

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-515224

(P2010-515224A)

(43) 公表日 平成22年5月6日(2010.5.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 12/06 (2006.01)	H O 1 M 12/06 F	5 H O 1 8
H O 1 M 12/08 (2006.01)	H O 1 M 12/08 K	5 H O 3 2
H O 1 M 4/90 (2006.01)	H O 1 M 4/90 X	
H O 1 M 4/88 (2006.01)	H O 1 M 4/88 K	
H O 1 M 4/86 (2006.01)	H O 1 M 4/86 H	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-544070 (P2009-544070)
 (86) (22) 出願日 平成19年12月26日 (2007.12.26)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年6月26日 (2009.6.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/026332
 (87) 国際公開番号 W02008/085479
 (87) 国際公開日 平成20年7月17日 (2008.7.17)
 (31) 優先権主張番号 60/877, 251
 (32) 優先日 平成18年12月27日 (2006.12.27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

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

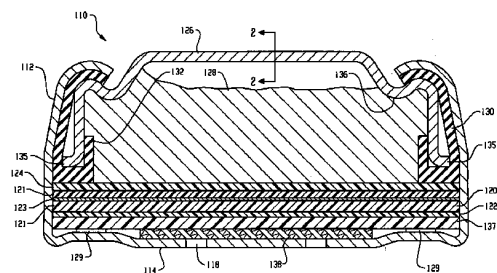
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒電極を作る方法及びその電極を使用する電気化学セル

(57) 【要約】

触媒電極、特に、ナノ触媒材料を備えた電極、触媒電極を收容する電気化学セル、及び触媒電極及び電気化学セルを作る方法を提供する。本発明は、触媒電極を作る方法、触媒電極を有する電気化学セルを作る方法、及び本発明によって作られた電気化学セルである。触媒電極は、触媒材料、導電材料、及び結合剤を含む活性層と、セルに入るか又は逃げる気体に透過性であるが電解質には本質的に不透過性である材料を含む気体拡散層とを有する。気体拡散層は、パターン加圧接合法によって活性層に接着され、気体拡散区域全体が比較的高い及び低い接着の区域を有する活性層に接着された触媒電極を形成する。電極は、高い全体的な結合強度を有し、気体拡散層の透過率は、それが活性層に接着されてから高いままであり、優れた高電力機能をもたらす。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気体をハウジングに入れるか又逃がすための少なくとも 1 つの開口部を有するハウジング内に全て配置された触媒電極、対極、該触媒電極及び対極間のセパレータ、及び電解質を含む電気化学セルであって、

触媒電極が、活性層及び気体拡散層を含む多層構造を有し、

前記活性層は、活物質を酸化又は還元するための触媒材料、導電材料、及び結合剤を含み、

前記気体拡散層は、ハウジングに入るか又は逃げる気体に透過性であるが該ハウジング内の電解質を密封するために該電解質には本質的に不透過性である材料を含み、かつ

前記気体拡散層は、前記気体が拡散する時に通過するための気体拡散区域を備えた表面を有し、気体拡散区域全体が、前記活性層に接着され、該気体拡散区域の該活性層への接着が、比較的接着が高い区域と比較的接着が低い区域とを有する、

ことを特徴とするセル。

【請求項 2】

前記気体拡散区域の前記活性層への前記接着は、25.4 mm あたり 65 から 250 グラムの全体的結合強度によって特徴付けられ、前記触媒電極は、「半セル AC インピーダンス／電位動的走査」試験に対して $220 \text{ mW} / \text{cm}^2$ から $700 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の最大電力を供給することができるほど十分な透過性を有することを特徴とする請求項 1 に記載のセル。

【請求項 3】

前記結合強度は、25.4 mm あたり少なくとも 75 グラムであり、前記触媒電極が前記「半セル AC インピーダンス／電位動的走査」試験に対して供給することができる前記最大電力は、少なくとも $250 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であることを特徴とする請求項 2 に記載のセル。

【請求項 4】

前記気体拡散層は、前記活性層に加圧接合されることを特徴とする請求項 1 に記載のセル。

【請求項 5】

前記気体拡散層材料は、フッ素化ポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載のセル。

【請求項 6】

前記気体拡散層のシートが、ポリテトラフルオロエチレンのシートを含むことを特徴とする請求項 5 に記載のセル。

【請求項 7】

前記ポリテトラフルオロエチレンシートは、前記気体拡散層シートを前記活性層のシートに結合する前に、1 から 300 秒の空気透過率値及び 1.5 から $1.7 \text{ g} / \text{cm}^2$ の見かけの密度を有することを特徴とする請求項 6 に記載のセル。

【請求項 8】

前記電解質は、水性アルカリ電解質であり、前記気体拡散層材料は、疎水性材料であることを特徴とする請求項 1 に記載のセル。

【請求項 9】

前記対極は、活物質として亜鉛を含むことを特徴とする請求項 8 に記載のセル。

【請求項 10】

添加水銀を含有しないことを特徴とする請求項 9 に記載のセル。

【請求項 11】

前記触媒電極は、前記ハウジングにそこにある前記 1 つ又はそれよりも多くの開口部を通して入る酸素を還元することができる酸素還元材料であることを特徴とする請求項 1 に記載のセル。

【請求項 12】

前記触媒材料は、 x が0.5から2.0である全体的化学式 MnO_x によって表される酸化マンガンを含むことを特徴とする請求項1に記載のセル。

【請求項13】

前記触媒材料は、活性炭素粒子に付着したナノ金属粒子を含む複合材料を含むことを特徴とする請求項1に記載のセル。

【請求項14】

前記ナノ金属粒子は、ナノマンガンを含むことを特徴とする請求項13に記載のセル。

【請求項15】

酸素をハウジングに入れるための少なくとも1つの開口部を有するハウジング内に全て配置された触媒電極、対極、該触媒電極及び対極間のセパレータ、及び水性アルカリ電解質を含む電気化学セルであって、

10

触媒電極が、活性層、気体拡散層、及び電流コレクタを含む多層構造を有し、

前記活性層は、触媒材料、導電性炭素、及び結合剤を含み、

前記気体拡散層は、ハウジングに入る酸素に透過性であるが該ハウジング内の電解質を密封するために該電解質には本質的に不透過性であるポリテトラフルオロエチレン材料を含み、

前記気体拡散層は、前記酸素が前記活性層へ拡散する時に通過するための気体拡散区域を備えた表面を有し、気体拡散区域全体が、該活性層に接着され、該気体拡散区域の該活性層への接着が、比較的接着が高い区域と比較的接着が低い区域とを有し、

結合強度が、25.4mmあたり65グラムから25.4mmあたり250グラムであり、

20

前記触媒電極は、「半セルACインピーダンス／電位動的走査」試験に対して220mW/cm²から700mW/cm²の最大電力を供給することができるほど十分な透過性を有し、

前記電流コレクタは、グラファイトで被覆された、ニッケルを含むエキスパンド金属を含み、かつ

セルが、添加水銀を含有しない、

ことを特徴とするセル。

【請求項16】

電気化学セルのための触媒電極を作る方法であって、

30

(a) 活物質を酸化又は還元するための触媒材料を導電材料及び結合剤と混合する段階、
(b) 段階(a)からの混合物を活性層シートに形成する段階、

(c) 気体拡散層シートの第1の表面を前記活性層シートの第1の表面に対して配置する段階、

(d) 前記活性層シートの第2の表面及び前記気体拡散層シートの第2の表面に圧力を印加して該気体拡散層シートを該活性層シートに接合し、気体拡散層と活性層の間に比較的高い接着と比較的低い接着の区域を有して区域全体が該活性層に結合されるような、気体が該活性層へ拡散する時に通過するための気体拡散区域を生成する段階、及び

(e) 前記結合した層を該結合した層の隣接する実質的に第2の表面全体の間の接着を有する電極に形成する段階、

40

を含むことを特徴とする方法。

【請求項17】

テクスチャ加工インタリーフシートの第1の表面が、前記気体拡散層シートの前記第2の表面に対して配置され、前記圧力は、該インタリーフシート及び該気体拡散層シートの第2の表面に印加されることを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項18】

前記テクスチャ加工インタリーフシートは、織り糸、繊維、フィラメント、毛髪、又はワイヤを含むことを特徴とする請求項17に記載の方法。

【請求項19】

前記インタリーフシートは、織られた絹繊維を含むことを特徴とする請求項18に記載

50

の方法。

【請求項 20】

前記圧力は、2つのプレート、プラテン、又はローラの組合せによって印加されることを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

【請求項 21】

前記活性層への前記気体拡散区域の前記接着は、25.4 mm あたり 65 グラムから 25.4 mm あたり 250 グラムの全体結合強度及び前記触媒によって特徴付けられることを特徴とする請求項 16 に記載の方法。

【請求項 22】

前記圧力は、2つのプレート、プラテン、又はローラの組合せによって印加され、そのうちの少なくとも1つは、前記比較的高い接着と比較的低い接着の区域を生成するテクスチャ加工表面を有することを特徴とする請求項 16 に記載の方法。

10

【請求項 23】

前記気体拡散層シートは、疎水性材料を含むことを特徴とする請求項 16 に記載の方法。

【請求項 24】

前記疎水性材料は、フッ素化ポリマーを含むことを特徴とする請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記気体拡散層シートは、ポリテトラフルオロエチレンのシートを含むことを特徴とする請求項 24 に記載の方法。

20

【請求項 26】

前記ポリテトラフルオロエチレンシートは、前記気体拡散層シートを前記活性層のシートに結合する前に、1 から 300 秒の空気透過率値及び 1.5 から 1.7 g / cm² の見かけの密度を有することを特徴とする請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

導電性電流コレクタを組み込む段階を更に含むことを特徴とする請求項 16 に記載の方法。

【請求項 28】

前記電流コレクタは、ニッケルを含むエキスパンド金属から作られ、かつグラファイトを含むコーティングを有することを特徴とする請求項 27 に記載の方法。

30

【請求項 29】

前記電流コレクタは、前記活性層シートの前記第2の表面内に埋め込まれることを特徴とする請求項 27 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒電極、特に、ナノ触媒材料を備えた電極、触媒電極を収容する電気化学セル、及び触媒電極及び電気化学セルを作る方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

触媒電極を有する様々な電気化学セルが存在する。例には、以下に限定されるものではないが、燃料電池、金属-空気バッテリーセル、気体（例えば、水素）発生セル、及び電気化学センサセルが含まれる。このようなセルの例は、米国特許第5、242、565号、第5、308、711号、第5、378、562号、第5、567、538号、第5、707、499号、第6、060、196号、第6、461、761号、第6、602、629号、第6、911、278号、第7、001、689号、及び第7、001、865号、及び国際特許公開番号WO00/36677に見出される。

【0003】

触媒電極を備えたセルの利点は、それらが、セルハウジング又はバッテリーハウジング内

50

に収容されない1つ又はそれよりも多くの活物質を用いることができ、それによって最小体積のセルを用いて長い使用時間（例えば、放電容量）をもたらすことである。電気的特性（例えば、作動電圧、電力出力、エネルギー密度、放電容量、充電効率、サイクル寿命、及び減退）、保存特性、漏れ抵抗、費用、廃棄物処分の環境影響、及び製造の安全性を改善することなどにより、このような電気化学セルの性能を改良することが現在望まれている。

【0004】

電気的特性を改善する1つの方法は、触媒活性がより大きい触媒材料を用いることによるものである。これを行う1つの手法は、表面積が大きくて反応部位が多くなるためにナノ触媒（1マイクロメートル（ μm ）よりも小さい粒子を備えた触媒材料）を用いることであつた。導電性を良好にし、触媒電極内の内部抵抗を小さくし、電極との反応表面積を大きくするために、触媒材料は、優れた導電性を備えた多孔性材料と組み合わせることが多い。このような試みの例は、米国特許第7、087、341号、米国特許公開第2006/0226564号、米国特許公開第2006/0269823号、米国特許公開第2007/0092784号、2006年7月7日出願の米国特許出願第11/482、290号、及び日本公開特許公報第2006-252、797号に見出すことができる。

