tal combinação. Por exemplo, será apreciado que o alojamento do anodo pode ser formado de outros tipos de revestimentos múltiplos, por exemplo, material de revestimento duplo (de  
25 dois), por exemplo, aço inoxidável revestido sobre a superfície interna com índio ou cobre. De modo alternativo, o alojamento do anodo 160 poderia ser formado de um revestimento quádruplo (de quatro) materiais de revestimento e pode ser aplicado à extremidade periférica 168 e, de modo preferido, também às superfícies externas 162a e 162b do alojamento do anodo,

independentemente de se o alojamento do anodo possui revestimento duplo, triplo ou quádruplo.

De modo opcional, como acima referido, a superfície externa total 162 do alojamento do anodo 160, ou seja, incluindo a superfície terminal negativa exposta, pode ser posteriormente revestida com o material protetor 161. Tal revestimento posterior da superfície terminal negativa 165 com o material protetor 161 é apresentado na Figura 4. Se a superfície terminal negativa exposta 165 do alojamento do anodo 160 for posteriormente revestida com o material protetor 161, então a superfície terminal exposta 165 pode ser também sobreposta com um material anticorrosivo 190, após o metal protetor 161 ter sido aplicado à mesma, como mostrado na Figura 4. Tal material anticorrosivo 190, de modo desejável ouro, níquel ou estanho, proporciona a segurança de que a superfície terminal exposta 165 não seja oxidada.

Isto pode também melhorar a aparência (eleito cosmético aumentado) e pode facilitar o contato elétrico na superfície terminal do anodo 165. De modo particular, se o metal protetor 161 for cobre e o cobre for revestido sobre a superfície terminal exposta 165, então seria desejável que fosse sobreposta ao cobre uma camada de ouro, níquel ou estanho, de modo a evitar a oxidação do cobre. Deste modo, a aparência estética da célula será preservada durante a vida útil da célula. Em uma modalidade específica, o alojamento do anodo 160 consiste em um revestimento triplo de níquel 162/aço inoxidável 164/cobre 166, então um revestimento protetor 161 pode ser revestido sobre toda a superfície externa do alojamento do anodo, incluindo a extremidade periférica 168. Um metal anticorrosivo 190, por exemplo, ouro, níquel ou estanho, pode ser então subsequenteemente revestido sobre a camada protetora 161 na superfície termina exposta 165, como apresentado na Figura 4. Outros materiais anticorrosivos, tais que cromo, platina, paládio, latão ou bronze poderiam também ser usados como o metal

anticorrosivo a ser revestido sobre a camada protetora 15a na superfície terminal exposta 165 da célula 100.

Na modalidade (Figura 4), em que o metal protetor 161 é revestido sobre a superfície terminal negativa 165, um metal anticorrosivo 190 pode ser subsequenteiramente aplicado sobre o metal protetor 161 na superfície terminal negativa exposta 165. Um método adequado para a aplicação do material anticorrosivo é descrito na Patente U.S. 4.364. 800, aqui incorporada a título referencial, que se refere ao revestimento *in situ* de uma superfície celular. A referência não contempla aqui especificamente o revestimento das superfícies de alojamento de uma célula de botão de zinco/ar. O método descrito nesta referência pode ser suficientemente modificado de modo a permitir o revestimento *in situ* da superfície negativa exposta de uma célula de botão zinco/ar. Deste modo, um metal anticorrosivo 190 pode ser revestido sobre a superfície terminal negativa exposta 165, que pode ter sido previamente revestida com o metal protetor 161 acima descrito. É observado que no final do conjunto de células de botão de zinco/ar pequenas, os orifícios de ar 142 são normalmente cobertos com uma fita adesiva, que se estende tipicamente para cobrir os orifícios de ar 142 de uma multiplicidade de células similares. Foi determinado que o terminal negativo exposto 165 de células de botão de zinco/ar pequenas pode ser sobreposto com um metal anticorrosivo primeiramente pela remoção da referida fita por um breve período de tempo de cerca de dois a três minutos, de modo a permitir com que ar suficiente penetre na célula e recubra os orifícios de ar com a mesma ou outra fita 100 (Figura 5). A fita adesiva 200 pode ser aplicada sobre os orifícios de ar 142 de uma pluralidade de células 100, que foram brevemente expostas ao ar deste modo. As células retidas pela fita 200 podem ser então imersas em um banho de revestimento 300, alojado no interior de um vaso de retenção 300, como apresentado na Figura 5. As células 100 são imersas no banho 310, em uma profundidade suficiente, de tal

modo que pelo menos uma porção do alojamento do catodo 140 esteja em contato com o banho de revestimento. Isto completa um circuito elétrico entre o anodo e o catodo da célula 100. A porção de topo do alojamento do catodo 140- contendo os orifícios de ar 142 não deveria ser imersa no banho de revestimento 310, pois alguma parte do banho de revestimento poderia então ser infiltrada no interior dos orifícios de ar 142 e destruir a célula. Como uma pequena quantidade de ar foi introduzida no interior da célula, a célula é ativada. A célula ativa, portanto, torna-se uma fonte de potência de corrente contínua em uma voltagem de cerca de 1,48 Volts, o que suficiente para acionar a eletrólise, resultando no revestimento do metal anticorrosivo a partir do banho sobre a superfície terminal do anodo da célula 165. Será apreciado que existe uma pequena quantidade de ar é infiltrada no interior da célula através dos orifícios de ar 142 durante a montagem da célula. Deste modo, se as células forem imersas no banho 310 logo após a montagem da células, as células podem estar suficientemente ativas para acionar a eletrólise, sem a necessidade de que seja permitido com que o ar penetre na célula pela breve remoção da fita de montagem, que recobre os orifícios de ar 142. Esta técnica possui aplicação particular em conexão com a modalidade da presente invenção, em que a superfície terminal negativa exposta 165 foi primeiramente revestida com o metal protetor 161 durante o revestimento da extremidade periférica 168 do alojamento do anodo 160. O material protetor 161 na superfície terminal negativa exposta 165 pode ser sobreposto com um metal anticorrosivo através do emprego do método acima descrito, conforme descrito com referência à Figura 5.

Como descrito na U.S. 4. 364. 800, um metal anticorrosivo de ouro pode ser revestido sobre uma superfície de célula negativa através da preparação do banho de eletrólise com uma solução de revestimento de ouro contendo cerca de 2 gramas por litro de metal de ouro. Uma solução de revestimento de ouro desejável pode ser uma solução básica de um complexo

de sulfito de ouro, tal que aquela disponível sob a designação comercial ECF-61, solução de revestimento de ouro isenta de cianeto de Englehard Minerals and Chemical Corporation. Com relação à célula de zinco/ar 100, uma camada anticorrosiva 190 de ouro pode ser aplicada sobre o material protetor 161, por exemplo sobre um material protetor 161 de cobre na superfície terminal exposta 165, através da imersão da superfície celular 165 da célula 100 no banho de revestimento 310. O banho de revestimento 310 pode ser composto de uma solução do complexo de sulfito acima descrito de ouro, enquanto a solução é mantida sob um pH de cerca de 8,5 e 11. A célula 100 pode ser suspensa a partir de uma fita 200, de tal modo que a superfície terminal exposta 165 e pelo menos uma porção do alojamento do catodo 140 seja imersa no banho de revestimento 310. A célula se torna ativa e aciona uma reação de revestimento por eletrólise. Durante a eletrólise, que ocorre sob estas condições, uma camada anticorrosiva de ouro 190 será depositada sobre o metal protetor 161, por exemplo cobre, na superfície terminal exposta 165 do alojamento do anodo 160.

