

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH 700 325 B1**

(51) Int. Cl.: **H01M 6/12** (2006.01)
H01M 4/06 (2006.01)

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 01995/05

(22) Date de dépôt: 15.12.2005

(30) Priorité: 15.12.2004 JP 2004-363125

(24) Brevet délivré: 13.08.2010

(45) Fascicule du brevet publié: 13.08.2010

(73) Titulaire(s):
Seiko Instruments, Inc., 8, Nakase 1-chome Mihama-ku
Chiba-shi Chiba (JP)

(72) Inventeur(s):
Takeshi Shishido, Miyagi (JP)
Iwazou Takahashi, Miyagi (JP)
Shunji Watanabe, Miyagi (JP)
Tsugio Sakai, Miyagi (JP)

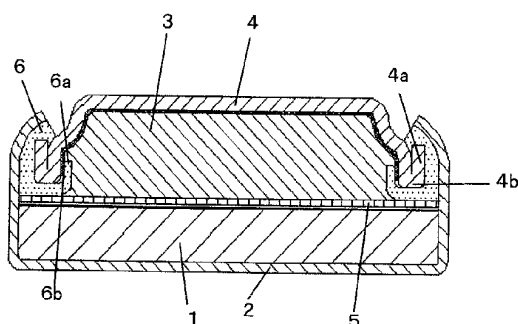
(74) Mandataire:
Bovard AG Patentanwälte, Optingenstrasse 16
3000 Bern 25 (CH)

(54) **Bac à électrode négative, cellule alcaline et procédés pour leur fabrication.**

(57) L'invention concerne une cellule alcaline exempte de mercure et qui ne génère pas d'hydrogène gazeux.

La cellule alcaline selon l'invention comprend

- une électrode positive (1);
- une électrode négative (3) comprenant de la poudre d'alliage de zinc;
- un séparateur (5) qui sépare l'électrode positive (1) de l'électrode négative (3);
- un électrolyte alcalin;
- un bac à électrode positive (2);
- un bac à électrode négative (4), qui comporte une couche de revêtement en étain (10) formée après soumission à un traitement de surface avec un polymère électriquement conducteur et qui vient en contact avec l'électrode négative (3) par l'intermédiaire d'une couche de revêtement en étain (10); et un joint (6) interposé entre le bac à électrode positive (2) et le bac à électrode négative (4).



Description

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte à une cellule alcaline du type pièce de monnaie ou à une cellule alcaline du type bouton.

Etat de la technique apparenté

[0002] Les cellules alcalines utilisées dans les appareils électroniques de petite taille tels que les montres sont, comme représenté sur la fig. 4, fabriquées de telle manière qu'une extrémité ouverte d'un bac à électrode positive 2 soit fermée hermétiquement avec un bac à électrode négative 4 au moyen d'un joint 6. Dans le bac à électrode négative 4, une partie repliée 4a, dans laquelle un bord d'extrémité ouverte est replié en arrière, en forme de U en section transversale, le long d'une face périphérique extérieure, et une partie inférieure repliée 4b sont formées. Au niveau de la partie repliée 4a, le bac à électrode négative 4 est serré avec une face périphérique intérieure du bord d'extrémité ouverte du bac à électrode positive 2 au moyen du joint 6, afin d'obtenir un scellement hermétique.

[0003] Le bac à électrode négative 4 est réalisé par formage sous pression en forme de coupe à partir d'un matériau de revêtement à trois couches dont une couche de nickel 7, une couche d'acier inoxydable 8 et une couche de collecte de courant en cuivre 9.

[0004] Le bac à électrode positive 2 maintient une électrode positive 1, tandis que le bac à électrode négative 4 maintient une électrode négative 3 qui contient une poudre de zinc ou d'un alliage de zinc exempt de mercure en tant que matériau actif d'électrode négative. L'électrode négative 3 est séparée de l'électrode positive 1 par un séparateur 5 et est remplie d'un électrolyte alcalin.

[0005] Il est possible d'utiliser pour l'électrode négative 3 du zinc amalgamé p à la place de la poudre de zinc ou d'alliage de zinc, dans le but d'éviter de produire de l'hydrogène gazeux (H_2) à partir de la poudre de zinc ou d'alliage de zinc ou pour éviter de produire de l'hydrogène gazeux (H_2) à partir de la couche de collecte de courant 9 dans laquelle l'hydrogène gazeux est habituellement produit du fait qu'on laisse la poudre de zinc ou d'alliage de zinc entrer en contact avec le cuivre du collecteur du bac à électrode négative par l'intermédiaire de l'électrolyte alcalin. La production d'hydrogène gazeux résulte de la réaction de dissolution de la poudre de zinc ou d'alliage de zinc dans l'électrolyte alcalin, au cours de laquelle le zinc s'oxyde en oxyde de zinc. La production d'hydrogène gazeux est évitée, comme décrit ci-dessus, en utilisant du zinc amalgamé. La conséquence est que l'on évite une détérioration de capacité due à la production d'hydrogène, et des fuites et un gonflement de la cellule dus à une augmentation de la pression interne.

[0006] Récemment, on a noté une tendance à éviter, dans la mesure du possible, de mettre en œuvre du mercure dans des cellules alcalines du type pièce de monnaie ou bouton, pour des raisons écologiques et de nombreuses recherches sont actuellement effectuées dans cet objectif.

Exposé sommaire de l'invention

[0007] Une cellule alcaline selon la présente invention contient une électrode positive, une électrode négative ayant une poudre d'alliage de zinc, un séparateur qui sépare l'électrode positive de l'électrode négative, un électrolyte alcalin, un bac à électrode positive, un bac à électrode négative et un joint interposé entre le bac à électrode positive et le bac à électrode négative, dans laquelle cellule alcaline le bac à électrode négative comporte une couche de revêtement en étain formée après soumission à un traitement de surface avec un polymère électriquement conducteur et vient en contact avec l'électrode négative par l'intermédiaire de la couche de revêtement en étain.

