



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101501883 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 30

(21) 申请号 200780029514. 8

(22) 申请日 2007. 06. 08

(30) 优先权数据

60/811, 825 2006. 06. 08 US

11/811, 092 2007. 06. 08 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 02. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/013628 2007. 06. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02007/146192 EN 2007. 12. 21

(73) 专利权人 永备电池有限公司

地址 美国密苏里州

(72) 发明人 M·P·克勒门 J·郭

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 温大鹏 曹若

(51) Int. Cl.

H01M 2/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 2514498 Y, 2002. 10. 02, 说明书第 2 页第 6-11 行及其附图 1.

CN 1382833 A, 2002. 12. 04, 说明书第 1 页第 20 行 - 第 33 行.

审查员 张健

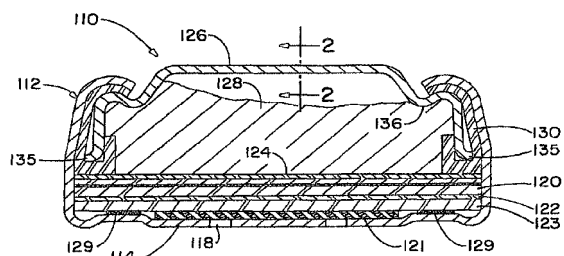
权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用于碱性电池的镀锡阳极套壳

(57) 摘要

一种用于碱性电池的镀锡阳极套壳, 所述阳极套壳具有至少位于所述套壳的内表面上, 优选位于所述阳极套壳的整个外表面上, 的光亮锡或光亮锡合金表面层。本发明还披露了用于制备阳极套壳和制造包含所述阳极套壳的电化学电池的方法。在优选实施例中, 在较高的电流密度下利用接触可变的挂镀工艺对所述阳极套壳进行镀覆, 其中挂镀装置的夹具组件的多个部分与所述阳极套壳的不同部分进行可变地或交替地接触, 因此使得对所述阳极套壳的整个表面进行镀覆。镀覆有光亮锡的表面是具有较高氢超电势的金属, 这减轻了使用该套壳的电池中的冒气现象。



1. 一种制造电化学电池的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (a) 提供包括钢层的板片作为基板;
 - (b) 由所述基板形成负电极套壳;
 - (c) 利用挂镀工艺将包括光亮锡且具有 1-10 微米的平均厚度的锡层电镀到所述基板上,所述挂镀工艺在接触可变的情况下保持着所述负电极套壳以使得当负电极套壳位于镀覆溶液中时,镀覆装置与所述负电极套壳的部分选择性地接合和脱离接合,且电镀电流密度为 538-2691 安培 / 平方米;
 - (d) 将包括锌和碱性水溶液电解质的负电极材料沉积在所述负电极套壳的凹进部分中,从而使所述负电极材料与所述负电极套壳上的所述锡层接触;并且
 - (e) 将所述负电极套壳和所述负电极材料与正电极和正电极套壳组合起来以便形成密封电池。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中用 807-2153 安培 / 平方米的电流密度电镀所述锡层。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述锡层的平均厚度为 2.5-9 微米。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述基板包括位于所述负电极套壳的凹进部分的至少一部分上的中间铜层,且所述铜层在将所述光亮锡层电镀到所述负电极套壳上之前被施加到所述钢层上。
5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述铜层被包覆到所述钢层上。
6. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述铜层被电镀到所述钢层上。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述铜层是具有 0.2-2.0 微米的平均厚度的打底镀层。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述铜层是具有 0.5-1.0 微米的平均厚度的打底镀层。
9. 根据权利要求 6 至 8 中任一项所述的方法,其中利用挂镀工艺电镀所述铜层,所述挂镀工艺在接触可变的情况下保持着所述套壳,且电镀电流密度为 323-646 安培 / 平方米。
10. 根据权利要求 6 至 8 中任一项所述的方法,其中用包括氰化铜的镀覆溶液电镀所述铜层。
11. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述负电极套壳具有大于 11.6 毫米的最大直径或最大长度尺寸。
12. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述电池具有棱柱形形状。
13. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述电池是锌 - 空气电池组电池。

用于碱性电池的镀锡阳极套壳

技术领域

[0001] 本发明涉及一种阳极套壳,所述阳极套壳具有至少位于所述套壳的内表面上,优选位于所述阳极套壳的整个外表面上,的锡外表面层,且本发明涉及一种包含所述阳极套壳的电化学电池。本发明还披露了用于制备阳极套壳和制造包含所述阳极套壳的电化学电池的方法。

背景技术

[0002] 电化学电池,如棱柱形电池和钮扣电池,可用于多种电子装置中。碱性棱柱形电池非常适合用于包括无线装置的装置中,如键盘或鼠标、MP3 播放器、flash MP3 播放器以及 **BLUETOOTH®** 无线耳机等。碱性钮扣电池,如锌-二氧化锰电池(锌锰电池)和锌-银电池,通常用于小型装置如表和手持式计算器中,且锌-空气电池特别适用于电子助听器中。商用的碱性电池通常包括负电极(阳极)和正电极(阴极),所述负电极(阳极)包括阳极套壳,所述正电极(阴极)包括阴极套壳。阳极套壳和阴极套壳都具有形状相似的本体,如盘形或杯形,它们分别具有封闭端部和通常与该封闭端部相对的开口端部。负电极通常使用锌或锌合金作为活性材料且使用碱性电解质如氢氧化钾。在所有的电池材料都被置于阳极和阴极套壳内的所需位置处之后,该阳极套壳被插入阴极套壳内,且电绝缘材料位于所述阳极套壳与阴极套壳之间,其中通常通过卷边的方式对电池进行密封。在过去,水银被用于负电极活性材料混合物中以便提高负电极内的导电性和减轻氢冒气现象,所述氢冒气现象可能出现在电池放电过程中以及电池的贮存和闲置期间。出于环境以及人类和动物健康方面的考虑,人们希望能显著减少或消除包括钮扣电池在内的所有电化学电池中的水银。

[0003] 如果不对电池做出任何其它改变就消除水银的话会导致产生电池泄漏,所述电池泄漏是由于以下原因中的一个或多个原因造成的:电池内的冒气、密封区域的毛细管作用、在电池内的电位差驱动作用下出现的电化学爬电以及受损的电池密封部件。此外,钮扣型锌-空气电池内的压力会导致疏水层从空气电极上被剥离下来,这会形成空隙空间,从而导致电解质积聚在其中。电解质的这种积聚会阻碍空气到达电池的空气电极。

[0004] 人们已经提出了多种不同的方案来尝试消除钮扣型电池中的泄漏问题,同时显著减少或消除电池中的水银含量。

[0005] 授权给 Ramaswami 等的美国专利 No. 6, 830, 847 涉及一种锌-空气钮扣电池,所述电池包括阴极套壳和阳极套壳,其中该阳极套壳被插入该阴极套壳内。该阳极套壳由多个包覆金属层,例如镍/不锈钢/铜,制成。据报导具有保护性的金属被镀覆到阳极套壳的暴露出来的周部边缘上。所希望使用的金属选自铜、锡、镉、银、黄铜、青铜或金。

[0006] 授权给 Guo 等的美国专利 No. 6, 602, 629 披露了一种改进的钮扣空气电池,所述电池中的水银含量为零、在阳极杯的密封表面上没有镉、且具有活性材料,所述活性材料包括加入了铅合金成分的锌。镉或具有更高的氢超电势的另一种金属可被置于阳极杯的内表面上或被置于内表面的并未处在密封区域中的那些部分上。

[0007] Braunger 等的公开号为 No. 2003/0211387 的美国专利申请涉及一种原电池,所述

原电池具有处于壳体中的碱性电解质和锌负电极,所述壳体已钮扣电池的形式存在,其中至少在电池帽的外层上涂覆有不含镍的 Cu-Sn- 合金或涂覆有不含镍的 Cu-Sn-Zn 合金。在该帽的内表面上也可施加相同的涂层,如果需要的话,电池壳体的另一半的内表面、电池的杯、以及电池的外表面上也可涂覆有相同的材料。

[0008] 授权给 Gordon 等的美国专利 No. 6, 060, 196 涉及一种基于锌合金阳极的电化学电池,所述电池产生气体和 / 或能量。电池的结构使得锌合金阳极材料成为壳体的一体部分且与包含微量缓蚀剂的碱性电解质接触。锌阳极帽是锌合金,所述锌合金包含选自以下组群的至少一种金属,所述组群包括铅、镉、镉、铋及其组合。锌帽具有铜、锡或不锈钢包覆外层,据报导这样做可保护锌阳极不受大气腐蚀。

[0009] Toshiba Battery Co. Ltd. 的公开号为 No. 07-057705 的日本早期公开专利申请涉及一种电池组,所述电池组使用非汞齐化的锌作为负极活性材料且使用碱性电解质,且所述电池组具有密封板,所述密封板还用作正极套壳内部的负极集流器。该密封板由铜 / 不锈钢 / 镍三层包覆材料制成,且随后通过无电镀覆或电解镀覆在密封板的一部分或整个密封板上覆盖铅、锡、镉或铋或合金。据报导,通过覆盖具有较高的氢超电势的金属使得覆盖了成形时在表面上产生的裂纹或针孔,这使得消除了会导致氢气逸出的活性位点从而阻止了氢气的逸出。

[0010] Toshiba Ray O Vac Co. 的申请号为 No. 50-134137 的日本早期公开专利申请披露了以下内容:在镀镍的阳极密封板的缘边部分上涂覆氮氧化物,所述缘边部分被附接到板的绝缘体填料上。据报导,这种涂覆氮氧化物的处理方式防止了电解质的泄漏。

[0011] 当通过例如电解镀覆或无电镀覆或既通过电解镀覆又通过无电镀覆这样的工艺来镀覆阳极套壳时,会出现许多问题。这种问题的例子包括:阳极套壳精整面具有雾纹外观、云纹外观、无光泽外观或类似外观,具有这种外观的精整面是不希望出现的且这会导致与更希望出现的外观相比出现更大量的冒气;阳极套壳具有刮痕、切口或类似特征,这会导致产生不希望出现的外观且如果具有更低氢超电势的基板被暴露出来的话会导致冒气现象的加剧;阳极套壳在镀覆工艺过程中会出现集聚,这会导致出现不完全或不均匀的镀覆或既导致出现不完全的镀覆又导致出现不均匀的镀覆;套壳彼此之间出现粘附,例如在套壳的平表面之间出现粘附,这是由于镀覆溶液的表面张力或由于浮在镀覆溶液中的套壳的表面张力以及这两种原因的组合原因造成的,这会导致出现不完全或不均匀的镀覆或既导致出现不完全的镀覆又导致出现不均匀的镀覆;在镀覆过程中阳极套壳在镀覆装置中不适当地流动;以及套壳具有受损区域如弯曲区域和翘曲区域。

发明内容

[0012] 就以上方面而言,本发明可提供如下所述的优点中的一个或多个优点。

[0013] 本发明可提供一种电化学电池,如棱柱型电池或钮扣型电池,所述电池中并未加入水银、该电池具有较高的耐泄漏和耐盐析性能、同时该电池的制造和商业化又是具有成本效益的、且该电池呈现出了令人满意的电性能。

[0014] 本发明可提供一种用于电化学电池的阳极套壳,所述阳极套壳具有至少位于所述阳极套壳的表面内部上的锡外层,与现有技术中的没有锡层的阳极套壳相比,所述锡外层提供了相对较低的氢冒气速率。所述锡层优选作为连续、光滑均匀的没有污染物的层被沉