De modo alternativo, o metal protetor 161, por exemplo, um metal protetor 161 de cobre sobre a superfície terminal exposta 165 pode ser sobreposto com uma camada anticorrosiva de estanho de modo a evitar a corrosão do metal protetor 161. A superfície 165 revestida com metal protetor 161, por exemplo cobre, pode ser primeiramente limpa através de sua lavagem em uma solução de sabão. A lavagem é preferivelmente executada durante cerca de um minuto em uma temperatura de cerca de 65°C em solução de sabão de agente de limpeza elétrico líquido sob a designação comercial ENPREP 250, de Enthone-OMI Company. A superfície lavada 165 pode ser adicionalmente preparada (cauterizada) através de sua imersão em uma solução ácida de  $H_2SO_4$  a 10% de volume ou de  $HNO_3$  a 5% de volume, durante um breve período de tempo de cerca de 15 segundos, em temperatura ambiente de cerca de 22°C. A superfície terminal tratada contendo a célula



165 pode ser então imersa em um banho de revestimento por eletrólise 310 (Fig. 5) pelo método acima descrito para o revestimento de um metal anticorrosivo sobre a superfície terminal 165. O banho de revestimento contém, de modo desejável, uma solução de 37,5 g/l de sulfato estanoso em  
5 uma solução aquosa de ácido sulfúrico (9% em volume de ácido sulfúrico puro), 18 ml/litro de um abrillantador de estanho ácido disponível sob a designação comercial SOLDEREX RB-B (Enthone – OMI Company) e 9 ml/litro do abrillantador SOLDEREX TB-B (Enthone – OMI Company). A eletrólise é executada, de modo desejável, em temperatura ambiente de cerca  
10 de 22°C, através da imersão da superfície terminal exposta 165 (e também de uma porção do alojamento do catodo 140) da célula 100 na solução de revestimento durante cerca de 2 a 3 minutos, como mostrado e descrito com referência à Figura 5. A célula 100 (Figura 5) é suficientemente ativa para acionar a reação de revestimento por eletrólise. Deste modo, uma camada  
15 anticorrosiva de estanho é revestida sobre uma superfície terminal negativa exposta 165 do alojamento do anodo 160, deste modo se sobrepondo à camada protetora 161, por exemplo, de cobre, anteriormente aplicada à referida superfície.

Uma modalidade preferida de uma célula de zinco/ar da  
20 invenção é apresentada na Figura 1. A modalidade mostrada na Figura 1 está sob a forma de uma célula de botão em miniatura. A célula 100 compreende um alojamento de catodo 140 (recipiente de catodo) ou alojamento de anodo 160 (recipiente de anodo) com uma material de isolamento elétrico 170 entre os mesmos. O material de isolamento 170 pode estar, de modo desejável, sob  
25 a forma de um anel, que pode ser inserido sobre a superfície externa do corpo de alojamento do anodo 163, como mostrado na Figura 1. O anel de isolamento 170 possui, de modo desejável, uma porção alargada 173a, que se estende além da porção periférica 168 do alojamento do anodo (Fig. 1). O material de isolamento 170 com a porção alargada 173a evita com que o

material ativo entre em contato com o alojamento de anodo 140 após a célula ser vedada. O material de isolamento 170 é um material de isolamento elétrico durável, tal que polietileno, polipropileno ou náilon de alta densidade, que resiste ao fluxo (resiste ao fluxo a frio) quando comprimido.

5                   O alojamento do anodo 160 e o alojamento do catodo 140 são inicialmente peças separadas. O alojamento do anodo 160 e o alojamento do catodo 140 são cheios separadamente com materiais ativos, pelo que a extremidade aberta 167 do alojamento do anodo 160 pode ser inserida na extremidade aberta 147 do alojamento do catodo 140. O alojamento do anodo 10   160 é caracterizado por ter uma primeira porção de corpo 163a de diâmetro máximo, que se estende verticalmente para baixo (Figura 1) a partir da extremidade periférica 168 a um ponto, que consiste em mais do que pelo menos 50% da altura do alojamento do anodo 160, pelo que o alojamento é inclinado para dentro, de modo a formar uma porção média inclinada 163b. 15   Existe uma segunda porção reta 63c, que se estende verticalmente para baixo a partir da extremidade terminal da porção intermediária 63 b. A segunda porção reta 163c possui um diâmetro menor do que a porção reta 163a. A porção 163c termina com uma curvatura de 90°C, que forma a extremidade fechada 168 tendo uma superfície terminal negativa relativamente plana 165. 20   O corpo 142 do alojamento do catodo 140 possui uma porção reta 142a de diâmetro máximo, que se estende verticalmente para baixo a partir da extremidade fechada 149. O corpo 142 termina em uma extremidade periférica 142b. A extremidade periférica 142b do alojamento do catodo 140 e a extremidade periférica subjacente 173b do anel de isolamento 170 são 25   inicialmente verticalmente retas e podem ser mecanicamente achatadas sobre a porção intermediária inclinada 163b do alojamento do anodo 160. Isto retém o alojamento do anodo 140 em posição sobre o alojamento do anodo 160 e forma uma célula hermeticamente vedada.

O alojamento do anodo 160 pode ser cheio separadamente com

material ativo do anodo primeiramente pela preparação de uma mistura de zinco em partículas e de agente de gelificação em forma pulverizada. O zinco usado para formar a mistura pode ser zinco em partículas puro ou pode estar também sob a forma de zinco em partículas em liga com índio (100 a 1000 ppm). O referido zinco pode estar também sob a forma de zinco em partículas em liga com índio (100 a 1000 ppm) e bismuto (100 a 1000 ppm). Outras ligas de zinco, por exemplo, zinco em partículas em liga com índio (100 a 1000 ppm) e chumbo (100 a 1000 ppm) podem ser também usados como materiais de partida (zinco original). Estas ligas de zinco em partículas compreendem essencialmente zinco puro e possuem a capacidade eletrônica essencialmente de zinco puro. Deste modo, o termo “zinco” deverá ser entendido como incluindo tais materiais.

O material de gelificação pode ser selecionado a partir de uma variedade de agentes de gelificação conhecidos, que são substancialmente insolúveis em eletrólito alcalino. Tais agentes de gelificação podem ser, por exemplo, carboximetil celulose reticulada (CMC); copolímero de enxerto de amido (por exemplo, poliacrilonitrila hidrolisada enxertada sob uma espinha dorsal de amido disponível sob a designação Waterlock A221 de Grain Processing Corp.); polímero de ácido poliacrílico reticulado, disponível sob a designação Carbopol C940 (B. F. Goodrich); poliacrilonitrila saponificada com álcali disponível como Waterlock A 400 (Grain Processing Corp.); e sais de sódio de ácido poliacrílico, por exemplo, polímero subabsorvente de poliacrilato de sódio disponível sob a designação Waterlock J-500 ou J-550. Uma mistura seca de zinco em partículas e pó do agente de gelificação pode ser formada com o agente de gelificação formando, de modo típico. Entre cerca de 0,1 e 1 por cento, em peso, da mistura seca. Uma solução da solução de eletrólito de KOH aquosa compreendendo entre cerca de 30 a 40%, em peso, de KOH e cerca de 2%, em peso, de ZnO é adicionada à mistura seca e formada como uma mistura de anodo última 50 pode ser inserida no interior

do alojamento do anodo 60. De modo alternativo, a mistura de pó seco de zinco em partículas e agente de gelificação pode ser primeiramente colocada no interior do alojamento do anodo 60 e a solução de eletrólito adicionada para formar a mistura de anodo úmida 50.