[0008] Le bac à électrode négative selon l'invention contient une couche de revêtement en étain formée après soumission à un traitement de surface avec de la polyaniline.

[0009] En outre, un procédé de fabrication d'une cellule alcaline selon l'invention comporte une première étape de soumission d'un bac à électrode négative à un traitement de surface avec de la polyaniline, une deuxième étape de formation d'une couche de revêtement en étain sur le bac à électrode négative, une troisième étape de soumission de la couche de revêtement en étain à un traitement thermique au point de fusion de l'étain (232°C) ou à une température supérieure, et une quatrième étape de repli en arrière du bac à électrode positive et du bac à électrode négative qui contiennent une électrode positive, une électrode négative, un séparateur et un électrolyte alcalin, de telle sorte qu'un joint soit interposé entre eux, puis, serrage de la partie repliée pour obtenir un scellement hermétique.

[0010] Un procédé de fabrication d'un bac à électrode négative destiné à être utilisé dans une cellule alcaline selon l'invention comporte une première étape de soumission d'un bac à électrode négative à un traitement de surface avec de la polyaniline et une deuxième étape de formation d'une couche de revêtement en étain sur le bac à électrode négative.

[0011] De plus, une cellule alcaline selon l'invention contient une électrode positive, une électrode négative contenant une poudre d'alliage de zinc, un séparateur qui sépare l'électrode positive de l'électrode négative, un électrolyte alcalin, un bac à électrode positive intégrant l'électrode positive, un bac à électrode négative intégrant l'électrode négative et un joint interposé entre le bac à électrode positive et le bac à électrode négative, le bac à électrode négative ayant une couche de collecte de courant contenant du cuivre, une couche de revêtement en étain formée sur la couche de collecte de courant

après qu'une surface de ce dernier a été soumise à un traitement d'ionisation de telle sorte que la surface a des ions cuivreux et vient en contact avec l'électrode négative par l'intermédiaire de la couche de revêtement en étain.

[0012] Un procédé de fabrication d'une cellule alcaline selon l'invention comporte une première étape de soumission d'une surface d'une couche de collecte de courant d'un bac à électrode négative ayant la couche de collecte de courant contenant du cuivre à un traitement d'ionisation, de telle sorte que la surface a des ions cuivreux, une deuxième étape de formation d'une couche de revêtement en étain sur le bac à électrode négative, une troisième étape de soumission de la couche de revêtement en étain à un traitement thermique au point de fusion de l'étain ou à une température supérieure, et une quatrième étape de repli en arrière d'un bac à électrode positive et du bac à électrode négative qui contiennent une électrode positive, une électrode négative, un séparateur et un électrolyte alcalin de telle sorte qu'un joint soit interposé entre eux, puis, serrage de la partie repliée pour obtenir un scellement hermétique.

[0013] Afin d'éviter efficacement la production d'hydrogène gazeux, un procédé d'application d'une couche de revêtement contenant de l'étain, qui est un métal ayant une surtension d'hydrogène supérieure à celle du cuivre est souhaitable.

[0014] Selon l'invention, on évite de produire de l'hydrogène gazeux (H_2), qui est généralement généré en permettant au zinc, qui est le matériau actif de l'électrode négative, d'entrer en contact avec la couche de collecte de courant (cuivre) du bac à électrode négative, ainsi, la corrosion du zinc est évitée et, donc, les propriétés de résistance aux fuites dues à un phénomène de gonflement de l'électrolyte alcalin sont améliorées.

[0015] Il est possible de former une couche de revêtement en étain n'ayant pas de défaut tel qu'une piqure ou une tapure et ayant une épaisseur uniforme lorsque le bac à électrode négative est soumis à un traitement de surface avec un polymère électriquement conducteur tel que la polyaniline avant que la couche de revêtement en étain ne soit formée sur le bac à électrode négative. Lorsqu'une surface d'une couche de cuivre (couche de collecte de courant) du bac à électrode négative est traitée avec le polymère électriquement conducteur, une de ses surfaces est composée de Cu^+ seul (ion cuivre monovalent) pour former par conséquent la couche de revêtement en étain sans défaut et ayant une épaisseur uniforme. Cependant, à moins que la surface de la couche de cuivre (couche de collecte de courant) du bac à électrode négative ne soit traitée, Cu^+ et Cu^{2+} sont présents de façon aléatoire, et interfèrent avec la formation d'une couche uniforme de revêtement en étain.

[0016] En outre, selon l'invention, comme on permet à une partie périphérique externe 6b d'une partie 6a du joint faisant saillie du côté central de venir en contact avec une face interne du bac à électrode négative 4, les propriétés de résistance aux fuites sont améliorées et, même lorsqu'il y a une certaine variation de précision au moment où le film de revêtement d'étain est appliqué sur une face interne du bac à électrode négative, un transfert de l'électrolyte alcalin est évité du fait que la partie périphérique extérieure 6b de la partie du joint 6 faisant saillie du côté central est en contact avec la face interne du bac à électrode négative et, en outre, comme l'espace entre la partie périphérique externe 6b de la partie 6a du joint 6 faisant saillie du côté central et la face interne du bac à électrode négative 4 est de 0,05 mm ou moins, le transfert de la poudre de zinc vers l'électrode négative est empêché et, de plus, contrairement au cas où une extrémité du joint vient en contact avec la face interne du bac à électrode négative, puisque la partie du joint faisant saillie du côté central ne sert pas de support pour le bac à électrode négative au moment du scellement de la cellule et donc, un contact entre l'électrode négative et l'électrode positive dans la cellule n'a pas lieu, et la réaction de corrosion du zinc, qui est un matériau actif de l'électrode négative, avec la couche du collecteur de courant (cuivre) du bac à électrode négative, ne progresse pas, et n'augmente donc pas la détérioration des propriétés de rétention de capacité.

