

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 2/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480005524.4

[43] 公开日 2006年4月5日

[11] 公开号 CN 1757125A

[22] 申请日 2004.8.24

[21] 申请号 200480005524.4

[30] 优先权

[32] 2003.8.29 [33] JP [31] 306411/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/012460 2004.8.24

[87] 国际公布 WO2005/022670 英 2005.3.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.29

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

共同申请人 东洋钢钣株式会社

[72] 发明人 森克彦 北川幸平 松尾明

友森龙夫 本田义孝 山根荣治

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 王 英

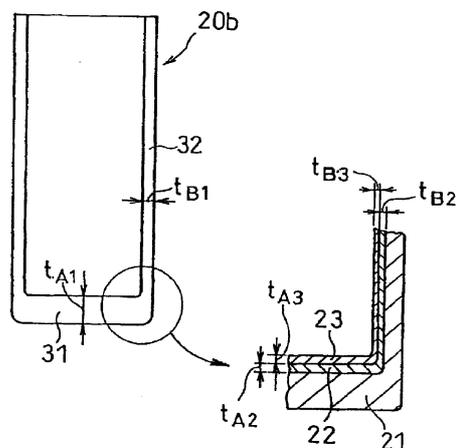
权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图 7 页

[54] 发明名称

电池壳及其制造方法和使用它的电池

[57] 摘要

一种具有开口、圆柱形侧壁和底部的电池壳由碳含量在重量上为 0.004% 或以下的钢板形成。该电池壳具有必要的和足够的耐腐蚀性并能以低成本制造。



1、一种具有开口的电池壳，包括圆柱形侧壁和底部，其中所述电池壳是由钢板形成的，并且所述钢板的碳含量在重量上为 0.004% 或以下。

2、根据权利要求 1 所述的电池壳，其中所述钢板含有锰和磷，并且所述钢板具有在重量上为 0.35%或以上以及 0.45%或以下的锰含量，和 0.025%或以上以及 0.05%或以下的磷含量。

3、根据权利要求 1 所述的电池壳，其中在该电池壳的内表面上形成厚度为 0.5 到 3 μm 的镍层，并且厚度为 0.5 到 3 μm 的镍铁合金层置于所述镍层和所述电池壳内表面之间。

4、根据权利要求 1 所述的电池壳，其中在该电池壳的内表面上形成厚度为 0.5 到 3 μm 的无光泽或半光泽镍层，并且厚度为 0.5 到 3 μm 的镍铁合金层置于所述无光泽或半光泽镍层和所述电池壳内表面之间，而且在所述无光泽或半光泽镍层上进一步形成厚度为 0.5 到 3 μm 的光亮镍层。

5、根据权利要求 1 所述的电池壳，其中所述底部的厚度为 t_{A1} ，所述侧壁的厚度为 t_{B1} ，并且所述 t_{A1} 和所述 t_{B1} 满足以下关系式： $1.2 \leq t_{A1}/t_{B1} \leq 5$ 。

6、根据权利要求 3 所述的电池壳，其中所述底部的内表面上的所述镍铁合金层的厚度为 t_{A2} ，所述侧壁的内表面上的所述镍铁合金层的厚度为 t_{B2} ，并且所述 t_{A2} 和所述 t_{B2} 满足以下关系式： $1.2 \leq t_{A2}/t_{B2} \leq 5$ 。

7、根据权利要求 4 所述的电池壳，其中所述底部的内表面上的所述镍铁合金层的厚度为 t_{A2} ，所述侧壁的内表面上的所述镍铁合金层的厚度为 t_{B2} ，并且所述 t_{A2} 和所述 t_{B2} 满足以下关系式： $1.2 \leq t_{A2}/t_{B2} \leq 5$ 。

8、根据权利要求 3 所述的电池壳，其中所述底部的内表面上的所述镍层的厚度为 t_{A3} ，所述侧壁的内表面上的所述镍层的厚度为 t_{B3} ，并且所述 t_{A3} 和所述 t_{B3} 满足以下关系式： $1.2 \leq t_{A3}/t_{B3} \leq 5$ 。

9、根据权利要求 4 所述的电池壳，其中所述底部的内表面上的所述无光泽或半光泽镍层和所述光亮镍层的总厚度为 t_{A4} ，所述侧壁的内表面上的所述无光泽或半光泽镍层和所述光亮镍层的总厚度为 t_{B4} ，并且所述 t_{A4} 和所述 t_{B4} 满足以下关系式： $1.2 \leq t_{A4}/t_{B4} \leq 5$ 。

10、一种具有开口的电池壳的制造方法，该方法包括以下步骤：

(1) 对碳含量在重量上为 0.004% 或以下的冷轧钢板的两侧施加 Ni 镀；

(2) 将所述 Ni 镀钢板放到连续退火炉中，并在 550 到 850°C 的温度下、在还原气氛中对其进行热处理 0.5 到 10 分钟；

(3) 对所述热处理过的钢板的至少一个表面施加光亮 Ni 镀；

(4) 将所述光亮 Ni 镀钢板加工成杯形中间产品，从而使所述钢板的光亮 Ni 镀面面向内；以及

(5) 利用至少一个拉伸模具拉伸所述杯形中间产品，并用设置成多级的变薄拉伸模具对其进行变薄拉伸。

11、一种具有开口的电池壳的制造方法，该方法包括以下步骤：

(1) 对碳含量在重量上为 0.004% 或以下、锰含量在重量上为 0.35% 或以上以及 0.45% 或以下、且磷含量在重量上为 0.025% 或以上

以及 0.05%或以下的冷轧钢板的两侧施加 Ni 镀；

(2) 将所述 Ni 镀钢板放到连续退火炉中，并在 550 到 850°C 的温度下、在还原气氛中对其进行热处理 0.5 到 10 分钟；

(3) 将所述热处理过的钢板加工成杯形中间产品；以及

(4) 利用至少一个拉伸模具拉伸所述杯形中间产品，并用设置成多级的变薄拉伸模具对其进行变薄拉伸。

12、一种碱性干电池，包括：包括锰化合物的正电极；包括锌化合物的负电极；隔板；碱性电解液；以及容纳所述正电极和负电极、所述隔板和所述电解液的根据权利要求 1 所述的电池壳。

13、一种镍锰电池，包括：包括镍化合物和锰化合物的正电极；包括锌化合物的负电极；隔板；碱性电解液；以及容纳所述正电极和负电极、所述隔板和所述电解液的根据权利要求 1 所述的电池壳。

14、一种碱性蓄电池，包括：包括镍化合物的正电极；负电极；隔板；碱性电解液；以及容纳所述正电极和负电极、所述隔板和所述电解液的根据权利要求 1 所述的电池壳。

15、一种非水电解液二次电池，包括：包括含锂合成氧化物的正电极；负电极；隔板；非水电解液；以及容纳所述正电极和负电极、所述隔板和所述电解液的根据权利要求 1 所述的电池壳。

电池壳及其制造方法和使用它的电池

技术领域

本发明涉及一种用作碱性干电池、碱性蓄电池和包括锂离子电池的非水电解液二次电池的外壳的高质量电池壳，以及涉及一种能以高产量和低成本制造这种电池壳的方法。本发明还涉及一种包括这种高质量电池壳的电池。

背景技术

随着近年来便携式器件的增长，其中使用的电池的数量不断增加，由此导致在市场上强烈要求降低一次和二次电池的价格。

在这种情况下，有人建议了一种 DI (Drawing and Ironing) 工艺作为制造电池壳的方法，以便提高电池壳的产量和降低它们的价格（例如，参见日本特许公开专利公报 No.平 8-55613）。根据 DI 工艺，通过加压深拉将钢板加工成杯形中间产品，然后对该杯形中间产品进行拉伸和变薄拉伸 (ironing)，从而制造具有预定形状的电池壳。就是说，DI 工艺包括在一个工艺中执行的拉伸和变薄拉伸。

将在下面说明根据 DI 工艺制造电池壳方法的例子。

首先，制备 0.4mm 厚的钢板作为原材料，并且在 600 到 800°C 下热处理钢板 5 到 20 小时。接着，用镍在其两侧对被热处理过的钢板进行电镀，从而形成镍镀层，每个镍镀层具有大约 3.5 μm 的厚度。然后在 500 到 650°C 下热处理得到的钢板 1 到 20 小时，从而制备电池壳材料。在这种电池壳材料的表面上形成镍层 (Ni 层) 和镍铁合金层 (Ni-Fe 合金层)。Ni-Fe 合金层的形成主要是由于热处理，这使得 Ni 原子扩散到钢板的 Fe 层中。

利用深拉由电池壳材料形成杯形中间产品。之后，对杯形中间产品的侧壁进行变薄拉伸，从而其底部的厚度（底部厚度）与其侧壁的厚度（侧壁厚度）的比，即底部厚度/侧壁厚度在 1.6 到 3.4 的范围内。通过这种方式，制造具有预定形状的电池壳。

为了以优选方式执行 DI 工艺，必须获得没有变形的均匀电池壳材料，这需要长时间的上述热处理工艺。这种长时间热处理通常是使用箱式退火炉进行的。在这种情况下，将环形钢板制成为螺旋形状，将其放在箱式退火炉中并进行热处理。

为了提高电池壳的产量和降低它们的价格，另一种建议集中在作为电池壳材料的钢板的热处理工艺上（例如，参见日本特许公开专利公报 No.平 6-346150）。根据这种建议，使用碳含量在重量上小于 0.009%的钢板（超低碳钢板）能继续退火，由此大大减少了热处理所需的时间，并提高了电池壳的产量。