【0005】

ナノ触媒材料は、高反応性であるために、ナノ触媒材料をアルゴン雰囲気のような不活性環境で処理する必要がある場合がある。

【0006】

これは、特に大規模高速製造では望ましくない可能性がある製造工程の制約を課してその費用を増大する。ナノ粒子触媒組成物の反応性を制御する以前の試みには、基体粒子（例えば、活性炭）及びナノ触媒粒子（例えば、ナノ金属）が液体媒体（例えば、メタノールのような低級アルコール）中で処理され、液体媒体を除去してナノ粒子を酸化剤と接触させることによってナノ粒子が酸化される工程が含まれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第5、242、565号

【特許文献2】米国特許第5、308、711号

【特許文献3】米国特許第5、378、562号

【特許文献4】米国特許第5、567、538号

【特許文献5】米国特許第5、707、499号

【特許文献6】米国特許第6、060、196号

【特許文献7】米国特許第6、461、761号

【特許文献8】米国特許第6、602、629号

【特許文献9】米国特許第6、911、278号

【特許文献10】米国特許第7、001、689号

【特許文献11】米国特許第7、001、865号

【特許文献12】国際特許公開番号WO00/36677

【特許文献13】米国特許第7、087、341号

【特許文献14】米国特許公開第2006/0226564号

【特許文献15】米国特許公開第2006/0269823号

【特許文献16】米国特許公開第2007/0092784号

【特許文献17】米国特許出願第11/482、290号

【特許文献18】日本公開特許公報第2006-252、797号

【特許文献19】米国特許出願第11/933、552号

【特許文献20】米国特許第5、464、709号

【特許文献21】米国特許第5、312、476号

【特許文献22】米国特許第6、256、853号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来の試みは、性能特性が改善されて製造することが容易で経済的かつ安全である触媒電極を用いて触媒電極及び電気化学セルを生成するのに完全に成功というわけではなかった。

【課題を解決するための手段】

【0009】

開示する一部の実施形態は、容易で経済的かつ安全な方法で触媒電極を用いて触媒電極及び／又は電気化学セルを製造するための方法を提供する。一部の実施形態は、触媒材料の成分又は電極の活性層を作るのに用いられる得られる触媒組成物を不活性雰囲気中で混合する必要を排除する。一部の実施形態は、作業者に潜在的な健康上の危険性を課す場合があるか又は環境に危険性を課す場合がある高度に揮発性、可燃性、及び／又は爆発性である液体の使用を排除する。

【0010】

一部の実施形態は、電気特性が改善し、高出力で作動する時に電気化学セル内で良好に働くことになるナノ触媒材料を備えた触媒電極を提供する。

【0011】

一部の実施形態は、従来技術によって作られたセルよりも漏れ抵抗が良好かつ性能が改善され（例えば、エネルギー密度がより大きく、放電容量が改善され、放電がより強力である）、しかも、保存及び非使用期間中に安定である電気化学セルを提供する。

【0012】

従来技術の欠点は、ナノ触媒粒子を含む触媒材料の組成物を混合し、触媒材料で触媒電極を形成し、かつ電極を電気化学セルに組み立てるための以下に説明する材料及び方法を用いることによって克服される。

【0013】

従って、本発明の1つの態様は、気体をハウジングに入れるか又逃がすための少なくとも1つの開口部を有するハウジング内に全てが配置された触媒電極、対極、触媒電極及び対極間のセパレータ、及び電解質を含み、（a）触媒電極が、活性層及び気体拡散層を含む多層構造を有し、（b）活性層が、活物質を酸化又は還元するための触媒材料、導電材料、及び結合剤を含み、（c）気体拡散層が、ハウジングに入るか又は逃げる気体に透過性であるがハウジング内の電解質を密封するように電解質には本質的に不透過性である材料を含み、かつ（d）気体拡散層が、気体が拡散する時に通過するための気体拡散区域を備えた表面を有し、気体拡散区域全体が、活性層に接着され、気体拡散区域の活性層への接着が、比較的接着が高い区域と比較的接着が低い区域とを有する電気化学セルである。

【0014】

本発明の別の態様は、酸素をハウジングに入れるための少なくとも1つの開口部を有するハウジング内に全てが配置された触媒電極、対極、触媒電極及び対極間のセパレータ、及び水性アルカリ電解質を含み、（a）触媒電極が、活性層、気体拡散層、及び電流コレクタを含む多層構造を有し、（b）活性層が、触媒材料、導電性炭素、及び結合剤を含み、（c）気体拡散層が、ハウジングに入る酸素に透過性であるがハウジング内の電解質を密封するように電解質には本質的に不透過性であるポリテトラフルオロエチレン材料を含み、（d）気体拡散層が、酸素が活性層へ拡散する時に通過するための気体拡散区域を備えた表面を有し、気体拡散区域全体が、活性層に接着され、気体拡散区域の活性層への接着が、比較的接着が高い区域と比較的接着が低い区域とを有し、（e）触媒電極が、「半セルACインピーダンス／電位動的走査」試験に対して $220\text{ mW}/\text{cm}^2$ から $700\text{ mW}/\text{cm}^2$ の最大電力を供給することができるほど十分な透過性を有し、（f）電流コレクタが、グラファイトで被覆された、ニッケルを含むエキスパンド金属を含み、かつ（g）セルが、添加水銀を含有しない電気化学セルである。

【0015】

本発明の更に別の態様は、(a) 活物質を酸化又は還元するための触媒材料を導電材料及び結合剤と混合する段階、(b) 段階(a)からの混合物を活性層シートに形成する段階、(c) 気体拡散層のシートの第1の表面を活性層シートの第1の表面に対して配置する段階、(d) 活性層シートの第2の表面及び気体拡散層シートの第2の表面に圧力を印加して気体拡散層シートを活性層シートに接合し、気体拡散層と活性層の間に比較的高い接着と比較的低い接着の区域を有して活性層に結合した気体拡散区域を生成する段階、及び(e) 結合した層を、結合した層の隣接する実質的に第2の表面全体の間の接着を有する電極に形成する段階を含む、電気化学セルのための触媒電極を作る方法である。

【0016】

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

【0017】

特に明記しなければ、本明細書では次の定義及び方法を用いる。

1. アノードは、電気化学セルの負の電極を意味する。
2. カソードは、電気化学セルの正の電極を意味する。

【0018】

本明細書で特に明記しなければ、全ての開示する特性及び範囲は、室温(20~25℃)で判断したものである。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】触媒電極を備えたプリズム形金属-空気セルの立面断面図である。

【図2】アノードケーシング材料の一実施形態を示す、図1の線2-2でアノードケーシングの材料構成を通した拡大断面図である。

【図3】触媒電極を備えたボタン形金属-空気セルの断面拡大図である。

【図4】ナノマンガン触媒を含有する電極を備えたセルに比較して従来の酸化マンガン触媒を含有する電極を備えた亜鉛-空気セルに対する観察電流をx軸及び印加電位をy軸にとったターフェル曲線を示すグラフである。

【図5】1つはナノマンガン触媒を有し、1つは持たない活性炭を含有する触媒電極を備えた半セルに対して電流密度をx軸及び亜鉛に対する電圧をy軸にとった電力曲線を示すグラフである。

【図6】ナノマンガン触媒を含有する電極を備えたセルに比較して従来の酸化マンガン触媒を含有する空気電極を備えた亜鉛-空気セルに対する電流をx軸及び電圧をy軸にとった分極曲線を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明による電気化学セルは、例えば、金属-空気、水素発生又は酸素発生セルとすることができる。本発明は、例示的には、下に説明するような金属-空気バッテリーセルである。金属-空気バッテリーセルは、ボタンセル、円筒形セル、及びプリズムセルを含む様々な形状及び大きさに作ることができる。

【0021】

図1及び図3には、それぞれ、プリズム及びボタン金属-空気セルの例が示されている。図3には、ほぼカップ形状の金属構成要素のアノードケーシング26を含むボタンセル10の実施形態が示されている。セル10は、カップ形状であり、好ましくは、連続で均一な高さの直立壁16で囲まれる比較的平坦な中心領域14を有するようにニッケルメッキ鋼鉄で形成されるカソードケーシング12を含む空気セルである。代替的に、一実施形態では、缶底部の中心領域14は、缶底部の周囲部分から外向きに突出することができる。カソード缶12の底部には、少なくとも1つの穴18が存在し、空気流入ポートとして働く。ケーシング12、26は、必要に応じて単一又は複数の段を含むことができる。

【0022】

図1には、本発明のアノードケーシング126を含むプリズムセル110の実施形態が

10

20

30

40

50

示されている。ここに示すセル 110 は、好ましくは、ニッケルメッキ鋼鉄で形成されたカソードケーシング 112 を含む空気セルである。アノードケーシング 126 及びカソードケーシング 112 は、ほぼプリズム形状、好ましくは、矩形であり、各ケーシング 126、112 は、好ましくは、平面である基部又は中心領域に接続した 4 つの直線状又は非直線状側壁を形成する。代替的に、カソードケーシング 112 は、ケーシング基部の周囲部分から外向きに突出する領域を備えた基部を有することができる。カソード缶 112 の底部に少なくとも 1 つの穴 118 が存在し、空気流入ポートとして働く。ケーシング 112、126 は、必要に応じて単一又は複数の段を含むことができる。

【0023】

図 1 及び図 3 を参照すると、カソードケーシング 12、112 の底部付近に空気電極 20、120 のような触媒正電極が配置される。図 1 により詳細に示すように、空気電極 120 は、炭素、ナノ触媒、及び結合剤の混合物を含む触媒層を含むことができる。更に、空気電極 20、120 は、疎水性膜又はフィルムのような疎水性層 22、122 で積層されることも好ましい。疎水性層 22、122 は、図 1 及び図 2 に示す向きにする時にセルの底部に最も近接する空気電極の側に積層される。空気電極 20、120 はまた、好ましくは疎水性層 22、122 に対向する電極の側に、好ましくは、導電性電流コレクタ 123 (図 1)、典型的にはニッケル又はニッケルメッキ又はクラッド鉄又は鋼鉄のような金属スクリーン又はエキスパンド金属が組み込まれてそれを含有する。更に、空気電極は、任意的に、積層疎水性層 22、122 とケーシング 12、112 の底部の平坦な中心領域 14、114 との間に PTFE フィルムのような障壁膜 137 を収容することもできる。

【0024】

好ましい実施形態では、触媒層 121 は、高度多孔性炭素基体粒子の外表面及び内面 (開放孔の表面を含む) に接着 (例えば、その上に吸着) されたナノ触媒粒子を含む複合粒子を含む触媒組成物を含む。

【0025】

炭素材料は、活性炭、好ましくは、水蒸気活性炭、より好ましくは、石炭からの水蒸気活性炭とすることができる。活性炭は、比表面積 (BET 法) が少なくとも約 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 1500 m^2 が達成可能な炭素である。水蒸気活性炭の例は、PWA 型炭素 (米国ペンシルベニア州ピッツバーグの「Calgon Carbon Corp.」)、及び「NORIT (登録商標) Supra」炭素、「NORIT (登録商標) Super」炭素、及び「DARCO (登録商標) G-60」炭素 (全て米国テキサス州マーシャルの「American Norit Co.」から入手される) であり、「DARCO (登録商標) G-60」炭素が好ましい水蒸気活性炭である。「DARCO (登録商標) G-60」炭素の典型的な特性には、炭素粒子が、100 番篩を通過するが 325 番篩 (「ASTM E-11」による米国標準シリーズ篩) は通過しないこと、粒径分布 d_{50} が約 $34 \mu\text{m}$ 、 d_5 が約 $5.5 \mu\text{m}$ 、 d_{95} が約 $125 \mu\text{m}$ であること、比表面積 (BET 法) が約 $600 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であること、孔容積が約 0.95 ml/g 、乾燥基準であること、体積密度 (突固め) が約 0.40 g/ml であること、及び炭素の鉄含量が 200 百万分の 1 (ppm) よりも大きくないことが含まれる。