[0017] Selon l'invention, la cellule alcaline, qui a des propriétés de décharge excellentes, peut être réalisée sans utiliser du mercure.

Brève description des figures

[0018]

- La fig. 1 est une vue en section transversale d'une cellule alcaline selon la présente invention.
- La fig. 2 est une vue en section transversale d'un bac à électrode négative selon l'invention.
- La fig. 3 est une vue en section transversale d'un bac à électrode négative selon l'invention.
- La fig. 4 est une vue en section transversale d'une cellule alcaline de l'art antérieur.

Exposé détaillé de l'invention

[0019] La cellule alcaline de la présente invention va maintenant être décrite en détail en se référant aux modes de réalisation représentés sur les fig. 1 et 2.

[0020] La fig. 1 représente une vue en section transversale d'une cellule alcaline du type bouton. Un bord d'extrémité ouverte d'un bac à électrode positive 2 est scellé avec un bac à électrode négative 4 au moyen d'un joint 6 en forme de J ou U en section transversale.

[0021] Le bac à électrode positive 2 est fait d'une feuille d'acier inoxydable avec un placage au nickel. Il remplit aussi la fonction de borne d'électrode positive. Le bac à électrode positive 2 maintient l'électrode positive 1 en forme de pastille du type pièce de monnaie ou bouton. Ensuite, un séparateur 5 est disposé sur l'électrode positive 1 maintenue dans le bac à électrode positive 2. Le séparateur 5 peut être un stratifié à trois couches composé d'un non tissé, d'un cellophane et d'une couche de polyéthylène polymérisé greffé. Le séparateur 5 est imprégné d'un électrolyte alcalin. L'électrolyte alcalin peut être une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium, ou une solution aqueuse mixte d'hydroxyde de sodium et d'hydroxyde de potassium.

[0022] Le joint annulaire 6 est disposé sur une face périphérique interne du bord d'extrémité ouverte du bac à électrode positive 2. Ensuite, l'électrode négative 3 est placée sur le séparateur 5. L'électrode négative 3 est une substance du type gel composée d'une poudre de zinc ou d'alliage de zinc exempt de mercure, d'un électrolyte alcalin et d'un épaississeur.

[0023] Le bac à électrode négative 4 est inséré à l'intérieur du bord d'extrémité ouverte du bac à électrode positive 2, de telle sorte que l'électrode négative 3 soit contenue dans ce dernier. Dans le bac à électrode négative 4, une partie repliée 4a, dans laquelle un bord d'extrémité ouverte de la partie repliée 4a est replié en arrière, en forme de U en section transversale, le long d'une face périphérique extérieure, et une partie inférieure repliée 4b sont formées. Au niveau de la partie repliée 4a, le bac à électrode négative 4 est serré avec une face périphérique interne du bord d'extrémité ouverte du bac à électrode positive 2 au moyen du joint 6, afin de réaliser un scellement hermétique.

[0024] Le bac à électrode négative 4 est réalisé par formage sous pression en forme de coupe à partir d'un matériau de revêtement à trois couches composé d'une couche de nickel 7, d'une couche d'acier inoxydable 8 et d'une couche de collecte de courant 9 en cuivre, cette couche de collecte de courant 9 étant à l'intérieur, puis, soumission à un traitement de surface avec un matériau polymère électriquement conducteur tel qu'une polyaniline et ensuite, soumission, par exemple, à un placage anélectrolytique d'étain, afin de former dessus une couche de revêtement en étain.

[0025] En outre, lorsque la couche de revêtement en étain est appliquée seulement dans une zone de face interne du bac à électrode négative, les propriétés de résistance aux fuites sont améliorées, ce qui est préférable. Par l'expression «zone de face interne», il faut entendre ici l'intérieur (le côté destiné à être en contact avec l'électrolyte) du bac à électrode négative 4, ainsi qu'une zone d'une face plus interne que la partie inférieure repliée 4b. La couche de revêtement en étain n'est formée ni sur la partie repliée 4a qui est en contact avec le joint, ni sur la partie inférieure repliée 4b et elle empêche l'électrolyte de gonfler en raison d'un phénomène de gonflement, ce qui améliore les propriétés de résistance aux fuites. Ceci est dû au fait que l'électrolyte alcalin est davantage susceptible de gonfler sur la couche de revêtement en étain 10 que sur la couche de collecte de courant 9.

[0026] En masquant les parties inutiles (la partie repliée 4a qui a été repliée en arrière en forme de U en section transversale le long de la face périphérique externe et la partie inférieure repliée 4b) avec un ruban-cache ou similaire, seule la zone de face interne du bac à électrode négative est soumise à un traitement de surface avec le matériau polymère électriquement conducteur tel qu'une polyaniline, puis la couche de revêtement en étain peut être formée dessus par placage anélectrolytique d'étain.

[0027] Dans un autre cas, le matériau de revêtement à trois couches décrit ci-dessus est réalisé en forme de coupe par formage sous pression, la couche de collecte de courant 9 se trouvant à l'intérieur, une zone entière de la face en cuivre de la coupe est soumise à un traitement de surface avec le polymère électriquement conducteur tel que la polyaniline, la couche de revêtement en étain est formée par placage anélectrolytique et, ensuite, en enlevant ou pelant les parties inutiles par corrosion en utilisant un acide ou similaire, la couche de revêtement en étain peut être formée seulement sur la zone de face interne de la coupe.

[0028] Lorsque la couche de revêtement en étain est soumise à un traitement thermique, après sa formation, à une température de 232°C, qui est la température de fusion de l'étain, ou à une température supérieure, des piqûres ou tapures qui peuvent être présentes dans la couche de revêtement en étain peuvent être comblées, ce qui est encore plus préférable.