关于二次电池，还需要提高它们的可靠性以及降低它们的价格。要求二次电池的电池壳改进耐腐蚀性。由于通过给它们再充电而重复地使用二次电池，因此必须在延长的时间内保证它们的可靠性。诸如镍金属氢化物蓄电池的碱性蓄电池包括使用强碱电解液，因此要求它们的电池壳具有强的耐碱性。而且，非水电解液电池，例如锂离子电池，产生高电压，因此要求它们的电池壳在宽的电压范围内具有稳定性。从这些观点考虑，常规电池壳的耐腐蚀性都不够。

此外，一次电池具有额外的问题，即，为了降低它们的电池壳成本而使用超低碳钢板导致电池内部电阻的增加。这个问题是由于以下原因造成的：由于使用碳含量在重量上小于 0.009%的超低碳钢板导致电池壳的强度不够，由此导致正电极材料混合物和电池壳的内表面之间的接触电阻增加。接触电阻的这种增加在一次电池中，例如在不使用螺旋电极组的碱性干电池中，是很明显的。因此，为了提高电池壳的产量和降低它们的成本，必须考虑提高它们的强度。

发明内容

本发明涉及一种具有开口的电池壳，包括圆柱形侧壁和底部（顶部开口电池壳）。该电池壳由钢板形成，并且钢板具有在重量上为0.004%或以下的碳含量。通过将碳含量设置为在重量上为0.004%或以下，可以实现高耐腐蚀性。

从提高电池壳强度的角度出发，优选钢板含有锰和磷，并且钢板具有在重量上为0.35%或以上以及0.45%或以下的锰含量和在重量上为0.025%或以上以及0.05%或以下的磷含量。

从提高电池壳的耐腐蚀性的角度出发，优选在电池壳的内表面上形成厚度为有0.5到3 μm 的镍层，并具有置于其间的厚度为0.5到3 μm 的镍铁合金层。进一步优选在电池壳的内表面上形成厚度为0.5到3 μm 的无光泽或半光泽镍层，并且具有置于其间的厚度为0.5到3 μm 的镍铁合金层，而且优选在无光泽或半光泽镍层上形成厚度为0.5到3 μm 的光亮镍层。

该电池壳的底部的厚度为 t_{A1} ，侧壁的厚度为 t_{B1} 。优选 t_{A1} 和 t_{B1} 满足以下关系式： $1.2 \leq t_{A1}/t_{B1} \leq 5$ 。

电池壳的底部内表面上的镍铁合金层的厚度为 t_{A2} ，侧壁内表面上的镍铁合金层的厚度为 t_{B2} 。优选 t_{A2} 和 t_{B2} 满足以下关系式： $1.2 \leq t_{A2}/t_{B2} \leq 5$ 。

电池壳的底部内表面上的镍层的厚度为 t_{A3} ，侧壁内表面上的镍层的厚度为 t_{B3} 。优选 t_{A3} 和 t_{B3} 满足以下关系式： $1.2 \leq t_{A3}/t_{B3} \leq 5$ 。

电池壳的底部内表面上的无光泽或半光泽镍层和光亮镍层的总厚度可以为 t_{A4} ，侧壁内表面上的无光泽或半光泽镍层和光亮镍层的总厚度为 t_{B4} 。优选 t_{A4} 和 t_{B4} 满足以下关系式： $1.2 \leq t_{A4}/t_{B4} \leq 5$ 。

本发明还涉及一种具有开口的电池壳的制造方法。这种方法包括以下步骤：（1）对碳含量在重量上为0.004%或以下的冷轧钢板的两侧施加Ni镀；（2）将Ni镀过的钢板放在连续退火炉中并在550到

850°C 的温度下、在还原气氛中对其进行热处理 0.5 到 10 分钟；(3) 对热处理过的钢板的至少一个表面施加光亮 Ni 镀；(4) 将光亮 Ni 镀的钢板加工成杯形中间产品，从而使钢板的光亮 Ni 镀表面面向内；以及 (5) 利用至少一个拉伸模具拉伸杯形中间产品并用设置成多级的变薄拉伸模具对其进行变薄拉伸。

本发明还涉及具有开口的电池壳的另一种制造方法。这种方法包括以下步骤：(1) 对碳含量在重量上为 0.004% 或以下、锰含量在重量上为 0.35% 或以上以及 0.45% 或以下、和磷含量在重量上为 0.025% 或以上以及 0.05% 或以下的冷轧钢板的两侧施加 Ni 镀；(2) 将 Ni 镀钢板放在连续退火炉中并在 550 到 850°C 的温度下、在还原气氛中对其进行热处理 0.5 到 10 分钟；(3) 将热处理过的钢板加工成杯形中间产品；以及 (4) 利用至少一个拉伸模具拉伸杯形中间产品并用设置成多级的变薄拉伸模具对其进行变薄拉伸。

本发明还涉及一种碱性干电池，包括：包括锰化合物的正电极；包括锌化合物的负电极；隔板；碱性电解液；和容纳正电极和负电极、隔板以及电解液的上述电池壳。

本发明还涉及一种镍锰电池，包括：包括镍化合物和锰化合物的正电极；包括锌化合物的负电极；隔板；碱性电解液；和容纳正电极和负电极、隔板以及电解液的上述电池壳。

本发明还涉及一种碱性蓄电池，包括：包括镍化合物的正电极；负电极；隔板；碱性电解液；和容纳正电极和负电极、隔板以及电解液的上述电池壳。

本发明还涉及一种非水电解液二次电池，包括：包括含锂合成氧化物的正电极；负电极；隔板；非水电解液；和容纳正电极和负电极、隔板以及电解液的上述电池壳。

本发明可以提供一种低成本的具有必要的和足够的耐腐蚀性的电池壳。

附图简述

图 1 示出横截面分别为圆形、矩形、圆角正方形、和椭圆形的顶部开口电池壳的斜视图 (A) 到 (D), 及其顶视图 (a) 到 (d);

图 2 示出本发明的电池壳的一个例子的横向剖面图 (a), 以及其部分放大的示意图 (b) 到 (d);

图 3 示出本发明的电池壳的一个例子的纵向剖面图 (a), 以及底部及其附近的部分放大图 (b);

图 4 示出用于制造电池壳的钢板的斜视图 (a), 以及其剖面放大图 (b);

图 5 示出包括拉伸和变薄拉伸的电池壳的制造工艺;

图 6 是锂离子二次电池的纵向剖面图;

图 7 是碱性干电池的部分剖面正视图。

实施本发明的最佳方式

下面参照附图说明本发明的实施例。

本发明涉及一种具有圆柱形侧壁和底部的顶部开口电池壳, 并包含例如图 1 中所示的所有形状。图 1 (A) 是横截面为圆形的圆柱形电池壳 11 的斜视图, 并且图 1 (a) 是其顶视图。图 1 (B) 到 (D) 分别是横截面为矩形、圆角正方形和椭圆形的顶部开口电池壳的斜视图, 并且图 1 (b) 到 (d) 是其顶视图。由于这些图只示出了本发明的电池壳的例子, 所以它们并不构成为对本发明的任何限制。电池壳可以具有例如横截面为圆角矩形、椭圆状 (oval)、多边形的形状。此外, 电池壳的底部可以是平的, 或者可以具有突起, 该突起还用作正电极或负电极的端子。

根据本发明的电池壳由钢板形成, 例如进行过预定热处理的冷轧钢板。作为原材料的冷轧钢板的厚度优选为 0.2 到 1mm。尽管通常利用 DI 工艺将钢板加工成电池壳, 但是钢板的加工方法不限于 DI 工艺。

本发明的特征之一是钢板的碳含量在重量上为 0.004%或以下。通过将碳含量设置为在重量上为 0.004%或以下，可以通过短时间热处理来实现高耐腐蚀性并且消除变形。即，可以同时实现高耐腐蚀性和减少热处理时间。

为了提高电池壳的强度，使钢板含有锰和磷是有效的。在这种情况下，锰含量优选为在重量上为 0.35%或以上以及 0.45%或以下，而磷含量优选为在重量上为 0.025%或以上以及 0.05%或以下。

应该指出，在碱性锰干电池中使用的电解液是强碱，这样容易分解 Mn 等。因此，当碱性锰干电池形成有含有大量 Mn 的电池壳时，这种电池壳被人为易于受到腐蚀。因此，通常优选电池壳的 Mn 含量很低，从而将钢板的 Mn 含量限制到在重量上为 0.3%或以下。然而，从改进电池壳强度的上述观点出发，在重量上优选 Mn 含量为 0.35%-0.45%。

钢板可含有少量的 Al、Si、S、Nb、N、Cr、B、Ti 和其它元素。

在本发明的电池壳的制造中，如上所述，进行了电镀处理和用于退火的热处理的冷轧钢板用作该材料。

图 2 (a) 是本发明实施例中的由钢材料 21 形成的圆柱形电池壳 20 的横截面图。此外，图 2 (b) 是在内表面上具有镍层（以下称为 Ni 层）23 的电池壳 20b 的横截面的放大图，其中镍铁合金层（以下称为 Ni-Fe 合金层）22 置于上述内表面和镍层之间。图 2 (c) 是在内表面和外表面上都具有 Ni 层 23 的电池壳 20c 的横截面的放大图，其中 Ni-Fe 合金层 22 置于所述内表面和外表面与 Ni 层之间。此外，图 2 (d) 是电池壳 20d 的横截面的放大图。电池壳 20d 在其内表面上具有光亮 Ni 层 26，且 Ni-Fe 合金层 22 和无光泽或半光泽 Ni 层 23' 置于其间，并且还在外表面上具有 Ni 层 23，其中 Ni-Fe 合金层 22 置于其间。