5 Um conjunto de catodo catalítico 130 e de difusor de ar 131 pode ser inserido no interior do alojamento 140 como se segue: um disco de difusor de ar 131 (Figuras 1 e 2), que pode estar sob a forma de um papel de filtro poroso a ar ou material polimérico poroso pode ser inserido no interior do alojamento do catodo 140, de tal modo que ele repouse contra os orifícios  
10 de ar 142. Uma camada de barreira de eletrólito separada 132 (Figuras 1 e 2), por exemplo, de politetrafluoroetileno (Teflon) pode ser opcionalmente inserida através do difusor de ar 131. A camada de barreira 132, se empregada, deve ser hidrofóbica e funciona, de modo desejável, para evitar com que o eletrólito vaze a partir da célula, sem retardar, de modo  
15 significativo, o fluxo de admissão de ar ao interior da célula. Um conjunto de catodo catalítico 130, como mostrado na Figura 2, pode ser preparado sob a forma de um laminado, que compreende uma camada de material de barreira de eletrólito 135, uma camada de compósito de catalisador de catodo 134 sob a camada de barreira 135 e uma camada de material de separação permeável a  
20 íon 138 sob o compósito do catalisador 134, como mostrado na Figura 2. Cada uma destas camadas pode ser preparadas separadamente e laminada de modo conjunto através da aplicação de calor e pressão para formar o conjunto catalítico 130. A camada de barreira de eletrólito 135 pode ser, de modo desejável, de politetrafluoretileno (Teflon). O separador 138 pode ser  
25 selecionado a partir de materiais de separação permeáveis a íon, que incluem celofane, cloreto de polivinila, acrilonitrila, polipropileno e polietileno microporosos.

O compósito do catodo catalítico 134 compreende, de modo desejável, uma mistura de catodo catalítica hidrofóbica 133 de dióxido de

manganês em partículas, carbono, e aglutinante hidrofóbico, que é aplicada, através de métodos de revestimento convencionais, a uma superfície de uma tela eletricamente condutora 137, de modo preferido uma tela de malha de níquel. Durante a aplicação, a mistura catalítica 133 é substancialmente absorvida ao interior da malha porosa da tela 137. O dióxido de manganês usado na mistura catalítica 133 pode ser dióxido de manganês de classe de bateria convencional, por exemplo, dióxido de manganês eletrolítico (EMD) ou  $\text{MnO}_2$ , obtido a partir da oxidação *in situ* de nitrato de manganês. O carbono usado na preparação da mistura 133 pode estar em várias formas incluindo grafite, negro de fumo e negro de acetileno. Um carbono preferido é negro de fumo, devido à sua alta área superficial. Um aglutinante hidrofóbico adequado pode ser politetrafluoroetileno (Teflon). A mistura catalítica 133 pode compreender, de modo típico, entre cerca de 3 e 10 por cento, em peso de  $\text{MnO}_2$ , 10 e 50 por cento, em peso, de carbono, e o restante aglutinante. Durante a descarga celular, a mistura catalítica 33 age primariamente como um catalisador para facilitar a reação eletroquímica entre o ar que é introduzido e o eletrólito. No entanto, dióxido de manganês adicional pode ser adicionado ao catalisador e a célula pode ser convertida em uma célula de zinco/ar auxiliada a ar. Em uma tal célula, pelo menos uma porção do dióxido de manganês é descarregada, ou seja, algum manganês é reduzido durante a descarga eletroquímica junto com a admissão de oxigênio.

As camadas individuais, ou seja a camada de barreira 135, o compósito de catalisador 134, e o separador 138 podem ser laminados pela aplicação de calor e pressão de modo a formar o conjunto catalítico 130 apresentado na Figura 2. O conjunto 130 pode ser inserido no interior do alojamento do catodo 140, de tal modo que ele encontre com o difusor de ar 131, com a camada de separador 138 estando voltada para a extremidade aberta do alojamento 140, conforme mostrado na Figura 1. Após o difusor de ar 131 e o conjunto catalítico 130 serem inseridos no alojamento 140, a

extremidade aberta 167 do alojamento de anodo enchido 160 pode ser inserida na extremidade aberta 140, a extremidade aberta 167 do alojamento de anodo enchido 160 pode ser inserida na extremidade aberta do alojamento do catodo 140. A extremidade periférica 142 b do alojamento do catodo pode ser achatada sobre a porção intermediária inclinada 163b do alojamento do anodo com o isolador 170, entre os mesmos, conforme acima descrito.

Na modalidade preferida (Figura 1), o alojamento do anodo 160 possui uma camada de cobre 166 revestida ou blindada sobre a sua superfície interior, de tal modo que, na célula montada, a mistura de anodo de zinco 150 esteja em contato com a camada de cobre. O revestimento de cobre é desejado, porque ele proporciona um trajeto altamente condutor para elétrons, que passam a partir do anodo 150 para o terminal negativo 165, à medida em que o zinco é descarregado. O alojamento do anodo 160 é formado, de modo desejável, de aço inoxidável, que é revestido sobre a superfície interior com uma camada de cobre. De modo preferido, o alojamento do anodo 160 é formado de um material de revestimento triplo, composto de aço inoxidável 164, que foi revestido sobre a sua superfície interna com uma camada de cobre 166 e sobre a sua superfície externa com uma camada de níquel 162, como mostrado na Figura 3. Deste modo, na célula montada 100 a camada de cobre 166 forma a superfície interna do alojamento do anodo em contato com a mistura do anodo de zinco 150 e a camada de níquel 162 forma a superfície externa do alojamento do anodo. De acordo com uma modalidade preferida da invenção, uma camada de material protetor 161, que consiste essencialmente de um metal elementar selecionado a partir de estanho, índio, prata, cobre, ouro, latão, ou bronze, fósforo bronze ou silício bronze ou liga de estanho/chumbo é revestida sobre a superfície da extremidade periférica do alojamento do anodo 168. Um tal revestimento recobre os metais do revestimento triplo níquel 162, aço inoxidável 164 e cobre 166 (ou outras camadas de revestimento múltiplo, que formam o

alojamento do anodo 160) expostas nesta superfície. De modo preferido, a camada protetora metálica 161 é também aplicada (porções 161a e 161b mostradas na Figura 3) à região superficial externa do alojamento do anodo 162, que está em contato com a parede de isolamento 172. Em um tal caso, a

5 parede de isolamento 172 estará diretamente em contato com a camada metálica protetora 161 (porções 161a e 161b), que é introduzida entre a parede de isolamento 172 e a superfície de alojamento do anodo 162. O revestimento da extremidade periférica 168 e preferivelmente também da superfície externa 162 com a camada metálica protetora 161 foi determinado,

10 de modo a reduzir a possibilidade de vazamento de eletrólito a partir da célula.

A mistura de anodo 150 contendo o aglutinante metálico da invenção pode ser preparada do seguinte modo para uma célula de zinco/ar 100 (tamanho 13) tendo um diâmetro total de cerca de 7,75 mm e uma altura

15 (terminal positivo para negativo) de 5,3 mm. Um aglutinante metálico de liga de índio e bismuto (In/Bi) pode ser aquecido em um cadinho em uma temperatura acima de seu ponto de fusão, de modo a liquefazer o aglutinante metálico. Um aglutinante de liga metálica de índio/bismuto preferido possui uma razão em peso de índio para bismuto de cerca de 66/34 e um ponto de

20 fusão de cerca de 72°C. O metal liquefeito quente pode ser então adicionado a um pó de zinco seco. O pó de zinco pode estar sob a forma de zinco em partículas em liga com cerca de 100 a 1000 ppm de índio de 100 a 1000 ppm de índio. Uma mistura quente do pó de zinco e do aglutinante metálico liquefeito é formada. A mistura pode ser então transferida a uma cuba rotativa

25 (tambor), por exemplo um forno de tubo de quartzo giratório e aquecimento da mistura continuado, no mesmo em uma temperatura de entre cerca de 100°C e 200°C por um período de tempo, enquanto a cuba é girada. (A temperatura de aquecimento entre 100°C e 200°C está cima do ponto de fusão do aglutinante metálico de índio/bismuto e abaixo do ponto de fusão de zinco

em partículas). O aquecimento é executado, de modo preferido, em uma atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio, de modo a evitar a oxidação do zinco. A mistura é girada na cuba, enquanto é aquecida durante um período de cerca de 10 a 30 minutos, até que uma mistura homogênea seja obtida.