[0029] Il est préférable que l'épaisseur de la couche de revêtement en étain 10 soit de 0,05 µm à 5 µm. Ceci, parce que dans le cas où l'épaisseur est inférieure à 0,05 µm, même si le traitement de surface est réalisé avec un polymère électriquement conducteur, la couche de revêtement en étain ayant une épaisseur uniforme ne peut pas être formée et des défauts, tels que des piqûres ou tapures, apparaissent, tandis que dans le cas où l'épaisseur est supérieure à 5 µm, la couche de revêtement risque d'être pelée et en outre, il faut beaucoup de temps pour former la couche de revêtement; par conséquent, aucun des cas décrits ci-dessus n'est préféré.

[0030] La fig. 3 représente une vue en coupe du bac à électrode négative. La couche en nickel 7 est formée sur l'acier inoxydable 8, la couche de collecte de courant 9 en cuivre est formée sur l'acier inoxydable 8 face à la surface de la couche en nickel 7. De la polyaniline en tant que couche polymère électriquement conductrice 12 est formée sur la surface de la couche de collecte de courant 9. Une couche de revêtement en étain 10 est formée sur la surface de la couche de collecte de courant 9.

[0031] Quant à l'atmosphère du traitement thermique de la couche de revêtement en étain 10, une concentration en oxygène de 0,01% à 1% est préférable. S'agissant de l'atmosphère du traitement thermique de la couche de revêtement en étain du bac à électrode négative, on considère qu'avec une concentration en oxygène aussi basse que celle de l'atmosphère, une oxydation de la surface de la couche de revêtement en étain peut être évitée. Avec une atmosphère

ayant une concentration en oxygène au-delà de 1%, au moment où l'on soumet la couche de revêtement en étain 10 à un traitement thermique, il risque de se poser un problème concernant les propriétés de décharge, en raison d'une augmentation de la résistance de contact provenant de l'oxydation de la surface de l'étain. En outre, lorsque la concentration en oxygène est inférieure à 0,01%, on perçoit à peine une influence sur la couche de revêtement en étain 10 et aucun effet positif particulier n'est produit à un niveau aussi bas de concentration d'oxygène tel que celui décrit ci-dessus.

[0032] Concernant l'électrolyte alcalin, il est préférable que l'hydroxyde de sodium soit présent en une quantité comprise dans la plage allant de 15 à 30% en poids ou que l'hydroxyde de potassium soit dans la plage allant de 1 à 15% en poids.

[0033] Comme une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium a une conductibilité électrique excellente par rapport à une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, la solution aqueuse d'hydroxyde de potassium a une conductibilité électrique excellente même à faible concentration.

[0034] Lorsque la teneur en hydroxyde de potassium dans l'électrolyte alcalin est inférieure à 1% en poids, l'amélioration des propriétés de décharge due à l'excellente conductibilité de la solution aqueuse d'hydroxyde de potassium par rapport à la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est faible, ce qui n'est pas préféré. En outre, lorsque la teneur en hydroxyde de potassium est supérieure à 15% en poids, comme la solution aqueuse d'hydroxyde de potassium a des propriétés de mouillage du cuivre supérieures à celles de la solution d'hydroxyde de sodium, les propriétés de résistance aux fuites de la cellule sont détériorées, ce qui n'est pas préféré. L'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium peuvent être utilisés comme électrolyte soit individuellement, soit en mélange.

[0035] Qui plus est, en permettant à la partie périphérique externe 6b de la partie 6a du joint 6 faisant saillie du côté central, de venir en contact avec la face interne du bac à électrode négative 4 ou en permettant à l'espace entre la périphérie extérieure 6b de la partie 6a du joint 6 faisant saillie du côté central et la face interne du bac à électrode négative 4 d'être de 0,05 mm ou moins, la partie périphérique externe 6b de la partie 6a du joint 6 faisant saillie du côté central ne devient pas un support contre l'électrode négative 3 et, donc, le contact entre l'électrode négative et l'électrode positive dans la cellule n'a pas lieu, ce qui est préférable.

[0036] Pour ce qui est des matériaux actifs de l'électrode positive à utiliser dans l'invention, on peut utiliser de l'oxyde d'argent, du dioxyde de manganèse, un oxyde composite de nickel et d'argent, ou de l'oxyhydroxyde de nickel; cependant, l'invention n'est pas limitée à ces matériaux.

Exemple 1

[0037] Une cellule ayant la constitution représentée sur la fig. 1 est préparée en tant qu'exemple 1. Un bac à électrode négative 4 ayant une partie repliée 4a et une partie inférieure repliée 4b est réalisé par formage sous pression d'un matériau de revêtement à trois couches d'une épaisseur de 0,2 mm composé d'une couche de nickel 7, d'une couche d'acier inoxydable 8 faite de SUS304 et d'une couche de collecte de courant 9 faite de cuivre. Cette électrode négative 4 est soumise à une corrosion au moyen d'une solution aqueuse mixte d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène, lavée à l'eau, plongée dans une solution de polymère électriquement conducteur contenant de la polyaniline comme constituant majeur et agitée puis lavée à l'eau. Ensuite, le bac à électrode négative 4 ainsi traité est plongé dans une solution de placage anélectrolytique d'étain et agité, lavé à l'eau chaude, lavé à l'eau puis séché de façon à former une couche dense de revêtement d'étain, d'une épaisseur de 0,3 µm et ayant une grande structure cristalline sur une zone entière de la face en cuivre du bac à électrode négative 4. Enfin, après qu'une zone de face interne 11 du bac à électrode négative a été masquée avec un masque en élastomère polyéthylène chlorosulfoné, les parties inutiles des couches de revêtement d'étain de la partie repliée 4a et de la partie inférieure repliée 4b de la face interne sont pelées et retirées en les plongeant dans une solution de décapage pour plaque d'étain sur un substrat en cuivre, afin de préparer le bac à électrode négative 4.

