

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5300716号
(P5300716)

(45) 発行日 平成25年9月25日(2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月28日(2013.6.28)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M	2/02	(2006.01)	HO 1 M	2/02	H
HO 1 M	4/64	(2006.01)	HO 1 M	4/64	A
HO 1 M	4/66	(2006.01)	HO 1 M	4/66	A
HO 1 M	6/12	(2006.01)	HO 1 M	6/12	A
HO 1 M	12/06	(2006.01)	HO 1 M	12/06	A

請求項の数 15 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-514415 (P2009-514415)
 (86) (22) 出願日 平成19年6月8日(2007.6.8)
 (65) 公表番号 特表2009-540508 (P2009-540508A)
 (43) 公表日 平成21年11月19日(2009.11.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/013628
 (87) 国際公開番号 W02007/146192
 (87) 国際公開日 平成19年12月21日(2007.12.21)
 審査請求日 平成22年6月8日(2010.6.8)
 (31) 優先権主張番号 60/811,825
 (32) 優先日 平成18年6月8日(2006.6.8)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 11/811,092
 (32) 優先日 平成19年6月8日(2007.6.8)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 397043422
 エバレダイ バッテリ カンパニー イン
 コーポレーテッド
 アメリカ合衆国 ミズーリ州 63141
 セントルイス メアリービル ユニバー
 シテイ ドライブ 533
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74) 代理人 100086771
 弁理士 西島 孝喜
 (74) 代理人 100109070
 弁理士 須田 洋之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池のためのスズメッキアノードケーシング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学電池を製造する方法であって、

(a) 基板として鋼鉄層を含むシートを準備する段階、

(b) 前記基板から負電極ケーシングを形成する段階、

(c) 前記負電極ケーシングの可変接触保持及び538から2691アンペア/平方メートルの電気メッキ電流密度によるラックメッキ工程を用いて、光沢スズを含み、かつ1から10マイクロメートルの平均厚みを有する光沢スズ層を前記基板上に電気メッキする段階、

(d) 負の電極材料が前記負電極ケーシング上の前記光沢スズ層と接触するように、亜鉛を含む負の電極材料及び水性アルカリ電解質を該負電極ケーシングの凹状部分に堆積させる段階、及び

(e) 前記負電極ケーシング及び前記負の電極材料を正電極及び正電極ケーシングと組み合わせて密封電池を形成する段階、
 を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記光沢スズ層は、807から2153アンペア/平方メートルの電流密度を用いて電気メッキされることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記光沢スズ層の前記平均厚みは、2.5から9マイクロメートルであることを特徴と

10

20

する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記基板は、前記負電極ケーシングの前記凹状部分の少なくとも一部上に中間銅層を含み、該銅層は、前記光沢スズ層が前記負電極ケーシング上に電気メッキされる前に前記銅鉄層に付加されることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記銅層は、前記銅鉄層を被覆するか、または、前記銅層は、前記銅鉄層上に電気メッキされることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記銅層は、平均で 0.2 から 2.0 マイクロメートル厚みのストライク層であることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記銅層は、前記ケーシングの可変接触保持及び 323 から 861 アンペア / 平方メートルの電気メッキ電流密度によるラックメッキ工程を用いて電気メッキされることを特徴とする請求項 5 または請求項 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記負電極ケーシングの最大直径又は最大長さ寸法は、11.6 ミリメートルよりも大きいことを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記光沢スズ層の前記平均厚みは、5 マイクロメートル未満であり、前記基板は、前記光沢スズ層が前記負電極ケーシング上に電気メッキされる前に、前記負電極ケーシングの前記凹状部分の少なくとも一部上に中間銅層を含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 10】

光沢スズを含む前記光沢スズ層におけるスズは、スズを含む合金であるか、または、光沢スズを含む前記光沢スズ層におけるスズは、非合金スズであることを特徴とする請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

光沢スズを含む前記光沢スズ層の表面は、球形分光光度計を「正反射除外」モードで用いて試験した時に 1 から 40 の正反射除外 Y パラメータ値を有することを特徴とする請求項 1 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 12】

前記電池は、プリズム形状を有することを特徴とする請求項 1 から請求項 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記電池は、触媒電極を有することを特徴とする請求項 1 から請求項 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記電池は、バッテリー電池であり、かつ水性アルカリ電解質を含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 15】

前記電池は、亜鉛 - 空気バッテリー電池であることを特徴とする請求項 1 から請求項 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケーシングの少なくとも内面上に、好ましくは、アノードケーシングの外表面全体上にスズ外面層を有するアノードケーシング、及びアノードケーシングを収容する電気化学電池に関する。アノードケーシング及びアノードケーシングを収容する電気化学電池を調製する方法を開示する。

50

【背景技術】

【0002】

プリズム電池及びボタン電池のような電気化学電池は、様々な電子装置に用いることができる。アルカリプリズム電池は、キーボード又はマウス、MP3プレーヤ、フラッシュMP3プレーヤ、及び「BLUE TOOTH（登録商標）」無線ヘッドセットのような無線装置を含む装置に用いるのに適切である。亜鉛 - 二酸化マンガン及び亜鉛 - 銀電池のようなアルカリボタン電池は、腕時計及び手持ち式計算機のような小型装置に用いられることが多く、亜鉛 - 空気電池は、電子補聴器に特に有用である。市販のアルカリ電池は、典型的には、アノードケーシングを有する負の電極（アノード）及びカソードケーシングを有する正の電極（カソード）を含む。アノードケーシング及びカソードケーシングの両方は、各々、閉鎖端及び一般的に閉鎖端の反対側の開放端を備えたパン又はカップのような同様の形状の本体を有する。負の電極は、典型的に、活物質として亜鉛又は亜鉛合金、及び水酸化カリウムのようなアルカリ電解質を用いる。アノードケーシングは、電池物質の全てがアノード及びカソードケーシング内の望ましい場所に配置された後に、電気絶縁材料を間に挟んでカソードケーシングに挿入され、電池は、一般的に圧着することによって密封される。負の電極内の導電性を改善し、放電中並びに保存及び非使用期間中に電池に起こる可能性がある水素ガス発生を低減するために、過去には、負の電極活物質混合物には水銀が用いられていた。環境及びヒト及び動物の健康に関する懸念のために、ボタン電池を含む全ての電気化学電池から実質的に水銀を減少又は除去することが望ましい。

10

【0003】

20

電池にいかなる他の変更も加えることなく水銀を除去すると、電池内のガス発生、密封領域の毛管作用、電池内の電位差により起こる電気化学的クリープ、及び損傷した電池密封構成要素のうちの1つ又はそれよりも多くにより電池の漏れが引き起こされる可能性がある。更に、ボタン亜鉛 - 空気電池内の圧力により、疎水性層が空気電極から層間剥離され、これが空隙空間を生成し、そこに電解質を蓄積させる可能性がある。電解質がこのように蓄積することにより、電池の空気電極に空気が到達することに対する障壁になる。

【0004】

ボタン型電池の漏れの問題を除去し、同時に電池の水銀含量を実質的に減少又は除去する試みとして多くの異なる手法が取られてきた。

【0005】

30

Ramaswami他に付与された米国特許第6、830、847号は、アノードケーシングがカソードケーシングに挿入されたカソードケーシング及びアノードケーシングを含む亜鉛 - 空気ボタン電池に関する。アノードケーシングは、多重被覆金属層、例えば、ニッケル/ステンレス鋼/銅で形成される。アノードケーシングの露出周縁上には、保護的であると報告されている金属をメッキする。金属は、望ましくは、銅、スズ、インジウム、銀、真ちゅう、青銅、又は金から選択される。

【0006】

Guo他に付与された米国特許第6、602、629号は、水銀を含有せず、アノードカップの密封表面上にインジウムを含まず、かつ鉛と合金にした亜鉛を含む活物質を有する改良ボタン空気電池を開示している。水素過電圧が高いインジウム又は別の金属をアノードカップの内部表面又は密封領域にない内面の部分上に配置することができる。

40

【0007】

Braunger他に付与された米国特許出願公開第2003/0211387号は、電池のキャップの少なくとも外側層が、ニッケルを含有しないCu-Sn-合金又はニッケルを含有しないCu-Sn-Zn-合金で被覆された、ボタン電池の形態のハウジングにおけるアルカリ電解質及び亜鉛の負の電極を備えたガルバニ要素に関する。更に、同じコーティングは、キャップの内面、電池ハウジングの残りの半分の内面、そのカップにも付加することができ、必要に応じて、その外面も同じ材料で被覆される。

【0008】

Gordon他に付与された米国特許第6、060、196号は、ガス及び/又はエネ

50

ルギを発生する亜鉛合金アノードベースの電気化学電池に関する。この電池の構造は、亜鉛合金アノード材料が、ハウジングの一体化部分であり、少量の腐食防止剤を含有するアルカリ電解質と接触しているようなものである。亜鉛アノードキャップは、鉛、インジウム、カドミウム、ビスマス、及びその組合せから成る群からの少なくとも1つの金属を含有する亜鉛合金である。亜鉛キャップは、亜鉛アノードを大気腐食から保護すると報告されている銅、スズ、又はステンレス鋼被覆外側層を有する。

【0009】

東芝電池株式会社に付与された日本特許出願公開第07-057705号は、負の活物質及びアルカリ電解質として非アマルガム亜鉛を用い、かつ正のケース内部の負の電流コレクタとしても働く密封プレートを有するバッテリーに関する。密封プレートは、銅/ステンレス鋼/ニッケルの3層被覆材料で形成され、その後、無電解メッキ又は電解メッキにより、密封プレートの一部又は全部は、鉛、スズ、インジウム、又はビスマス、又は合金で覆われる。高水素過電位の金属で覆うことにより、形成時に生じた表面上の亀裂又はピンホールが覆われ、水素ガス発生活性部位を排除して水素ガスの発生を遅延させると報告されている。

10

【0010】

「Toshiba Ray O Vac Co.」に付与された日本特許出願公開第50-134137号は、プレートの絶縁体パッキングに取り付けられたニッケルメッキアノード密封プレートの縁部が酸化窒素で被覆されることを開示している。酸化窒素処理が電解質の漏れが防止すると報告されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許第6、830、847号

【特許文献2】米国特許第6、602、629号

【特許文献3】米国特許出願公開第2003/0211387号

【特許文献4】米国特許第6、060、196号

【特許文献5】日本特許出願公開第07-057705号

【特許文献6】日本特許出願公開第50-134137号

【特許文献7】米国特許第5、464、709号

30

【特許文献8】米国特許第5、312、476号

【特許文献9】米国特許第6、256、853号

【特許文献10】米国特許第6、521、103号

【特許文献11】米国特許第5、487、824号

【特許文献12】米国特許第5、565、079号

【特許文献13】米国特許第6、193、858号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

電解メッキ又は無電解メッキ又はその両方のような工程によりアノードケーシングをメッキする時に様々な問題に遭遇している。このような問題の例は、アノードケーシング仕上げが、かすみ、曇り、又は無光沢などの望ましくない外観を有し、望ましい外観の場合よりも大量にガスが発生する可能性があること、アノードケーシングが、望ましくない外観をもたらす、水素過電圧が小さい基板が露出されるとガス発生が増大する可能性があるかき傷又は切れ目などを有すること、メッキ工程中のアノードケーシングの入れ子構成が、不完全又は不均一なメッキ又はその組合せをもたらすこと、ケーシングが、メッキ溶液又はメッキ溶液に浮かぶケーシングの表面張力及びその組合せのために平坦な表面間などで互いに付着し、これが、不完全又は不均一なメッキ又はその組合せを引き起こす可能性があること、メッキ中のメッキ装置におけるアノードケーシングの不適切な流れ、及びケーシングが、曲げ及び歪領域のような損傷領域を有することを含む。

40

50

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記に鑑みて、本発明は、以下に説明する利点の1つ又はそれよりも多くを提供することができる。

