

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 12/06 (2006.01)

H01M 2/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02809738.6

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1290222C

[22] 申请日 2002.4.9 [21] 申请号 02809738.6

[30] 优先权

[32] 2001.4.10 [33] US [31] 09/829,710

[86] 国际申请 PCT/US2002/010956 2002.4.9

[87] 国际公布 WO2002/084761 英 2002.10.24

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.11

[73] 专利权人 吉莱特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 卡西克·拉马斯瓦米

丹尼尔·吉彭斯 凯斯·巴克勒

审查员 钟 毓

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 付建军

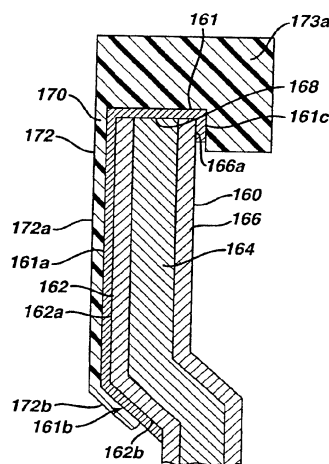
权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 4 页

[54] 发明名称

锌/空气电池

[57] 摘要

一种锌/空气电池，由一个阴极套和一个阳极套构成，其中所述阳极套插入到阴极套中。阳极套由多层金属组成。例如镍/不锈钢/铜。在阳极套的暴露周缘上镀敷保护金属。希望从铜、锡、铟、银、黄铜、青铜或金中选择保护金属。保护金属的施加覆盖了沿周缘表面暴露的多层金属。还希望在阳极套的与放在阳极套阴极套之间的绝缘材料相靠的外表面部分上镀敷该保护金属。对阳极套周缘施加保护金属消除了因为组成该多层材料的不同金属的暴露而产生的电位梯度。这减少由沿着阳极套周缘出现的二次反应而引起电解液渗漏的可能性。



1.一种锌/空气去极化电池，包括阳极套和阴极套，所述阳极套内的包括锌和碱性电解液的阳极材料，以及所述阴极套内的催化剂阴极，其中所述阴极套为一个带有开口端和闭口端的壳，所述阳极套为一个包括带有开口端和闭口端的本体、内表面以及外表面的壳，

其中所述阳极套的开口端驻留在所述阴极套的开口端内，在所述阳极套和阴极套之间设有电绝缘材料并且该电绝缘材料靠着所述阳极套的外表面的至少一部分，

其中所述阳极套具有位于其开口端处的环绕周缘表面，

其中所述阳极套为三种不同金属的三层材料，包括外表面为镍层、内表面为铜层的不锈钢，所述铜层和所述锌接触，

其中所述三种不同金属中的每一种的至少一部分在所述阳极套的周缘表面处露出，

其中所述阳极套的周缘表面镀敷有至少一层包括锡的保护金属，由此覆盖和保护所述不同金属在所述周缘表面处的露出部分。

2.如权利要求 1 的锌/空气电池，其中所述电池为直径在 4mm 至 20mm 之间以及高度在 2mm 至 10mm 之间的盘状圆柱形。

3.如权利要求 1 的锌/空气电池，其中所述电池为直径在 4mm 至 12mm 之间以及高度在 2mm 至 6mm 之间的盘状圆柱形。

4.如权利要求 1 的锌/空气电池，其中所述阳极套的靠着所述绝缘材料的至少一部分外表面镀有保护金属。

5.如权利要求 1 的锌/空气电池，其中镀在所述阳极套周缘表面上的所述保护金属消除了所述周缘的表面处的电学位梯度，从而减小电解液从电池渗漏的可能。

6.如权利要求 1 的锌/空气电池，其中镀在所述阳极套周缘上的所述保护金属具有在 0.0001mm 至 0.015mm 之间的厚度。

7.如权利要求 1 的锌/空气电池，其中所述阴极套具有至少一个在其表面上的孔以便当使用电池时允许空气透入到电池中。

8.如权利要求 1 的锌/空气电池,其中所述阳极套的壁厚在 0.0254mm 至 0.38mm 之间。

9.如权利要求 1 的锌/空气电池,其中所述锌的形式为锌颗粒。

10.如权利要求 9 的锌/空气电池,其中所述锌颗粒包括添加有包含铟的合金材料的锌。

11.如权利要求 10 的锌/空气电池,其中按重量计所述合金材料为基于纯锌的百万分之 100 至百万分之 1000 之间。

12.如权利要求 9 的锌/空气电池,其中所述锌颗粒包括添加有包含铟和铋的合金材料的锌。

13.如权利要求 12 的锌/空气电池,其中按重量计所述合金材料为基于纯锌的百万分之 100 至百万分之 2000 之间。

14.如权利要求 1 的锌/空气电池,其中所述阴极是包括碳和 MnO_2 的催化剂阴极。

15.如权利要求 1 的锌/空气电池,其中阳极材料包括按重量计小于锌重量的百万分之 100 的水银。

锌/空气电池

技术领域

本发明涉及具有锌阳极和空气阴极的锌/空气电池。本发明涉及在周围边缘上并且供选用地还在多层阳极套的外表面上为锌/空气电池添加保护金属层。

背景技术

锌/空气电池典型地以小型钮扣电池为形式，作为电池它们尤其应用于包含可编程型助听器的电子助听器。这种小型电池典型具有直径约在 4 和 12mm 之间、高度约在 2 和 mm 之间的盘状圆柱形。还可以制造尺寸稍大的其圆柱套尺寸和常规 AAAA、AAA、AA、C 和 D 型号 Zn/MnO₂ 碱性电池以及矩形/棱形电池相差不大的锌/空气电池。

小型锌空气钮扣电池典型地包括一个阳极套（阳极帽）和一个阴极套（阴极帽）。阳极套和阴极套各典型地具有一个带有整体的闭口端和相对的开口端的帽状体。在把必要的材料加入到阳极套以及阴极套中后，典型地把阳极套的开口端插入到阴极套的开口端中，二者间填有电绝缘材料并且通过卷边密封电池。可对阳极套填充包括锌颗粒的混合物。典型地，该锌混合物含有水银以及凝胶介质并且当对该混合物添加电触液时变成凝胶化。该电解液通常是氢氧化钾水溶液，不过，也可以采用其它水碱性电解液。阴极套含有衬着阴极套的闭口端的内表面的空气扩散器（空气过滤器）。空气扩散器可以从包括纸以及多孔聚合材料的各种透气材料中选择。空气扩散器和阴极套闭口端表面上的气孔相邻。在不和气孔接触的空气扩散器的一侧可以沿着空气扩散器把典型地由二氧化锰、碳和憎水粘合剂混合物构成的催化材料加到阴极套中。典型地在该催化材料上施加一个渗透离子的分离器，从而在卷边的电池中该分离器面对着阴极套的开口端靠在阳极材料上。

阴极套典型地可以是镀镍的不锈钢，例如，带有形成阴极套的外表面的镍板以及形成阴极套的内表面的不锈钢。阳极套也可以是镀镍的不锈钢，典型地带有形成套的外表面的镍板。阳极套可以是由带有镍外层以及铜内层的不锈钢构成的三层材料。在这种实施例中，镍层典型地构成阳极套的外表面而该铜层构成阳极套的内表面。该铜内层是合乎需要的，因为它提供锌颗粒和阳极套闭口端处的电池负极端子之间的高导电通道。可以通过把一种金属镀到其他材料上或者最好通过把一种金属加热/加压成形（包覆）在另一种材料上（最好在套定形之前）形成三层（或其它多层）的阳极套。可以在阳极套的外表面上加上典型地为环状或盘状的用耐用聚合材料形成的绝缘材料。该绝缘环典型地是当挤压时抵抗变形（冷变形（cold flow））的高密度聚乙烯、聚丙烯或尼龙。

在用锌混合物以及电解液填充阳极套后并且在把空气扩散器、催化剂以及渗透离子的分离器放在阴极套中后，可把阳极套的开口端插到阴极套的开口端中。接着可以把阴极套的周缘卷到阳极套的周缘上以形成紧密密封的电池。阳极套周围的绝缘环防止阳极帽和阴极帽之间的电接触。在阴极套表面中的气孔组上放置一个可取下的薄片。在使用前，取下该薄片，从而暴露各气孔以允许空气进入并且激励该电池。阳极套闭口端的一部分可以充当电池的负极端子并且阴极套闭口端的一部分可以充当电池的正极端子。

典型地，添加重量至少占 1% 的水银，例如占阳极混合物中锌重量的约 3% 的水银。对阳极混合物添加水银为的是改进阳极混合物中锌颗粒之间的颗粒间接触。这进而改进阳极内的电导性并且导致性能的提高，例如使锌的实际比容量（specific capacity）（安培小时/克）更大。添加水银还可以减少氢气生成，锌/空气电池中在放电期间以及在放电之前或之后贮放电池时会生成氢气。这种生成如果过量会增加电解液泄漏的可能，从而会损坏或破坏被供电的助听器或者它电子部件。减少对阳极添加的水银的量或者不添加水银是合乎需要的，因为现在世界上的许多地区出于环保考虑限制电化学电池中水银的使用。