在图 2 (b) 到 (d) 中，Ni-Fe 合金层 22 的厚度优选为 0.5 到 3 μ m，

并且 Ni 层 23 或无光泽或半光泽 Ni 层 23' 的厚度优选为 0.5 到 $3\mu\text{m}$ 。此外, 光亮 Ni 层 26 的厚度优选为 0.5 到 $3\mu\text{m}$ 。0.5 μm 或以上的每层厚度足以获得抑制电池壳被腐蚀的效果, 并且即使厚度超过 $3\mu\text{m}$, 也不要期望抑制腐蚀的最终效果好于从上述范围的厚度获得的效果。这也适用于任何形状的电池壳的各个层的厚度。

如上所述的各个层具有共同的抑制腐蚀的效果, 但是电镀层通常具有大量针孔。因此, 在施加 Ni 镀从而制成 Ni-Fe 合金层之后进行热处理, 并且这可以减少这些针孔, 同时, 可以抑制电镀层的分离。然而, 应该指出, 只由 Ni-Fe 合金层提供的耐腐蚀性是不够的, 因而在 Ni-Fe 合金层上需要另一个 Ni 层。同时, 除了为电池壳提供耐腐蚀性的效果之外, 光亮 Ni 层还具有使电池壳内表面平滑以及提高用于插入电极板组的滑动特性的效果。此外, 包含在光亮 Ni 镀槽中的光亮剂具有阻止和延迟电镀层生长的功能, 其结果是形成具有较少针孔的平滑和密实的电镀层。这些层的组合可以在相对低的成本下实现有利的耐腐蚀性, 并具有提高用于插入电极板组的滑动特性的额外效果。

接下来, 图 2 (b) 的电池壳的纵向剖面图显示在图 3 (a) 中, 并且在图 3 (b) 中示出了底部及其附近的部分放大图。通过减小电池壳的厚度, 可以增加电池壳的内部容积, 并且可以提高电池容量。为了减小矩形和圆柱形电池的厚度, 特别是减薄它们的电池壳的侧壁是有效的。因此, 在图 3 (a) 中, 电池壳的侧壁 32 比底部 31 薄。优选底部 31 的厚度 t_{A1} 和侧壁 32 的厚度 t_{B1} 满足以下关系式: $1.2 \leq t_{A1}/t_{B1} \leq 5$ 。当 $1.2 \leq t_{A1}/t_{B1}$ 时, 可以减小电池壳的侧壁厚度, 由此可以提高容量。当 $t_{A1}/t_{B1} \leq 5$ 时, 可以充分地保证底部的厚度和强度。

如上所述, 当满足上述关系时, 使电池壳的内部容积达到最大, 从而提高了容量, 而电池壳的底部可以足够厚, 从而抑制可能在集流引线焊接或内部压力增加时发生的电池壳的变形。

在 DI 工艺中，当对电池壳的侧壁进行变薄拉伸时，发生工件变硬。由于工件变硬的效果，每单位厚度的电池壳侧壁强度变得大于转移工艺中的强度，在该工艺中重复进行拉伸。这还适用于任何形状的电池壳的底部和侧壁的厚度。

集流引线等可以焊接到电池壳的底部。在这些情况下，如果底部内表面上的 Ni-Fe 合金层和 Ni 层太薄，则钢材料可能在焊接时暴露出来。因此优选底部内表面上的 Ni-Fe 合金层和 Ni 层比侧壁内表面上的相应层更厚。

此外，在将钢板加工成电池壳的工艺中，在电池壳的底部形成用作电极端子的突起。在这些情况下，容易在电池壳弯曲的突起周围出现裂纹。因而，还优选底部内表面上的 Ni-Fe 合金层和 Ni 层比侧壁内表面上的相应层更厚，以便确保防止电池壳内表面的腐蚀。

关于底部内表面上的 Ni-Fe 合金层的厚度 t_{A2} 、侧壁内表面上的 Ni-Fe 合金层的厚度 t_{B2} 、底部内表面上的 Ni 层的厚度 t_{A3} 、以及侧壁内表面上的 Ni 层的厚度 t_{B3} ，也优选满足： $1.2 \leq t_{A2}/t_{B2} \leq 5$ 和 $1.2 \leq t_{A3}/t_{B3} \leq 5$ 。当 $1.2 \leq t_{A2}/t_{B2}$ 时，可以减小电池壳的侧壁厚度，由此可以提高容量。当 $t_{A2}/t_{B2} \leq 5$ 时，可以充分保证电池壳底部上的 Ni-Fe 合金层的厚度。此外，当 $1.2 \leq t_{A3}/t_{B3}$ 时，可以减小电池壳的侧壁厚度，由此可以提高容量。当 $t_{A3}/t_{B3} \leq 5$ 时，可以充分保证电池壳底部上的 Ni 层的厚度。

如上所述，当满足上述关系时，使电池壳的内部容积达到最大，因而可以提高容量。另外，可以充分保证电池壳底部上的 Ni-Fe 合金层和 Ni 层的厚度，从而可以抑制由于在插入电极板组和焊接集流引线时的损伤引起的对耐腐蚀性的损害。这也适用于任何形状的电池壳的各个层的厚度之比。

当在电池壳的内表面上形成无光泽或半光泽 Ni 层和光亮 Ni 层时，还优选底部内表面上的无光泽或半光泽 Ni 层和光亮 Ni 层的总厚度 t_{A4} 与侧壁内表面上的无光泽或半光泽 Ni 层和光亮 Ni 层的总厚度

t_{B4} 满足以下关系式： $1.2 \leq t_{A4}/t_{B4} \leq 5$ 。

现在参照图 4 和 5，说明根据本发明的电池壳的制造方法的一个例子。

首先，制备碳含量在重量上为 0.004% 或以下的冷轧钢板 40（图 4 (a)）。然而，当电池壳打算用于一次电池时，从确保足够强度的角度考虑，优选钢板进一步含有在重量上为 0.35% 或以上以及 0.45% 或以下的锰含量和 0.025% 或以上以及 0.05% 或以下的磷含量。用 Ni 在其两侧对钢板 40 进行电镀，从而形成预定厚度的 Ni 层 43。

将 Ni 镀钢板放在连续退火炉中并在 550 到 850°C 的温度下、在还原气氛中对其进行热处理 0.5 到 10 分钟。通过该处理，在钢材料 41 的两侧在每个 Ni 层 43 和钢材料 41 之间形成 Ni-Fe 合金层 42，如图 4 (b) 所示。Ni 层和 Ni-Fe 合金层的总厚度大于热处理之前的 Ni 层的厚度，这是因为热处理使 Ni 扩散到钢材料中。使用碳含量在重量上为 0.004% 或以下的冷轧钢板消除了对箱式退火炉中长时间进行热处理的要求，通过在连续退火炉中的短时间热处理就可以消除材料的变形。相应地，可以以优选方式执行 DI 工艺，从而可以实现高产量。当需要更高的耐腐蚀性时，优选对热处理过的钢板的至少一个表面进行光亮 Ni 镀。

接着，对在其上形成有 Ni 层和 Ni-Fe 合金层的钢板施加压力并冲压成预定形状。通过深拉将冲压过的钢板加工成杯形中间产品 50，如图 5 (a) 所示。应该指出，如果对 Ni 层进一步施加光亮 Ni 镀，则将钢板加工成杯形，从而使其光亮 Ni 镀表面面向内。在如此获得的杯形中间产品 50 的底部和侧壁上，钢材料的厚度、Ni 层的厚度、Ni-Fe 合金层的厚度以及光亮 Ni 层的厚度几乎与将其加工成杯形之前的钢板的厚度相同。

此后，使用如图 5 (b) 和 (c) 所示的拉伸-变薄拉伸机 51 和冲压机 53，将杯形中间产品 50 加工成圆筒 52。由于图 5 的拉伸-变薄

拉伸机 51 装备有一个拉伸模具 51a 和三个变薄拉伸模具 51b 到 51d, 所以可以对杯形中间产品 50 连续进行一次拉伸操作和三次变薄拉伸操作。

圆筒 52 的开口周围的边缘 52' 通常具有不规则的形状, 如图 5 (d) 所示, 因而沿着虚线 E 切除边缘 52'。图 5 (e) 是具有预定直径和高度的完成的电池壳 54 的侧视图。将正电极、负电极、隔板、电解液等置于电池壳 54 中, 然后, 对其进行诸如作凸缘和压紧 (flanging and caulking) 等操作, 从而安装盖子 55。以这种方式, 完成电池。

电池壳 54 的底部厚度几乎与加工成杯形之前的厚度相同。另一方面, 通过变薄拉伸减小侧壁的厚度。此外, 在减小侧壁厚度的同时, 侧壁的内表面和外表面上的 Ni 层和 Ni-Fe 合金层的厚度也几乎以相同的比例减小。因此, 通过适当地控制变薄拉伸率, 即, 通过适当地设置例如变薄拉伸模具的内部直径, 可以获得满足以下关系的电池壳: $1.2 \leq t_{A1}/t_{B1} \leq 5$, $1.2 \leq t_{A2}/t_{B2} \leq 5$, $1.2 \leq t_{A3}/t_{B3} \leq 5$ 和 $1.2 \leq t_{A4}/t_{B4} \leq 5$ 。