5 Durante este período, o aglutinante metálico liquefeito reveste pelo menos uma porção das partículas de zinco individuais. A mistura é então gradualmente resfriada à temperatura ambiente, preferivelmente enquanto a mistura continua a girar na cuba. À medida em que a mistura é resfriada, o aglutinante metálico se solidifica e causa com que as partículas de zinco  
10 individuais se aglomerem entre si formando aglomerados de zinco distintos. Os aglomerados podem tipicamente conter entre cerca de 2 e 500 (ou mais) das partículas individuais mantidas ligadas entre si pelo aglutinante metálico solidificado e aderido às partículas de zinco individuais.

Um agente de gelificação adequado pode ser então adicionado  
15 à mistura de aglomerados de zinco. A mistura resultante é então agitada e pode ser inserida no alojamento do anodo 160. A solução de eletrólito, preferivelmente uma solução aquosa compreendendo hidróxido de potássio pode ser então adicionada à mistura no alojamento do anodo 160 para formar uma mistura de anodo em forma de gel 150.

20 Em uma modalidade específica, a célula 100 pode ter um diâmetro total de cerca de 7,75 mm e uma altura (terminal positivo para negativo) de cerca de 5,26 mm. Este tamanho de célula é reconhecido na arte comercial como célula de tamanho 13 e é equivalente ao tamanho de célula “PR48” da “International Electrochemical Commission (IEC)”. A mistura de  
25 anodo 150 pode ter a seguinte composição: Zn (78,56%, em peso); Agente de Gelificação Waterlock J-550 (0,26%, em peso); eletrólito de KOH aquoso (19,61%, em peso). O zinco pode ter um tamanho de partícula médio entre cerca de 30 e 350 microns, conforme medido pela passagem de zinco através de uma peneira. O zinco pode ser puro ou essencialmente puro, por exemplo,



pode estar sob a forma de zinco em partículas em liga com bismuto (100 a 1000 ppm) e índio (100 a 1000 ppm). O eletrólito aquoso pode ser uma mistura aquosa de 35%, em peso, de KOH e 2%, em peso de ZnO. O anodo 150 contém mercúrio em cerca de 3 por cento, em peso, de zinco. No entanto, o anodo 150 pode ser preparado com adição zero de mercúrio (o conteúdo de mercúrio foi de menos do que 100 ppm de zinco, em peso). A mistura do anodo 150 inserida no alojamento do anodo 160 pode conter cerca de 0,378 de zinco.

O compósito do catalisador do catodo 137 pode Ter a seguinte composição:  $\text{MnO}_2$  (EMD) 4,6 %, em peso, negro de fumo 15,3 % (em peso, aglutinante de Teflon 18,8 %, em peso, de tela de malha de níquel, 61,2 %, em peso. O compósito do catalisador de catodo total 137 pode ser de 0,140 g.

O benefício da invenção pode ser demonstrado através dos seguintes exemplos.

#### EXEMPLO 1

Com adição zero de mercúrio e superfícies de alojamento de anodo totais revestidas com diferentes metais protetores.

Uma célula de zinco/ar em miniatura foi preparada tendo os componentes como acima descrito (Figura 1). As células de teste foram fabricadas como células de zinco/ar tamanho 13 tendo um diâmetro de célula de 7,75 mm e altura de 5,26 mm. A célula de zinco/ar tamanho 13 é equivalente à célula de tamanho “PR48” da International Electrochemical Commission (IEC).

O alojamento do catodo 140 de cada célula de teste foi de aço revestido com níquel tendo uma espessura total de 0,102 mm. Um compósito de catodo catalítico 134 foi inserido no interior do alojamento do catodo 140 das células de teste de tamanho 13 acima indicadas. O compósito do catodo catalítico 34 tinha a seguinte composição geral:  $\text{MnO}_2$ , 4,6 % em peso, negro de fumo, 15,3 % em peso, aglutinante Teflon, 18,8 % em peso, e folha de aço

revestida com níquel, 61,2% em peso. o compósito do catodo catalítico total incluindo a malha de aço revestida com níquel foi de 0,034 grama.

O alojamento do anodo 160 foi de material de revestimento triplo de aço inoxidável 164 com uma camada 162 de níquel sobre o exterior e a camada 166 de cobre sobre o interior, conforme mostrado e descrito com referência às Figuras 1 e 3. O alojamento do anodo 160 possui uma espessura total de 0,102 mm. A camada de cobre era de 0,00711 mm, a camada de aço inoxidável era de 0,0925 mm), e a camada de níquel era de 0,00203 mm.

As superfícies dos alojamentos do anodo de revestimento triplo 160 foram revestidas com uma variedade de diferentes metais protetores como mostrado na Tabela 1, em uma espessura nominal de 4 microns. Todas as superfícies do alojamento do anodo, ou seja as superfícies externas totais 162 (incluindo as paredes laterais e a superfície terminal 165) e a superfície interna total 166, incluindo também a extremidade periférica 168 do alojamento do anodo 160 foram todas revestidas com os materiais protetores. Todos os recipientes do anodo foram revestidos empregando revestimento de barril eletrolítico, em que o barril foi girado a aproximadamente 30 rpm.

O método de revestimento de barril eletrolítico é, em si mesmo, um método convencional descrito em textos, tais que Modern Electroplating, por F. A. Lowenheim (John Wiley and Sons, Noa York, 1974) e Metal Finishing Guidebook and Directory (Metal Finishing, Elsevier Publishing, Nova York, 1992). Esta técnica envolve a colocação de uma batelada do alojamento de anodo no interior de um barril giratório contendo a solução de revestimento e provendo o contato eletrolítico necessário com o alojamento de anodo, causando com que o metal de revestimento seja depositado sobre a superfície imersa do alojamento de anodo.

O processo de revestimento consistiu dos seguintes estágios:

(1) Lavagem em solução de sabão alcalino seguida de enxaguadura

(2) Imersão em solução “ativante” comercial seguida por enxaguadura

(3) Cauterização com ácido seguida por enxaguadura

5 (4) Revestimento de barril eletrolítico seguido por enxaguadura

(5) Secagem por rotação

Os estágios 2 e 3 podem ser opcionalmente combinados, dependendo dos metais revestidos.

10 No caso de alojamentos de anodo revestidos com cobre 160, os estágios de revestimento podem ser seguidos por um tratamento térmico. O referido tratamento térmico é executado pela passagem de gás de redução (95%, em peso, de nitrogênio e 5%, em peso, de hidrogênio) sobre o alojamento do anodo em um forno de quartzo a 500°C durante 20 minutos.

15 Como será mostrados pelos dados anexos, uma camada de cobre revestida, submetida a tratamento térmico deste modo pode ser especialmente benéfica para a minimização e eliminação do vazamento por achatamento.

A seguir, os alojamentos foram empurrados ao interior de um anel de isolamento de náilon, revestido com um material de vedação líquido à base de poliamida sobre a sua superfície interna. Antes deste processo de

20 montagem, os materiais de isolamento de náilon foram revestidos com um adesivo termo- reversível à base de poliamida, através do tombamento em um forno para retardar ainda mais o vazamento.

Uma mistura de anodo 150 foi inserida no interior do

25 alojamento de anodo 160 revestido e no caso de cobre, submetido a tratamento térmico, das células de teste tamanho 13 acima indicadas. A mistura do anodo 150 (com adição zero de mercúrio) foi preparada como se segue. Todos os grupos de células tinham uma mistura de anodo compreendendo zinco em forma de partículas, que estava em liga com 500

ppm de Pb, 500 ppm de In, e 80 ppm de Al. Um aglutinante de índio/bismuto (InBi) foi adicionado ao anodo de zinco. O aglutinante melhora a condutividade elétrica e reduz a gaseificação na célula. Especificamente 2%, em peso, de um aglutinante de liga metálica de índio/bismuto sobre o peso da

5 mistura de anodo de zinco seco foi adicionado ao pó de zinco durante a preparação da mistura de anodo 150. O aditivo da liga metálica de índio/bismuto tinha uma razão em peso de índio para bismuto de cerca de 66/34. A mistura do anodo foi primeiramente preparada pela combinação da liga de índio/bismuto com o pó de zinco. O pó de zinco estava sob a forma de

10 zinco em partículas, em liga com 150 ppm de índio e 230 ppm de bismuto.

