



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 16 982 T2 2007.10.18

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 513 216 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 16 982.8

(96) Europäisches Aktenzeichen: 04 026 898.9

(96) Europäischer Anmeldetag: 09.04.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 09.03.2005

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 20.12.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 18.10.2007

(51) Int Cl.⁸: H01M 12/06 (2006.01)

H01M 2/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
829710 10.04.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
The Gillette Co., Boston, Mass., US

(72) Erfinder:
**Ramaswami, Karthik, Sandy Hook CT 06482, US;
Gibbons, Daniel, Southbury CT 06488, US; Buckle,
Keith, Southbury CT 06488, US**

(74) Vertreter:
LADAS & PARRY, 80335 München

(54) Bezeichnung: Zink-Luft Zelle

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das selektive, elektrochemische Abscheiden von Metall auf einer exponierten Oberfläche einer Zink/Luft-Zelle mit einer Zink aufweisenden Anode und einer Luft-Kathode.

[0002] Zink/Luft-Zellen haben typischerweise die Form von Miniaturknopfzellen, die eine Vielzahl spezieller Nutzanwendungen als Batterien für elektronische Hörgeräte haben, einschließlich in Hörhilfen vom programmierbaren Typ. Derartige Miniaturzellen haben typischerweise eine plättchenförmige zylindrische Form mit einem Durchmesser zwischen etwa 4 und 12 mm und mit einer Höhe zwischen etwa 2 und 6 mm. Zink/Luft-Zellen lassen sich auch in etwas größeren Abmessungen mit einem zylindrischen Gehäuse einer Größe herstellen, die vergleichbar ist mit konventionellen Zn/MnO₂-Alkalizellen der Größen AAAA, AAA, AA, C und D sowie in Form von rechteckigen/prismatischen Zellen.

[0003] Die Zink/Luft-Miniaturknopfzellen weisen typischerweise ein Anodengehäuse (Anodenbecher) und ein Kathodengehäuse (Kathodenbecher) auf. Das Anodengehäuse und das Kathodengehäuse haben jeweils im typischen Fall ein becherförmiges Gehäuse mit einem in einem Stück ausgebildeten geschlossenen Ende und einem gegenüberliegenden offenen Ende. Nachdem in die Anoden- und Kathodengehäuse die erforderlichen Materialien eingesetzt worden sind, wird das offene Ende des Anodengehäuses typischerweise in das offene Ende des Kathodengehäuses mit dazwischen befindlichem elektrisch isolierenden Material eingesetzt und die Zelle durch Zusammenquetschen dicht verschlossen. Das Anodengehäuse kann mit einer Mischung gefüllt werden, die partikuläres Zink aufweist. Im typischen Fall enthält die Zinkmischung Quecksilber und einen Gelbildner und geht in eine erstarnte Form über, wenn der Mischung Elektrolyt zugegeben wird. Der Elektrolyt ist gewöhnlich eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxid, wobei jedoch andere wässrige Alkalielektrolyten zur Anwendung gelangen können. Das Kathodengehäuse enthält einen Luftdiffusor (Luftfilter), der die Innenseite des geschlossenen Endes des Kathodengehäuses auskleidet. Der Luftdiffusor kann aus einer Vielzahl von luftdurchlässigen Materialien ausgewählt werden, einschließlich Papier und poröses polymeres Material. Der Luftdiffusor wird an den Luflöchern in der Oberfläche des geschlossenen Endes des Kathodengehäuses eingesetzt. In das Kathodengehäuse kann über dem Luftdiffusor an der Seite des Luftdiffusors, die nicht mit den Luflöchern in Berührung steht, katalytisches Material eingesetzt werden, das im typischen Fall eine Mischung von Mangandioxid, Kohlenstoff und hydrophobes Bindemittel aufweist. Im typischen Fall wird über dem katalytischen Material ein für Ionen durchlässiger Separator angeordnet, sodass er an dem offenen Ende des Kathodengehäuses gegen das Anodenmaterial in einer mit Quetschverschluss versehenen Zelle anliegt.

[0004] Das Kathodengehäuse kann im typischen Fall ein mit Nickel plattierter rostfreier Stahl sein, beispielsweise bildet die Nickelbeschichtung die Außenseite des Kathodengehäuses und der rostfreie Stahl bildet die Innenseite des Kathodengehäuses. Das Anodengehäuse kann auch aus einem mit Nickel platierten rostfreien Stahl bestehen, wobei die Nickelbeschichtung im typischen Fall die Außenseite des Gehäuses bildet. Das Anodengehäuse kann aus einem Material mit drei Platterschichten bestehen, die aus rostfreiem Stahl mit einer äußeren Lage aus Nickel und einer inneren Lage aus Kupfer besteht. In einer solchen Ausführungsform bildet die Nickelschicht typischerweise die Außenseite des Anodengehäuses und die Kupferschicht bildet die Innenseite des Anodengehäuses. Die innenseitige Kupferschicht ist in sofern wünschenswert, weil sie eine hochleitfähige Verbindung zwischen den Zinkpartikeln und dem negativen Pol der Zelle an dem geschlossenen Ende des Anodengehäuses vermittelt. Das dreifach plattierte (oder eine andere Mehrfachplattierung) Anodengehäuse kann erzeugt werden, indem das eine Metall auf dem anderen aufgebracht wird oder mehr bevorzugt durch Wärme/Druckformen (plattieren) von einem Metall auf dem anderen vorzugsweise, bevor das Gehäuse seine Form bekommen hat. Über der Außenseite des Anodengehäuses kann ein Isolatormaterial eingesetzt werden, das typischerweise die Form eines Ringes oder einer Scheibe aus einem dauerhaften polymeren Material hat. Der Isolatorring besteht im typischen Fall aus Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen oder Nylon, die einem Fließen (Kaltfließen) beim Zusammenquetschen widerstehen.

[0005] Nachdem das Anodengehäuse mit der Zinkmischung und dem Elektrolyten gefüllt worden ist und nachdem der Luftdiffusor, der Katalysator und der ionendurchlässige Separator in das Kathodengehäuse eingebracht worden sind, kann das offene Ende des Anodengehäuses in das offene Ende des Kathodengehäuses eingesetzt werden. Sodann kann der periphere Rand des Kathodengehäuses über dem peripheren Rand des Anodengehäuses unter Bildung einer dichtschließenden Zelle zusammengequetscht werden. Der Isolatorring um das Anodengehäuse hindert einen elektrischen Kontakt zwischen den Anoden- und Kathodenbechern. Über den Luflöchern auf der Oberfläche des Kathodengehäuses wird ein entfernbare Aufreißstreifen angebracht. Vor der Verwendung wird der Aufreißstreifen entfernt, um die Luflöcher freizulegen und Luft eintreten zu lassen und die Zelle zu aktivieren. Ein Abschnitt des geschlossenen Endes des Anodengehäuses kann die Funktion des negativen Pols der Zelle übernehmen, während ein Abschnitt des geschlossenen Endes des Ka-

thodengehäuses die Funktion des positiven Pols der Zelle übernehmen kann.

[0006] Typischerweise wird Quecksilber in einer Menge von mindestens 1 Gew.% und zum Beispiel etwa 3 Gew.% des Zinks in der Anodenmischung zugesetzt.

[0007] Das Quecksilber wird der Anodenmischung zugegeben, um den interpartikulären Kontakt zwischen Zinkpartikeln und der Anodenmischung zu verbessern. Dieses wiederum verbessert die elektrische Leitfähigkeit im Inneren der Anode und ergibt dadurch eine erhöhte Leistung der Zelle, zum Beispiel eine höhere tatsächliche spezifische Kapazität des Zinks (Ah/g). Außerdem trägt die Zugabe von Quecksilber dazu bei, die Gasbildung von Wasserstoff zu reduzieren, die in der Zink/Luft-Zelle während der Entladung auftreten kann sowie dann, wenn die Zelle vor oder nach der Entladung zur Aufbewahrung weggelegt wird. Die Gasbildung, wenn sie übermäßig erfolgt, erhöht die Möglichkeit eines Elektrolytenaustritts, wodurch die Hörhilfe oder andere elektronische Komponenten, die angesteuert werden, beschädigt oder zerstört werden können. Die Verringerung der Menge an zugesetztem Quecksilber oder die Eliminierung der Zugabe von Quecksilber zu der Anode wird angestrebt, da weltweit viele Regionen die Verwendung von Quecksilber in elektrochemischen Zellen aus Umweltgründen einschränken.

[0008] Gelegentlich kann es vorkommen, dass etwas von dem Elektrolyten in den Dichtungsbereich einquillt, der zwischen dem Anoden- und Kathodengehäuse vorgesehen ist, was dazu führt, dass etwas Elektrolyt aus der Zelle austritt. Zu einem derartigen Austreten von Elektrolyt kann es unabhängig davon kommen, ob Quecksilber der Anode zugegeben worden ist oder nicht. Allerdings sind Zink/Luft-Zellen, die eine herabgesetzte Menge an Quecksilber enthalten, zum Beispiel weniger als 3 Gew.% bezogen auf das Zink oder zum Beispiel kein zugesetztes Quecksilber, im allgemeinen gegenüber einer Gasbildung und einem derartigen Austreten von Elektrolyt stärker anfällig. Es sind Dichtungen bereitgestellt worden, bei denen die isolierende Scheibe, welche das Anoden- und Kathodengehäuse trennt, auf ihrer Innenseite (die dem Anodengehäuse anliegende Isolatorseite) mit einem Asphalt oder einer polymeren Dichtungspaste oder Flüssigkeit überzogen worden sind. Allerdings wird dadurch das Problem eines Ausquellens des Elektrolyten zwischen dem Anoden- und Kathodengehäuse nicht in jedem Fall vollständig gelöst. Das Aussickern von Elektrolyt kann durch Unvollständigkeiten der Oberfläche auf den Außenseiten des Anodengehäuses sowie den angrenzenden Isolatorflächen gefördert werden. Eine missbräuchliche Verwendung der Zelle, das heißt ein Entladen der Zelle bei einer höheren Stromabnahme als vorgesehen, kann ein übermäßiges Aussickern ebenfalls fördern.

[0009] Das Anodengehäuse wird im typischen Fall aus einem Metall mit drei Plättierschichten erzeugt, das ein Mittelstück aus rostfreiem Stahl aufweist, der auf der Außenseite mit einer Lage aus Nickel und auf der Innenseite mit einer Lage aus Kupfer plattierte ist. Der periphere Rand des Anodengehäuses ist typischerweise angeklemmt, was eine Oberflächenexponierung der drei Metalle in sehr dichtem Abstand ergibt (innerhalb der Dicke des Anodengehäuses). Es wird angenommen, dass die Exponierung des Elektrolyten an den unterschiedlichen Metallen des peripheren Randes des Anodengehäuses einen elektrochemischen Spannungsgradienten ergibt, welcher Oberflächenreaktionen hervorruft, die wiederum das Kriechen des Elektrolyten fördern.

[0010] In der US-P-3 897 265 wird ein repräsentativer Aufbau einer Zink/Luft-Knopfzelle mit einem in das Kathodengehäuse eingesetzten Anodengehäuse offenbart. Dort ist ein Isolator offenbart, der sich zwischen dem Anoden- und Kathodengehäuse befindet. Die Anode weist mit Quecksilber amalgamiertes Zink auf. In die Zelle einbezogen ist eine Baugruppe, die einen Luftdiffusor, Kathodenkatalysator und Separator an dem geschlossenen Ende des Kathodengehäuses aufweist, die an den Luftlöchern in der Oberfläche des Kathodengehäuses anliegen.

[0011] In den US-P-5 279 905 und 5 306 580 wird eine Zink/Luft-Miniaturzelle offenbart, in der der Anodenmischung wenig oder kein Quecksilber zugegeben ist. Anstelle dessen ist die innere Schicht des Anodengehäuses mit einer Schicht Indium überzogen worden. Das offenbare Anodengehäuse kann ein dreifach plattiertes Material sein, das aus rostfreiem Stahl aufgebaut ist, der an der Außenseite mit Nickel plattierte ist und auf der Innenseite mit Kupfer. Die Kupferschicht beträgt mindestens $25,4 \times 10^{-6}$ mm (1 Mikroinch). Nach der Offenbarung dieser Fundstelle wird die Kupferschicht auf der Innenseite des Anodengehäuses mit einer Schicht aus Indium beschichtet. Die Indiumschicht beträgt nach der Offenbarung zwischen etwa $25,4 \times 10^{-6}$ mm und 127×10^{-6} mm (1 Mikroinch und 5 Mikroinch).

[0012] In der EP-A-1028480 werden Kathodengehäuse offenbart, die aus gegen Korrosion anfälligen Kernschichten und Schutzschichten erzeugt sind. In der US-A-5306580 wird ein Verfahren zum Herstellen von becherförmigen Polen mit einem Metall beschrieben, das lediglich auf der einen Seite elektrochemisch abgeschieden wird, während in der US-A-4192723 eine wässrige Lösung aus einwertigem Gold zum Herstellen

elektrolytischer Bäder offenbart wird.

[0013] Die Erfindung ist anwendbar auf eine Zink/Luft-Zelle und speziell auf eine Zink/Luft-Knopfzelle mit einem Anodengehäuse, das in das offene Ende eines Kathodengehäuses eingesetzt wird. Die Erfindung ist anwendbar auf Anodengehäuse, die mehrfach plattierte sind, das heißt aus zwei oder mehreren Lagen von Metallen gebildet werden. Die Zink/Luft-Knopfzellen finden speziell Anwendung als Batterien für Hörhilfen. Das Anodengehäuse hat im typischen Fall eine zylindrische Form mit einem einstückig ausgebildeten geschlossenen Ende und einem gegenüberliegenden offenen Ende. Auf diese Weise bildet das Anodengehäuse eine Becherform, die mit Anodenmaterial aus einer Mischung von Zink und Alkalielektrolyt gefüllt ist und vorzugsweise mit einer wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid. Das Anodengehäuse wird in das offene Ende eines größeren becherförmigen Kathodengehäuses mit dazwischen befindlichem Isoliermaterial eingesetzt. Das Anodengehäuse wird nach Möglichkeit aus einem dreifach plattierten Material erzeugt, das ein Mittelstück aus rostfreiem Stahl aufweist, der auf der Außenseite mit Nickel und auf der Innenseite mit Kupfer plattiert ist. Bei einem derartigen dreifach plattierten Material liegt die Kupferschicht des Anodengehäuses damit an dem Zink aufweisenden Anodenmaterial an. Im Inneren des Kathodengehäuses verfügt das geschlossene Ende der Kathode über Luftlöcher, die einen Luftstrom durch eine katalytische Lage durchlassen, die MnO_2 aufweist und bevorzugt eine Mischung von MnO_2 und Kohlenstoff aufweist. Die Funktion der Zink/Luft-Zelle erfolgt damit über eine elektrochemische Reaktion, worin Zink an der Anode unter Abgabe von Elektronen oxidiert, während der an der Kathode eintretende Sauerstoff durch Aufnahme von Elektronen reduziert wird.