积在所述套壳的所有表面上,这包括可与所述电池中的电解质接触的任何表面,包括阳极套壳切割边缘。

[0015] 本发明可提供具有阳极套壳的电化学电池,所述阳极套壳具有至少位于所述阳极套壳的内表面上的锡外层,其中所述电池中并未加入水银。

[0016] 本发明可提供具有光亮的镀覆金属表面层的阳极套壳,所述金属表面层优选位于所述阳极套壳的整个表面上,其中所述金属表面层是包括锡或锡合金的具有较高氢超电势的金属。

[0017] 本发明可提供一种具有成形后镀覆的后镀覆层的阳极套壳,所述后镀覆层中没有缺陷如针孔、刮痕和未镀覆区域,所述缺陷会导致基板暴露于电池电解质,这会导致加剧冒气现象。

[0018] 本发明可提供用于形成阳极套壳的方法,所述阳极套壳具有至少位于所述阳极套壳的内表面上的锡层,且本发明可提供用于制备包含本发明所披露的阳极套壳的电化学电池的方法。在优选实施例中,所述方法包括使用接触可变的挂镀装置以便至少在所述阳极套壳的内表面上镀覆锡层,当所述阳极套壳位于镀覆溶液中时,所述镀覆装置与所述阳极套壳的部分选择性地接合和脱离接合,从而对所述阳极套壳的整个表面进行镀覆。

[0019] 本发明的一个方面是一种电化学电池组电池 (battery cell),所述电化学电池组电池具有包括正电极套壳和负电极套壳的壳体、正电极、包含锌的负电极以及碱性水溶液电解质。所述负电极套壳包括金属基板、包括锡且具有比铜的氢超电势更大的氢超电势的光亮的电镀表面层、以及位于所述表面层下面的包括铜的层。

[0020] 一种制造电化学电池的方法包括以下步骤:(a) 提供包括钢层的板片作为基板;(b) 由所述基板形成负电极套壳;(c) 利用挂镀工艺将包括光亮锡且具有 1 至 10 微米的平均厚度的层电镀到所述基板上,所述挂镀工艺在接触可变的情况下保持着所述负电极套壳,且电镀电流密度为 538 至 2691 安培/平方米;(d) 将包括锌和碱性水溶液电解质的负电极材料沉积在所述负电极套壳的凹进部分中,从而使所述负电极材料与所述负电极套壳上的所述锡层接触;并且(e) 将所述负电极套壳和所述负电极材料与正电极和正电极套壳组合起来以便形成密封电池。

[0021] 一种制造电化学电池组电池的方法包括以下步骤:(a) 提供包括非包覆钢层的板片作为基板;(b) 由所述基板形成负电极套壳;(c) 清洗所述负电极套壳,且随后对所述经过清洗的负电极套壳进行冲洗;(d) 利用挂镀工艺在所述经过清洗和冲洗的负电极套壳上电镀上具有 0.5 至 1.0 微米的平均厚度且包括铜的中间打底镀层,所述挂镀工艺在接触可变的情况下保持着所述负电极套壳;(e) 利用挂镀工艺将包括光亮锡且具有 1 至 10 微米的平均厚度的层电镀到所述基板上,所述挂镀工艺在接触可变的情况下保持着所述负电极套壳,且电镀电流密度为 538 至 2691 安培/平方米;(f) 将包括锌和碱性水溶液电解质的负电极材料沉积在所述负电极套壳的凹进部分中,从而使所述负电极材料与所述负电极套壳上的所述锡层接触;并且(g) 将所述负电极套壳和所述负电极材料与正电极和正电极套壳组合起来以便形成密封电池。

[0022] 一种制造电化学电池组电池的方法包括以下步骤:(a) 提供包括板片的基板,所述板片具有层,所述层包括包覆到钢层上的铜包覆层;(b) 由所述基板形成负电极套壳,且所述层包括位于所述负电极套壳的凹进表面上的铜;(c) 清洗所述包括铜的层的表面;(d)

利用挂镀工艺在所述包括铜的层的所述经过清洗的表面上电镀上包括光亮锡且具有 1 至 10 微米的平均厚度的层,所述挂镀工艺在接触可变的情况下保持着所述负电极套壳,且电镀电流密度为 538 至 2691 安培/平方米;(e) 将包括锌和碱性水溶液电解质的负电极材料沉积在所述负电极套壳的凹进部分中,从而使所述负电极材料与所述负电极套壳上的所述锡层接触;并且(f) 将所述负电极套壳和所述负电极材料与正电极和正电极套壳组合起来以便形成密封电池。

[0023] 所属领域技术人员结合以下说明书、权利要求书和附图将进一步理解并意识到本发明的这些及其它特征、优点和目的。

附图说明

[0024] 通过阅读本发明的详细描述并结合附图将更好地理解本发明且将易于意识到本发明的其它特征和优点,其中:

[0025] 图 1 是具有阳极套壳的棱柱型空气电化学电池的剖视图;

[0026] 图 2 是沿图 1 中的线 2-2 穿过阳极套壳的材料构造的放大剖视图,图中示出了用于阳极套壳的层系统的一个实施例;

[0027] 图 3 是具有阳极套壳的钮扣型空气电化学电池的剖视图,所述阳极套壳具有位于套壳的内表面上的锡外层;

[0028] 图 4 是使用再折叠型阳极套壳的钮扣型空气电化学电池的剖视图;和

[0029] 图 5 示意性地示出了用于对本发明的阳极套壳进行镀锡的接触可变的挂镀装置的一个实施例,所述接触可变的挂镀装置包括镀覆室。

具体实施方式

[0030] 本发明的阳极套壳用于电化学电池,如钮扣电池、圆柱形电池、扁平电池 (flat cell) 或棱柱形电池 (prismatic cell) 中。所述电池可以是任何电化学系统中的一种电化学系统,对于所述电化学系统而言,希望在成形的阳极套壳上镀锡。优选的电池类型是那些包含碱性水溶液电解质的电池,如包含锌作为负电极活性材料的碱性电池,所述碱性电池的实例包括:包括二氧化锰、羟基氧化镍、氧化银和氧中的一种或多种物质作为正电极活性材料的电池。在优选实施例中,所述电池是具有催化电极的流体去极化电池。电池所使用的流体优选是气体,如来自周围大气的氧。流体去极化电化学电池包括金属-空气电池,如锌-空气电池(在下文中也被称作空气电池)。

[0031] 尽管本发明的电池中可加入水银,例如基于锌的重量而言约为 3% 的水银,但所希望的是:本发明的优选电池中所包含的水银量仅为电池部件中天然存在的水银量。即,在优选实施例中,本发明的电池包括的水银量通常小于电池总重量的百万分之五十 (50ppm)、所希望地是小于百万分之十 (10ppm)、优选小于百万分之五 (5ppm) 且更优选小于百万分之二 (2ppm)。授权给 Guo 等的美国专利 No. 6, 602, 629 中披露了用于确定电池中的总体水银水平的方法,所述专利的整体内容在此作为参考被引用。

[0032] 本发明的扁平电池或棱柱形电池通常具有矩形形状,但并不限于该矩形形状,且可以是方形的而具有大体上等于电池宽度的长度,或要不然可具有非圆柱形的形状。本发明可与被设计与阳极活性材料相接触的任何阳极套壳一起使用。本发明最适用于无法利

用更具成本效益的工艺,如喷泉床电极镀覆工艺,进行有效镀覆的那些阳极套壳。通常情况下,喷泉床电极工艺无法对具有大于约 11.6mm 的最大直径或长度的电池进行有效镀覆。在优选实施例中,本发明的电池具有最大长度、宽度和高度尺寸,其中所述最大长度在约 22 至约 53mm 的范围内,最大宽度尺寸在约 10 至约 32mm 的范围内,且最大高度尺寸在约 4 至约 5mm 的范围内。这些实施例中的阳极套壳可具有在约 21 至约 52mm 范围内的长度、在约 9 至约 31mm 范围内的宽度和在约 3 至约 4mm 范围内的高度。

[0033] 本发明的钮扣型电池通常具有圆柱形形状且具有大于其总高度的最大直径。该最大直径通常处在约 4mm 至约 35mm 之间、所希望地为约 5mm 至约 35mm。该最大直径优选不大于约 30mm 且更优选不大于约 20mm。该钮扣型电池具有最大高度或厚度,所述最大高度或厚度是垂直于直径方向测得的,所述最大高度或厚度通常为约 1mm 至约 20mm、所希望地为约 1mm 至约 15mm。该最大高度优选不大于约 10mm 且更优选不大于约 8mm。本发明的碱性锌-空气钮扣电池包括,但不限于,PR41、PR44、PR48、PR63 和 PR70 的国际电工委员会(I. E. C.) 国际标准规格。碱性锌-氧化银电池包括,但不限于 IEC 300 系列电池以及 IEC13 和 IEC76 型号的氧化银电池。

[0034] 图 1 示出了包括本发明的阳极套壳 126 的棱柱形电池 110 的优选实施例。如图所示的电池 110 是空气电池,所述空气电池包括阴极套壳 112,所述阴极套壳优选由镀镍钢制成。阳极套壳 126 和阴极套壳 112 通常具有棱柱形形状,且优选为矩形,且每个套壳 126、112 限定出四个线性或非线性的侧壁,所述侧壁被连接至基底或中心区域,所述基底或中心区域优选大体上呈平面。另一种可选方式是,套壳 112 可具有基底,所述基底具有从该套壳基底的周部部分向外伸出的区域。如果需要,则套壳,通常为阳极套壳,可包括单个或多个阶梯。

[0035] 图 3 示出了包括阳极套壳 26 的钮扣电池 10 的优选实施例,所述阳极套壳是大体上呈杯形的金属部件。图 3 所示的电池 10 是空气电池,所述空气电池包括阴极套壳 12,所述阴极套壳是杯形套壳且优选由镀镍钢制成从而使得其具有相对较平的中心区域 14,所述中心区域与具有均匀高度的直立壁部 16 邻接且被所述壁部围绕。另一种可选方式是,在一个实施例中,罐底的中心区域 14 可从罐底的周部部分向外伸出。在阴极罐 12 的底部中存在至少一个孔 18 以使用作空气进入端口。

[0036] 现在参见图 1 至图 3 对本发明的电化学电池做进一步描述,正电极,如空气电极 20、120,被设置在阴极套壳 12、112 的底部附近。空气电极 20、120 可以是适用于空气电极中的任何材料,但优选是碳、锰的氧化物 (MnO_x) 和聚四氟乙烯 (PTFE) 的混合物。该混合物还可选地包含通常存在于聚四氟乙烯中的表面活性剂。空气电极 20、120 还优选具有层压在其上的聚四氟乙烯 (PTFE) 层 22、122。聚四氟乙烯层 22、122 被层压在空气电极 20、120 的下侧(接近电池底部)上,如图 1 和图 3 所示。空气电极 20、120 还优选包含金属丝网,所述金属丝网优选由镍金属板网制成,所述金属丝网被埋置在空气电极中且位于该空气电极 20、120 的与该聚四氟乙烯层压层 22、122 相对的侧部上。空气电极 20、120 可选地还可包含位于聚四氟乙烯层 22、122 与套壳 12、112 的底部的平的中心区域 14、114 之间的隔膜 123,如聚四氟乙烯膜。至少一个分隔层 24、124 被置于空气电极 20、120 上方。多孔材料层 121 优选被置于空气电极 20、120 与套壳 12、112 的底部之间以便将空气均匀地分布到电极 20、120 上。密封剂 129 如热塑性热熔粘结剂,例如来自 Research Triangle Park, NC, USA