A mistura foi então continuamente aquecida a uma temperatura de 200°C durante um período de 60 minutos através do aquecimento da mistura em uma cuba rotativa em uma atmosfera inerte de gás de argônio, até que uma mistura homogênea fosse obtida. A mistura foi então

15 deixada resfriar, de modo gradual, à temperatura ambiente (de 10 °C a 27°C), enquanto sob tamboração. À medida em que a mistura foi resfriada, o aglutinante metálico foi solidificado em porções das partículas de zinco individuais, deste modo “colando” um percentual das partículas sob a forma de aglomerados. As partículas de zinco dentro dos aglomerados são mantidas

20 ligadas umas às outras pelo aglutinante metálico que se solidificou e aderiu a e entre as superfícies das partículas de zinco. Pó de agente de gelificação seco (Waterlock J – 550) foi então adicionado à mistura resfriada de aglomerados de zinco e a mistura resultante foi agitada e inserida no interior do alojamento do anodo 160. Uma solução de eletrólito aquosa (35%, em peso, de KOH e

25 2%, em peso, de ZnO) foi então adicionada à mistura, formando uma mistura de anodo em forma de gel 150 dentro do alojamento do anodo 160. A mistura de anodo em forma de gel 150 tinha a seguinte composição: Zn (78, 56 %, em peso); Agente de Gelificação Waterlock J –550 ( ),26 % em peso); eletrólito de KOH aquoso (19,61 %, em peso); Aglutinante de liga de índio/bismuto

metálico (1, 57 %, em peso). Exceto quanto ao Grupo A na Tabela 1, a mistura de anodo 150 continha adição zero de mercúrio (o conteúdo de mercúrio foi de menos do que 100 ppm do zinco).

As células de controle foram preparadas de modo idêntico às células de teste acima, exceto que a extremidade periférica 168 e a superfície externa 162 do alojamento do anodo não foram revestidas com o metal protetor da invenção, vide grupo B na Tabela 1. Para propósitos comparativos, as células foram também construídas a partir de recipientes de anodo não revestidos/não tratados contendo Zn com 3% de Hg, vide grupo A na Tabela 1. As células de teste e as células de controle foram armazenadas em um modo conjunto, em condições ambientes e durante períodos de tempo variáveis e examinadas quanto ao vazamento de eletrólito. Os resultados destes testes de armazenamento em temperatura ambiente estão descritos na Tabela 1. Como mostrado, 4 microns de estanho, prata, estanho- chumbo, e cobre reduzem, de modo significativo, o vazamento por achatamento em 12 e 18 meses comparados a recipiente não revestidos, conforme recebidos (Grupo B). No caso de cobre revestido, a vantagem do estágio de tratamento térmico subsequente é particularmente marcante quando o Grupo H, o grupo submetido a tratamento térmico, alcança menos do que 1% de vazamento em 18 meses.

TABELA 1

Sumário de Vazamento do Achatamento para Superfícies Internas e Externas Totais de Alojamento de Anodo com

Revestimento Triplo e Revestidas na Extremidade Periférica com 4 microns (nominal) dos metais relacionados.

Grupo	Descrição	1 mês Vazamento do Achatamento (%)	6 meses Vazamento do Achatamento (%)	12 meses Vazamento do Achatamento (%)	18 meses Vazamento do Achatamento (%)
A	3% Hg Controle - Ni/SS/Cu Não tratado Alojamento do anodo com revestimento triplo sem revestimento adicional	0,0	0,0	0,0	0,2
B	Célula isenta de Hg Ni/SS/Cu Não tratado Alojamento de anodo com revestimento triplo sem revestimento adicional	0,0	9,9	96,9	100,0
E	Célula isenta de Hg (revestida com Sn) Todas as superfícies do alojamento do anodo com revestimento triplo de Ni/SS/Cu foram revestidas com estanho metálico protetor	0,0	0,3	0,3	1,0
F	Célula isenta de Hg (revestida com Cu) Todas as superfícies do alojamento de anodo com revestimento triplo foram revestidas com cobre metálico protetor	0,0	12,7	54,8	61,4
H	Célula isenta de Hg (revestida com Cu, então submetida a tratamento térmico). Todas as superfícies do alojamento do anodo com revestimento triplo foram revestidas com cobre metálico protetor e então submetidas a tratamento térmico.	0,0	0,0	0,2	0,7

K	Célula isenta de Hg (revestida com Sn sobre Zn) Todas as superfícies do alojamento do anodo com revestimento triplo foram revestidas com zinco metálico protetor e então sobrepostas com estanho	0,0	0,0	0,0	0,0
L	Célula isenta de Hg (revestida com liga de Sn/Pb) Todas as superfícies do alojamento do anodo com revestimento triplo foram revestidas com metal protetor que era uma liga de estanho e chumbo.	0,0	0,0	0,5	57,1
N	Célula isenta da Hg (revestida com Sn sobre Ag) Todas as superfícies do alojamento do anodo com revestimento triplo de Ni/SS/Cu foram revestidas com prata metálica protetora e então sobreposta com estanho	0,0	0,0	0,7	16,9
O	Célula isenta de Hg (revestida com Ag) Todas as superfícies do alojamento do anodo com revestimento triplo de Ni/SS/Cu foram revestidas com prata metálica protetora.	0,0	1,4	4,6	7,5

As superfícies totais do alojamento foram revestidas. Ou seja, a superfície externa total 162 (incluindo também a superfície terminal 165) e a superfície interna total 166 e a extremidade periférica 168 foram inteiramente revestidas com os metais mostrados no exemplo do grupo separado, fornecido na Tabela 2.

### EXEMPLO 2

#### Revestimento Seletivo das Superfícies do Alojamento do Anodo

(Revestimento da Extremidade periférica do Alojamento do Anodo e da Porção do Isolador que encontra com a Superfície da Parede Lateral Externa).

As células foram preparadas conforme descrito no Exemplo 1, com as seguintes exceções. Nos Grupos C e D, o metal protetor 161 foi cobre. No grupo C, o metal protetor de cobre foi revestido sobre todas as superfícies do alojamento do anodo, ou seja, toda a superfície externa, toda a superfície interna incluindo a extremidade periférica 168 do alojamento do anodo, como no Exemplo 1. O metal protetor de cobre foi então revestido sobre a extremidade periférica 168 e a porção da parede lateral da superfície externa, que encontra a parede de isolamento 172 (porção de revestimento 161a) e também uma pequena porção da superfície dentro do alojamento, adjacente à extremidade periférica. O metal protetor de cobre foi assim revestido sobre o alojamento do anodo, que era em si mesmo um material de revestimento triplo de Ni/SS/Cu. Os grupos de controle das células A e B tinham um alojamento de anodo do mesmo material de revestimento triplo de Ni/SS/Cu, mas não foram subsequentemente revestidos com o material protetor da invenção. Todos os grupos de células tinham uma mistura de anodo que compreendia zinco em partículas, que estava em liga com 500 ppm de Pb, 500 ppm de In, e 80 ppm de Al. Um aglutinante de índio/bismuto (InBi) foi adicionado ao anodo de zinco. A concentração do aglutinante de InBi na mistura do anodo foi de 1,25%, em peso, com base no peso da mistura do anodo seca (zinco acrescido de aglutinante. Os recipientes do anodo do grupo



C (vide tabela 2) foram preparados pelo revestimento em barril (todas as superfícies) com o metal protetor de cobre. Para o grupo D, a extremidade periférica do alojamento do anodo 168 e a porção da superfície externa do alojamento 162, que encontra com a parede de isolamento 172, foi seletivamente revestida com um metal protetor de cobre de acordo com a invenção, vide Figura 3. O revestimento seletivo foi alcançado pela fixação do recipiente a uma barra sem isolamento catódica com um anel de isolamento de borracha e imersão da lata em um banho de revestimento de cobre, no qual o anodo foi submerso, e então aplicada de uma corrente contínua.