下面将通过举例来更具体地说明本发明。

例 1

(i) Ni 镀处理

制备厚度为 0.4mm 的环形冷轧钢板 (编号 1 到 19), 作为电池壳材料。除了作为主要成分的 Fe 和杂质之外, 这些钢板还包含如表 1 中所列的成分。用 Ni 在其两侧对每个钢板进行电镀。Ni 电镀的条件显示在表 2 中。

表 1

钢板编号	钢板成分 (%重量)					
	C	Mn	P	Si	Al	S

1	0.001	0.020	0.010	0.020	0.040	0.010
2	0.002	0.020	0.010	0.020	0.040	0.010
3	0.004	0.020	0.010	0.020	0.040	0.010
4	0.005	0.020	0.010	0.020	0.040	0.010
5	0.008	0.020	0.010	0.020	0.040	0.010
6	0.020	0.020	0.010	0.020	0.040	0.010
7	0.002	0.350	0.025	0.020	0.040	0.010
8	0.002	0.400	0.040	0.020	0.040	0.010
9	0.002	0.450	0.050	0.020	0.040	0.010
10	0.002	0.350	0.040	0.020	0.040	0.010
11	0.002	0.400	0.050	0.020	0.040	0.010
12	0.002	0.450	0.025	0.020	0.040	0.010
13	0.001	0.020	0.010	0.010	0.040	0.010
14	0.001	0.020	0.010	0.040	0.040	0.010
15	0.001	0.020	0.010	0.020	0.030	0.010
16	0.001	0.020	0.010	0.020	0.060	0.010
17	0.001	0.020	0.010	0.020	0.080	0.010
18	0.001	0.020	0.010	0.020	0.040	0.000
19	0.001	0.020	0.010	0.020	0.040	0.020

表 2

项目	条件
电解槽组成物	硫酸镍 250g/L
	氯化镍 45g/L
	硼酸 30g/L
电解槽温度	50°C
电流密度	0.1A/cm ²

pH	4.3
----	-----

镍电镀之后，在每个钢板的正面和背面上形成的 Ni 层具有大约 2 μm 的厚度。尽管采用如表 2 所示的无光泽 Ni 电镀作为 Ni 电镀，但是也可以采用半光泽 Ni 电镀。无光泽 Ni 电镀的镀层不含 S（硫），而半光泽 Ni 电镀的镀层含有在重量上不大于 0.005% 的 S。

(ii) 热处理

接下来，将每个 Ni 镀钢板放在连续退火炉中，并在 780°C 下热处理 2 分钟，同时循环由大约 99% 的氮和大约 1% 的氢构成的气体（即，还原气氛）。作为热处理的结果，在每个 Ni 层下面在钢板的每侧上形成 Ni-Fe 合金层。就是说，在每个 Ni 层和钢板之间形成 Ni-Fe 合金层。Ni-Fe 合金层的厚度大约为 1 μm ，Ni 层的厚度大约为 1.3 μm 。

Ni-Fe 合金层的厚度是通过辉光放电光学发射光谱测定法测量的，并且 Ni-Fe 合金层和 Ni 层之间的界面定义为 Fe 的发射强度是钢中的 Fe 的强度的 10% 的点。此外，Ni-Fe 合金层和钢材料之间的界面定义为 Ni 的发射强度是 Ni 层中的 Ni 的强度的 10% 的点。

(iii) 光亮 Ni 镀处理

接着，对热处理过的钢板的一个表面进行光亮 Ni 电镀。光亮 Ni 电镀的镀层含有在重量上为 0.01-0.1% 的 S。将光亮 Ni 层的厚度设置为大约 2 μm 。光亮 Ni 电镀的条件显示在表 3 中。尽管表 3 引用苯磺酸衍生物作为光亮剂，但是也可以使用萘-二-1,5-磺酸钠、萘-三-1,3,6-磺酸钠、p- 甲苯磺酰胺、糖精苯磺酸钠（sodium saccharin benzenesulfonate）等。

通过分析包含在苯磺酸衍生物的光亮剂中的 S 来确定光亮 Ni 层的厚度。

表 3

项目	条件
电解槽组成物	硫酸镍 250g/L
	氯化镍 45g/L
	硼酸 30g/L
	十二醇硫酸钠 0.5g/L
	苯磺酸衍生物 1.0mL/L
电解槽温度	60°C
电流密度	0.1A/cm ²
pH	4.3

(iv) 将钢板加工成电池壳

将光亮 Ni 电镀钢板冲压成圆形，并且将被冲压的板加工成杯形中间产品，从而光亮 Ni 镀面朝向内侧。通过 DI 工艺将杯形中间产品形成为圆柱形，在该 DI 工艺中，利用两个拉伸模具和三个变薄拉伸模具依次进行拉伸操作和变薄拉伸操作。将得到的圆柱形产品的边缘切除，从而制成电池壳。

如此获得的电池壳是圆柱形的，其外径为 18mm，高度为 65mm。电池壳的底部厚度大约为 0.4mm，侧壁的厚度为 0.2mm ($t_{A1}/t_{B1}=2$)。就是说，通过 DI 工艺，可以将电池壳的侧壁厚度减小到原始厚度的一半。通过这种减小，认为也以同样的比例减小了电池壳侧壁上的 Ni 层、Ni-Fe 合金层和光亮 Ni 层的厚度 ($t_{A2}/t_{B2}=2$ ， $t_{A4}/t_{B4}=2$)。

使用以上述方式获得的电池壳，制成锂离子二次电池和镍金属氢氧化物蓄电池。这些电池的制造方法将在下面进行说明。

(v) 锂离子二次电池的制造

使用由表 1 中所列的 19 种钢板形成的 19 种电池壳，制造 19 种锂离子二次电池（容量：1.6Ah），并命名为电池 1 到 19。每种制造

十个电池。

图 6 是在本例中制造的圆柱形锂离子二次电池的纵向剖面图。电池壳 61 容纳电极板组。电极板组由正电极板 65、负电极板 66 和置于正电极板和负电极板之间的隔板 67 构成，将电极板组螺旋卷成多圈。电池壳 61 的开口端由密封板 62 密封，其装备有安全阀并且还用作正电极端。电池壳 61 通过绝缘封装 63 与密封板 62 电绝缘。固定到正电极板 65 上的正电极引线 65a 电连接到密封板 62。固定到负电极板 66 的负电极引线 66a 电连接到电池壳 61 底部的内表面上。分别将绝缘环 68a 和 68b 装配到电极板组的上部和下部。

按照以下方式制备正电极板 65。

使用钴酸锂作为正电极活性材料，但这不构成对正电极活性材料的限制。将正电极活性材料、乙炔黑、聚四氟乙烯水分散体、和羧甲基纤维素水溶液混合并形成正电极糊。将这种糊施加在铝箔的两面，然后烘干。然后碾压所得到的电极板并切割成预定尺寸，从而获得正电极板 65。

如下制备负电极板 66。

使用通过焦炭获得的人造石墨作为负电极活性材料，但这不构成对负电极活性材料的限制。将负电极活性材料、丁苯橡胶水分散体和羧甲基纤维素水溶液混合并形成负电极糊。将这种糊施加在铜箔的两面，然后烘干。然后碾压所得到的电极板并切割成预定尺寸，从而获得负电极板。

将正电极引线 65a 和负电极引线 66a 分别固定到正电极板 65 和负电极板 66 上。将这些板螺旋卷起，其中聚乙烯隔板 67 置于其间，从而形成电极板组，然后将所述电极板组容纳在具有电解液的电池壳 61 中。电解液由溶解在碳酸乙烯酯和乙基-甲基碳酸酯的混合溶剂中的 LiPF_6 构成。之后，将电池壳 61 的开口密封起来，从而完成电池。

(vi) 制造镍金属氢化物蓄电池

使用由表 1 中所列的 19 种钢板形成的 19 种电池壳，制造 19 种镍金属氢化物蓄电池（容量：3Ah），并命名为电池 20 到 38。每种制造十个电池。

如下制备正电极板。

使用含有 Co 和 Zn 的氢氧化镍作为正电极活性材料。将在重量上为 100 份的这种活性材料、在重量上为 10 份的氢氧化钴、水和粘合剂混合在一起。然后将混合物填充到厚度为 1.2mm 的泡沫镍片的孔中。将得到的板干燥、碾压和切割，从而制备正电极板。将集流引线固定到正电极板。

如下制备负电极板。

使用已知的 AB₅ 型吸藏氢（hydrogen-storing）合金作为负电极活性材料。将这种合金研磨成平均粒径为 35 μ m 的粉末。对合金粉末进行碱性处理，然后与粘合剂和水混合在一起。接着，将得到的混合物施加于用 Ni 电镀过的冲压金属基板。对其进行碾压并切割，从而制备负电极板。也将集流引线固定到负电极板上。

将隔板置于正电极板和负电极板之间，并且将这些板卷起从而形成电极板组。使用的隔板是 150 μ m 厚的亲水性聚丙烯无纺布。然后，将环形底部绝缘板装配到电极板组的底面上，然后将其放在电池壳中。将负电极引线点焊到电池壳底部的内表面上。此外，将比重为 1.3g/ml 的氢氧化钾水溶液注入到电池壳中，作为电解液。此后，将上绝缘板安装在电极板组的上表面上，用其上装配了垫圈的密封件密封电池壳的开口。这个密封件装备有安全阀和正电极帽。然而，应该指出，在密封之前，正电极引线和正电极帽彼此连接。通过这种方式，完成了密封电池。