的 Forbo Adhesives, LLC 的 **SWIFT**® 82996, 可用来将阴极的部分结合到阴极套壳 112 上。

[0037] 电池 10、110 还包括阳极套壳 26、126, 所述阳极套壳形成了电池的顶部。该阳极套壳 26、126 优选由基板形成, 所述基板包括具有足以实现预期用途的机械强度的材料, 其中所述基板上还能够镀覆导电金属。在一个实施例中, 该套壳基板是单个材料层, 例如, 但不限于, 钢 (例如不锈钢、软钢或冷轧钢)、铝、钛或铜, 且优选为软钢。在优选实施例中, 对阳极套壳基板进行了预镀覆, 即在成形为套壳之前进行镀覆, 或在阳极套壳基板上包覆至少一个附加层。优选的预镀覆和包覆材料包括, 但不限于, 镍、铜、钢、锡及其组合, 所述材料可用来防止基板在套壳成形之后进行后镀覆而在阳极套壳上镀上打底镀层 (strikelayer) 和 / 或锡或锡合金的锡层这一过程之前产生腐蚀。预镀覆或包覆的层或者预镀覆和包覆的层还提供了防止在后镀覆的层中存在的任何针孔、损伤或其它缺陷暴露于具有更低氢超电势的基板材料的优点, 以及提高了与随后施加的层之间的粘结力的优点。另一种可选方式是, 在成形后在该成形壳体上镀覆锡或锡合金的锡层这一过程之前, 可在存在缓蚀剂的情况下将用于形成阳极套壳的材料或成形的阳极套壳或将用于形成阳极套壳的材料和成形的阳极套壳贮存在封闭环境中。

[0038] 在一个优选实施例中, 基板材料包括镀镍钢, 优选包括镀镍的软钢 (低碳钢)。正如本文所使用地, 软钢是包含重量百分比为约 0.15% 至约 0.30% 的碳和重量百分比小于约 0.75% 的锰的低碳钢。镍层 142 在其上不存在外部锡层时保护了钢带 144 的外表面且被设置在钢 144 的两侧上, 如图 2 所示, 因此, 在进行后镀覆之前, 阳极套壳 126 从外部到内部依次优选为 Ni / 软钢 / Ni。可使用其它层压材料形成阳极套壳 26、126, 这包括位于不锈钢基板上的双层层压铜层或由三个以上的层制成的层压层。

[0039] 可用于形成阳极套壳 26、126 的其它镀覆材料或包覆材料 (即具有结合到另一金属层上的至少一个金属层的层压材料) 的实例按从外层到内层的次序包括其它的三层材料如镍 / 不锈钢 / 铜、双包覆材料层如不锈钢 / 铜以及四层材料如镍 / 不锈钢 / 镍 / 铜, 这些层存在于将锡层镀覆在阳极套壳 26、126 的表面上之前。

[0040] 阳极套壳 126 还可设有打底镀层 146 或可选地设有附加的预镀覆层, 这优选是使用接触可变的挂镀装置例如下文所述的接触可变的挂镀装置实现的。优选的打底镀层或预镀覆层是铜, 所述铜促进了阳极套壳 126 与锡层之间的粘结。

[0041] 阳极套壳 26、126 至少在阳极套壳 26、126 的内表面 36、136 上镀覆有锡层或锡合金层。优选在阳极套壳 26、126 的大体上整个表面上镀覆锡或锡合金层。该锡或锡合金层使得在阳极套壳的内表面上提供了具有相对较高的氢超电势的金属, 这减轻或防止了电池内的阳极套壳出现冒气现象。适当的锡合金的实例包括, 但不限于, 具有铜和锌中的至少一种物质的锡合金 (例如铜、锡和锌的重量比为约 58 : 32 : 10 或者锡和锌的重量比为 75 : 25)。在优选实施例中, 锡在锡合金中的重量百分含量大于 50%, 例如纯锡 (即非合金化的锡, 其中包含的总杂质重量百分含量小于 1% 且以下物质中的每种物质的含量优选小于百万分之十 (10ppm): 铬、铁、钼、砷、锑、钒、镉、铜、镍和铝)。在优选实施例中, 阳极套壳 26、126 的整个外表面上都镀有锡层 140, 如图 2 所示。在优选实施例中, 该锡或光亮锡合金层是光亮锡或锡合金层。正如下文所使用地那样, 除非以其它方式指明, 否则锡层可包含纯锡或包含包括锡的合金。光亮锡层的表面上优选没有可见斑点或污损, 以便在最大程度上防止在电池内出现产生气体的反应。

[0042] 正如本文所使用地,光亮锡层指的是包括通过镀覆工艺产生的锡或锡合金的层,在所述镀覆工艺中,根据 ASTM B545-97 第 4.3.2 部分而在镀覆溶液中使用光亮剂。光亮剂通过抑止镀覆溶液对表面上的高点进行优先镀覆的这种通常倾向的方式而在微观水平上对金属沉积进行控制,所述高点会具有更高的电位。光亮剂可被吸引到高电位点上并暂时阻挡该高电位点,从而使金属离子被迫沉积在别处且随后随着局部高电位点的消失而散开。这防止了金属簇群的形成且产生了非常光滑的表面。所希望的是,该光亮锡层的表面将具有 CIE(照明委员会)1931 色彩空间上的处在约 1 至约 40 的范围内、优选不大于约 20、更优选不大于约 15 且最优选不大于约 10 的排除镜面反射光(reflectancespecular excluded)的 Y 参数值。可通过分光光度计(可从 X-Rite, Inc. Grandville, MI, USA 获得该分光光度计)在排除镜面反射光模式下进行的测试来确定该排除镜面反射光的 Y 参数值,该值被校准至 0 至 100 的数值范围,其中 0 代表最大反射且 100 代表无反射。

[0043] 在优选实施例中,阳极套壳基板材料被成形为阳极套壳 26、126 的所需形状,可选地对所述阳极套壳基板材料进行了预镀覆或包覆,在所述阳极套壳基板材料上优选设有打底镀层、可选地镀覆有进一步的金属层、且随后用电解方式对该阳极套壳进行后镀覆而在该阳极套壳 26、126 的大体上整个表面上镀覆至少一个锡层。阳极套壳 26、126 优选利用冲压工艺进行成形。在优选实施例中,使用三个或更多个具有递增尺寸的冲压模由所需材料盘卷的一部分成形制造出杯形的钮扣电池阳极套壳 26,随后从该盘卷上冲压出该阳极杯。使用两个或更少的模具来形成阳极套壳可能会导致在由此产生的电池中产生气体,所述气体的产生是不希望出现的。在一个实施例中,至少在阳极套壳 26、126 的内表面 36、136 和端部 35、135 上镀覆有锡层。在优选实施例中,在阳极套壳 26、126 的整个表面区域上都镀上锡。下文将对优选的镀覆方法进行描述。

[0044] 阳极套壳基板材料所采用的软钢、冷轧钢或其它可选的优选钢提供了结构刚性,且基于所使用的特定阳极套壳 26、126 的总厚度而言,所述阳极套壳基板材料的厚度优选占约 97.6%。基于阳极套壳 26、126 的总厚度而言,阳极套壳基板材料的每个镍层的厚度单独地优选占约 1.2%。上面列举的所有值都是在利用例如冲压等工艺形成阳极套壳之后进行镀锡和添加打底镀层或施加的其它一个或多个层之前的值。

[0045] 在制造电池的过程中,阳极套壳 26、126 优选被倒转,且随后将负电极组成物或阳极混合物 28、128 和电解质置于阳极套壳 26、126 内。在钮扣电池中,阳极混合物插置过程是一个两步骤的过程,其中通常首先将干燥的阳极混合物材料沉积(例如分配)进入阳极套壳 26 的凹进部分内,随后分配 KOH 溶液。在棱柱形电池中,阳极混合物的湿润组分和干燥组分通常是预先混合好的且随后在一个步骤中就沉积在阳极套壳 126 内。可使电解质沿阳极套壳 26、126 的内表面 36、136 缓慢进入或在毛细管作用下进入,所述电解质中载带有阳极混合物 28、128 和 / 或电解质中包含的材料。

[0046] 用于钮扣电池的阳极混合物 28 包括锌、电解质和有机化合物的混合物。阳极混合物 28 优选包括锌粉、粘合剂如 SANFRESH™DK-500MPS、CARBOPOL® 940 或 CARBOPOL® 934、以及冒气抑制剂如氢氧化铟(In(OH)₃),它们的量为:锌的重量百分比为约 99.7%、粘合剂的重量百分比为约 0.25% 且氢氧化铟的重量百分比为约 0.045%。SANFRESH™DK-500MPS 是来自 New York, NY, USA 的 Tomen America Inc. 的一种交联聚丙烯酸钠,且 CARBOPOL® 934 和 CARBOPOL® 940 是以 100% 酸的形式存在的丙烯酸聚合物且

可从 Cleveland, OH, USA 的 Noveon Inc. 得到这两种物质。

[0047] 用于钮扣电池的电解组组成物优选是重量百分比为约 97% 的氢氧化钾 (KOH) 溶液、重量百分比为约 3.00% 的氧化锌 (ZnO) 和极少量的 **Carbowax®** 550 的混合物, 其中该氢氧化钾溶液的重量百分比为 28-40%、优选重量百分比为 30-35% 且更优选重量百分比为约 33% 的 KOH 水溶液, 所述 **Carbowax®** 550 是可从 Dow Chemical Co. (Midland, MI, USA) 获得的一种基于聚乙二醇的化合物, 基于阳极中锌组成物的重量而言, 所述 **Carbowax®** 550 的量优选为约 10-500ppm、更优选为约 30-100ppm。

[0048] 用于棱柱形电池的阳极混合物 128 包括锌、电解质和有机化合物的混合物。阳极混合物 128 优选包括锌粉、电解质溶液、粘合剂如 **CARBOPOL®** 940 以及一种或多种冒气抑制剂如氢氧化铟 ($\text{In}(\text{OH})_3$) 以及 **DISPERBYK®** D190, 它们的量为: 锌的重量百分比为约 60% - 约 80%、电解质溶液的重量百分比为约 20% - 40%、粘合剂的重量百分比为约 0.25% - 约 0.50%、氢氧化铟的重量百分比为约 0.045% 以及少量的 **Disperbyk®** D190, 基于锌的重量而言, 所述 **DISPERBYK®** D190 的量优选为约 10 至 500ppm、更优选为约 100ppm。 **DISPERBYK®** D190 是一种可从 Wallingford, CT, USA 的 Byk Chemie 获得的阴离子聚合物。

[0049] 用于棱柱形电池的电解质组成物优选是重量百分比为约 97% 的氢氧化钾 (KOH) 溶液与重量百分比为约 1.00% 的氧化锌 (ZnO) 的混合物, 其中该氢氧化钾溶液是重量百分比为约 28% - 约 40%、优选重量百分比为约 30% - 约 35% 且更优选重量百分比为约 33% 的 KOH 水溶液。

[0050] 优选的锌粉是适用于碱性电池中的未加入水银的低冒气锌组成物。在美国专利 Nos. 6, 602, 629 (Guo 等)、5, 464, 709 (Getz 等) 和 5, 312, 476 (Uemura 等) 披露了一些实例, 所述美国专利在此作为参考被引用。

