

(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2010-508641

(P2010-508641A)

(43) 公表日 平成22年3月18日 (2010.3.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 2/04 (2006.01)	H01M 2/04 H	5H011
H01M 2/02 (2006.01)	H01M 2/02 H	5H024
H01M 6/12 (2006.01)	H01M 6/12 A	5H032
H01M 12/06 (2006.01)	H01M 12/06 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2009-535323 (P2009-535323)	(71) 出願人	397043422 エバレデイ バッテリ 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
(86) (22) 出願日	平成19年11月1日 (2007.11.1)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(85) 翻訳文提出日	平成21年6月18日 (2009.6.18)	(74) 代理人	100067013 弁理士 大塚 文昭
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/023107	(74) 代理人	100086771 弁理士 西島 孝喜
(87) 国際公開番号	W02008/057401	(74) 代理人	100109070 弁理士 須田 洋之
(87) 国際公開日	平成20年5月15日 (2008.5.15)		
(31) 優先権主張番号	60/855,876		
(32) 優先日	平成18年11月1日 (2006.11.1)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス発生を減少させたアルカリ電気化学セル

(57) 【要約】

負極又は対極と電氣的に直接接触するとともに電極の電流コレクタとして機能するケーシング又はカップを含む電気化学セルを提供する。ケーシングは、銅、スズ及び亜鉛を含む合金のめっきコーティングを有する基材を含み、このコーティングは、基材とコーティングの外表面との間に組成物勾配を有し、銅の含有量はコーティングの外表面よりも基材の近くにおいて大きく、スズの含有量は基材の近くよりもコーティングの外表面において大きい。好ましくは、周囲大気に露出する面の変色を減少させる可変電流密度めっきを利用して電極のケーシングにコーティングを行うステップを含む、コーティングしたケーシング及びコーティングしたケーシングを含む電気化学セルを形成する方法を開示する。

【選択図】 図1

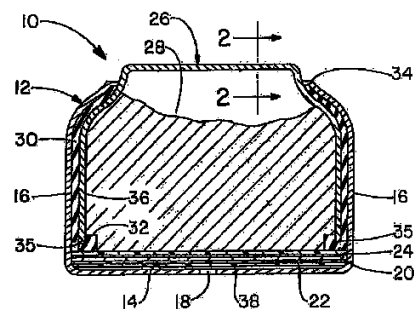


FIG. -1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 及び第 2 の電極と、

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に配置したセパレータと、

水性アルカリ電解質と、

第 1 の電極ケーシング及び第 2 の電極ケーシング、及び前記第 1 の電極ケーシングと第 2 の電極ケーシングとの間に配置した電氣的絶縁ガasketを含むとともに前記第 1 の電極、第 2 の電極、セパレータ及び電解質を収容するハウジングと、
を含み、

前記第 1 の電極ケーシングは、前記第 1 の電極と接触するとともに内面及び外面を有し、少なくとも第 1 の層と該第 1 の層の上に配置された第 2 の層とでコーティングされた基材を含み、前記第 1 の層及び第 2 の層は、銅、スズ及び亜鉛を独立して含み、前記第 1 の層の銅の重量パーセントが前記第 2 の層よりも大きく、前記第 2 の層のスズの重量パーセントが前記第 1 の層よりも大きい、
ことを特徴とする電気化学セル。

10

【請求項 2】

前記第 1 の電極は亜鉛を含む負極であり、前記第 2 の電極は、二酸化マンガ、酸化銀、及び酸素を減少させるため或いは水素又は酸素を発生させるための触媒物質のうちの少なくとも 1 つを含む正極である、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

20

【請求項 3】

前記セルはボタンセルである、

ことを特徴とする請求項 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 4】

前記第 1 の電極ケーシングの基材は、該第 1 の電極ケーシングの基材の内面上に銅層を含む少なくとも 2 つの層を含む、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 5】

前記基材は、外面から前記内面までに、ニッケル層、ステンレス鋼層、及び前記銅層を有し、前記第 1 の層の厚さは前記第 2 の層の厚さよりも厚く、前記第 1 の電極には水銀が加えられていない、
ことを特徴とする請求項 4 に記載の電気化学セル。

30

【請求項 6】

前記第 2 の層は、少なくとも前記第 1 の電極ケーシングの前記外面の露出した部分に存在する、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 7】

前記第 1 の層は、SEM/EDS により前記第 1 の電極ケーシングの前記外面の中心部分で測定した場合、銅が 50 から 70 重量パーセント、スズが 26 から 42 重量パーセント、亜鉛が 3 から 9 重量パーセントの比率を有し、前記第 2 の層は、SEM/EDS により前記第 1 の電極ケーシングの前記外面の中心部分で測定した場合、銅が 36 から 46 重量パーセント、スズが 42 から 57 重量パーセント、亜鉛が 6.5 から 9.5 重量パーセントの比率を有する、
ことを特徴とする請求項 6 に記載の電気化学セル。

40

【請求項 8】

前記負極ケーシングの基材の前記内面及び前記外面は、前記第 1 及び第 2 の層で後めっきされる、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 9】

前記第 1 の電極ケーシングの基材の前記内面及び前記外面は、前記第 1 及び第 2 の層で

50

前めっきされる、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 10】

第 1 及び第 2 の電極と、
前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に配置したセパレータと、
水性アルカリ電解質と、
第 1 の電極ケーシング及び第 2 の電極ケーシング、及び前記第 1 の電極ケーシングと第 2 の電極ケーシングとの間に配置した電氣的絶縁ガasketを含むとともに前記第 1 の電極、第 2 の電極、セパレータ及び電解質を収容するハウジングと、
を含み、

10

前記第 1 の電極ケーシングは、前記第 1 の電極と接触するとともに内面及び外面を有し、少なくとも第 1 の層と該第 1 の層の上に配置された第 2 の層とでコーティングされた基材を含み、前記第 1 の層及び第 2 の層は、銅、スズ及び亜鉛を独立して含み、前記第 1 の層の銅の重量パーセントが前記第 2 の層よりも大きく、前記第 2 の層のスズの重量パーセントが前記第 1 の層よりも大きく、XPS によって測定した前記第 2 の層の表面値の比率は、銅が 73 から 84 原子パーセント、スズが 11 から 17 原子パーセント、亜鉛が 4 から 10 原子パーセントである、
ことを特徴とする電気化学セル。