[0014] Wenn das Anodengehäuse aus einem mehrfach plattierten Metall erzeugt wird, beispielsweise einer Dreifachplattierung aus Nickel/rostfreier Stahl/Kupfer, hat der peripherie Rand des Anodengehäuses seine Oberfläche der jeweils einzelnen Metalle Nickel, rostfreier Stahl und Kupfer in unmittelbarer Nähe zueinander exponiert, das heißt innerhalb der Dicke des Anodengehäuses, zum Beispiel zwischen etwa 0,0254 mm und 0,38 mm (etwa 0,001 inch und 0,015 inch). Der dichte Abstand der exponierten Metallschichten entlang des peripheren Randes des Anodengehäuses erzeugt im Kontakt mit dem Elektrolyten Gradienten des elektrochemischen Potenzials. Ein derartiger Potentialgradient kann Sekundärreaktionen hervorrufen, die wiederum das Kriechen von Elektrolyt entlang der Außenseite des Anodengehäuses fördern können, das heißt zwischen der Anode und der Dichtung. Die Differenz der Wasserstoffüberspannung zwischen diesen verschiedenen Materialien, so wird angenommen, ist ein bedeutender Faktor, der dazu beiträgt. Unter solchen Umständen kann ein Kriechen von Elektrolyt trotz des Vorhandenseins von dicht eingesetztem Isoliermaterial erfolgen, das eine Dichtung zwischen dem Anoden- und Kathodengehäuse bildet.

[0015] Dementsprechend gewährt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum selektiven elektrochemischen Abscheiden von Metall auf einer exponierten Oberfläche einer Zink/Luft-Zelle, wobei die Zelle ein in das Kathodengehäuse eingesetztes Anodengehäuse aufweist, wodurch mindestens ein Abschnitt des Anoden- und Kathodengehäuses an der Umgebung exponiert ist, welches Verfahren die Schritte umfasst:

- (a) in die Zelle ausreichend Luft eintreten lassen, um die Zelle zu aktivieren;
- (b) die Zelle in das Plattierungsbad tauchen, das Metallionen aufweist, sodass mindestens ein Abschnitt des Anoden- und Kathodengehäuses in das Bad eingetaucht ist;
- (c) in dem Bad das Elektroplattieren ablaufen lassen, wobei die Zelle eine Stromquelle zum Betreiben davon ist, worauf elementares Metall auf der exponierten Oberfläche des Anodengehäuses elektrochemisch abgeschieden wird, nicht jedoch auf dem Kathodengehäuse.

[0016] Der exponierte peripherie Rand des Anodengehäuses kann mit einem Schutzmetall plattiert sein, das vorzugsweise ausgewählt ist aus: Zinn, Indium, Silber, Kupfer, Messing, Bronze, Phosphorbronze, Siliciumbronze, Zinn/Blei-Legierung (Legierung der Kombination von Zinn und Blei) und Gold. Angestrebt wird ein Schutzmetall aus Zinn, Indium, Silber oder Kupfer und mehr bevorzugt Zinn oder Kupfer, nachdem das Anodengehäuse geformt worden ist (nach dem elektrochemischen Abscheiden). Das einzelne Metall ist vorzugsweise ein reines elementares Metall, kann jedoch auch eine Legierung sein, die Zinn enthält, Indium, Silber, Kupfer oder Gold, beispielsweise Messing (eine Legierung aus Kupfer und Zink) oder Bronze (eine Legierung aus Kupfer und Zinn) oder eine Legierung der Kombination Zinn und Blei (Sn/Pb). Beispielsweise kann das Zinn, Indium, Silber oder Kupfer auch die Hauptkomponente sein und das Legierungsmetall kann vorzugsweise weniger als etwa 500 Teile pro Million Gewichtsteile der Gesamtlegierung ausmachen. Metalle, die im Wesentlichen aus Zinn, Indium, Silber oder Kupfer bestehen und derartige geringe Mengen von Legierungszusatz aufweisen, verringern die Hauptfunktion des Schutzmetalls nur unwesentlich, die darin besteht, den Potentialgradienten über der Oberfläche des peripheren Randes des Anodengehäuses deutlich herabzusetzen und vorzugsweise zu eliminieren. In ähnlicher Weise kann das Schutzmetall aus Messing (eine Legierung von Kupfer und Zink) oder Bronze (eine Legierung von Kupfer und Zinn), Phosphorbronze oder Siliciumbronze oder einer Legierung von Zinn und Blei (Sn/Pb) bestehen. Wenn diese Metalle oder Metalllegierungen homogen über

dem peripheren Rand des Anodengehäuses aufgebracht werden, wird durch sie der Potentialgradient über dem peripheren Rand weitgehend eliminiert.

[0017] Wenn daher das Anodengehäuse aus einer Mehrfachplattierung wie zum Beispiel einem dreifach plattieren Nickel/rostfreier Stahl/Kupfer erzeugt wird, wird der periphere Rand des Anodengehäuses, der jedes dieser Materialien exponiert, mit einem Metall nachbeschichtet, wobei das Metall vorzugsweise Zinn ist, Indium, Silber, Kupfer oder Gold und mehr bevorzugt Zinn oder Kupfer, Messing, Bronze, Phosphorbronze oder Siliciumbronze oder Zinn-Blei-Legierung. Das Schutzmetall sollte so aufgebracht werden, dass dessen Zusammensetzung homogen über der Oberfläche des exponierten peripheren Randes des Anodengehäuses verteilt ist und in dem praktisch möglichen Umfang weitgehend frei ist von Nadelporosität. Vorzugsweise wird das Schutzmetall bis zu einer Dicke zwischen etwa 0,0001 und 0,015 mm aufgebracht. Dadurch werden wirkungsvoll die Potentialgradienten auf ein Minimum herabgesetzt/eliminiert, die durch Exponierung der einzelnen Metalle (der Mehrfachplattierung) entlang des peripheren Randes des Anodengehäuses hervorgerufen werden und es wird eine örtliche Gasbildung und Erzeugung von Hydroxyl-Ionen (OH^-) auf ein Minimum herabgesetzt, von der angenommen wird, dass dadurch das Kriechen von Elektrolyt verstärkt wird. Dadurch ist wiederum das Problem des Aussickerens von Elektrolyt zwischen dem Anoden- und Kathodengehäuse behoben oder insgesamt eliminiert. Die Verringerung der Elektrolytleckage wird in der vorliegenden Erfindung unabhängig davon erreicht, ob die Zelle zugesetztes Quecksilber enthält (zum Beispiel mit einem Gehalt zwischen 1% und 3 Gew.%) oder diese im Wesentlichen frei ist von Quecksilber (zum Beispiel weniger als einhundert Teile Quecksilber pro Million Teile Zink). In einer weitgehend quecksilberfreien Batterie ist der Effekt stärker ausgeprägt und die Wirksamkeit der vorliegenden Erfindung noch leichter festzustellen.

[0018] Zusätzlich zu dem Nachbeschichten des Schutzmetalls auf dem exponierten peripheren Rand des Anodengehäuses, kann ein solches Auftragen des Schutzmetalls über den peripheren Rand hinausgehen und auch mindestens einen Abschnitt und vorzugsweise die gesamte Außenfläche des Anodengehäuses bedecken, das an dem Isolationsmaterial zwischen dem Anoden- und Kathodengehäuse angrenzt. Darüber hinaus lässt sich das Schutzmetall aufbringen, um die gesamte äußere Oberfläche des Anodengehäuses und einschließlich dem eingespannten peripheren Rand zu bedecken.

[0019] Es wird offensichtlich, dass der exponierte periphere Rand des Anodengehäuses und, was wünschenswert ist, mindestens ein Abschnitt der äußeren Oberfläche des Anodengehäuses, der sich von dem peripheren Rand ab erstreckt, mit zwei oder mehreren Lagen von Metallen beschichtet werden kann, die übereinander angeordnet sind. Derartige Mehrfachschichten lassen sich aus den gleichen oder unterschiedlichen Metallen erzeugen, die vorzugsweise ausgewählt sind aus Zinn, Indium, Silber oder Kupfer (oder die vorstehend diskutierten Legierungen daraus), oder es kann Zink als eine der Zwischenlagen oder eine Legierung von Zinn und Blei (Sn/Pb-Legierung) oder können Legierungen sein, wie beispielsweise Messing, Bronze, Phosphorbronze oder Siliciumbronze. Wenn jedoch Mehrfachschichten aufgebracht werden, wird angestrebt, dass jede Schicht in einer homogenen Zusammensetzung frei von Nadelporosität und vorzugsweise mit gleich bleibender Dicke aufgetragen wird. Dieses gewährleistet, dass es keinen merklichen elektrochemischen Potentialgradienten entlang der äußeren Oberfläche (letzte aufgetragene Schicht) des Schutzmetalls gibt. Beispielsweise kann die erste Plattierungsschicht über dem exponierten dreifach plattierte Material Silber sein. Anschließend kann eine Schicht aus Zinn über dem Silber aufgebracht werden. In einem solchen Fall hat jede Schicht nach Möglichkeit eine Dicke zwischen etwa 0,0001 und 0,015 mm, wie beispielsweise zwischen etwa 0,0001 und 0,010 mm. Die resultierende Wirkung besteht darin, dass die Oberfläche des peripheren Randes des Anodengehäuses ein einzelnes Metall mit homogener Zusammensetzung ist, wie beispielsweise Zinn, wodurch der Potentialgradient entlang der Oberfläche des peripheren Randes vermindert oder eliminiert wird.

[0020] Ein anderer Aspekt richtet sich auf das Nachbeschichten des exponierten peripheren Randes des Anodengehäuses gemäß der vorliegenden Erfindung unabhängig davon, ob das mehrfach plattierte Anodengehäuse aus einem zweifach plattierten, dreifach plattierten oder vierfach plattierten Material erzeugt ist. In diesem Sinne ist die Erfindung nicht vorgesehen, sich auf ein Anodengehäuse zu beschränken, das aus einem dreifach plattierten Material erzeugt ist, noch ist eine Beschränkung auf irgendwelche speziellen Metalle vorgesehen, welche das mehrfach plattierte Anodengehäuse bilden.

[0021] Die Erfindung wird unter Bezugnahme der Zeichnungen besser verstanden, worin sind:

[0022] [Fig. 1](#) eine isometrische Querschnittsansicht einer Zink/Luft-Zelle;

[0023] [Fig. 2](#) eine Ansicht in auseinander gezogener Darstellung der katalytischen Kathodenbaugruppe und des Luftdiffusors aus [Fig. 1](#);

[0024] [Fig. 3](#) eine Querschnittsansicht einer Ausführungsform, in der das auf dem peripheren Rand und der Außenseite des Anodengehäuses beschichtete Schutzmetall gezeigt ist;

[0025] [Fig. 4](#) eine Teilansicht im Querschnitt einer Ausführungsform des Anodengehäuses, die das auf ihrem exponierten geschlossenen Ende aufgebrachte Schutzmetall zeigt;

[0026] [Fig. 5](#) eine schematische Darstellung, die Zink/Luft-Zellen zeigt, die in ein elektrolytisches Plättungsbad gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung eingetaucht sind.

[0027] Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zum selektiven elektrochemischen Abscheiden eines Metalls auf einer Oberfläche einer Zelle, die Zink aufweist und eine Luft-Kathode. Die Zelle wird üblicherweise als eine depolarisierte Metall/Luft-Zelle bezeichnet und noch typischer als eine Zink/Luft-Zelle.

[0028] In die Zink/Luft-Zelle kann Quecksilber einbezogen sein, zum Beispiel mit etwa 3 Gew.%, oder sie kann eine verringerte Quecksilbermenge haben, zum Beispiel zwischen etwa 1% und 3 Gew.%. Die Zink/Luft-Zelle kann außerdem weitgehend quecksilberfrei sein, das heißt sie enthält kein zugesetztes Quecksilber (Zelle ohne Quecksilberzugabe). In einem solchen Fall beträgt der Gesamtgehalt an Quecksilber einer Zink/Luft-Zelle 100 der Erfindung weniger als etwa 100 Teile pro Million Gewichtsteile Zink in der Anode und bevorzugt weniger als 50 Teile pro Million Gewichtsteile Zink in der Anode (der hierin verwendete Begriff "weitgehend quecksilberfrei" soll bedeuten, dass die Zelle einen Quecksilbergehalt von weniger als etwa 100 Teile pro Million Gewichtszeile Zink in der Anode hat).

[0029] Die Zink/Luft-Zelle 100 ist nach Möglichkeit eine solche in Form einer Miniaturkopfzelle mit einer Anode, die Zink aufweist, und mit einer Luftkathode. Die Zelle findet eine spezielle Anwendung als Stromquelle zum Betreiben von elektronischen Hörhilfen. Die Zink/Luft-Miniaturzelle 100 der Erfindung hat im typischen Fall eine plättchenförmige zylindrische Form mit einem Durchmesser zwischen etwa 4 und 20 mm und bevorzugt zwischen etwa 4 und 12 mm und hat eine Höhe zwischen etwa 2 und 10 mm und bevorzugt zwischen etwa 2 und 6 mm. Die Zink/Luft-Miniaturzelle 100 hat eine Betriebslastspannung zwischen etwa 1,1 Volt bis 0,2 Volt. Die Zelle hat typischerweise ein weitgehend flaches Profil der Entladungsspannung zwischen etwa 1,1 und etwa 0,9 Volt, wonach dann die Spannung verhältnismäßig abrupt bis zur Entladespannung von etwa 0,2 Volt abfallen kann. Die Zelle kann mit einer Geschwindigkeit zwischen etwa 4 und 15 mA oder typischerweise mit einer ohmschen Last zwischen etwa 75 und 1.500 Ohm entladen werden. Der hierin verwendetet Begriff "Miniatuzellen" oder "Miniaturnopfzellen" soll solche Knopfzellen kleiner Größe einbeziehen, soll jedoch nicht auf diese beschränkt sein, da andere Formen und Größen von kleinen Zink/Luft-Zellen möglich sind, wie beispielsweise bei Anwendungen in der Zellulartelephonie. Beispielsweise ließen sich Zink/Luft-Zellen auch in etwas größeren Abmessungen mit einem zylindrischen Gehäuse einer Größe herstellen, die mit den konventionellen Größen AAAA, AAA, AA, C und D von Zn/MnO₂-Alkaliezellen vergleichbar sind und sogar noch größer. Die vorliegende Erfindung ist auch als anwendbar auf derartiger größere Zellenabmessungen und auch auf andere Zellenformen zu betrachten, wie beispielsweise prismatische oder elliptische Formen.