（vii）循环寿命测试

在如表 4 所示的条件下对锂离子二次电池（电池 1 到 19）和镍金属氢化物蓄电池（电池 20 到 38）进行重复充电和放电，从而进行

循环寿命测试。在这些测试中，将循环寿命定义为放电容量达到初始容量的 70%（第三循环中的放电容量）时的循环数，并且其结果显示在表 5 中。应该注意的是，每个结果是 10 个电池的平均值。

表 4

电池		锂离子二次电池	镍金属氢化物 蓄电池
温度气氛		45°C	45°C
充电条件	充电电流	320mA	300mA
	充电上限电压	4.2V	没有设置
	充电时间	直到电压达到上 限为止	12 小时
	充电之后的空闲时间	1 小时	1 小时
放电条件	放电电流	320mA	600mA
	放电截止电压	2.5V	1V
	放电之后的空闲时间	1 小时	1 小时

表 5

锂离子二次电池		镍金属氢化物蓄电池	
编号	循环寿命	编号	循环寿命
1	550	20	650
2	540	21	640
3	520	22	620
4	370	23	390
5	350	24	370
6	300	25	320
7	520	26	620

8	520	27	620
9	500	28	600
10	530	29	630
11	520	30	620
12	500	31	600
13	540	32	640
14	550	33	650
15	550	34	650
16	540	35	640
17	550	36	630
18	540	37	650
19	530	38	620

如表 5 所示，当钢板的碳含量在重量上为 0.004%或以下时，锂离子二次电池的循环寿命为 500 或以上，镍金属氢化物蓄电池的循环寿命为 600 或以上。通过这种方式，钢板的碳含量的差异引起循环寿命特性的巨大差异，并且这种差异可主要归结于钢板的耐腐蚀性。即，考虑原因如下。当碳含量很低时，钢板的耐腐蚀性增加，由此抑制将钢材料中含有的 Fe 过滤到电解液中。另一方面，当碳含量在重量上超过 0.004%时，耐腐蚀性不够，由此即使用光亮 Ni 对钢材料进行电镀，也使得 Fe 不合需要地从钢材料中滤出。Fe 可能干扰电极和电解液之间的界面处的电化学反应。

此外，当碳含量在重量上大于 0.004%时，电池壳的侧壁厚度变得不均匀，并且侧壁出现裂纹，尽管发生的概率很低。这大概是由于当碳含量在重量上大于 0.004%时通过短时间（2 分钟）热处理不能充分地消除变形。

如上所述，使用碳含量在重量上为 0.004%或以下的钢板作为电

池壳材料，提高了耐腐蚀性。另外，还具有另一优点，即可以在短时间内连续地进行热处理。

相应地，本发明可以提供一种具有高耐腐蚀性同时降低了制造成本的电池壳。结果，可以低成本地制造具有长循环寿命的电池。

例 2

下面说明光亮 Ni 电镀的效果。

使用具有与表 1 中编号为 2 的钢板相同成分的钢板，除了不施加光亮 Ni 电镀或通过改变光亮 Ni 层的厚度之外，利用与例 1 相同的方式制造电池壳和电池。对这些电池进行循环寿命测试。结果显示在表 6 中。显示在表 6 中的光亮 Ni 层的厚度是其在电池壳底部内表面上的厚度。正如从表 6 中清楚看到的那样，厚度为 0.5 μm 或更厚的光亮 Ni 层产生了良好的结果。

表 6

钢板编号	光亮 Ni 镀		锂离子二次电池		镍金属氢化物蓄电池	
	是/否	厚度 (μm)	编号	循环寿命	编号	循环寿命
2	是	2	2	540	21	640
2	否	0	39	400	45	500
2	是	0.2	40	450	46	550
2	是	0.5	41	500	47	600
2	是	1	42	500	48	600
2	是	3	43	550	49	650
2	是	5	44	550	50	650

在腐蚀环境中存在光亮 Ni 层时,作为最上层的光亮 Ni 层用作阳

极，腐蚀在横向（垂直于光亮 Ni 层的厚度方向的方向）上蔓延。然而，由于光亮 Ni 层下面的 Ni 层因为硫含量的差异而用作阴极，所以抑制了其腐蚀。这被认为是可以有效地防止在 Ni 层下面存在 Fe 腐蚀的原因。

例 3

接下来，解释 t_{A1}/t_{B1} 、 t_{A2}/t_{B2} 、和 t_{A4}/t_{B4} 的值。

使用具有与表 1 中编号为 2 的钢板相同成分的钢板，除了通过改变 t_{A1}/t_{B1} 、 t_{A2}/t_{B2} 、和 t_{A4}/t_{B4} 的相应值之外，利用与例 1 相同的方式制备电池壳和电池。对这些电池进行循环寿命测试。结果显示在表 7 中。为了实现表 7 中所列举的 t_{A1}/t_{B1} 、 t_{A2}/t_{B2} 、和 t_{A4}/t_{B4} 的值，在电池壳形成工艺（即 DI 工艺）中改变各个模具的尺寸和数量以及冲压机的尺寸。

表 7

钢板编号	电池壳			锂离子二次电池		镍金属氢化物蓄 电池	
	t_{A1}/t_{B1}	t_{A2}/t_{B2}	t_{A4}/t_{B4}	编号	循环寿命	编号	循环寿命
2	2	2	2	2	540	21	640
2	1.1	1.1	1.1	51	450	57	500
2	1.2	1.2	1.2	52	500	58	600
2	1.6	1.6	1.6	53	520	59	620
2	3.3	3.3	3.3	54	520	60	620
2	5	5	5	55	500	61	600
2	10	10	10	56	450	62	500

如表 7 所示，当 t_{A1}/t_{B1} 、 t_{A2}/t_{B2} 、和 t_{A4}/t_{B4} 的值在 1.2 到 5 的范围

内时，获得了优异的效果。在这个范围内，当 t_{A1}/t_{B1} 、 t_{A2}/t_{B2} 、和 t_{A4}/t_{B4} 的值在 1.6 到 3.3 范围内时，获得了特别优异的效果。

在前面的例 1 到 3 中，详细说明了锂离子二次电池和镍金属氢化物蓄电池。但是，作为包括碱性电解液的镍镉蓄电池的检查的结果，发现了相同的趋势。此外，作为碱性干电池、镍锰电池和锂一次电池的检查结果，根据本发明，特别在长时间储存之后的放电持续时间方面获得良好的电池特性。

例 4

现在说明碱性干电池和镍锰电池的例子。

(i) Ni 电镀处理

制备厚度为 0.4mm 的环形冷轧钢板（编号 101 到编号 122），作为电池壳材料。除了作为主要成分的 Fe 和杂质之外，这些板还包含如表 8 中所列举的成分。用 Ni 在其两侧对每个钢板进行电镀。Ni 电镀的条件显示在表 2 中。在 Ni 电镀之后，在每个钢板的正面和背面上形成的 Ni 层具有大约 2 μ m 的厚度。

表 8

钢板 编号	钢成分 (%重量)						热处理条件		
	C	Mn	P	Si	Al	S	类型	温度	时间
101	0.002	0.300	0.040	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
102	0.002	0.350	0.040	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
103	0.002	0.400	0.020	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
104	0.002	0.400	0.025	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
105	0.002	0.400	0.030	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
106	0.002	0.400	0.040	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟

107	0.002	0.400	0.050	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
108	0.002	0.400	0.060	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
109	0.002	0.450	0.040	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
110	0.002	0.500	0.040	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
111	0.003	0.020	0.010	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
112	0.003	0.350	0.040	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
113	0.003	0.400	0.040	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
114	0.003	0.450	0.040	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
115	0.002	0.400	0.040	0.010	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
116	0.002	0.400	0.040	0.040	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
117	0.002	0.400	0.040	0.020	0.030	0.010	连续	780°C	2 分钟
118	0.002	0.400	0.040	0.020	0.060	0.010	连续	780°C	2 分钟
119	0.002	0.400	0.040	0.020	0.080	0.010	连续	780°C	2 分钟
120	0.002	0.400	0.040	0.020	0.040	0.010	连续	780°C	2 分钟
121	0.002	0.400	0.040	0.020	0.040	0.020	连续	780°C	2 分钟
122	0.008	0.020	0.010	0.020	0.040	0.010	箱式	600°C	20 小时

(ii) 热处理

接下来，将每个 Ni 镀钢板放在连续退火炉中，并且在 780°C 下热处理 2 分钟，同时循环由大约 99% 的氮和大约 1% 的氢构成的气体（即，还原气氛）。然而，将编号 122 的钢板在 600°C 下在箱式退火炉中热处理 20 小时，如表 8 所示。作为热处理的结果，在每个 Ni 层下面在钢板的每侧上形成 Ni-Fe 合金层。就是说，在 Ni 层和钢板之间形成 Ni-Fe 合金层。Ni-Fe 合金层的厚度大约为 1 μ m，并且 Ni 层的厚度大约为 1.3 μ m。