在阳极和阴极套之间的密封区中偶而存在一些电解液的漏出，从而

造成从电池漏出一些电解液。这种电解液渗漏会和是否对阳极添加水银无关地发生。但是，含有量减少的水银，例如基于锌的水银重量百分比小于 3%，或者不添加水银的锌/空气电池通常更易于产生氢气以及这种电解液渗漏。已经设置密封，其中分开阳极和阴极套的绝缘盘在它内表面（对着阳极套的绝缘器表面）涂上沥青或者聚合物密封胶或液体。但是，这不能完全解决所有情况下的阳极和阴极套之间的电解液渗漏问题。阳极套外表面以及相配合的绝缘器表面上的表面瑕疵会助长电解液渗漏。不正确使用电池，即在比预期更高的电流耗用下使用，也会助长过分渗漏。

阳极套典型地是用三层材料构成的，该三层材料由外侧镀上镍层和内侧镀上铜层的不锈钢体组成。典型地夹住阳极套的周缘，从而这三种金属造成非常靠近的（在阳极套的厚度之内）表面暴露。阳极套周缘处电解液对这些不同金属的暴露被认为造成了电学位梯度，其引起表面反应并且进而助长电解液漏出。

美国 3,897,265 号专利公开一种带有插入到阴极套中的阳极套的代表性锌空气钮扣电池结构。其中公开阳极套和阴极套之间的一个绝缘器。阳极由混合汞的锌构成。该电池包括一个由空气扩散器、阴极电解液以及绝缘器组成的组合件，其中该绝缘器位于阴极套的闭口端并对着阴极套表面上的各气孔。

美国 5,279,905 号和 5,306,580 号专利公开一种小型锌/空气电池，其中对阳极混合物很少或不添加水银。替代地，在阳极套的内层上涂上一层铟。该公开的阳极套可以是由外表面镀上镍内表面镀上铜的不锈钢构成的三层材料。该铜层至少厚 1 微英寸（ $25.4 \times 10^{-6} \text{mm}$ ）。该对比文献公开了在阳极套内表面的铜层上镀层铟。所公开的铟层厚度约为 1 微英寸至 5 微英寸（ $25.4 \times 10^{-6} \text{mm}$ 至 $127 \times 10^{-6} \text{mm}$ ）。

本发明可应用于锌/空气电池，尤其是带有插到阴极套的开口端中的阳极套的锌空气钮扣电池。本发明可应用于多层，即由二层或更多层金属构成的阳极套。这种锌空气钮扣电池尤其可作为电池用于助听器。该阳极套典型地具有带着整体形成的闭口端以及相对的开口端的圆柱形。

从而阳极套形成帽状，其中充填由锌混合物和碱性电解液，最好是氢氧化钾水溶液，组成的阳极材料。把该阳极套插入到更大的帽状阴极套的开口端中，二个套之间有绝缘材料。希望用由外表面镀上镍内表面镀上铜的不锈钢体构成的三层材料形成阳极套。这样，在这种三层结构下，阳极套的铜层对着由锌构成的阳极材料。阴极套的闭口端具有气孔，它们允许空气通过阴极套内的由 MnO_2 ，最好是 MnO_2 与碳的混合物，构成的催化层。这样，该锌/空气电池通过电化学反应工作，其中锌通过在阳极释放电子被氧化，同时通过吸收电子还原阴极上进行的氧。

当阳极套由三层金属，例如镍/不锈钢/铜三层，构成时，阳极套的周缘沿其表面彼此很靠近地，即在阳极套的厚度内例如约 0.001 和 0.015 英寸（0.0254mm 和 0.38mm）之间，暴露各种材料镍、不锈钢和铜。当和电解液接触时，沿着阳极套周缘非常靠近的暴露的各金属层产生电学位梯度。这种电位梯度可以引起二次反应，这转而可以助长沿着阳极套的外表面，即阳极和密封之间的电解液漏出。不同金属之间的氢超电势的不同被认为是主要原因。在这种情况下，尽管存在形成阳极和阴极套之间的密封物的紧密设置的绝缘材料，仍会出现电解液渗漏。

本发明的一个主要方面涉及减小，最好消除，由于采用多层阳极套造成的阳极套周缘上的电位梯度。依据本发明，对阳极套的暴露周缘镀上保护金属，最好是从锡、铟、银、铜、黄铜、青铜、磷青铜、硅青铜、锡铅合金（锡和铅组合的合金）以及金中选择保护金属。希望该保护金属可以是锡、铟、银或铜，形成阳极套之后更好是锡或铜（后镀（post plating））。该单金属最好是纯粹的元素金属，但也可以是含有锡、铟、银、铜或金的合金，例如黄铜（铜锌合金）、青铜（铜锡合金）或者锡和铅的组合合金（Sn/Pb）。锡、铟、银或铜例如可以是主要成分，而合金金属最好占合金总重量小于百万分之 500。基本上由锡、铟、银或铜构成的并添加有如此少量的合金的金属不会显著地减弱保护材料的主要作用，该金属作用是明显减小，最好消除，阳极套周缘表面上的电位梯度。类似地，该保护金属可以由黄铜（铜锌合金）或青铜（铜锡合金）、磷青铜或硅青铜或者锡铜合金（Sn/Pb）构成。当在阳极套的周缘上均匀地施

加这些金属或金属合金时，基本上消除所述周缘上的电位梯度。

从而，在本发明的主要方面，如果阳极套是多层，例如镍/不锈钢/铜三层，形成的话，则该阳极套的暴露着这些材料的周缘后镀上最好是锡、铟、银、铜或金，更好是锡或铜，黄铜、青铜、磷青铜或硅青铜或者锡铅合金的金属。应该这样施加该保护金属，以使它的成分在阳极套的暴露周缘的表面上是均匀的并且它实质上是无针眼的。该保护金属的厚度最好约为 0.0001mm 和 0.015mm 之间。这有效地最小化/消除由于阳极套的周缘上的各种（多层中的）金属的暴露造成的电位梯度并且使局部气体生成以及氢氧根离子 $[\text{OH}]^-$ 的形成减为最小，这些现象被认为会增加电解液的渗漏。从而阳极和阴极套之间的电解液渗漏问题被减轻或者完全消除。通过本发明，与电池是否含有添加的水银（例如含有重量比为 1% 和 3% 之间的水银）或者基本不含有水银（例如每百万份锌中少于 100 份水银）无关地实现电解液泄漏的减少。在本质上不含有水银的电池中，该效果是更断定的并且更容易观测到本发明的效应。

在本发明的另一个方面，除了在阳极套的暴露周缘上后镀本发明的保护金属之外，还可以把镀上这种保护金属从所述周缘扩展到覆盖阳极套的与阳极及阴极套之间的绝缘材料临近的外表面的至少一部分并且最好全部。此外，可以使本发明的保护金属覆盖阳极套的整个外表面，包括被夹住的周缘。

在另一个方面，应会理解，可以用二层或更多层的彼此相叠的金属镀敷阳极套的暴露周缘以及最好从所述周缘延伸的该阳极套外表面的至少一部分。这种多层各可以用相同的或不同的金属构成，最好从锡、铟、银或铜（或者上面讨论的各种合金）中选择，或者作为中间层之一的锌，或者锡铅合金（Sn/Pb 合金）或可以是诸如黄铜、青铜、磷青铜或硅青铜。但是，如果施加多个层，希望每个层按无针眼的均匀成分施加并且最好厚度相同。这保证在保护金属的外表面（最后施加的层）不存在显著的电化学位梯度。例如，在暴露的三层材料上最初镀上的层可以是银。接着可在银上镀一层锡。在这种情况下，希望每层具有约在 0.0001 和 0.015mm 之间的厚度，例如约在 0.0001 和 0.010mm 之间。结果，阳极套

周缘的暴露表面是均匀成分的单金属例如锡，从而减少或者消除沿着所述周缘的表面的电位梯度。

另一个方面涉及与多层阳极套是由双层、三层还是由四层材料构成无关地对依据本发明的阳极套的暴露周缘进行后镀。从而本发明还预期把阳极套限制成为由三层材料构成并且不限制任何构成多层阳极套的特定材料。

附图说明

参照各附图可更好地理解本发明，附图中：

图 1 是本发明的锌/空气电池的一实施例的等角剖视图。

图 2 是图 1 中引用的催化阴极组合件和空气扩散器的分解图。

图 3 是一实施例的剖视图，示出本发明的镀在阳极套的周缘以及外表面上的保护金属。

图 4 是阳极套的一实施例的部分剖视图，示出镀在其暴露的闭口端上的保护金属。

图 5 是一个示意图，示出把锌空气纽扣电池浸在电解液电镀槽中。

具体实施方式

本发明涉及气体去极化（depolarized）电化学电池。这种电池具有一个典型地由锌构成的金属阳极以及一个空气阴极。通常把这种电池称为金属空气去极化电池，或者更典型地称为锌/空气电池。