【0014】

本発明は、水銀が付加されず、漏れ及び加塩に高度に抵抗性であり、しかも製造及び商品化するのに費用効率がよく、満足することができる電気的性能を示すプリズム型電池又はボタン型電池のような電気化学電池を提供することができる。

【0015】

本発明は、スズ層のない従来技術のアノードケーシングに比較して比較的低率で水素ガス発生させるアノードケーシングの表面の少なくとも内部に位置するスズ外側層を有する電気化学電池のためのアノードケーシングを提供することができる。スズ層は、アノードケーシングの切り口を含む電池内の電解質と接触する可能性があるあらゆる表面を含むケーシングの全ての表面に汚染物質のない連続する滑らかで一様な層として堆積させることが好ましい。

10

【0016】

本発明は、アノードケーシングの少なくとも内面にスズ外側層を有するアノードケーシングを有し、電池に水銀が加えられていない電気化学電池を提供することができる。

【0017】

本発明は、好ましくは、アノードケーシングの全表面に光沢メッキ金属表面層を有し、金属表面層がスズ又はスズ合金を含む高水素 - 過電圧金属であるアノードケーシングを提供することができる。

20

【0018】

本発明は、基板が通過して電池電解質に露出される可能性があり、それによってガス発生が増大する可能性があるピンホール、かき傷、及び非メッキ領域のような欠陥のない形成後の後メッキ層を有するアノードケーシングを提供することができる。

【0019】

本発明は、アノードケーシングの少なくとも内面にスズ層を有するアノードケーシングを形成する方法、並びに本発明に開示したアノードケーシングを収容する電気化学電池を調製する方法を提供することができる。好ましい実施形態では、本方法は、アノードケーシングの全表面がメッキされるように、メッキ溶液中にある間にアノードケーシングの一部分を選択的に係合及び脱係合する可変接触ラックメッキ装置を用いてスズの層をアノードケーシングの少なくとも内面にメッキする段階を含む。

30

【0020】

本発明の1つの態様は、正の電極ケーシング及び負の電極ケーシングを含むハウジングと、正の電極と、亜鉛を含有する負の電極と、水性アルカリ電解質とを有する電気化学バッテリー電池である。負の電極ケーシングは、金属基板、スズを含んで銅より大きな水素過電圧を有する光沢電気メッキ表面層、及び表面層の下銅を含む層を含む。

【0021】

電気化学電池を製造する方法は、(a)基板として鋼鉄層を含むシートを準備する段階、(b)基板から負の電極ケーシングを形成する段階、(c)負の電極ケーシングの可変接触保持、及び538~2691アンペア/平方メートルの電気メッキ電流密度によるラックメッキ工程を用いて、光沢スズを含み、平均厚みが1~10マイクロメートルである層を基板に電気メッキする段階、(d)負の電極材料が負の電極ケーシング上のスズ層と接触するように、亜鉛を含む負の電極材料及び水性アルカリ電解質を負の電極ケーシングの凹部に堆積させる段階、及び(e)負の電極ケーシング及び負の電極材料を正の電極及び正の電極ケーシングと組み合わせて密封電池を形成する段階を含む。

40

【0022】

電気化学バッテリー電池を製造する方法は、(a)基板として非被覆鋼鉄層を含むシートを準備する段階、(b)基板から負の電極ケーシングを形成する段階、(c)負の電極ケ

50

ーシングを清浄化し、次に、清浄化した負の電極ケーシングを濯ぐ段階、(d)負の電極ケーシングの可変接触保持を用いるラック工程を用いて、平均厚みが0.5~1.0マイクロメートルであり、清浄化して濯いだ負の電極ケーシング上に銅を含む中間ストライク層を電気メッキする段階、(e)負の電極ケーシングの可変接触保持、及び538~2691アンペア/平方メートルの電気メッキ電流密度によるラックメッキ工程を用いて、光沢スズを含み、平均厚みが1~10マイクロメートルの層を基板に電気メッキする段階、(f)負の電極材料が負の電極ケーシング上のスズ層と接触するように、亜鉛を含む負の電極材料及び水性アルカリ電解質を負の電極ケーシングの凹部に堆積させる段階、及び(g)負の電極ケーシング及び負の電極材料を正の電極及び正の電極ケーシングと組み合わせて密封電池を形成する段階を含む。

10

【0023】

電気化学バッテリー電池を製造する方法は、(a)銅を含む層で鋼鉄の層を被覆したシートを含む基板を準備する段階、(b)負の電極ケーシングの凹表面上に銅を含む層を備えるように基板から負の電極ケーシングを形成する段階、(c)銅を含む層の表面を清浄化する段階、(d)負の電極ケーシングの可変接触保持、及び538~2691アンペア/平方メートルの電気メッキ電流密度によるラック工程を用いて、光沢スズを含み、平均厚みが1~10マイクロメートルである層を、銅を含む層の清浄化表面上に電気メッキする段階、(e)負の電極材料が負の電極ケーシング上のスズ層と接触するように、亜鉛を含む負の電極材料及び水性アルカリ電解質を負の電極ケーシングの凹部に堆積させる段階、及び(f)負の電極ケーシング及び負の電極材料を正の電極及び正の電極ケーシングと組み合わせて密封電池を形成する段階を含む。

20

【0024】

本発明のこれら及び他の特徴、利点、及び目的は、以下の明細書、特許請求の範囲、及び添付の図面を参照することにより、当業者によって更に理解され、かつ認められるであろう。

【0025】

本発明は、図面と合わせて本発明の詳細説明を読むと更に理解され、他の特徴及び利点が明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0026】

30

【図1】アノードケーシングを有するプリズム型空気電気化学電池の断面立面図である。

【図2】アノードケーシングのための層システムの一実施形態を示す、図1の線2-2でアノードケーシングの材料構成を通る拡大断面図である。

【図3】ケーシングの内面にスズの外側層を備えたアノードケーシングを有するボタン型空気電気化学電池の断面立面図である。

【図4】再折り畳み型アノードケーシングを用いるボタン型空気電気化学電池の断面立面図である。

【図5】本発明のアノードケーシングをスズメッキするのに用いられるメッキチャンバを含む可変接触ラックメッキ装置の一実施形態の概略図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0027】

本発明のアノードケーシングは、ボタン電池、円筒形電池、平坦電池、又はプリズム型電池のような電気化学電池に用いられる。電池は、形成アノードケーシングをスズでメッキすることが望ましいあらゆる電気化学システムの1つとすることができる。好ましい電池型は、負の電極活物質として亜鉛を含有するアルカリ電池のような水性アルカリ電解質を収容するものであり、その例には、正の電極活物質として二酸化マンガ、オキシ水酸化ニッケル、酸化銀、及び酸素の1つ又はそれよりも多くを含む電池が含まれる。好ましい実施形態では、電池は、触媒電極を備えた流体脱分極電池である。電池に用いられる流体は、周囲外気の酸素のようなガスであることが好ましい。流体脱分極電気化学電池には、亜鉛-空気電池(以下では空気電池という)のような金属-空気電池が含まれる。

50

【 0 0 2 8 】

本発明の電池は、添加水銀、例えば、亜鉛重量に基づいて約 3 % 水銀を含む可能性があるが、本発明の好ましい電池に含まれる水銀は、電池構成要素に自然に存在するもののみであることが望ましい。それにも関わらず、好ましい実施形態では、本発明の電池は、電池の総重量で一般的に 5 0 p p m 未満、望ましくは 1 0 p p m 未満、好ましくは、 5 p p m 未満、最も好ましくは、 2 p p m 未満の量の水銀を含む。G u o 他に付与され、本明細書に引用により完全に組み入れた米国特許第 6、 6 0 2、 6 2 9 号は、電池内の水銀の総レベルを判断するのに用いられる方法を開示している。

【 0 0 2 9 】

本発明の平坦電池又はプリズム電池は、典型的には矩形の形状であるが、これに限定されず、長さが電池の幅に実質的に等しい正方形とすることができ、又はそうでなければ非円筒形の形状とすることができる。本発明は、アノード活物質と接触するように設計されたあらゆるアノードケーシングと共に用いることができる。本発明は、噴流層電極メッキ工程のような更に費用効率の良い工程を用いて実質的にメッキすることができないアノードケーシングに最も有用である。一般的に、最大直径又は長さが約 1 1 . 6 m m より大きな電池は、噴流層工程を用いて有効にメッキすることができない。好ましい実施形態では、本発明の電池は、最大長さ、幅、及び高さ寸法を有し、最大長さは、約 2 2 ~ 約 5 3 m m の範囲、最大幅寸法は、約 1 0 ~ 約 3 2 m m の範囲、最大高さ寸法は、約 4 ~ 約 5 m m の範囲である。これらの実施形態のアノードケーシングは、長さが約 2 1 ~ 約 5 2、幅が約 9 ~ 約 3 1 m m、高さが約 3 ~ 約 4 m m の範囲とすることができる。

【 0 0 3 0 】

本発明のボタン型電池は、ほぼ円筒形の形状であり、最大直径は、その合計高さよりも大きい。最大直径は、一般的に約 4 m m ~ 約 3 5 m m、望ましくは約 5 m m ~ 約 3 5 m m の間である。好ましくは、最大直径は、約 3 0 m m よりも大きくなく、より好ましくは、約 2 0 m m よりも大きくない。ボタン型電池は、直径に垂直に測定した最大高さ又は厚みを有し、一般的に、約 1 m m ~ 約 2 0 m m、望ましくは約 1 m m ~ 約 1 5 m m である。好ましくは、最大高さは、約 1 0 m m よりも大きくなく、より好ましくは、約 8 m m よりも大きくない。本発明のアルカリ亜鉛 - 空気ボタン電池には、以下に限定されるものではないが、「国際電気標準会議 (I . E . C .) 国際標準」表示の P R 4 1、P R 4 4、P R 4 8、P R 6 3、及び P R 7 0 が含まれる。アルカリ亜鉛 - 酸化銀電池には、以下に限定されるものではないが、I E C 3 0 0 シリーズの電池、及び I E C 1 3 及び I E C 7 6 サイズの酸化銀電池が含まれる。

【 0 0 3 1 】

本発明のアノードケーシング 1 2 6 を含むプリズム電池 1 1 0 の好ましい実施形態が図 1 に示されている。ここに示す電池 1 1 0 は、好ましくは、ニッケルメッキ鋼で形成されたカソードケーシング 1 1 2 を含む空気電池である。アノードケーシング 1 2 6 及びカソードケーシング 1 1 2 は、ほぼプリズム形状、好ましくは、矩形であり、各ケーシング 1 2 6、1 1 2 は、好ましくは、実質的に平面の底部又は中心領域に接続した 4 つの直線又は非直線側壁を形成する。代替的に、ケーシング 1 1 2 は、ケーシング底部の周囲部分から外向きに突出する領域を備えた底部を有することができる。ケーシング、一般的にカソードケーシングは、必要に応じて単一又は複数の段を含むことができる。

【 0 0 3 2 】

ほぼカップ形金属構成要素であるアノードケーシング 2 6 を含むボタン電池 1 0 の好ましい実施形態が図 3 に示されている。図 3 に示す電池 1 0 は、カップ形であり、好ましくは、ニッケルメッキ鋼で形成され、均一な高さの直立壁 1 6 と連続してそれに囲まれた比較的平坦な中心領域 1 4 を有するようにしたカソードケーシング 1 2 を含む空気電池である。代替的に、一実施形態では、缶底部の中心領域 1 4 は、缶底部の周囲部分から外向きに突出することができる。カソード缶 1 2 の底部には少なくとも 1 つの穴 1 8 が存在し、空気流入口として働く。