【0026】

ナノ触媒は、サブミクロンの大きさの粒子を備えた金属、金属合金、又は金属酸化物とすることができる。その金属の少なくとも 1 つ、好ましくは、全ては、3~12 族の遷移金属 (不完全 d サブシェルを有する金属)、13~16 族の金属、ランタノイド、その混合物、組合せ、及び/又は合金から選択することができる。好ましい金属には、マンガン、ニッケル、コバルト、及び銀が含まれ、マンガンが特に好ましい。ナノ触媒は、本明細書ではナノ粒子と呼ばれる最大寸法が約 $1 \text{ nm} \sim 999 \text{ nm}$ ($0.999 \mu\text{m}$) の主要粒子を有する。本明細書で用いる場合、主要粒子は、物理的に (例えば、静電荷、ファンデルワールス力、又は水分によるもの) ではなく、化学的に互いに結合した粒子である。主要粒子は、物理的に互いに保持された主要粒子の凝集塊を形成することができる。好ましくは、ナノ触媒粒子の大部分は、最大寸法が 50 nm 未満、より好ましくは、 20 nm 未

満、最も好ましくは、10 nm未満のほぼ球形である。ナノ触媒は、酸化ナノ粒子を含むことができる。酸化ナノ粒子は、完全又は部分的酸化金属とすることができる。部分酸化ナノ粒子は、酸化物シェルを備えた金属コアを有することができる。酸化物シェルは、好ましくは、実質的に粒子の全外面を覆う実質的に完全なシェルであることが好ましい。好ましくは、少なくとも主要ナノ粒子の大部分は、少なくとも酸化物シェルを有し（すなわち、少なくとも外面が酸化され）、主要粒子の凝集を最低にし、容易に均一に混合されるようにする。より好ましくは、主要ナノ粒子の少なくとも80パーセント、より好ましくは、少なくとも90パーセントは、少なくとも酸化物シェルを有する。より好ましくは、5パーセントよりも多くないナノ粒子は、少なくとも酸化物シェルを持たない。酸化ナノ粒子を含むナノ触媒は、米国カリフォルニア州サンタアナの「QuantumSphere, Inc. (QSI)」から入手可能である。

10

【0027】

好ましいナノ触媒は、2006年7月6日出願の米国特許出願第11/482、290号に開示する「QSI-NANO（登録商標）マンガ／二酸化マンガ粉末」のようなナノマンガである。一実施形態では、ナノマンガは、金属マンガ及び MnO 、 Mn_2O_3 、及び Mn_3O_4 等の1つ又はそれよりも多くのマンガ酸化物のような相の混合物を含むことができる。ナノマンガの全組成物は、 MnO_x （ここで、 x は、約0.5～約2.0、好ましくは、約0.7～約1.3、より好ましくは、約0.9～約1.1）とすることができる。主要酸化粒子は、典型的には最大寸法が約20～30 nmの大きさのほぼ球様の形状であり、一部の小さな粒子は、10 nm又はそれ未満まで小さくなる。主要金属マンガ粒子は、ほぼロッド様の形状であり、典型的には、幅約20 nm、長さ約100～200 nmである。主要粒子は、凝集して大きなクラスターを形成することができる。一般的に、凝集を最小にするか又は凝集塊を分解して触媒組成物中にナノ触媒を最も均一に分布させることが望ましい。

20

【0028】

触媒組成物は、炭素の粒子を互いに結合するための結合剤を含むことができる。結合剤は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のようなフッ化炭素材料とすることができる。触媒層組成物を作るのに用いることができる適切なPTFE材料には、「TEFLON（登録商標）」7Cのような粉末、及び好ましくは、「TEFLON（登録商標）」T30B、T30N、TE3857、TE3859、及びその修飾物のような分散剤を含む「TEFLON（登録商標）」材料（米国デラウェア州ウィルミントンの「E. I. du Pont de Nemours & Co.」ポリマー生産部門から入手可能）が含まれる。より好ましくは、PTFE材料は、T30B又はTE3859の修飾物である（例えば、TE3859の重量に基づいて、TE3859フッ化炭素樹脂プラス2パーセント「TRITON（登録商標）」X-100オクチルフェノールエトキシレート非イオン性界面活性剤（米国ミシガン州ミッドランドの「Dow Chemical Company」）。フッ化炭素結合剤は、触媒材料混合処理でフィブリル化することができる。

30

【0029】

好ましい実施形態では、電極120の触媒層121は、重量で約0.01/1～約0.10/1比の酸化ナノマンガ及び活性炭及び1～25重量パーセントPTFE結合剤（最小量は、より好ましくは、少なくとも2、より好ましくは、少なくとも5、最も好ましくは、少なくとも7重量パーセントであり、最大量は、より好ましくは、15よりも大きくなく、最も好ましくは、12重量パーセントよりも大きくない）を含む。

40

【0030】

疎水性層22、122は、電解質に湿潤するのに抵抗性であるように表面張力が十分に低い、必要な気体（例えば、金属-空気セルでは空気中の酸素）が望ましいセル反応速度を維持するのに十分な速度で電極に入るほど十分に多孔性である。疎水性層には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のフッ化炭素膜を用いることができる。好ましいPTFE材料は、空気透過性値が1～300秒の高透過性材料である。好ましいPTFE材料の見かけの密度は、約1.5～1.7 g/cm²である。好ましい材料の例は、空気透

50

過性値が約100～200秒で、見かけの密度が約 $1.60 \pm 0.5 \text{ g/cm}^2$ の0.10mm (0.004インチ)厚みのPTFE膜、製品番号N6389A (米国テキサス州ヒューストンの「Performance Plastics Product (3P)」から入手される)のような非焼結天然PTFEフィルム、及び0.076mm (0.003インチ)厚みのエキスパンドフィルム試料番号12850830.1 (米国メリーランド州エルクトンの「W. L. Gore & Associates, Inc.」から入手される)のような「エキスパンドTEFLON (登録商標)」フィルムである。空気透過性値は、 30.94 g/cm^3 (12.2インチ水、又は 0.44 ポンド/in^2)の一定圧力下で 2.5 cm^3 の空気が 0.645 cm^2 (0.1インチ²)の面積を通過するのに必要な時間であり、例えば、ガーレーデンソメータ型番4150で測定することができる。

10

【0031】

アノード28、128に向く空気電極20、120の側には、セパレータ24、124の少なくとも一方の層が位置決めされる。セパレータ24、124は、イオン伝導性で電氣的に非伝導性である。セパレータ24、124の総厚みは、その体積を最小にするために薄いことが好ましいが、アノード28、128と空気電極20、120の間に短絡が起こらないように十分に厚くすべきである。単層が有利であるが、材料の単一の孔、穴、又は裂け目を通る短絡を防ぐのに2つ (又はそれよりも多く) の層が必要であることもある。水性アルカリ金属-空気セルでは、レーヨン、綿、及び木繊維 (例えば、紙)、及びその組合せのようなセルロース材料が好ましい。好ましいセパレータの例は、それぞれ、「CEL GARD (登録商標) 5550」及び「CEL GARD (登録商標) 3501」セパレータ (いずれも米国ノースカロライナ州「Celgard, Inc.」から入手される)のような界面活性剤で処理された水湿潤性不織ポリプロピレン膜の層 (アノード28、128に隣接する) と疎水性ポリプロピレン膜の層 (空気電極20、120に隣接する) との組合せである。好ましいセパレータ材料の別の例は、ポリアクリル酸で結合されたレーヨン (例えば、ドイツ国ヴァインハイムの「Carl Freudenberg KG」から入手されるFS22824AB等級セパレータ、及び米国マサチューセッツ州のイーストウォールポールの「Hollingsworth & Vose」から入手される「BVA 02530」等級セパレータ) である。セパレータ24、124は、好ましくは、空気電極20、120の全表面に接着され、電極間に最良のイオン移動が生じ、空気電極20、120とセパレータ24、124の間に空気ポケットが形成されるのを防止する。同様に、セパレータ24、124の隣接する層は、互いに接着される。

20

30

【0032】

多孔性材料138の層は、空気電極20、120とケーシング12、112の底部との間に位置決めされ、電極20、120に空気が均等に分配されるようにすることができる。熱可塑ホットメルト接着剤、例えば、「SWIFT (登録商標) 82996」 (米国ノースカロライナ州リサーチトライアングルパークの「Forbo Adhesives, LLC」から入手される)のようなシーラント129を用いて、カソードの一部をカソードケーシング112に結合することができる。

【0033】

また、セル10、110は、セルの上部を形成するアノードケーシング26、126も含む。図1のアノードケーシング126は、その開放端で外向きにラップ状に広がる縁135を有する。図3のアノードケーシング26は、実質的に真っ直ぐで、外向きのラップ状広がりがない縁35を有する側壁を有する。代替的に、セルは、縁が側壁に沿って外向きに折り返される再折畳みアノードケーシングを有し、ケーシングの開放端に丸い縁を備えた実質的にU字形側壁を形成することができる。

40

【0034】

アノードケーシング26、126は、意図した用途に十分な機械的強度を有する材料を含む基体で形成することができる。アノードケーシング26、126は、ステンレス鋼、軟鋼、冷延鋼、アルミニウム、チタン、又は銅のような材料の単一の層とすることができ

50

る。好ましくは、アノードケーシングは、アノードケーシング 26、126 の外面への良好な電気接触、外面の腐食抵抗性、及びアノードケーシング 26、126 の内面がアノード 28、128 又は電解質と接触する場合の内部セル気体発生の抵抗性を生じる材料の 1 つ又はそれよりも多くの付加的な層を含む。各付加的な層は、ニッケル、スズ、銅、又はインジウム、又はその組合せ又は合金のような金属とすることができ、層は、同じか又は異なる金属又は合金とすることができる。メッキ基体の例には、ニッケルメッキ鋼鉄、ニッケルメッキ軟鋼、及びニッケルメッキステンレス鋼が含まれる。クラッド材料（すなわち、少なくとも 1 つの金属層が別の金属層に結合された層状材料）の例には、外側層から内側層に順に列挙すると、ステンレス鋼／銅のような 2 層（バイクラッド）材料、ニッケル／ステンレス鋼／銅及びニッケル／軟鋼／ニッケルのような 3 層（三重クラッド）材料、及び 3 つよりも多いクラッド層を備えた材料が含まれる。

10

【0035】

アノードケーシング 26、126 は、後メッキ（すなわち、アノードケーシングを望ましい形状に成形した後にメッキ）される層を含むことができる。後メッキ層は、好ましくは、セル 10、110 内の水素ガス発生を最低にする高度水素過電圧を備えた金属の層である。このような金属の例は、銅、スズ、亜鉛、インジウム、及びその合金である。好ましい金属はスズであり、好ましい合金は、銅、スズ、及び亜鉛を含むものである。

【0036】

図 2 に示す一実施形態では、図 1 のアノードケーシング 126 の材料は、両側をニッケル 142 の層で前メッキした鋼鉄層 144 を有する基体、並びに例えばスズ又は銅－スズ－亜鉛合金の後メッキ層 140 を有する。更に、この実施形態のアノードケーシング 126 には、基体と後メッキ層 140 の間にストライク層 146 も設けることができる。好ましいストライク層 146 は、基体と最終後メッキ層 140 の間の接着を促進する銅の後メッキ層である。

20

【0037】

図 3 に示す実施形態では、アノードケーシング 26 は、ニッケル－ステンレス鋼－銅三重クラッド材料で作られ、銅層が内側であり、スズ、又は銅、スズ、及び亜鉛の合金で後メッキされる。銅、スズ、及び亜鉛合金の層の好ましい組成は、50～70 重量パーセント銅、26～42 重量パーセントスズ、及び 3～9 重量パーセント亜鉛を含む。銅のストライク層は、最終後メッキ層の前にアノードケーシング 26 に後メッキし、三重クラッド基体材料への接着性を改善することができる。銅－スズ－亜鉛合金は、引用により本明細書に組み込まれている 2007 年 11 月 1 日出願の米国特許出願第 11／933、552 号に記載されるように、下側の層の銅含量が表層よりも多くなるように複数の層に接着させることができる。