【請求項 11】

前記第 1 の電極は亜鉛を含む負極であり、前記第 2 の電極は、二酸化マンガ、酸化銀、及び酸素を減少させるため或いは水素又は酸素を発生させるための触媒物質のうちの少なくとも 1 つを含む正極であり、前記セルはボタンセルであり、前記第 2 の層は、前記第 1 の電極ケーシングの前記外面の少なくとも露出した部分に存在する、
ことを特徴とする請求項 10 に記載の電気化学セル。

20

【請求項 12】

前記第 1 の層の厚さは前記第 2 の層の厚さよりも厚く、前記第 1 の電極には水銀が加えられていない、
ことを特徴とする請求項 11 に記載の電気化学セル。

【請求項 13】

酸素を減少させ、或いは水素又は酸素を発生させるための触媒電極と、
活物質として金属を含む対極と、
水性アルカリ電解質と、
前記触媒電極と前記対極との間に配置したセパレータと、
触媒電極ケーシング及び対極ケーシングを含むハウジングと、
前記触媒電極ケーシングと対極ケーシングとの間に配置した電氣的絶縁ガasketと、
を含み、前記ハウジングは、前記触媒電極、対極、セパレータ及び電解質を収容し、
前記対極ケーシングは、前記対極と接触するとともに、内面及び外面を有するめっき基材を含み、前記基材は、少なくとも第 1 の層と該第 1 の層の上に配置された第 2 の層とでめっきされ、前記第 1 の層及び第 2 の層は、銅、スズ及び亜鉛を独立して含み、前記第 1 の層の銅の含有量が前記第 2 の層よりも大きく、前記第 2 の層のスズの含有量が前記第 1 の層よりも大きい、
ことを特徴とする電気化学セル。

30

40

【請求項 14】

前記対極は、ゲル化剤及び亜鉛を含むゲル状電極であり、前記触媒電極は、炭素、結合剤、及び酸化マンガを含む、
ことを特徴とする請求項 13 に記載の電気化学セル。

【請求項 15】

前記セルは水素発生セルであり、前記触媒電極ケーシングは少なくとも 1 つの開口部を含み、前記触媒電極は、前記開口部と前記触媒電極との間に配置された、前記セルから酸素を排除するための少なくとも 1 つの層を含む、

50

ことを特徴とする請求項 13 に記載の電気化学セル。

【請求項 16】

前記少なくとも 1 つの層は焼結ポリテトラフルオロエチレンである、
ことを特徴とする請求項 15 に記載の電気化学セル。

【請求項 17】

前記第 2 の層は、前記対極ケーシングの前記外面の少なくとも露出した部分に存在する、
ことを特徴とする請求項 13 に記載の電気化学セル。

【請求項 18】

前記対極ケーシングの基材は、外面から前記内面までに、ニッケル層、ステンレス鋼層、及び前記銅層を有する、
ことを特徴とする請求項 17 に記載の電気化学セル。 10

【請求項 19】

前記第 1 の層の厚さは前記第 2 の層の厚さよりも厚く、前記対極には水銀が加えられていない、
ことを特徴とする請求項 13 に記載の電気化学セル。

【請求項 20】

前記第 1 の層が、SEM/EDS により前記対極ケーシングの中心部分で測定した場合、銅が 50 から 70 重量パーセント、スズが 26 から 42 重量パーセント、亜鉛が 3 から 9 重量パーセントの比率を有し、前記第 2 の層は、SEM/EDS により前記対極ケーシングの中心部分で測定した場合、銅が 36 から 46 重量パーセント、スズが 42 から 57 重量パーセント、亜鉛が 6.5 から 9.5 重量パーセントの比率を有する、
ことを特徴とする請求項 19 に記載の電気化学セル。 20

【請求項 21】

前記基材の内面及び外面は、該基材の成形後に前記第 1 及び第 2 の層でめっきされる、
ことを特徴とする請求項 19 に記載の電気化学セル。

【請求項 22】

酸素を減少させ、或いは水素又は酸素を発生させるための触媒電極と、
活物質として金属を含む対極と、
水性アルカリ電解質と、
前記触媒電極と前記対極との間に配置したセパレータと、
触媒電極ケーシング及び対極ケーシングを含むハウジングと、
前記触媒電極ケーシングと対極ケーシングとの間に配置した電氣的絶縁ガasketと、
を含み、前記ハウジングは、前記触媒電極、対極、セパレータ及び電解質を収容し、
前記対極ケーシングは、前記対極と接触するとともに、内面及び外面を有するめっき基材を含み、前記基材は、少なくとも第 1 の層と該第 1 の層の上に配置された第 2 の層とでめっきされ、前記第 1 の層及び第 2 の層は、銅、スズ及び亜鉛を独立して含み、前記第 1 の層の銅の含有量が前記第 2 の層よりも大きく、前記第 2 の層のスズの含有量が前記第 1 の層よりも大きく、XPS によって測定した前記第 2 の層の表面値の比率は、銅が 73 から 84 原子パーセント、スズが 11 から 17 原子パーセント、亜鉛が 4 から 10 原子パーセントである、
ことを特徴とする電気化学セル。 30

【請求項 23】

前記基材の内面及び外面は、該基材の成形後に前記第 1 及び第 2 の層でめっきされ、前記基材は前記内面に銅層を有し、前記対極はゲル化剤及び亜鉛を含むゲル状電極であり、前記第 1 の層の厚さは前記第 2 の層の厚さよりも厚く、前記対極には水銀が加えられていない、
ことを特徴とする請求項 22 に記載の電気化学セル。

【請求項 24】

電気化学セルのコーティングしたケーシングを形成する方法であって、 40 50

内面及び外面を有する金属基材を含む電極ケーシングを提供するステップと、
電気化学セルに組んだ場合に大気に露出するようにされた少なくとも前記基材の外面に、
第 1 の電流密度を利用して第 1 の金属層をめっき溶液でめっきするステップと、
前記電極ケーシングが前記めっき溶液に接触している間に前記第 1 の電流密度を第 2 の
異なる電流密度に変更し、前記第 1 の層に第 2 の金属層をめっきするステップと、
を含むことを特徴とする方法。