【 0 0 3 3 】

10

20

30

40

50

ここで、本発明の電気化学電池を更に説明する図1～図3を参照すると、空気電極20、120のような正の電極は、カソードケーシング12、112の底部近くに配置される。空気電極20、120は、空気電極に用いるのに適切なあらゆる材料とすることができるが、好ましくは、炭素、酸化マンガン(MnOx)、及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の混合物である。更に、この混合物は、任意的に、PTFEに存在することが多い界面活性剤も含む。更に、空気電極20、120は、その上に積層されたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)層22、122を有することが好ましい。PTFE層22、122は、図1及び図3に示すように、空気電極20、120の下側(電池の底部近傍)に積層される。更に、空気電極20、120は、好ましくは、ニッケルエクスパンドメタルで作られ、空気電極20、120のPTFEラミネート層22、122の反対側に組み込まれた金属スクリーンも含むことが好ましい。更に、空気電極20、120は、任意的に、PTFE層22、122とケーシング12、112の底部の平坦な中心領域14、114との間にPTFEフィルムのような隔膜123を含むこともできる。セパレータ24、124の少なくとも1つの層が、空気電極20、120の上に位置決めされる。好ましくは、多孔性材料121の層は、空気電極20、120とケーシング12、112の底部との間に位置決めされ、空気を電極20、120に均等に分配する。熱可塑ホットメルト接着剤、例えば、米国ノースカロライナ州リサーチトライアングルパーク所在の「Forbo Adhesives, LLC」の「SWIFT(登録商標)82996」のようなシーラント129を用いて、カソードの一部をカソードケーシング112に接着することができる。

【0034】

また、電池10、110は、電池の上部を形成するアノードケーシング26、126も含む。アノードケーシング26、126は、意図した用途に十分な機械的強度を有する材料を含み、導電性金属でメッキされる機能も有する基板で形成することが好ましい。一実施形態のケーシング基板は、以下に限定されるものではないが、鋼鉄(例えば、ステンレス鋼、軟鋼、又は冷間圧延鋼)、アルミニウム、チタン、又は銅のような材料の単一の層であり、軟鋼が好ましい。好ましい実施形態では、アノードケーシング基板は、前メッキされ、すなわち、ケーシングに形成される前に少なくとも1つの付加的な層でメッキされるか又は被覆される。好ましい前メッキ及び被覆材料には、以下に限定されるものではないが、ニッケル、銅、インジウム、スズ、及びその組合せが含まれ、これは、アノードケーシングがケーシングを形成した後にストライク層及び/又はスズ又はスズ合金のスズ層で後メッキされる前に基板の腐食を防止するように働くことができる。更に、前メッキ又は被覆層又はその両方は、後メッキ層のあらゆるピンホール、損傷、又は他の欠陥が低水素過電圧基板材料に露出されないようにし、並びに次に付加する層との接着が促進されないようにするという利点をもたらす。代替的に、アノードケーシングを形成するのに用いられる材料又は形成したアノードケーシング又はその両方は、形成ケーシングをスズ又はスズ合金のスズ層で後メッキする前に、腐食防止剤が存在する閉鎖環境に保存することができる。

【0035】

好ましい一実施形態では、基板材料は、ニッケルメッキ鋼、好ましくは、ニッケルメッキ軟鋼を含む。本明細書に用いる場合、軟鋼は、約0.15～約0.30重量パーセント炭素及び約0.75重量パーセント未満のマンガンを含む低炭素鋼である。ニッケル層142は、その上に外部スズ層が存在しない場合には、鋼鉄ストリップ144の外面を保護し、図2に示すように鋼鉄144の両側に存在する。従って、アノードケーシング126は、後メッキの前には、外部から内部へNi/軟鋼/Niであることが好ましい。他の積層材料を用いて、ステンレス鋼基板上の銅の二層積層体又は3つを超える層で作られた積層体を含むアノードケーシング26、126を形成することができる。

【0036】

アノードケーシング26、126を形成するのに用いることができる他のメッキ材料又は被覆材料(すなわち、金属の少なくとも1つの層が金属の別の層に接着された層状材料

10

20

30

40

50

）の例には、スズの層がアノードケーシング 2 6、1 2 6 の表面にメッキされる前では、外側層から内側層の順序で列記すると、ニッケル / ステンレス鋼 / 銅のような他の 3 つの積層材料、ステンレス鋼 / 銅のような 2 層被覆材料、及びニッケル / ステンレス鋼 / ニッケル / 銅のような 4 層材料が含まれる。

【 0 0 3 7 】

また、アノードケーシング 1 2 6 には、好ましくは、本明細書の以下に説明するような可変接触ラックメッキ装置を用いてストライク層 1 4 6 又は任意的に付加的な前メッキ層を設けることができる。好ましいストライク層又は前メッキ層は、アノードケーシング 1 2 6 とスズ層の間の接着を促進する銅である。

【 0 0 3 8 】

アノードケーシング 2 6、1 2 6 は、アノードケーシング 2 6、1 2 6 の少なくとも内面 3 6、1 3 6 をスズ又はスズ合金の層でメッキする。好ましくは、アノードケーシング 2 6、1 2 6 の実質的に全表面をスズ又はスズ合金の層でメッキする。スズ又はスズ合金層は、アノードケーシングの内面に比較的高水素過電位金属を設け、電池内でのアノードケーシングによるガス発生を減少又は防止する。適切なスズ合金の例には、以下に限定されるものではないが、スズと、銅及び亜鉛の少なくとも 1 つとの合金（例えば、銅、スズ及び亜鉛が重量で約 5 8 : 3 2 : 1 0 の比率又はスズ及び亜鉛が重量で 7 5 : 2 5 の比率）が含まれる。好ましい実施形態では、スズ含量は、純スズ（すなわち、重量で 1 パーセント未満の総不純物、及び好ましくは、各々 1 0 p p m 未満のクロム、鉄、モリブデン、ヒ素、アンチモン、バナジウム、カドミウム、銅、ニッケル、及びアルミニウムを含む非合金）のようにスズ合金の 5 0 重量パーセントを超える。好ましい実施形態では、アノードケーシング 2 6、1 2 6 の外面全体は、図 2 に示すように、スズの層 1 4 0 でメッキされる。好ましい実施形態では、スズ又は光沢スズ合金層は、光沢スズ又はスズ合金層である。以下に用いる場合、スズ層は、特に示されなければ、純スズ又はスズ含有合金を含むことができる。好ましくは、光沢スズ層の表面は、可視的斑点又は着色がなく、電池内のガス発生反応に最も高い抵抗を示すことになる。

【 0 0 3 9 】

本明細書に用いる場合、光沢スズ層は、「A S T M B 5 4 5 - 9 7」、第 4 . 3 . 2 節に従ってメッキ浴に光沢剤を用いるメッキ工程で生成されるスズ又はスズ合金を含む層である。光沢剤は、メッキ浴が、電位が高い表面の高い点を優先的にメッキするという一般的な傾向を阻害することによって微視的なレベルで金属堆積を制御する。光沢剤は、高電位の点に引きつけられて一時的にそれを遮断して金属イオンを他所に堆積させ、その後、高電位の局所点が消えると散逸させることができる。それによって金属の凝集の形成が防止され、非常に滑らかな表面が生成される。望ましくは、C I E（国際照明委員会）1 9 3 1 色空間に関する光沢スズ層の表面の正反射除外 Y パラメータ値は、約 1 ~ 約 4 0、好ましくは、約 2 0 よりも大きくなく、より好ましくは、約 1 5 よりも大きくなく、最も好ましくは、約 1 0 よりも大きくないことになる。正反射率除外 Y パラメータ値は、正反射除外モードで、目盛を 0 ~ 1 0 0（ここで、0 は最大反射率を表し、1 0 0 は、反射なしを表す）に校正した球形分光光度計（米国ミシガン州グランビル所在の「X - R i t e、I n c .」から入手可能）で試験することによって判断することができる。

【 0 0 4 0 】

好ましい実施形態では、任意的に前メッキ又は被覆されたアノードケーシング基板材料は、好ましくは、ストライク層が設けられ、任意的に別の金属層でメッキし、その後アノードケーシング 2 6、1 2 6 の実質的に全表面を少なくともスズの層で電解後メッキした望ましい形状のアノードケーシング 2 6、1 2 6 に形成される。アノードケーシング 2 6、1 2 6 は、スタンピング工程を用いて形成されることが好ましい。好ましい実施形態では、ボタン電池のアノードケーシング 2 6 は、3 つ又はそれよりも多くの徐々に大きくなるスタンピングダイを用いて、望ましい材料のコイルの一部からカップとして形成され、その後、アノードカップを打ち抜く。2 つ又はそれ未満のダイを用いてアノードケーシングを形成すると、電池内にそれで生成される望ましくないガス生成の原因になる可能性が

10

20

30

40

50

ある。一実施形態では、アノードケーシング 26、126 の少なくとも内面 36、136 及び端部 35、135 がスズの層でメッキされる。好ましい実施形態では、アノードケーシング 26、126 の全表面積がスズメッキされる。好ましいメッキ法は以下に説明する。

【0041】

アノードケーシング基板材料の軟鋼、冷間圧延鋼、又は他の代替的な好ましい鋼鉄は、構造的剛性を付与し、用いる特定のアノードケーシング 26、126 の総厚みに基づいて、好ましくは、厚み約 97.6% で存在する。アノードケーシング基板材料の各ニッケル層の厚みは、独立に、アノードケーシング 26、126 の総厚みに基づいて約 1.2% であることが好ましい。列記した全ての値は、スズメッキする前のものであり、ストライク層又は他の層は、スタンピングのような工程を用いてアノードケーシングが形成された後に付加される。

10

【0042】

電池を製造中、アノードケーシング 26、126 は、反転していることが好ましく、その後、負の電極組成物又はアノード混合物 28、128 及び電解質がアノードケーシング 26、126 に入れられる。ボタン電池では、アノード混合物の挿入は、2 段階工程であり、乾燥アノード混合物材料が、最初にアノードケーシング 26 の凹部に全体的に堆積（例えば、計量分配）され、続いて KOH 溶液が計量分配される。プリズム電池では、アノード混合物の湿潤及び乾燥構成要素が、一般的に予め配合され、次に、1 段階でアノードケーシング 126 に堆積される。電解質は、アノードケーシング 26、126 の内面 36、136 に沿ってクリープ又はウィッキングを起こし、それと共にアノード混合物 28、128 及びノ又は電解質に含有される材料を運ぶ可能性がある。

20

【0043】

アノード混合物 28 は、ボタン電池では、亜鉛、電解質、及び有機化合物の混合物を含む。アノード混合物 28 は、亜鉛粉末と、「SANFRESH（登録商標）DK-500 MPS」、「CARBOPOL（登録商標）940」、又は「CARBOPOL（登録商標）934」のような結合剤と、水酸化インジウム（ $\text{In}(\text{OH})_3$ ）のようなガス発生阻害剤とを約 99.7 重量パーセント亜鉛、約 0.25 重量パーセント結合剤、及び約 0.045 重量パーセント水酸化インジウムの量で含むことが好ましい。「SANFRESH（登録商標）DK-500 MPS」は、米国ニューヨーク州ニューヨーク所在の「Tomen America Inc.」の架橋ポリアクリル酸ナトリウムであり、「CARBOPOL（登録商標）934」及び「CARBOPOL（登録商標）940」は、100% 酸性型のアクリル酸ポリマーであり、米国オハイオ州クリーブランド所在の「Novelon Inc.」から入手可能である。

30

【0044】

ボタン電池の電解質組成物は、水酸化カリウム溶液が 28 ~ 40 重量パーセント、好ましくは、30 ~ 35 重量パーセント、より好ましくは、約 33 重量パーセントの水性 KOH 溶液である水酸化カリウム（KOH）溶液約 97 重量パーセントと、酸化亜鉛（ ZnO ）約 3.00 重量パーセントと、「Dow Chemical Co.」（米国ミシガン州ミッドランド）から入手可能なポリエチレングリコール系化合物である「Carbowax（登録商標）550」を非常に少量、アノードの亜鉛組成物の重量に基づいて好ましくは約 10 ~ 500 ppm、より好ましくは、約 30 ~ 100 ppm の量との混合物であることが好ましい。