[0030] Die Zink/Luft-Zelle **100** kann über eine sehr geringe Menge an Blei-Additiv in der Anode verfügen. Wenn der Anode Blei zugegeben wird, kann der Blei-gehalt im typischen Fall zwischen etwa 100 und 1.000 ppm des Zinks in der Anode betragen. Allerdings kann die Zelle, was wünschenswert ist, auch weitgehend frei an Blei sein, das heißt der Gesamtgehalt an Blei kann weniger als 30 ppm und nach Möglichkeit weniger als 15 ppm des Zinkgehalts der Anode betragen.

[0031] Die Zink/Luft-Zelle **100** hat ein Anodengehäuse **160**, ein Kathodengehäuse **140** und ein elektrisch isolierendes Material **120** dazwischen. Das Anodengehäuse **160** verfügt über ein es umgebendes Gehäuse **163**, ein einstückiges geschlossenes Ende **169** und ein gegenüberliegendes Ende **167**. Das Kathodengehäuse **140** hat ein es umgebendes Gehäuse, ein einstückiges geschlossenes Ende **149** und ein gegenüberliegendes offenes Ende **147**. Das Anodengehäuse **160** enthält eine Anodenmischung **150**, die partikuläres Zink und Alkalielektrolyt aufweist. Das Kathodengehäuse **140** hat eine Mehrzahl von Luflöchern **142** in seiner Oberfläche an seinem geschlossenen Ende. Die Kathodenbaugruppe **130** weist ein katalytisches Compositmaterial **134** auf ([Fig. 2](#)), das in das Gehäuse **140** und angrenzend an den Luflöchern eingesetzt werden kann. Während der Entladung der Zelle erleichtert das katalytische Material **134** die elektrochemische Reaktion mit Umgebungssauerstoff, wenn dieser durch die Luflöcher **142** hindurch eintritt und mit dem Elektrolyten reagiert.

[0032] Die Erfindung ist besonders anwendbar auf eine Zink/Luft-Zelle **100** mit einem Anodengehäuse **160**, das einen mehrfach plattierte Körper aufweist, der vorzugsweise ein dreifach plattiertes Metall ist. In einer bevorzugten Ausführungsform, die in den [Fig. 1](#) und [Fig. 3](#) gezeigt ist, wird das Anodengehäuse **160** aus einem

dreifach plattierte Metall erzeugt, das einen Mittelteil aus rostfreiem Stahl **164** aufweist, der mit einer Schicht Nickel **162** plattierte ist, die die Außenseite des Gehäuses bildet, und mit einer Schicht Kupfer **166** plattierte ist, die die Innenseite des Gehäuses bildet. Damit hat die Zink/Luft-Zelle **100** in der bevorzugten Ausführungsform ein Anodengehäuse **160**, welches einzelne Schichten der dreifach plattierten Metalle Nickel **162** aufweist, rostfreien Stahl **164** und Kupfer **166**, die als verkürzte Bezeichnung mit Nickel/rostfreier Stahl/Kupfer (Ni/SS/Cu) bezeichnet werden. In einer solchen Bezeichnung gilt als selbstverständlich, dass das erste erscheinende Metall (Ni) die Außenseite des Gehäuses darstellt und das letzte Metall (Cu) die Innenseite des Gehäuses darstellt. Die Kupferschicht **166** hat nach Möglichkeit eine Dicke zwischen etwa 0,005 mm (0,0002 inch) und 0,05 mm (0,002 inch). Der rostfreie Stahl hat im typischen Fall eine Dicke zwischen etwa 0,025 mm (0,001 inch) und 0,254 mm (0,01 inch), während die Nickelschicht zwischen etwa 0,00254 mm (0,0001 inch) und 0,0254 mm (0,001 inch) beträgt. Die Gesamtdicke der Wand des Anodengehäuses **160**, das aus einem solchen mehrfach plattierten Metall besteht, kann wünschenswerterweise zwischen etwa 0,0254 mm (0,001 inch) und 0,38 mm (0,015 inch) betragen. Das Anodengehäuse **160** verfügt über einen peripheren Rand **168** ([Fig. 1](#) und [Fig. 3](#)), der so festgeklemmt ist, dass alle drei des dreifach plattierten Materials an der Oberfläche des Randes exponiert sind. Insbesondere ist der peripherer Rand **168** der einzige Abschnitt des Anodengehäuses **160**, bei dem in der gleichen Ebene oder gleichem Abschnitt der zusammenhängenden Oberfläche alle drei der dreifach plattierten Metalle exponiert sind. Um die Dichtung zwischen dem isolierenden Plättchen **170** und dem Anodengehäuse **160** zu verstärken, kann ein flüssiges Dichtungsmaterial auf die Innenseite der Isolatorwand **172** aufgebracht werden, die an der Außenseite **162** des Anodengehäuses angrenzt. Zum Einsatz kann eine konventionelle, wasserfeste Dichtungspaste gelangen, wie beispielsweise eine Dichtungsmasse auf Asphaltbasis, zum Beispiel mit Bitumen und einem geeigneten aromatischen Lösemittel, wie beispielsweise Toluol. Es können konventionelle polymere Dichtungsmassen zum Einsatz gelangen, wie beispielsweise eine Lösung von Polyamid in Alkohol oder einem anderen Lösemittel. Die Dichtungspaste oder -flüssigkeit kann auf die Innenseite der Isolatorwand **172** aufgebracht werden, bevor das Anodengehäuse **160** in das offene Ende **147** des Kathodengehäuses **140** eingesetzt wird.

[0033] Gemäß einer speziellen Ausführungsform wird Schutzmetall **161** auf den exponierten dreifach platierten peripheren Rand **168** des Anodengehäuses **160** entsprechend der Darstellung in den [Fig. 1](#) und [Fig. 3](#) nachbeschichtet. Der hierin verwendete Begriff "Nachbeschichten" soll bedeuten, dass die Beschichtung des Randes **168** mit Schutzmetall **161** erfolgt, nachdem die Mehrfachbeschichtung ausgeführt worden ist, welche die Metallschichten **162**, **164** und **166** aufweist, die das Anodengehäuse **160** bilden. In das Nachbeschichten kann auch ein Beschichten mindestens eines Abschnittes der äußeren Oberfläche **162** des Anodengehäuses **160** mit dem Schutzmetall **161** zusätzlich zu dem Beschichten des peripheren Randes **168** mit dem Schutzmetall **161** einbezogen werden. Gegebenenfalls kann die Innenseite **166** mit Schutzmetall **161** gleichzeitig während des Beschichtens des peripheren Randes **168** und vorzugsweise mit dem gleichen Schutzmetall **161** nachbeschichtet werden. Vorzugsweise erfolgt das Nachbeschichten, nachdem das Anodengehäuse zu seiner endgültigen Form geformt worden ist, wie sie beispielsweise in [Fig. 1](#) gezeigt wird. Das Schutzmetall **161** wird nach Möglichkeit ausgewählt aus den elementaren Metallen Zinn, Indium, Silber, Kupfer oder Gold, es kann jedoch auch eine Legierung sein, wie beispielsweise Messing, Bronze, Phosphorbronze oder Siliciumbronze oder eine Zinn/Blei-Legierung. Vorzugsweise wird der Rand **168** mit Kupfer oder Zinn beschichtet. Das einzelne Metall kann auch eine Legierung von Zinn, Indium, Silber oder Kupfer sein, die weniger als etwa 500 Teile pro Million Gewichtsteile des Legierungsmaterials aufweist. Das Schutzmetall **161** aus Zinn, Indium, Silber oder Kupfer, welches derartige geringe Mengen an Legierungsadditiv aufweist (auch Messing oder Bronze), vermindert die Hauptfunktion des Schutzmetalls nicht wesentlich, und die darin besteht, den Potentialgradienten über der Oberfläche des peripheren Randes des Anodengehäuses **168** zu eliminieren. Das Auftragen von Schutzmetall **161** auf den peripheren Rand **168** wird vorzugsweise vorgenommen, nachdem das Anodengehäuse **160** erzeugt worden ist. Das Schutzmetall **161** wird vorzugsweise so aufgebracht, dass es frei von Nadelstichporosität ist, eine homogene Zusammensetzung und eine gleichförmige Dicke über dem peripheren Rand **168** hat. Vorzugsweise wird das Schutzmetall **161** so aufgebracht, dass es sich auch zusammenhängend von dem peripheren Rand **168** hinausstreckt, um mindestens einen Abschnitt und vorzugsweise die gesamte äußere Nickeloberfläche **162** des Anodengehäuses **160** zu bedecken, die an der Isolatorwand **162** entsprechend der Darstellung in [Fig. 3](#) anstößt. Es gilt als anerkannt, dass das Schutzmetall **161** auch auf die Innenseite **166** des Anodengehäuses **160** und vorzugsweise gleichzeitig während eines Auftragens auf den peripheren Rand **168** aufgetragen werden kann.

[0034] Die Metallschutzschicht **161** wird so aufgebracht, dass sie an dem peripheren Rand **168** haftet und diesen vollständig bedeckt. Die Metallschicht **161** kann beispielsweise durch Gießschichten (stromlos) aufgebracht werden oder mehr bevorzugt mit Hilfe eines elektrochemischen Beschichtens. Das Beschichten kann auch mit Hilfe anderer Methoden erreicht werden, wie beispielsweise durch Abscheidung aus dem Vakuum, wie zum Beispiel Sputtern. (Der hierin und in den Ansprüchen verwendete Begriff "Beschichten" ist unter Ein-

beziehung von beispielsweise elektrochemischem Beschichten, Gießbeschichten oder Abscheidung aus dem Vakuum zu verstehen). Bevorzugt kann die Metallschicht **161** so aufgebracht werden, dass sie den peripheren Rand **168** mit einem Abschnitt **161a** ([Fig. 3](#)) aus einer Metallschutzschicht **161** bedeckt, die zusammenhängend weitergeht, um mindestens einen wesentlichen Abschnitt des nach unten stehenden Schenkels **162a** der äußeren Oberfläche **162** des Anodengehäuses zu bedecken, zum Beispiel mindestens etwa 25% des Abschnittes des sich abwärts erstreckenden Schenkels **162a** zu bedecken, der unmittelbar an dem peripheren Rand **168** angrenzt. Vorzugsweise kann die Metallschicht **161** durchgehend über dem peripheren Rand **168** hinausgehen, um die äußere Oberfläche **162** des Anodengehäuses **160** so ausreichend zu bedecken, dass es keinen Abschnitt der Isolatorwand **172** gibt, der sich im direkten Kontakt mit der Außenseite **162** des Anodengehäuses befindet. Darüber hinaus kann sich die Metallschutzschicht **161** unter Bildung des Abschnittes **161b** auch weiter erstrecken, die auf dem schrägen Schenkel **162b** der Außenseite **162** des Anodengehäuses aufgebracht ist. In einem solchen Fall, wie er in [Fig. 3](#) gezeigt wird, gelangt die Metallschutzschicht **161** zwischen der Außenseite **162** des Anodengehäuses und dem Isolator **170**, sodass kein Abschnitt der nach unten stehenden Isolatorwand **172** in direkten Kontakt mit der Außenseite **162** des Anodengehäuses gelangt. Alternativ kann das Schutzmetall **161** auf der gesamten Außenseite **162** des Anodengehäuses **160** und einschließlich des Abschnittes am geschlossenen Ende **169** nachbeschichtet werden.

[0035] Das Schutzmetall **161** sollte so aufgebracht werden, dass dessen Zusammensetzung über der Oberfläche des exponierten peripheren Randes **168** des Anodengehäuses homogen ist. Vorzugsweise wird das Schutzmetall bis zu einer Dicke zwischen etwa 0,0001 und 0,015 mm aufgebracht. Beispielsweise lässt sich das Schutzmetall direkt bis zu einer Dicke zwischen etwa 0,002 und 0,004 mm aufbringen. Dieses hat die Wirkung, dass es die Potentialgradienten auf ein Minimum herabsetzt/eliminiert, die durch Exponierung des dreifach platierten Materials an dem Elektrolyten entlang des peripheren Randes **168** des Anodengehäuses hervorgerufen werden.

[0036] Der exponierte periphere Rand **168** des Anodengehäuses und nach Möglichkeit mindestens ein Abschnitt der Außenseite **162** des Anodengehäuses, der von dem peripheren Rand weitergeht, können mit zwei oder mehreren Schichten von Schutzmetallen **161** übereinander angeordnet beschichtet werden. Derartige Mehrfachbeschichtungen können jeweils aus dem gleichen oder verschiedenen Metallen erzeugt werden, die bevorzugt ausgewählt sind aus Zinn, Indium, Silber oder Kupfer (oder den vorgenannten Legierungen davon, wie beispielsweise Messing oder Bronze). Sofern jedoch Mehrfachschichten aufgebracht werden, ist es wünschenswert, dass jede Schicht in einer homogenen Zusammensetzung und vorzugsweise in einer gleichmäßigen Dicke aufgebracht wird. Dadurch ist gewährleistet, dass es entlang der Außenseite (der letzten aufgebrachten Schicht) des Schutzmetalls **161** keinen wesentlichen elektrochemischen Potentialgradienten gibt. Sofern zwei oder mehrere Schichten Schutzmetall **161** eingesetzt werden, sollte jede Schicht nach Möglichkeit eine Dicke zwischen 0,0001 mm und 0,015 mm und beispielsweise zwischen etwa 0,0001 mm und 0,010 mm haben.