【請求項 25】

前記めっきの前記第 1 の電流密度は、10 から 1,076 アンペア／平方メートルの範囲であり、前記めっきの前記第 2 の電流密度は、該第 2 の電流密度の方が前記第 1 の電流密度よりも低いという条件で、1.0 から 27.0 アンペア／平方メートルの範囲である、
ことを特徴とする請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

前記めっきした第 2 の層は、前記第 1 のめっき層よりもスズの重量パーセントが高く、銅の重量パーセントが低く、前記第 1 及び第 2 のめっき層は、各々が銅、スズ及び亜鉛を独立して含む、
ことを特徴とする請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

前記第 1 の金属層及び前記第 2 の金属層をめっきした後、塩不動態化又は酸塩基不動態化を利用して、前記めっきした負極ケーシングに不動態化ステップが行われる、
ことを特徴とする請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記めっきは、ラックめっき装置、バレルめっき装置、噴流層電気めっき装置又は振動めっき装置を利用して電解的に行われる、
ことを特徴とする請求項 25 に記載の方法。

【請求項 29】

前記基材は、外面から前記内面までに、ニッケル層、ステンレス鋼層、銅層を有する、
ことを特徴とする請求項 26 に記載の方法。

【請求項 30】

前記めっきの前記第 1 の電流密度は、少なくとも 26.9 アンペア／平方メートル、及び多くとも 107.6 アンペア／平方メートルであり、前記めっきの前記第 2 の電流密度は、前記第 2 の電流密度の方が前記第 1 の電流密度よりも低いという条件で、少なくとも 4.3 アンペア／平方メートル、及び多くとも 16.2 アンペア／平方メートルである、
ことを特徴とする請求項 26 に記載の方法。

【請求項 31】

前記電極ケーシングの前記内面及び前記外面は、前記第 1 の金属層及び前記第 2 の金属層でめっきされる、
ことを特徴とする請求項 24 に記載の方法。

【請求項 32】

前記第 1 の金属層は、前記電極ケーシングの前記外面の中心部分で測定した場合、銅が 50 から 70 重量パーセント、スズが 26 から 42 重量パーセント、亜鉛が 3 から 9 重量パーセントの比率を有し、前記第 2 の金属層は、SEM／EDS により前記電極ケーシングの前記外面の中心部分で測定した場合、銅が 36 から 46 重量パーセント、スズが 42 から 57 重量パーセント、亜鉛が 6.5 から 9.5 重量パーセントの比率を有する、
ことを特徴とする請求項 31 に記載の方法。

【請求項 33】

前記めっきは、噴流層電気めっき装置を利用して電解的に形成される、
ことを特徴とする請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

XPS によって測定した前記第 2 の層は、銅が 73 から 84 原子パーセント、スズが 1

10

20

30

40

50

1 から 17 原子パーセント、亜鉛が 4 から 10 原子パーセントの表面値の比率を有する、ことを特徴とする請求項 24 に記載の方法。

【請求項 35】

電気化学セルを形成する方法であって、
内面及び外面を有する金属基材を含む第 1 の電極ケーシングを提供するステップと、
前記第 1 の電極ケーシングがめっき溶液と接触している間に可変電流密度を利用して前記第 1 の電極ケーシングをめっきすることによりめっきケーシングを作製するステップと、
を含み、

前記めっきケーシングの表面に露出しためっきと比較した場合、前記基材と接触している前記めっきの部分から得られるスズの含有量が増加し、

めっき前に前記内面に銅層を有する前記第 1 の電極ケーシングの前記内面に接触している第 1 の電極と水性アルカリ電解質とを含む電気化学セルを形成するステップをさらに含む、

ことを特徴とする方法。

【請求項 36】

前記可変電流密度めっきの第 1 の電流密度は 10 から 1,076 アンペア／平方メートルの範囲であり、前記可変電流密度めっきの第 2 の電流密度は、該第 2 の電流密度の方が前記第 1 の電流密度よりも低いという条件で、1.0 から 27.0 アンペア／平方メートルの範囲である、

ことを特徴とする請求項 35 に記載の方法。

【請求項 37】

少なくとも第 1 の層及び第 2 の層がめっきされ、前記めっきした第 2 の層は、前記第 1 のめっき層と比較してスズの重量パーセントが高いとともに銅の重量パーセントが低く、前記第 1 及び第 2 のめっき層は、各々が銅、スズ及び亜鉛を独立して含む、

ことを特徴とする請求項 36 に記載の方法。

【請求項 38】

前記めっきは、ラックめっき装置、バレルめっき装置、噴流層電気めっき装置又は振動めっき装置を利用して電解的に行われる、

ことを特徴とする請求項 35 に記載の方法。

【請求項 39】

前記基材は、外面から前記内面までに、ニッケル層、ステンレス鋼層、及び銅層を有する、

ことを特徴とする請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

前記めっきの前記第 1 の電流密度は、少なくとも 26.9 アンペア／平方メートル、多くとも 107.6 アンペア／平方メートルであり、前記めっきの前記第 2 の電流密度は、該第 2 の電流密度の方が前記第 1 の電流密度よりも低いという条件で、少なくとも 4.3 アンペア／平方メートル、多くとも 16.2 アンペア／平方メートルである、

ことを特徴とする請求項 36 に記載の方法。

【請求項 41】

前記電極ケーシングの前記内面及び前記外面は、前記第 1 の金属層及び前記第 2 の金属層でめっきされる、

ことを特徴とする請求項 40 に記載の方法。

【請求項 42】

前記第 1 の層は、前記電極ケーシングの前記外面の中心部分で測定した場合、銅が 30 から 70 重量パーセント、スズが 26 から 42 重量パーセント、亜鉛が 3 から 9 重量パーセントの比率を有し、前記第 2 の層は、前記電極ケーシングの前記外面の中心部分で測定した場合、銅が 36 から 46 重量パーセント、スズが 42 から 57 重量パーセント、亜鉛が 6.5 から 9.5 重量パーセントの比率を有する、