40

【0045】

アノード混合物 128 は、プリズム電池では、亜鉛、電解質、及び有機化合物の混合物を含む。アノード混合物 128 は、亜鉛粉末、電解質溶液、「CARBOPOL（登録商標）940」のような結合剤、及び水酸化インジウム（ $\text{In}(\text{OH})_3$ ）及び「DISPERBYK（登録商標）DL 90」のようなガス発生阻害剤を、約 60 ~ 約 80 重量パーセント亜鉛、約 20 ~ 約 40 重量パーセント電解質溶液、約 0.25 ~ 約 0.50 重量パーセント結合剤、約 0.045 重量パーセント水酸化インジウム、及び少量、好まし

50

くは、亜鉛の「D i s p e r b y k (登録商標) D 1 9 0」の重量に基づいて約 1 0 ~ 5 0 0 p p m、より好ましくは、約 1 0 0 p p m の量で含むことが好ましい。「D I S P E R B Y K (登録商標) D 1 9 0」は、アニオン性ポリマーであり、米国コネティカット州ウォリントン所在の「B y k C h e m i e」から入手可能である。

【 0 0 4 6 】

プリズム電池の電解質組成物は、約 2 8 ~ 約 4 0 重量パーセント、好ましくは、約 3 0 ~ 約 3 5 重量パーセント、より好ましくは、約 3 3 重量パーセント水性 K O H 溶液である水酸化カリウム (K O H) 溶液約 9 7 重量パーセントと、酸化亜鉛 (Z n O) 約 1 . 0 0 重量パーセントとの混合物であることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

好ましい亜鉛粉末は、水銀無添加のアルカリ電池に用いるのに適する低ガス発生亜鉛組成物である。その例は、米国特許第 6、6 0 2、6 2 9 号 (G u o 他)、第 5、4 6 4、7 0 9 号 (G e t z 他)、及び第 5、3 1 2、4 7 6 号 (U e m u r a 他) に開示されており、これらの特許は、引用により本明細書に組み込まれている。

【 0 0 4 8 】

低ガス発生亜鉛の例は、米国ペンシルベニア州モナカ所在の「Z i n c C o r p o r a t i o n o f A m e r i c a」の Z C A 等級 1 2 3 0 亜鉛粉末であり、これは、約 4 0 0 ~ 約 5 5 0 百万分率 (p p m) の鉛を含む亜鉛合金である。亜鉛粉末は、好ましくは、最大 1 . 5 (より好ましくは、最大 0 . 5) 重量パーセントの酸化亜鉛 (Z n O) を含む。更に、亜鉛粉末は、特定の不純物を有する可能性がある。クロム、鉄、モリブデン、ヒ素、アンチモン、及びバナジウムの不純物は、亜鉛の重量に基づいて合計で最大 2 5 p p m であることが好ましい。更に、クロム、鉄、モリブデン、ヒ素、アンチモン、バナジウム、カドミウム、銅、ニッケル、スズ、及びアルミニウムの不純物は、重量で亜鉛粉末組成物の全体で 6 8 p p m を超えないことが好ましい。より好ましくは、亜鉛粉末は、亜鉛の重量に基づいて、次の量を超えない、すなわち、F e - 3 . 5 p p m、C d - 8 p p m、C u - 8 p p m、S n - 5 p p m、C r - 3 p p m、N i - 6 p p m、M o - 0 . 2 5 p p m、A s - 0 . 1 p p m、S b - 0 . 2 5 p p m、V - 2 p p m、A l - 3 p p m、及び G e - 0 . 0 6 p p m を超えない鉄、カドミウム、銅、スズ、クロム、ニッケル、モリブデン、ヒ素、バナジウム、アルミニウム、及びゲルマニウムを含有する。

【 0 0 4 9 】

更に別の実施形態では、亜鉛粉末は、好ましくは、ビスマス、インジウム、及びアルミニウムを含有する亜鉛合金組成物である。亜鉛合金は、好ましくは、ビスマス約 1 0 0 p p m、インジウム 2 0 0 p p m、及びアルミニウム 1 0 0 p p m を含有する。亜鉛合金は、好ましくは、約 3 5 p p m 又はそれ未満のような低レベルの鉛を含む。好ましい実施形態では、平均粒子の大きさ (D 5 0) は、約 9 0 ~ 約 1 2 0 マイクロメートル (μ m) である。適切な亜鉛合金の例には、ベルギー国ブリュッセル所在の「N . V . U m i c o r e、S . A .」から入手可能な製品等級の「N G B I A 1 0 0」、「N G B I A 1 1 5」、及び B I A が含まれる。

【 0 0 5 0 】

また、電池 1 0、1 1 0 は、密封として働くエラストマー材料で作られたガスケット 3 0、1 3 0 を含む。ガスケット 3 0、1 3 0 の底部縁は、アノードケーシング 2 6、1 2 6 の縁に隣接する内向きに向く唇縁 3 2、1 3 2 を生成するように形成される。任意的に、ガスケット、カソードケーシング、及び / 又はアノードケーシングにシーラントを付加することができる。適切なシーラント材料は、当業者には理解されるであろう。例には、単独か又はエラストマー材料又はエチレン酢酸ビニルを有するかのいずれかのアスファルト、脂肪族又は脂肪酸ポリアミド、及びポリオレフィン、ポリアミン、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリイソブテンのような熱可塑性エラストマーが含まれる。好ましいシーラントは、本明細書で上述の「S W I F T (登録商標) 8 2 9 9 6」である。

【 0 0 5 1 】

挿入空気電極 2 0、1 2 0 及び関連膜を含むカソードケーシング 1 2、1 1 2 は、反転

10

20

30

40

50

させて、ケーシングのリムが上向きに向くように反転させたケーシングと予め組み立てたアノードカップ/ガスケットアセンブリに押し付ける。反転している間、カソードケーシング 12、112 の縁は、内向きに変形し、従って、カソードケーシング 12、112 のリム 34、134 は、カソードケーシング 12、112 とアノードケーシング 26、126 との間にあるエラストマーガスケット 30、130 に対して圧縮され、それによってアノードケーシング 26、126 とカソードケーシング 12、112 との間に密封及び電氣的障壁を形成する。

【0052】

必要に応じてクリンプ、コレット、スエージ、再絞り加工、及びその組合せを含むあらゆる適切な方法を用いて、ケーシングの縁を内向きに変形させて電池を密封することができる。好ましくは、ボタン電池は、セグメントダイでクリンプ又はコレット加工することによって密封し、良好な密封を生じさせると同時に電池をダイから容易に除去することを可能にする。本明細書に用いる場合、セグメントダイは、その形成表面を広げて離し、密封される電池を挿入及び除去する開口部を拡大するセグメントを含むダイである。好ましくは、セグメントの一部分は、個々のセグメントが独立に移動して電池を損傷したりその挿入又は除去するのを妨げたりしないように共に接合又は保持されるので自由に浮遊しない。好ましいクリンプ加工機構及び工程は、本出願人所有の米国特許第 6、256、853 号に開示されており、それは、引用により本明細書に組み込まれている。好ましくは、プリズム電池は、クリンプ加工により密封される。

【0053】

電池 10、110 が用いられる状態になるまで開口部 18、118 を覆って適切なタブ（図示せず）を配置し、使用前に電池 10 に空気が入らないようにすることができる。

【0054】

図 4 に示すような本発明の更に別の実施形態では、電気化学電池 210 には、アノードケーシング 26 の代わりに、当業技術では典型的に垂直壁アノードケーシングと呼ばれ、アノードケーシング 26 に開口部を形成する終末端部 35 を有する再折り畳みアノードケーシング 226 が用いられる。再折り畳みアノードケーシング 226 は、ボタン型電池に関して示されているが、再折り畳み型アノードケーシングは、プリズム電池又は平坦電池構成に用いることができることは理解されるものとする。図 4 に破線（幽霊線）で示す他の電池構成要素は、電気化学電池 10 に関して本明細書で上に説明しており、ここに引用により組み込むものとする。再折り畳みアノードケーシング 226 は、アノードケーシング 226 に開口部を形成する端部が実質的に U 字形状の丸味を帯びたりム 235 を有する。再折り畳みアノードケーシング 226 は、一実施形態では、リム 235 によりケーシングに開口部が定められるようにケーシングの壁の一部を折り返すことによって形成される。再折り畳みアノードケーシング 226 は、アノードケーシング 26 に関して本明細書で上に説明するような材料及び寸法などで形成することができる。従って、再折り畳みアノードケーシング 226 は、その表面をスズの層でメッキされる。一実施形態では、再折り畳みアノードケーシング 226 の内面及びリム 235 は、スズの層でメッキされ、好ましい実施形態では、再折り畳みアノードケーシング 226 の内面及び外面の両方を含む全表面が、スズメッキされる。

【0055】

本明細書で上述のように、アノードケーシング 26、126、226 は、スズ又はスズ合金のスズ層及び任意的に金属ストライク又は他の中間層、又はその組合せでメッキされる。本明細書に用いる場合、中間層は、スズ又はスズ合金表面層と金属基板との間の金属の下層である。下層は、ストライク又は厚い層として電気メッキすることができ、銅又は銅合金のような高水素過電圧の金属の被覆層とすることができる。ストライク層は、約 2.5 μm までの厚み、好ましくは、平均 0.2 ~ 2.0 μm 厚み、より好ましくは、平均約 0.5 ~ 1.0 μm 厚みの電気メッキ層である。厚い電気メッキ下層は、一般的に、約 8 μm 又はそれよりも大きい厚みである。一般的に、中間層は、スズ層の平均厚みが 5 μm 厚み未満である時に好ましい。

【 0 0 5 6 】

好ましくは、鋼鉄、ニッケルメッキ鋼、又は被覆金属材料のようなアノードカップ材料を望ましい形状又は形態を有するアノードケーシング 2 6、1 2 6、2 2 6 に形成した後に、アノードケーシング 2 6、1 2 6、2 2 6 の表面をメッキする。一実施形態では、アノードケーシング 2 6、1 2 6、2 2 6 のメッキは、可変接触ラックメッキ工程を用いて行う。本明細書に用いる場合、ラックメッキ工程は、メッキする間に個々のアノードケーシング間の部品間に接触が存在しないメッキ工程である。可変接触ラックメッキ装置の例は、米国特許第 6、5 2 1、1 0 3 号に示されており、この特許は、引用により本明細書に完全に組み込まれている。好ましい可変接触ラックメッキ装置は、米国フロリダ州クリアウォーター所在の「Surface Finishing Technologies」から市販されている。

10

【 0 0 5 7 】

可変接触ラックメッキ装置は、各々が選択的に可変的に接触する複数の保持要素を含むクランプアセンブリ（下の実施形態に説明するようなもの）のような部品保持アセンブリを含み、従って、スズメッキアノードケーシングを生成するために少なくともスズメッキ工程中にアノードケーシングの一部に係合及び脱係合し、好ましい実施形態では、アノードケーシングの全表面がスズメッキされ、アノードケーシングの表面に実質的に欠陥又は非コーティング領域がない。より詳細には、クランプアセンブリは、可変的に又は交互に接触し、それによってアノードケーシングを保持するクリップの対を含むことができ、メッキ又は他の溶液は、クリップの対の 1 つがケーシングから脱結合した領域でアノードケーシングに交互に接触することができる。可変接触ラックメッキ装置は、スズメッキステーションのメッキ浴を通してアノードケーシングを移動することができる運搬アセンブリと、好ましくは、1 つ又はそれよりも多くの付加的なステーション、最も好ましくは、以下に限定されるものではないが、1 つ又はそれよりも多くの清浄化ステーション、1 つ又はそれよりも多くの濯ぎステーション、1 つ又はそれよりも多くの金属ストライクステーション、1 つ又はそれよりも多くの他のメッキステーション、及び乾燥ステーションのような複数のステーションとを含む。クランプアセンブリの保持要素とアノードケーシングとの間の可変接触は、好ましくは、アノードケーシングが清浄化浴、ストライク浴、濯ぎ浴、メッキ浴のような浴に浸漬される間又は乾燥ステーションにある間に装置の 1 つ又はそれよりも多くのステーションで行われる。工程の一部を電気メッキする間には、電流は、クランプアセンブリを通り、メッキされているアノードケーシングを通して流れることができる。メッキ工程は、清浄な環境で行い、メッキ部品の汚染の危険性を最小にすることができる。