[0037] Durch ein Nachbeschichten des peripheren Randes **168** mit Schutzmetall **161** wird das Kriechen von Elektrolyt, das zwischen der isolierenden Dichtung **170** und der Außenseite **162** auftreten kann, herabgesetzt oder eliminiert. Wie vorstehend beschrieben, werden vorzugsweise der periphere Rand **168** und eine ausreichende äußere Oberfläche **162a** und **162b** des Anodengehäuses ([Fig. 3](#)) bevorzugt nachbeschichtet, sodass es keinen Abschnitt des Isolators **170** oder der Isolatorwand **172** gibt, der in direktem Kontakt mit der Außenseite **162** des Anodengehäuses steht. Das Nachbeschichten des Schutzmetalls **161** verhindert auf diese Weise ein Kriechen des Elektrolyten (Raussicken von Elektrolyt), das gelegentlich trotz der Verwendung einer Dichtungspaste oder einer Dichtungsflüssigkeit vorkommen kann, wobei Dichtungspaste oder Dichtungsflüssigkeit auf die Innenseite der Isolatorwand **172** entsprechend der vorstehenden Beschreibung aufgebracht werden können. Eine Verringerung des Heraussickerns von Elektrolyt wird erreicht, wenn das Schutzmetall **161** auf den peripheren Rand **168** des Anodengehäuses und bevorzugt auch auf die Außenseite des Gehäuses **162** entsprechend der vorstehenden Beschreibung aufgebracht wird und zwar selbst dann, wenn die Kontrollzelle kein zugesetztes Quecksilber enthält. (Eine Zink/Luft-Zelle ohne Quecksilberzusatz hat einen Quecksilbergehalt von weniger als etwa 100 Teilen pro Million Gewichtsteile Zink in der Anode und nach Möglichkeit weniger als 50 Teile pro Million Gewichtsteile Zink in der Anode).

[0038] Das Kriechen von Elektrolyt, das die vorliegende Erfindung zu Verringern versucht, wird durch Kapillarkräfte und elektrochemische Potentialgradienten begünstigt. Diese werden wieder beeinflusst durch das Vorhandensein von Sauerstoff oder Wasser und durch die katalytische Wirkung und Oberflächeneigenschaften des in Frage kommenden Metalls, sowie durch das Vorhandensein oder Fehlen von Hydroxyl-Ionen. Die dreifach platierten Metalle Nickel, rostfreier Stahl und Kupfer liegen auf geringfügig unterschiedlichen elektrochemischen Potentialen und sind in der unmittelbaren Nähe des peripheren Randes **168** des Anodengehäuses

exponiert. Aufgrund der Unterschiede in der Wasserstoffüberspannung dieser Metalle nimmt man an, dass die Exponierung des dreifach plattierte Metalls an Elektrolyt die folgenden Oberflächenreaktionen unterstützt, bei denen Hydroxyl-Ionen (OH^-) erzeugt werden. Von der örtlichen Erzeugung von Hydroxyl-Ionen wird wiederum angenommen, dass sie das Kriechen von Elektrolyt begünstigt. (Der Sauerstoff tritt durch die Luftlöcher 142 in die Zelle ein und es ist H_2O in dem Elektrolyten vorhanden).



[0039] Nach dem Reaktionsschema (2), das in der Nähe des eingespannten Randes an den exponierten Metalloberflächen an dem Anodenpotential abläuft, können OH^- -Ionen erzeugt werden, die örtlich das Kriechen von Elektrolyt verstärken können. Nach der vorliegenden Erfindung besteht eine Lösung des Problems darin, den Potentialgradienten am Rand 168 des Anodengehäuses zu verringern, der durch das exponierte dreifach plattierte Material hervorgerufen wird. Es ist nachgewiesen worden, dass dieses wirksam erreicht werden kann, indem der Rand 168 des Anodengehäuses 160 mit einem einzelnen Metall beschichtet wird, das nach Möglichkeit ausgewählt wird aus Zinn, Indium, Silber, Kupfer oder Gold und bevorzugt Zinn oder Kupfer. Die Geschwindigkeit der Reaktion (2) an der Oberfläche des exponierten Randes 168 wird dadurch verringert und das Kriechen von Elektrolyt herabgesetzt, wenn nicht sogar unabhängig von der Anodenzusammensetzung vollständig eliminiert. (Zum Beispiel unabhängig davon, ob der Zink-Anode Quecksilber zugesetzt worden ist oder nicht).

[0040] Obgleich das Anodengehäuse 160 vorzugsweise aus einem dreifach plattierten Material erzeugt wird, zum Beispiel Nickel/rostfreier Stahl/Kupfer, ist die Erfindung nicht als beschränkt auf das aus einer solchen Kombination zusammengesetzte Anodengehäuse vorgesehen. Beispielsweise gilt als anerkannt, dass das Anodengehäuse aus anderen Vertretern von Mehrfachplattierungen erzeugt werden kann, wie beispielsweise doppelt plattierte (zweifach plattierte) Material, zum Beispiel rostfreier Stahl, der auf der Innenseite mit Indium oder Kupfer beschichtet ist.. Alternativ ließe sich das Anodengehäuse 160 aus einem vierfach plattierten Nickel/rostfreier Stahl/Kupfer/Indium erzeugen. Das Schutzmetall 161 der Erfindung ist somit gleichermaßen anwendbar auf ein Anodengehäuse 160, das aus derartigen zweifach oder vierfach plattierten Materialen erzeugt ist und kann auf dem peripheren Rand 168 und vorzugsweise auch auf die Außenseiten 162a und 162b des Anodengehäuses unabhängig davon aufgetragen werden, ob das Anodengehäuse zweifach, dreifach oder vierfach plattiert ist.

[0041] Wie vorstehend ausgeführt, kann die gesamte äußere Oberfläche 162 des Anodengehäuses 160, das heißt einschließlich der exponierten Oberfläche des negativen Pols 165, wahlweise mit dem Schutzmetall 161 nachbeschichtet sein. Ein derartiges Nachbeschichten der Oberfläche 165 des negativen Pols mit Schutzmetall 161 ist in [Fig. 4](#) dargestellt. Wenn die exponierte Oberfläche 165 des negativen Pols des Anodengehäuses 160 mit dem Schutzmetall 161 nachbeschichtet wird, dann kann auch die exponierte Oberfläche des Pols 165, nachdem das Schutzmetall 161 darauf aufgebracht worden ist, entsprechend der Darstellung in [Fig. 4](#) mit einem antikorrosiven Material 190 übermetallisiert werden. Ein solches antikorrosives Material 190, bei dem es sich nach Möglichkeit um Gold, Nickel oder Zinn handelt, gewährt die Sicherheit, dass die exponierte Poloberfläche 165 nicht anläuft. Darüber hinaus kann es auch das Aussehen verbessern (verbesserte kosmetische Wirkung) und kann den elektrischen Kontakt an der Klemmenoberfläche 165 der Anode fördern. Insbesondere dann, wenn das Schutzmetall 161 Kupfer ist und das Kupfer auf die Klemmenoberfläche 165 plattiert wird, ist es wünschenswert, das Kupfer mit einer Lage aus Gold, Nickel oder Zinn zu überschichten, um zu verhindern, dass das Kupfer anläuft. Auf diese Weise wird das ästhetische Aussehen der Zelle während der Nutzungsdauer der Zelle bewahrt. Wenn das Anodengehäuse 160 ein dreifach plattiertes Nickel 162/rostfreier Stahl 164/Kupfer 166 ist, kann in einer speziellen Ausführungsform ein Schutzmetall 161 auf die gesamte Außenseite des Anodengehäuses und einschließlich dem peripheren Rand 168 aufplattiert werden. Anschließend kann dann ein antikorrosives Metall 190, zum Beispiel Gold, Nickel oder Zinn, auf die Schutzschicht 161 an der exponierten Klemmenoberfläche 165 entsprechend der Darstellung in [Fig. 4](#) aufplattiert werden. Andere antikorrosive Metalle, wie beispielsweise Chrom, Platin, Palladium, Messing oder Bronze, können ebenfalls als antikorrosives Metall verwendet werden, um auf die Schutzschicht 15a an der exponierten Klemmenoberfläche 165 der Zelle 100 aufplattiert zu werden.

[0042] In der Ausführungsform ([Fig. 4](#)), worin das Schutzmetall 161 auf der exponierten Oberfläche 165 der negativen Klemme plattierte ist, kann ein antikorrosives Metall 190 anschließend über dem Schutzmetall 161 an der exponierten Oberfläche 165 der negativen Klemme aufgebracht werden. Ein geeignetes Verfahren zum Aufbringen des antikorrosiven Materials wurde in der US-P-4 364 800 beschrieben, in der das in situ-Plattieren

einer Zelloberfläche behandelt wird. In diese Fundstelle ist nicht speziell das Plattieren der Gehäuseoberflächen einer Zink/Luft-Knopfzelle einbezogen. Das in dieser Fundstelle beschriebene Verfahren lässt sich ausreichend modifizieren, um das *in situ*-Plattieren der exponierten negativen Oberfläche einer Zink/Luft-Knopfzelle gemäß der Erfindung zu ermöglichen. Damit kann ein antikorrosives Metall **190** auf die exponierte Oberfläche **165** der negativen Klemme aufgebracht werden, das mit dem Schutzmetall **161** entsprechend der vorstehenden Beschreibung zuvor plattierte worden war. Es ist festzustellen, dass am Ende des Zusammenbaus der kleinen Zink/Luft-Knopfzellen die Luflöcher **142** normalerweise mit einem Klebeband bedeckt sind, das im typischen Fall soweit hervorragt, dass es die Luflöcher **142** einer Mehrzahl ähnlicher Zellen abdeckt. Es ist festgestellt worden, dass die exponierte negative Klemme **165** kleiner Zink/Luft-Zellen mit einem antikorrosiven Metall überplattiert werden kann, indem zuerst dieses Band für eine kurze Zeitdauer von etwa zwei bis drei Minuten entfernt wird, um den Eintritt von ausreichend Luft in die Zelle zu ermöglichen, und anschließend die Luflöcher mit dem gleichen oder einem anderen Band **200** ([Fig. 5](#)) wieder abgedeckt werden. Das Klebeband **200** kann über die Luflöcher **142** einer Mehrzahl von Zellen **100** aufgebracht werden, die auf dieser Weise kurz an Luft exponiert worden waren. Die von dem Band **200** gehaltenen Zellen werden anschließend in ein Plattierungsbad **310** eingetaucht, das von einem Vorratsbehälter **300** entsprechend der Darstellung in [Fig. 5](#) aufgenommen wird. Die Zellen **100** werden in das Bad **310** in einer ausreichenden Tiefe eingetaucht, sodass mindestens ein Abschnitt des exponierten Anodengehäuses, das heißt die Anodenklemme **165**, und mindestens ein Abschnitt des Kathoden Gehäuses **140** das Plattierungsbad berühren. Damit wird ein elektrischer Stromkreis zwischen der Anode und der Kathode der Zelle **100** zusammengeschlossen. Der obere Abschnitt des Kathoden Gehäuses **140**, der die Luflöcher **142** enthält, sollte nicht in das Plattierungsbad **310** eingetaucht werden, da etwas von dem Plattierungsbad anschließend in die Luflöcher **142** einsickern könnte und die Zelle zerstören würde. Da eine geringe Luftmenge in die Zelle eingeschlossen worden ist, ist die Zelle aktiv. Die aktive Zelle wird daher eine Gleichstromquelle mit einer Spannung von etwa 1,48 Volt, die ausreichend ist, um eine Elektrolyse mit dem Ergebnis des Plattierens von antikorrosiven Metall aus dem Bad auf die Oberfläche **165** der Anode der Zelle anzutreiben. Es gilt als anerkannt, dass eine geringe Luftmenge in die Zelle durch die Luflöcher **142** während des Zusammenbaus der Zelle einsickert. Wenn daher die Zellen in das Bad **310** unmittelbar nach dem Zusammenbau der Zelle eingetaucht sind, können die Zellen ausreichend aktiv sein, um die Elektrolyse ohne zusätzliches Einlassen von Luft in die Zelle durch kurzes Entfernen des Montagebandes, das die Luflöcher **142** überdeckt, anzutreiben. Diese Methode findet besondere Anwendung in Verbindung mit einer exponierten Oberfläche **165** der negativen Klemme, die zuerst mit dem Schutzmetall **161** während des Plattierens des peripheren Randes **168** des Anoden Gehäuses **160** beschichtet worden ist. Das Schutzmetall **161** an der exponierten Oberfläche **165** der negativen Klemme kann sodann mit einem antikorrosiven Metall überplattiert werden, indem das vorstehend in Verbindung mit [Fig. 5](#) beschriebene Verfahren zum Einsatz gelangt.

[0043] Wie in der US-P-4 364 800 beschrieben wurde, kann Gold als antikorrosives Material auf eine negative Zelloberfläche aufgebracht werden, indem das Elektrolysebad mit einer Gold-Elektroplattierungslösung angesetzt wird, die etwa 2 Gramm pro Liter metallisches Gold enthält. Eine Gold-Plattierungslösung, die angestrebt wird, kann eine basische Lösung eines Sulfit-Komplexes vom Gold sein, wie beispielsweise eine, die unter dem Warenzeichen ECF-61 als eine cyanidfreie Goldplattierungslösung von Englehard Minerals and Chemical Corporation verfügbar ist. In Bezug auf die Zink/Luft-Zelle **100** kann eine antikorrosive Schicht **190** aus Gold über das Schutzmetall **161** und beispielsweise über ein Schutzmetall **161** aus Kupfer an der exponierten Klemmenoberfläche **165** aufgebracht werden, indem die Zelloberfläche **165** der Zelle **100** in das Plattierungsbad **310** getaucht wird. Das Plattierungsbad **310** kann aus einer Lösung zusammengesetzt sein, wie sie vorstehend mit dem Sulfit-Komplex von Gold beschrieben wurde, während man die Lösung unterhalb eines pH-Wertes von etwa 8,5 und 11 hält. Die Zelle **100** kann von einem Band **200** abgehängt werden, sodass die exponierte Klemmenoberfläche **165** und mindestens ein Abschnitt des Kathoden Gehäuses **140** in das Plattierungsbad **310** eintauchen. Die Zelle wird aktiv und treibt eine elektrolytische Plattierungsreaktion an. Im Verlaufe der Elektrolyse, die unter diesen Bedingungen abläuft, wird eine antikorrosive Goldschicht **190** über dem Schutzmetall **161**, zum Beispiel Kupfer, an der exponierten Klemmenoberfläche **165** des Anoden Gehäuses **160** abgeschieden.