[0051] 低冒气锌的一个实例是来自 America, Monaca, PA, USA 的 Zinc Corporation 的 ZCA 级 1230 锌粉, 这种锌粉是包含约百万分之四百 (400ppm) 至约百万分之五百五十 (550ppm) 的铅的锌合金。该锌粉优选包含最大重量百分含量为 1.5% (更优选最大含量为 0.5%) 的氧化锌 (ZnO)。此外, 该锌粉中可含有某些杂质。基于锌的重量而言, 铬、铁、钼、砷、铈和钒的杂质的最大含量优选总计为 25ppm。此外, 杂质铬、铁、钼、砷、铈、钒、镉、铜、镍、锡和铝的总含量优选不超过锌粉组成物重量的 68ppm。更优选地, 基于锌的重量而言, 锌粉包含不超过以下量的铁、镉、铜、锡、铬、镍、钼、砷、钒、铝和锆: Fe-3.5ppm、Cd-8ppm、Cu-8ppm、Sn-5ppm、Cr-3ppm、Ni-6ppm、Mo-0.25ppm、As-0.1ppm、Sb-0.25ppm、V-2ppm、Al-3ppm 和 Ge-0.06ppm。

[0052] 在进一步的实施例中, 锌粉优选是包含铋、铟和铝的锌合金组成物。该锌合金优选包含约 100ppm 的铋、200ppm 的铟和 100ppm 的铝。该锌合金优选包含较低含量水平的铅, 如约 35ppm 或更低。在优选实施例中, 平均颗粒尺寸 (D50) 为约 90 至约 120 微米 (μm)。适当的锌合金的实例包括可从 N. V. Umicore, S. A. Brussels, Belgium 获得的产品级别为 NGBIA 100、NGBIA 115 和 BIA 的锌合金。

[0053] 电池 10、110 还包括用作密封件的由弹性体材料制成的垫圈 30、130。垫圈 30、130 的底边缘被成形以便形成面向内的唇缘 32、132, 所述唇缘与阳极套壳 26、126 的缘边邻接。可选地, 可将密封剂施加到垫圈的密封表面、阳极套壳和 / 或阴极套壳上。所属领域技术人员将易于识别出适当的密封剂材料。密封剂的实例包括沥青、脂族或脂肪族聚酰胺和热塑

性弹性体如聚烯烃、聚胺、聚乙烯、聚丙烯和聚异丁烯,所述沥青或者单独使用或者与弹性体材料或乙烯-醋酸乙烯酯一起使用。优选的密封剂是上文所述的**SWIFT®** 82996。

[0054] 包括插入的空气电极 20、120 和相关膜的阴极套壳 12、112 被翻转并被压靠在阳极杯/垫圈组件上,所述组件是在套壳被翻转的情况下预组装而成的,因此套壳的边缘是面朝上的。在翻转的同时,阴极套壳 12、112 的边缘向内变形,因此使得阴极套壳 12、112 的边缘 34、134 被压靠在位于阴极套壳 12、112 与阳极套壳 26、126 之间的弹性体垫圈 30、130 上,由此使得在阳极套壳 26、126 与阴极套壳 12、112 之间形成了密封件和电隔障。

[0055] 可利用任何适当的方法使套壳的边缘向内变形以便密封该电池,这包括卷边、夹套 (colleting)、型锻、再拉伸且适当的话包括上述方式的组合。优选通过用分段模具进行卷边或夹套的方式对钮扣电池进行密封从而使得可易于从模具中去除该电池,同时形成更好的密封。正如本文所使用地,分段模具是这样一种模具,其成形表面包括多个部段,所述部段可被分散开来以便扩大用来插入被封闭的电池且用来去除该被封闭电池的开口。优选地,部段的各个部分被联接或保持在一起,因此它们无法自由浮动,从而防止了单独的部段独立移动且防止了电池受损或电池的插入或去除受到干扰。在共同拥有的美国专利 No. 6, 256, 853 中披露了优选的卷边机构和工艺,所述专利在此作为参考被引用。优选通过卷边对棱柱形电池进行密封。

[0056] 适当的封片(未示出)可被置于开口 18、118 上直至准备使用电池 10、110 为止以便防止空气在使用之前进入电池 10 内。

[0057] 在本发明的更进一步的实施例中,如图 4 所示,在电化学电池 210 中使用了再折叠阳极套壳 226 来代替阳极套壳 26,所述阳极套壳 26 在所属领域中通常被称作直壁式阳极套壳且具有限定出阳极套壳 26 中的开口的端子端部 35。尽管文中对再折叠阳极套壳 226 的描述是结合钮扣型电池做出的,但应该理解:该再折叠型阳极套壳也可用于棱柱形电池构造或扁平电池构造中。图 4 中以虚线(点线)示出的其它电池部件是上文已经结合电化学电池 10 描述过的部件且在此作为参考被引用。再折叠阳极套壳 226 具有圆形缘边 235,所述圆形缘边在限定出阳极套壳 226 中的开口的端部处大体上呈 U 形形状。在一个实施例中,通过将套壳的壁部的一部分反折在其本身上而形成该再折叠阳极套壳 226,从而使得由缘边 235 限定出套壳中的开口。再折叠阳极套壳 226 可被成形为由上文结合阳极套壳 26 所述的材料制成、具有上文结合阳极套壳 26 所述的尺寸以及类似特征。因此,再折叠阳极套壳 226 在其表面上镀有锡层。在一个实施例中,再折叠阳极套壳 226 的内表面和缘边 235 上镀有锡层,且在优选实施例中,在再折叠阳极套壳 226 的整个表面上都镀有锡,所述整个表面既包括内表面又包括外表面。

[0058] 如上文所述,阳极套壳 26、126、226 上镀有锡或锡合金的锡层,且可选地镀有金属打底镀层或其它中间层,或其组合。正如本文所述,中间层是介于锡或锡合金表面层与金属基板之间的金属底层。该底层可以电镀的方式被镀成打底镀层或更厚的层,或该底层可以是具有较高的氢超电势的金属的包覆层,所述金属例如为铜或铜合金。打底镀层是电镀层,该电镀层的厚度达到约 $2.5\ \mu\text{m}$ 、优选平均为 0.2 至 $2.0\ \mu\text{m}$ 、更优选平均为约 0.5 至 $1.0\ \mu\text{m}$ 。更厚的电镀底层通常具有约 $8\ \mu\text{m}$ 或更厚的厚度。一般而言,当锡层的平均厚度小于 $5\ \mu\text{m}$ 厚时,优选采用中间层。

[0059] 优选在已经将阳极杯材料如钢、镀镍钢或者将包覆金属材料成形为具有所需形状

或形式的阳极套壳 26、126、226 之后再对阳极套壳 26、126、226 的表面进行镀覆。在一个实施例中,利用接触可变的挂镀工艺对阳极套壳 26、126、226 进行镀覆。正如本文所使用地,挂镀工艺是这样的一种镀覆工艺,其中在镀覆过程中在单独的阳极套壳之间没有部件与部件的接触。在美国专利 No. 6, 521, 103 中描述了一种接触可变的挂镀装置的实例,所述专利的整体内容在此作为参考被引用。商业上可从 Clearwater, FL, USA 的 Surface Finishing Technologies 获得优选的接触可变的挂镀装置。

[0060] 该接触可变的挂镀装置包括部件保持组件,如夹具组件(正如下面的实施例中所述),所述部件保持组件包括多个保持元件,所述多个保持元件至少在镀锡工艺过程中分别与阳极套壳的一部分进行选择性地可变地接触且因此与该阳极套壳的该部分接合和脱离接合,从而产生镀锡阳极套壳,其中在优选实施例中,在该阳极套壳的整个表面上都镀有锡且在该阳极套壳的表面上基本上没有缺陷或未涂覆区域。更特别地,该夹具组件可包括成对的夹子,所述成对的夹子可变地或交替地接触并因此保持着该阳极套壳,其中在该成对夹子中的一个夹子与该套壳脱离接合的区域中,镀覆溶液或其它溶液可与阳极套壳交替接触。该接触可变的挂镀装置包括输运组件,该输运组件可使阳极套壳移动通过处在镀锡站处的镀覆溶液,且优选通过一个或多个附加的站,最优选地通过多个站,所述站例如为,但不限于,一个或多个清洗站、一个或多个冲洗站、一个或多个金属打底镀层镀覆站、一个或多个其它镀覆站和干燥站。夹具组件的保持元件与阳极套壳之间的可变接触出现在该装置的一个或多个站处,该阳极套壳优选同时被浸没在溶液,如清洗溶液、打底镀层镀覆溶液、冲洗溶液、镀覆溶液中,该可变接触或出现在干燥站处。在该工艺的电镀部分期间,电流可通过该夹具组件而流动通过正进行镀覆的阳极套壳。该镀覆工艺可在清洁的环境中进行以使镀覆部件受污染的风险最小化。

[0061] 可在该接触可变的挂镀装置中利用通过该装置的各个站的单一零件流对本发明的阳极套壳进行连续加工,其中独立且连续地对单独的套壳进行加工,从而产生高质量的镀锡套壳。该接触可变的挂镀装置使得与通过固定保持元件进行的挂镀相比,可以相对较高的速度高效地生产出经过镀覆的阳极套壳。

[0062] 图 5 示出了一个实施例的实例,图中示意性地示出了接触可变的挂镀装置 300 的一部分。装置 300 包括镀覆室 302,所述镀覆室包括槽 304,所述槽中具有镀覆溶液或镀覆溶液 306。下文中将对镀覆溶液进行描述。阳极套壳输运组件 310 被构造以使所需阳极套壳,例如图中示出的套壳 126,移动通过镀覆室 302 和镀覆溶液 306 从而对该套壳进行镀覆,以及使套壳移动通过该装置中存在的任何其它所需站。

[0063] 夹具组件 320 被操作性地连接至输运组件 310 以便与阳极套壳 126 进行可变地接触并保持该阳极套壳,从而在阳极套壳上均匀地镀上锡层且使得在阳极套壳与夹具组件 320 之间的连接位置处基本上不存在未被镀覆的区域或其它缺陷。该夹具组件包括多个保持元件例如夹子 332,优选为多组夹子 322,所述夹子可被认为是指部或叉子,所述夹子可在第一位置与至少第二位置之间移动,在所述第一位置处与阳极套壳接合,在所述第二位置处与该阳极套壳脱离接合。这种可变的接触使得可在镀覆溶液 306 中对整个阳极套壳进行镀覆。

[0064] 在镀覆站处,通过至少第一夹子 322 和第二夹子 322,且优选通过至少第一组和第二组夹子 322,将要进行镀覆的阳极套壳 126 保持在夹具组件 320 中。当镀覆夹具组件 320

行进或移动通过镀覆室 302 时,第一夹子或第一组夹子和第二夹子或第二组夹子分别顺序且交替地进行移动而与阳极套壳接触或接合或者脱离接触或接合,该阳极套壳至少同时处在镀覆溶液 306 中,由此在阳极套壳的整个表面上对该阳极套壳进行镀覆。在优选实施例中,该接触可变的挂镀装置 300 包括致动机构 330,所述致动机构具有至少一个且优选多个致动器 332,所述致动器选择性地使夹具机构的夹子 322 相对于该阳极套壳从接合位置移动至脱离接合的位置。在一个实施例中,该致动器包括水平表面 334,所述水平表面具有第一过渡表面 336 和第二过渡表面 337,其中该夹具组件的凸轮从动件 324 与所述水平表面接合且沿所述水平表面移动或行进,且通常沿循该水平表面的路径移动以便在相应的夹子 322 或成组夹子 322 与阳极套壳之间形成选择性接合。

[0065] 在优选实施例中,夹具组件 320 被电连接至适当的电源和控制面板,由此使阳极套壳可接收镀覆溶液 306 中存在的金属离子,且因此当阳极套壳移动通过镀覆溶液 306 时,该夹具组件上也电镀上了锡层。