20

30

【 0 0 5 8 】

本発明のアノードケーシングは、個々のケーシングが別々に連続的に処理されて高品質のスズメッキケーシングを生成するための装置の様々なステーションを通る単一の流れを用いて、可変接触ラックメッキ装置で連続的に処理することができる。可変接触ラックメッキ装置により、固定保持要素を用いるラックメッキと比較して、メッキアノードケーシングを比較的高速で効率的に生成することができる。

【 0 0 5 9 】

図 5 には、可変接触ラックメッキ装置 3 0 0 の一部を概略的に示す一実施形態の例を示している。装置 3 0 0 は、その中にメッキ溶液又は浴 3 0 6 を有するタンク 3 0 4 を含むメッキチャンバ 3 0 2 を含む。メッキ溶液は、本明細書で後に説明する。アノードケーシング運搬アセンブリ 3 1 0 は、メッキチャンバ 3 0 2 とケーシングをメッキするメッキ溶液 3 0 6 とを通して、並びに装置に存在するあらゆる他の望ましいステーションを通して、図示の 1 2 6 のような望ましいアノードケーシングを移動するように構成される。

40

【 0 0 6 0 】

クランプアセンブリ 3 2 0 は、アノードケーシングをスズ層で均一にメッキし、アノードケーシングとクランプアセンブリ 3 2 0 の間の接続部位に実質的に非メッキ領域又は他の不完全部を残さないようにアノードケーシング 1 2 6 に可変的に接触して保持するため

50

の運搬アセンブリ 310 と作動的に接続される。クランプアセンブリは、アノードケーシングと係合する第 1 の位置とアノードケーシングから脱結合した少なくとも第 2 の位置との間で可動なクリップ 322、好ましくは、フィンガ又は突起と見なすことができる複数の組のクリップ 322 のような複数の保持要素を含む。可変接触により、メッキ溶液 306 中で全アノードケーシングをメッキすることができる。

【0061】

メッキステーションでは、メッキされることになるアノードケーシング 126 は、少なくとも第 1 のクリップ 322 及び第 2 のクリップ 322 により、好ましくは、少なくとも第 1 及び第 2 の組のクリップ 322 によりクランプアセンブリ 320 に保持される。メッキクランプアセンブリ 320 がメッキチャンバ 302 を通って進行又は移動すると、第 1 のクリップ又はクリップの組及び第 2 のクリップ又は第 2 の組のクリップは、各々、少なくともメッキ溶液 306 中にある間は連続的及び交互に移動してアノードケーシングと接触又は係合し、それによってアノードケーシングは、全表面がメッキされる。好ましい実施形態では、可変接触ラックメッキ装置 300 は、クランプ機構のクリップ 322 をアノードケーシングに関して係合位置から脱係合位置まで選択的に移動する少なくとも 1 つの、好ましくは、複数のアクチュエータ 332 を有する駆動装置 330 を含む。一実施形態では、アクチュエータは、第 1 の移行表面 336 及び第 2 の移行表面 337 を有する水平表面 334 を含み、クランプアセンブリのカム従動子 324 が、それに沿って係合して移動又は進行し、一般的に、その経路に従ってそれぞれのクリップ 322 又はクリップの組とアノードケーシングとの間に選択的な係合を生成する。

【0062】

好ましい実施形態では、クランプアセンブリ 320 は、適切な電源及び制御盤に電氣的に接続され、それによってアノードケーシングがメッキ溶液 306 に存在する金属イオンを受け取るようにし、従って、アノードケーシングがメッキ溶液 306 を通って移動するとスズ層で電気メッキされる。

【0063】

メッキタンク 304 には、所定の容量及び濃度のスズ含有メッキ溶液が用いられる。メッキ溶液の量は、メッキタンク 304 の寸法、及びメッキされる部品の容積のような因子に依存する。好ましい実施形態では、メッキタンク 304 には、スズ精鉱、酸、抗酸化剤、湿潤剤、光沢剤、メークアップ剤、及び水を含むメッキ溶液を用いる。メッキ溶液 306 及びその成分の量を調節し、アノードケーシングに望ましいメッキ特性を達成することができる。メッキチャンバ 302 は、好ましくは、本明細書で以下に説明するように、メッキ溶液組成物を所定の温度範囲に維持するために冷却機を含む。好ましい実施形態では、メッキ溶液は、米国ロードアイランド州クランストン所在の「Technic, Inc.」から商品名「TECHNISTAN (登録商標) JB 3000」で入手可能な成分を含み、これは、アノードケーシングに望ましい特性の光沢スズ層を与える。変色に耐性があるスズ表面及び実質的に均一なメッキ密度のような望ましい特性を与えるアノードケーシングを生成することができ、比較的高い限界電流値を有する電気化学電池を形成する際にこのケーシングを用いることができることが見出されている。「TECHNISTAN (登録商標) JB 3000」メッキ溶液は、「TECHNISTAN (登録商標)」酸、「TECHNISTAN (登録商標)」スズ精鉱、「TECHNISTAN (登録商標) JB 3000」メークアップ、「TECHNISTAN (登録商標) JB 3000」光沢剤、「TECHNISTAN (登録商標)」抗酸化剤、及び脱イオン水を含む。

【0064】

タンク 304 を含むメッキチャンバ 302 は、アノードケーシング、及び好ましくは、複数のアノードケーシングに連続してメッキ段階を行うのに十分な望ましいレベル又は容量のメッキ溶液 306 が含まれるように構成される。タンク 304 は、好ましくは、メッキ溶液 306 の成分に抵抗性でそれと反応しないポリプロピレン又はポリエチレンのようなポリマーで作られる。好ましくは、チタンであるアノードバスケットは、タンク 304 内に位置決めされ、ペレット、スラグ、ボール、又は他の粒子の形態などでスズを含み、

これが、イオンとしてメッキ溶液に入り、スズを置換してアノードケーシングの表面をメッキし、従って、メッキ溶液から除去される。アノードバスケットは、メッキ溶液中で導電性かつ安定である。タンク 304 は、1 つ又はそれよりも多くのライン、ポンプ、フィルタ、及びバルブを含み、望ましい工程ループを提供することができる。一実施形態では、タンクは、濾過を用いて可能な汚染物質を捕捉することができ、好ましくは、10 マイクロメートル繊維ポリプロピレンフィルタカートリッジなどを用いて連続濾過を行うことができる濾過ループを含むことができる。メッキ溶液は、約 3 ~ 約 5 倍メッキ溶液容量 / 時間の流速で濾過ループを通して再循環することができる。メッキチャンバ 302 は、メッキチャンバ内でアノードケーシングに電解スズメッキを行うためにそれと作動的に接続した制御盤を含む。

10

【0065】

メッキ溶液は、「Technic, Inc.」の「TECHNISTAN (登録商標)」スズ精鉱に存在するようなスズを含むことが好ましい。スズ精鉱は、一般的に約 163 ~ 約 165 ミリリットル / リットル、好ましくは、164 ミリリットル / リットルのメッキ溶液の量で存在する。

【0066】

また、メッキ溶液は、以下に限定されるものではないが、酸、メークアップ剤、光沢剤、抗酸化剤、湿潤剤、又は水などのような様々な成分を含むことができる。

【0067】

好ましい実施形態では、一般的に約 97 ~ 約 103 ミリリットル / リットル、好ましくは、100 ミリリットル / リットルのメッキ溶液の量で、酸、好ましくは、「Technic, Inc.」の「TECHNISTAN (登録商標)」酸を用いる。

20

【0068】

好ましい抗酸化剤の例は、「Technic, Inc.」から入手可能な「TECHNISTAN (登録商標)」抗酸化剤である。抗酸化剤の量は、好ましくは、約 20 ミリリットル / リットルのメッキ溶液である

【0069】

湿潤剤を含むと考えられている好ましいメークアップ剤は、「Technic, Inc.」から入手可能な「TECHNISTAN (登録商標)」JB 3000」である。好ましい実施形態では、メークアップ剤は、一般的に約 39 ~ 約 41 ミリリットル / リットル、好ましくは、40 ミリリットル / リットルのメッキ溶液の量で存在する。

30

【0070】

好ましい光沢剤の例は、「Technic, Inc.」から入手可能な「TECHNISTAN (登録商標)」JB 3000」光沢剤である。光沢剤は、一般的に約 9 ~ 約 11 ミリリットル / リットル、好ましくは、約 10 ミリリットル / リットルのメッキ溶液の量で存在する。

【0071】

好ましい実施形態では、メッキ組成物の残りは、水、好ましくは、脱イオン水である。

【0072】

アノードケーシング 26、126、226 にメッキするスズの厚みは、供給電流、電流密度、メッキ時間又は滞留時間、及びメッキ浴の金属顔料を含むいくつかの因子に依存する。一実施形態では、メッキ時間又はメッキ溶液中の滞留時間は、約 45 秒 ~ 約 180 秒、好ましくは、約 45 秒 ~ 約 120 秒の範囲である。カソード電流密度は、約 538 ~ 約 2691 アンペア / 平方メートル (50 ~ 250 アンペア / 平方フィート) とすることができ、好ましくは、約 807 ~ 約 2153 アンペア / 平方メートル (75 ~ 200 アンペア / 平方フィート)、好ましくは、約 1023 ~ 約 1130 アンペア / 平方メートル (95 ~ 105 アンペア / 平方フィート) の範囲である。メッキ組成物の温度は、好ましくは、約 22 (72 ° F) ~ 約 25.6 (78 ° F) である。

40

【0073】

好ましい実施形態では、スズは、アノードカップ 26 の表面に、X 線蛍光 (XRF) で

50

測定すると典型的に約 1 ~ 約 10 マイクロメートルの平均厚みでメッキされる。好ましくは、平均厚みは、約 9 マイクロメートルを超えず、より好ましくは、約 8 マイクロメートルを超えず、最も好ましくは、約 7 マイクロメートルを超えない。一部の実施形態では、スズの平均厚みは、スズメッキの不完全部によるガス発生を良好に防止するために少なくとも 2 . 5 マイクロメートルである。

【 0 0 7 4 】

アノードケーシングにスズをメッキする方法は、好ましくは、スズメッキ段階の前に行われる 1 つ又はそれよりも多くの前メッキ段階と、アノードケーシングがスズメッキされた後に行われる 1 つ又はそれよりも多くの後メッキ段階とを含む。

【 0 0 7 5 】

好ましい実施形態では、アノードケーシングは、クランプアセンブリ 320 に、より詳細には、クリップ 322 に手動又は自動のいずれかで装填され、ケーシングにアルカリ清浄工程を受けさせることによって可変接触ラックメッキ装置で処理され、その後、アノードケーシングは、好ましくは、水で、最も好ましくは、脱イオン水で濯がれる。アノードケーシングには、次に、好ましくは、カソードの電解清浄段階を受けさせ、その後、更に濯ぎ段階を行う。更に別の段階では、アノードケーシングには、可変接触ラックメッキ装置の電解浸漬ステーションを用いて金属ストライク層が設けられる。更に別の任意的な工程段階では、アノードケーシングに銅メッキ層を設けることができる。更に濯ぎ段階を行うことが好ましい。アノードケーシングには、次に、酸清浄又は溶蝕段階を行い、その後濯ぎ段階を行う。その後、アノードケーシングは、スズメッキし、再び濯ぎ、続いて乾燥