[0044] Alternativ kann das Schutzmetall **161** und zum Beispiel das Schutzmetall **161** aus Kupfer auf der exponierten Klemmenoberfläche **165** mit einer antikorrosiven Schicht aus Zinn überplattiert werden, um eine Korrosion des Schutzmetalls **161** zu verhindern. Die mit dem Schutzmetall **161**, zum Beispiel Kupfer, plattierte Oberfläche **165** kann zuerst gereinigt werden, indem sie in einer Seifenlösung gewaschen wird. Das Waschen erfolgt vorzugsweise über eine Dauer von etwa einer Minute bei einer Temperatur von etwa 65°C in einer Seifenlösung eines flüssigen Elektroreinigungsmittels, das unter dem Warenzeichen ENPREP **250** von Enthone-OMI Company vertrieben wird. Die gewaschene Oberfläche **165** kann weiter vorbereitet (geätzt) werden, indem sie in eine saure Lösung aus 10 Vol.% H₂SO₄ oder 5 Vol.% HNO₃ für eine kurze Zeitspanne von etwa 15

Sekunden bei Raumtemperatur von etwa 22°C getaucht wird. Die Zelle, die die behandelte Klemmenoberfläche **165** aufweist, kann anschließend in ein elektrolytisches Plattierungsbad **310** ([Fig. 5](#)) mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Methode zum Aufplattierung eines antikorrosiven Metalls auf Klemmenoberfläche **165** eingetaucht werden. Das Plattierungsbad enthält nach Möglichkeit eine Lösung von 37,5 g/l Zinn(II)-sulfat in einer wässrigen Schwefelsäurelösung (9 Vol. % reine Schwefelsäure), 18 ml/l eines sauren Zinn-Aufhellers, der unter dem Warenzeichen SOLDEREX TBA (Enthone-OMI Company) verfügbar ist, sowie 9 ml/l SOLDEREX TB-B Aufheller (Enthone-OMI Company). Die Elektrolyse wird nach Möglichkeit bei Raumtemperatur von etwa 22°C ausgeführt, indem die exponierte Klemmenoberfläche **165** (und auch ein Abschnitt des Kathodengehäuses **140**) der Zelle **100** in die Plattierungslösung für etwa 2 bis 3 Minuten entsprechend der Darstellung und der Beschreibung in Verbindung mit [Fig. 5](#) eingetaucht wird. Die Zelle **100** ([Fig. 5](#)) ist ausreichend aktiv, um die elektrolytische Plattierungsreaktion anzutreiben. Auf diese Weise wird eine Antikorrosionsschicht aus Zink auf die exponierte Oberfläche **165** der negativen Klemme des Anodengehäuses **160** aufplattiert und damit die Schutzschicht **161**, zum Beispiel Kupfer, die zuvor auf diese Oberfläche aufgebracht worden war, übermetallisiert.

[0045] In [Fig. 1](#) ist eine bevorzugte Ausführungsform einer Zink/Luft-Zelle der Erfindung dargestellt. Die in [Fig. 1](#) gezeigte Ausführungsform hat die Form einer Miniaturnopfzelle. Die Zelle **100** weist ein Kathodengehäuse **140** (Kathodennapf), ein Anodengehäuse **160** (Anodennapf) mit einem elektrischen Isolatormaterial **170** dazwischen auf. Der Isolator **170** sollte nach Möglichkeit die Form eines Ringes haben, der über die Außenseite des Zylinders des Anodengehäuses **163** entsprechend der Darstellung in [Fig. 1](#) eingesetzt wird. Der Isolatorring **170** hat nach Möglichkeit einen erweiterten Abschnitt **173a**, der sich über dem peripheren Rand **163** des Anodengehäuses hinaus erstreckt ([Fig. 1](#)). Der Isolator **170** mit dem erweiterten Abschnitt **173a** verhindert, dass das aktive Anodenmaterial das Kathodengehäuse **140** berührt, nachdem die Zelle versiegelt wurde. Der Isolator **170** besteht aus einem dauerhaften elektrisch isolierenden Material, wie beispielsweise Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen oder Nylon, das einem Fließen widersteht (einem Kaltfließen widersteht) wenn es zusammengedrückt wird.

[0046] Das Anodengehäuse **160** und das Kathodengehäuse **140** sind anfangs separate Stücke. Das Anodengehäuse **160** und das Kathodengehäuse **140** werden separat mit aktiven Materialien gefüllt, wonach das offene Ende **167** des Anodengehäuses **160** in das offene Ende **147** des Kathodengehäuses **140** eingesetzt werden kann. Das Anodengehäuse **160** ist dadurch gekennzeichnet, dass es über einen ersten geraden Zylinderabschnitt **163a** mit einem maximalen Durchmesser verfügt, der sich von dem peripheren Rand **168** vertikal nach unten erstreckt ([Fig. 1](#)) und zwar bis zu einer Stelle, die mehr als mindestens 50% der Höhe des Anodengehäuses **160** hat, wonach das Gehäuse nach innen schräg verläuft, um einen schrägen Mittelabschnitt **163b** zu bilden. Es gibt einen zweiten geraden Abschnitt **163c**, der sich von dem Klemmenende des Mittelabschnittes **163b** vertikal nach unten erstreckt. Der zweite gerade Abschnitt **163c** hat einen kleineren Durchmesser als der gerade Abschnitt **163a**. Der Abschnitt **163c** endet mit einer Biegung um 90° und bildet das geschlossene Ende **169** mit einer relativ flachen Oberfläche **165** der negativen Klemme. Der zylindrische Teil **142** des Kathodengehäuses **140** hat einen geraden Abschnitt **142a** mit einem maximalen Durchmesser, der sich von dem geschlossenen Ende **149** vertikal nach unten erstreckt. Der zylindrische Teil **142** endet in dem peripheren Rand **142b**. Der periphere Rand **142b** des Kathodengehäuses **140** und der darunter liegende periphere Rand **173b** des Isolatorringes **170** sind anfangs vertikal gerade und lassen sich mechanisch über den schrägen Mittelabschnitt **163b** des Anodengehäuses **160** zusammenquetschen. Damit wird das Kathodegehäuse **140** über dem Anodengehäuse **160** fest verriegelt und bildet eine feste dichte Zelle.

[0047] Das Anodengehäuse **160** lässt sich separat mit aktivem Anodenmaterial füllen, indem zuerst eine Mischung von partikulärem Zink und pulverförmigem Gelbildner angesetzt wird. Das zur Erzeugung der Mischung verwendete Zink kann reines partikuläres Zink sein oder kann auch in Form von partikulärem Zink vorliegen, das mit Indium legiert ist (100 bis 1.000 ppm). Diese Zink kann auch in Form eines partikulären Zinks vorliegen, das mit Indium (100 bis 1.000 ppm) und Bismut (100 bis 1.000 ppm) legiert ist. Als Ausgangsmaterialien (Ausgangs-Zink) können auch andere Legierungen von Zink, zum Beispiel partikuläres Zink verwendet werden, das mit Indium (100 bis 1.000 ppm) und Blei (100 bis 1.000 ppm) legiert ist. Diese partikulären Zinklegierungen bestehen im Wesentlichen aus reinem Zink und haben im Wesentlichen die elektrochemische Kapazität von reinem Zink. Daher ist der Begriff "Zink" unter Einbeziehung solcher Materialien zu verstehen.

[0048] Das Material des Gelbildners wird ausgewählt aus einer Vielzahl bekannter Gelbildner, die weitgehend unlöslich sind in dem alkalischen Elektrolyten. Diese Gelbildner können beispielsweise vernetzte Carboxymethylcellulose (CMC) sein; Stärke-Pfropfcopolymere (zum Beispiel hydrolysiertes Polyacrylnitril, gepfropft auf ein Stärkegrundgerüst, das unter der Bezeichnung Waterlock A221 von Grain Processing Corp. verfügbar ist); vernetztes Polyacrylsäure-Polymer, das unter der Bezeichnung Carbopol C940 (B.F. Goodrich) verfügbar ist;

alkalisch verseiftes Polyacrylnitril, das als Waterlock A400 (Grain Processing Corp.) verfügbar ist und Natriumsalze von Polyacrylsäure, zum Beispiel Natriumpolyacrylat als superabsorbierendes Polymer, verfügbar unter der Bezeichnung Waterlock J-500 oder J-550. Eine trockene Mischung des partikulären Zinks und des Gelbildnerpulvers lässt sich mit dem Gelbildner erzeugen, das im typischen Fall zwischen etwa 0,1% und 1 Gew.% der trockenen Mischung bildet. Eine Lösung einer wässrigen KOH-Elektrolytlösung, die zwischen etwa 30% und 40 Gew.% KOH aufweist und etwa 2 Gew.% ZnO wird zu der trockenen Mischung zugegeben, und die erzeugte nasse Anodenmischung **50** kann in das Anodengehäuse **60** eingesetzt werden. Alternativ lassen sich das trockene Pulvergemisch aus partikulärem Zink und Gelbildner zuerst in das Anodengehäuse **60** geben und die Elektrolytlösung zusetzen, um die nasse Anodenmischung **50** zu bilden.

[0049] In das Gehäuse **140** können die katalytische Kathodenbaugruppe **130** und der Luftdiffusor **131** wie folgt eingesetzt werden: Die Luftdiffusor-Scheibe **131** ([Fig. 1](#) und [Fig. 2](#)), die in Form eines porösen Filterpapiers oder porösen polymeren Materials vorliegen kann, kann in das Kathodengehäuse **140** so eingesetzt werden, dass es an den Luftlöchern **142** anliegt. Wahlweise kann über den Luftdiffusor **131** eine separate elektrolytische Sperrscheide **132** ([Fig. 1](#) und [Fig. 2](#)) wahlweise eingesetzt werden, zum Beispiel Polytetrafluorethylen (Teflon). Die Sperrscheide **132** sollte, sofern sie zum Einsatz gelangt, hydrophob sein und nach Möglichkeit so fungieren, dass sie ein Austreten von Elektrolyt aus der Zelle ohne wesentliche Behinderung des Zustroms von Luft in die Zelle verhindert. Eine katalytische Kathodenbaugruppe **130**, wie sie in [Fig. 2](#) gezeigt ist, kann als ein Laminat hergestellt werden, das eine Lage aus Elektrolyt-Sperrscheidematerial **135** aufweist, eine Lage eines Kathoden-Katalysatorcomposites **134** unter der Sperrscheide **135** und eine Lage eines ionendurchlässigen Separatormaterials **138** unter dem Katalysator-Composite **134** entsprechend der Darstellung in [Fig. 2](#). Jede dieser Lagen kann separat hergestellt werden und unter Anwendung von Wärme und Druck miteinander laminiert werden, um die katalytische Baugruppe **130** zu erzeugen. Die Elektrolytgrenzscheide **135** sollte nach Möglichkeit aus Polytetrafluorethylen (Teflon) sein. Der Separator **138** lässt sich aus konventionellen, ionendurchlässigen Separatormaterialien auswählen, einschließlich Cellophan, Polyvinylchlorid, Acrylnitril, mikroporöses Polypropylen und Polyethylen.

[0050] Das katalytische Kathodencomposite **134** weist nach Möglichkeit eine hydrophobe katalytische Kathodenmischung **133** aus partikulärem Mangandioxid auf, Kohlenstoff und hydrophobem Bindemittel, das mit Hilfe konventioneller Beschichtungsmethoden auf eine Oberfläche eines elektrisch leitfähigen Siebes **137** aufgebracht wird, das vorzugsweise aus einem Nickel-Maschendraht besteht. Bei der Aufbringung der katalytischen Mischung **133** wird diese weitgehend in das poröse Maschensieb **137** hinein absorbiert. Das in der katalytischen Mischung **133** verwendete Mangandioxid kann konventionelles Mangandioxid von Akkumulatorenqualität sein, beispielsweise Elektrolytisches Mangandioxid (EMD) oder MnO₂, das in einer in situ-Oxidation von Mangan(II)-nitrat erhalten wird. Der in der Herstellung von Mischung **133** verwendete Kohlenstoff kann in verschiedenen Formen vorliegen, einschließlich Graphit, Carbonblack und Acetylenschwarz. Ein bevorzugter Kohlenstoff ist Carbonblack wegen seiner großen Oberfläche. Ein geeignetes hydrophobes Bindemittel kann Polytetrafluorethylen (Teflon) sein. Die katalytische Mischung **133** kann im typischen Fall zwischen etwa 3% und 10 Gew.% MnO₂ aufweisen, 10% und 50 Gew.% Kohlenstoff und Restbindemittel. Während der Entladung der Zelle wirkt die katalytische Mischung **133** hauptsächlich als Katalysator zur Förderung der elektrochemischen Reaktion zwischen der einströmenden Luft und dem Elektrolyten. Allerdings lässt sich zusätzliches Mangandioxid dem Katalysator zugeben, und die Zelle kann zu einer luftgestützten Zink/Luft-Zelle umgewandelt werden. In einer solchen Zelle wird mindestens ein Metall des Mangandioxids entladen, das heißt etwas Mangan wird während der elektrochemischen Entladung am einströmenden Sauerstoff reduziert.

[0051] Die einzelnen Lagen, nämlich die Sperrscheide **135**, der Katalysatorcomposite **134** und der Separator **138** können unter Anwendung von Wärme und Druck laminiert werden, um die katalytische Baugruppe **130** zu erzeugen, die in

[0052] [Fig. 2](#) gezeigt wird. Die Baugruppe **130** kann in das Kathodengehäuse **140** eingesetzt werden, sodass sie an dem Luftdiffusor **131** anstößt und die Separatorschicht **138** an der offenen Seite des Gehäuses **140** anliegt, wie in [Fig. 1](#) gezeigt ist. Nachdem der Luftdiffusor **131** und die katalytische Baugruppe **130** in das Gehäuse **140** eingesetzt wurden, kann das offene Ende **167** des gefüllten Anodengehäuses **160** in das offene Ende **147** des Kathodengehäuses **140** eingesetzt werden. Der periphere Rand **142b** des Kathodengehäuses kann über den schrägen Mittelabschnitt **163b** des Anodengehäuses mit dem Isolator **170** dazwischen entsprechend der vorstehenden Beschreibung zusammengequetscht werden.