30

【0038】

アノードケーシング 26、126 は、あらゆる適切な工程を用いて形成することができる。一例は、打ち抜き工程である。ボタンセルアノードケーシング 26 は、好ましくは、3 つ又はそれよりも多くの漸進的な大きさの打ち抜きダイを用いて形成され、その後、三重クラッドストリップのコイルからケーシング 26 を押し抜く。

【0039】

セルを製造中、アノードケーシング 26、126 を逆さにし、その後、アノードケーシング 26、126 に負電極組成物又はアノード混合物 28、128 及び電解質を入れることができる。アノード混合物の挿入は、最初に乾燥アノード混合物材料をアノードケーシング 26 に分注し、その後 KOH 溶液を分注する 2 段階の工程とすることができる。プリズムセルでは、アノード混合物の湿潤及び乾燥構成要素は、予め配合し、その後 1 段階でアノードケーシング 126 に分注することが好ましい。電解質は、アノードケーシング 26、126 の内面 36、136 に沿ってクリープするか又は吸い上げられ、それと共にアノード混合物 28、128 及び／又は電解質に含まれる材料を運ぶことができる。

40

【0040】

ボタンセルのアノード混合物 28 の例には、亜鉛、電解質、及び有機化合物の混合物が

50

含まれる。アノード混合物 28 は、亜鉛粉末と、「S A N F R E S H（登録商標）D K - 5 0 0 M P S」、「C A R B O P O L（登録商標）9 4 0」、又は「C A R B O P O L（登録商標）9 3 4」のような結合剤と、水酸化インジウム（ $\text{In}(\text{OH})_3$ ）のような気体発生阻害剤とを約 99.7 重量パーセントの亜鉛、約 0.25 重量パーセントの結合剤、約 0.045 重量パーセント水酸化インジウムの量で含むことが好ましい。「S A N F R E S H（登録商標）D K - 5 0 0 M P S」は、ニューヨーク州ニューヨークの「T o m e n A m e r i c a I n c.」から入手される架橋ポリアクリル酸ナトリウムであり、「C A R B O P O L（登録商標）9 3 4」及び「C A R B O P O L（登録商標）9 4 0」は、100%酸型のアクリル酸ポリマーであり、オハイオ州クリーブランドの「N o v e o n I n c.」から入手可能である。

10

【0041】

ボタンセルのための電解質組成は、水酸化カリウム溶液が 28~40 重量パーセント、好ましくは、30~35 重量パーセント、より好ましくは、約 33 重量パーセント水性 K O H 溶液である水酸化カリウム（K O H）溶液約 97 重量パーセントと、酸化亜鉛（Z n O）約 3.00 重量パーセントと、「U n i o n C a r b i d e C o r p.」から入手可能なポリエチレングリコールに基づく化合物である「C A R B O W A X（登録商標）550」の非常に少量、好ましくは、アノードの亜鉛組成物に基づいて約 10~500 p p m、より好ましくは、約 30~100 p p m の量との混合物とすることができる。

【0042】

プリズムセルのためのアノード混合物 128 は、亜鉛、電解質、及び有機化合物の混合物を含むことができる。アノード混合物 128 は、好ましくは、亜鉛粉末、電解質溶液、「C A R B O P O L（登録商標）9 4 0」のような結合剤、及び水酸化インジウム（ $\text{In}(\text{OH})_3$ ）、及び「D I S P E R B Y K（登録商標）D 190」のような気体発生阻害剤を亜鉛約 60~約 80 重量パーセント、電解質溶液約 20~約 40 重量パーセント、結合剤約 0.25~約 0.50 重量パーセント、水酸化インジウム約 0.045 重量パーセント、及び「D I S P E R B Y K（登録商標）D 190」の少量、好ましくは、亜鉛の重量に応じて約 10~500 p p m、より好ましくは、約 100 p p m の量で含む。「D I S P E R B Y K（登録商標）D 190」は、アニオン性ポリマーであり、コネチカット州ウォーリングフォードの「B y k C h e m i e」から入手可能である。

20

【0043】

プリズムセルのための電解質組成物は、水酸化カリウム溶液が約 28~約 40 重量パーセント、好ましくは、約 30~約 35 重量パーセント、より好ましくは、約 33 重量パーセント水性 K O H 溶液である水酸化カリウム（K O H）溶液約 97 重量パーセントと、酸化亜鉛（Z n O）約 1.00 重量パーセントとの混合物とすることができる。

30

【0044】

好ましい亜鉛粉末は、水銀を添加していないアルカリセルに用いるのに適する低気体発生亜鉛組成物である。例は、米国特許第 6、602、629 号（G u o 他）、第 5、464、709 号（G e t z 他）、及び第 5、312、476 号（U e m u r a 他）に開示されており、これらは、引用により本明細書に組み込まれている。

【0045】

低気体発生亜鉛の一例は、米国ペンシルベニア州モナカの「Z i n c C o r p o r a t i o n o f A m e r i c a」から入手される Z C A 等級 1230 亜鉛粉末であり、これは、約 400~約 550 百万分の一（p p m）鉛を含む亜鉛合金である。亜鉛粉末は、好ましくは、最大 1.5（より好ましくは、最大 0.5）重量パーセントの酸化亜鉛（Z n O）を含む。更に、亜鉛粉末は、ある一定の不純物を有する可能性がある。不純物であるクロム、鉄、モリブデン、ヒ素、アンチモン、及びバナジウムは、亜鉛の重量に基づいて最大総計 25 p p m になる。更に、不純物であるクロム、鉄、モリブデン、ヒ素、アンチモン、バナジウム、カドミウム、銅、ニッケル、スズ、及びアルミニウムは、好ましくは、重量で亜鉛粉末組成物の総計 68 p p m よりも多くない。より好ましくは、亜鉛粉末は、亜鉛の重量に基づいて、鉄、カドミウム、銅、スズ、クロム、ニッケル、モリブデ

40

50

ン、ヒ素、バナジウム、アルミニウム、及びゲルマニウムを次の量、すなわち、Fe-3.5 ppm、Cd-8 ppm、Cu-8 ppm、Sn-5 ppm、Cr-3 ppm、Ni-6 ppm、Mo-0.25 ppm、As-0.1 ppm、Sb-0.25 ppm、V-2 ppm、Al-3 ppm、及びGe-0.06 ppmよりも多くなく含有する。

【0046】

別の実施形態では、亜鉛粉末は、好ましくは、ビスマス、インジウム、及びアルミニウムを含有する亜鉛合金組成物である。亜鉛合金は、好ましくは、約100 ppmのビスマス、200 ppmのインジウム、及び100 ppmのアルミニウムを含有する。亜鉛合金は、好ましくは、約35 ppm又はそれ未満のような低レベルの鉛を含有する。好ましい実施形態では、平均粒子径(D50)は、約90~約120ミクロンである。適切な亜鉛合金の例は、ベルギー国ブリュッセルの「N. V. Umicore, S. A.」から入手可能な製品等級「NGBIA 100」、「NGBIA 115」、及びBIAを含む。

【0047】

また、セル10、110は、密封材として働くエラストマー材料で作られたガスケット30、130を含む。ガスケット30、130の底部縁は、アノードケーシング26、126の縁に隣接する内向きに向く唇縁32、132を生成するように形成されている。任意的に、ガスケット、カソードケーシング、及び／又はアノードケーシングの密封表面にシーラントを付加することができる。適切なシーラント材料は、当業者には理解されるであろう。例には、単独で又はエラストマー材料又はエチレン酢酸ビニル、脂肪族又は脂肪ポリアミド、及びポリオレフィン、ポリアミン、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリイソブテンのような熱可塑性エラストマーと共に用いられるアスファルトが含まれる。好ましいシーラントは、本明細書で先に説明した「SWIFT (登録商標) 82996」である。

【0048】

挿入空気電極20、120及び付随する膜を含むカソードケーシング12、112は、逆さにされ、ケーシングの縁が上に向くように逆さにされたケーシングと予め組み立てることができるアノードカップ／ガスケットアセンブリに押し付けることができる。逆さにされている間に、カソードケーシング12、112の縁は、カソードケーシング12、112の縁34、134がカソードケーシング12、112とアノードケーシング26、126の間にあるエラストマーガスケット30、130に押し付けられるように内向きに変形することができ、それによってアノードケーシング26、126とカソードケーシング12、112との間に密封及び電氣的障壁を形成する。

【0049】

必要に応じて、圧着、コレット、スエージ加工、再絞り、及びその組合せを含むあらゆる適切な方法を用いてケーシングの縁を内向きに変形させ、セルを密封することができる。好ましくは、ボタンセルは、良好な密封を生成しながらダイからセルを容易に除去することができるように、セグメントダイを備えた圧着又はコレットにより密封される。本明細書に用いる場合、セグメントダイは、閉鎖されるセルが挿入及び除去される開口部を大きくするように、成形表面が広がることのできるセグメントを含むダイである。好ましくは、個々のセグメントが独立に移動してセルに損傷を与えたり又はその挿入又は除去に影響も与えたりしないようにするために、セグメントの一部は、自由に浮動しないように接合又は互いに保持される。好ましい圧着機構及び方法は、本出願人所有の米国特許第6、256、853号に開示されており、この特許は、引用により本明細書に組み込まれている。好ましくは、プリズムセルは、圧着により密封される。

【0050】

セル10、110を用いる準備ができるまで、開口部18、118を覆って適切なタブ(図示せず)を配置し、使用前にセル10、110に空気が入らないようにすることができる。

【0051】

触媒電極の活性層のための触媒組成物は、炭素粒子の外表面及び内面(孔の表面)に接着

10

20

30

40

50

された少なくとも部分的に酸化されたナノ触媒粒子を含有する複合触媒材料を生成するように、ナノ触媒又は前駆体を用いて触媒混合物で作ることができる。前駆体からのナノ触媒粒子の酸化又は酸化ナノ触媒粒子の形成は、混合処理の前又はその間に行うことができる。酸化の程度は、制御することができる。酸化物は、触媒反応の援助、安定性の付与、及び／又はナノ粒子の凝集化の軽減のような1つ又はそれよりも多くの機能を与えることができる。

【0052】

触媒混合物原料を混合する間にナノ触媒が酸化される処理では、ナノ金属粒子と液体媒体、好ましくは、脱酸素化低級アルコールのような脱酸素化液体媒体の両方を別々に混合し、ナノ金属及び炭素混合物を互いに混合し、その後、ナノ金属粒子が炭素粒子表面に接着された後にナノ粒子を酸化剤と接触させてナノ金属粒子を部分的に酸化することにより、ナノ金属粒子は炭素粒子に接着された後には少なくとも部分的に酸化されている。フッ化炭素材料のような結合剤を用いて、ナノ金属粒子を炭素に接着することができる。脱酸素化液体媒体は、酸化剤を付加する前に除去することができ、液体媒体を除去する前に酸化剤を加えることができる。酸化剤を加える前にナノ金属が非制御酸化するのを防ぐために、酸化剤を加える前に、不活性ガス（例えば、アルゴン）雰囲気中のようなナノ金属の酸化が実質的に防止される環境で混合する段階を行うことができる。 O_2 、 O_3 、酸化窒素（例えば、 N_xO_y 、ここで、 $x = 1 \sim 2$ 、 $y = 1 \sim 5$ ）、ハロゲン酸化物のようなあらゆる適切な酸化剤を用いることができる。一部の実施形態では、酸化剤として水を用いることができる。酸化体の混合物を用いることもできる。