【 0 0 7 6 】

アルカリ清浄段階を用いて、存在する場合はアノードケーシングの表面の残留物を除去する。従って、一実施形態では、一般的にアノードケーシングが比較的清浄である場合は、アルカリ清浄段階は行わない。アノードケーシングは、好ましくは、アノードケーシングの全表面を清浄にするのを容易にするためにクランプアセンブリとアノードケーシングとの間を可変的に接触させ、アルカリ清浄溶液を含むタンクにアノードケーシングを浸漬することによって清浄にすることができる。好ましい実施形態では、清浄剤として「T e c h n i c I n c .」の「T E C (登録商標) 1001」を用いる。「T E C (登録商標) 1001」は、一般的に約 46 ~ 約 78 ミリリットル/リットル (6 ~ 約 10 オンス/ガロン)、好ましくは、約 62 . 5 ミリリットル/リットル (約 8 オンス/ガロン) の水の量で水、好ましくは、脱イオン水と混合され、清浄溶液を形成する。アルカリ清浄溶液の温度は、好ましくは、約 57 (135 °F) ~ 約 63 (145 °F) である。アルカリ清浄溶液中のアノードケーシングの滞留時間は、好ましくは、約 1 分である。

【 0 0 7 7 】

アルカリ清浄段階の後、アノードケーシングは、運搬アセンブリにより濯ぎステーションに運搬され、濯ぎ溶液を含むタンクに浸漬することができる。水、好ましくは、脱イオン水を用いてアノードケーシングを濯ぎ、あらゆる残留アルカリ清浄溶液を除去してメッキ工程の次の段階への残り物を防ぐ。濯ぎタンクへのアノードケーシングの滞留時間は、好ましくは、約 0 . 25 分である。濯ぎタンクは、好ましくは、タンクが、上流タンクから水が溢れ出て下流タンクに流れ込む 2 つ又はそれよりも多くの別々のチャンバを含む逆流タンクである。

【 0 0 7 8 】

アノードケーシングは、運搬アセンブリにより電解清浄ステーションまで移送することができ、そこで、「T E C (登録商標) 1001」のようなアルカリ清浄ステーションに関して本明細書で上述のような清浄溶液中で電解的に清浄にされる。アノードケーシングは、アルカリ清浄溶液を含むタンクにアノードケーシングを浸漬することによって電解的に清浄にされる。好ましい実施形態では、「T E C (登録商標) 1001」は、好ましくは、約 46 ~ 約 62 . 5 ミリリットル/リットル (6 ~ 約 8 オンス/ガロン) の水の量で

水、好ましくは、脱イオン水と混合され、清浄溶液を形成する。アルカリ清浄溶液の温度は、好ましくは、約 57 (135 °F) ~ 約 63 (145 °F) である。電解清浄段階のタンクは、金属、好ましくは、鋼鉄、最も好ましくは、400 ステンレス鋼であることが望ましい。電解清浄は、電圧が約 6 ~ 約 9 ボルトの範囲でカソード的であることが好ましい。電解清浄タンク内のアノードケーシングの滞留時間は、好ましくは、約 1 分である。

【0079】

電解清浄段階の後、アノードケーシングは、濯ぎステーションに運搬され、本明細書の上述のような逆流システムを用いることなどにより水、好ましくは、脱イオン水を用いて濯ぐことができる。滞留時間は、好ましくは、約 0.25 分である。

10

【0080】

濯いだアノードケーシングは、金属ストライクステーションまで移送され、そこで、アノードケーシングは、金属ストライクタンクの金属ストライクメッキ溶液に浸漬される。ストライクは、好ましくは、比較的高水素過電位の金属であり、以下に限定されるものではないが、銅、インジウム、鉛、水銀、青銅、及び「MIRALLOY (登録商標)」(ドイツ国シュウェービッシュグミュント所在の「Umico re Galvanotechnik GmbH」から入手可能な銅、スズ、及び亜鉛の合金)のような金属を含む非合金金属又は金属合金を含むことができる。銅又は青銅ストライクが好ましい。金属ストライクにより、スズメッキ層のアノードケーシングに対する接着が良好になり、また、スズ層が連続でないか又はその後損傷したあらゆる場所で付加保護としてスズ層の下に比較的高水素過電圧金属を設けることができると考えられている。ストライク層の厚みは、好ましくは、約 1 マイクロメートルまでである。アノードケーシングが、既に、上に列記したストライク金属の 1 つ、例えば、銅を含む内面層を有する場合には、ストライクの段階は、必ずしも行う必要はない。

20

【0081】

金属ストライクメッキ溶液の組成物は、ストライクに用いる特定の材料に応じて変動することになる。例えば、一実施形態では、ストライクメッキ溶液は、約 23 ~ 約 31 ミリリットル/リットル (3 ~ 約 4 オンス/ガロン)、好ましくは、約 27 ミリリットル/リットル (3.5 オンス/ガロン) の範囲のシアン化銅と、一般的に約 11.7 ~ 約 23 ミリリットル/リットル (1.5 ~ 3 オンス/ガロン)、好ましくは、約 15.5 ミリリットル/リットル (2 オンス/ガロン) の量のカリウムと、一般的に約 4 ~ 約 15.5 ミリリットル/リットル (0.5 ~ 2 オンス/ガロン)、好ましくは、約 15.5 ミリリットル/リットル (2 オンス/ガロン) の量の水酸化カリウムと、好ましくは、約 19.5 ミリリットル/リットル (2.5 オンス/ガロン) の量のロッシェル塩とを含む。

30

【0082】

金属ストライク段階のカソード電流密度は、一般的に約 431 ~ 約 646 アンペア/平方メートル (40 ~ 60 アンペア/平方フィート)、好ましくは、約 538 アンペア/平方メートル (50 アンペア/平方フィート) の範囲である。メッキ組成物は、好ましくは、約 21 (70 °F) ~ 約 26.7 (80 °F) である。

【0083】

40

金属ストライクタンクは、好ましくは、メッキ溶液 306 の成分に耐性があり、それと反応しないポリプロピレン又はポリエチレンのようなポリマーで作られる。好ましくは、チタンであるアノードバスケットは、タンク内に位置決めされ、ペレット、スラグ、ボール、又は他の粒子の形態などの銅を含み、これが、イオンとしてメッキ溶液に入り、銅を置換してアノードケーシングの表面をメッキし、従って、メッキ溶液から除去される。アノードバスケットは、ストライクメッキ溶液中で導電性かつ安定である。金属ストライクタンクは、1 つ又はそれよりも多くのライン、ポンプ、フィルタ、及びバルブを含み、望ましい工程ループを提供することができる。一実施形態では、タンクは、本明細書で上述のような濾過ループを含むことができる。金属ストライクメッキステーションは、望ましい金属ストライク層をアノードケーシングに付加するためにそれと作動的に接続した制御

50

盤を含む。ストライクステーションの不溶性アノードとして鋼鉄又はステンレス鋼を用いることが好ましい。金属ストライク溶液中のアノードケーシングの滞留時間は、好ましくは、約 15 秒である。

【0084】

銅ストライクの代わりに又はそれに加えて、任意的な段階では、アノードケーシングには、スズメッキの前にメッキステーションで銅メッキ層を設けることができる。アノードケーシングは、運搬アセンブリを通じて金属ストライクステーションから銅メッキステーションまで移送され、更に、好ましくは約 1.45 分のメッキ溶液内での滞留時間中に銅層でメッキされる。

【0085】

メッキステーションは、アノードケーシングにメッキする段階を行うのに十分な望ましいレベル又は容量のメッキ溶液が収容されるように構成されたタンクを含む。タンクは、好ましくは、メッキ溶液成分に耐性があり、それと反応しないポリプロピレン又はポリエチレンのようなポリマータンクである。好ましくは、ステンレス鋼であるアノードバスケットは、タンク内に位置決めされ、ペレット、スラグ、ボール、又は他の粒子の形態などの銅を含み、これが、イオンとしてメッキ溶液に入り、銅を置換してアノードケーシングの表面をメッキし、従って、メッキ溶液から除去される。アノードバスケットは、ストライクメッキ溶液中で導電性かつ安定である。メッキステーションは、1つ又はそれよりも多くのライン、ポンプ、フィルタ、及びバルブを含み、望ましい工程ループを提供することができる。一実施形態では、タンクは、本明細書で上述のような濾過ループを含むことができる。メッキ溶液は、流速約 3 ~ 約 5 倍のメッキ溶液容量 / 時間で濾過ループを通過して再循環することができる。メッキステーションは、望ましいメッキ層をアノードケーシングに付加するためにそれと作動的に接続した制御盤を含む。メッキ組成物の温度は、好ましくは、約 46 (115 °F) ~ 約 51.7 (125 °F) である。

【0086】

銅メッキ溶液の組成物は、一般的に、約 46.8 ~ 約 78 ミリリットル / リットル (6 ~ 約 10 オンス / ガロン)、好ましくは、約 62.5 ミリリットル / リットル (8 オンス / ガロン) の範囲のシアン化銅と、一般的に約 78 ~ 約 141 ミリリットル / リットル (10 ~ 18 オンス / ガロン)、好ましくは、約 125 ミリリットル / リットル (16 オンス / ガロン) の量のシアン化カリウムと、一般的に約 78 ~ 約 23.4 ミリリットル / リットル (1 ~ 3 オンス / ガロン)、好ましくは、約 15.6 ミリリットル / リットル (2 オンス / ガロン) の量の遊離シアン化物と、一般的に約 23.4 ~ 約 39 ミリリットル / リットル (3 ~ 5 オンス / ガロン)、好ましくは、約 31.2 ミリリットル / リットル (4 オンス / ガロン) の量の水酸化カリウムと、一般的に約 23.4 ~ 約 39 ミリリットル / リットル (3 ~ 5 オンス / ガロン)、好ましくは、約 31.2 ミリリットル / リットル (4 オンス / ガロン) の量のロッシェル塩とを含む。カソード電流密度は、一般的に約 323 ~ 約 861 アンペア / 平方メートル (30 ~ 80 アンペア / 平方フィート)、好ましくは、約 431 ~ 約 861 アンペア / 平方メートル (40 ~ 80 アンペア / 平方フィート) の範囲である。

【0087】

アノードケーシングは、続いて、濯ぎステーションに運ばれ、水、好ましくは、脱イオン水を用い、かつ本明細書で上述の逆流システムなどを用いて濯がれる。滞留時間は、好ましくは、約 0.25 分である。

【0088】

濯いだアノードケーシングは、活性化ステーションに運ばれ、そこで、アノードケーシングは、タンク内の活性化溶液に浸漬される。アノードケーシング活性化は、好ましくは、硫酸のような酸を含む酸溶液を用いる。他の酸を用いることもできる。好ましくは、酸は、殆どガスを発生しないものであり、活性化の間にアノードケーシングを侵蝕することにならない。酸は、溶液の総重量に基づいて、一般的に約 6 ~ 14 重量パーセント、望ましくは約 8 ~ 12 重量パーセント、好ましくは、約 10 重量パーセントの量で存在する。

活性化段階は、メッキするためにアノードケーシングの表面を活性化する。溶液中のアノードケーシングの滞留時間は、好ましくは、約 0.25 分間である。

【0089】

活性化に続き、アノードケーシングは、好ましくは、更に別の濯ぎステーションに運ばれ、水、好ましくは、脱イオン水を用い、かつ本明細書の上述のような逆流システムなどを用いて濯がれ、スズメッキステーションへの活性化溶液の残り物を低減するようにする。

【0090】

濯ぎ段階の後、本明細書で上述のように、メッキチャンバ 302 を用いてスズメッキ工程を行う。

10

【0091】

更に別の段階では、アノードケーシングに、水、好ましくは、脱イオン水を用い、かつ本明細書で上述のような逆流システムなどを用いて 1 つ又はそれよりも多くの濯ぎを行う。濯ぎの目的は、アノードケーシング上のあらゆる残留スズメッキ溶液を除去することである。一実施形態では、濯ぎ段階は、水、好ましくは、脱イオン水をアノードケーシングに噴霧する段階を含む。

【0092】

更に別の段階では、メッキアノードケーシングは、乾燥ステーションで強制空気を用いて乾燥させる。あらゆる適切な乾燥工程を用いることができる。一実施形態による乾燥ステーションでは、加熱風（例えば、約 65.56 (150 °F) ~ 約 104.44 (220 °F)) がアノードケーシングに向けられる。アノードケーシングは、一般的に、乾燥するまで、好ましくは、約 30 秒間にわたって乾燥ステーションに留まる。