[0053] In der bevorzugten Ausführungsform ([Fig. 1](#)) hat das Anodengehäuse **160** eine Schicht aus Kupfer **166** auf seine Innenseite beschichtet oder plattierte, sodass in der zusammengebauten Zelle die Zink-Anodenmischung **150** mit der Kupferschicht in Berührung kommt. Das Kupferblech wird deshalb angestrebt, weil es

einen hochleitfähigen Leitungsweg für die von der Anode **150** zu der negativen Klemme **165** mit der Entladung des Zinks hindurchgehenden Elektronen bereitstellt. Das Anodengehäuse **160** wird nach Möglichkeit aus rostfreiem Stahl erzeugt, das auf der Innenseite mit einer Lage Kupfer plattiert ist. Vorzugsweise wird das Anodengehäuse **160** aus einem dreifach plattierte Material erzeugt, das aus rostfreiem Stahl **164** aufgebaut ist, der auf seiner Innenseite mit einer Kupferschicht **166** plattiert ist und auf seiner Außenseite mit einer Nickelschicht **162** plattiert ist, wie in [Fig. 3](#) gezeigt wird. Damit bildet in der zusammengesetzten Zelle **100** die Kupferschicht **166** die Innenseite des Anodengehäuses im Kontakt mit der Zink-Anodenmischung **150** und die Nickelschicht **162** bildet die Außenseite des Anodengehäuses. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Schutzmetallschicht **161**, die vorzugsweise weitgehend aus einem elementaren Metall besteht, ausgewählt aus Zinn, Indium, Silber, Kupfer, Gold, Messing oder Bronze, Phosphorbronze oder Siliciumbronze oder Zinn-Blei-Legierung, auf den peripheren Rand **168** des Anodengehäuses aufplattiert. Eine solche Plattierung bedeckt die dreifach plattierte Metalle Nickel **162**, rostfreier Stahl **164** und Kupfer **166** (oder andere mehrfach plattierte Lagen, die das Anodengehäuse **160** bilden), die an dieser Oberfläche exponiert sind. Vorzugsweise ist die Schutzmetallschicht **161** (Abschnitte **161a** und **161b** entsprechend der Darstellung in [Fig. 3](#)) auch auf dem Bereich der Außenseite **162** des Anodengehäuses aufgebracht, welches an der Isolatorwand **172** anstößt. In einem solchen Fall bildet die Isolatorwand **172** einen direkten Kontakt mit der Metallschutzschicht **161** (Abschnitte **161a** und **161b**), die zwischen der Isolatorwand **172** und der Oberfläche **162** des Anodengehäuses gelangt. Es ist festgestellt worden, dass das Platten des peripheren Randes **168** und bevorzugt auch der Außenseite **162** mit der Schutzmetallschicht **161** die Möglichkeit des Austretens von Elektrolyt aus der Zelle vermindert.

[0054] Die Anodenmischung **150**, die das erfindungsgemäße Metallbindemittel enthält, kann in der folgenden Weise für eine Zink/Luft-Zelle **100** (Größe 13) mit einem Gesamtdurchmesser von etwa 7,75 mm und einer Höhe (von der positiven bis zur negativen Klemme) von 5,3 mm hergestellt werden. Es kann ein Bindemittel aus Indium und einer Bismutlegierung (In/Bi) in einem Tiegel bis zu einer Temperatur oberhalb ihres Schmelzpunktes erhitzt werden, um das Metallbindemittel zu verflüssigen. Ein bevorzugtes Bindemittel ist eine Indium/Bismut-Metalllegierung mit einem Gewichtsverhältnis von Indium zum Bismut von etwa 66/34 und einem Schmelzpunkt von etwa 72°C. Das heiße verflüssigte Metall kann sodann zu einem trockenen Zinkpulver gegeben werden. Das Zinkpulver kann in Form eines partikulären Zinks vorliegen, das mit etwa 100 bis 1.000 ppm Indium und 100 bis 1.000 ppm Bismut legiert ist. Es wird ein heißes Gemisch des Zinkpulvers und verflüssigten Metallbindemittels erzeugt. Das Gemisch kann sodann in einer Rotationstrommel (Tumbler) gegeben werden, wie beispielsweise in einem rotierenden Quarzrohrofen und das Erhitzen des Gemisches darin bei einer Temperatur zwischen etwa 100° und 200°C für eine Dauer während der Rotation der Trommel fortgesetzt werden. (Die Heiztemperatur zwischen 100° und 200°C befindet sich oberhalb des Schmelzpunktes des Indium/Bismut-Metallbindemittels und unterhalb des Schmelzpunktes des partikulären Zinks). Das Erhitzen wird vorzugsweise in einer inerten Atmosphäre aus Stickstoff oder Argon ausgeführt, um die Oxidation des Zinks zu verhindern. Die Mischung wird in der Trommel während des Erhitzens für eine Dauer von etwa 10 bis 30 Minuten rotiert, bis ein homogenes Gemisch erhalten wird. Während dieser Zeitspanne überzieht verflüssigtes Metallbindemittel mindestens einen Teil der einzelnen Zinkpartikel. Das Gemisch wird sodann allmählich bis auf Umgebungstemperatur und vorzugsweise unter fortgesetzter Rotation des Gemisches in der Trommel abgekühlt. Sobald das Gemisch des Metallbindemittels abgekühlt ist, erstarrt es und bewirkt, dass die einzelnen Zinkpartikel sich untereinander unter Erzeugung diskreter Zink-Agglomerate verbinden. Die Agglomerate können im typischen Fall zwischen etwa 2 und 500 (oder mehr) einzelne Zinkpartikel enthalten, die durch das erstarrte Metallbindemittel untereinander gebunden werden, das an den einzelnen Zinkpartikeln anhaftet.

[0055] Sodann lässt sich der Mischung von Zink-Agglomeraten ein geeigneter Gelbildner zusetzen. Die resultierende Mischung wird sodann gerührt und in das Anodengehäuse **160** eingebracht.

[0056] Sodann kann die Elektrolytlösung, die vorzugsweise eine Kaliumhydroxid aufweisende Lösung ist, der Mischung in dem Anodengehäuse **160** zugegeben werden, um ein geliertes Anodengemisch **150** zu bilden.

[0057] In einer speziellen Ausführungsform kann die Zelle **100** einen Gesamtdurchmesser von etwa 7,75 mm (0,305 inch) und eine Höhe von etwa 5,26 mm (0,207 inch) (von der positiven bis zur negativen Klemme) haben. Die Größe der Zelle ist kommerziell als eine Zelle der Größe 13 bekannt und entspricht der Zellgröße "PR48" der International Electrochemical Commission (IEC). Die Anodenmischung **150** kann die folgende Zusammensetzung haben: Zn (78,56 Gew.%); Gelbildner Waterlock J-550 (0,26 Gew.%); wässriger KOH-Elektrolyt (19,61 Gew.%). Das Zink kann eine mittlere Partikelgröße zwischen etwa 30 und 350 Mikrometer (30 bis 350 µm) haben, gemessen anhand des Durchlaufs von Zink durch ein Sieb. Das Zink kann rein sein oder weitgehend rein sein und kann beispielsweise in Form von partikulärem Zink legiert mit Bismut (100 bis 1.000 ppm)

und Indium (100 bis 1.000 ppm) vorliegen. Der wässrige Elektrolyt kann eine wässrige Mischung von 35 Gew.% KOH und 2 Gew.% ZnO sein. Die Anode **150** kann Quecksilber mit etwa 3 Gew.% des Zinks enthalten. Allerdings kann die Anode **150** auch ohne Quecksilberzugabe (Quecksilbergehalt kleiner als 100 ppm bezogen auf das Gewicht von Zink) hergestellt werden.

[0058] Das Kathodenkatalysator-Composite **137** kann die folgende Zusammensetzung haben: MnO₂ (EMD) 4,6 Gew.%, Carbonblack 15,3 Gew.%, Teflon-Bindemittel 18,8 Gew.% und Nickel-Maschendraht 61,2 Gew.%. Insgesamt kann das Kathodenkatalysator-Composite **137** 0,140 g betragen.

[0059] Der Nutzen der Erfindung lässt sich anhand der folgenden Beispiele demonstrieren.

Beispiel 1 (bildet keinen Bestandteil der Erfindung)

[0060] Ohne Quecksilberzusatz und die gesamten Oberflächen des Anodengehäuses plattiert mit verschiedenen Schutzmetallen. Es wurde eine Zink/Luft-Miniaturzelle mit den vorstehend beschriebenen Komponenten hergestellt ([Fig. 1](#)). Die Testzellen wurden als Größe **13** Zink/Luft-Zellen mit einem Zellendurchmesser von 7,75 mm (0,305 inch) und einer Höhe von 5,26 mm (0,207 inch) gefertigt. Die Zink/Luft-Zelle Größe **13** ist gleichwertig der Zelle der Größe "PR48" der International Electrochemical Commission (IEC).

[0061] Das Kathodengehäuse **140** jeder Testzelle bestand aus mit Nickel plattiertem Stahl einer Gesamtdicke von 0,102 mm (0,004 inch). In das Kathodengehäuse **140** der Testzellen der vorgenannten Größe **13** wurde das katalytische Kathodencomposite **134** eingesetzt. Das katalytische Kathodencomposite **134** hatte die folgende Gesamtzusammensetzung: MnO₂ 4,6 Gew.%, Carbonblack 15,3 Gew.%, Teflon-Bindemittel 18,8 Gew.%, und nickelplattiertes Stahlblech 61,2 Gew.%. Das katalytische Kathodencomposite **134** einschließlich des nickelplattierten Stahldrahts betragen insgesamt 0,034 Gramm.

[0062] Das Anodengehäuse **160** bestand aus dreifach plattiertem Material aus rostfreiem Stahl **164** mit einer Lage **162** aus Nickel auf der Außenseite und einer Lage **166** Kupfer auf der Innenseite entsprechend der Darstellung und der Beschreibung in Verbindung mit den [Fig. 1](#) und [Fig. 3](#). Das Anodengehäuse **160** hatte eine Gesamtdicke von 0,102 mm (0,004 inch). Die Kupferlage betrug 0,00711 mm (0,00028 inch), die Lage aus rostfreiem Stahl betrug 0,0925 mm (0,00364 inch) und die Lage aus Nickel betrug 0,00203 mm (0,00008 inch).

[0063] Die Oberflächen des dreifach plattierten Anodengehäuses **160** wurden mit einer Vielzahl unterschiedlicher Schutzmetalle, wie sie in Tabelle 1 gezeigt sind, mit Nenndicken von 4 Mikrometer (4 µm) plattiert. Sämtliche Oberflächen des Anodengehäuses, das heißt die gesamten Außenseiten **162** (einschließlich Seitenwände und Stirnseite **165**) und gesamte Innenseite **166** und einschließlich auch der periphere Rand **168** des Anodengehäuses **160** wurden insgesamt mit den Schutzmetallen plattiert. Die Gesamtheit der Anodennäpfe wurde unter Einsatz eines elektrolytischen Trommelplattierens plattiert, wobei die Trommel mit näherungsweise 30 U/min rotiert wurde.

[0064] Die Methode des elektrolytischen Trommelplattierens ist an sich eine konventionelle Methode, die in Veröffentlichungen beschrieben wurde, wie beispielsweise "Modern Electroplating" von F. A. Lowenheim (John Wiley and Sons, New York, 1974) und dem "Metal Finishing Guidebook and Directory" (Metal Finishing, Elsevier Publishing, New York, 1992). Diese Methode umfasst das Einsetzen einer Charge der Anodengehäuse in eine rotierende Trommel, welche die Plattierungslösung enthält, sowie die Herstellung des erforderlichen elektrolytischen Kontaktes mit dem Anodengehäuse, wodurch bewirkt wird, dass sich das zu plattierende Metall auf der eingetauchten Oberfläche des Anodengehäuses abscheidet.

[0065] Der Prozess des Plattierens bestand aus den folgenden allgemeinen Schritten:

- (1) Waschen in einer alkalischen Seifenlösung gefolgt von einem Spülen,
- (2) Eintauchen in eine kommerzielle "aktivierende Lösung" gefolgt von einem Spülen,
- (3) saures Ätzen gefolgt von einem Spülen,
- (4) elektrolytisches Trommelplattieren gefolgt von einem Spülen,
- (5) Schleudertrocknen.

[0066] Die Schritte 2 und 3 können wahlweise in Abhängigkeit von den zu plattierenden Metallen zusammengezogen werden.

[0067] Im Falle der mit Kupfer plattierten Anodengehäuse **160** kann den Schritten des Plattierens eine Wärmebehandlung folgen. Diese Wärmebehandlung wird erreicht, indem reduzierendes Gas (95 Gew.% Stickstoff

und 5 Gew.% Wasserstoff) über das Anodengehäuse in einem Quarzofen bei 500°C für 20 Minuten geleitet wird. Wie in den beigefügten Daten gezeigt, kann eine auf diese Weise wärmebehandelte aufplattierte Kupferschicht besonders nützlich sein, um eine Leckage beim Zusammenquetschen auf ein Minimum herabzusetzen und zu eliminieren.

[0068] Anschließend wurden die Gehäuse in einen Nylon-Isolatorschlauch geschoben, der mit einem flüssigen Dichtungsmittel auf Basis von Polyamid auf seiner Innenseite beschichtet war. Vor diesem Prozess des Zusammenfügens wurden die Nylon-Isolatoren mit einem Schmelzklebstoff auf Polyamid-Basis durch Trommeln in einem Ofen beschichtet, um eine weitere Leckage zu verhindern.