【0053】

ナノ触媒は、液体媒体に溶解された過マンガン酸カリウムで還元することによって前駆体から形成し、炭素粒子の内面及び外面に不溶性ナノ触媒（酸化マンガン）の粒子を形成することができる。一実施形態では、電極の活性層のための触媒組成物は、次のように作ることができるが、量は代表的なものであり、量及び比率は様々とするすることができる。約400g～1500gの蒸留水を水の容積の約3倍の容積の大きなビーカーに入れる。約1/3水重量の活性炭（例えば、「American Norit Corp.」から入手される「DARCO（登録商標）G-60」又は均等物）を水に加える。約炭素の重量までの（例えば、炭素の約1/3の重量）過マンガン酸カリウム（ $KMnO_4$ ）を攪拌しながらゆっくりと混合物に加えると、最終的な乾燥触媒組成物中でマンガン（Mn）として重量で約15%までになる。 $KMnO_4$ は、乾燥結晶として又は水中に約20% $KMnO_4$ の調製溶液として加えることができる。以上の成分は、活性炭が $KMnO_4$ を原位置でMn（+2）に還元するのに十分な時間（例えば、少なくとも20分）混合される。混合物が、容易に攪拌するには粘性でありすぎる場合には、水を加えることができる。混合物を攪拌しながら約0.07g～約0.44gのPTFE分散剤（「E. I. Du Pont de Nemours & Co.」のポリマー生産部門から入手される「TEFLON（登録商標）30b」）／グラム炭素を加え、乾燥PTFE含量が、総混合物の約3重量パーセント～約25重量パーセントになるようにすることができる。一部の用途では、約50重量パーセントまでのPTFEを含む電極が有用である。混合物は、例えば、少なくとも約30分間更に混合し、PTFE粒子の全てが炭素粒子に確実に付着するようにする。次に、混合物を濾過して液体のかなりの部分を除去し、好ましくは、湿った混合物の厚みが約5.1cm（2インチ）を超えないように、非腐食性パンに移し、75℃に予熱した換気オーブンで少なくとも24時間乾燥させ、次に、開放容器に入れ、120℃に予熱したオーブンで12時間更に乾燥させ、乾燥テフロン加工炭素を生成する。テフロン加工炭素には、蓋をして100℃未満になるまで冷却し、それからプラスチックバッグに入れて密封する。テフロン加工炭素には、ナノ触媒材料を加える（得られる触媒組成物に約0.01～約20重量パーセントナノ触媒が存在する）。触媒組成物は、高度せん断配合機で約30秒～約5分間配合することができる。

【0054】

別の実施形態では、触媒組成物は、次のように作ることができるが、量は代表的なもの

であり、量及び比率は様々とする事ができる。蒸留水（500 g）を大きなビーカーに入れ、これに、活性炭粉末（例えば、「D A R C O（登録商標）G-60」又は均等物15 g）をゆっくりと加え、ゆっくり混合しながら炭素を湿らせる。プロペラ型混合器のような混合器を用いて水及び炭素を十分に攪拌し、空気を混合物に引き込まないように（すなわち、渦がブレードに触れないように）約20分間混合しながら安定な渦を生成する。この攪拌している混合物にゆっくりと（約30秒かけて）約250 gの20% KMnO_4 溶液を加え、その後更に約30分間混合を続ける。非常にゆっくりと（約1分かけて）、25 ccのPTFE分散剤（TEFLON（登録商標）30b）を攪拌しながら加え、安定な渦を維持し、混合物に空気が引きこまれないようにしながら更に30分間攪拌を続ける。PTFE分散剤を加えると、混合物は、最初に非常に粘性であり、その後、PTFE粒子が炭素粒子に付着する時に粘性が減少する。混合物は、次に、濾過して液体のかなりの部分を除去し、非腐食性パンに移して75℃に予熱した換気オーブンで24時間乾燥させ、その後、120℃に予熱したオーブンで更に12時間乾燥させて乾燥テフロン加工炭素を生成する。テフロン加工炭素には、蓋をして100℃未満になるまで冷却し、それからプラスチックバッグに入れて密封する。テフロン加工炭素には、ナノ触媒材料を加える（得られる触媒組成物に約10重量パーセントナノ触媒が存在する）。触媒組成物は、高度せん断配合機で約30秒～約5分間配合することができる。

【0055】

更に別の実施形態では、触媒組成物は、次のように作ることができるが、量は代表的なものであり、量及び比率は様々とする事ができる。蒸留水（500 g）を大きなビーカーに入れ、これに、活性炭粉末（例えば、「D A R C O（登録商標）G-60」又は均等物150 g）を加え、ゆっくり混合しながら炭素を湿らせる。プロペラ型混合器のような混合器を用いて、水及び炭素を十分に攪拌し、空気を混合物に引き込まないように（すなわち、渦がブレードに触れないように）約20分間混合しながら安定な渦を生成する。非常にゆっくりと（約1分かけて）、25 ccのPTFE分散剤（TEFLON（登録商標）30b）を攪拌しながら加え、安定な渦を維持し、混合物に空気が引きこまれないようにしながら更に30分間攪拌を続ける。PTFE分散剤を加えると、混合物は、最初に非常に粘性であり、その後、PTFE粒子が炭素粒子に付着する時に粘性が減少する。混合物は、次に、濾過して非腐食性パンに移し、110℃に予熱した換気オーブンで24時間乾燥させ、乾燥テフロン加工炭素を生成する。テフロン加工炭素には、蓋をして100℃未満になるまで冷却し、プラスチックバッグに入れて密封し、不活性雰囲気（例えば、窒素及び／又はアルゴンガスを満たしたチャンバ）に保存する。不活性雰囲気下で、ナノ触媒（好ましくは、少なくとも部分的に酸化されたナノマンガン又はナノマンガン合金粒子）をその重量の約3倍の脱酸素化メタノール（MeOH）と混合してインク（例えば、黒色の実質的に不透明な液体）を形成し、このインクは、任意的に超音波で混合し、その後、バイアルに入れて密封する。不活性雰囲気下で、1部の乾燥テフロン加工炭素及び4部のMeOHの混合物を調製した。不活性雰囲気下で、ナノ触媒インクをテフロン加工炭素と少なくとも2分混合する。インク及び炭素の量は、典型的には、乾燥量基準で約5重量パーセント～約15重量パーセントのナノ触媒を生成するように選択される。約15分放置してナノ触媒を炭素粒子に吸着させて孔（すなわち、炭素の内面）を被覆した後、不活性雰囲気からインク及び炭素混合物を除去する。インク及び炭素混合物は、混合物が105℃になるまで（例えば、混合物5 gに対して約100分間）、105℃に予備加熱した換気オーブンに入れることによって乾燥させる。ナノ触媒は、原位置で酸化することができる（例えば、ナノマンガンは、この乾燥段階で酸化され、触媒的活性 MnO_x になる）。乾燥触媒組成物には、蓋をして室温まで冷却することができる。

【0056】

触媒電極の活性層に対する触媒組成物は、次の段階に従い、少なくとも部分的にナノ触媒金属を原位置で酸化することによって作ることができる。

1. 活性炭に蒸留水を加え、蓋をして炭素を湿潤させる。
2. 高強度可変速度混合器で、混合器の速度を調節して容器のほぼ中間まで延びるが底

部には到達しない渦を生成し、炭素及び水を完全に混合する。

3. 継続的に混合しながら、望ましい渦を維持するように混合器の速度を調節して P T F E 分散剤を渦に滴下して加え、混合器が P T F E 分散剤を加える前とほぼ同じ速度に到達するまで継続的に混合する。

4. 混合物から水を濾過し、蒸留水で濯ぐ。

5. 残りの炭素混合物を混合物が 90℃になるまで 90℃で乾燥させ、乾燥温度を 105℃に上げて混合物が 105℃になるまで乾燥を継続し、105℃で更に数時間乾燥を継続し、温度を 50℃に下げて混合物が 50℃になるまで乾燥を継続し、乾燥炭素混合物を熱い間に密封容器に入れて室温まで冷却する。

6. アルゴン雰囲気、炭素混合物及びナノ触媒（少なくとも部分的酸化粒子を含むか又は含まない）の各々を脱酸素化メタノールと別々に混合し、2つを互いに混合し、少量の蒸留水を加え、良く混合する。蓋をしてアルゴン雰囲気から除去する。

7. 炭素－触媒混合物が 90℃になるまで混合物を 90℃で乾燥させ、乾燥温度を 105℃に上げて混合物が 105℃になるまで乾燥を継続し、105℃で更に数時間乾燥を継続し、温度を 50℃に下げて混合物が 50℃になるまで乾燥を継続する。混合物を密封容器に入れて室温まで冷却する。

【0057】

また、触媒組成物は、触媒組成物の他の原料と混合する前に部分的に酸化したナノ触媒粒子を用いて調製することができる。一部の実施形態では、それによって不活性環境で混合作業を行う必要性、及び脱酸素化アルコールのような液体を用いる必要性を排除することができる。従って、一実施形態では、液体媒体は、20重量パーセントよりも多くないアルコール、好ましくは、10重量パーセントよりも多くないアルコール、より好ましくは、5重量パーセントよりも多くないアルコールを含有し、最も好ましくは、液体媒体は、本質的にアルコールを含有しない。

【0058】

本発明の実施形態では、触媒電極の活性層のための触媒組成物は、次の段階に従って作られる。

1. 活性炭に蒸留水を加え、蓋をして炭素を湿潤させる。

2. 高強度可変速度混合器で、混合器の速度を調節して容器のほぼ中間まで延びるが底部には到達しない渦を生成し、炭素及び水を完全に混合する。

3. 継続的に混合しながら、ナノ触媒（少なくとも部分的酸化粒子を備えた）をゆっくり加え、望ましい渦を維持するのに必要に応じて混合器の速度を調節して継続的に完全に混合する。

4. P T F E 分散剤を渦に滴下して加え、望ましい渦を維持するのに必要に応じて混合器の速度を調節して混合器が P T F E 分散剤を加える前とほぼ同じ速度に到達するまで継続的に混合する。

5. 触媒混合物から水を濾過し、蒸留水で濯いで再び濾過する。

6. 乾燥温度を 105℃に上げて混合物が 105℃になるまで乾燥を継続し、105℃で更に数時間乾燥を継続し、温度を 50℃に下げて混合物が 50℃になるまで乾燥を継続し、乾燥炭素混合物を熱い間に密封容器に入れて室温まで冷却する。

【0059】

別の実施形態では、市販の混合器を用いて、危険な溶媒を用いることなく、大きなバッチの触媒組成物を空気環境で作ることができる。用いることができる混合器の例には、「I K A（登録商標）Un i v e r s u l m u h l e M 2 0 M i x M i l l」（米国ノースカロライナ州ウィルミントンの「I K A N o r t h A m e r i c a」）及び「P K（登録商標）」配合機（米国ペンシルベニア州ストラウズバーグの「P a t t e r s o n - K e l l y」）が含まれる。触媒混合物は、次の段階に従って作ることができる。

1. 望ましい量のナノ触媒（少なくとも部分的酸化粒子を含む）、活性炭、P T F E 分散剤（計量する前に P T F E 分散剤をよく混合する）、及び水（任意的）を計量する。

2. 活性炭及びナノ触媒を混合器に装填して完全に配合する。

3. P T F E分散剤を加え、完全に混合する。

4. 触媒混合物を乾燥させる。これは、「L i t t l e f o r d D a y、I n c .」(米国ケンタッキー州フォレンス)から入手される「F M 5 0 P L O U G H S H A R E (登録商標)」水平混合器のような乾燥混合器を、381mm(15インチ)真空、プラウブレード速度180回転/分(RPM)、チョップブレード速度3000(RPM)の20秒サイクル/分、及び温度約74~85℃(165~185°F)に設定して合計約94分間行うことができる。混合物を混合器に入れて乾燥させると、混合物を一定の動きに維持し、乾燥中にP T F Eをフィブリル化することができるので有利である。

【0060】

本発明の実施形態では、触媒混合物は、次の段階に従って微粉碎されて触媒電極の触媒層として用いられる触媒材料のシートを形成する。

1. 乾燥触媒混合物を高せん断配合機に入れて混合し、混合物を毛羽立たせる。

2. 望ましい厚みで約1.5メートル(5フィート)/分の触媒シートを生成することになる速度で運転されるローラミルのローラ間に(好ましくは、上部から)毛羽立ち混合物を供給する。