[0066] 预定体积和浓度的含锡镀覆溶液被用于镀覆槽 304 中。镀覆溶液的量取决于多种因素,例如镀覆槽 304 的尺寸以及要进行镀覆的部件的体积。在优选实施例中,包括锡浓缩物、酸、抗氧化剂、润湿剂、光亮剂、开缸剂 (makeup agent, 助剂) 和水的镀覆溶液被用于镀覆槽 304 中。可调节镀覆溶液 306 及其组分的量以便在阳极套壳上实现所需的镀覆特性。镀覆室 302 优选包括冷却器以便将镀覆溶液组成物保持在预定温度范围内,正如下文所述。在优选实施例中,镀覆溶液包括可从 Cranston, RI, USA 的 Technic, Inc. 获得的标号为 TECHNISTAN™ JB 3000 的组分,所述组分为阳极套壳提供了具有所需性质的光亮锡层。已经发现的是:所生产出的阳极套壳可具有所需性质,例如耐锈蚀的锡表面和大体上均匀的镀覆密度,其中该套壳可用于形成具有相对较高的限制电流值的电化学电池。TECHNISTAN™ JB 3000 镀覆溶液包含:TECHNISTAN™ 酸、TECHNISTAN™ 锡浓缩物、TECHNISTAN™ JB 3000 开缸剂、TECHNISTAN™ JB3000 光亮剂、TECHNISTAN™ 抗氧化剂和去离子水。

[0067] 包括槽 304 的镀覆室 302 被构造以使其中包含足以在阳极套壳上,且优选相继在多个阳极套壳上,实施镀覆步骤的所需水平或体积的镀覆溶液 306。槽 304 优选由聚合物如聚丙烯或聚乙烯制成,所述聚合物对于镀覆溶液 306 的组分具有耐受性且不会与所述组分产生反应。阳极筐,优选为钛,被置于槽 304 内且包含例如以丸粒、条块、球或其它颗粒形式存在的锡,所述锡作为离子进入镀覆溶液以便替换被镀覆在阳极套壳表面上且因此从该镀覆溶液中被去除了的锡。该阳极筐是导电的且在镀覆溶液中是稳定的。槽 304 可包括一个或多个管线、泵、过滤器和阀以便提供所需工艺回路。在一个实施例中,该槽可包括过滤回路,其中利用过滤来捕获可能的污染物,优选地,可实施连续过滤,这例如是用 10 微米的织造聚丙烯过滤器筒实现的。镀覆溶液可以每小时大约 3 倍至约 5 倍镀覆溶液体积的流速再循环通过该过滤回路。镀覆室 302 包括控制面板,所述控制面板被操作性地连接至该镀覆室以便在该镀覆室内对阳极套壳进行电解镀锡。

[0068] 镀覆溶液优选包括锡,例如以来自 Technic, Inc. 的 TECHNISTAN™ 锡浓缩物存在的锡。该锡浓缩物的存在量通常为每升镀覆溶液中存在约 163 至约 165 毫升的锡浓缩物且优选为每升镀覆溶液中存在 164 毫升的锡浓缩物。

[0069] 镀覆溶液还可包括,但不限于,各种组分如酸、开缸剂、光亮剂、抗氧化剂、润湿剂、水或类似组分。

[0070] 在优选实施例中,所使用的酸的量通常为每升镀覆溶液中存在约 97 至约 103 毫升的酸且优选为每升镀覆溶液中存在 100 毫升的酸,所述酸优选为来自 Technic, Inc. 的 TECHNISTAN™ 酸。

[0071] 优选的抗氧化剂的实例为可从 Technic, Inc. 获得的 TECHNISTAN™ 抗氧化剂。抗氧化剂的量优选为每升镀覆溶液中存在约 20 毫升的抗氧化剂。

[0072] 优选的开缸剂为可从 Technic, Inc. 获得的 TECHNISTAN™ JB 3000,所述开缸剂被认为包括润湿剂。在优选实施例中,该开缸剂的存在量通常为每升镀覆溶液中存在约 39 至约 41 毫升的开缸剂且优选为每升镀覆溶液中存在 40 毫升的开缸剂。

[0073] 优选的光亮剂的实例为可从 Technic, Inc. 获得的 TECHNISTAN™ JB3000 光亮剂。该光亮剂的存在量通常为每升镀覆溶液中存在约 9 至约 11 毫升的光亮剂且优选为每升镀覆溶液中存在约 10 毫升的光亮剂。

[0074] 在优选实施例中,镀覆组成物的余量为水,该水优选为去离子水。

[0075] 阳极套壳 26、126、226 上的锡镀层的厚度取决于多种因素,这包括所施加的电流、电流密度、镀覆时间或停留时间、镀覆溶液中的金属含量。在一个实施例中,镀覆溶液中的镀覆时间或停留时间在约 45 秒至约 180 秒范围内且优选在约 45 秒至约 120 秒范围内。阴极电流密度可为约 538 至约 2691 安培 / 平方米 (50 至 250 安培 / 平方英尺) 且优选在约 807 至约 2153 安培 / 平方米 (75 至 200 安培 / 平方英尺) 的范围内且优选为约 1023 至约 1130 安培 / 平方米 (95 至 105 安培 / 平方英尺)。镀覆组成物的温度优选为约 22°C (72° F) 至约 25.6°C (78° F)。

[0076] 在优选实施例中,阳极杯 26 表面上的镀锡层的平均厚度通常为约 1 至约 10 微米,所述厚度是通过 X 射线荧光法 (XRF) 测得的。该平均厚度优选不超过约 9 微米、更优选不超过约 8 微米且最优选不超过约 7 微米。在一些实施例中,锡的平均厚度为至少 2.5 毫米以便更好地防止由于锡镀层中的缺陷而产生冒气现象。

[0077] 用于对阳极套壳进行镀锡的方法优选包括在镀锡步骤之前实施的一个或多个预镀覆步骤以及在已经对阳极套壳进行镀锡之后实施的一个或多个后镀覆步骤。

[0078] 在优选实施例中,阳极套壳被装载在夹具组件 320 上,更具体而言被装载在夹子 322 中,这是通过手动方式或自动方式实现的,且通过对该套壳实施碱洗工艺,随后对阳极套壳进行冲洗的方式在接触可变的挂镀装置中对该阳极套壳进行加工,所述冲洗优选是用水,最优选是用去离子水,实现的。随后对该阳极套壳实施电解清洗步骤,该电解清洗步骤优选是阴极电解清洗步骤,随后进行进一步的冲洗步骤,在进一步的步骤中,使用接触可变的挂镀装置中的电解浸没站为阳极套壳提供金属打底镀层。在进一步可选的工艺步骤中,阳极套壳可设有铜镀层。优选实施进一步的冲洗步骤。随后对阳极套壳实施酸洗或酸刻蚀步骤,随后实施进一步的冲洗步骤。随后,在阳极套壳上镀锡、再次冲洗且随后进行干燥。在接触可变的挂镀装置中对阳极套壳进行加工的加工速率优选为约 30.48 厘米 / 秒 (12 英寸 / 秒)。

[0079] 如果在阳极套壳的表面上存在残余物的话,则利用碱洗步骤来去除该残余物。因此,在一个实施例中,通常当阳极套壳相对较为清洁时,则不实施该碱洗步骤。可通过将阳极套壳浸没在包含碱洗溶液的槽中而对阳极套壳进行清洗,这优选是在夹具组件与阳极套壳之间存在可变接触的情况下实施的,以便有利于对阳极套壳的整个表面进行清

洗。在优选实施例中,来自 Technic Inc. 的 TEC™1001 被用作清洗剂。该 TEC™1001 与水进行混合,所述水优选为去离子水,二者的量通常为每升水中存在约 46 至约 78 毫升的 TEC™1001 (每加仑水中存在 6 至约 10 盎司的 TEC™1001) 且优选为每升水中存在约 62.5 毫升的 TEC™1001 (每加仑水中存在约 8 盎司的 TEC™1001),以便形成清洗溶液。碱洗溶液的温度优选为约 57°C (135° F) 至约 63°C (145° F)。阳极套壳在碱洗溶液中的停留时间优选为约 1 分钟。

[0080] 在进行了碱洗步骤之后,可通过运输组件将该阳极套壳输运至冲洗站且将该阳极套壳浸没在包含冲洗溶液的槽中。用水来冲洗该阳极套壳以便去除任何剩余的碱洗溶液从而防止将其带入镀覆工艺中的下一步骤内,所述水优选为去离子水。阳极套壳在冲洗槽中的停留时间为约 0.25 分钟。冲洗槽优选为对流槽,其中该槽包含两个或多个独立的室,且水从上游的槽溢出而流入下游的槽内。

[0081] 可通过运输组件将阳极套壳输送至电解清洗站,在该电极清洗站处,在清洗溶液例如上文结合碱洗站描述的清洗溶液,例如 TEC™1001,中对阳极套壳进行电解清洗。通过将阳极套壳浸没在包含碱洗溶液的槽中而对阳极套壳进行电解清洗。在优选实施例中,TEC™1001 与水进行混合,所述水优选为去离子水,二者的量优选为每升水中存在约 46 至约 62.5 毫升的 TEC™1001 (每加仑水中存在 6 至约 8 盎司的 TEC™1001),以便形成清洗溶液。碱洗溶液的温度优选为约 57°C (135° F) 至约 63°C (145° F)。所希望的是,该电解清洗步骤用槽为金属制槽,该金属优选为钢、最优为 400 不锈钢。该电解清洗优选是阴极式电解清洗,且电压处在约 6 至约 9 伏范围内。阳极套壳在电解清洗溶液内的停留时间优选为约 1 分钟。

[0082] 在进行了电解清洗步骤之后,阳极套壳可被输运至冲洗站并对该阳极套壳进行冲洗,这例如是通过使用上文所述的对流系统、用水来实现的,所述水优选为去离子水。停留时间优选为约 0.25 分钟。

[0083] 经过冲洗的阳极套壳被输送至金属打底镀层镀覆站,其中阳极套壳被浸没在金属打底镀层镀覆槽中的金属打底镀层镀覆溶液中。该打底镀层是金属,所述金属优选具有相对较高的氢超电势且可包括非合金化的金属或金属合金,这包括,但不限于,金属如铜、钢、铅、水银、青铜和 MIRALLOY™(可从 Umicore Galvanotechik GmbH, **Schwäbisch** Gm ünd, Germany 获得的一种铜、锡和锌的合金)。优选使用铜或青铜打底镀层。金属打底镀层被认为使得锡镀层被更好地粘结到阳极套壳上且还使得在锡层下面提供了具有相对较高的氢超电势的金属,从而在锡层并不连续或随后受损的任何位置处提供了附加的保护。打底镀层的厚度优选达约 1 微米。如果阳极套壳已经具有包括上面列举的打底镀层金属中的一种打底镀层金属,如铜,的内表面层,则无需进行该打底镀层镀覆步骤。

[0084] 金属打底镀层镀覆溶液的成分将根据该打底镀层所使用的特定材料而产生变化。例如,在一个实施例中,打底镀层镀覆溶液包括含量处在约 23 至约 31 毫升/升 (3 至约 4 盎司/加仑) 范围内且优选为约 27 毫升/升 (3.5 盎司/加仑) 的氰化铜;钾,钾的量通常为约 11.7 至约 23 毫升/升 (1.5 至 3 盎司/加仑) 且优选为约 15.5 毫升/升 (2 盎司/加仑);氢氧化钾,氢氧化钾的量通常为约 4 至约 15.5 毫升/升 (0.5 至 2 盎司/加仑) 且优选为约 15.5 毫升/升 (2 盎司/加仑);罗谢尔盐,罗谢尔盐的量优选为约 19.5 毫升/升 (2.5 盎司/加仑)。