(iii) 将钢板加工成电池壳

将热处理过的钢板冲压成圆形，并且将冲压过的板加工成杯形中间产品。尽管热处理过的钢板没有用光亮 Ni 进行电镀，但是可以用光亮 Ni 对其进行电镀。接着，通过 DI 工艺将杯形中间产品形成圆柱形状，其中利用两个拉伸模具和三个变薄拉伸模具依次对其进行拉伸操作和变薄拉伸操作。将得到的圆柱形产品的边缘切除，从而制成电池壳。在电池壳的底部中心形成用作电极端子的突起，使其向电池壳的外部突出。

如此获得的电池壳是外径为 14.5mm、高度为 50mm（这个高度包括突起的高度）的圆柱形状。电池壳底部的厚度大约为 0.4mm，侧壁的厚度为 0.2mm ($t_{A1}/t_{B1}=2$)。就是说，通过 DI 工艺，将电池壳的侧壁厚度减小到原始厚度的一半。因此，认为按照与例 1 相同的方式也以相同的比例减小了电池壳侧壁上的 Ni 层和 Ni-Fe 合金层的厚度 ($t_{A2}/t_{B2}=2$, $t_{A3}/t_{B3}=2$)。

(iv) 碱性干电池的制造

使用由表 8 中列举的 22 种钢板形成的 22 种电池壳，制造 22 种碱性干电池，并命名为电池 101 到 122。每种制造 10 个电池。

图 7 是在本例中制造的圆柱形碱性干电池的部分剖面的正视图。在电池壳 71 的内表面上形成主要由导电碳构成的导电涂膜 72。将具有短圆柱形状的多个模制正电极材料混合物 73 填充到电池壳中。该正电极材料混合物由作为主要构成材料的二氧化锰、和石墨构成，并注入碱性电解液。在将模制正电极材料混合物 73 插入到电池壳中之后，对它们加压，以便紧密地粘接到导电涂膜 72 上。

将隔板 74 和绝缘帽 75 分别装配到模制正电极材料混合物 73 的中空的内表面和电池壳底部的内表面上。然后，将凝胶锌负电极 76 插入到隔板 74 中。凝胶负电极 76 由用作负电极活性材料的锌粉和用作凝胶剂的聚丙烯酸钠构成，并用碱性电解液注入。

随后，将负电极集流器 70 插入到凝胶锌负电极 76 的中部。负电极集流器 70 与树脂密封部件 77、用作负电极端子的底板 78 和绝缘垫圈 79 结合在一起。此后，通过将电池壳 71 的开口端压紧到底板 78 的周边上而将电池壳 71 的开口密封，其中密封部件 77 的外边缘置于其间。最后，用护封标签 711 覆盖电池壳 71 的外表面。通过这种方式，完成了碱性干电池。

(v) 镍锰电池的制造

使用由表 8 中列举的 22 种钢板形成的 22 种电池壳，制造 22 种镍锰电池，并命名为电池 123 到 144。每种制造十个电池。

利用与碱性干电池相同的方式完成镍锰电池，除了使用短圆柱形的模制正电极材料混合物之外，该材料混合物由在重量上为 100 份的活性材料（在重量上为 50 份的二氧化锰和 50 份的羟基氧化镍）、5 份的片状石墨、和预定量的碱性电解液构成。

(vi) 放电测试

对以上述方式获得的碱性干电池（电池 101 到 122）和镍锰电池（电池 123 到 144）进行放电测试。放电条件是：20°C 的气氛温度；和 1A 的放电电流。将放电持续时间定义为使放电电压达到 1V 时所用去的时间。在 10 个电池当中，将 5 个电池在制造之后在 25°C 下放三天，然后进行测试，并且将测试中的放电持续时间称为初始持续时间。此外，将其余 5 个电池在制造之后在 45°C 下放三个月，然后进行测试，并将测试中的放电持续时间称为后储存持续时间。结果显示在表 9 中。应该注意的是，表 9 中所列的每个持续时间都是 5 个测量值的平均值。

表 9

碱性干电池			镍锰电池		
编号	初始持续	后储存持	编号	初始持续	后储存持

	时间(分 钟)	续时间 (分钟)		时间(分 钟)	续时间 (分钟)
101	39.0	33.5	123	62.0	54.0
102	39.0	37.5	124	62.0	57.0
103	39.0	34.0	125	62.0	54.0
104	39.0	37.5	126	62.0	57.0
105	40.0	38.5	127	63.0	58.0
106	40.0	38.5	128	63.0	58.0
107	39.5	38.0	129	62.5	57.5
108	39.0	34.0	130	62.0	54.0
109	39.0	38.0	131	61.5	57.5
110	39.0	32.0	132	61.0	52.5
111	38.5	33.5	133	62.0	54.0
112	38.5	37.0	134	61.0	56.5
113	39.0	37.0	135	61.5	56.5
114	38.5	36.5	136	61.0	56.0
115	39.0	37.5	137	62.0	57.0
116	40.0	38.5	138	63.0	58.0
117	39.5	38.0	139	62.5	57.5
118	40.0	38.5	140	63.0	58.0
119	39.0	37.5	141	62.0	57.0
120	40.0	38.5	142	63.0	58.0
121	39.0	37.5	143	62.0	57.0
122	39.5	38.0	144	62.0	54.0

在表 9 中，使用钢板编号 122 的电池壳和电池（122 和 124）对应现有技术，因为它们具有在重量上大于 0.004%的碳含量并进行箱

式退火类型的长时间热处理。

如表 9 所示，由碳含量在重量上为 0.004%或以下的钢板制成的电池产生几乎与电池 122 和 144 相同的效果，尽管只进行短时间热处理。当钢板具有在重量上为 0.35 到 0.45%的 Mn 含量和 0.025 到 0.05%的 P 含量时，获得特别好的效果。如从这些结果可理解到的，根据本发明的电池壳只需要短时间热处理工艺，因此可以低成本地制造它们。另外，根据本发明的电池壳具有高性能。