【0061】

本発明の実施形態では、次の段階に従って触媒電極が作られる。

1. 1つの電流コレクタを触媒シートの表面に埋め込む。これは、例えば、2つの平坦なプレートの間、又は好ましくはローラミルのローラの間を圧縮することによって実行することができる。ローラミルを用いる場合には、好ましくは、ローラミルを約1.5メートル(5フィート)/分の速度で作動させ、電流コレクタ及び触媒シートをローラ間に供給し(好ましくは、電流コレクタを底部にして水平にし、供給を容易にする)、電流コレクタを触媒シートに埋め込む。セパレータ層を電極に望ましく接着するために、電流コレクタは、電極が比較的滑らかな表面になるように十分な深さに埋め込むことが望ましい。

2. 必要に応じて触媒シート及び/又は電流コレクタをトリムする。

3. ローラミルを用いて、疎水性フィルムの対応するシートを触媒シートの好ましくは電流コレクタの反対側に加圧積層する。好ましくは、疎水性フィルム及び触媒シートは、疎水性フィルムを上部にして水平にローラミルに供給する。任意的に、疎水性層と触媒層の間の結合強度は、次の事項の一方又は両方等により増大させることができる。

a. 疎水性フィルムの表面の1つに、水中で10重量パーセントの「T 3 0 P T F E」分散剤のような希フッ化炭素樹脂乳剤をスプレーし、乾燥させ、その後に疎水性フィルムを触媒層に加圧積層する。及び、

b. 疎水性フィルムを触媒層にパターン積層し、疎水性フィルム及び触媒層の空気透過性の低下を最小にする領域をその間に残しながら、結合強度が増大した領域を生成する。疎水性フィルムを触媒層にパターン積層する好ましい方法には、疎水性フィルムに対してテクスチャ加工ロールを用いる方法、及び疎水性フィルムと隣接するローラの間に取外し可能テクスチャ加工インタリフ材料(例えば、絹のような高強度糸を用いた織材料)を用いる方法が含まれる。テクスチャ加工ロールを用いる場合には、非常に薄い(例えば、0.03~0.1mm)隆起部分を備えた細かいパターンの間に、小さな領域(例えば、直径0.15~0.25mm)が配置される。適切な絹材料の一例は、厚みが約0.16mm(0.006インチ)で打込み数が各方向に約100/2.54cm(1.0インチ)であり、各糸が約50ストランドの絹を有するものである。

【0062】

本発明の実施形態では、電流コレクタの表面は、電極の内部抵抗を最小にするように処理される。詳細には、ボタンセルのような小さなセルのための好ましい電流コレクタ材料は、エキスパンドニッケル(例えば、米国コネチカット州ノガタックの「D e x m e t C o r p .」から入手されるニッケル「E X M E T (登録商標)」)であり、好ましくは、ベース金属厚みが0.05~0.127、より好ましくは、0.06~0.08mmのものである。エキスパンドニッケル材料は、好ましくは、40メッシュ(40開口部/インチ)スクリーンと同等である。詳細には、ボタンセルよりも大きなセルのための別の好

ましい電流コレクタ材料は、好ましくは、ワイヤ直径が0.10～0.15mmの40～50メッシュ（40～50開口部／インチ）のクロスボンドワイヤ（交差したところで溶接されたワイヤ）を備えた織金網（米国カリフォルニア州フォンタナの「Gerard Daniel Worldwide」から入手可能）である。電流コレクタの表面は、硝酸のような酸エッチングで処理し、金属表面を粗面化することができる。代替的に、電流コレクタは、グラファイトコーティングのような炭素含有材料で被覆することができる。適切なグラファイトコーティング材料の例には、「TIMREX（登録商標）」LB1000、LB1016、及びLB1090水性グラファイト分散剤（米国オハイオ州ウエストレイクの「TIMCAL America」）、「ECCOCOAT（登録商標）」257（W. R. Grace & Co.）、及び「ELECTRODAG（登録商標）」109及び112、及び「EB0005」（米国ミシガン州ポートヒューロンの「Acherson Industries」）が含まれる。

10

【0063】

本発明の実施形態では、疎水性シートを積層する前の触媒シートの密度は、約8～20mg/cm²、好ましくは、9～13mg/cm²である。密度が大きすぎると、最終的な電極の厚みが厚すぎる可能性があり、密度が小さすぎると、電極の強度が不十分である可能性がある。

【0064】

本発明の実施形態では、電極の疎水性層と触媒層の間の結合強度は、剥離強度試験により判断すると、好ましくは、少なくとも65、より好ましくは、少なくとも75、最も好ましくは、少なくとも85g/25.4mm（1インチ）である。十分な透過性を維持し、空気電極への損傷を防ぐためには、結合強度は、好ましくは、250よりも大きくなく、より好ましくは、200g/25.4mm（1インチ）よりも大きくない。剥離強度試験では、疎水性層を空気電極から剥離するのに必要な力を測定し、25.4mm（1インチ）幅の鋸歯状ジョークランプを適合させた「Chatillon Model TCD 200」試験器を用いて行う。試験器は、クランプが約8.5mm（1/3インチ）離れる底部停止装置、及びクランプを約50.8mm（2インチ）まで分離させる上部停止装置を備えるようにプログラムされる。上部クランプを底部停止装置の位置まで移動して力ゲージをゼロにする。約38.1mm（1.5インチ）長さの電極の試料片を切断し、疎水性膜を切断縁から少し（12.7mm（1/2インチ）よりも長くない）均等に剥離する。試料の中心を合わせて直角にして露出触媒層を底部クランプに留め、疎水性膜の遊離端部を上部クランプに留める。上部クランプを持ち上げ、初期の高ゲージ読取値を記録する。初期高ゲージ読取値／試料単位幅として剥離強度を計算する。

20

30

【0065】

本発明の実施形態では、触媒層、電流コレクタ、及び疎水性層を含む触媒電極の厚みは、約0.15～0.35mm、好ましくは、0.19～0.25mm、より好ましくは、0.19～0.21mmである。電極が厚すぎる場合には、セル内の過剰な体積を占めることになる。薄すぎる場合には、脆弱であり、歪又は損傷を引き起こす可能性がある。好ましくは、厚みの変動は、0.03mmよりも長くない、より好ましくは、0.015mmよりも長くないとされることになる。変動が大きすぎる場合には、シートの寸法の変動により、セル組立ての問題、損傷、反り、及びスクラップのような製造の問題が生じる可能性がある。図1及び図3に示すようなセル設計では、厚みの変動が過剰であると、電解質の漏れが増大する原因になることもある。更に、電極製造の間に高圧領域及び低圧領域が生成されると、積層体電極の透過性が高い領域及び低い領域、及び疎水性層と触媒層との結合強度が高い領域及び低い領域が生じることになり、それによってセル性能及び耐漏れ性に悪影響が及ぼされる可能性がある。

40

【0066】

本発明の実施形態では、セパレータの1つ又はそれよりも多くの層は、疎水性層に対向する触媒電極の表面に接着される。これは、電極及びセパレータの隣接する表面及びセパレータの各層の隣接する表面の一方又は両方に付加される接着剤を用いて行うことができ

50

る。好ましい接着剤は、ポリビニルアルコール（PVA）を含み、より好ましくは、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はポリ酢酸アクリル（PAA）で増粘したPVAを含む。好ましくは、PVA接着剤は、できるだけ少量のPVAを含む。好ましいPVA接着剤の一例は、高せん断混合器で混合しながら約7重量パーセントPVA（例えば、「PVA 52-22」）を冷水にゆっくり加え、混合を継続しながらゆっくりと95℃まで加熱し、混合を継続しながらゆっくりと約1.4重量パーセントCMCを加え、溶液が溶けて透明になるまで混合し、溶液を滅菌ガラス容器に入れて密封し、室温まで冷却させることによって調製したものである。

【0067】

本発明の実施形態では、電極又は電極のセパレータの層に接着剤を薄い層に塗って80℃で乾燥させ、接着剤の薄い層を接着されるセパレータのシートに塗り、接着剤を塗ったセパレータシートを電極又はセパレータ積層体電極に付加して乾燥させることにより、セパレータのシートが電極に接着され、第2のセパレータ層が存在する場合には、セパレータの第2のシートが第1のシートに接着される。

【0068】

本発明の実施形態では、セパレータのシートは、例えば、ローラミルを用いて触媒電極に加圧積層される。好ましくは、セパレータ積層化には高圧が必要である可能性があるために、疎水性層の損傷を避けるために、疎水性層を積層する前に埋め込み電流コレクタでセパレータを触媒層に積層する。2層セパレータでは、電極の触媒層に隣接する層に接着剤を用いて第2の層を接着する。これは、第1のセパレータ層を電極に加圧積層した後に

【0069】

本発明の実施形態では、触媒電極は、以下に説明するような半セル電位力学走査試験で220mW/cm²~700mW/cm²の最大出力を供給することができる。好ましくは、最大出力は、少なくとも250mW/cm²、より好ましくは、少なくとも275mW/cm²である。

【実施例1】

【0070】

アルカリ亜鉛-空気セルのための従来の空気電極が作られた。電極は、炭素（Calgon PWA）を70重量パーセント、界面活性剤（TE30B）を備えたPTFEを25重量パーセント、及びMnO_xを5重量パーセント含有する触媒層を有していた。触媒層は、厚み約0.203mm（0.008インチ）、充填剤約38パーセント（構成要素材料の理論密度に基づく最大理論密度のパーセント）で形成された。エキスパンドニッケル電流コレクタ（Dexmetから入手される「4Ni5-060 P&L」0.127mm（0.005インチ）厚みのニッケル「EXMET（登録商標）」）に水性グラファイト分散剤（水中で50重量パーセント「TIMREX（登録商標）LB1016」）を塗ったものを最終的な厚みが約0.279mm（0.011インチ）になるように684kg（1508ポンド）の力で触媒層に埋め込んだ。0.076mm（0.003インチ）厚みのエキスパンドPTFE膜のシート（「W. L. Gore」から入手される試料番号12850830.1号）を電流コレクタが組み込まれた表面に対向する触媒層の表面に加圧積層し、積層空気電極シートを生成した。

【実施例2】

【0071】

以下の段階によりナノMnO_xでナノ触媒空気電極が作られた。

1. 300gの「DARCO（登録商標）G-60」炭素を2000mlのガラス容器に入れ、1000gの蒸留水を加え、容器に蓋をして1時間放置した。

2. 混合物は、容器の底部までの約半分まで延びる渦を維持するように速度を調節し、可変速混合器で約30分間混合した。

3. 混合しながら55gの「T30B PTFE」を滴下して加え、約20分間混合を

継続し、望ましい渦を維持するように速度を調節した。

4. 約200mlの蒸留水で濯ぎながら混合物を濾過した。

5. 残りの固体（混合物）を約85～90℃で約16時間乾燥させ、その後温度を105℃に上げて混合物の温度が105℃になるまで乾燥を継続し、その後、混合物に蓋をして室温まで冷却した。

6. アルゴンガス雰囲気中で、10グラムの混合物を磁器製ボールに入れ、50グラムの脱酸素化メタノールと混合した。

7. アルゴン中で、0.256gのナノ MnO_x （「Q S I - N A N O（登録商標）」マンガンを）を3グラムの脱酸素化メタノールと混合した。

8. アルゴン中で、炭素／メタノール及びナノ MnO_x ／メタノール混合物を約30秒間互いに混合し、約10mlの蒸留水を入れて混合し、混合物に蓋をしてアルゴン雰囲気から除去した。

9. 混合物の温度が105℃になるまで段階8の混合物を105℃に置き、その後蓋をして室温まで冷却した。

10. 混合物は、高せん断配合機に入れて30秒間配合し、その後、0クリアランスに設定し、1.37m（4.5フィート）／分の速度で作動するローラミルのローラ間に供給し、厚み0.18mm、密度が0.213mg/cm³で2.50重量パーセントのナノマンガンを含有する触媒材料のシートを形成した。