本发明的锌/空气电池可以包含水银，例如按重量约占 3%，或者带有数量减少的水银，例如重量约占 1% 和 3% 之间。该锌/空气电池也可以基本上是无水银的，即不含有添加的水银（零添加水银电池）。在这种情况下，本发明的锌/空气电池 100 所具有的总水银含量小于阳极中锌重量的百万分之 100，最好小于阳极中锌重量的百万分之 50。（本文中使用的术语（“基本上无水银”）应意味其水银含量小于阳极中锌重量的百万分之 100 的电池。）

希望锌/空气电池 100 的形式是具有一个包括锌的阳极和一个空气阴

极的小型钮扣电池。该电池具有作为电子助听器的电源的具体应用。本发明的小型锌/空气电池 100 典型地具有直径约在 4mm 和 20mm 之间，最好约在 4mm 和 12mm 之间，以及高度约在 2mm 和 10mm 之间，最好约在 2mm 和 6mm 之间的盘状圆柱形。该小型锌/空气电池 100 典型地具有约在 1.1 伏到 0.2 伏之间的运行负载电压。该电池典型地约在 1.1 伏到 0.9 伏之间具有基本上平坦的放电电压分布曲线，随后电压可以相当急剧地下降到约 0.2 伏的截止点。该电池可以按约在 4 和 15 毫安培之间的速率放电，或者典型地具有约在 75 和 1500 欧姆之间的电阻负载。本文中所使用的术语“小型电池”或者“小型钮扣电池”的意图是包含这种小尺寸的钮扣电池，而不是限制于其上，因为对于小型锌/空气电池其它形状和尺寸也是可能的，例如用于蜂窝电话应用。例如，还可以制造尺寸稍大的其圆柱套尺寸和常规 AAAA、AAA、AA、C 和 D 号 Zn/MnO₂ 碱性电池相差不大的锌/空气电池，并且甚至可以更大。本发明也预期可以应用于这些更大的电池尺寸并且还可应用于其它电池形状，例如棱形或椭圆形。

本发明的锌/空气电池 100 可以具有非常少量的添加到阳极中的铅。若对阳极添加铅，电池中的铅含量典型地为阳极中锌的 100ppm 和 1000ppm 之间。但是，也可以希望本发明的电池基本上是无铅的，即，总的铅含量可以小于阳极锌含量的 30ppm，并希望小于 15ppm。

本发明的锌/空气电池 100 具有一个阳极套 160、一个阴极套 140 以及二者之间的电绝缘材料 170。阳极套 160 具有一个围绕本体 163、一个整体闭口端 169 以及一个相对的开口端 167。阴极套 140 具有一个围绕本体 144、一个整体闭口端 149 以及一个相对的开口端 147。阳极套 160 含有由颗粒锌以及碱性电解液组成的阳极混合物 150。阴极套 140 在它的闭口端的表面上具有多个气孔 142。阴极组合件 130 包括一块可放在套 140 内并且靠近这些气孔的复合催化材料 134（图 2）。在电池放电期间，催化材料 134 促进与穿过各气孔 142 并和电解液反应的环境氧气的电化学反应。

本发明特别应用于带有由多层金属体，最好是三层金属，构成的阳

极套 160 的锌/空气电池 100。在图 1 和 3 中示出的一优选实施例中，阳极套 160 由一块三层的金属形成，该三层金属包括镀上形成套的外表面的镍层 162 并且镀上形成套的内表面的铜层 166 的不锈钢体 164。从而，在该优选实施例中，锌/空气电池 100 具有的阳极套 160 包括分别为镍 162、不锈钢 164 以及铜 166 的三层金属，并缩写为镍/不锈钢/铜 (Ni/SS/Cu)。在该标志中，应理解第一个出现的金属 (Ni) 代表套的外表面而最后一个金属 (Cu) 代表套的内表面。希望铜层 166 具有约在 0.0002 英寸 (0.005mm) 和 0.002 英寸 (0.05mm) 之间的厚度。不锈钢层典型地具有约在 0.001 英寸 (0.0254mm) 和 0.01 英寸 (0.254mm) 之间的厚度，而镍层典型地具有约在 0.0001 英寸 (0.00254mm) 和 0.001 英寸 (0.0254mm) 之间的厚度。由这种多层金属构成的阳极套 160 的总壁厚希望约在 0.001 英寸 (0.0254mm) 和 0.015 英寸 (0.38mm) 之间。阳极套 160 具有周缘 168 (图 1 和 3)，该周缘是修剪的从而在该缘的表面上暴露该三层材料的所有三层。具体地，周缘 168 是阳极套 160 的唯一在同一平面或者在连续表面的同一部分中暴露该三层金属的全部三层以增加绝缘盘 170 和阳极套 160 之间的密封的部分，在此处可以向对着阳极套外表面 162 的绝缘器壁 172 的内表面施加液体密封材料。可以采用普通的防水密封胶，例如包括沥青和适当的芳香族溶剂如甲苯的基于沥青的密封剂。也可以采用普遍聚合密封剂，例如酒精或其它溶剂中的聚酰胺溶液。可以在把阳极套 160 插到阴极套 140 的开口端 147 之前将密封胶或液体施加到绝缘器壁 172 的内表面上。

如图 1 和 3 中所示，依据一特定实施例，在阳极套 160 的暴露的三层周缘 168 上后镀着保护金属 161。本文中所使用的术语“后镀”应意味着在形成包括构成阳极套 160 的金属层 162、164 和 166 的多层薄片之后完成用保护金属 161 镀敷缘 168。从而，该后镀除了用保护金属 161 镀敷所述周缘 168 之外还可以包括用保护金属 161 镀敷阳极套 160 的外表面 162 的至少一部分。任选地，可以在镀周缘 168 期间同时用保护金属 161，最好用相同的保护金属 161，来后镀内表面 166。后镀最好是在把阳极套定形成例如如图 1 中所示的最终形式后完成。保护金属 161 希望是从锡、

铟、银、铜或金的元素金属中选择的，但是也可以是诸如黄铜、青铜、磷青铜或硅青铜或者锡铅合金的合金。最好用铜或锡镀边缘 168。这种单金属也可以是锡、铟、银或铜的重量占约小于合金材料重量的百万分之 500 的合金。包含如此少量的合金添加物的锡、铟、银或铜（以及黄铜或青铜）的保护金属 161 不会显著地削弱该保护金属具有的消除掉阳极套周缘 168 的表面的电位梯度的主要作用。最好在形成阳极套 160 之后完成在周缘 168 上镀保护金属 161。最好把保护金属 161 施加成在周缘 168 上面是无针眼的并且成分单一、厚度均匀。最好把保护金属 161 施加成使它连续地从周缘 168 延伸从而覆盖阳极套 160 的靠着绝缘器壁 172（如图 3 中所示）的外层镍表面 162 的至少一部分而且最好是全部。可以理解，还可以把保护金属 161 施加到阳极套 160 的内表面 166 上，最好在对周缘 168 施加的同时进行。

把保护金属层 161 施加成使它附着在并且覆盖所有的周缘 168。可以例如通过溶液镀敷（无电镀的）或者更好地通过电镀施加金属层 161。还可以通过其它方法完成镀敷，例如通过诸如喷镀的真空沉积。（本文以及权利要求书中使用的术语“镀敷”应理解为包括这种电镀、溶液镀敷或真空沉积。）最好可把金属层 161 施加成覆盖周缘 168，并且保护金属层 161 的一部分 161a（图 3）还持续延伸从而覆盖阳极套外表面 162 的向下延伸的腿 162a 的至少显著部分，例如至少覆盖和外缘 168 紧邻的向下延伸腿 162a 部分的约 25%。金属层 161 最好可以从周缘连续 168 延伸以便足以复盖阳极套 160 的外表面 162，从而不存在和阳极套外表面 162 直接接触的绝缘器壁 172 部分。另外，保护金属层 161 还可以进一步延伸以形成镀在阳极套外表面 162 的斜腿 162b 上的部分 161b。在如图 3 中所示的这种情况下，保护金属层 161 介于阳极套外表面 162 和绝缘器 170 之间，从而向下延伸的绝缘器壁 172 的任何部分都不直接和阳极套的外表面 162 接触。替代地，可以把保护金属 161 后镀在阳极套 160 的整个外表面 162 上，包括闭口端 169 处的部分。任选地，还可以同时把保护金属层 161 施加到阳极套 160 的内表面 166 上。