[0038] Par ailleurs, un électrolyte alcalin contenant 22% en poids d'hydroxyde de sodium et 9% en poids d'hydroxyde de potassium est versé dans le bac à électrode positive 2 et ensuite, une pastille en forme de disque de l'électrode positive 1 est insérée à l'intérieur, afin de permettre à l'électrode positive 1 d'absorber l'électrolyte alcalin. Ensuite, un séparateur 5 qui a été réalisé en forme circulaire par découpage par pression à partir d'une structure à trois couches composée d'un tissu non-tissé, de cellophane et d'un film de polyéthylène polymérisé greffé, est placé sur la pastille de l'électrode positive 1. Ensuite, le séparateur 5 est imprégné d'un électrolyte alcalin contenant 22% en poids d'hydroxyde de sodium et 9% en poids d'hydroxyde de potassium et qui est ajouté goutte-à-goutte.

[0039] Ensuite, une électrode négative 3 sous forme de gel composé d'une poudre d'alliage de zinc exempte de mercure contenant de l'aluminium, de l'indium et du bismuth, de l'oxyde de zinc, un épaississant, de l'hydroxyde de sodium, de l'hydroxyde de potassium et de l'eau est placée sur le séparateur 5. Le bac à électrode négative 4 est inséré à l'intérieur du bord d'extrémité ouverte du bac à électrode positive 2 de telle sorte qu'il recouvre l'électrode négative 3, avec le joint annulaire 6 fait de nylon-66 et revêtu d'asphalte et d'un matériau d'étanchéité du type époxy interposé entre eux. L'ouverture est hermétiquement scellée par calfeutrage. De cette façon, la cellule alcaline souhaitée est obtenue. On laisse alors la partie périphérique externe 6b de la partie 6a du joint 6 faisant saillie du côté central venir en contact avec la face interne du bac à électrode négative 4.

Exemple 2

[0040] Dans cet exemple, on laisse un espace de 0,05 mm entre la partie périphérique externe 6b de la partie 6a du joint 6 faisant saillie du côté central et la face interne du bac à électrode négative. Les autres conditions sont les mêmes que celles de l'exemple 1 pour préparer la cellule alcaline.

Exemple 3

[0041] Dans cet exemple, on laisse un espace de 0,07 mm entre la partie périphérique externe 6b de la partie 6a du joint 6 faisant saillie du côté central et la face interne du bac à électrode négative. Les autres conditions sont les mêmes que celles de l'exemple 1 pour préparer la cellule alcaline.

Exemple 4

[0042] Dans cet exemple, on utilise un électrolyte alcalin qui est une solution mixte contenant 15% en poids d'hydroxyde de sodium et 15% en poids d'hydroxyde de potassium. Les autres conditions sont les mêmes que celles de l'exemple 1 pour préparer la cellule alcaline.

Exemple 5

[0043] Dans cet exemple, on utilise un électrolyte alcalin qui est une solution mixte contenant 30% en poids d'hydroxyde de sodium et 1% en poids d'hydroxyde de potassium. Les autres conditions sont les mêmes que celles de l'exemple 1 pour préparer la cellule alcaline.

Exemple 6

[0044] Dans cet exemple, on utilise un électrolyte alcalin qui est une solution mixte contenant 30% en poids d'hydroxyde de sodium et 15% en poids d'hydroxyde de potassium. Les autres conditions sont les mêmes que celles de l'exemple 1 pour préparer la cellule alcaline.

Exemple 7

[0045] Dans cet exemple, on utilise un électrolyte alcalin qui est une solution mixte contenant 30% en poids d'hydroxyde de sodium et 0,5% en poids d'hydroxyde de potassium. Les autres conditions sont les mêmes que celles de l'exemple 1 pour préparer la cellule alcaline.

Exemple 8

[0046] Dans cet exemple, on utilise un électrolyte alcalin qui est une solution mixte contenant 15% en poids d'hydroxyde de sodium et 20% en poids d'hydroxyde de potassium. Les autres conditions sont les mêmes que celles de l'exemple 1 pour préparer la cellule alcaline.

Exemple comparatif 1

[0047] Dans cet exemple comparatif, une cellule alcaline est préparée en utilisant un bac à électrode négative dans lequel on forme une couche de revêtement en étain ayant une épaisseur de 0,1 μm par placage anélectrolytique classique sur le bac à électrode négative 4. On ne réalise pas de traitement de surface en utilisant de la polyaniline sur le bac à électrode négative. Les autres conditions sont les mêmes que dans l'exemple 1.

[0048] On prépare 210 cellules pour chacun des exemples 1 à 8 et pour l'exemple comparatif 1. Parmi les cellules ainsi préparées, 100 pour chacun des exemples 1 à 8 et pour l'exemple comparatif 1 sont stockées dans un environnement difficile de 40°C et 90% d'humidité relative. Les résultats des tests d'évaluation du pourcentage de cas d'apparition de fuites après 120 jours de stockage et 140 jours de stockage sont indiqués dans le tableau 1. En outre, 100 cellules parmi les cellules préparées, pour chacun des exemples 1 à 8 et pour l'exemple comparatif 1 sont stockées pendant 100 jours dans un environnement de 60°C et 0% d'humidité relative. Les résultats de tests d'évaluation de la capacité de décharge (mAh) avec une tension aux bornes de 1,2 V après une décharge constante de 30 k#, sont indiqués dans le tableau 1. Incidemment, dans chaque cellule, la capacité de décharge initiale est d'environ 28 mAh. Enfin, 10 cellules parmi les cellules préparées, pour chacun des exemples 1 à 8 et pour l'exemple comparatif 1 sont testées avec une tension en circuit fermé (V) après 5 secondes dans les conditions initiales (taux de décharge 0%) de résistance: 2 k# dans un environnement de -10°C. Les résultats sont indiqués dans le tableau 1.