11. 触媒シートを電流コレクタ（3Ni3.3-05Pニッケル「EXMET（登録商標）」に水性グラファイト分散剤（水中で50重量パーセントの「TIMREX（登録商標）LB1016」）を塗ったもの）のストリップの上に置き、1.37m（4.5フィート）／分の速度で作動して684kg（1508ポンド）の力を印加するローラミルのロール間にこの両方を水平に供給し、電流コレクタを触媒シートに埋め込んで厚みが0.248mm（0.00975インチ）のシートを形成した。

12. 0.076mm（0.003インチ）厚みのエキスパンドPTFE膜のシート（「W. L. Gore」から入手される試料番号12850830.1）を埋め込み電流コレクタを備えた触媒シートの上に置き、PTFE膜を覆って100メッシュ（100糸／インチ）絹布のシートを置いた。1.37m（4.5フィート）／分の速度で作動させて、684kg（1508ポンド）の力を与えるローラミルのロール間に3つ全てを水平に供給し、PTFE膜を触媒層に加圧積層し、それによって空気電極ストックを形成した。

【実施例3】

【0072】

圧力及びPVA／CMC接着剤を用いて、「BVA 02530」セパレータ（Hollingworth & Vose）のシートを実施例1及び実施例2の各々の電極シートのPTFE膜に対向する空気電極の表面に膠着した。各シートから試料電極を切断し、PR44サイズのアルカリ亜鉛－空気ボタンセルに組み立てた。

【0073】

実施例1及び2の各々の電極を備えたセルに開回路電圧を試験し、続いてピーク－ピーク電位幅10mV、周波数の範囲65KHz～0.1HzにわたってACインピーダンス試験が行われた。次に、開回路電圧を超える0.025Vから開始し、1mV／秒～0.7Vで走査するカソード方向の電位動的走査が行われた。この初期ACインピーダンス及び電位動的走査試験は、触媒電極を調節するのに役立った。30分の開回路の後、ACインピーダンス及び電位動的走査試験を繰返し、これらの結果を用いた。電位動的電圧走査から、ボルタモグラム（ターフェル曲線）及び分極曲線をプロットした。ターフェル曲線は、図4に示しており、ここでは、観察された電流（アンペア／セル）は、対数目盛を用いてx軸上に、加えられた電位（ボルト）は、y軸上に示している。ACインピーダンス及び電位動的電圧走査試験の結果は、表1にまとめている。

【0074】

（表1）

10

20

30

40

パラメータ	単位	実施例 1	実施例 2
4 mA での C C V	ボルト	1. 2 9 4	1. 2 9 8
1 0 mA での C C V	ボルト	1. 2 2 1	1. 2 5 5
1. 0 V での電力	mW	2 7. 2	7 2. 8
i R の定常状態 R	オーム	9. 5 2	5. 2 7
1 0 K H z キャパシタンス	μ F	3 9. 5	1 2 5
1 K H z キャパシタンス	μ F	4 9 1	1 5 2 7
6 5 K H z インピーダンス	オーム	0. 5 5 4	0. 5 1 0
1 0 K H z インピーダンス	オーム	0. 7 3 1	0. 4 8 9
1 K H z インピーダンス	オーム	1. 3 1 0	0. 6 1 2

10

【0075】

また、セルは、連続的に 100 オームで放電した。実施例 2 の電極を備えたセルの閉回路電圧は、実施例 1 の電極を備えたセルよりも約 40 mV 高かった。

【実施例 4】

【0076】

ナノ触媒空気電極は、次の段階によりナノ MnO_x で作られた。

1. 200 g の「D A R C O (登録商標) G-60」炭素を 1500 ml のガラス容器に入れ、900 g の蒸留水を加え、容器に蓋をして約 15 分間放置した。

2. 混合物は、容器の底部までの約半分まで延びる渦を維持するように速度を調節し、可変速混合器で約 15 分間混合した。

3. 混合を継続しながら、5.6 g のナノ MnO_x (Q S I-N A N O (登録商標) マンガン) をゆっくり (約 30 秒かけて) 渦に加えて、容器の側部を脱イオン水で濯ぎ、その後、望ましい渦を維持するように混合器の速度を調節して更に約 15 分混合した。

4. 混合を継続しながら、26 g の「T 3 0 B P T F E」を渦に滴下して加え、その後、望ましい渦を維持するように混合器の速度を調節して約 20 分間更に混合した。

5. 約 500 ml の蒸留水で濯ぎながら混合物を濾過した。

6. 混合物の温度が 90℃ になるまで残りの固体 (混合物) を 90℃ で乾燥させ、温度を 105℃ に上げて混合物の温度が 105℃ になるまで乾燥を継続し、105℃ で更に約 4～6 時間乾燥を継続し、乾燥温度を 50℃ に下げ、その後、混合物を容器に入れて密封し、室温まで冷却した。

7. 乾燥混合物は、高速混合器で配合することによって (5 g で 30 秒間又は 50 g で 5 分間) 流動化し、次に、0 クリアランスに設定し、1.52 m (5 フィート) / 分の速度で作動するローラミルのローラの間へ供給し、厚み 0.19 mm、密度 0.212 mg / cm^3 で 2.50 重量パーセントのナノマンガンを含む触媒材料のシートを形成した。

8. 電流コレクタのストリップ (3 N i 3. 3-05 P ニッケル「E X M E T (登録商標)」) の上に触媒シートを置き、1.52 m (5 フィート) / 分の速度で作動するローラミルのロールの間にその両方を水平に供給し、電流コレクタを触媒シートに埋め込み、厚みが 0.19 mm (0.0075 インチ) のシートを形成した。

9. 0.076 mm (0.003 インチ) 厚みのエキスパンド P T F E 膜のシート (「W. L. G o r e」から入手される試料番号 12850830.1) を埋め込み電流コレクタを備えた触媒シートの上に置き、P T F E 膜を覆って 100 メッシュ絹布のシートを配置し、3 つ全てを 1.52 m (5 フィート) / 分の速度で作動するローラミルのロールの間に水平に供給して P T F E 膜を触媒層に加圧積層し、それによって空気電極ストックを形成した。

【実施例 5】

【0077】

炭素混合物に触媒が加えられておらず、触媒材料として活性炭のみが存在するように、段階 3 を除いて実施例 4 と同じ段階により空気電極が作られた。

40

【実施例 6】

【0078】

実施例 4 及び実施例 5 の各々からの電極が、プラチナ対向電極及び亜鉛基準電極を用いた半セル取付において、33重量パーセントの KOH で溢れさせて試験された。各電極に対して、開回路電圧を試験し、続いてピークピーク電位幅 10 mV、カソード方向の周波数の範囲にわたって、開回路電圧を超える 0.025 V から開始し、基準電極に対して 1 mV/秒～0.7 V で走査する AC インピーダンス試験が行われた。この初期 AC インピーダンス及び電位動的走査試験は、触媒電極を調節するのに役立った。30 分の開回路の後、AC インピーダンス及び電位動的走査試験を繰返し、これらの結果を用いた。この試験は、本明細書では、「半セル AC インピーダンス/動的電位走査試験」と呼ぶ。動的電位走査データから、分極曲線（ターフェル曲線に類似するが、電流密度に対して対数目盛ではなく直線的である）をプロットした。AC インピーダンス及び電位動的走査試験の結果は、表 2 にまとめている。

【0079】

(表 2)

パラメータ	単位	実施例 4	実施例 5
10 mA での CCV	ボルト	1.363	1.311
100 mA での CCV	ボルト	1.342	1.225
最大電力	mW/cm ²	527	327
1.0 V での電力	mW	400	273
電流密度@ 1.1 V	mA/cm ²	268	188
電流密度@ 1.0 V	mA/cm ²	400	273
限界電流	mA/cm ²	652	523
iR の定常状態 R	オーム	1.52	1.06
65 KHz インピーダンス	オーム	0.66	0.60
65 KHz キャパシタンス	μF	5.87	7.12
10 KHz キャパシタンス	μF	190	216
1 KHz キャパシタンス	μF	8393	8842

【実施例 7】

【0080】

疎水性膜が 3P から入手される 0.10 mm (0.004 インチ) 厚みの「CD 123 PTFE」フィルムであり、電流コレクタが「3Ni3.3-05P」ニッケル「EXMET (登録商標)」で作られることに除き、空気電極シートが、実施例 1 に説明するような従来の MnO_x 触媒で作られた。PVA 接着剤を用いてセパレータの 2 つの層（電極シートに隣接する「CELGARD (登録商標) 3501」と、「CELGARD (登録商標) 5550」）を疎水性層に対向する電極シートの表面に積層した。シートから個々の電極を切断し、PR44 サイズのアルカリ亜鉛-空気ボタンセルに組み立てた。

【実施例 8】

【0081】

「3Ni3.3-05P」ニッケル「EXMET (登録商標)」電流コレクタを用いることを除いて、実施例 2 に説明するようにナノ MnO_x で空気電極シートが作られた。セパレータの 2 つの層を実施例 7 のように電極シートの表面に積層した。個々の電極をシートから切断し、PR44 サイズのアルカリ亜鉛-空気ボタンセルに組み立てた。

【実施例 9】

【0082】

実施例 7 及び実施例 8 の各々のセルを実施例 3 に説明したように試験した。図 6 に分極曲線を示している。

【実施例 10】

【0083】

2つの種類の電流コレクタ材料（Dexmetから入手される「4Ni5-060 P & L」ニッケル「EXMET（登録商標）」及び米国カリフォルニア州フォンタナの「Gerard Daniel Worldwide」から入手されるワイヤ直径が0.15 mm（0.006インチ）のクロスボンド40メッシュ（40開口部／インチ）ニッケルスクリーン）を用いて実施例4に説明するように空気電極のシートが作られた。一部は、表3に示すように水性グラファイト分散剤（水中で50重量パーセントの「TIMREX（登録商標）LB1016」）を塗った。各シートから電極を切断し、開回路電位で、ピークピーク電位幅10mV、周波数の範囲が100KHz～0.1HzにわたってACインピーダンス試験が行われた。各々の平均オーム抵抗（Re）、電荷移動（Rct）、及び二重層キャパシタンス（Cd1）を表3に示している。

10

【0084】

(表3)

電流コレクタ	Re（オーム）	Rct（オーム）	Cd1（ μ F）
EXMET（登録商標）、被覆なし	1.06	0.03	2568
EXMET（登録商標）、被覆あり	0.64	0.07	2660
スクリーン、被覆あり	0.71	0.07	1337

20

【実施例11】

【0085】

用いる活性炭、ナノ触媒、及び結合剤の量を除き、実施例4に説明したようにナノMnO_xで2つのナノ触媒混合物が作られた。用いる量及び得られる乾燥電極の触媒層の組成は、表4にまとめている。電流コレクタに用いる材料が「4Ni5-060」の「EXMET（登録商標）」であり、実施例10に説明するように電流コレクタが「TIMREX（登録商標）LB1016」グラファイト分散剤で被覆されており、絹布インタリーフ材料が、各混合物で作られた電極の1つに対してPTFE膜を触媒シートに積層するのに用いられていないことを除き、実施例4に説明した各混合物で2つの触媒電極が作られた。

30

【0086】

(表4)

	混合物A	混合物B
混合物原料（グラム）		
活性炭	205.8	205.9
ナノマンガン	5.3	7.1
PTFE分散剤	26.5	118.4
乾燥組成（重量％）		
活性炭	90.5	72.5
ナノマンガン	2.5	2.5
PTFE	7.0	25.0

40

【0087】

作られた4つのロットの電極の各々に実施例6に説明した「半セルACインピーダンス／電位走査試験」が行われた。試験の電位動的走査部分の結果を表5にまとめている。

【0088】

(表5)