应把保护金属 161 施加成它的成分在阳极套暴露周缘 168 的表面上

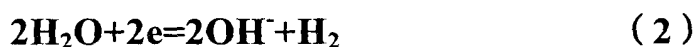
是单一的。最好把该保护金属施加成厚度约在 0.0001mm 和 0.015mm 之间。例如，希望把该保护金属施加成厚度约 0.002mm 和 0.004mm 之间。这有效地最小化/消除由于沿着阳极套的周缘 168 对电解液暴露三层材料而产生的电位梯度。

可以用二层或更多层的一层叠在另一层之上的保护金属 161 镀阳极套的暴露外缘 168 并且还希望镀敷从所述周缘延伸的阳极套外表面 162 的至少一部分。这样的多层各自可以用相同或不同的金属形成，最好从锡、铟、银或铜（或者上面提及的它们的合金，例如黄铜或青铜）中选择。但是，如果施加多个层，希望每层用单一成分施加并且最好厚度均匀。这保证沿着保护金属 161 的外表面（最后施加的层）不存在显著的电化学位梯度。如果采用二层或更多层的保护金属 161，希望每层的厚度在 0.0001mm 和 0.015mm 之间，例如，约在 0.0001mm 和 0.010mm 之间。

通过用保护金属 161 后镀周缘 168，可以减少或消除可以绝缘密封件 170 和外表面 162 之间出现的电解液渗漏。如前面说明的那样，最好对周缘 168 并且还充分地对外表面 162a 和 162b（图 3）进行后镀，从而不存在任何直接与阳极套外表面 162 直接接触的绝缘器 170 或绝缘器壁 172 的部分。按这种方式后镀保护金属 161 防止尽管如前面说明那样对绝缘器 172 的内表面施加密封胶或密封液体有时仍会发生的电解液漏出（电解液渗漏）。当对阳极套周缘 168 并且最好还对阳极套外表面 162 如前面说明那样施加保护金属 161 时电解液渗漏减少，甚至在控制电池具有水银零添加时。（零添加水银的锌/空气电池具有的水银含量重量上约小于阳极中锌重量的百万分之 100，最好重量上小于阳极中锌重量的百万分之 50。）

本发明试图减缓的电解液漏出由毛细力以及电学位梯度助长。它们本身又受到氧或水的存在、催化剂活性、所涉及的金属的表面特性以及是否存在氢氧根离子的影响。三层金属镍、不锈钢和铜在电势上略微不同并且在阳极套周缘 168 处非常靠近地暴露。由于这些金属在氢超电势上的不同，这三层金属对电解液的暴露被认为促进了下述产生氢氧根离子（OH⁻）的表面反应。氢氧根离子的局部产生又被认为促进了电

解液渗漏。(氧气通过各气孔 142 进入电池并且电解液中存在 H_2O 。)



在阳极电位 (anode potential) 下于暴露金属表面处的修剪边缘附近产生的反应 (2) 可以产生能局部加强电解液漏出的 OH^- 离子。依据本发明该问题的解决办法是: 减小阳极套边缘 168 处由于暴露的三层材料引起的电位梯度。已经确定它可以通过用单金属 (希望从锡、铟、银、铜或金中选择, 最好为锡或铜) 镀敷阳极套 160 的缘 168 有效地实现。从而减小暴露边缘 168 的表面处的反应 (2) 的速率并且削弱电解液渗漏, 即使不能和阳极成分无关地完全消除掉的话。(例如, 和是否对锌阳极添加水银无关。)

尽管阳极套 160 最好由三层材料例如镍/不锈钢/铜构成, 但本发明不意味着把阳极套限制为由这种材料组合构成。例如, 应理解阳极套可以由其它类型的多层构成, 诸如双 (二) 层材料, 例如在其内表面上镀有铟或铜的不锈钢。替代地, 阳极套 160 可由镍/不锈钢/铜/铟四层构成。从而可以等同地把本发明的保护金属 161 施加到由这种双层或四层材料构成的阳极套 160, 并且和阳极套是双、三还是四层材料无关地施加到周缘 168 上并且最好还施加到阳极套的外表面 162a 和 162b 上。

任选地, 如前面提到那样, 可以对阳极套 160 的整个外表面 162, 即包括暴露的负端表面 165, 后镀上保护金属 161。在图 4 中示出这种用保护金属 161 对负端表面 165 的后镀。如果对阳极套 160 的暴露的负端表面 165 后镀上保护金属 161, 接着如图 4 中所示在镀上保护金属 161 之后还可以对该暴露的端表面 165 加镀上防蚀材料 190。这种希望为金、镍或锡的防蚀材料 190 确保暴露的端表面 165 不会生锈。它还可以改进外观 (增强的美容效果) 而且可以促进阳极端表面 165 处的电气接触。特别地, 如果保护金属 161 是铜并把铜镀在暴露的端表面 165 上, 则应希望再用一层金、镍或锡加镀该铜层以防止铜生锈。以这种方式, 会在电池的使用寿命期间保护电池的美观。在一特定实施例中, 如果阳极套 160 是镍 162/不锈钢 164/铜 166 三层, 则可在该阳极套的包括周缘 168 的整

个外表面镀上保护金属 161。接着可在暴露的端表面 165 的保护层 161 相继镀上例如金、镍或锡的防蚀金属 190，如图 4 中所示。诸如铬、铂、钯、黄铜或青铜等其它防蚀金属也可充当防蚀金属以镀在电池 100 的暴露端表面 165 的保护层 161 上。

在于暴露的负端表面 165 镀上保护金属 161 的该实施例（图 4）中，可以相继地在暴露的负端表面 165 处的保护金属 161 上施加防蚀金属 190。在美国 4,364,800 号专利中说明一种施加防蚀材料的适当方法，其涉及电池表面的原地镀敷，该专利收录在此作为参考资料。该文献没有具体地期望对锌空气钮扣电池的套表面进行镀敷。可以充分地修改该文献中说明的该方法，以允许对锌空气钮扣电池的暴露负端表面进行原地镀敷（*situ plating*）。这样，可以对已预镀了上面说明的保护金属 161 的暴露负端表面 165 镀上防蚀金属 190。据观察，在装配小的锌空气钮扣电池尾声时，通常用一条典型地延伸以覆盖多数类似电池的各气孔 142 的胶带覆盖各气孔 142。已经确定，可以通过首先取下所述胶带约二、三分种的短时间以让足够的空气进入电池并且然后用相同的或者另一条胶带 200 重新覆盖这些气孔（图 5），从而用防蚀金属镀敷该小型锌空气钮扣电池的暴露负端 165。可以把胶带 200 施加到多个按这种方式短暂向空气暴露的电池 100 的气孔 142 的上面。接着可把这些由胶带 200 支持的电池浸入到装的支持罐 300 内的电镀电解液 310 中，如图 5 中所示。把这些电池 100 浸入到电镀电解液 310 中足够深，从而至少一部分暴露阳极套，即阳极端 165，以及至少一部分阴极套 140 与电镀液接触。这接通电池 100 的阳极和阴极之间的电路。含有气孔 142 的阴极套 140 的顶部不应该浸入到电镀液 310 中，因为这样一些解液会渗入气孔 142 从而损坏电池。由于少量空气已进入电池，该电池是工作的。从而该工作的电池变成电压约为 1.48 伏的直流电源，这足以驱动电解液，从而造成从电解液把防蚀金属镀到电池的阳极端表面 165 上。应理解，在电池装配期间会有少量经各气孔 142 渗到电池中的空气。从而，如果电池装配后很快把这些电池浸入到电镀电解液 310 中，这些电池足以运行从而驱动电解，而不必通过短暂地去掉覆盖着气孔 142 的组装带以使附加的空气进入电

池。这种技术特别适用本发明的在镀敷阳极套 160 的周缘 168 期间先用保护金属 161 镀暴露的负端表面 165 的实施例。通过采用上面参照图 5 说明的方法可以接着再用防蚀金属镀敷暴露的负端表面 165 处的保护金属 161。

如美国 4,364,800 号专利中所说明, 可以通过用每升含有约 2 克金的金电镀溶液准备电镀液来把金防蚀材料镀敷到电池负端表面上。所需的金电镀溶液可以是金的亚硫酸盐复合物的基本溶液 (basic solution), 例如可从 Englehard Minerals and Chemical 公司买到的标号为 ECF-61 的不带氰化物的金电镀溶液。对于锌/空气电池 100, 可以通过把电池 100 的电池表面 165 浸到电镀电解液 310 中, 在保护金属 161 的上面, 例如在暴露的端表面 165 处的铜保护金属 161 的上面施加金防蚀层 190。电镀电解液 310 可由上面说明的金亚硫酸盐复合物溶液构成并把该溶液的 PH 值保持在约 8.5 和 11 之间。电池 100 可挂在带 200 上, 从而暴露的端表面 165 以及至少一部分的阴极套 140 浸在电镀电解液 310 中。该电池变成是工作的并驱动电解电镀反应。在这些条件下发生的电解期间, 金防蚀层 190 会沉积在阳极套 160 的暴露端表面 165 处的保护金属 161, 例如铜上。