[0049]

Tableau I

	Espace entre le joint et le bac à électrode négative	Présence ou absence de traitement avec un polymère électriquement conducteur avant le placage	Composition de l'électrolyte		Pourcentage de cas d'apparition de fuites		Propriétés de rétention de capacité après 100 jours	Tension en circuit fermé ; taux de décharge 0%
			% de KOH	% de NaOH	Après 120 jours	Après 140 jours		
Exemple 1	En contact	Présence	9%	22%	0%	0%	20,1 mAh	1,39 V
Exemple 2	0,05 mm	Présence	9%	22%	0%	0%	20,5 mAh	1,39 V
Exemple 3	0,07 mm	Présence	9%	22%	0%	3%	19,8 mAh	1,38 V
Exemple 4	En contact	Présence	15%	15%	0%	0%	20,0 mAh	1,37 V
Exemple 5	En contact	Présence	1%	30%	0%	0%	20,3 mAh	1,39 V
Exemple 6	En contact	Présence	15%	30%	0%	0%	20,3 mAh	1,38 V
Exemple 7	En contact	Présence	0,5%	30%	0%	0%	20,1 mAh	1,31 V
Exemple 8	En contact	Présence	20%	15%	0%	3%	20,3 mAh	1,40 V
Exemple comparatif I	En contact	Absence	9%	22%	3%	10%	18,7 mAh	1,38 V

[0050] Premièrement, si l'on compare l'exemple 1 à l'exemple comparatif 1 sur la base du tableau 1, on constate que, en formant la couche de revêtement en étain en utilisant le placage anélectrolytique après avoir soumis le bac à électrode négative à un traitement par le matériau polymère électriquement conducteur tel que la polyaniline, les propriétés de résistance aux fuites et les propriétés de rétention de capacité peuvent être améliorées. Dans l'exemple 1, il n'y a pas du tout de fuite après 120 jours et 140 jours. Dans l'exemple comparatif 1, au contraire, 3% des cellules présentent des fuites après 120 jours tandis que 10% des cellules présentent des fuites après 140 jours. Ceci est dû au fait que, dans l'exemple 1, en soumettant une face plaquée à un traitement de surface avec un matériau polymère électriquement conducteur tel que la polyaniline avant de réaliser le placage anélectrolytique à l'étain, une couche dense de revêtement d'étain exempte de piqûres et de tapures est formée. Dans l'exemple comparatif 1, au contraire, le bac à électrode négative n'était pas soumis à un traitement de surface par le polymère électriquement conducteur et il n'y avait pas de piqûres ou de tapures. On suppose que puisque le cuivre, qui a une surtension d'hydrogène inférieure à celle de l'étain, est exposé, de l'hydrogène est généré, est ensuite, le pourcentage de cas d'apparition de fuites augmente.

[0051] Ensuite, lorsque l'on compare entre eux les exemples 1 à 3 sur la base du tableau 1, on constate qu'il n'y a pas du tout de fuites dans les exemples 1 et 2. Dans l'exemple 3, si on le compare à l'exemple comparatif 1, son pourcentage de cas d'apparition de fuites est faible, d'environ 3% après 140 jours de stockage. Dans la cellule alcaline dans laquelle l'espace entre la partie périphérique externe 6b de la partie 6a du joint 6 faisant saillie du côté central et la face interne du bac à électrode négative est de 0,05 mm ou moins, les propriétés de résistance aux fuites et de rétention de capacité sont excellentes. Ceci provient du fait que, en permettant à la partie périphérique externe 6b de la partie 6a du joint 6 faisant saillie du côté central et à la face interne du bac à électrode négative 4 de venir en contact l'une avec l'autre ou en laissant un espace entre elles d'au plus 0,05 mm, la poudre de zinc de l'électrode négative au moment du scellement de la cellule peut être empêchée d'entrer dans l'espace entre le joint et le bac à électrode négative. Lorsque de la poudre de zinc pénètre entre le joint et le bac à électrode négative, cette poudre de zinc entre en contact avec la couche de collecte de courant contenant du cuivre qui a une surtension d'hydrogène faible, ce qui provoque la génération d'hydrogène gazeux.

[0052] En outre, un certain degré d'erreur commise au moment de l'assemblage du bac à électrode négative et du joint ou un certain degré d'erreur de positionnement de la couche de revêtement en étain lors de sa formation peut être toléré du moment que l'espace entre la partie périphérique externe 6b de la partie 6a du joint 6 faisant saillie du côté central et la face interne du bac à électrode négative est de 0,05 mm ou moins. En particulier, même lorsque la couche de collecte de courant est exposée d'une certaine mesure en raison d'une variation d'une partie d'extrémité de la couche de revêtement en étain, la poudre de zinc n'entre pas dans l'espace entre le joint et le bac à électrode négative et, ainsi, on évite de produire de l'hydrogène.

[0053] Si l'on compare entre eux les exemples 4 à 6 sur la base du tableau 1, on constate qu'en utilisant comme électrolyte alcalin une solution aqueuse dans laquelle l'hydroxyde de sodium est présent en une quantité allant de 15% à 30% en poids et l'hydroxyde de potassium est présent en une quantité allant de 1 à 15% en poids, de bonnes propriétés de tension en circuit fermé sont obtenues. De plus, il n'y a pas du tout de fuite dans les exemples 4 à 6. Afin d'obtenir de bonnes propriétés de tension en circuit fermé, il est approprié d'ajouter une quantité d'hydroxyde de sodium se situant dans la plage allant de 15 à 30% en poids.

[0054] Par ailleurs, bien qu'il y ait pas d'apparition de fuites dans l'exemple 7 et que cet exemple soit meilleur que l'exemple 1, la tension en circuit fermé est inférieure à celle des autres exemples. On considère que ceci est dû au fait que la quantité d'hydroxyde de potassium contenu dans l'électrolyte alcalin est petite. La solution aqueuse d'hydroxyde de potassium a une conductibilité excellente comparée à celle de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

[0055] Pour cette raison, dans l'exemple 7, dans lequel la quantité d'hydroxyde de potassium contenue est petite, on considère que la tension en circuit fermé est abaissée.