ことを特徴とする請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 4 3】

前記めっきは、噴流層電気めっき装置を利用して電解的に形成される、
ことを特徴とする請求項 4 2 に記載の方法。

【請求項 4 4】

X P S によって測定した前記第 2 の層は、銅が 7 3 から 8 4 原子パーセント、スズが 1 1 から 1 7 原子パーセント、亜鉛が 4 から 1 0 原子パーセントの表面値の比率を有する、
ことを特徴とする請求項 3 6 に記載の方法。

【請求項 4 5】

前記第 1 の電極は亜鉛を含む負極であり、前記第 2 の電極は、二酸化マンガ、酸化銀、及び酸素を減少させるため或いは水素又は酸素を発生させるための触媒物質のうちの少なくとも 1 つを含む正極であり、前記セルはボタンセルであり、前記第 1 の層の厚さは前記第 2 の層の厚さよりも厚く、前記第 1 の電極には水銀が加えられていない、
ことを特徴とする請求項 3 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、水性アルカリ電解質及びセルケーシング又はカップと接触する負極又は対極を有する電気化学セルに関する。電気化学セルを電池として使用して、電子装置を動作させるためのエネルギーを供給することができる。電気化学セル、具体的には角形セル及びボタンセルは、補聴器、センサ、コンピュータ、計算機、腕時計及びその他の装置を含む用途に適している。

【背景技術】

【0 0 0 2】

実施形態には、酸化銀、二酸化マンガ、オキシ水酸化ニッケル、銀銅酸化物及び銀ニッケル酸化物などの 1 又はそれ以上の金属酸化物を含む正極を有する亜鉛／金属酸化物セルが含まれる。別の実施形態には、燃料電池、金属－空気セル、酸素発生セル及び水素発生セルなどの、酸素を減少させる、或いは酸素又は水素を発生させる電極のような触媒電極を有するセルが含まれる。本発明はまた、好ましくは周囲大気にさらされた表面の変色を減少させるコーティングを電極ケーシングに施すステップを含む電気化学セルを形成する方法にも関する。

【0 0 0 3】

電気化学セルの別の実施形態には、負極活物質として亜鉛などの金属と、酸化銀及び二酸化マンガなどの金属酸化物又は金属二酸化物を含む正極とを有するアルカリセルが含まれる。金属酸化物及び／又は金属二酸化物を含むセルは、通常、放電中の電圧安定度が良好であることが知られている。通常、亜鉛／金属酸化物及び亜鉛／金属二酸化物セルは、アルカリ電解質及び負極と正極との間に位置する電解質透過性分離フィルターを含む。このようなセルの例が、米国特許第 4, 4 0 5, 6 9 8 号、第 6, 7 9 4, 0 9 2 号、第 6, 7 5 9, 1 6 6 号、及び 6, 7 2 3, 4 6 9 号、並びに 2 0 0 7 年 3 月 3 0 に出願された米国特許出願第 1 1 / 7 3 1, 3 6 1 号に記載されており、これらの特許は全てその全体が引用により本明細書に組み入れられる。

【0 0 0 4】

いくつかの電気化学セルを使用して、酸素及び水素などのガスを発生させることができる。1 つの種類の電気化学電池セルは、負極活物質として亜鉛などの金属をセル内に有し、正極活物質として空気中に含まれる酸素などのセル外部のガスを使用する。このようなセルの例に、アルカリ電解質亜鉛／空気セルがある。外部電気回路が完成すると、セルに入る空気中の酸素が、触媒である正極で還元されてヒドロキシルイオンが発生する。ヒドロキシルイオンは負極へ移動し、そこで亜鉛を酸化して電子を発生させ、これが外部回路を流れて流れる。アルカリ亜鉛／空気セルボタンセルの例が米国特許第 6, 6 0 2, 6 2 9 号に開示されており、該特許は引用により本明細書に組み入れられる。アルカリ亜鉛／

空気セルと同様の設計の電気化学セルを使用して酸素又は水素を発生させることもできる。酸素発生セルでは、触媒電極は酸素発生電極であり、対極は、亜鉛でなく（二酸化マンガ、酸化銀、酸化水銀又はオキシ水酸化ニッケルなどの）金属酸化物である。電流がセル内を流されると、金属酸化物が還元されて低酸化状態となり、酸素発生電極において酸素が発生する。このようなセルが米国特許第 5, 242, 565 号に記載されており、該特許は引用により本明細書に組み入れられる。水素発生セルでは、触媒電極は水素発生電極であり、対極の活物質は亜鉛などの金属であってもよい。セルから酸素が排除されセルが短絡すると、水素が発生する。水素発生電気化学セルの例が、米国特許第 5, 242, 565 号、第 5, 707, 499 号及び第 6, 060, 196 号に開示されており、これらの特許の全ては引用により本明細書に組み入れられる。

10

【0005】

保存期間中及び不使用期間中のアルカリ電気化学セル内における水素の発生は、特にセルハウジングの一部が電流コレクタの機能を果たすセルにとって有害なものとなり得る。これらのセルに水銀を加えて、望ましくない水素ガスの発生を減少させることができるが、水銀の付加は健康上及び環境上の理由で望ましくない。水銀を排除する努力は行われているが、水銀を加えなければ、セルはさらにガスを発生させやすくなる。

【0006】

従って、電気化学セル、具体的には角形セル及びボタンセルは 2 つの電極を含むことができ、これらの各々は、電流コレクタとして機能できる電極ケーシングと接触する。セルの構造に応じて、ケーシングを、負極ケーシング、正極ケーシング、触媒電極ケーシング又は対極ケーシングと呼ぶことができる。このようなケーシングは、各々が閉鎖端及び一般に閉鎖端とは逆の開放端を有するカップ又はパンなどと同様に成形された本体を有することができる。当然ながら、金属－空気、燃料及びガス発生セルは、通常、酸素、二酸化炭素及び水素などのガスを出し入れできるようにするための 1 又はそれ以上のオリフィスを触媒電極ケーシング内に含む。角形セル及びボタンセルは、セルの外面を覆うジャケット又はラベルを有さない単一のセル電池として販売することができる。従って、漏れなどによってセルの外面に接する液体電解質又は塩などのセルの内部成分の任意の部分が、1 又はそれ以上のセルケーシングの外面に存在するようになる。漏れた成分が外部のセル表面に存在することにより、セルの腐食につながる可能性がある。いくつかの例では、周囲大気により外部のセル表面の変色につながる可能性もある。また、他の単一のセル電池のみならず複数のセル電池に使用するセルにおいて良好な電気接触を保持することも望ましい。