替代地, 可以对保护金属 161, 例如暴露的端表面 165 上的铜质保护金属 161 再镀上锡防蚀层以防止保护金属 161 的生锈。可以通过在皂液中首先洗清洁镀着保护金属 161 例如铜的表面 165。最好在用 Enthone-OMI 公司的以标号为 ENPREP250 出售的电清洁剂液皂中于约为 65℃ 的温度下进行约一分钟的清洗。可以通过在室温约 22℃ 下浸入到体积比 10% 的 H_2SO_4 或体积比 5% 的 HNO_3 的酸溶液约 15 秒的短时间来进一步准备 (腐蚀) 清洗过的表面 165。接着通过上面说明的用来把防蚀金属镀到端表面 165 上的方法, 把带有处理过的端表面 165 的电池浸入到电镀电解液 310 (图 5) 中。希望该电镀电解液含有硫酸水溶液 (体积比 9% 的纯硫酸) 中的 37.5 克/升硫酸锡水溶液、18 毫升/升的可买到的标号为 SOLDEREX TBA (Enthone-OMI 公司) 的酸性锡增亮剂以及 9 毫升/升的 SOLDEREX TB-B 增亮剂 (Enthone-OMI 公司)。希望如参照图

5 说明那样通过在大约 22℃ 的室温下把电池 100 的暴露的端表面 165 (以及一部分阴极套 140) 浸入到该电镀液中约 2 到 3 分钟来进行电解。电池 100 (图 5) 足以进行工作以驱动电解电镀反应。在这种方式下, 把锡防蚀层镀到阳极套 160 暴露的负端表面 165 上, 从而对先前施加在所述表面上的例如铜的保护层 161 进行再镀 (overplating)。

图 1 中示出本发明的锌/空气电池的优选实施例。图 1 中示出的实施例以小型钮扣电池为形式。电池 100 包括一个阴极套 140 (阴极壳)、一个阳极套 160 (阳极壳) 以及二者之间的电绝缘器材料 170。希望绝缘器 170 采用圆环形式, 其可插到阳极套本体 163 的外表面之上, 如图 1 中所示。希望绝缘器环 170 具有一个延伸超过阳极套的周缘 168 的扩大部分 173a (图 1)。带有扩大部分 173a 的绝缘器在电池密封后防止阳极活性材料和阴极套 140 接触。绝缘器 170 是耐用的电绝缘材料, 例如高密度的聚乙烯、聚丙烯或尼龙, 其挤压时抵抗变形 (抵抗冷变形)。

阳极套 160 和阴极套 140 最初是分开的部件。分别对阳极套 160 和阴极套 140 填充活性材料, 随后可以把阳极套 160 的开口端 167 插到阴极套 140 的开口端 147 中。阳极套 160 特征在于具有直径最大的第一直体段 163a, 该直段从周缘 168 垂直向下 (图 1) 延伸至少超过阳极套的高度的 50%, 随后该套向内倾斜以形成斜的中段 163b。存在从中段 163b 的端头垂直向下延伸的第二直段 163c。第二直段 163c 的直径比直段 163a 小。段 163c 以 90° 弯头结束, 从而形成具有相对平的负端表面 165 的闭口端 169。阴极套 140 的本体 144 具有一个直径最大从闭口端 149 垂直向下延伸的直段 142a。本体 144 在周缘 142b 终止。阴极套 140 的周缘 142b 以及下面的绝缘器环 170 的周缘 173b 最初是垂向直并且可以机械地弯卷到阳极套 160 的斜中段 163b 上。这把阴极套 140 就位地固定在阳极套 160 上从而形成一个紧密密封的电池。

可以通过首先准备颗粒锌及粉末状凝胶介质的混合物单独对阳极套 160 填充阳极活性材料。用来形成该混合物的锌可以是纯的颗粒锌或者也可以是掺杂铟 (100ppm 到 1000ppm) 的颗粒锌。所述锌还可以是掺杂铟 (100ppm 到 1000ppm) 以及铋 (100ppm 到 1000ppm) 的颗粒锌。锌

的其它合金，例如搀杂钢（100ppm 到 1000ppm）以及铅（100ppm 到 1000ppm）的颗粒锌，也可充当起始（原始锌）材料。这些颗粒锌合金基本上由纯锌构成并且实质上具有纯锌的电化学能力。从而，应把术语“锌”理解成包括这些材料。

凝胶材料可以从各种各样的实质上不溶于碱性电解液的凝胶中选择。这种凝胶例如可以是：交联羧甲基纤维素（CMC）；浆糊接合共聚物（例如，可从 Grain Processing 公司买到的标号为 Waterlock A221 的接合到浆糊架上的水解聚丙烯腈）；可按标号 Carbopol C940（B.F.Goodrich）买到的交联聚丙烯酸聚合物；可按标号 Waterlock A400（Grain Processing 公司）买到的碱性皂化聚丙烯腈；以及聚丙烯酸的钠盐，例如可按标号 Waterlock J-500 或 J-550 买到的聚丙烯酸钠超吸收聚合物。可以形成凝胶典型地重量上占混合物约 0.1% 和 1% 的颗粒锌以及凝胶粉末的干混合物。对该干混合物添加由重量百分比约在 30% 和 40% 之间的 KOH 以及重量百分比约为 2% 的 ZnO 构成的 KOH 含电解水溶液，并且把所形成的湿阳极混合物 150 装到阳极套 160 中。替代地，可以先把颗粒锌和凝胶的干粉混合物放到阳极套 160 中并且添加该电解溶液以形成湿阳极混合物 150。

可以按如下方法把催化剂阴极组合件 130 以及空器扩散器 131 装到套 140 中：可以把以多孔空气过滤纸或多孔聚合材料为形式的空气扩散器盘 131（图 1 和 2）插入到阴极套 140 中以靠着各气孔 142。可以选用地在空气扩散器 131 的上面插入一个分立式例如聚四氟乙烯（Teflon）的电解液阻挡层。如果采用的话，阻挡层 132 应该是憎水的并且希望在不明显地阻碍空气流进电池情况下起防止电解液从电池漏出的作用。催化剂阴极组合件 130 如图 2 中所示可以按一个叠层准备，其包括一层电解液阻挡材料 135、阻挡层 135 下面的一层阴极催化混合物 134 以及催化混合物 134 下面的一层离子可透过的隔离器材料 138 构成。可以分别准备这些层的每一层并通过加热和加压将它们叠加在一起以形成催化组合件 130。电解液阻挡层 135 希望是聚四氟乙烯（Teflon）。隔离器 138 可以从普通的离子可透过隔离材料，包括玻璃纸、聚氯乙烯、丙烯腈、多微孔

聚丙烯和聚乙烯中选择。

希望阴极催化混合物 134 包括由颗粒二氧化锰、碳和憎水粘合剂构成的阴极憎水催化混合物 133, 通过常规镀敷方法把该混合物 133 施加到导电筛网 137, 最好是镍筛网的表面上。在施加过程中, 催化混合物 133 实际上吸收到多孔筛网 137 中。催化混合物 133 中使用的二氧化锰可以是普通的电池级二氧化锰, 例如从硝酸锰的就地氧化得到的电解二氧化锰 (EMD) 或 MnO_2 。配制混合物 133 中使用的碳可以为各种形式, 包括石墨粉、炭黑和乙炔炭黑。优选的碳是炭黑, 因为它的表面面积大。一种适用的憎水粘合剂是聚四氟乙烯 (Teflon)。催化混合物 133 典型地可以由重量比约在 3% 和 10% 间的 MnO_2 、重量比 10% 和 50% 之间的碳以及其余为粘合剂所构成。在电池放电期间, 催化混合物 133 主要充当催化剂以促进进入的空间和电解液之间的电化学反应。但是, 可以对该催化剂添加附加的二氧化锰, 从而该电池可转换为气助型 (air assisted) 锌/空气电池。这种电池中至少一部分的二氧化锰变成是放电的, 即, 随进入的氧在电化学放电期间减少一些锰。

可以通过加热和加压把这些层, 即阻挡层 135、催化混合物 134 以及隔离器 138 叠在一起以形成图 2 中示出的催化组合件 130。可把组合件 130 装到阴极套 140 中从而在隔离器层 138 对着套 140 的开口端情况下它靠着空气扩散器 131, 如图 1 中所示。在把空气扩散器 131 和催化组合件 130 插到套 140 中后, 可以把充填好的阳极套 160 的开口端 167 插到阴极套 140 的开口端 147 中。如前面说明那样, 可以把阴极套的周缘 142b 和二者之间的绝缘器 170 一起弯卷在阳极套的倾斜中段 163b 上。