Nas células do Grupo D, o metal protetor 161 de cobre foi revestido sobre a extremidade periférica 168. Uma porção do mesmo metal protetor 161 (porção 161a) foi revestida sobre a superfície externa 162, que encontra com a parede de isolamento 172 e também uma porção do mesmo metal protetor 161 (porção 161c) foi revestida sobre uma pequena porção 166a da superfície interna do alojamento imediatamente adjacente à extremidade periférica adjacente 168 (Figura 3). Deste modo, para a célula de zinco/ar tamanho 13, o metal protetor de cobre foi revestido sobre a extremidade periférica 168 e tal revestimento de cobre foi também estendido a cerca de 4 mm abaixo da parede lateral externa 162a partir da extremidade periférica 168 e também aproximadamente 1 mm abaixo da extremidade periférica 168 sobre a superfície interna 166 do recipiente. Através de revestimento seletivo deste modo, a camada revestida é ocultada durante a montagem final. Deste modo, o contato do anodo negativo exterior é uma superfície de níquel, como em células convencionais. Todos os recipientes dos Grupos C e D foram submetidos a tratamento térmico a 500°C, durante 20 minutos, em um fluxo de mistura gasosa de 95% N<sub>2</sub>/5% H<sub>2</sub>.

As células de controle do grupo A e B foram preparadas com zinco contendo mercúrio e zinco isento de mercúrio, de modo idêntico às

células de teste acima, exceto que a extremidade periférica 168 e a superfície externa 162 do alojamento do anodo não foram revestidas com o metal protetor da invenção. As células de teste e as células de controle foram submetidas a um teste de vazamento acelerado. Primeiramente, as células foram lavadas para remover qualquer KOH residual a partir do processo de montagem da célula. Após a secagem, as células foram submetidas a um protocolo de armazenamento de 2 semanas, sob atmosfera em alta temperatura e alta umidade. Após o armazenamento, a quantidade de eletrólito, que vazou a partir da célula através da região de achatamento entre o alojamento do anodo e do catodo é medida, de modo quantitativo, e os resultados são apresentados na Tabela 2.

Todas as células na Tabela 2 tinham um alojamento de anodo de um material de revestimento triplo de Ni/aço inoxidável/Cu como o material de base. Como apresentado na Tabela 2, as células construídas a partir de tais alojamentos de anodo, que foram subsequentemente inteiramente sobrepostas com o metal protetor cobre, Grupo C, ou revestidas seletivamente com cobre, Grupo D, exibiram essencialmente vazamento zero de eletrólito, de modo similar às células contendo 3% de Hg. As células de controle (grupo A) foram produzidas com zinco contendo mercúrio e sem revestimento do alojamento de anodo adicional. As células do Grupo B, que foram produzidas sem adição de mercúrio na mistura do anodo e sem revestimento posterior do alojamento do anodo apresentaram um alto vazamento de KOH. Tais valores para este teste acelerado correspondem ao vazamento do achatamento visual em 6 meses. Deste modo, o uso de recipientes de anodo revestidos, como aqui descrito nos Grupos C e D, possibilita com que células isentas de mercúrio alcancem um vazamento em paridade com células que contêm mercúrio.

TABELA 2

## Vazamento de Eletrólito Médio de Células com Superfícies de Alojamento de Anodo Seletivamente Revestidas com Metal protetor

Grupo	Descrição da CÉLULA DE ZINCO/AR <sup>3</sup>	Vazamento de Eletrólito Médio <sup>1</sup> (µg KOH/célula)
A	(Célula de Controle) 3% de Hg adicionado à mistura de anodo de zinco; alojamento de anodo com revestimento triplo de Ni/SS/Cu não tratado. Sem revestimento adicional.	0,0
B	Células isentas de Hg (alojamento de anodo com revestimento triplo de Ni/SS/Cu não tratado). Sem revestimento adicional.	26,9
C	Células isentas de Hg; as superfícies interna e externa totais e a extremidade periférica do alojamento de anodo de um material de revestimento triplo de Ni/SS/Cu foram revestidas com metal protetor de cobre.	0,03
D	Células isentas de Hg; Revestimento seletivo de um alojamento de anodo. O material de revestimento triplo de Ni/SS/Cu foi revestido com metal protetor de cobre sobre a extremidade periférica e a porção da superfície externa que encontra com o isolador do referido alojamento <sup>2</sup> .	0,0

Notas:

- 5 1. Vazamento de eletrólito determinado após armazenamento de célula (aproximadamente igual a 6 meses em ambiente) com orifícios da célula recobertos por fita.
- 10 2. Uma pequena porção da superfície interna do alojamento de anodo com revestimento triplo imediatamente adjacente à extremidade periférica foi também revestido com o metal protetor de cobre.
- 15 3. Um aglutinante de índio/bismuto (InBi) foi adicionado ao anodo de zinco nas células dos grupos B, C e D. A concentração de

aglutinante de In/Bi na mistura de anodo foi de 1,25%, em peso, com base no peso da mistura de anodo seca (zinco acrescido de aglutinante). Foram usadas células de botão de zinco/ar tamanho 13.

5 Embora a invenção tenha sido descrita com referência a modalidades específicas, deve ser apreciado que outras modalidades são possíveis sem que haja afastamento do conceito da invenção. Portanto, a invenção não tem a intenção de estar limitada a modalidades específicas, mas antes o seu escopo é refletido através das reivindicações e equivalentes das mesmas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Célula despolarizada de zinco/ar (100) compreendendo um alojamento de anodo (160) e um alojamento de catodo (140), um material de anodo (150) que compreende zinco e um eletrólito alcalino dentro do referido alojamento do anodo (160) e um catodo catalítico (134) no interior do referido alojamento de catodo (140), em que o alojamento do catodo (140) está sob a forma de um recipiente tendo uma extremidade aberta (147) e uma extremidade fechada (149), e em que o referido alojamento de anodo (160) está sob a forma de um recipiente que compreende um corpo tendo uma extremidade aberta (167) e uma extremidade fechada (169) e uma superfície interna e uma superfície externa, caracterizada pelo fato de que a extremidade aberta (167) do alojamento do anodo (160) reside no interior da extremidade aberta (147) do alojamento do catodo (140) com material de isolamento elétrico (170) entre os referidos alojamentos de anodo (160) e de catodo (140) e indo de encontro a pelo menos uma porção da referida superfície externa do alojamento de anodo, em que o referido alojamento do anodo (160) possui uma superfície de extremidade periférica (168) circundante na extremidade aberta (167) da mesma, em que o referido alojamento do anodo (160) que compreende um conjunto de três diferentes metais compreendendo aço inoxidável (164) tendo uma camada de níquel (162) sobre a sua superfície externa e uma camada de cobre (166) sobre a sua superfície interna, a referida camada de cobre (166) em contato com o referido zinco em que pelo menos uma porção de cada um dos referidos três diferentes metais são expostos ao longo da superfície de extremidade periférica (168) do referido alojamento do anodo (160), em que a referida superfície de extremidade periférica (168) é revestida com pelo menos uma camada de material protetor (161) compreendendo estanho, de forma a recobrir e prevenir a exposição dos referidos diferentes metais ao longo da referida extremidade periférica (168).