20

【0093】

アノードケーシングが乾燥した後、クランプアセンブリ 320 の 1 つ又はそれよりも多くのクリップ 322 からそれを除去し、本明細書で上述のように電気化学電池内に組み込まれる。アノードケーシングがクランプアセンブリ 320 の 1 つ又はそれよりも多くのクリップ 322 から除去された後、クリップ及び / 又はクランプアセンブリは、好ましくは、電解又は浸漬で清浄化し、適切な剥離溶液を用いてメッキ溶液のあらゆる堆積物を除去する。

【実施例 1】

30

【0094】

いくつかのメッキ工程を評価し、プリズム電池アノードケーシングをメッキするのに適切である可能性があるものを識別した。アノードケーシングは、図 1 に示すものと同様の形状であった。それらは、両側をニッケルでメッキした鋼ストリップで作られ、形成したケーシングの外側寸法は、ほぼ 44.6 x 25.6 x 3.1 mm (長さ x 幅 x 高さ) であった。評価したメッキ工程は、以下の通りである。

1. バレル - バレルを回転して部品の振動及び均等なメッキをもたらす穿孔バレルの内部で行われるメッキ。

2. 手首作用を備えたバレル - バレル内の部品の振動を変更するためにバレルを他の非回転的運動でも移動するある一定の種類のバレルメッキ。

40

3. 揺動バレル - 円筒形バレルが、縦方向対称軸からオフセットしている軸線の周りを回転し、バレルが回転する時にバレルが一方の側から他方の側まで傾くようにするある一定の種類のバレルメッキ（例えば、イリノイ州シカゴ所在の「Harwood Line Manufacturing Company」の「揺動メッキバレル」）。

4. タンブル - バスケット内の部品を振動させ、バスケットが倒れる時に部品を次のステーションに移送するために各々回転ベルトを装備した 1 つ又は一連のバスケット（例えば、「Technic, Inc.」の「TUMBLE PLATER（登録商標）」工程）。

5. 回転流動 - 垂直回転ドーム内の部品が、間欠的にドームの周囲でカソードリングに対して遠心力で圧縮される工程（例えば、米国特許第 5,487,824 号及び第 5,5

50

65、079号)。

6．噴流層電極 - 部品及び流体（例えば、メッキ溶液）が、部品及び流体の中心流を上向きに向けることによって振動され、その後、部品及び流体が落下し、外向きに向けられる工程（例えば、米国特許第6、193、858号に説明）。

7．ラック - 対象物をクリップでラックに留め、次に、電解質溶液に入れる。

8．可変接触を備えたラック - 交互クランプフィンガを備えたラックメッキ（例えば、上述のもの及び米国特許第6、521、103号に説明）。

【0095】

各工程を観察し、いずれがアノードケーシングと共に機能し、ケーシングを適切に移動させることになるかを判断した。機能するものに対しては、アノードケーシングをスズでメッキし、メッキ外観を検査した。

10

【0096】

評価の結果は、表1にまとめている。タンブルメッキ及び噴流層電極メッキは、処理の観点から不適切であり、可変接触を備えたラックメッキのみが、外観不良、損傷部分、又は目に見えるメッキ欠陥のために不適格とされないメッキケーシングを生成した。

【0097】

表1に列記した化学物質には、メッキ溶液の全ての成分（例えば、スズ精鉱、酸溶液、メークアップ、光沢剤、抗酸化剤、及び水）が含まれる。用いたメッキ溶液の成分は、以下の通りである。

(a)「ROPLATE（登録商標）」Sn：硫酸第1スズ溶液、硫酸溶液（CP．Grade、SG-1.84）、「ROPLATE（登録商標）」Snメークアップ1-B号溶液、「ROPLATE（登録商標）」メークアップ2号溶液、及び「ROPLATE（登録商標）」Sn維持A溶液

20

(b)「TECHNISTAN BT1（登録商標）」：「TECHNISTAN（登録商標）」スズSnSO₄溶液、「TECHNI BT（登録商標）」水1溶液、「TECHNI BT（登録商標）」光沢剤2溶液、及び「NF抗酸化剤（登録商標）」1号溶液

(c)「TECHNISTAN BT2（登録商標）」：「TECHNISTAN（登録商標）」スズSnSO₄溶液、「TECHNI BT（登録商標）」水2溶液、「TECHNI BT（登録商標）」光沢剤2溶液、及び「NF抗酸化剤（登録商標）」1号溶液

30

(d)「TECHNISTAN（登録商標）」JB 3000：「TECHNISTAN（登録商標）」酸溶液、「TECHNISTAN（登録商標）」スズ精鉱溶液、「TECHNISTAN（登録商標）」JB 3000メークアップ溶液、「TECHNISTAN（登録商標）」光沢剤溶液、「TECHNISTAN（登録商標）」抗酸化剤溶液、及び脱イオン水

【0098】

(表1)

メッキ工程及び化学物質	処理	メッキ外観品質
バレル、A t o t e c h の「ROPLATE（登録商標）」Sn	適切	メッキを通るかき傷
手首作動を備えたバレル、T e c h n i c の「TECHNISTAN BT2（登録商標）」	適切	外観のかすみ、ケーシングの歪、深いかき傷
揺動バレル、T e c h n i c の「TECHNISTAN BT2（登録商標）」	限界	外観のかすみ、かき傷
タンブル、無し（処理を評価するための水のみ）	ケーシングは、メッキ溶液に浮遊し、機器表面に付着し、互いに入れ子になる	評価せず
回転流動、A t o t e c h の「ROPLATE（登録商標）」Sn及びT e c h n i c の「TECHNISTAN BT1（登録商標）」を通じて	限界	外観のかすみ、かき傷、ピンホール
噴流層電極、無し（処理を評価するための水のみ）	流動化媒体を加えても、噴水を維持することができない	評価せず
ラック、A t o t e c h の「ROPLATE（登録商標）」Sn及びT e c h n i c の「TECHNISTAN BT1（登録商標）」	適切	クランプ接触点でメッキが不適格～不十分、ピンホール、部品の曲がり
可変接触を備えたラック、T e c h n i c の「TECHNISTAN（登録商標）」JB 3000」	適切	適格

10

20

【実施例２】

【００９９】

可変接触を備えたラックメッキを全て「T e c h n i c、I n c .」から入手可能なくつかのスズメッキ化学物質で評価した（表２参照）。全ては、表２に示す電流密度により約１００アンペア・分でメッキした。電流密度の範囲を列記している場合には、範囲の少なくとも下限及び上限を評価した。

30

【０１００】

「TECHNISOLDER（登録商標）」化学物質は鉛を含むが、「TECHNISTAN（登録商標）」、「ROPLATE（登録商標）」、及び「CERAMISTAN（登録商標）」化学物質は含まなかった。用いた「TECHNISTAN（登録商標）」JB 3000」化学物質は、標準「JB 3000」化学物質と成分の比率が僅かに異なる。「JB 3000」化学物質は、「TECHNISTAN（登録商標）」酸溶液（１００ｍｌ／リットル）、「TECHNISTAN（登録商標）」スズ精鉱溶液（１６４ｍ

40

【０１０１】

メッキケーシングは、初期仕上げ光沢を評価した。「TECHNISTAN（登録商標）」BT2」及び「TECHNISTAN（登録商標）」JB 3000」化学物質の両方では、光沢仕上げが生成されたが、他のものは、艶消し仕上げが生成された。しかし、「TECHNISTAN（登録商標）」BT2」化学物質は、低電流密度で用いることが意図されており、高電流密度では激しく着色した仕上げとならずにメッキすることはできなかつ

50

た。

【 0 1 0 2 】

メッキアノードケーシングの試料には、ガス発生試験を行うが、この試験では、少量の亜鉛粉末がメッキケーシングのメッキ部分に配置され、この亜鉛粉末を小さい領域に押し込めて亜鉛粉末がない比較的大きな観察領域を残し、十分な33重量パーセントKOH電解質溶液を加えて亜鉛粉末及び隣接する観察領域を覆い、観察領域が亜鉛でメッキされるまで（一般的に1時間又はそれよりも長く）、20～40倍の拡大率で顕微鏡を用いて観察領域のガスの泡を検査した。初期に存在する泡は、閉じ込められた空気によるものである可能性があり、これは、観察領域の表面から除去し、その後に表れた泡のみをガス発生によるものとした）。泡形成は、ガス発生を示すと考えられた。表面欠陥（例えば、ピンホール及びかき傷）のみでの泡形成は、欠陥がスズメッキを通りニッケルメッキステンレス鋼基板まで延びていることを示すと考えられた。目に見える欠陥がない領域にわたって延びるいくつかの泡は、スズメッキが不適切であることを示すと考えられた。ガス発生試験の結果（形成された阿波の数を定性的に説明する）は、表2にまとめている。最良の結果は、「TECHNISTAN（登録商標）JB 3000」化学物質に見られた。

10

【 0 1 0 3 】

「TECHNISTAN（登録商標）BT2」及び「TECHNISTAN（登録商標）JB 3000」化学物質でメッキされたケーシングは、60及び50パーセント相対湿度に保存することによる変色も評価した。「JB 3000」化学物質でメッキしたケーシングは、変色に対する耐性が遥かに高かった。

20

【 0 1 0 4 】

全体として、可変接触を備えたラックメッキ及び光沢メッキの組合せのみで、適切な処理、許容可能なメッキ外観品質、ガス発生耐性、及び変色耐性が得られた。「TECHNISTAN（登録商標）JB 3000」を用いて電流密度が約807と約2153アンペア/平方メートルの間（75と200アンペア/平方フィートの間）でメッキされたケーシングは、「TECHNISTAN（登録商標）JB 3000」を用いて低電流密度でメッキされたケーシング及びあらゆる他の化学物質でメッキされたケーシングよりも光沢が良好な仕上げであった。「TECHNISTAN（登録商標）BT2」でメッキされたケーシングは、次に光沢があり、その次が「ROPLATE（登録商標）」Snでメッキされたケーシングであった。

30

【 0 1 0 5 】

（表2）

化学物質	電流密度	仕上げ	ガス発生	変色
「TECHNISOLDER (登録商標)」高速	538-2153 A/m ² (50-200 A/ft ²)	艶消し	泡が多い	試験せず
「TECHNISOLDER (登録商標) 900」	1076 A/m ² (100 A/ft ²)	艶消し	泡が多い	試験せず
「TECHNISOLDER (登録商標) NF 200」	1076 A/m ² (100 A/ft ²)	艶消し	泡が少ない	試験せず
「CERAMISTAN (登録商標) DM」	1076 A/m ² (100 A/ft ²)	艶消し	泡が多い	試験せず
「ROPLATE (登録商標)」Sn	43-183 A/m ² (4-17 A/ft ²)	光沢	泡がある程度ある	試験せず
「TECHNISTAN (登録商標) BT2」	1076 A/m ² (100 A/ft ²)	光沢	泡が少ない	1～2日後に着色
「TECHNISTAN (登録商標) BT2」	807-2153 A/m ² (75-200 A/ft ²)	光沢	泡が少ない	1～2日後に着色
「TECHNISTAN (登録商標) JB 3000」	807-2153 A/m ² (75-200 A/ft ²)	光沢	泡がない	5か月後に変色なし
「TECHNISTAN (登録商標) JB 3000」	22-538 A/m ² (2-50 A/ft ²)	光沢 (着色)	泡が多い	試験せず

10

20

【0106】

球形分光光度計を正反射除外反射率 (RSEX) モードで用いて、807～2153 A/m² (75～200 A/ft²) での「TECHNISTAN (登録商標) JB 3000」及び「TECHNISTAN (登録商標) BT2」でメッキされた試料ケーシングの総反射率を試験した。CIE (照明委員会) 1931色空間のYパラメータ値は、0が最大反射率を表し、100が無反射率を表す目盛で、それぞれ「JB 3000」に対して6.38及びBT2化学物質に対して48.41であった。