在该优选实施例 (图 1) 中, 阳极套 160 具有一层镀在或包在它的内表面上的铜 166, 从而在该组装好的电池中锌制阳极混合物 150 和铜层接触。该铜板是需要的, 因为它在锌放电时为电子从阳极 150 到达负端 165 端子提供高导电通路。希望阳极套 160 是用带有镀敷在内表面上的一层铜的不锈钢形成的。阳极套 160 最好是由如图 3 中所示的由内表面包着铜层 166 并且外表面包着镍层 162 的不锈钢 164 组成的三层材料构成的。从而, 在组装好的电池 100 中, 铜层 166 构成和锌阳极混合物 150 接触

的阳极套内表面，而镍层 162 构成阳极套的外表面。依据本发明的一优选实施例，在阳极套周缘表面 168 镀上保护金属层 161，该保护层最好实质上由从锡、铟、银、铜、金、黄铜或青铜、磷青铜或硅青铜或者锡铅合金中选择的金属元素组成。这种镀敷覆盖该表面处暴露的镍 162、不锈钢 164 和铜 166 三层金属（或者其它形成阳极套 160 的多层）。最好还把保护金属层 161 施加到（图 3 中所示的部分 161a 和 161b）阳极套外表面 162 靠着绝缘器壁 172 的区域上。在这种情况下，绝缘器壁 172 和位于绝缘器壁 172 和阳极套表面 162 之间的保护金属层 161（部分 161a 和 161b）直接接触。已经确定用保护金属层 161 镀敷周缘 168 并且最好还镀敷外表面 162 会减少电解液从电池中漏出的可能。

可以为总直径约为 7.75mm 和高度（从正端子到负端子）为 5.3mm 的锌/空气电池 100（13 号）按以下方式准备本发明的含有金属粘合剂的阳极混合物 150。可以在坩埚内加热铟铋合金（In/Bi）的金属粘合剂至高于其熔点的温度以便熔化该金属粘合剂。优选的铟铋金属合金粘合剂具有铟对铋约为 66/34 的重量比并且熔点约为 72℃。接着可把热的熔化金属加到干的锌粉中。该锌粉以搀杂着约 100ppm 到 1000ppm 的铟以及 100ppm 到 1000ppm 的铋的颗粒锌为形式。这样形成锌粉和熔化的金属粘合剂的热混合物。接着把该混合物传送到旋转桶（转筒），例如石英筒旋转炉，并且在转动桶的情况下在其中以约 100℃到 200℃之间的温度连续加热该混合物一段时间。（100℃和 200℃之间的加热温度高于铟铋金属粘合剂的熔点但低于颗粒锌的熔点。）最好在氮和氩的惰性气体中进行加热以防止锌的氧化。在加热情况下转动桶中的混合物约 10 到 30 分钟直至得到均匀的混合物。在此期间熔化的金属粘合剂至少涂在各锌颗粒的一部分上。接着逐步地把该混合物冷却到环境温度，最好同时继续转动桶中的混合物。随着混合物冷却，该金属粘合剂固化并且使各锌颗粒彼此粘合以形成离散的锌烧结块。这些烧结块典型地约包含 2 到 500（或者更多）个的通过固化的并且附着在各锌颗粒上的金属粘合剂彼此粘合的锌颗粒。

接着可对锌烧结块混合物添加适当的凝胶剂。接着搅拌产生的混合

物并且可插到阳极套 160 中。接着可对阳极套 160 中的混合物添加电解液，最好是包含氢氧化钾的水溶液，以形成凝胶的阳极混合物 150。

在一特定实施例中，电池 100 可具有约为 0.305 英寸（7.75mm）的总直径和约为 0.207 英寸（5.26mm）的高度（从正端子到负端子）。这种尺寸的电池在商业上公认为 13 号电池并且等同于国际电化学委员会（IEC）的“PR48”号电池。阳极混合物 150 可具有以下组成：锌（重量比 78.56%）；凝胶剂 Waterlock J-550（重量比 0.26%）；氢氧化钾水溶液（重量比 19.61%）。通过让锌过筛使锌具有约在 30 和 350 微米之间的平均颗粒尺寸。锌可以是纯的或者基本上是纯的，例如可以为搀杂铋（100ppm 到 1000ppm）以及铟（100ppm 到 1000ppm）的颗粒锌。电解水溶液可以是重量比占 35% 的 KOH 和占 2% 的 ZnO 的水混合物。阳极 150 可以含有重量约为锌的重量的 3% 的水银。但是，可以按零添加水银（水银含量小于锌重量的 100ppm）制备阳极 150。插到阳极套 160 中的阳极混合物 150 可含有约 37.8% 的锌。

阴极催化混合物 137 可具有如下组成： MnO_2 （EMD）重量比 4.6%，炭黑重量比 15.3%，Teflon 粘合剂重量比 18.8%，以及镍筛网重量比 61.2%。总的阴极催化混合物 137 可以为 0.140 克。

通过下面的例子展示本发明的益处。

例 1

（零添加水银并且整个阳极套
表面镀上不同的保护金属）

制备具有上面所说明的组件（图 1）的小型锌/空气电池。该试验电池是按电池直径为 0.305 英寸（7.75mm）和高度为 0.207 英寸（5.26mm）的 13 号锌/空气电池制造的。13 号锌/空气电池等同于国际电化学委员会（IEC）的“PR48”号电池。

每个试验电池的阳极套 140 是总厚度为 0.004 英寸（0.102mm）的镀镍的钢。催化阳极混合物 134 装到上面指出的 13 号试验电池的阴极套 140 中。催化阴极混合 134 具有以下的总组成： MnO_2 重量比 4.6%，炭黑重量比 15.3%，Teflon 粘合剂重量比 18.8%，以及镀镍的钢板重量比 61.2%。

包含镀镍钢网的整个催化阴极组合物 134 为 0.034 克。

阳极套 160 是外表面为镍层 162 和内表面为铜层 166 的不锈钢 164 构成的三层材料，如参照图 1 和 3 示出并说明的那样。阳极套 160 的总厚度为 0.004 英寸（0.102mm）。铜层为 0.00028 英寸（0.00711mm），不锈钢层为 0.00364 英寸（0.0925mm），而镍层为 0.00008 英寸（0.00203mm）。

在三层阳极套 160 的表面上镀上额定厚度为 4 微米的如表 1 中给出的不同保护金属。阳极套的所有表面，即整个外表面 162（包括各侧壁以及端表面 165）以及整个内表面 166 并且还包括阳极套 160 的周缘 168，全都镀上保护金属。利用电解桶电镀敷（electrolytic barrel plating）所有的阳极罐，其中该桶约按每分钟 30 转转动。

电解桶电镀敷方法本身是一种常规方法，其例如在 F.A.Lowenheim 的“Modern Electroplating”（John Wiley and Sons, New York, 1974）以及 Metal Finishing Guidebook and Directory（Metal Finishing, Elsevier Publishing, New York, 1992）的书籍中说明。该技术涉及把一批阳极套放到含有电镀液并且提供电镀液和阳极套的必要接触的转动桶中以使电镀金属沉积到阳极套的浸入表面上。

该电镀过程通常包括以下步骤：

- （1）在碱性皂液中清洗然后漂清
- （2）浸入市场上可买到的“激励”液然后漂清
- （3）酸腐蚀然后漂清
- （4）电解桶电镀敷然后漂清
- （5）甩干

取决于要镀上的金属，可选择地组合步骤 2 和 3。

在镀铜的阳极套 160 的情况下，电镀步骤后面可跟着热处理。所述热处理是通过在石英炉中 500℃ 情况下使还原性气体（重量比为 95% 的氮以及重量比为 5% 的氢）在阳极套上通过 20 分钟实现的。如伴随的数据所示出的那样，以这种方式热处理过的镀铜层特别有益于使渗漏最小化或消除渗漏。

接着，把各套推入其内表面上涂有基于聚酰胺的液体密封剂的尼龙

绝缘器垫圈中。在此装配工序之前，通过在炉中翻滚对该尼龙绝缘器涂上基于聚酰胺的液体密封剂以进一步削弱渗漏。

把阳极混合物 150 插入到电镀的并且在镀铜的情况下热处理过的上述 13 号试验电池组的阳极套 160 中。按如下方法制备阳极混合物 150(其中为零添加水银)。所有的电池组具有包括搀杂着 500ppm 的 Pb、500ppm 的 In 80ppm 的 Al 的颗粒锌的阳极混合物。对该锌阳极添加铟铋 (InBi) 粘合剂。该粘合剂改进导电率并且减少电池中的气体生成。具体地，在制备阳极混合物 150 期间对锌粉添加重量比为干锌阳极混合物重量的 2% 的铟铋金属合金粘合剂。铟铋金属合金添加物具有约为 66 比 34 的铟对铋的重量比。通过首先使铟铋合金和锌粉干混合来配制阳极混合物。从而锌粉是搀杂着 150ppm 的铟以及 230ppm 的铋的颗粒锌。