[0056] Pour cette raison, dans le cas où la tension en circuit fermé est prise sérieusement en considération, il est préférable que l'hydroxyde de potassium soit contenu en une quantité de 1% en poids ou plus dans l'électrolyte alcalin.

[0057] Dans l'exemple 8, des fuites apparaissent après 140 jours de stockage. Ceci est dû au fait que la quantité d'hydroxyde de potassium contenu dans l'électrolyte alcalin est importante. Comme la solution aqueuse d'hydroxyde de potassium a des propriétés de mouillage du cuivre supérieures à celles de la solution d'hydroxyde de sodium, quand la quantité d'hydroxyde de potassium est importante, un phénomène de gonflement se produit, causant des fuites. Dans le but d'améliorer les propriétés de résistance aux fuites, il est particulièrement préférable que la quantité d'hydroxyde de potassium devant être contenu soit de 15% en poids ou moins.

[0058] En outre, pour la couche de revêtement du bac à électrode négative, non seulement de l'étain, mais aussi au moins un métal ou un alliage d'indium (point de fusion: 156,6°C) et du bismuth (point de fusion: 271,4°C) et des alliages de ce dernier peuvent être utilisés comme métal ou alliage qui a une surtension d'hydrogène supérieure à celle du cuivre.

[0059] Selon l'invention, comme la couche de revêtement en étain 10 exempte de défauts tels que des piqûres, des tapures et des contaminations par des impuretés peut être formée à l'intérieur du bac à électrode négative 4, la production d'hydrogène gazeux (H_2), qui est sinon produite en laissant le zinc qui est le matériau actif d'électrode négative entrer en contact avec la couche de collecte de courant 9 du bac à électrode négative 4, est évitée, la corrosion du zinc est évitée.

et aussi, les propriétés de résistance aux fuites dues au phénomène de gonflement de l'électrolyte alcalin peuvent être élevées. Selon l'invention, une cellule alcaline performante peut être obtenue sans utiliser du mercure.

[0060] Par ailleurs, l'invention n'est pas limitée à de tels exemples et exemples comparatifs tels que ceux décrits ci-dessus. Il va sans dire que divers changements et modifications peuvent être effectués sans sortir du cadre et de l'esprit de l'invention.

Revendications

1. Une cellule alcaline, comprenant:
 - une électrode positive (1);
 - une électrode négative (3) comprenant de la poudre d'alliage de zinc;
 - un séparateur (5) qui sépare l'électrode positive (1) de l'électrode négative (3);
 - un électrolyte alcalin;
 - un bac à électrode positive (2);
 - un bac à électrode négative (4); et
 - un joint (6) interposé entre le bac à électrode positive (2) et le bac à électrode négative (4);
 dans laquelle le bac à électrode négative (4) comporte une couche de collecte de courant (9) comprenant du cuivre, une couche de revêtement en étain (10) formée sur la couche de collecte de courant (9) après qu'une surface de cette dernière a été soumise à un traitement d'ionisation de sorte que la surface comporte des ions cuivreux et vienne en contact avec l'électrode négative (3) par l'intermédiaire de la couche de revêtement en étain (10).
2. La cellule alcaline selon la revendication 1, dans laquelle la couche de revêtement en étain (10) est formée après soumission à un traitement thermique avec un polymère électriquement conducteur.
3. La cellule alcaline selon la revendication 1, dans laquelle l'électrode positive (1) comprend de l'oxyde d'argent ou du dioxyde de manganèse.
4. La cellule alcaline selon la revendication 1, dans laquelle la couche de revêtement en étain (10) est formée dans une zone (11) d'une face interne du bac à électrode négative (14).
5. La cellule alcaline selon la revendication 1, dans laquelle le bac à électrode négative (4) est un bac à électrode négative (4) comprenant une couche de revêtement en étain (10) formée après soumission à un traitement de surface avec de la polyaniline.
6. La cellule alcaline selon la revendication 1, dans laquelle la couche de revêtement en étain (10) est une couche de revêtement en étain (10) formée par placage anélectrolytique.
7. La cellule alcaline selon la revendication 1, dans laquelle l'épaisseur de la couche de revêtement en étain (10) est de 0,05 μm à 5 μm .
8. La cellule alcaline selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle la couche de revêtement en étain (10) est une couche de revêtement en étain (10) soumise à un traitement thermique au point de fusion de l'étain ou à une température supérieure.
9. La cellule alcaline selon la revendication 8, dans laquelle la couche de revêtement en étain (10) est une couche de revêtement en étain (10) qui a été soumise à un traitement thermique dans une atmosphère ayant une concentration en oxygène de 1% ou moins.
10. La cellule alcaline selon la revendication 1, dans laquelle l'hydroxyde de sodium est présent en une quantité allant de 15 à 30% en poids ou l'hydroxyde de potassium est présent en une quantité allant de 1 à 15% en poids dans l'électrolyte alcalin.
11. La cellule alcaline selon la revendication 1, dans laquelle une partie périphérique (6b) d'une partie (6a) du joint (6) faisant saillie du côté central vient en contact avec une face interne du bac à électrode négative (4) ou comporte un espace de 0,05 mm ou moins par rapport à la face interne du bac à électrode négative (4).
12. Un bac à électrode négative (4) destiné à être utilisé dans une cellule alcaline, selon la revendication 5, comprenant une couche de revêtement en étain (10) formée par soumission à un traitement de surface avec de la polyaniline.
13. Un procédé de fabrication d'une cellule alcaline, comprenant:
 - une première étape de soumission d'une surface d'une couche de collecte de courant (9) d'un bac à électrode négative (4) ayant une couche de collecte de courant comprenant du cuivre, à un traitement d'ionisation de sorte que la surface comporte des ions cuivreux;
 - une deuxième étape de formation d'une couche de revêtement en étain (10) sur le bac à électrode négative (4);
 - une troisième étape de soumission de la couche de revêtement en étain (10) à un traitement thermique au point de fusion de l'étain ou à une température supérieure; et
 - une quatrième étape de repli en arrière d'un bac à électrode positive (2), le bac à électrode positive (2) et le bac à électrode négative (4) contiennent une électrode positive (1), une électrode négative (3), un séparateur (5) et un

CH 700 325 B1

électrolyte alcalin de sorte qu'un joint (6) soit interposé entre eux, puis, serrage de la partie repliée en vue d'obtenir un scellement hermétique.