[0085] 用于进行该金属打底镀层镀覆步骤的阴极电流密度通常为约 431 至约 646 安培 / 平方米 (40 至 60 安培 / 平方英尺) 且优选为约 538 安培 / 平方米 (50 安培 / 平方英尺)。镀覆组成物优选处在约 21°C (70° F) 至约 26.7°C (80° F) 的温度下。

[0086] 金属打底镀层镀覆槽优选由聚合物如聚丙烯或聚乙烯制成, 所述聚合物对于镀覆溶液 306 的组分具有耐受性且不会与所述组分产生反应。阳极筐, 优选为钛, 被置于槽内且包含例如以丸粒、条块、球或其它颗粒形式存在的铜, 所述铜作为离子进入镀覆溶液以便替换被镀覆在阳极套壳表面上且因此从该镀覆溶液中被去除了的铜。该阳极筐是导电的且在镀覆溶液中是稳定的。金属打底镀层镀覆槽可包括一个或多个管线、泵、过滤器和阀以便提供所需工艺回路。在一个实施例中, 槽包括过滤回路, 例如上文所述的过滤回路。金属打底镀层镀覆站包括控制面板, 所述控制面板被操作性地连接至该镀覆站以便将所需金属打底镀层施加到阳极套壳上。钢或不锈钢优选被用作打底镀层镀覆站中的不可溶阳极。阳极套壳在金属打底镀层镀覆溶液中的停留时间优选为约 15 秒。

[0087] 作为铜打底镀层的另一种可选方式或除了所述铜打底镀层以外, 在可选步骤中, 可在进行镀锡之前在镀覆站处为阳极套壳设置镀铜层。该阳极套壳借助于输运组件从金属打底镀层镀覆站被输送至镀铜站且在停留在镀覆溶液中的过程中在所述阳极套壳上附加地镀上铜层, 该阳极套壳在镀覆溶液中的停留时间优选为约 1.45 分钟。

[0088] 镀覆站包括槽, 所述槽被构造以使其中包含足以在阳极套壳上实施镀覆步骤的所需水平或体积的镀覆溶液。该槽优选是聚合物槽, 所述聚合物例如为聚丙烯或聚乙烯, 所述聚合物对于镀覆溶液的组分具有耐受性且不会与所述组分产生反应。阳极筐, 优选为不锈钢, 被置于该槽内且包含例如以丸粒、条块、球或其它颗粒形式存在的铜, 所述铜作为离子进入镀覆溶液以便替换被镀覆在阳极套壳表面上且因此从该镀覆溶液中被去除了的铜。该阳极筐是导电的且在镀覆溶液中是稳定的。该镀覆站可包括一个或多个管线、泵、过滤器和阀以便提供所需工艺回路。在一个实施例中, 该槽可包括过滤回路, 例如上文所述的过滤回路。镀覆溶液可以每小时大约 3 倍至约 5 倍镀覆溶液体积的流速再循环通过该过滤回路。镀覆站包括控制面板, 所述控制面板被操作性地连接至该镀覆站以便将所需镀覆层施加到该阳极套壳上。镀覆组成物的温度优选为约 46°C (115° F) 至约 51.7°C (125° F)。

[0089] 镀铜溶液的组成物通常包括含量处在约 46.8 至约 78 毫升 / 升 (6 至约 10 盎司 / 加仑) 范围内且优选为约 62.5 毫升 / 升 (8 盎司 / 加仑) 的氰化铜; 氰化钾, 氰化钾的量通常为约 78 至约 141 毫升 / 升 (10 至 18 盎司 / 加仑) 且优选为约 125 毫升 / 升 (16 盎司 / 加仑); 自由氰化物, 自由氰化物的量通常为约 78 至约 23.4 毫升 / 升 (1 至 3 盎司 / 加仑) 且优选为约 15.6 毫升 / 升 (2 盎司 / 加仑); 氢氧化钾, 氢氧化钾的量通常为约 23.4 至约 39 毫升 / 升 (3 至 5 盎司 / 加仑) 且优选为约 31.2 毫升 / 升 (4 盎司 / 加仑); 罗谢尔盐, 罗谢尔盐的量通常为约 23.4 至约 39 毫升 / 升 (3 至 5 盎司 / 加仑) 且优选为约 31.2 毫升 / 升 (4 盎司 / 加仑)。阴极电流密度通常处在约 323 至约 861 安培 / 平方米 (30 至 80 安培 / 平方英尺) 的范围内且优选处在约 431 至约 861 安培 / 平方米 (40 至 80 安培 / 平方英尺) 的范围内。

[0090] 阳极套壳随后被输运至冲洗站且例如用上文所述的对流系统、用水对该阳极套壳进行冲洗, 所述水优选为去离子水。停留时间优选为约 0.25 分钟。

[0091] 经过冲洗的阳极套壳被输送至活化站, 其中阳极套壳被浸没在槽内的活化溶液

中。阳极套壳活化优选使用了酸溶液,所述酸溶液中包含酸,例如硫酸。也可使用其它酸。该酸优选是在活化过程中几乎不产生气体将不会侵袭阳极套壳的酸。基于溶液的总重量而言,酸的存在量的重量百分含量通常为约 6% -14%、所希望地为约 8% -12% 且优选为约 10%。该活化步骤对阳极套壳的表面进行活化以便进行镀覆。阳极套壳在溶液中的停留时间优选为约 0.25 分钟。

[0092] 在活化之后,阳极套壳优选被输运至进一步的冲洗站并在该冲洗站处对该阳极套壳进行冲洗,这例如是通过使用上文所述的对流系统、用水来实现的,所述水优选为去离子水,以便减少被携带进入镀锡溶液内的活化溶液。

[0093] 在冲洗步骤之后,使用镀覆室 302 以上文所述方式实施镀锡工艺步骤。

[0094] 在进一步的步骤中,对阳极套壳进行一次或多次随后的冲洗,这例如是使用上文所述的对流系统、用水来实现的,所述水优选为去离子水。冲洗的目的是去除阳极套壳上任何剩余的镀锡溶液。在一个实施例中,冲洗步骤包括将水喷到阳极套壳上,所述水优选为去离子水。

[0095] 在进一步的步骤中,在干燥站处用强迫通风的方式对经过镀覆的阳极套壳进行干燥。可利用任何适当的干燥工艺。在根据一个实施例的干燥站处,受热空气(例如处在约 65.56°C (150° F) 至约 104.44°C (220° F) 的温度下)被引导在阳极套壳处。该阳极套壳通常被保持在干燥站中直至变干,优选持续约 30 秒。

[0096] 在对阳极套壳进行干燥之后,从夹具组件 320 的一个或多个夹子 322 上去除该阳极套壳并将所述阳极套壳合并进入电化学电池内,正如上文所述。在已经从夹具组件 320 的一个或多个夹子 322 上去除了该阳极套壳之后,优选对夹子和 / 或夹具组件进行电解清洗或浸没清洗以使用适当的剥除溶液去除该夹子和 / 或夹具组件上的任何积聚的镀覆溶液。

[0097] 实例 1

[0098] 对多种镀覆工艺进行了评估以便确定出那些可能适用于对棱柱形电池阳极套壳进行镀覆的工艺。阳极套壳的形状与图 1 所示阳极套壳的形状相似。所述阳极套壳由钢带制成,所述钢带的两侧上都镀有镍,且成形套壳的外部尺寸为约 44.6×25.6×3.1mm(长×宽×高)。进行了评估的镀覆工艺包括:

[0099] 1. 滚筒镀覆 - 在穿孔的滚筒中实施的镀覆,且滚筒进行旋转以便搅动部件且提供均匀镀覆。

[0100] 2. 带转腕式作用(wrist action)的滚筒镀覆 - 一种滚筒镀覆,其中滚筒还以其它的非旋转运动方式进行移动以便改变在滚筒中对部件进行的搅动。

[0101] 3. 振动滚筒镀覆 - 一种滚筒镀覆,其中圆柱形滚筒围绕偏移纵向对称轴线的轴线进行旋转从而使得滚筒在旋转的同时从一侧向着另一侧是倾斜的(例如来自 Harwood Line Manufacturing Company, Chicago, IL, USA 的振动镀覆滚筒)。

[0102] 4. 翻滚镀覆(tumble) - 一个或一系列筐,每个筐配备有旋转带以便搅动筐内的部件且在筐翻倒时将部件输送至下一个站(例如 Technic, Inc. **TUMBLEPLATER®** 工艺)。

[0103] 5. 旋转流过式(rotary flow through)镀覆 - 一种工艺,其中立式旋转穹状件中的部件在离心作用下被间歇性地压靠在处于该穹状件的周部处的阴极环上(例如如美国专利 Nos. 5,487,824 和 5,565,079 所述)。

[0104] 6. 喷泉床电极镀覆 - 一种工艺, 其中通过向上引导部件和流体 (例如镀覆溶液) 的中心物质流而搅动该部件和流体, 随后使部件和流体下落且向外引导所述部件和流体 (例如如美国专利 No. 6, 193, 858 所述)。

[0105] 7. 挂镀 - 物体被夹到挂架上且随后被置于电解质溶液内。

[0106] 8. 具有可变接触的挂镀 - 具有交替夹持指部的挂镀 (例如上文且在美国专利 No. 6, 521, 103 中所述)。

[0107] 对上述工艺中的每种工艺都进行观察以便确定哪种工艺将会在套壳进行适当移动的情况下对阳极套壳产生作用。对于那些将会产生作用的工艺, 在阳极套壳上镀锡并对镀层外观进行检查。

[0108] 表 1 总结列出了评估的结果。从加工的角度来看, 翻滚镀覆和喷泉床电极镀覆都是不适用的, 且仅有具有可变接触的挂镀产生了并未由于较差的外观、受损的部件或可见的镀层缺陷而导致不可接受的镀覆套壳。

[0109] 表 1 列出的化学物质包括镀覆溶液的所有组分 (例如锡浓缩物、酸溶液、开缸剂、光亮剂、抗氧化剂和水)。所使用的镀覆溶液的组分为:

[0110] (a) **ROPLATE®** Sn : 硫酸亚锡溶液、硫酸溶液 (C. P. 级, SG-1. 84)、**ROPLATE®** Sn 开缸剂 #1-B 溶液、**ROPLATE®** 开缸剂 #2 溶液和 **ROPLATE®** Sn Maintenance A 溶液;

[0111] (b) **TECHNISTAN BT1™**: **TECHNISTAN™** 锡 SnSO_4 溶液、**TECHNI BT™** 润湿剂 1 溶液、**TECHNI BT™** 光亮剂 2 溶液和 **NF ANTIOXIDANT™** #1 溶液;

[0112] (c) **TECHNISTAN BT2™**: **TECHNISTAN™** 锡 SnSO_4 溶液、**TECHNI BT™** 润湿剂 2 溶液、**TECHNI BT™** 光亮剂 2 溶液和 **NF ANTIOXIDANT™** #1 溶液; 和

[0113] (d) **TECHNISTAN™ JB 3000**: **TECHNISTAN™** 酸溶液、**TECHNISTAN™** 锡浓缩物溶液、**TECHNISTAN™ JB 3000** 开缸溶液、**TECHNISTAN™** 光亮剂溶液、**TECHNISTAN™** 抗氧化剂溶液和去离子水。