[0069] In das plattierte und im Fall von Kupfer wärmebehandelte Anodengehäuse **160** der vorgenannten Testzellen der Größe **13** wurde eine Anodenmischung **150** eingesetzt. Die Anodenmischung **150** (ohne Quecksilberzusatz) wurde wie folgt hergestellt. Alle Gruppen von Zellen hatten eine Anodenmischung, die partikuläres Zink aufwies, das mit 500 ppm Pb, 500 ppm In und 80 ppm Al legiert waren. Zu der Zink-Anode wurde ein Indium/Bismut (InBi)-Bindemittel zugegeben. Das Bindemittel verbessert die elektrische Leitfähigkeit und vermindert die Gasbildung in der Zelle. Speziell wurden während der Herstellung der Anodenmischung **150** dem Zinkpulver 2 Gew.% eines Indium/Bismut-Metalllegierungsbindemittels bezogen auf das Gewicht der trockenen Zink-Anodenmischung zugegeben. Das Additiv des Indium/Bismut-Metalls hatte ein Gewichtsverhältnis von Indium zu Bismut von etwa 66/34. Die Anodenmischung wurde hergestellt, indem zuerst die Indium/Bismutlegierung mit dem Zinkpulver trockengemischt wurde. Das Zinkpulver lag in Form von partikulärem Zink legiert mit 150 ppm Indium und 230 ppm Bismut vor.

[0070] Sodann wurde die Mischung kontinuierlich bis zu einer Temperatur von 200°C für eine Zeitspanne von 60 Minuten erhitzt, indem die Mischung in eine Rotationstrommel in einer inerten Atmosphäre aus Argongas erhitzt wurde, bis eine homogene Mischung erhalten wurde. Sodann ließ man die Mischung allmählich bis Raumtemperatur (20° bis 27°C) unter weiterem Trommeln abkühlen. Sobald die Mischung gekühlt war, erstarrte das Metallbindemittel auf Teilen der einzelnen Zinkpartikel, wodurch ein "Verkleben" eines prozentualen Anteils der Partikel zu Agglomeraten erfolgte. Die Zinkpartikel im Inneren der Agglomerate wurden aneinander mit Hilfe des Metallbindemittels gebunden, das zwischen den Oberflächen der Zinkpartikel erstarrt war und an diesen haftete. Sodann wurde der gekühlten Mischung von Zink-Agglomeraten trockenes Gelbildnerpulver (Waterlock J-550) zugegeben und die resultierende Mischung gerührt und in das Anodengehäuse **160** eingesetzt. Anschließend wurde eine wässrige Elektrolytlösung (35 Gew.% KOH und 2 Gew.% ZnO) der Mischung unter Bildung einer gelartigen Anodenmischung **150** im Inneren des Anodengehäuses **160** zugegeben. Die gelartige Anodenmischung **150** hatte die folgenden Zusammensetzung: Zn (78,56 Gew.%); Gelbildner Waterlock J-550 (0,26 Gew.%); wässriger KOH-Elektrolyt (19,61 Gew.%); Metall-Indium/Bismut-Legierungsbindemittel (1,57 Gew.%). Mit Ausnahme der Gruppe A in Tabelle 1 enthielt die Anodenmischung **150** kein zugesetztes Quecksilber (Quecksilbergehalt kleiner als 100 ppm bezogen auf Zink).

[0071] Es wurden Kontrollzellen hergestellt, die identisch mit den vorgenannten Testzellen mit der Ausnahme waren, dass der periphere Rand **168** und die Außenseite **162** des Anodengehäuses nicht plattiert waren, siehe hierzu Gruppe B in Tabelle 1. Für Vergleichszwecke wurden auch Zellen aus nicht-plattierten/unbehandelten Anodengehäusen aufgebaut, die Zink mit 3% Hg enthielten, siehe hierzu Gruppe A in Tabelle 1. Die Testzellen und Kontrollzellen wurden zusammen bei Umgebungsbedingungen über eine variierende Zeitspanne aufbewahrt und auf Elektrolyt-Leckage untersucht. Die Ergebnisse dieses Außentests sind in Tabelle 1 beschrieben. Wie gezeigt, verringern 4 Mikrometer Zinn, Silber, Zinn-Blei und Kupfer deutlich die Leckage der Zusammendruck nach 12 und 18 Monaten im Vergleich zu unplattierten Gehäusen in der angelieferten Form (Gruppe B). Im Fall des platierten Kupfers ist der Vorteil des nachfolgenden Wärmebehandlungsschrittes besonders gravierend, wo die Gruppe H, die Gruppe mit der Wärmebehandlung, weniger als 1% Leckage nach 18 Monaten erzielte.

Tabelle 1

**Leckage der Zusammenpressung – Zusammenfassung für ein dreifach beschichtetes Anodengehäuse
(gesamte Außen- und Innenseiten sowie peripherer Rand plattiert mit 4 Mikrometern
Nenndicke der angegebenen Metalle)**

Gruppe	Beschreibung	1 Monat Leckage der Zusammenpressung (%)	6 Monate Leckage der Zusammenpressung (%)	12 Monate Leckage der Zusammenpressung (%)	18 Monate Leckage der Zusammenpressung (%)
A	3 % Kontrolle (unbehandeltes Ni/SS/Cu-dreifach beschichtetes Anodengehäuse ohne zusätzliche Plattierung)	0,0	0,0	0,0	0,2
B	Hg-freie Zelle (unbehandeltes Ni/SS/Cu-dreifach beschichtetes Anodengehäuse ohne zusätzliche Plattierung)	0,0	9,9	96,9	100,0
E	Hg-freie Zelle (Sn-plattiert) Alle Oberflächen d. Ni/SS/Cu-dreifach plattierten Anodengehäuses waren mit Zinn als Schutzmetall plattiert.	0,0	0,3	0,3	1,0
F	Hg-freie Zelle (Cu-plattiert) Alle Oberflächen d. Ni/SS/Cu-dreifach plattierten Anodengehäuses waren mit Kupfer als Schutzmetall plattiert.	0,0	12,7	54,8	61,8

Gruppe	Beschreibung	1 Monat Leckage der Zusammenpressung (%)	6 Monate Leckage der Zusammenpressung (%)	12 Monate Leckage der Zusammenpressung (%)	18 Monate Leckage der Zusammenpressung (%)
H	Hg-freie Zelle (Cu-plattiert, anschließend wärmebehandelt) Alle Oberflächen des Ni/SS/Cu-dreifach plattierten Anodengehäuses waren plattiert mit Kupfer als Schutzmetall, gefolgt von einer Wärmebehandlung.	0,0	0,0	0,2	0,7
K	Hg-freie Zelle (plattiert mit Sn auf Zn) Alle Oberflächen d. Ni/SS/Cu-dreifach plattierten Anodengehäuses waren plattiert mit Zink als Schutzmetall und anschließen überplattiert mit Zinn.	0,0	0,0	0,0	0,0
L	Hg – freie Zelle (plattiert mit Sn/Pb-Legierung) Alle Oberflächen d. Ni/SS/Cu-dreifach plattierten Anodengehäuses waren plattiert mit Schutzmetall, das eine Legierung von Zinn und Blei war.	0,0	0,0	0,5	57,1
N	Hg-freie Zelle (plattiert mit Sn auf Ag) Alle Oberflächen d. Ni/SS/Cu-dreifach plattierten Anodengehäuses waren plattiert mit Silber als Schutzmetall und anschließend überplattiert mit Zinn.	0,0	0,0	0,7	16,9

Gruppe	Beschreibung	1 Monat		6 Monate		12 Monate		18 Monate	
		Leckage der Zusammenpressung (%)	Zusammenpressung (%)						
O	Hg-freie Zelle (Ag-plattiert) Alle Oberflächen des Ni/SS/Cu-dreifach plattierten Anodengehäuses waren plattiert mit Silber als Schutzmetall.	0,0	1,4	4,6	7,5				

[0072] Die gesamten Gehäuseoberflächen wurden plattiert. Das bedeutet, die gesamte Außenseite **162** (einschließlich auch die Klemmenoberfläche **165**) und die gesamte Innenseite **166** und der peripherer Rand **168** wurden insgesamt mit den in den separaten Gruppenbeispielen in der Tabelle angegebenen Metallen plattiert.

Beispiel 2 (bildet nicht Bestandteil der Erfindung)

Selektives Plattieren der Oberflächen des Anodengehäuses (Plattieren des peripheren Randes des Anoden-gehäuses und eines Teils der am Isolator angrenzenden Außenwandfläche)

[0073] Es wurden mit den folgenden Ausnahmen Zellen hergestellt, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurden. In der Gruppe C und D bestand das Schutzmetall **161** aus Kupfer. In der Gruppe C bestand das Schutzmetall aus Kupfer und war auf sämtlichen Oberflächen des Gehäuses aufplattiert, das heißt die gesamte Außenseite, die gesamte Innenseite und einschließlich der peripherer Rand **168** des Anodengehäuses wie in Beispiel 1. Das Kupfer-Schutzmetall wurde so auf das Anodengehäuse plattiert, dass selbst ein dreifach plattierte Ni/SS/Cu-Material in allen Zellen (Gruppen A bis D) war. In Gruppe D war das Kupfer-Schutzmetall auf den peripheren Rand **168** und einem Teil der Außenwand aufplattiert, die an der Isolatorwand **172** (plattierter Abschnitt **161a**) angrenzt und auch ein kleiner Teil der Gehäuseinnenseite, die an dem peripheren Rand angrenzt. Das Kupfer-Schutzmetall wurde so auf ein Anodengehäuse aufplattiert, dass selbst aus einem dreifach platierten Material Ni/SS/Cu bestand. Die Kontrollgruppen der Zellen A und B hatten ein Anodengehäuse aus dem gleichen dreifach plattierte Material Ni/SS/Cu, wurden anschließend jedoch nicht mit dem erfindungsgemäß Schutzmetall plattiert. Alle Gruppen der Zellen hatten eine Anodenmischung, die partikuläres Zink aufwies, das legiert war mit 500 ppm Pb, 500 ppm In und 80 ppm Al. Der Zink-Anode wurde ein Indium/Bismut (In-Bi)-Bindemittel zugegeben. Die Konzentration des InBi-Bindemittels in der Anodenmischung betrug bezogen auf das Gewicht der trockenen Anodenmischung (Zink plus Bindemittel) 1,25 Gew.%. Die Anodengehäuse der Gruppe C (siehe Tabelle 2) wurden durch Trommelplattieren (alle Oberflächen) mit dem Schutzmetall Kupfer hergestellt. Bei Gruppe D wurde der peripherer Rand **168** des Anodengehäuses und ein Teil der Gehäuseaußenseite **162**, die an der Isolatorwand **172** angrenzt, selektiv mit dem Schutzmetall Kupfer gemäß der Erfindung plattiert (siehe hierzu [Fig. 3](#)). Das selektive Plattieren erfolgte durch Halten des Gehäuses an der Kathoden-Sammelschiene mit einem Gummischlauch und Eintauchen des Gehäuses in ein Kupfer-Plattierungsbad, worin eine Anode eingetaucht war, und anschließendes Anlegen eines Gleichstroms.

[0074] In den Zellen der Gruppe D war das Schutzmetall **161** aus Kupfer auf dem peripheren Rand **168** plattiert. Ein Teil des gleichen Schutzmetalls **161** (Abschnitt **161a**) war auf der Außenseite **162** aufplattiert, die an der Isolatorwand **172** angrenzte und ebenfalls ein Teil des gleichen Schutzmetalls **161** (Abschnitt **161c**) aufplattiert auf einen kleinen Teil **166a** der Gehäuseinnenseite unmittelbar angrenzend an den peripheren Rand **168** ([Fig. 3](#)). Damit wurde bei der Zink/Luft-Zelle der Größe **13** das Schutzmetall Kupfer auf den peripheren Rand **168** aufplattiert, wobei sich diese Kupferplattierung auch etwa 4 mm abwärts an der äußeren Seitenwand **162** von dem peripheren Rand **168** erstreckte und ebenfalls ungefähr 1 mm unterhalb des peripheren Randes **168** auf der Innenseite **166** des Gehäuses. Indem auf diese Weise selektiv plattiert wird, ist die plattierte Schicht während des abschließenden Zusammenbaus dicht abgeschlossen. Damit ist der äußere negative Anodenkontakt eine Nickeloberfläche wie in konventionellen Zellen. Sämtliche Gehäuse der Gruppen C und D wurden bei 500°C für 20 Minuten in einer strömenden Gasmischung aus 95% NZ/5% Hz wärmebehandelt.

[0075] Es wurden Zellen der Gruppen A und B mit Quecksilber enthaltendem Zink und quecksilberfreiem Zink identisch den vorgenannten Testzellen mit der Ausnahme hergestellt, dass der peripherer Rand **168** und die Außenseite **162** des Anodengehäuses nicht mit dem Schutzmetall plattiert waren. Die Testzellen und Kontrollzellen wurden sodann beschleunigten Leckage-Tests unterzogen. Zunächst wurden die Zellen gewaschen, um etwaige restliche KOH aus dem Prozess des Zellen-Zusammenbaus zu entfernen. Nach dem Trocknen wurden die Zellen einem zweiwöchigem Lagerungsprotokoll in einer Atmosphäre mit hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit unterzogen. Nach der Lagerung wurde die Menge an Elektrolyt, die aus der Zelle durch den Bereich der Zusammenpressung zwischen dem Anoden- und Kathodengehäuse austrat, quantitativ gemessen und die Ergebnisse in Tabelle 2 dargestellt.

[0076] Alle Zellen in Tabelle 2 hatten ein Anodengehäuse aus einem dreifach plattierte Material In/rostfreier Stahl/Cu als Basismaterial. Entsprechend der Darstellung in Tabelle 2 zeigten Zellen, die aus diesen Anoden-gehäusen aufgebaut waren, die nacheinander vollständig mit dem Schutzmetall Kupfer überplattiert waren, Gruppe C, oder selektiv mit Kupfer plattiert waren, Gruppe D, weitgehend keine Leckage von Elektrolyt, ähnlich wie die Zellen, die 3% Hg enthielten. Die Kontrollzellen (Gruppe A) wurden aus Anodengehäuse-Plattierung mit Quecksilber enthaltenem Zink und ohne Zugabe erzeugt. Die Zellen der Gruppe B, die ohne Quecksilber-zugabe in der Anodenmischung erzeugt wurden und ohne Nachbeschichtung des Anodengehäuses, zeigten

eine hohe KOH-Leckage. Diese Werte für diesen beschleunigten Test entsprechen der visuell wahrnehmbaren Leckage der Zusammenpressung nach 6 Monaten. Damit ermöglicht die Verwendung der hierin in den Gruppen C und D beschriebenen plattierten Anodengehäuse, dass quecksilberfreie Zellen eine gleiche Leckage erreichen wie Zellen, die Quecksilber enthalten.