接着通过在一个转动桶中于氩气的惰性气氛下加热该混合物持续地将该混合物加热至 200℃ 60 分钟，直至获得均匀的混合物。接着在仍翻滚情况下使该混合物逐渐冷却到室温(20℃到 27℃)。随着混合物的冷却，金属粘合物固化在各锌颗粒的一些部分上，从而把一定比率的颗粒粘结成烧结块。这些烧结块内的锌颗粒通过固化的并且附着在锌颗粒的表面上和之间的金属粘合物彼此保持粘合。接着对锌烧结块的冷却混合物添加干凝胶粉 (Waterlock J-550) 并且搅拌得到的混合物并插入装到阳极套 160 中。然后对该混合物添加电解水溶液 (重量比为 35% 的 KOH 以及重量比为 2% 的 ZnO)，从而在阳极套 160 内形成凝胶阳极混合物 150。该凝胶阳极混合物 150 具有如下组成：Zn (重量比 78.56%)；凝胶剂 Waterlock J-550 (重量比 0.26%)；KOH 电解水溶液 (重量比 19.61%)；金属铟铋合金粘合物 (重量比 1.57%)。除表 1 中的组 A 之外，阳极混合物 150 含有零添加水银 (水银含量小于锌的 100ppm)。

除了不对阳极套的周缘 168 和外表面 162 镀上本发明的保护金属之外，和上面的试验电池相同地备制控制电池，参见表 1 中的组 B。出于比较目的，这些电池也用带有 3% 的 Hg 的含 Zn 的未镀敷/未处理的阳极壳构成。这些试验电池和控制电池在周围条件下一起存储变化的时间段并且检查电解液渗漏。表 1 中描述这种环境存储测试的结果。如表 4 所

示, 和未镀敷的收到的壳(组 B)相比, 4 微米的锡、银、锡铅和铜明显地在 12 和 18 个月时减少卷边泄漏(crimp leakage)。在镀铜的情况下, 相继热处理步骤的优点特别引人注意, 其中热处理组 H 达到 18 个月时小于 1%的渗漏。

表 1

整个内、外表面以及周缘全都镀敷(额定)

4 微米的各种列出金属的三层阳极套的卷边渗漏概况

组	说明	1 个月	6 个月	12 个月	18 个月
		卷边渗漏	卷边渗漏	卷边渗漏	卷边渗漏
		(%)	(%)	(%)	(%)
A	3%Hg 的控制电池—不带有附加镀敷的未处理过的 Ni/SS/Cu 三层阳极套	0.0	0.0	0.0	0.2
B	无 Hg 电池(不带有附加镀敷的未处理过的 Ni/SS/Cu 三层阳极套)	0.0	9.9	96.9	100.0
E	无 Hg 电池(镀 Sn) Ni/SS/Cu 三层阳极套的所有表面镀上保护金属锡	0.0	0.3	0.3	1.0
F	无 Hg 电池(镀 Cu) Ni/SS/Cu 三层阳极套的所有表面镀上保护金属铜	0.0	12.7	54.8	61.4
H	无 Hg 电池(镀 Cu 然后热处理) Ni/SS/Cu 三层阳极套的所有表面镀上保护金属铜然后热处理	0.0	0.0	0.2	0.7
K	无 Hg 电池(在 Zn 上镀 Sn) Ni/SS/Cu 三层阳极套的所有表面镀上保护金属锌然后再镀上锡	0.0	0.0	0.0	0.0
L	无 Hg 电池(镀上 Sn/Pb 合金) Ni/SS/Cu 三层阳极套的所有表面镀上锡铅合金的保护金属	0.0	0.0	0.5	57.1
N	无 Hg 电池(在 Ag 上镀 Sn) Ni/SS/Cu 三层阳极套的所有表面镀上保护金属银并且再镀上锡	0.0	0.0	0.7	16.9
O	无 Hg 电池(镀 Ag) Ni/SS/Cu 三层阳极套的所有表面镀上保护金属银	0.0	1.4	4.6	7.5

套的所有表面都镀敷。即, 整个外表面 162 (还包括端表面 165)、整个内表面 166 以及周缘 168 都镀上表 1 中给出的各组例子中所示出的金属。

例 2

对阳极套的各表面选择性镀敷

(镀敷阳极套周缘以及靠着

绝缘器的外侧壁表面部分)

除以下不同外按例 1 中所述制备电池。在组 C 和 D 中, 保护金属 161 是铜。在组 C 中把保护金属铜镀敷在阳极套的所有表面上, 即如例 1 中那样阳极套的整个外表面以及包括周缘 168 的整个内表面上。在所有的电池中(组 A-D), 按如下方式在本身是 Ni/SS/Cu 三层材料的阳极套镀上铜保护层。在组 D 中, 把铜保护金属镀在周缘 168、靠着绝缘器壁 172 的外表面侧壁部分(镀敷部分 161a)以及和该周缘相邻的套内表面的一小部分上。如此地对本身是 Ni/SS/Cu 三层材料的阳极套镀上铜保护层。控制电池组 A 和 B 具有相同的 Ni/SS/Cu 三层材料, 但是不相继地镀上本发明的保护金属。所有电池组具有包括搀杂 500ppm 的 Pb、500ppm 的 In 以及 80ppm 的 Al 的颗粒锌的阳极混合物。对锌制阳极添加铟铋(InBi)粘合剂。阳极混合物中的 InBi 粘合剂浓度为占干阳极混合物的重量(锌加粘合剂)的 1.25%。组 C 阳极壳(见表 2)通过用保护金属铜的滚镀(barrel plating)制备。对于组 D, 选择性地对阳极套周缘 168 以及靠着绝缘器壁 172 的套外表面部分 162 镀敷依据本发明的保护金属铜, 参见图 3。通过把该壳保持到带有橡胶垫圈的阴极母线上并且把该壳浸入到铜电镀电解液中实现该选择性镀敷, 在该电镀电解液中浸没阳极并接着施加直流电流。

在 D 组电池中把铜保护金属 161 施加到周缘 168 上。把相同保护金属 161 的一部分(部分 161a)镀到靠着绝缘器壁 172 的外表面 162 上, 并且把相同保护金属 161 的一部分(部分 161c)镀到紧邻周缘 168 的套内表面的一小部分 166a 上(图 3)。这样, 对于 13 号锌/空气电池, 把保护金属铜镀在周缘 168 上, 并且这种铜镀还从周缘 168 向下沿外侧壁 162 延伸约 4mm 以及在周缘 168 的下方于该壳的内表面 166 上延伸约 1mm。通过按这种方式的选择镀敷, 在最后装配中掩盖该镀层。从而外部负性阳极触点和普通电池一样是镍表面。组 C 和 D 的所有壳在 500℃下于流

动的 95%N₂/5%H₂ 混合气体中热处理 20 分钟。

除了不对阳极套的周缘 168 和外表面 162 镀上本发明的保护金属之外，和上面的试验电池相同地制备含水银的锌制和不含水银的锌制组 A 及 B 控制电池。接着试验电池以及控制电池历经加速的渗漏试验。首先清洗电池以便去掉电池装配过程中残留的 KOH。干燥后，这些电池在高温和高湿度环境下经受 2 周的存储。存储之后，定量地测量电池经阳极套和阴极套之间的卷边区域漏出的电解液的量并且表 2 中给出结果。

表 2 中的所有电池具有以 Ni/不锈钢/Cu 材料作为基材料的阳极套。如表 2 中所示，由这种阳极套构成的并且随后再整体镀上保护金属铜（组 C）或选择性镀铜（组 D）的电池显示和含有 3% 的 Hg 的电池类似的实际上的零电解液渗漏。控制电池（组 A）是用含水银的锌制成的并且不添加阳极套镀敷。由阳极混合物中零添加水银制成的并且不对阳极套进行后镀的 B 组电池经受高 KOH 渗漏。该加速试验的这些值和 6 个月时看到的卷边渗漏对应。从而，如组 C 和 D 中所描述的，采用如镀敷的阳极壳能使不加水银的电池达到和含水银的电池相类似的渗漏。

表 2

对阳极套表面选择性镀以保护金属
的电池的平均电解液渗漏

组	锌/空气电池说明 ³	平均电解液渗漏 ¹ (ug KOH/电池)
A	(控制电池) 锌阳极混合物中添加 3%Hg; Ni/SS/Cu 三层阳极套未处理—无附加镀敷。	0.0
B	无 Hg 电池 (Ni/SS/Cu 三层阳极套未处理) 无附加镀敷。	26.9
C	无 Hg 电池; 对 Ni/SS/Cu 三层材料的阳极套的全部内、外表面以及周缘镀上保护金属铜。	0.03
D	无 Hg 电池, 对阳极套选择镀敷。在所述套的周缘以及靠着绝缘器的外表面部分上对 Ni/SS/Cu 三层材料镀保护金属铜 ² 。	0.0

注解:

1.在电池气孔用带覆盖情况下于电池存储后（大约等于大气环境下 6

个月)检查电解液渗漏。

2.三层阳极套紧邻周缘的内表面的一小部分也镀上保护金属铜。

3.对组 B、C 和 D 电池的锌制阳极添加铟铋(InBi)粘合物。阳极混合物中的铟铋粘合剂的浓度占干阳极混合物(锌加粘合物)重量的1.25%。采用 13 号锌空气钮扣电池。

尽管参照各特定实施例说明了本发明,应理解在不背离本发明概念的前提下其它实施例也是可能的。从而,本发明不受这些特定实施例的限制,相反,其保护范围由权利要求书以及等同物反映。

图 1

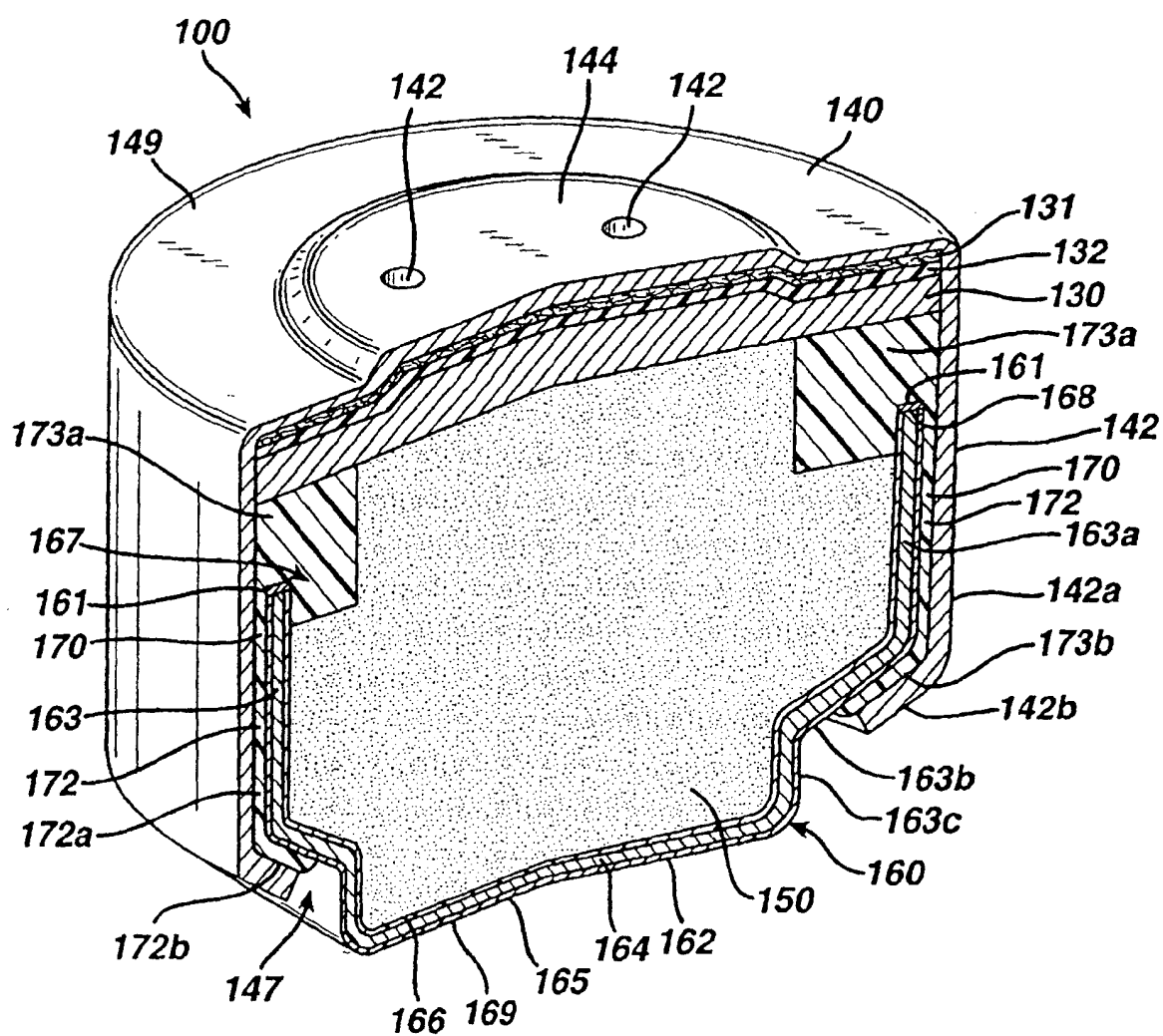


图 2

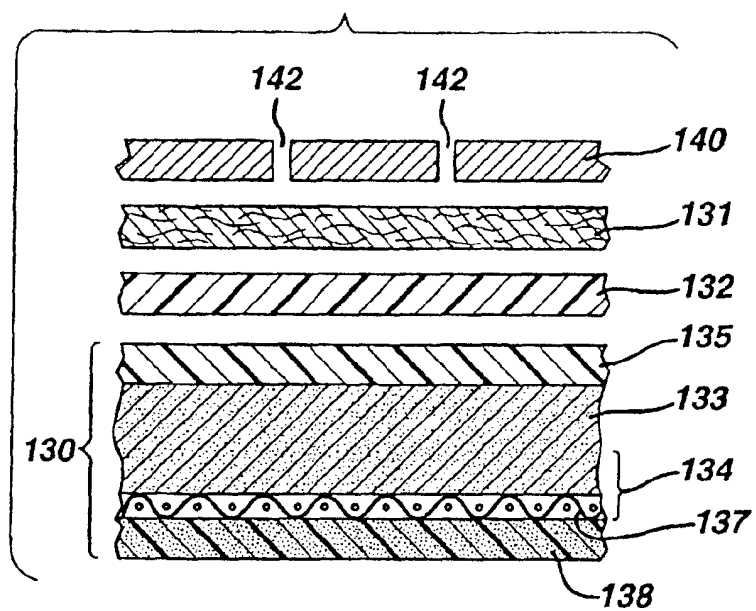


图 3

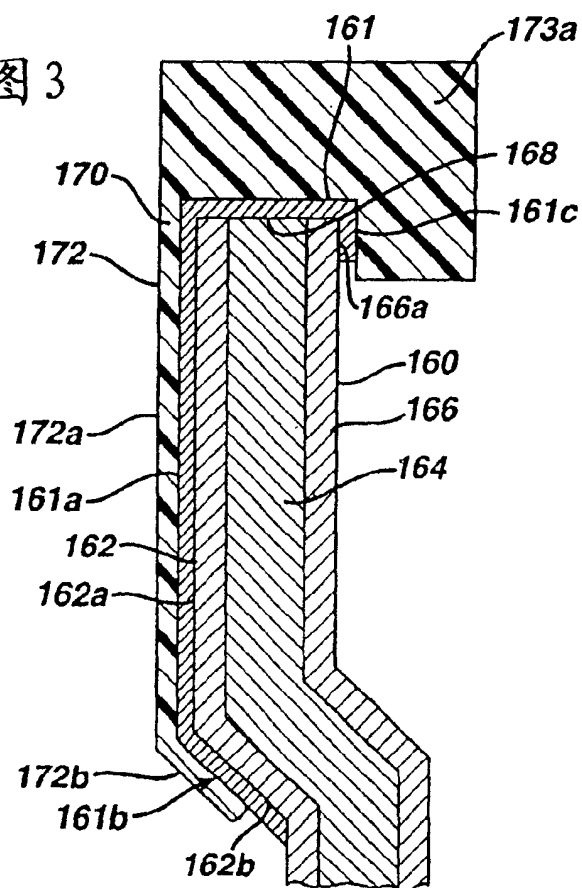


图 4

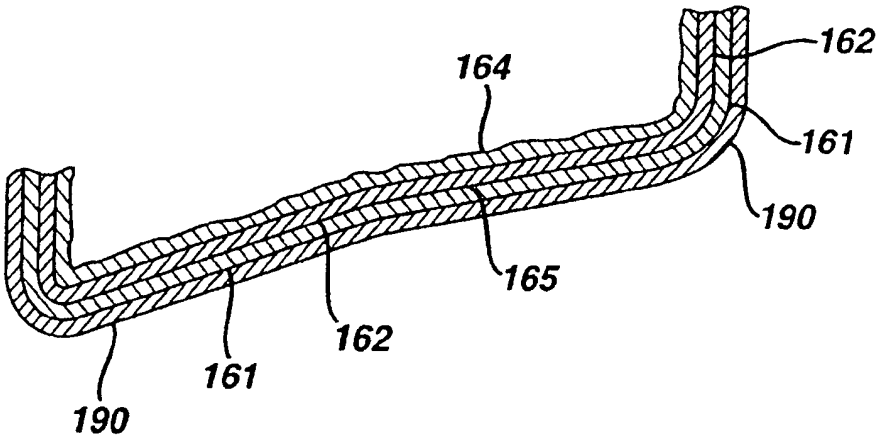


图 5