20

30

【0007】

電気化学セルの外面の変色を最小限に抑え、セル外面の変色に影響を及ぼす可能性があるセルの漏れ抵抗を改善するための様々な試みがなされてきた。例えば、亜鉛／酸化銀、亜鉛／二酸化マンガ、亜鉛／オキシ水酸化ニッケル及び金属－空気セルを含むボタンセルの負極ケーシングとして、トリクラッドニッケル／ステンレス鋼／銅（Ni／ss／Cu）などのクラッド金属が利用されてきた。ニッケルめっきした外層は、変色に耐えると同時に魅力的な外観を提供すると考えられている。ステンレス鋼は強度を与え、銅の内層は、望ましい導電性を有するとともに、下部のステンレス鋼層を露出する亀裂のない望ましい形状に形成することができる、ステンレス鋼を覆う連続コーティングを提供する。活物質としてアルカリ電解質及び亜鉛を含む負極が接触した場合、銅層もまた亜鉛で容易にめっきされる。

40

【0008】

米国特許第 6, 830, 847 号は、カソードケーシング及びカソードケーシングに挿入されたアノードケーシングを含む亜鉛／空気ボタンセルに関する。アノードケーシングは、ニッケル／ステンレス鋼／銅などのマルチクラッド金属層で形成される。保護的であると報じられている金属が、アノードケーシングの露出した周辺端部にめっきされる。この保護金属は、銅、スズ、インジウム、銀、黄銅、青銅又は金から選択されることが望ましい。保護金属の付加により、周辺端部面に沿って露出するマルチクラッド金属が覆われ

50

る。保護金属はまた、アノードケーシングとカソードケーシングとの間に配置された絶縁材料に隣接するアノードケーシングの外表面の一部にもめっきされることが望ましい。保護金属をアノードケーシングの周辺端部に付加することにより、マルチクラッド材料を含む異なる金属が露出することによって引き起こされる電位勾配が解消するとの報告がある。これにより、アノードケーシング周辺端部に沿って発生する二次反応により促進され得る電解質の漏れの可能性が減少するとの報告がある。

【0009】

米国特許出願第2003/0211387号公報は、ボタンセルの形のハウジング内にアルカリ電解質及び亜鉛負極を含むガルバニ素子に関し、この場合、セルのカップの少なくとも外面が、ニッケルを含まないCu-Sn合金又はニッケルを含まないCu-Sn-Zn合金でコーティングされる。この合金は、約20%から約90%のCuを含み、好ましくは約50%から約60%がCuで残りがSn、或いは約50%から約60%がCu、約25%から約35%がSnで残りがZnである。

10

【0010】

米国特許出願第2006/0246353号公報は、亜鉛含有負極、水性アルカリ電解質及び負極と接触するカップ形金属の負極ケーシングを有する電気化学セルに関する。負極ケーシングは、実質的に銅を含まない基材で形成され、密封域及び電流コレクタ域における負極ケーシングの表面の少なくともこれらの部分は、銅、スズ及び亜鉛を含む合金の層でコーティングされる。この合金層はセル内の水素ガスの発生を減少させ、水銀を加えないセルにおいて特に有用である。本発明の実施形態は、角形、円筒形及びボタン形の容器を備えるセルと、二酸化マンガ、酸化銀及び酸素を含む正極活物質を有するセルとを含む。

20

【0011】

上記の方法を考慮に入れた場合、漏れ抵抗をもたらしとともに、電流コレクタとして機能する負極又は対極ケーシングを含み、さらに変色に耐えることにより、電気化学セルの望ましい美的外観に寄与する構成の電気化学セルに対するニーズが依然として存在する。また、セルは、優れた保管寿命、電気的特性及び放電容量を有することも望ましい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

30

【特許文献1】米国特許第4,405,698号

【特許文献2】米国特許第6,794,092号

【特許文献3】米国特許第6,759,166号

【特許文献4】米国特許第6,723,469号

【特許文献5】米国特許出願第11/731,361号

【特許文献6】米国特許第6,602,629号

【特許文献7】米国特許第5,242,565号

【特許文献8】米国特許第5,707,499号

【特許文献9】米国特許第6,060,196号

【特許文献10】米国特許第6,830,847号

40

【特許文献11】米国特許出願第2003/0211387号公報

【特許文献12】米国特許出願第2006/0246353号公報

【特許文献13】米国特許第5,464,709号

【特許文献14】米国特許第2005/0106461 A1号公報

【特許文献15】米国特許第6,256,853号

【特許文献16】米国特許第6,193,858号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上記に照らして、本発明の目的は、添加水銀を含まず、保存中及び不使用期間中に、先

50

行技術によるセルよりも水素ガス発生の影響を受けにくい電気化学セルを提供することにある。

【0014】

本発明の別の目的は、活物質として亜鉛などの金属と、添加水銀を含まずに保存中及び不使用期間中に水素をほとんど発生させない水性アルカリ電解質とを含む電極を有する電気化学セルを提供することにある。

【0015】

本発明のさらに別の目的は、活物質として亜鉛などの金属と、添加水銀を含まずに保存中及び不使用期間中に水素をほとんど発生させない水性アルカリ電解質とを含む電極を有する電気化学セルを作製する方法を提供することにある。

10

【0016】

本発明の別の目的は、添加水銀を含まない電気化学セルを提供するとともに、水性アルカリ電解質及び負極と接する負のケーシングを備えるハウジングを有し、経済的に作製され、保存中及び使用中の水素ガスの発生レベルが低く、魅力的な外観を有するセルを作製する方法を提供することにある。

【0017】

本発明のさらに別の目的は、少なくとも周囲環境に露出するケーシングの外面に、変色への耐性があるケーシングを提供する銅、スズ及び亜鉛を含む外層を含むコーティングを有する電気化学セル用のケーシング、具体的には対極又は負極ケーシングを提供することにある。