14. Le procédé de fabrication selon la revendication 13, comprenant soumission d'un bac à électrode négative (4) à un traitement de surface avec de la polyaniline.

FIG. 1

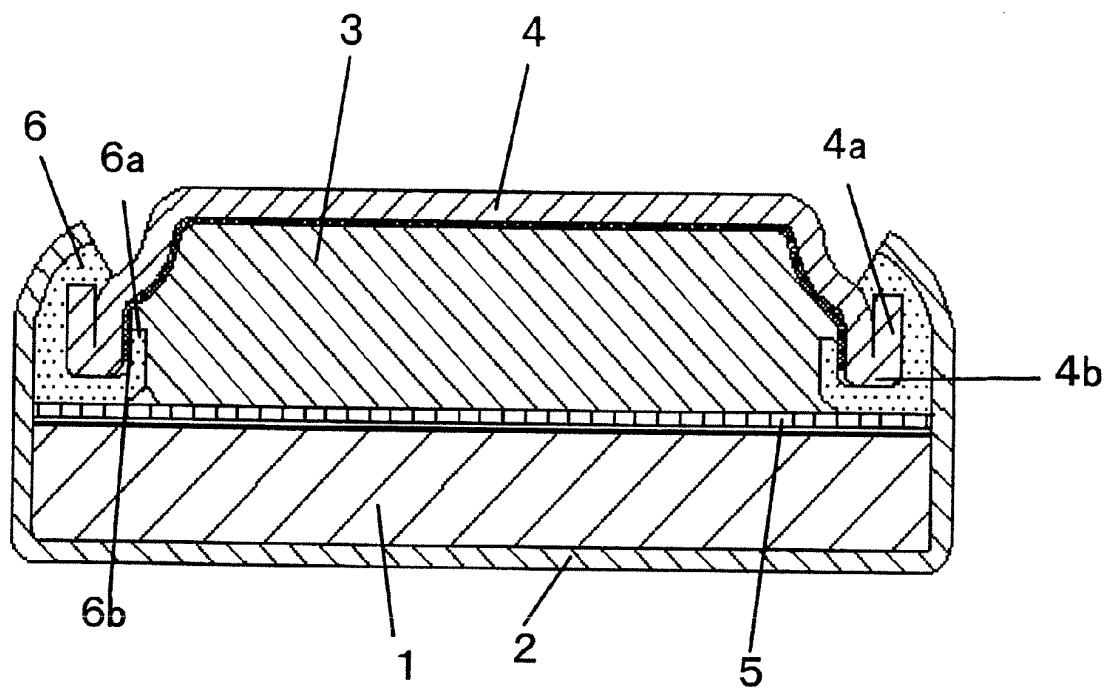


FIG. 2

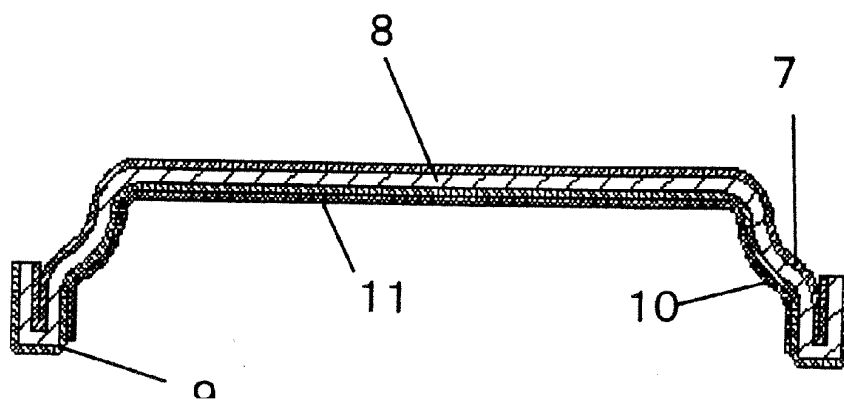


FIG. 3

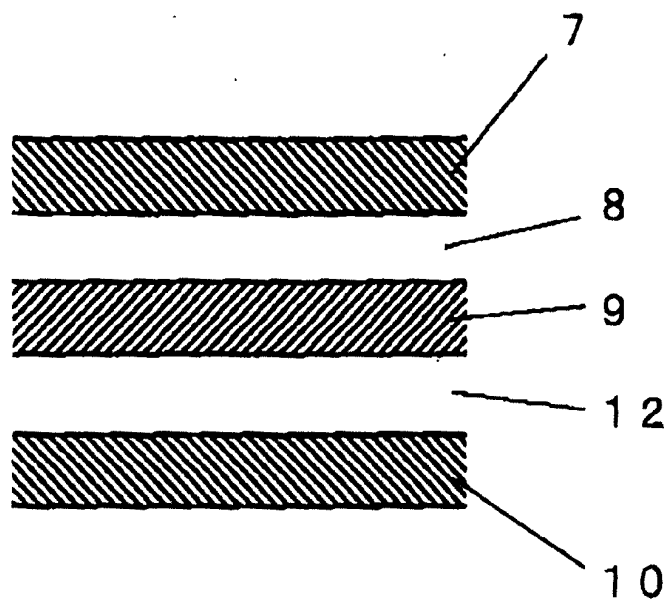


FIG. 4 (Art Antérieur)