パラメータ	単位	混合物 A		混合物 B	
		インタリーフなし	絹インタリーフ	インタリーフなし	絹インタリーフ
10 mAでのCCV	ボルト	1.380	1.380	1.359	1.377
100 mAでのCCV	ボルト	1.202	1.265	1.178	1.258
最大電力	mW/ cm ²	202	318	134	288

10

【0089】

開示した概念の精神から逸脱することなく本発明に様々な修正及び改良を行うことができることは本発明の実施者及び当業者によって理解されるであろう。

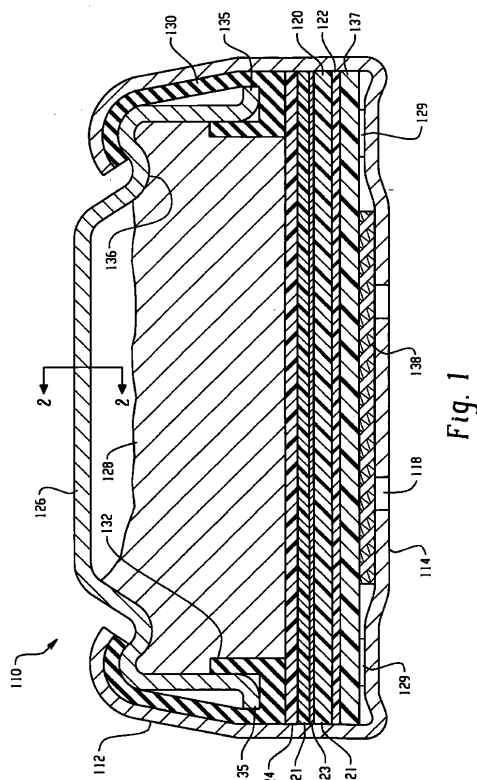
【符号の説明】

【0090】

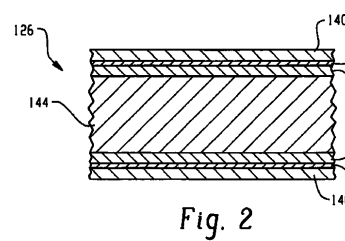
- 110 プリズムセル
- 112 カソードケーシング
- 120 空気電極
- 123 電流コレクタ
- 126 アノードケーシング

20

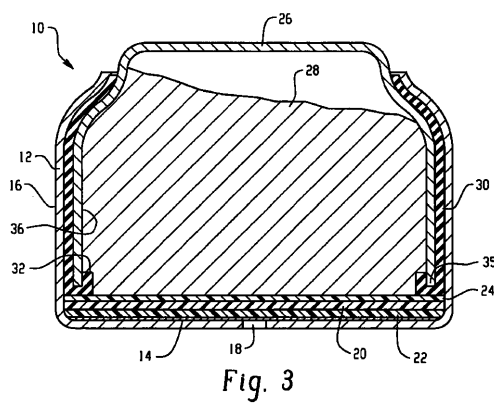
【図1】



【図2】



【図3】



【図 4】

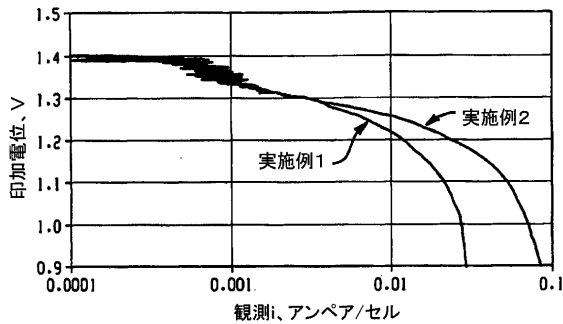


Fig. 4

【図 5】

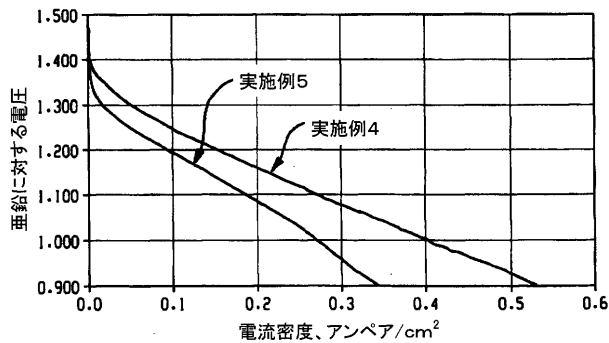


Fig. 5

【図 6】

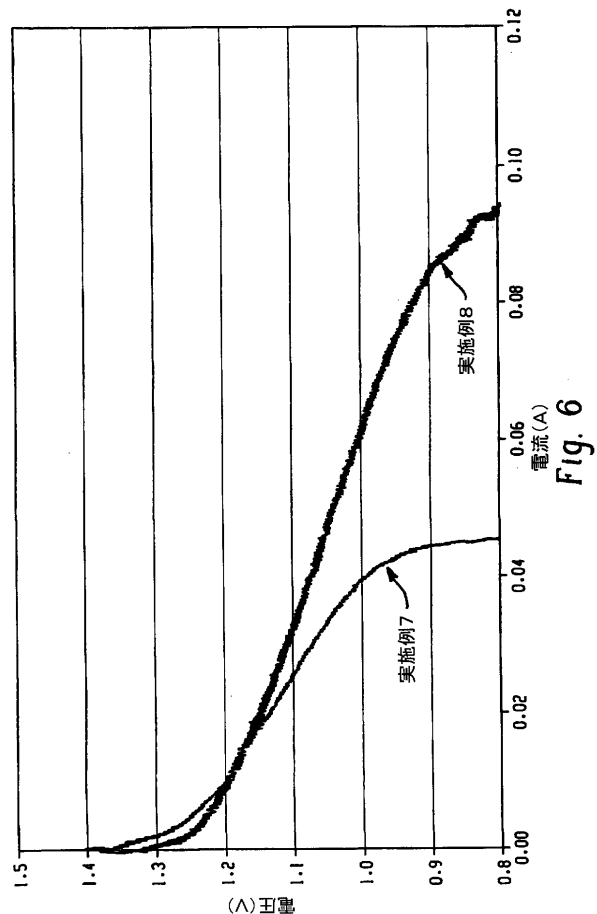


Fig. 6

【手続補正書】

【提出日】平成21年7月2日(2009.7.2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学セルのための触媒電極を作る方法であって、

(a) 活物質を酸化又は還元するための触媒材料を導電材料及び結合剤と混合する段階

(b) 段階(a)からの混合物を活性層シートに形成する段階、

(c) 気体拡散層シートの第1の表面を前記活性層シートの第1の表面に対して配置する段階、及び

(d) 前記活性層シートの第2の表面及び前記気体拡散層シートの第2の表面に圧力を印加して該気体拡散層シートを該活性層シートに接合し、気体拡散層と活性層の間に比較的高い接着と比較的低い接着の区域を有して区域全体が該活性層に結合されるような、気体が該活性層へ拡散する時に通過するための気体拡散区域を生成する段階、

を含み、

(i) 前記圧力は、2つのプレート、プラテン、又はローラの組合せによって印加され、そのうちの少なくとも1つは、前記比較的高い接着と比較的低い接着の区域を生成するテクスチャ加工表面を有し、及び／又は (i i) 該圧力は、インタリーフシート及び前記気体拡散層シートの第2の表面に印加され、該テクスチャ加工されたインタリーフシートの第1の表面が、該気体拡散層シートの該第2の表面に対して配置されて該比較的高い接

着と比較的低い接着の区域を生成し、

(e) 前記接合した層を該接合した層の隣接する実質的に第2の表面全体の間の接着を有する電極に形成する段階、

を更に含むことを特徴とする方法。

【請求項2】

前記テクスチャ加工インタリーフシートは、織り糸、繊維、フィラメント、毛髪、又はワイヤを含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記インタリーフシートは、織られた絹繊維を含むことを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記活性層への前記気体拡散区域の前記接着は、25.4mmあたり65グラムから25.4mmあたり250グラムの全体結合強度によって特徴付けられることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記気体拡散層シートは、疎水性材料を含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記疎水性材料は、フッ素化ポリマーを含むことを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記気体拡散層シートは、ポリテトラフルオロエチレンのシートを含むことを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記ポリテトラフルオロエチレンシートは、前記気体拡散層シートを前記活性層のシートに結合する前に、1から300秒の空気透過率値及び1.5から1.7 g/cm²の見かけの密度を有することを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項9】

導電性電流コレクタを組み込む段階を更に含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項10】

前記電流コレクタは、ニッケルを含むエキスパンド金属から作られ、かつグラファイトを含むコーティングを有することを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記電流コレクタは、前記活性層シートの前記第2の表面内に埋め込まれることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/026332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. H01M4/86	H01M4/88	H01M4/90 H01M12/06
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 248 476 B1 (SUN FAJIONG [CN] ET AL) 19 June 2001 (2001-06-19)	1-12, 14-16, 20-29
Y	column 2, lines 29-35	13,17-19
X	US 2003/146414 A1 (NDZEBET ERNEST [US]) 7 August 2003 (2003-08-07)	1-12, 14-16, 20-29
Y	page 3, paragraphs 33,34	13,17-19
X	US 2003/228522 A1 (YANG CHUN-CHEN [TW] ET AL) 11 December 2003 (2003-12-11)	1-12, 14-16, 20-29
Y	page 1, paragraph 8 - page 4, paragraphs 92,93 page 5	13,17-19
	-/--	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 May 2008		Date of mailing of the international search report 28/05/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Boussard, Nadège

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/026332

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.*
Y	US 2004/247988 A1 (OVSHINSKY STANFORD R [US] ET AL) 9 December 2004 (2004-12-09) page 1, paragraph 8 - page 3, paragraphs 42, 43	13
Y	US 2003/104936 A1 (MAO SHANE SHANHONG [US] ET AL) 5 June 2003 (2003-06-05) page 2, paragraphs 18, 23 - page 3, paragraph 37 page 4, paragraph 45	13
Y	US 2006/105159 A1 (O'HARA JEANETTE E [US] ET AL) 18 May 2006 (2006-05-18) page 1, paragraph 9	17-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/026332

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6248476	B1	19-06-2001	CN 2365765 Y	23-02-2000
US 2003146414	A1	07-08-2003	AU 2003217313 A1	02-09-2003
			EP 1508179 A2	23-02-2005
			WO 03067685 A2	14-08-2003
			US 2003173548 A1	18-09-2003
US 2003228522	A1	11-12-2003	TW 557596 B	11-10-2003
			US 2007045106 A1	01-03-2007
US 2004247988	A1	09-12-2004	CA 2526743 A1	06-01-2005
			CN 1802208 A	12-07-2006
			EP 1632002 A2	08-03-2006
			JP 2007516574 T	21-06-2007
			KR 20060036924 A	02-05-2006
			MX PA05013287 A	17-03-2006
			US 2006252635 A1	09-11-2006
			WO 2005001954 A2	06-01-2005
US 2003104936	A1	05-06-2003	CA 2468262 A1	31-07-2003
			EP 1450948 A2	01-09-2004
			JP 2005515063 T	26-05-2005
			WO 03061827 A2	31-07-2003
			US 2005009696 A1	13-01-2005
US 2006105159	A1	18-05-2006	CN 101057353 A	17-10-2007
			DE 112005002777 T5	30-08-2007
			WO 2006055144 A2	26-05-2006

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H O 1 M 4/86 M

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(74)代理人 100109335

弁理士 上杉 浩

(72)発明者 ドップ ロバート ブライアン

アメリカ合衆国 ジョージア州 3 0 0 6 8 マリエッタ フィールズ ポンド グレン 1 9 2
5

(72)発明者 レイシー ゲアリー エイ

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 3 8 オルムステッド フォールズ クック ロード 2 7
1 4 2

Fターム(参考) 5H018 AA02 AA10 DD08 EE02 EE05 EE12 EE19 HH01 HH06 HH10
5H032 AA01 AS03 AS12 BB04 CC06 CC16 EE01 EE02 EE05 EE09
EE12 EE15 EE18 HH00 HH02 HH08