30

【実施例3】

【0107】

更に「TECHNISTAN (登録商標) JB 3000」化学物質 (実施例2に説明した比率の成分) を用いて、中間メッキ段階を用いる場合と用いない場合の両方で、光沢のある純粋な (非合金) スズ堆積を生成することに対して可変接触を備えたラックメッキを評価した。

【0108】

アノードケーシングは、実施例1と同じ寸法であり、銅ストリップ、両側をニッケルでメッキした銅ストリップ、又はケーシングの内部に銅層があるニッケル - ステンレス鋼 - 銅3層被覆ストリップのいずれかから作られた。3層被覆ストリップで作られたケーシングは、酸化物を除去して銅表面を活性化するために、スズメッキする前に10～15容量パーセント工業用硫酸溶液で酸エッチングした。

40

【0109】

以下に特に示す場合を除き、メッキ電流密度は、約1076アンペア/平方メートル (100アンペア/平方フィート) であり、スズメッキ時間は、約2～2.75分であった。比較的高水素過電圧金属 (基板材料に比較して) での中間メッキ (ストライク及び下地メッキ) を評価し、スズメッキ層が薄い、欠陥があるか、又は損傷がある場合にスズ層の接着性又はガス発生に対する保護が改良されたか否かを判断した。評価に含まれる中間

50

メッキ段階は、銅メッキ及びシアン化銅、酸性銅、アルカリ銅、シアン化青銅、及び無鉛シアン化青銅でのストライクであった。

【 0 1 1 0 】

アノードケーシングの試料は、実施例 2 に説明したガス発生試験を用いてガス発生を試験した。表 3 にまとめた結果により、ガス発生量は、「 J B 3 0 0 0 」メッキ化学物質を用いてスズでメッキされていない全てのケーシングに対して不適格に高く（泡が多い）、形成したケーシングの内部の基板の表面として、又は用いたスズメッキ時間（メッキ厚み）に対してスズをケーシングにメッキする前に堆積した中間層として、銅含有層をスズメッキの下に存在させることが必要であることが示されている。更に、これらの結果は、ストライク及びメッキ溶液中の汚染物質、特に、銅よりも高い水素過電圧を有する鉛の

10

【 0 1 1 1 】

（表 3）

S n メッキ化学物質	中間メッキ	ケーシング基板		
		鋼鉄	N i メッキ銅	N i - S S - C u 3 層被覆
なし	ストライクなし	多い	多い	多い
なし	C N C u ストライク	多い	ある程度～多い	
なし	C N 青銅ストライク	多い	多い	
なし	C N 青銅ストライク（無鉛）	多い	ある程度～多い	
J B 3 0 0 0	ストライクなし	多い	多い	なし～僅か
J B 3 0 0 0	酸性 C u ストライク		僅か～多い	
J B 3 0 0 0	アルカリ性 C u ストライク		ある程度	
J B 3 0 0 0	C N C u ストライク		なし	
J B 3 0 0 0	C N C u ストライク / C u 板		なし～僅か	
J B 3 0 0 0	C N 青銅ストライク		僅か～多い	
J B 3 0 0 0	C N 青銅ストライク（無鉛）		なし	
J B 3 0 0 0	N i ストライク		多い	

20

30

【実施例 4】

【 0 1 1 2 】

図 1 に示す電池のようなブリズム電池は、実施例 2 のガス発生試験で僅か以上の泡を生成しなかった種類のアノードケーシングを用いて作られた。電池アノードは、約 7 5 重量パーセントの低ガス発生亜鉛粉末、約 2 4 . 5 重量パーセントの電解質溶液（ 3 3 重量パーセントの K O H 及び 1 重量パーセント Z n O を含有する）、約 0 . 3 5 重量パーセントの「 C A R B O P O L（登録商標） 9 4 0 」結合剤、約 0 . 0 3 重量パーセントの I n (O H)₃、約 0 . 0 2 重量パーセントの「 D I S P E R B Y K（登録商標） 1 9 0」、及び約 0 . 1 重量パーセントの付加的な水の混合物であった。負の電極チャンバ（セパレータの負の電極側）の初期空隙容積は、約 0 . 5 5 c m³、又は約 1 6 . 8 パーセントであった。

40

【 0 1 1 3 】

密封電池 O C V 試験を用いて試料電池を試験し、内部ガス発生作用を評価した。カソードケーシングの空気穴は、エポキシで密封し、本質的に酸素が入ることができず、利用可能な酸素は、密封時に電池に含まれたものだけになるようにした。水素は、密封電池に存在する酸素の一部と反応してそれを消費し、それに比例して開回路の電圧を低減するために、電池の開回路電圧を 4 5 で 2 週間保存した後に測定し、密封した後に電池内で発生する水素ガスの量の定量的指標を得た。

50

【 0 1 1 4 】

平均密封電池のOCVを表4にまとめている。1つよりも多いロットを試験した場合には、平均は、試験した各ロットに対して示している。平均OCVは、全て少なくとも0.762であった。一般的に、この試験では、少なくとも0.9ボルトの平均OCVが望ましく、好ましくは、平均OCVは、少なくとも0.95ボルトであることが見出されている。OCVは、高くなるほど良好であるが、密封電池には限られた量の酸素しか存在しないために、最大値は、通常、約1.0ボルトである。

【 0 1 1 5 】

(表4)

中間メッキ	ケーシング基板	
	Niメッキ鋼	Ni-SS-Cu3層被覆
ストライクなし		0.762
Cuストライク	0.762, 0.809, 0.811, 0.972	
Cuストライク/Cuメッキ	0.871	
青銅ストライク(無鉛)	0.879, 0.883 (1076A/m ² 、1分)	

10

【 0 1 1 6 】

また、ニッケル-ステンレス鋼-銅3層被覆から作られたアノードケーシングを備えた電池及びニッケルメッキ鋼で作られ、可変接触を備えたラックメッキ及び「JB 3000」化学物質を用いた銅ストライク及び続いてスズでメッキされたアノードケーシングを備えた電池は、60で17日間保存した後に1ボルトの限界電流に対しても試験された。非メッキ3層被覆ケーシングを備えた電池に対する平均限界電流は273mAであり、後メッキニッケルメッキ鋼ケーシングを備えた電池に対する平均限界電流は296mAであった。

20

【 0 1 1 7 】

1076 A/m^2 (100 A/ft^2)で2分間のメッキが、満足することができるものであると判断された。メッキ電流密度及び/又は時間を増大させると、スズの層が厚くなり、内部ガス発生に対する保護が改善することになる。これらの条件下では、メッキスズ層の厚みは、走査型電子顕微鏡断面(AS TM B 487)により判断すると、内面が約 $4.6\sim 4.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、ケーシングの外側が、約 $6.8\sim 7.9\text{ }\mu\text{m}$ であることが見出された。一般的に、良好な腐食保護のためには、アノードケーシングの外側の平均スズ厚みは、約 $8\text{ }\mu\text{m}$ であることが望ましい。アノードケーシングの内面の最小平均スズ厚みは、連続スズ層を達成するのに必要な最小値であり、最大平均スズ厚みは、部品が適合するという観点から容認することができる最大アノードケーシング寸法であることになる。一般的に、約 $2\text{ }\mu\text{m}$ が、内面にスズの連続層をもたらすことが見出されており、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ までの層は、適合性の問題もなく容認することができる。アノードケーシングの内側の凹部の平均スズ厚みは、好ましくは、 $4\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ であることになる。

30

【 0 1 1 8 】

一般的に、約 $807\sim 2153\text{ A/m}^2$ の範囲の電流密度及び約 $0.75\sim 3$ 分のメッキ時間で「JB 3000」光沢スズ化学物質を用いて、可変接触を備えたラックメッキ工程でメッキされるアノードケーシングに満足できるメッキスズ層を生成することが見出された。様々な組合せの電流密度及びメッキ時間で許容可能なメッキアノードケーシングを生成することができるが(例えば、同様のアンペア-分のメッキを生成する)、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ を超えてメッキの量を増大しても付加的な利点は殆どない。

40

【 0 1 1 9 】

本発明には、開示した概念から逸脱することなく様々な修正及び改良を行うことができることは、本発明の実施者及び当業者によって理解されるであろう。与えられる保護の範囲は、特許請求の範囲及び法律により許可される解釈の幅によって判断されるものとする

50

。

【符号の説明】

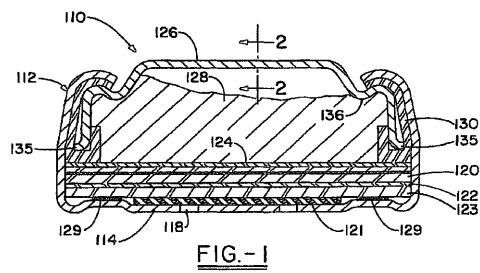
【 0 1 2 0 】

1 1 0 電池

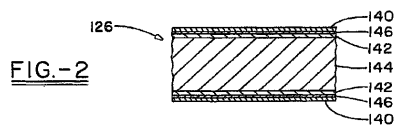
1 1 2 カソードケーシング

1 2 6 アノードケーシング

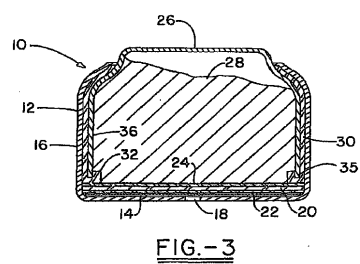
【図 1】



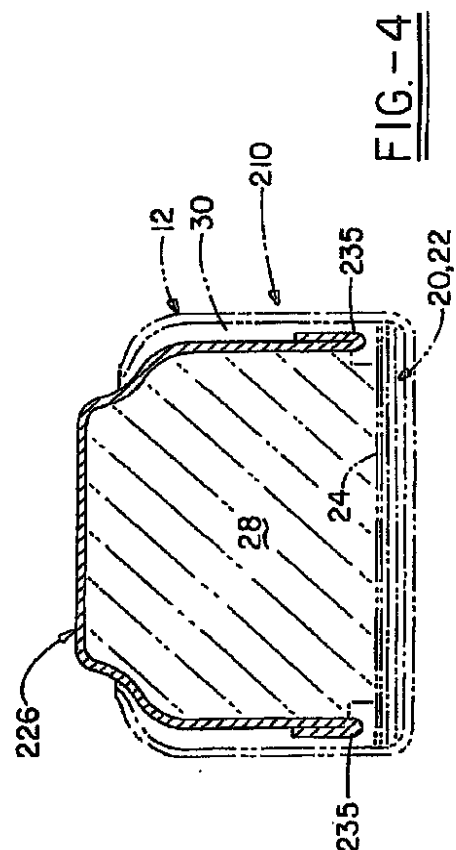
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/06</i>	<i>T</i>
<i>C 2 5 D</i>	<i>5/26</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 5 D</i>	<i>5/26</i>	<i>K</i>
<i>C 2 5 D</i>	<i>7/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 5 D</i>	<i>7/00</i>	<i>W</i>
<i>C 2 5 D</i>	<i>17/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 5 D</i>	<i>17/08</i>	<i>G</i>

(72)発明者 クレメン マーク ピー
 アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 4 5 ウェストレイク リンカーン ロード 3 1 1 0 0

(72)発明者 ゲオ ジンドン
 アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 4 5 ウェストレイク リーズ コート トレイル 1 9 1
 8

審査官 長谷山 健

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 5 6 2 0 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 1 7 2 8 7 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 3 0 7 7 3 9 (J P , A)
 特開平 0 9 - 1 2 9 1 9 6 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 0 1 7 9 4 3 8 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 H 0 1 M 2 / 0 2
 H 0 1 M 4 / 6 4
 H 0 1 M 4 / 6 6
 H 0 1 M 6 / 1 2
 H 0 1 M 1 2 / 0 6
 H 0 1 M 4 / 0 6
 C 2 5 D 5 / 2 6
 C 2 5 D 7 / 0 0
 C 2 5 D 1 7 / 0 8