[0114] 表 1

[0115]

| 镀覆工艺和化学物质 | 加工 | 镀层外观质量 |
|--|---------------------------|---------------------------|
| 滚筒镀覆, Atotech ROPLATE® Sn | 适用 | 穿透镀层的刮痕 |
| 带转腕式作用的滚筒镀覆, Technic TECHNISTAN™ BT2 | 适用 | 雾状外观、翘曲的套壳、较深的刮痕 |
| 振动滚筒镀覆, Technic TECHNISTAN™ BT2 | 边缘化 | 雾状外观、刮痕 |
| 翻滚镀覆, 无 (水仅用于对加工进行评估) | 套壳漂浮在镀覆溶液上、粘附到设备表面上且聚集在一起 | 未评估 |
| 旋转流过式镀覆, Atotech ROPLATE® Sn 和 Technic TECHNISTAN™ BT1 | 边缘化 | 雾状外观、刮痕和针孔 |
| 喷泉床电极镀覆 无 (水仅用于对加工进行评估) | 无法保持喷涌,即使加入了流体化介质仍是如此 | 未评估 |
| 挂镀, Atotech ROPLATE® Sn 和 Technic TECHNISTAN™ BT1 | 适用 | 不可接受-在夹具接触点处镀覆不足、针孔、弯曲的部件 |
| 具有可变接触的挂镀, Technic TECHNISTAN™ JB | 适用 | 可接受 |
| 3000 | | |

[0116] 实例 2

[0117] 在使用多种镀锡化学物质的情况下对具有可变接触的挂镀工艺进行评估,所有镀锡化学物质都来自 Technic, Inc. (参见表 2)。所有化学物质都在表 2 所示的电流密度下进行约 100 安培-分钟的电镀;其中表中列出了电流密度范围,至少对该范围的低限和高限进行了评估。

[0118] 化学物质 TECHNISOLDER™ 包含铅,而化学物质 TECHNISTAN™、ROPLATE® 和 CERAMISTAN™ 则不包含铅。所使用的化学物质 TECHNISTAN™JB 3000 在组分比例方面与标准的 JB 3000 化学物质略有不同。该 JB3000 化学物质包含 TECHNISTAN™ 酸溶液 (100ml/升)、TECHNISTAN™ 锡浓缩物溶液 (164ml/升)、TECHNISTAN™JB 3000 开缸溶液 (40ml/升)、TECHNISTAN™JB 3000 光亮剂溶液 (10ml/升)、TECHNISTAN™ 抗氧化剂溶液 (20ml/升) 和去离子水 (余量)。

[0119] 对经过镀覆的套壳的初始精整面光亮度进行评估。TECHNISTAN™BT2 和 TECHNISTAN™ JB 3000 这两种化学物质都产生了光亮的精整面,而其它化学物质则产生了无光泽的精整面;然而,对于 TECHNISTAN™BT2 这种化学物质来说,要想在高电流密度下进行镀覆而又不出现严重污损的精整面是不可能的,这种化学物质旨在用于较低的电流密度下。

[0120] 对经过镀覆的阳极套壳的样品实施冒气试验,在所述冒气试验中,少量的锌粉被置于经过镀覆的套壳的经过镀覆的部分上,锌粉被推入较小区域内从而留出没有锌粉的相对较大的观察区域,足够量的重量百分比为 33% 的 KOH 电解质溶液被加入以便覆盖锌粉和相邻的观察区域,且用显微镜在 20 至 40 倍的放大率下检查该观察区域的气泡,直至该观察区域被镀上锌(通常要一个小时或更长的时间)。起初存在的气泡从观察区域的表面上被去除,所述起初存在的气泡可能是由于携带进来的空气产生的,且仅有其后出现的气泡才促使了冒气现象的发生。气泡的形成被认为表明出现了冒气现象。仅在表面缺陷(例如针孔和刮痕)处出现气泡形成现象被认为表明缺陷延伸穿透了锡镀层而到达了镀镍的不锈钢基板。大量气泡在没有可见缺陷的区域上延伸被认为表明镀锡是不充分的。表 2 总结列出了冒气试验的结果(定性描述了形成的气泡的数量)。在使用 TECHNISTAN™ JB 3000 这种化学物质时观察到了最佳的结果。

[0121] 对于通过 TECHNISTAN™BT2 和 TECHNISTAN™ JB 3000 这两种化学物质进行镀覆的套壳而言,还通过将所述套壳贮存在温度为 60℃ 且相对湿度为 50% 的环境中而对套壳的锈蚀情况进行了评估。通过 JB 3000 这种物质进行镀覆的套壳的耐锈蚀性要优良得多。

[0122] 从整体上来说,仅有具有可变接触的挂镀与光亮镀覆的组合才提供了适用的加工、可接受的镀层外观质量、耐冒气性以及耐锈蚀性。在介于约 807 与约 2153 安培/平方米(75 与 200 安培/平方英尺)之间的电流密度下通过 TECHNISTAN™JB 3000 进行镀覆的套壳比在更低的电流密度下通过 TECHNISTAN™ JB 3000 进行镀覆的套壳和通过任何其它化学物质进行镀覆的套壳具有更光亮的精整面。通过 TECHNISTAN™BT2 进行镀覆的套壳的光亮度次之,而通过 **ROPLATE®** Sn 进行镀覆的套壳则更次之。

[0123] 表 2

[0124]

| 化学物质 | 电流密度 | 精整面 | 冒气 | 锈蚀 |
|-------------------------|--|-------------|------------|--------------------|
| TECHNISOLDER™ 高速 | 538-2153 A/m ² (50-200A/ft ²) | 无光泽 | 许多气泡 | 未测试 |
| TECHNISOLDER™ 900 | 1076 A/m ² (100 A/ft ²) | 无光泽 | 许多气泡 | 未测试 |
| TECHNISOLDER™ NF 200 | 1076 A/m ² (100 A/ft ²) | 无光泽 | 几乎没有 气泡 | 未测试 |
| CERAMISTAN™ DM | 1076 A/m ² (100 A/ft ²) | 无光泽 | 许多气泡 | 未测试 |
| ROPLATE® Sn | 43-183 A/m ² (4-17 A/ft ²) | 光亮 | 一些气泡 | 未测试 |
| TECHNISTAN™ BT2 | 1076 A/m ² (100 A/ft ²) | 光亮 | 几乎没有 气泡 | 1-2 天后 出现锈蚀 |
| TECHNISTAN™ BT2 | 807-2153 A/m ² (75-200 A/ft ²) | 光亮 | 几乎没有 气泡 | 1-2 天后 出现锈蚀 |
| TECHNISTAN™ JB 3000 | 807-2153 A/m ² (75-200 A/ft ²) | 光亮 | 没有气泡 | 5 个月后 未出现锈 蚀 |
| TECHNISTAN™ JB 3000 | 22-538 A/m ² (2-50 A/ft ²) | 光亮 (有污损) | 许多气泡 | 未测试 |

[0125] 使用在排除镜面反射光 (RSEX) 模式下运行的分光光度计对通过 TECHNISTAN™ JB 3000 在 807-2153A/m²(75-200A/ft²) 的电流密度下进行镀覆的样品套壳和通过 TECHNISTAN™ BT2 进行镀覆的样品套壳的全反射率进行测试。JB 3000 和 BT2 这两种化学物质的 CIE (照明委员会) 1931 色彩空间上的 Y 参数值分别为 6.38 和 48.41, 该数值是相对于其中的 0 代表最大反射且 100 代表无反射的数值范围而言的。

[0126] 实例 3

[0127] 用 TECHNISTAN™ JB 3000 这种化学物质在进行了中间镀覆步骤和没进行中间镀覆步骤的情况下对具有可变接触的挂镀工艺进行进一步评估 (组分比率为实例 2 所示的比率), 以便提供光亮的纯 (非合金化的) 锡沉积层。

[0128] 阳极套壳具有与实例 1 中的尺寸相同的尺寸且由钢带制成, 所述钢带的两侧上都镀有镍, 或者该阳极套壳由镍-不锈钢-铜三层包覆带制成, 且铜层位于套壳内部上。在镀锡之前用 10-15 体积百分比的工业级硫酸溶液对由三层包覆带制成的套壳进行酸蚀以便去除氧化物且对铜表面进行活化。

[0129] 除非下面以其它方式指明, 否则镀覆所采用的电流密度为约 1076 安培 / 平方米 (100 安培 / 平方英尺) 且镀锡的时间为约 2 至 2.75 分钟。对具有相对较高的氢超电势 (与

基板材料相比)的金属的中间镀层(打底镀层和底层镀层)进行评估以便确定当镀锡层较薄、存在缺陷或受损时在锡层的粘结力方面或防止冒气现象方面是否有所改善。该评估过程中包括的中间镀覆步骤是镀铜和通过氰化铜、酸性铜、碱性铜、氰化青铜和无铅氰化青铜镀覆打底镀层。

[0130] 采用实例 2 所述的冒气试验对阳极套壳的样品进行冒气性测试。表 3 总结列出了试验结果,该结果表明:对于并未使用 JB 3000 镀覆化学物质进行镀锡的所有套壳来说,其冒气量高到不可接受的程度(许多气泡)且有必要在锡镀层下面设置含铜层使其作为成形套壳内部上的基板表面或作为在所使用的镀锡时间内(达到镀层厚度的情况下)将锡镀覆到套壳上之前沉积的中间层。这些结果还表明:希望使打底镀层和镀覆溶液中的污染物最小化,所述污染物特别地为具有比铜的氢超电势更高的氢超电势的金属如铅。

[0131] 表 3

[0132]

| 镀 Sn 用化学物质 | 中间镀层 | 套壳基板 | | |
|------------|----------------------|------|-------------|---------------------|
| | | 钢 | 镀 Ni 钢 | Ni-SS-Cu 三层 包覆材料 |
| 无 | 无打底镀层 | 许多 | 许多 | 许多 |
| 无 | CN Cu 打底镀层 | 许多 | 一些至许多 | |
| 无 | CN 青铜打底镀层 | 许多 | 许多 | |
| 无 | CN 青铜打底镀层 (无 Pb) | 许多 | 一些至许多 | |
| JB 3000 | 无打底镀层 | 许多 | 许多 | 无至几乎没有 |
| JB 3000 | 酸性 Cu 打底镀层 | | 几乎没有至 许多 | |
| JB 3000 | 碱性 Cu 打底镀层 | | 一些 | |
| JB 3000 | CN Cu 打底镀层 | | 无 | |
| JB 3000 | CN Cu 打底镀层 /Cu 镀层 | | 无至几乎没有 | |
| JB 3000 | CN 青铜打底镀层 | | 几乎没有至 许多 | |
| JB 3000 | CN 青铜打底镀层 (无 Pb) | | 无 | |
| JB 3000 | Ni 打底镀层 | | 许多 | |

[0133] 实例 4

[0134] 利用在实例 2 的冒气试验中产生了不超过几个气泡的那些类型的阳极套壳来制造类似图 1 所示的电池的棱柱形电池。电池阳极是重量百分比为约 75% 的低冒气锌粉、重量百分比为约 24.5% 的电解质溶液（包含重量百分比为 33% 的 KOH 和重量百分比为 1% 的 ZnO）、重量百分比为约 0.35% 的 CARBOPOL® 940 粘合剂、重量百分比为约 0.03% 的 In(OH)₃、重量百分比为约 0.02% 的 DISPERBYK® 190 和重量百分比为约 0.1% 的附加的水的混合物。负电极室内（在分隔件的负电极侧上）的初始空隙体积为约 0.55cm³ 或约占 16.8%。

