



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110484945 B

(45) 授权公告日 2021.06.15

(21) 申请号 201910828842.9

审查员 侯琴

(22) 申请日 2019.09.03

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110484945 A

(43) 申请公布日 2019.11.22

(73) 专利权人 福建南平南孚电池有限公司

地址 353000 福建省南平市延平区工业路
109号

(72) 发明人 常海涛 王贵希 薛祥峰

(74) 专利代理机构 北京市磐华律师事务所

11336

代理人 郭佳寅

(51) Int. Cl.

G25D 3/56 (2006.01)

G25D 7/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

电镀液及使用其对电池的壳体电镀的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种电镀液及使用其对电池的壳体电镀的方法,电镀液包括硫酸镍和/或其水合物、氯化镍和/或其水合物、硫酸钴和/或其水合物、酸性缓冲剂、糖精和/或其盐1~3g/L、含炔胺基的化合物0.5~1g/L、含不饱和烃基的磺酸和/或其盐0.1~0.5g/L、羧乙基异硫脲盐0.1~0.5g/L和水;工作基物和所述添加物都溶于水,水的量能够使得配成1L的所述电镀液,电镀液不包括润湿剂。本发明提供的电镀液能够具有更好的深孔镀膜的能力,适用于对已成型的电池壳体进行电镀。使用上述电镀液,可在电池壳体内获得厚度不小于0.5um的钴含量为30%~50%wt镍钴合金镀层。

1. 一种电镀液,用于对电池的壳体滚镀,所述壳体是长形筒体状,所述壳体沿长度方向的两端中的至少一端具有孔,其特征在于,所述电镀液包括:

工作基物:硫酸镍和/或其水合物200~220g/L、氯化镍和/或其水合物35~50g/L、硫酸钴和/或其水合物5~20g/L、酸性缓冲剂25~40g/L;

添加物:糖精和/或其盐1~3g/L、含炔胺基的化合物0.5~1g/L、含不饱和烃基的磺酸和/或其盐0.1~0.5g/L、羧乙基异硫脲盐0.1~0.5g/L;以及

溶剂:水,

并且,所述工作基物和所述添加物都溶于水,所述水的量能够使得配成1L的所述电镀液,所述电镀液不包括润湿剂,

其中,所述含炔胺基的化合物包括二甲胺基丙炔胺和二乙胺基丙炔胺中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的电镀液,其特征在于,所述糖精和/或其盐为2~3g/L、所述含炔胺基的化合物为0.5~1g/L、含不饱和烃基的磺酸和/或其盐0.1~0.5g/L、羧乙基异硫脲盐0.1~0.5g/L。

3. 根据权利要求1所述的电镀液,其特征在于,所述含不饱和烃基的磺酸和/或其盐包括炔丙基磺酸钠和烯丙基磺酸钠中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的电镀液,其特征在于,所述酸性缓冲剂包括硼酸。

5. 根据权利要求1所述的电镀液,其特征在于,所述壳体内沿所述长度方向的深度尺寸为40~60mm。

6. 一种使用根据权利要求1至5中任一项所述的电镀液对电池的壳体电镀的方法,其特征在于,所述方法包括选用长形筒体状的、至少一端有孔的壳体进行滚镀。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,在滚镀的过程中,电流密度为0.1~3A/dm²。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,在滚镀的过程中,电镀时间为3.5~4h。

电镀液及使用其对电池的壳体电镀的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电镀技术领域,且更具体地涉及一种电镀液及使用其对电池的壳体电镀的方法。

背景技术

[0002] 在电池钢壳的生产过程中,通常是先将用于制造钢壳的诸如钢带的板材浸入至电镀液中进行挂镀,而后再将镀有镀膜的板材剪切、冲压折弯制成钢壳。由于板材已镀有镀膜,因此在冲制过程中会由于拉伸而导致部分镀膜损坏,这会使得电池中的配件在电池储存过程中电阻增大,例如,壳体与镀层的接触电阻会增大,从而影响电池性能,具体地,影响电池的储存性以及电池储存后期电池的大电流放电性能。

[0003] 因此,需要一种电镀液及使用其对电池的壳体电镀的方法,以至少部分地解决现有技术中存在的问题。

发明内容

[0004] 在发明内容部分中引入了一系列简化形式的概念,这将在具体实施方式部分中进一步详细说明。本发明的发明内容部分并不意味着要试图限定出所要求保护的技术方案的关键特征和必要技术特征,更不意味着试图确定所要求保护的技术方案的保护范围。