20

【0018】

本発明の別の目的は、第2の層よりも多い重量パーセントの銅を有する第1の層と、第1の層よりも多い重量パーセントのスズを有する第2の層とを含む2又はそれ以上の層のコーティングを銅の内層を含む基材上に有する負極又は対極ケーシングを備えた電気化学セルを提供することであり、このセルは添加水銀を有さず、露出するコーティングしたケーシングの外面は変色への耐性がある光沢仕上げを施される。

【0019】

本発明のさらに別の目的は、ケーシングの外面の少なくとも露出部分に、少なくとも第1の層と第2の層とで後めっきされる負極又は対極の電流コレクタとして機能する金属ケーシングを提供することであり、第1の層の銅の含有量は第2の層よりも高く、第2の層のスズの含有量は第1の層よりも高い。

30

【0020】

本発明のさらに別の目的は、めっき中に可変電流密度を利用することによって得られるコーティングの異なる層又は深さでスズの含有量及び銅の含有量が変化するめっきコーティングを含む負極又は対極ケーシングを有する電気化学セルを作製する方法を提供することにある。

【0021】

本発明のさらなる目的は、複数の電流密度を利用してケーシングに様々なコーティング層を設けるステップを含む、電気化学セル用のコーティングしたケーシングを形成する方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0022】

2つの電極を備え、そのうちの一方が、上記電極のための電流コレクタとして機能するとともに銅、スズ及び亜鉛を含む合金でコーティングされた材料（1つの実施形態では銅クラッド材料）で作製された金属ハウジング内に配置され、ハウジングの一部と直接接触するアルカリ電気化学セルにより上記の目的が達成され、先行技術の上記の不都合な点が克服される。コーティングは、クラッド材料とコーティングの外表面との間に組成勾配を有する。いくつかの実施形態では、クラッド材料の基材に隣接する銅の含有量は、（すなわち、コーティングの内面側において）コーティングの外表面側よりも多い。いくつかの実施形態では、コーティングの内面側よりもコーティングの外表面側においてスズの含有量が多

50

い。組成勾配は、均一勾配であっても、或いは不均一勾配であってもよい。不均一勾配の実施形態では、コーティングは、各々が異なる平均組成を有する複数の層を含むことができる。コーティングは、電解めっき処理を使用して基材の内面又は外面、或いは内面と外面との両方などのように基材の表面に溶着させることができ、めっき処理中にめっき電流を変化させることにより組成勾配を生み出すことができる。

【0023】

本発明の1つの側面では、第1及び第2の電極と、第1の電極と第2の電極との間に配置されたセパレータと、水性アルカリ電解質と、第1の電極ケーシング及び第2の電極ケーシング、及び第1の電極ケーシングと第2の電極ケーシングとの間に配置された電氣的絶縁ガasketを含むとともに第1の電極、第2の電極、セパレータ及び電解質を収容するハウジングとを含む電気化学セルが開示され、第1の電極ケーシングは、第1の電極と接触するとともに内面及び外面を有し、少なくとも第1の層と第1の層の上に配置された第2の層とでコーティングされた基材を含み、第1の層及び第2の層は銅、スズ及び亜鉛を独立して含み、第1の層の銅の重量パーセントは第2の層よりも大きく、第2の層のスズの重量パーセントは第1の層よりも大きい。

10

【0024】

本発明の別の側面では、第1及び第2の電極と、第1の電極と第2の電極との間に配置されたセパレータと、水性アルカリ電解質と、第1の電極ケーシング及び第2の電極ケーシング、及び第1の電極ケーシングと第2の電極ケーシングとの間に配置された電氣的絶縁ガasketを含むとともに第1の電極、第2の電極、セパレータ及び電解質を収容するハウジングとを含む電気化学セルが開示され、第1の電極ケーシングは、第1の電極と接触するとともに内面及び外面を有し、少なくとも第1の層と第1の層の上に配置された第2の層とでコーティングされた基材を含み、第1の層及び第2の層は銅、スズ及び亜鉛を独立して含み、第1の層の銅の重量パーセントは第2の層よりも大きく、第2の層のスズの重量パーセントは第1の層よりも大きく、XPSに従って測定した第2の層の表面値の比率は、銅が73～84原子パーセント、スズが11～17原子パーセント、及び亜鉛が4～10原子パーセントである。

20

【0025】

本発明のさらに別の側面では、酸素を減少させ、或いは水素又は酸素を発生させるための触媒電極と、活物質として金属を含む対極と、水性アルカリ電解質と、触媒電極と対極との間に配置されたセパレータと、触媒電極ケーシング及び対極ケーシング、及び触媒電極ケーシングと対極ケーシングとの間に配置された電氣的絶縁ガasketを含むとともに触媒電極、対極、セパレータ及び電解質を収容するハウジングとを含む電気化学セルが開示され、対極ケーシングは、対極と接触するとともに、内面及び外面を有するめっきされた基材を含み、該基材は、少なくとも第1の層と第1の層の上に配置される第2の層とでめっきされ、第1の層及び第2の層は銅、スズ、及び亜鉛を独立して含み、第1の層の銅の含有量は第2の層よりも多く、第2の層のスズの含有量は第1の層よりも多い。

30

【0026】

本発明のさらに別の側面では、酸素を減少させ、或いは水素又は酸素を発生させるための触媒電極と、活物質として金属を含む対極と、水性アルカリ電解質と、触媒電極と対極との間に配置されたセパレータと、触媒電極ケーシング及び対極ケーシング、及び触媒電極ケーシングと対極ケーシングとの間に配置された電氣的絶縁ガasketを含むとともに触媒電極、対極、セパレータ及び電解質を収容するハウジングとを含む電気化学セルが開示され、対極ケーシングは、対極と接触するとともに、内面及び外面を有するめっきされた基材を含み、該基材は、少なくとも第1の層と第1の層の上に配置される第2の層とでめっきされ、第1の層及び第2の層は銅、スズ、及び亜鉛を独立して含み、第1の層の銅の含有量は第2の層よりも多く、第2の層のスズの含有量は第1の層よりも多く、XPSに従って測定した第2の層の表面値の比率は、銅が73から84原子パーセント、スズが11から17原子パーセント、及び亜鉛が4から10原子パーセントである。