工业实用性

本发明可以用在一般包括高度耐腐蚀和低成本电池壳的高性能电池中。本发明可以以低成本提供高性能电池。

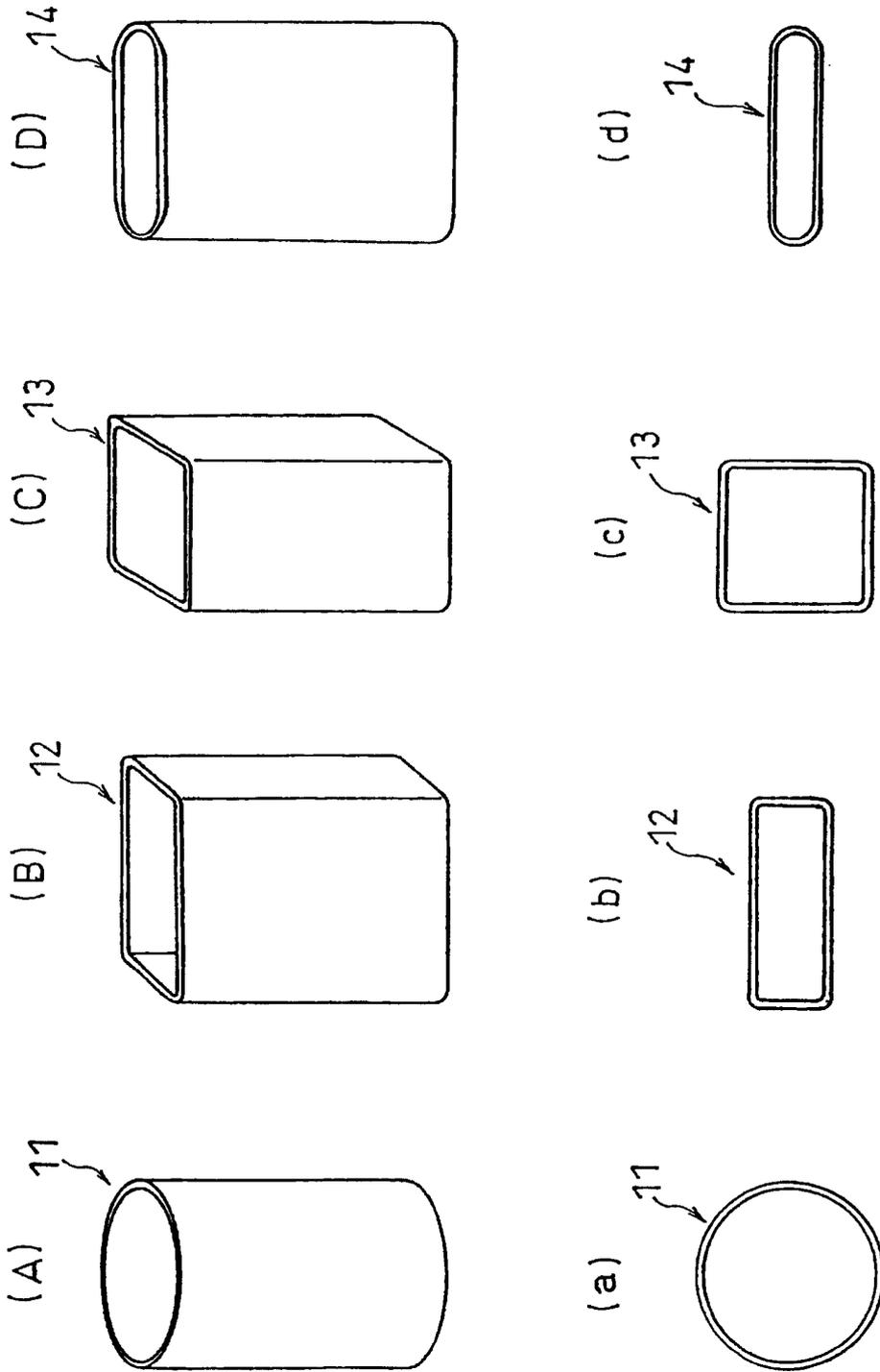


图1

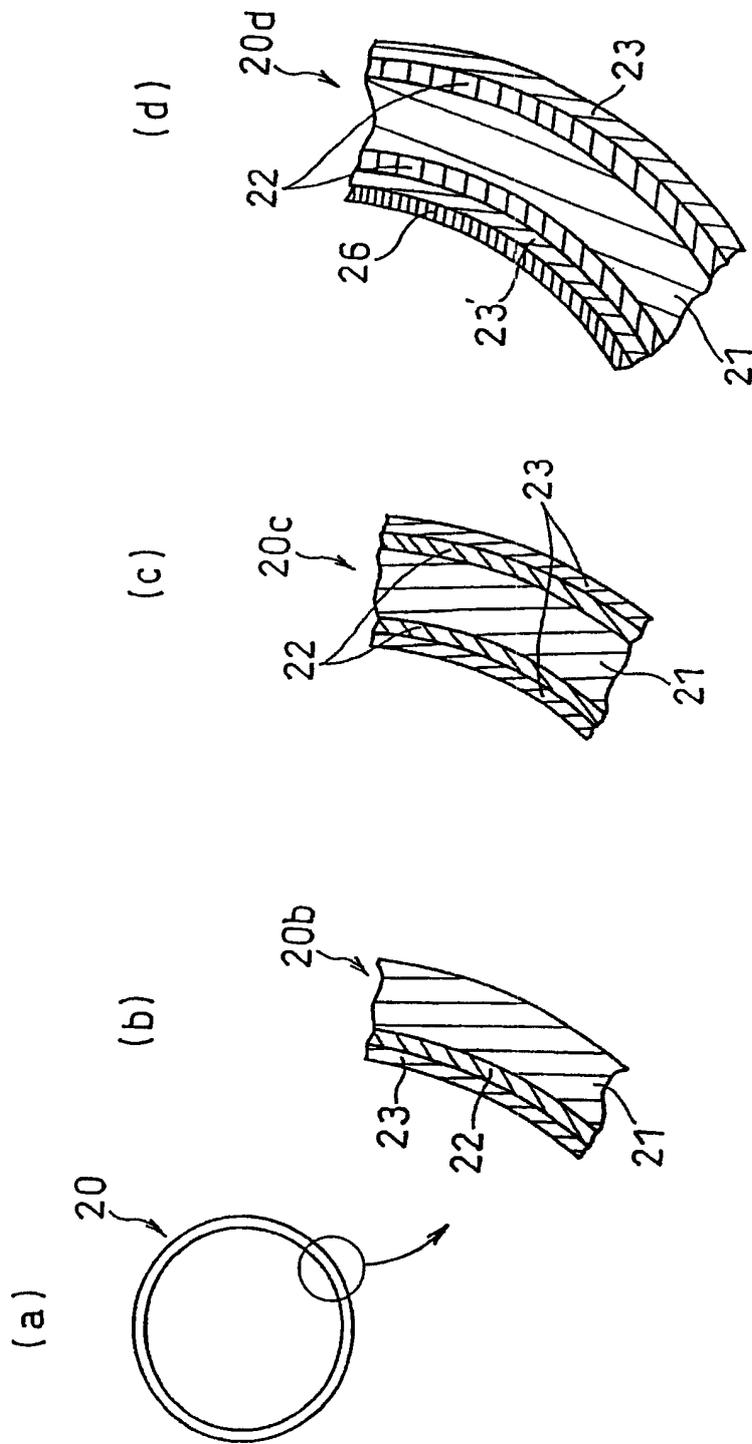


图2

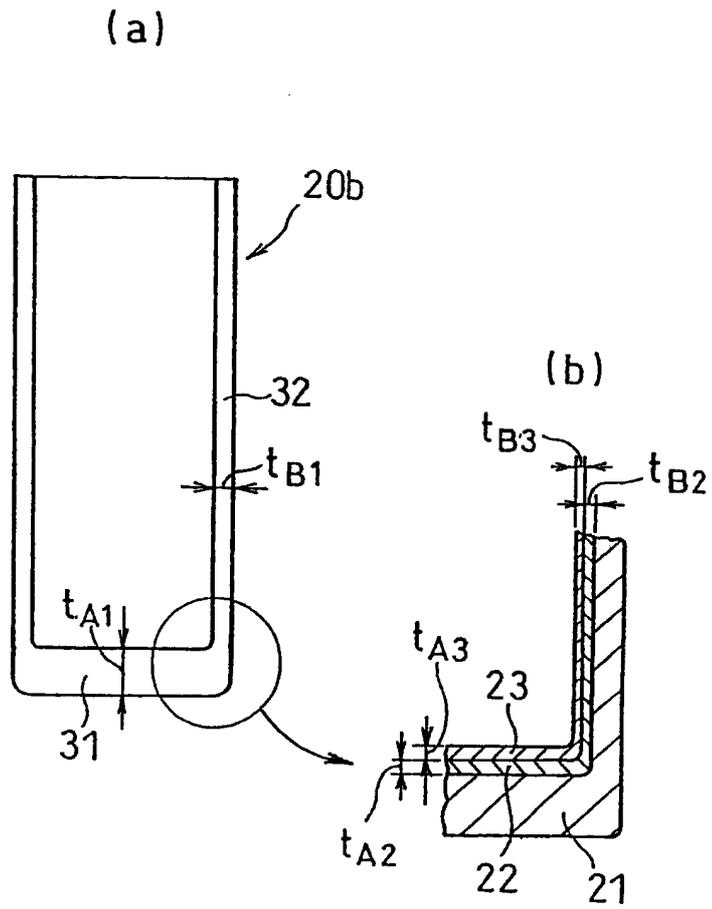