[0005] 为了至少部分地解决上述问题,根据本发明的一个方面,提供了一种电镀液,用于对电池的壳体滚镀,所述壳体是长形筒体状,所述壳体沿长度方向的两端中的至少一端具有孔,所述电镀液包括:

[0006] 工作基物:硫酸镍和/或其水合物、氯化镍和/或其水合物、硫酸钴和/或其水合物、酸性缓冲剂;

[0007] 添加物:糖精和/或其盐1~3g/L、含炔胺基的化合物0.5~1g/L、含不饱和烃基的磺酸和/或其盐0.1~0.5g/L、羧乙基异硫脲盐0.1~0.5g/L;以及

[0008] 溶剂:水,

[0009] 并且,所述工作基物和所述添加物都溶于水,所述水的量能够使得配成1L的所述电镀液,所述电镀液不包括润湿剂。

[0010] 根据本方案,电镀液能够具有更好的深孔镀膜的能力,适用于对已成型的电池壳体进行电镀。

[0011] 使用上述电镀液,可在电池壳体内获得厚度不小于0.5 μ m的钴含量为30%~50% wt镍钴合金镀层,并且使得能够采用滚镀的方式对已成型的电池壳体进行深孔镀膜,形成的镀层孔内各处均匀,避免了冲制过程对镀层的损坏,提高了电池性能。

[0012] 在深孔镀膜的过程中,添加物的分解产物少,溶液稳定性好,生产维护简单,在对电池壳体内的析出铁离子的检测数据为1~3mg/l,远低于电池行业制定的标准10mg/l。

[0013] 并且无需添加润湿剂,就可保证电池壳体内的镀层致密性好、柔性和延展性好。

[0014] 可选地,所述硫酸镍和/或其水合物为200~220g/L、所述氯化镍和/或其水合物为

35~50g/L、所述硫酸钴和/或其水合物为5~20g/L、所述酸性缓冲剂为30g/L。

[0015] 可选地,所述糖精和/或其盐为2~3g/L、所述含炔胺基的化合物为0.5~1g/L、含不饱和烃基的磺酸和/或其盐0.1~0.5g/L、羧乙基异硫脲盐0.1~0.5g/L。

[0016] 可选地,所述含炔胺基的化合物包括二甲胺基丙炔胺和二乙胺基丙炔胺中的至少一种。

[0017] 可选地,所述含不饱和烃基的磺酸和/或其盐包括炔丙基磺酸钠和烯丙基磺酸钠中的至少一种。

[0018] 可选地,所述酸性缓冲剂包括硼酸。

[0019] 可选地,所述壳体内沿所述长度方向的深度尺寸为40~60mm。

[0020] 根据本发明的另一个方面,提供了一种使用上述任一方面所述的电镀液对电池的壳体电镀的方法,所述方法包括选用长形筒体状的、至少一端有孔的壳体进行滚镀。

[0021] 根据本方案,能够采用滚镀的方式对已成型的电池壳体进行深孔镀膜,形成的镀层孔内各处均匀,避免了冲制过程对镀层的损坏,提高了电池性能。

[0022] 在深孔镀膜的过程中,由于采用了上述电镀液,因此添加物的分解产物少,溶液稳定性好,生产维护简单,在对电池壳体内的析出铁离子的检测数据为1~3mg/l,远低于电池行业制定的标准10mg/l。

[0023] 可选地,在滚镀的过程中,电流密度为0.1~3A/dm²。

[0024] 可选地,在滚镀的过程中,电镀时间为3.5~4h。

具体实施方式

[0025] 在下文的描述中,给出了大量具体的细节以便提供对本发明更为彻底的理解。然而,对于本领域技术人员而言显而易见的是,本发明可以无需一个或多个这些细节而得以实施。在其他的例子中,为了避免与本发明发生混淆,对于本领域公知的一些技术特征未进行描述。

[0026] 为了彻底理解本发明,将在下列的描述中提出详细的结构,以便阐释本发明。显然,本发明的施行并不限于该技术领域的技术人员所熟习的特殊细节。本发明的较佳实施方式详细描述如下,然而除了这些详细描述外,本发明还可以具有其他实施方式,不应当解释为局限于这里提出的实施方式。