40

【0027】

50

本発明のさらに別の側面では、内面及び外面を有する金属基材を含む電極ケーシングを提供するステップと、電気化学セルに組んだ場合に大気に露出するようにされた基材の少なくとも外面上で第1の金属層を第1の電流密度を利用してめっき溶液でめっきするステップと、電極ケーシングがめっき溶液に接触している間に第1の電流密度を第2の異なる電流密度に変更し、第1の層の上に第2の金属層をめっきするステップとを含む電気化学セルのためのコーティングしたケーシングを形成する方法が開示される。

【0028】

本発明のさらに別の側面では、内面及び外面を有する金属基材を含む第1の電極ケーシングを提供するステップと、第1の電極ケーシングがめっき溶液と接触している間に可変電流密度を利用して第1の電極ケーシングをめっきすることにより、ケーシングの表面に露出するめっきと比較した場合、基材と接触するめっきの部分から得られるスズの含有量が増加するようめっきしたケーシングを作製するステップと、めっき前に第1の電極ケーシングの内面に銅層を有する第1の電極ケーシングの内面と接触する第1の電極及び水性アルカリ電解質を含む電気化学セルを形成するステップとを含む電気化学セルを形成する方法が開示される。

【0029】

当業者であれば、以下の明細書、特許請求の範囲及び添付の図面を参照することにより、本発明のこれらの及びその他の特徴、利点及び目的をさらに理解し、評価するであろう。

【0030】

特に明記しない限り、本明細書では以下の定義及び方法を使用する。

【0031】

添加水銀を含まないセルとは、セル又はあらゆるセル成分に水銀が意図的に加えられていないものであり、セル内に存在するあらゆる水銀は、不純物又は汚染物質として極めて少量しか検出されず、通常50重量ppm未満、望ましくは10ppm未満、好ましくは5ppm未満、さらに好ましくは2ppm未満である。Guoらに付与された米国特許第6,602,629号には、セル内の水銀の総レベルの測定に使用する方法が開示されており、該特許は引用により本明細書に組み入れられる。

【0032】

本明細書で利用する全ての試験方法では、代替方法によって得られた値が開示した方法によって得られた値と一致し、この結果、開示した方法の所定の値の範囲内にある場合、1又はそれ以上の別の試験方法を利用することができる。

【0033】

本明細書で明示しない限り、全ての開示する特徴及び範囲は、室温（20～25℃）で測定したものである。

【0034】

図面とともに本発明の詳細な説明を読むことにより、本発明がより良く理解され、その他の特徴及び利点が明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】ボタン形水素発生セルの断面立面図である。

【図2】上面をコーティングされたクラッド材料の1つの実施形態を示す、図1の線2-2で切り取ったセルのカップの材料構造を貫く拡大断面図である。

【図3】本発明のめっきカップで使用するためのめっきチャンバを含む噴流層電極めっき装置の1つの実施形態の概略図である。

【図4】ボタン形電気化学セルの断面立面図である。

【図5】上面をコーティングされたクラッド材料の実施形態の1つを示す、図4の線5-5で切り取ったセルのカップの材料構造を貫く拡大断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0036】

本発明の電気化学セルは、ボタン型セル、角形セル、及び円筒形型セルを含むことができ、この場合、負極、アノード又は対極ケーシングが、負極、アノード又は対極と接触することによりそれぞれの電極の電流コレクタとして機能する。ボタンセルとは、全体の高さがその直径よりも小さな小型の円形セルのことである。円筒形セルとは、真直ぐな円筒形の本体を有する円形セルのことであり、全体の高さはその直径よりも大きい。角形セルとは、ほぼ角形の、例えば三角形、長方形、台形、六角形の断面を有する非円形セルのことであり、この例には平たい長方形及び正方形のセルが含まれる。セルは任意の電気化学システムを利用することができ、このシステムでは負極又は対極を銅、スズ及び亜鉛を含む層でめっきすることが望ましい。好ましいセルの種類は、負極又は対極の活物質として亜鉛を含むアルカリセルなどの水性アルカリ電解質を含むもの、及び、例えば、正極の活物質として二酸化マンガン、酸化銀及びセル外部からの酸素を還元するための触媒物質のうちの1又はそれ以上を含むセルである。1つの実施形態では、セルは流体脱分極セルであり、この場合セルが使用する流体は酸素などのガスであることが好ましい。流体脱分極電気化学セルとして、亜鉛-空気セルなどの金属-空気セル、又は燃料電池を挙げることができる。

10

【0037】

様々な実施形態における本発明の電気化学セルはまた、触媒電極において酸化又は還元によりガスを発生させるガス発生電極又は触媒電極を含むことができる。ガス発生電極により発生できるガスの例には、酸素及び水素が含まれる。例えば、金属酸化物を含む対極を有するアルカリセルなどのガス発生セルを提供することができ、この場合、電流がセルを通して流される際に、金属酸化物が低酸化状態又は対応する金属に還元され、ガス発生電極において酸素が発生する。アルカリセルのようにガス発生電極から水素が発生する水素発生セルの実施形態の場合、電流がセルを通して流れることが可能となった場合、ガス発生電極から酸素が排除され、ガス発生電極内で水素ガスが発生する。ガス発生セル及びガス発生電極、及びこれらの材料に関するさらなる説明が、米国特許第5,242,565号、第5,707,499号及び第6,060,196号に記載されており、これらの特許はその全体が引用により本明細書に組み入れられる。

20

【0038】

本発明の実施形態は、図1に示すような金属/空気セルであり、この図はボタン形セルの断面である。図4は、本発明によるボタン形電気化学セルのさらなる実施形態を示す図である。ボタンセルはほぼ円筒形の形状であり、最大直径がその全高よりも大きい。最大直径は、一般的には約4mmから約35mmの間、望ましくは約5mmから約35mmである。最大直径は約30mm以下であることが好ましく、約20mm以下であることがさらに好ましい。直径に垂直に測定した場合、ボタンセルの最大高さ又は厚さは、一般的には約1mmから約20mm、望ましくは約1mmから約15mmである。最大高さは約10mm以下であることが好ましく、約8mm以下であることがさらに好ましい。図1及び図4は各々がボタン型セルに関するものであるが、本発明はこれらに限定されるものではなく、上述したような他のセルの種類を含むことを理解すべきである。