2. Célula (100) de acordo com a reivindicação 1, caracterizada

pelo fato de que a referida célula (100) possui uma configuração cilíndrica tipo disco, de diâmetro entre cerca de 4 e 20 mm, e uma altura entre cerca de 2 e 10 mm

3. Célula (100) de acordo com a reivindicação 1, caracterizada  
5 pelo fato de que a referida célula (100) possui uma configuração cilíndrica tipo disco de diâmetro entre cerca de 4 e 12 mm e uma altura entre cerca de 2 e 6 mm.

4. Célula (100) de acordo com qualquer uma das  
10 reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que pelo menos uma porção da superfície externa do referido alojamento de anodo (160), que encontra com o referido material de isolamento (170), é revestida com pelo menos uma camada do referido metal protetor (161).

5. Célula (100) de acordo com qualquer uma das  
15 reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o referido metal protetor (161) revestido sobre a referida superfície da extremidade periférica (168) do alojamento do anodo elimina o gradiente de potencial eletroquímico na superfície da referida extremidade periférica (168), deste modo reduzindo a possibilidade de infiltração de eletrólito a partir da célula (100).

6. Célula (100) de acordo com qualquer uma das  
20 reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o referido metal protetor (161) revestido sobre a referida extremidade periférica (168) do alojamento do anodo possui uma espessura de entre cerca de 0,0001 e 0,015 mm

7. Célula (100) de acordo com qualquer uma das  
25 reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o referido alojamento do catodo (140) possui pelo menos um orifício (142) em sua superfície, de modo a permitir que o ar penetre no interior da célula (100) quando a célula (100) está em uso.

8. Célula (100) de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que o alojamento do anodo

(160) possui uma espessura de parede entre cerca de 0,0254 mm e 0,38 mm.

9. Célula (100) de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que o zinco está na forma de partículas de zinco.

5                    10. Célula (100) de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que as referidas partículas de zinco compreendem zinco em liga com um material de liga compreendendo índio.

10                   11. Célula (100) de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o referido material de liga compreende entre cerca de 100 e 1000 partes por partes por milhão, em peso, com base em zinco puro.

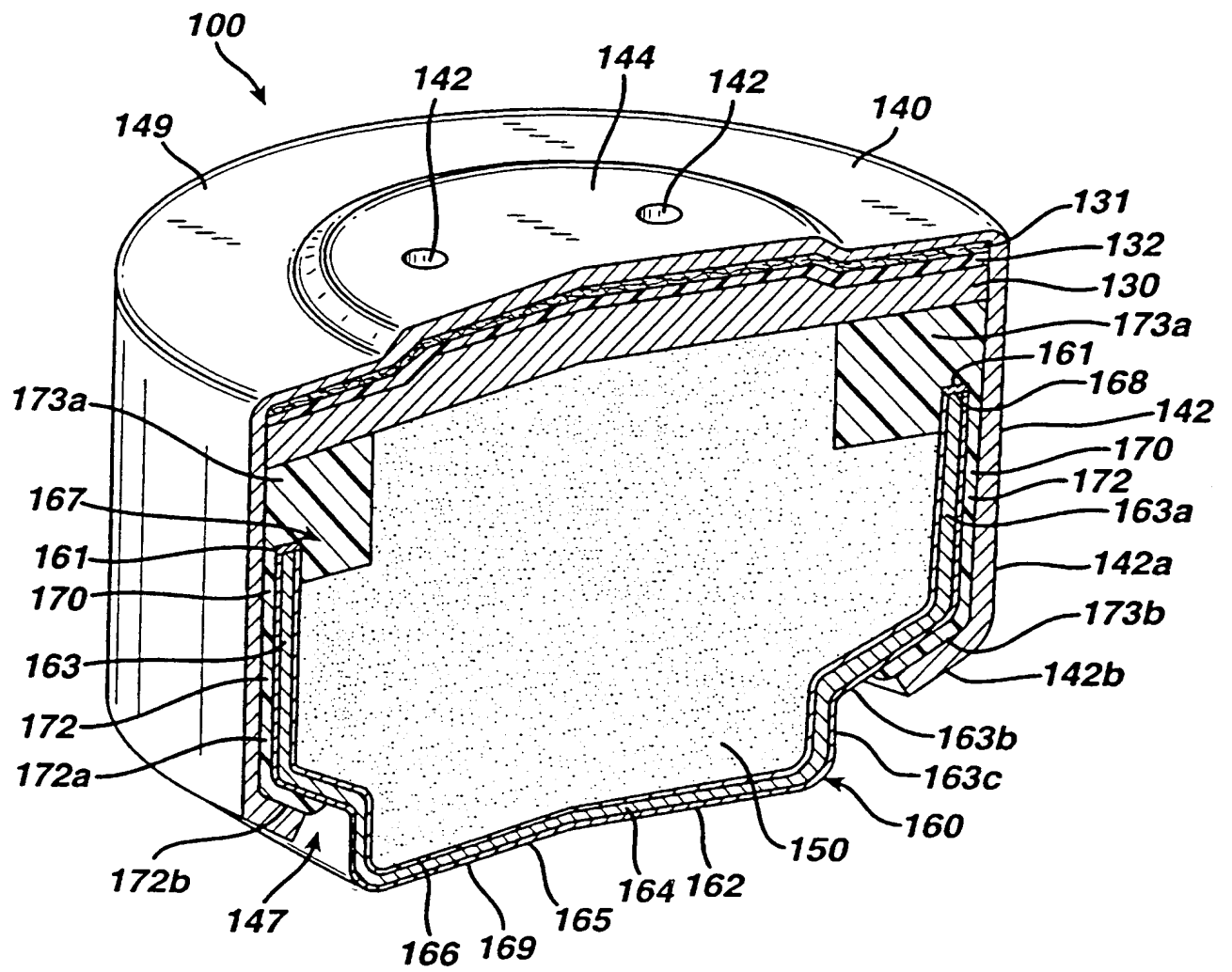
12. Célula (100) de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que as referidas partículas de zinco compreendem zinco em liga com um material de liga compreendendo índio e bismuto.

15                   13. Célula (100) de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o referido material de liga compreende entre cerca de 100 e 2000 partes por partes por milhão, em peso, com base em zinco puro.

20                   14. Célula (100) de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que o referido catodo é um catodo catalítico (134), que compreende carbono e  $\text{MnO}_2$ .