[0135] 利用密封电池开路电压试验对样品电池进行测试以便评估其内部冒气效应。用环氧对阴极套壳中的空气孔进行密封从而使得基本上没有氧能进入且仅存的氧是电池密封时存在于电池中的氧。在 45°C 的温度下贮存 2 周之后对电池的开路电压进行测量，从而定性地表征密封之后在电池中产生的氢气量，原因在于氢会与密封电池中存在的氧中的一部分氧进行反应并消耗所述氧且按比例地降低了开路电压。

[0136] 表 4 总结列出了平均的密封电池开路电压。在对一个以上批次的电池进行测试时，平均值是对于测试的每个批次而言的。平均的开路电压都至少为 0.762。一般而言，已经发现的是：在该试验中所希望出现的是至少 0.9 伏的平均开路电压，且平均开路电压优选为至少 0.95 伏。尽管开路电压越高越好，但最大值通常为约 1.0 伏，因为密封电池中存在的氧量是有限的。

[0137] 表 4

[0138]

| 中间镀层 | 套壳基板 | |
|------------------|--|---------------------|
| | 镀 Ni 钢 | Ni-SS-Cu 三层 包覆材料 |
| 无打底镀层 | | 0.762 |
| Cu 打底镀层 | 0.762、0.809、0.811、0.972 | |
| Cu 打底镀层/Cu 镀层 | 0.871 | |
| 青铜打底镀层 (无 Pb) | 0.879、0.883 (1076 A/m ² 、1min) | |

[0139] 对于具有由镍 - 不锈钢 - 铜三层包覆材料制成的阳极套壳的电池和具有由镀镍钢制成并且镀有铜打底镀层且随后用具有可变接触的挂镀工艺和 JB 3000 化学物质进行了镀锡的阳极套壳的电池而言，还进行了以下测试，即在 60°C 的温度下贮存了 17 天之后在 1 伏特的电压下对这两种电池的限制电流进行测试。对于具有未镀覆三层包覆层的套壳的电池来说，其平均限制电流为 273mA，而对于具有后镀覆的镀镍钢套壳的电池来说，其平均限制电流为 296mA。

[0140] 在 1076A/cm² (100A/ft²) 的电流密度下进行 2 分钟的镀覆被认为是令人满意的。提高镀覆电流密度和 / 或延长镀覆时间将形成更厚的锡层且导致防止内部冒气的性能更优。在这些条件下，发现内表面上的镀锡层厚度为约 4.6 至 4.8 μm 且套壳外部上的镀锡层

厚度为约 6.8 至 7.9 μm , 这是通过扫描电子显微镜剖面 (ASTM B487) 确定得出的。一般而言, 为了实现良好的耐腐蚀性, 阳极套壳外表面上的平均锡层厚度为约 8 μm 被认为是希望的厚度。阳极套壳内表面上的最小平均锡层厚度是实现连续锡层所需的最小值, 且最大平均锡层厚度将取决于从部件装配角度而言可容忍的最大阳极套壳尺寸。一般而言, 已经发现, 约 2 μm 的厚度能够在内表面上提供连续锡层, 且在不出现装配问题的情况下可以容忍的层厚达约 10 μm 。阳极套壳内部的凹进部分上的平均锡层厚度将优选为 4 至 7 μm 。

[0141] 一般而言, 已经发现的是: 对于在使用 JB 3000 光亮锡化学物质的具有可变接触的挂镀工艺中进行镀覆的阳极套壳而言, 使用处在约 807 至约 2153A/m² 范围内的电流密度和约 0.75 至约 3 分钟的镀覆时间使得在该阳极套壳上产生了令人满意的镀锡层。电流密度和镀覆时间的各种组合也可产生可接受的经过镀覆的阳极套壳 (例如提供相似的镀覆安培 - 分钟), 将镀覆量提高至大于约 10 μm 几乎不会带来任何附加的优点。

[0142] 实施本发明的技术人员和所属领域技术人员应该理解的是: 可在不偏离所披露概念的精神的情况下对本发明做出各种变型和改进。所提供的保护范围由权利要求书和法律允许的解释宽度来确定。

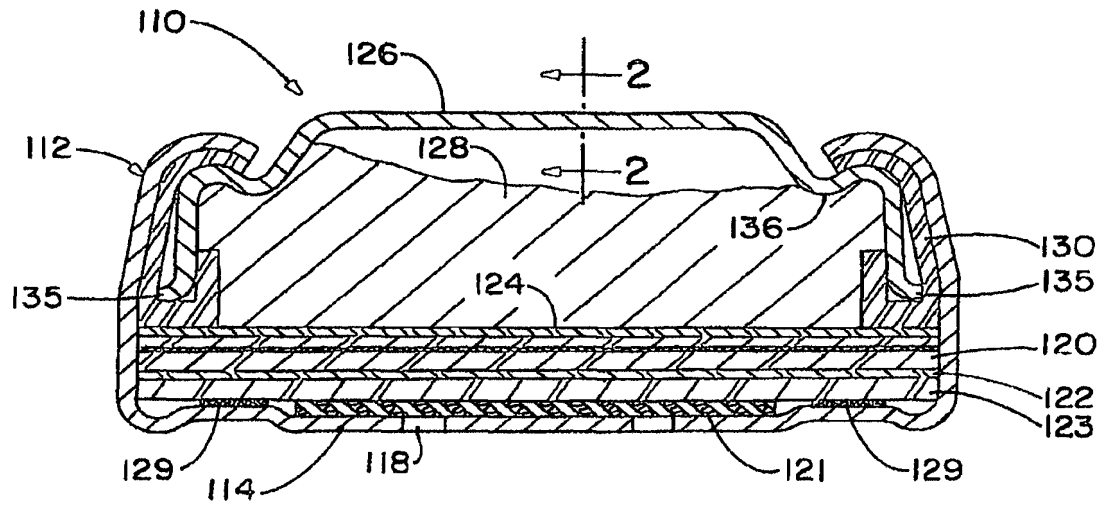


图 1

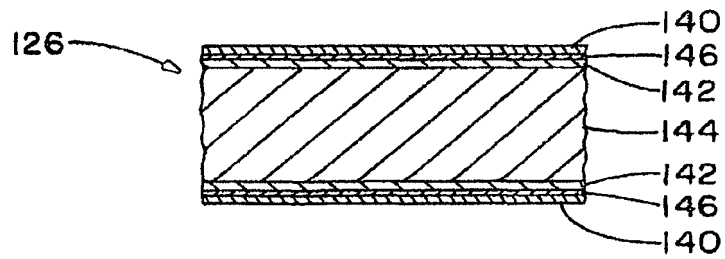


图 2

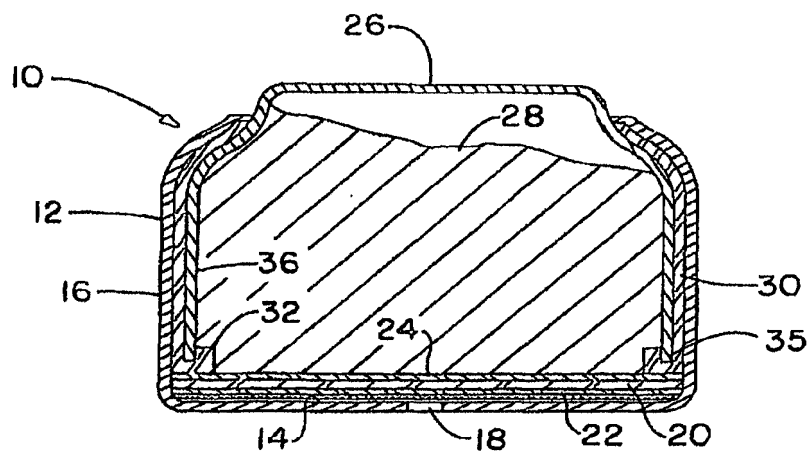


图 3

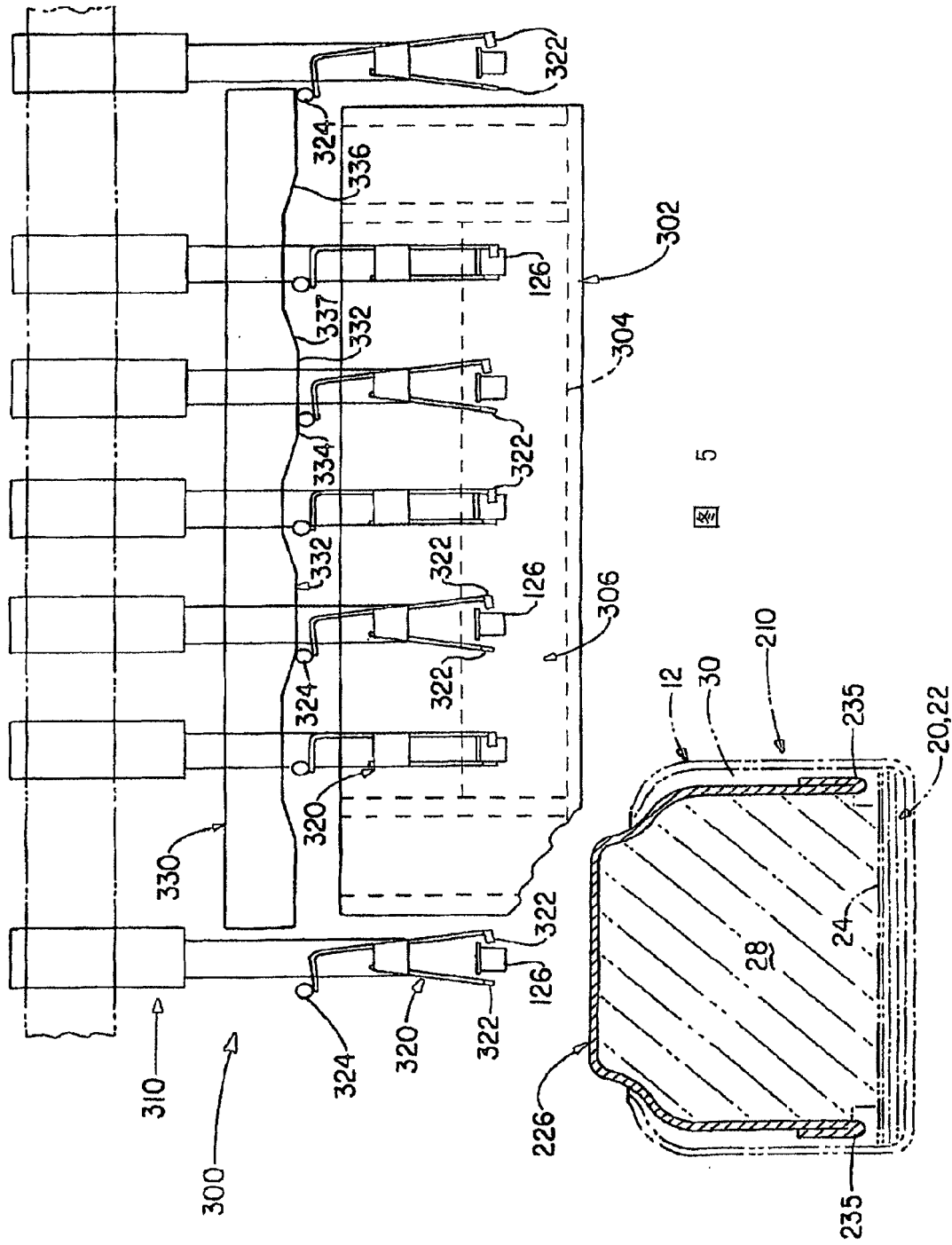


图 5

图 4