[0027] 应当理解的是,在此使用的术语的目的仅在于描述具体实施方式并且不作为本发明的限制,单数形式的“一”、“一个”和“所述/该”也意图包括复数形式,除非上下文清楚指出另外的方式。当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在所述特征、整体、步骤、操作、元件和/或组件,但不排除存在或附加一个或多个其他特征、整体、步骤、操作、元件、组件和/或它们的组合。本发明中所使用的术语“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”以及类似的表述只是为了说明的目的,并非限制。

[0028] 本发明中所引用的诸如“第一”和“第二”的序数词仅仅是标识,而不具有任何其他含义,例如特定的顺序等。而且,例如,术语“第一部件”其本身不暗示“第二部件”的存在,术语“第二部件”本身不暗示“第一部件”的存在。

[0029] 通常电池一般包括具有容纳空间的壳体,以及设置在壳体内的配件,诸如电芯、电路板等。壳体的内表面一般需要镀有诸如镍钴合金镀层等的导电层。对于壳体是长形筒体

状的电池,其壳体沿长度方向的两端中的至少一端一般会具有孔。换句话说,壳体是周向封闭,两端中的至少一端开放的筒体。可以理解为,壳体整体上形成了一个深的通孔或盲孔。

[0030] 壳体沿长度方向的尺寸一般约为40~60mm,例如40mm、45mm、50mm、55mm、60mm。进一步说,壳体内沿长度方向的深度尺寸一般约为40~60mm,例如40mm、45mm、50mm、55mm、60mm。

[0031] 本发明提供了一种电镀液,使得能够采用滚镀的方式对已成型的电池壳体进行深孔镀膜。

[0032] 具体地,电镀液包括如下:

[0033] 工作基物:硫酸镍和/或其水合物、氯化镍和/或其水合物、硫酸钴和/或其水合物、酸性缓冲剂;

[0034] 添加物:糖精和/或其盐、含炔胺基的化合物、含不饱和烃基的磺酸和/或其盐、羧乙基异硫脲盐;

[0035] 溶剂:水;

[0036] 并且,工作基物和添加物都溶于水,电镀液不包括润湿剂。

[0037] 本实施方式的电镀液为镍钴电镀液,以电镀后形成镍钴合金镀层。

[0038] 添加物中各物质的效果如下:

[0039] 糖精和/或其盐为光亮剂和去应力剂,可以起改善低区和降低金属杂质的作用;

[0040] 含炔胺基的化合物为光亮剂和整平剂,可以使镍钴合金镀层更光亮,镀层更致密;

[0041] 不饱和烃基的磺酸和/或其盐为深镀剂和延展剂,可以改善镍钴合金镀层的延长性和柔性;

[0042] 羧乙基异硫脲盐为深镀剂,在单位时间内可以有效提高壳体内镍钴合金镀层的均匀性。

[0043] 本实施方式的电镀液能够具有更好的深孔镀膜的能力,适用于对已成型的电池壳体进行电镀。使用上述电镀液,使得能够采用滚镀的方式对已成型的电池壳体进行深孔镀膜,形成的镀层孔内各处均匀,避免了冲制过程对镀层的损坏,提高了电池性能。

[0044] 在深孔镀膜的过程中,添加物的分解产物少,溶液稳定性好,生产维护简单,在对电池壳体内的析出铁离子的检测数据为1~3mg/l,远低于电池行业制定的标准10mg/l。

[0045] 进一步地,对于配成1L的电镀液中,工作基物的各物质的量可以为:

[0046] 硫酸镍和/或其水合物为200~220g/L,例如,200g/L、205g/L、210g/L、215g/L、220g/L;

[0047] 氯化镍和/或其水合物为35~50g/L,例如,35g/L、38g/L、40g/L、42g/L、45g/L、48g/L、50g/L;

[0048] 硫酸钴和/或其水合物为5~20g/L,例如,5g/L、8g/L、10g/L、12g/L、15g/L、18g/L、20g/L;

[0049] 酸性缓冲剂为30g/L。

[0050] 对于配成1L的电镀液中,添加物的各物质的量可以为:

[0051] 糖精和/或其盐为1~3g/L,例如,1g/L、1.2g/L、1.5g/L、1.8g/L、2g/L、2.2g/L、2.5g/L、2.8g/L、3g/L;