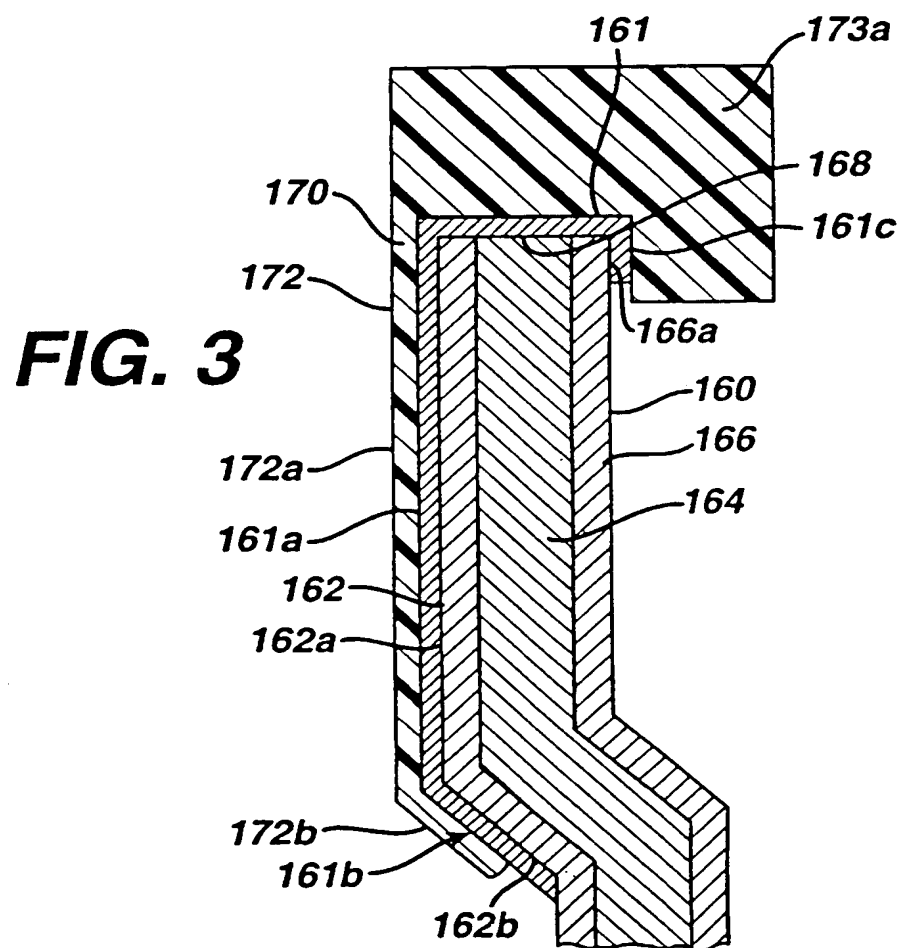
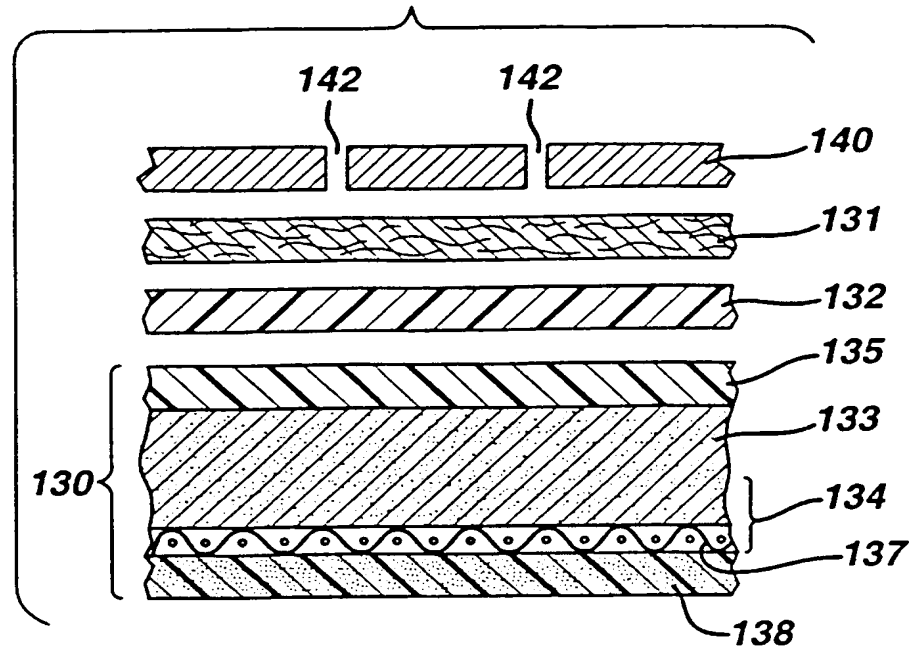
25                   15. Célula (100) de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizada pelo fato de que o referido material de anodo compreende menos do que cerca de 100 partes de mercúrio por partes por milhão de zinco, em peso.

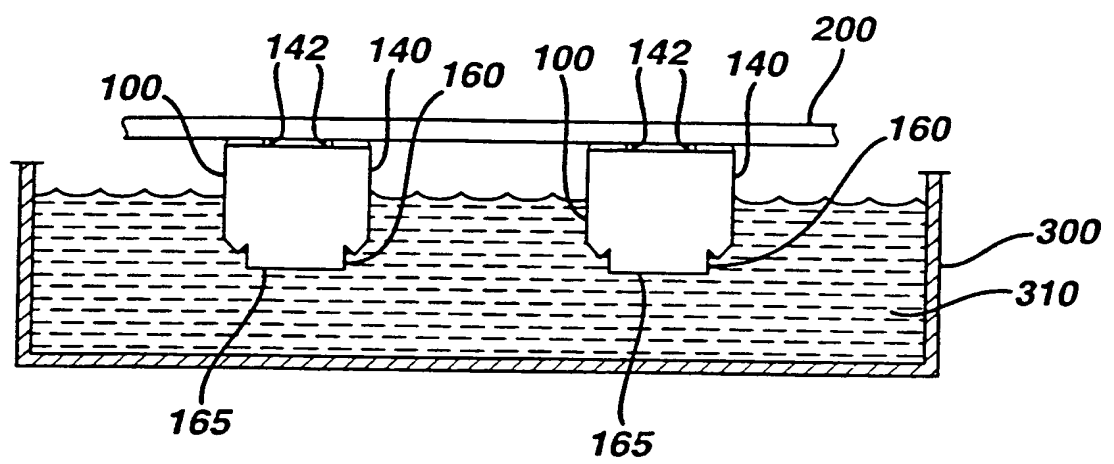
**FIG. 1**

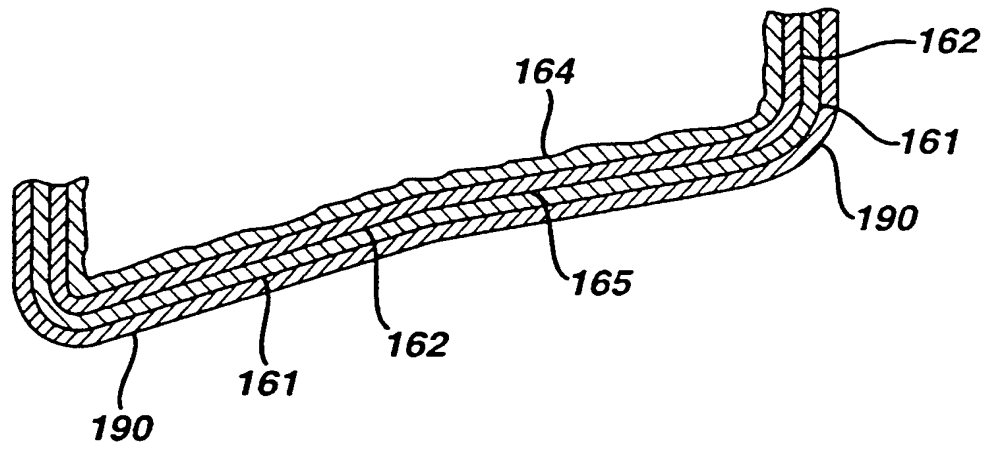




**FIG. 2**



**FIG. 5**

**FIG. 4**

## RESUMO

### “CÉLULA DESPOLARIZADA DE ZINCO/AR”

Uma célula despolarizada de zinco/ar (100), que compreende um alojamento de catodo (140) e um alojamento de anodo (160), em que o alojamento do anodo (160) é inserido no alojamento do catodo (140). O alojamento do anodo (160) é formado de camadas metálicas com vários revestimentos, por exemplo níquel/aço inoxidável/cobre. Um metal protetor (161) é revestido sobre a extremidade periférica (168) exposta do alojamento do anodo (160). O metal protetor (161) é selecionado, de modo desejável, a partir de cobre, estanho, índio, prata, latão, bronze ou ouro. A aplicação do metal protetor (161) recobre os metais do revestimento múltiplo expostos ao longo da superfície extrema periférica (168). O metal protetor (161) é também revestido, de modo desejável, sobre a porção da superfície externa do alojamento do anodo (160), que está em contato com o isolamento do material de isolamento (170) colocado entre o alojamento do anodo (160) e o do catodo (140). A aplicação do material protetor (161) à extremidade periférica (168) do alojamento do anodo (160) elimina os gradientes de potencial causados pela exposição dos diferentes metais, que compreendem o material de revestimento múltiplo. Isto reduz a possibilidade de vazamento de eletrólito, que pode ser promovida através de reações secundárias, que ocorrem ao longo da extremidade periférica (168) do alojamento do anodo (160).