图3

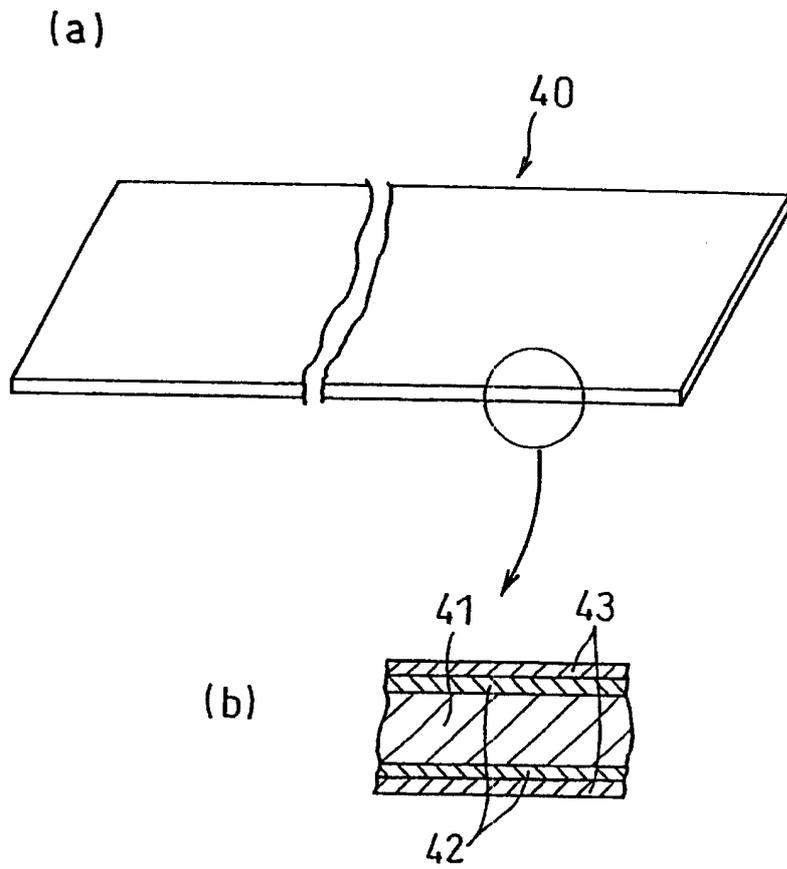


图4

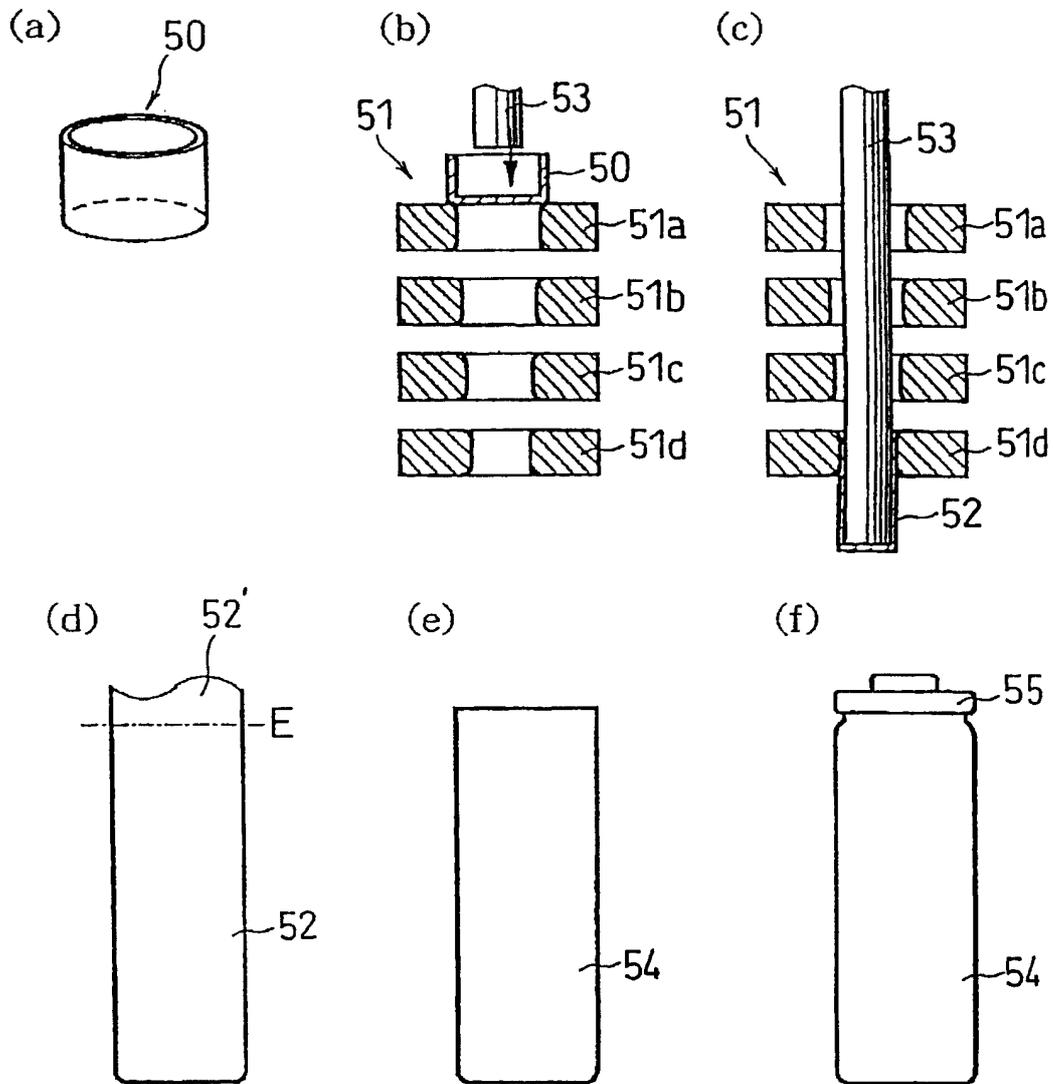


图5

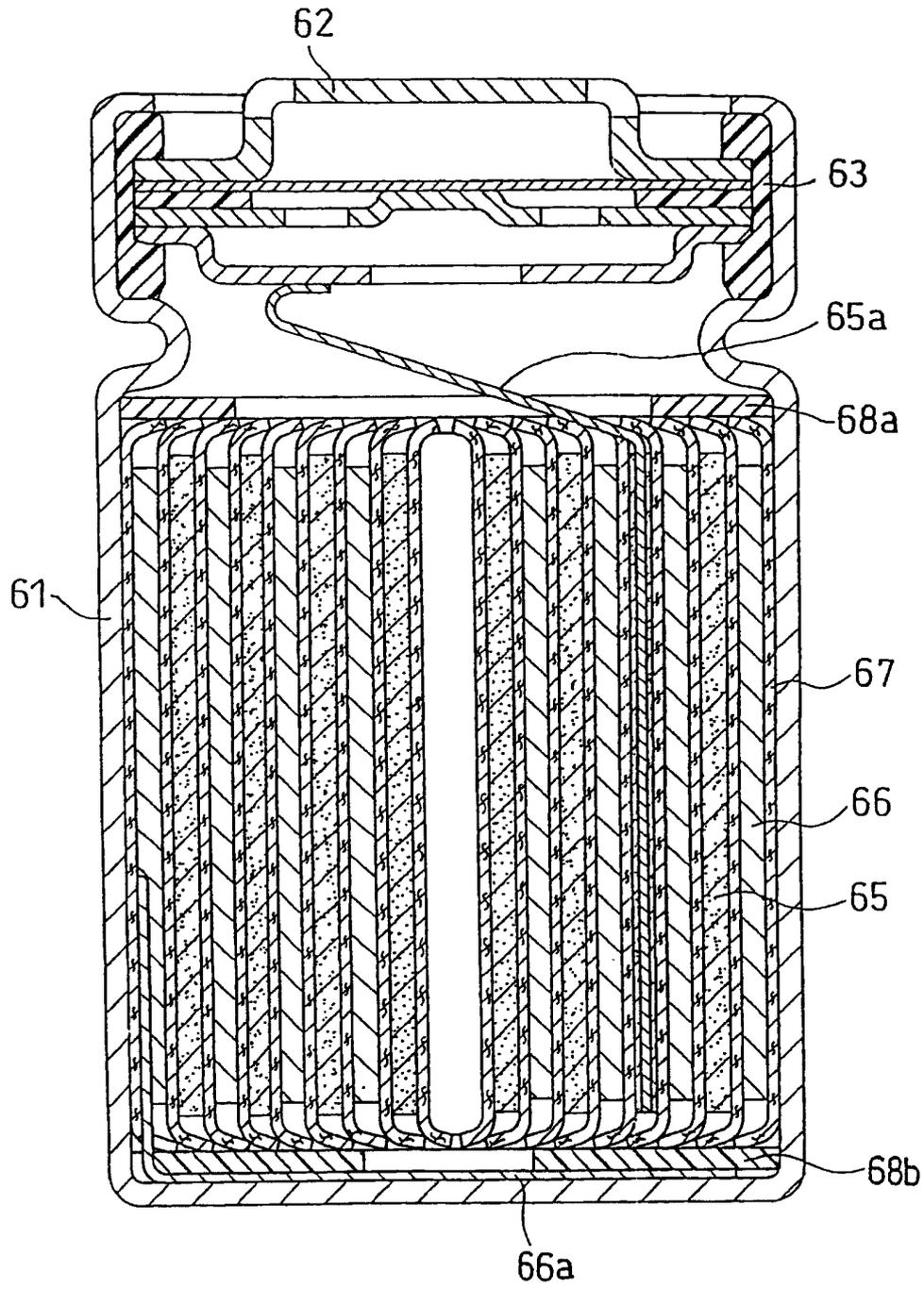


图6

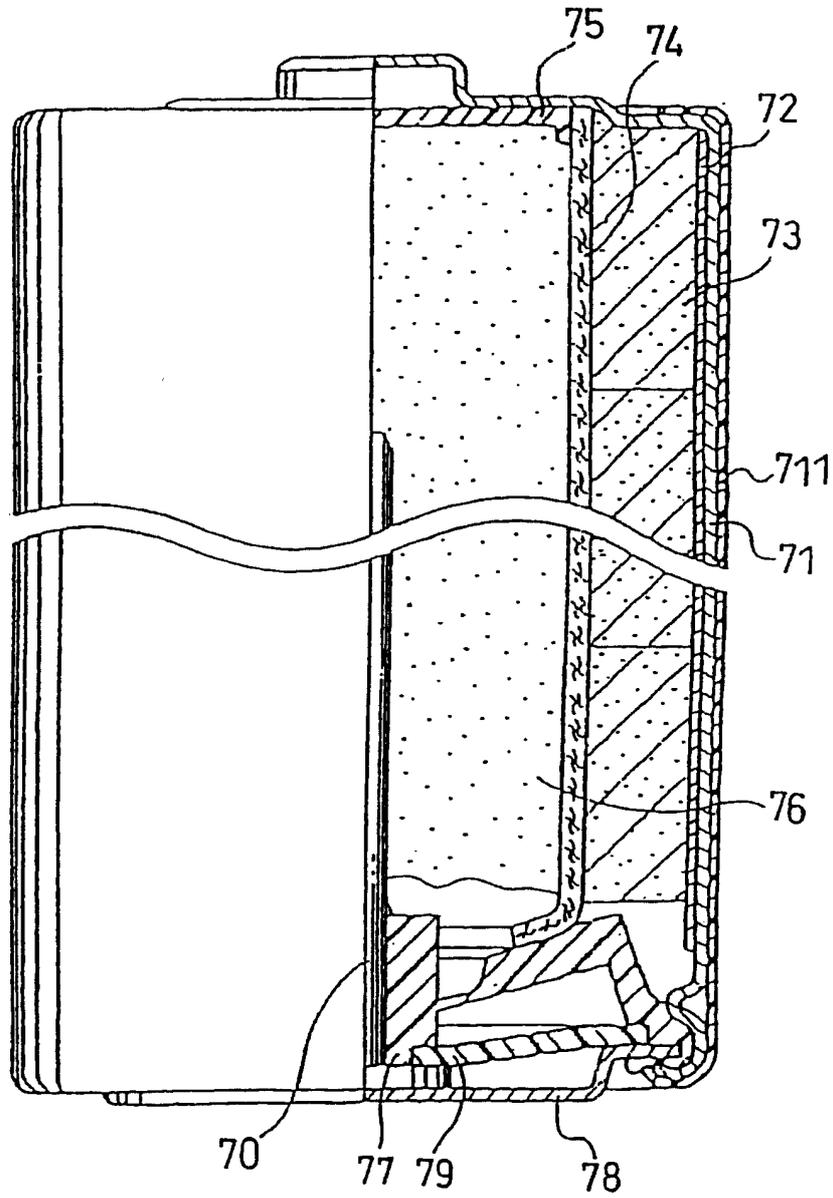


图7