[0052] 含炔胺基的化合物为0.5~1g/L,例如,0.5g/L、0.6g/L、0.7g/L、0.8g/L、0.9g/L、1g/L;

[0053] 含不饱和烃基的磺酸和/或其盐为0.1~0.5g/L,例如,0.1g/L、0.2g/L、0.3g/L、0.4g/L、0.5g/L;

[0054] 羧乙基异硫脲盐为0.1~0.5g/L,例如,0.1g/L、0.2g/L、0.3g/L、0.4g/L、0.5g/L。

其中,羧乙基异硫脲盐的化学式为

$$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \quad \text{HCl}$$

[0055] 使用上述添加物,可在电池壳体内获得厚度不小于0.5um的钴含量为30%~50% wt 镍钴镀层。

[0056] 可选地,添加物的各物质的量可以优选为糖精和/或其盐为2~3g/L、含炔胺基的化合物为0.5~1g/L、含不饱和烃基的磺酸和/或其盐0.1~0.5g/L、羧乙基异硫脲盐0.1~0.5g/L。

[0057] 需要说明的是对于配成1L的电镀液中,除了上述工作基物和添加物的量,其余为水。换句话说,水的量能够使得配成1L的电镀液。

[0058] 进一步地,含炔胺基的化合物可以包括二甲胺基丙炔胺和二乙胺基丙炔胺中的至少一种。

[0059] 含不饱和烃基的磺酸和/或其盐可以包括炔丙基磺酸钠和烯丙基磺酸钠中的至少一种。其中,炔丙基磺酸钠的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_3\text{NaO}_3\text{S}$,烯丙基磺酸钠的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3\text{S}$ 。

[0060] 酸性缓冲剂可以包括硼酸。

[0061] 润湿剂可以包括常见的十二烷基硫酸钠、2-乙基己醇硫酸钠等。

[0062] 根据本发明的另一个方面,提供了一种使用上述电镀液对电池的壳体电镀的方法,该方法包括选用长形筒体状的、至少一端有孔的壳体进行滚镀。滚镀的过程中,每间隔30分钟把工件(即待滚镀的壳体)提升出高于电镀液的液面并滚动诸如两周(圈),再放入槽液进行电镀,这样可以尽可能降低电镀过程中电池壳内电镀液的“溶差极化”对电池壳内孔镍钴合金层中钴的百分含量的影响。其它可以采用本领域技术通常用的装置和手段。

[0063] 其中,在滚镀的过程中,将电流密度控制为 $0.1\sim 3\text{A}/\text{dm}^2$,例如, $0.1\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 。将电镀时间控制为 $3.5\sim 4\text{h}$,例如, 3.5h 、 3.6h 、 3.7h 、 3.8h 、 4h 。

[0064] 本实施方式中,能够采用滚镀的方式对已成型的电池壳体进行深孔镀膜,形成的镀层孔内各处均匀,避免了冲制过程对镀层的损坏,提高了电池性能。

[0065] 实施例1

[0066] 本实施例提供了一个对照组1,该对照组1中的各成分组成和工艺条件如下表1。

[0067] 表1

电镀液的成分组成	含量
NiSO ₄ ·7H ₂ O	200 g/l
NiCl ₂ ·6H ₂ O	35 g/l
CoSO ₄ ·7H ₂ O	8 g/l
H ₃ BO ₃	30 g/l
糖精	2 g/l
二甲胺基丙炔胺和/或二乙胺基丙炔胺	0.5~1 g/l
滚镀的工艺条件	数值
PH	4.0~4.8
温度	45~55℃
电流密度	0.1~3 A/dm ²
电镀时间	3.5~4h

[0068] 采用对照组1提供的电镀液,正常的滚镀生产,电镀3.5~4h可获得电池壳体内顶端厚度0.03~0.1um的镍钴合金镀层,镀层在孔内的厚度不均匀,镀层厚度不足,不能满足电池的性能要求。

[0069] 实施例2

[0070] 本实施例提供了一个对照组2,该对照组2中的各成分组成和工艺条件如下表2。

[0071] 表2

电镀液的成分组成	含量
NiSO ₄ ·7H ₂ O	200 g/l
NiCl ₂ ·6H ₂ O	35 g/l
CoSO ₄ ·7H ₂ O	8 g/l
H ₃ BO ₃	30 g/l
糖精	2 g/l
二甲胺基丙炔胺和/或二乙胺基丙炔胺	0.5~1 g/l
炔丙基磺酸钠或烯丙基磺酸钠	0.1~0.5g/l
滚镀的工艺条件	数值
PH	4.0~4.8
温度	45~55℃
电流密度	0.1~3 A/dm ²
电镀时间	3.5~4h