Tabelle 2

Mittlere Elektrolyt-Leckage von Zellen mit selektiv mit Schutzmetall plattierten Oberflächen des Anodengehäuses

Gruppe	Zink/Luft-Zelle-Beschreibung ³	mittlere Elektrolyt-Leckage ¹ (µg KOH/Zelle)
A	(Kontrollzelle) 3% Hg zugesetzt zu der Zink-Anodenmischung; unbehandeltes Ni/SS/Cu-dreifach plattiertes Anodengehäuse – keine zusätzliche Plattierung	0,0
B	Hg-freie Zellen (unbehandeltes Ni/SS/Cu-dreifach plattiertes Anodengehäuse) keine zusätzliche Plattierung	26,9
C	Hg-freie Zellen; Außenseite u. Innenseiten u. peripherer Rand des Anodengehäuses eines Ni/SS/Cu-dreifach plattierte Materials waren mit Kupfer als Schutzmetall plattiert	0,03
D	Hg-freie Zellen; selektives Plattierung eines Anodengehäuses. Ni/SS/Cu-dreifach plattiertes Material war plattiert mit Kupfer als Schutzmetall auf dem peripheren Rand und einem Teil der Außenseite, die an dem Isolator des Gehäuses ² angrenzt.	0,0

Bemerkungen:

1. Elektrolyt-Leckage wurde nach der Lagerung der Zelle ermittelt (näherungsweise gleich 6 Monate bei Umgebungsbedingung), wobei die Luftlöcher der Zelle durch Band abgedeckt waren.
2. Ein kleiner Teil der Innenseite des dreifach plattierte Anodengehäuses unmittelbar angrenzend an den peripheren Rand war ebenfalls mit dem Schutzmetall Kupfer plattiert.
3. Es wurde ein Indium/Bismut (InBi)-Bindemittel der Zinkanode in den Zellen der Gruppen B, C und D zugegeben. Die Konzentration des In/Bi-Bindemittels in der Anodenmischung betrug 1,25 Gew.% bezogen auf das Gewicht der trockenen Anodenmischung (Zink plus Bindemittel). Verwendet wurden Zink/Luft-Knopfzellen der Größe 13.

[0077] Obgleich die Erfindung in Verbindung mit den speziellen Ausführungsformen beschrieben worden ist, gilt als selbstverständlich, dass andere Ausführungsformen möglich sind, ohne vom Grundgedanken der Erfindung abzuweichen. Die Erfindung ist daher nicht auf spezielle Ausführungsformen beschränkt auszulegen und

ihr Schutzmfang ist durch die Patentansprüche festgelegt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum selektiven elektrochemischen Abscheiden von Metall auf eine exponierte Oberfläche einer Zink/Luft-Zelle, wobei die Zelle ein in das Kathodengehäuse eingesetztes Anodengehäuse aufweist, wodurch mindestens ein Abschnitt des Anoden- und Kathodengehäuses an der Umgebung exponiert ist, welches Verfahren die Schritte umfasst:

- (a) in die Zelle ausreichend Luft einlassen, um die Zelle zu aktivieren;
- (b) die Zelle in das Plattierungsbad tauchen, das Metallionen aufweist, so dass mindestens ein Abschnitt des Anoden- und Kathodengehäuses in das Bad eingetaucht ist;
- (c) in dem Bad das Elektroplattieren ablaufen lassen, wobei die Zelle eine Stromquelle zum Betreiben davon ist, worauf elementares Metall auf der exponierten Oberfläche des Anodengehäuses elektrochemisch abgeschieden wird, nicht jedoch auf dem Kathodengehäuse.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Zink/Luft-Zelle eine Knopfzelle mit einem Durchmesser zwischen etwa 4 und 20 mm ist und eine Höhe zwischen etwa 2 und 10 mm hat.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Zelle in das Plattierungsbad eingetaucht wird, indem sie an einem Klebeband gehängt wird.

4. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei das Plattierungsbad eine Lösung von Zinn(II)-sulfat aufweist und elementares Zinn auf der exponierten Oberfläche des Anodengehäuses elektrochemisch abgeschieden wird.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

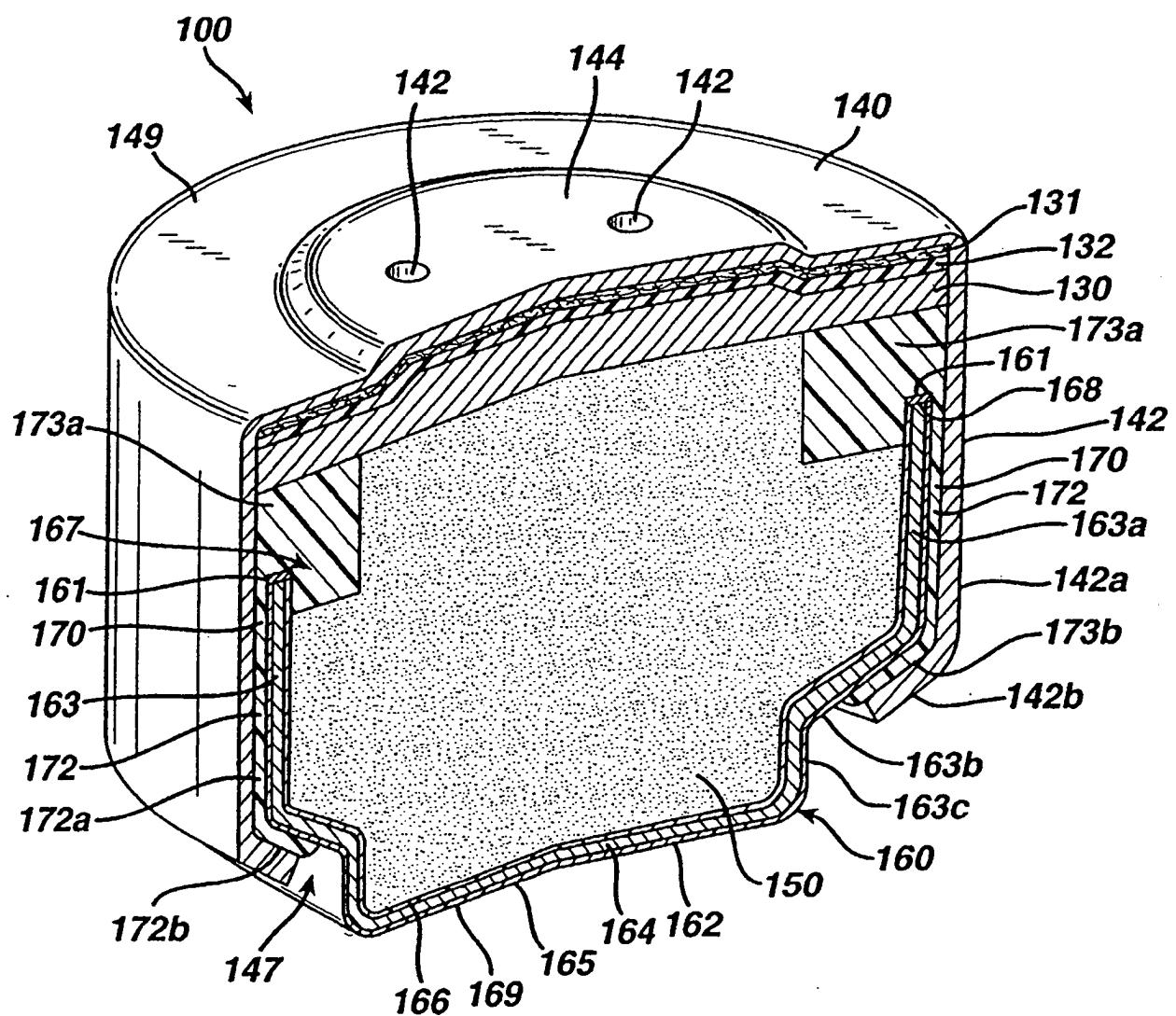


FIG. 2

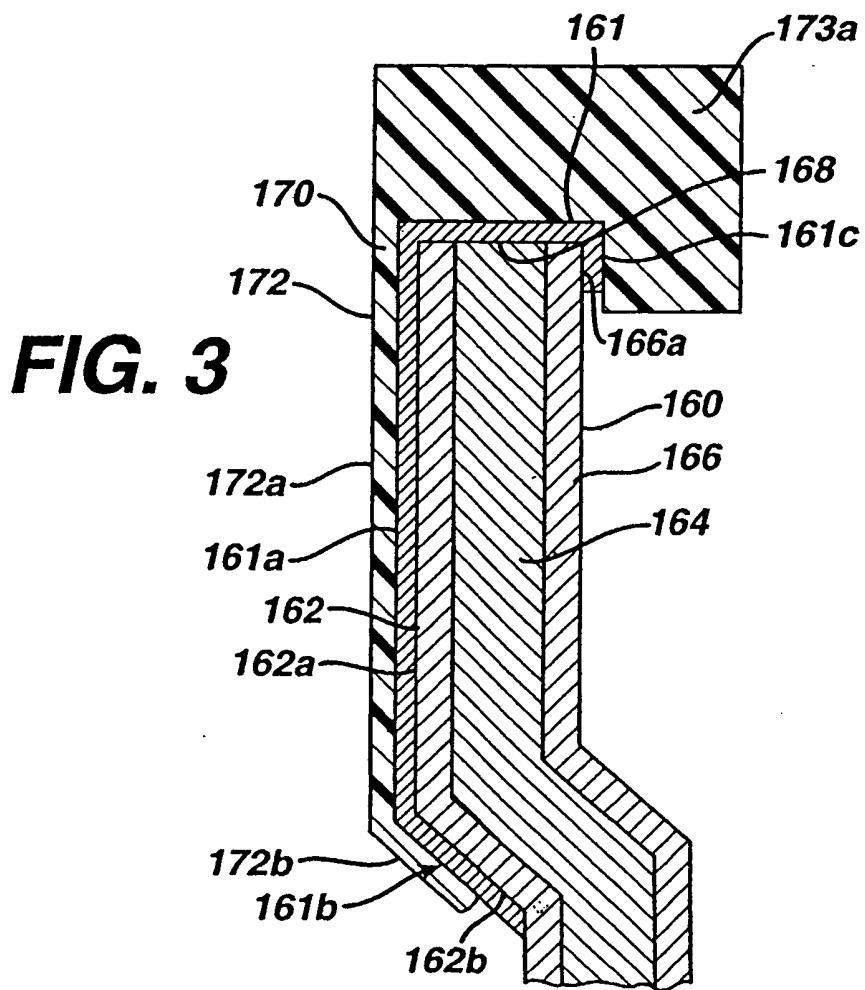
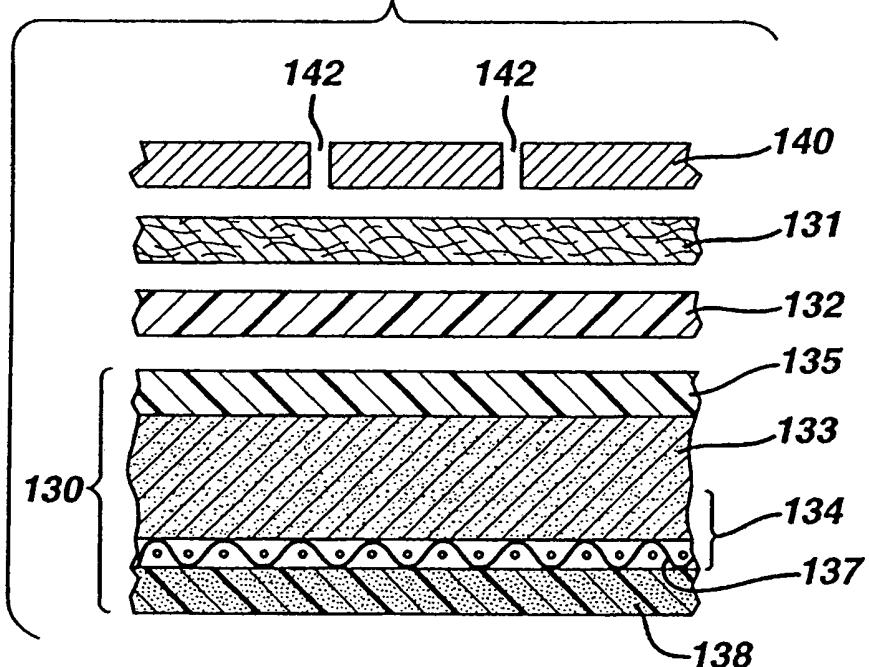


FIG. 4

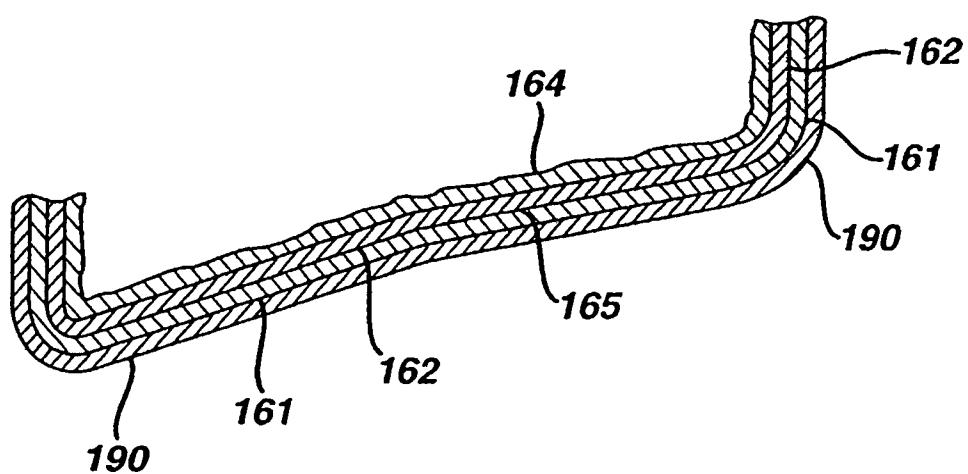


FIG. 5