[0074] 与对照组1的电镀液相比,对照组2的电镀液加入了具有不饱和的脂族链、磺化基团-SO₂-的深镀剂。采用对照组2提供的电镀液,正常的滚镀生产,电镀3.5~4h可获得电池壳体内顶端厚度0.1~0.2um的镍钴合金镀层,镀层在孔内的厚度不均匀,但可满足电池的一般性能要求。

[0075] 实施例3

[0076] 本实施例提供了一个实验组1,该实验组1中的各成分组成和工艺条件如下表3。

[0077] 表3

电镀液的成分组成	含量
----------	----

[0079]	NiSO ₄ ·7H ₂ O	200 g/l
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	35 g/l
	CoSO ₄ ·7H ₂ O	8 g/l
	H ₃ BO ₃	30 g/l
	糖精	2 g/l
	二甲胺基丙炔胺和/或二乙胺基丙炔胺	0.5~1 g/l
	炔丙基磺酸钠或烯丙基磺酸钠	0.1~0.5g/l
	羧乙基异硫脲脲盐	0.1~0.5g/l
	滚镀的工艺条件	数值
	PH	4.0~4.8
	温度	45~55℃
	电流密度	0.1~3 A/dm ²
	电镀时间	3.5~4h

[0080] 与对照组1的电镀液相比,实验组1的电镀液加入了两种深镀剂,一种是具有不饱和的脂族链、磺化基团-SO₂-的深镀剂,另一种是羧乙基异硫脲脲盐。这两种深镀剂组合作用,进一步提高了电镀液的深孔镀膜的能力。采用实验组1提供的电镀液,正常的滚镀生产,电镀3.5~4h可获得电池壳体外光亮好、壳体内镀层厚度不小于0.5um、钴含量30%~50% wt的镍钴合金镀层,此合金内镀层的厚度可满足高品质电池性能的配件需求。

[0081] 实施例4

[0082] 本实施例提供了一个实验组2,该实验组2中的各成分组成和工艺条件如下表4。

[0083] 表4

[0084]	电镀液的成分组成	含量
--------	----------	----

[0085]	NiSO ₄ ·7H ₂ O	200 g/l
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	35 g/l
	CoSO ₄ ·7H ₂ O	8 g/l
	H ₃ BO ₃	30 g/l
	糖精	2 g/l
	二甲氨基丙炔胺和/或二乙氨基丙炔胺	0.5g/l
	炔丙基磺酸钠或烯丙基磺酸钠	0.2g/l
	羧乙基异硫脲盐	0.2g/l
滚镀的工艺条件		数值
	PH	4.0~4.8
	温度	45~55℃
	电流密度	0.1~3 A/dm ²
	电镀时间	3.5~4h

[0086] 本实施例提供了更优的电镀液,采用实验组2提供的电解液,电镀液的深孔镀膜的能力更佳,合金内镀层的厚度可满足高品质电池性能的配件需求。

[0087] 除非另有定义,本文中所使用的技术和科学术语与本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中使用的术语只是为了描述具体的实施目的,不是旨在限制本发明。本文中出现的诸如“部”、“件”等术语既可以表示单个的零件,也可以表示多个零件的组合。本文中出现的诸如“安装”、“设置”等术语既可以表示一个部件直接附接至另一个部件,也可以表示一个部件通过中间件附接至另一个部件。本文中在一个实施方式中描述的特征可以单独地或与其他特征结合地应用于另一个实施方式,除非该特征在该另一个实施方式中不适用或是另有说明。

[0088] 本发明已经通过上述实施方式进行了说明,但应当理解的是,上述实施方式只是用于举例和说明的目的,而非意在将本发明限制于所描述的实施方式范围内。此外本领域技术人员可以理解的是,本发明并不局限于上述实施方式,根据本发明的教导还可以做出更多种的变型和修改,这些变型和修改均落在本发明所要求保护的范围内。本发明的保护范围由附属的权利要求书及其等效范围所界定。