30

【0039】

図1では、セル10は、電氣的絶縁型イオン透過性セパレータ24により分離される触媒正極20と負の対極28とを含む2部品金属ハウジングを有する。金属ハウジングの1部品は、ケーシング又は缶12と呼ばれ、触媒電極20と電氣的に接触しており、ハウジングのもう一方の部品は、ケーシング又はカップ26と呼ばれ、対極28に接触するとともにその電流コレクタとして機能する。缶12とカップ26との間には、電氣的絶縁グロメット又はガスケット30が存在する。缶12の縁34が、ガスケット30及びカップ26に対して内向き及び下向きに変形することにより、ガスケット30が缶及びカップの側壁16及び36の間をそれぞれ圧縮密封するようになる。ガスケット30は内向きに延びる基部及びへり32を有し、これらはカップ26の底部縁35が嵌合する溝を形成する。また、缶12の湾曲縁34によって軸力が加わることにより、カップ底部縁35と缶底部14の内面周辺との間を密封することもできる。缶底部14には少なくとも1つの開口部

40

50

18が位置し、触媒電極20により活物質として使用される酸素を含む空気が、これを通じてセル10に入ることができる。触媒電極20は触媒混合物を含み、セパレータ24に面する面に金属スクリーン又はエキスパンデッドメタルの電流コレクタが埋め込まれる。触媒電極20はまた、セパレータ24とは反対側の触媒混合物の側に積層された疎水性膜22も含む。疎水性膜22と缶底部14の内面との間にはガス拡散層38が位置する。

【0040】

ガス発生セルは、図1のセル10と同様の構造を有することができる。触媒電極20は正極又は負極のいずれであってもよく、対極28は負極又は正極のいずれであってもよい。ガス発生セルの1つの実施形態では、ガス拡散層38が高い水素透過性及び低い酸素透過性を有することにより、外部環境からの空気の浸入を実質的に遮断する一方で、触媒電極20において発生した水素ガスを開口部18を通してセルから逃がせるようになる。水素拡散層38に適した材料の例には、ASTM D3308 II型及びSAE AMS 3662Cに準拠するバージン焼結PTFE膜などの焼結ポリテトラフルオロエチレンがあり、その例として、米国ロードアイランド州サウンダーズタウンのDeWalt Industries社から発売されている、厚さが0.051mm(0.0020インチ)、標準引張強さが422kg/cm²(6000ポンド/平方インチ)、標準伸長が325パーセント、標準絶縁耐力が2000ボルト、標準BJH吸着累積細孔容積が0.0004から0.0023cm³/g、標準密度が2.1から2.2g/cm³のD/W 202スカイブドPTFEが挙げられる。

【0041】

図4は、図1に示したセル10と同様の構成のセル210を示しており、正極220を収容する正極ケーシング又は缶212と、負の対極228を収容する負の対極ケーシング又はカップ226とを含む2部品金属ハウジングを含み、負の対極228は負の対極ケーシング又はカップ226に接触する。負極カップ226は、負極228のための電流コレクタとして機能する。正極ケーシング212は正極220と電氣的に接触する。缶212とカップ226との間にガスケット230が配置され、缶212の縁234がガスケット230及びカップ226に対して変形することにより、缶212の側壁216とカップ226の側壁236との間をそれぞれ圧縮密封する。上述したように、ガスケット230は内向きに延びる基部及びへり232を有し、これらはカップ226の底部縁235が嵌合する溝を形成する。セル10とは異なり、セル210の基部214には開口部がない。正極220は1又はそれ以上の活物質を含む。1つの実施形態では、活物質は二酸化マンガ

【0042】

いくつかの実施形態では、図1のカップ26のような真直ぐな壁のアノードカップの代わりに図4のカップ226のような再折り畳み式アノードカップが利用される。両方の種類において、末端部35、235がアノードカップ26、226に開口部を定める。当業で公知のように、再折り畳み式アノードカップは、アノードカップにおける開口部を定める端部がほぼU字形の丸い縁を有する。1つの実施形態では、再折り畳み式アノードカップは、カップ内の開口部が折り返した縁によって定められるようにカップの壁の一部をその壁自体に折り重ねることにより形成される。再折り畳み式アノードカップ226は、本明細書でアノードカップ26に関して説明したような材料、寸法などで形成することができる。

【0043】

セルが図1及び図4に示すように位置決めされた場合、カップ26、226はセル10、210の上部を形成する。このカップは、カップがセルの閉鎖力及び密封力に耐え、通常の使用中にセル10、210内に存在し得る内部圧力が生じた場合でもガスケット30、230及び缶12、212と適切な密封を維持するのに十分な機械的強度を有する金属基材で作られる。カップ26、226の内面又は内側面は、対極28、228及び/又は

電解質にさらされるとともに、これと接触する部分を有する。カップ 26、226 はまた、セル 10、210 の外部の周囲環境にさらされる外面又は外側面も有する。カップ 26、226 は、対極 28、228 の電流コレクタとして及びセル 10、210 の外部接触端子として機能するため、基材の材料もまた良好な導電性を有する。基材の外面は、セル 10、210 を使用する環境において良好な耐腐食性及び耐変色性を有する。1 つの実施形態では、電解質がカップ 26、226 と接触した場合の望ましくないガスの発生を最低限に抑えるために、基材は、カップ 26、226 の内部を形成する面に基本的に連続した銅の層を有する。

【0044】

本発明による電気化学セル 10、210 は、基材の上に 1 又はそれ以上の層又は領域のコーティングを任意の適当な態様で堆積させたカップ 26、226 を含む。本発明の好ましい方法では、電解めっき処理を利用して基材にコーティングを行う。外部の腐食及び内部のガス発生に対して追加の保護を行うために、カップ 26、226 を銅—スズ—亜鉛合金で後めっき（基材をカップ形に成形した後にめっき）することができ、このめっきによって、成形カップ 26、226 の全ての露出した面をコーティングすることが望ましい。別の実施形態では、カップ 26、226 を前めっきすることができ、この場合、基材をカップの形に成形する前に、基材の 1 又はそれ以上の面が 1 又はそれ以上の層の付着コーティングでめっきされる。材料のシート、ストリップ又はロールなどのより大きな基材から前めっきしたカップを切断した後でカップに成形する場合、カップの切断縁はコーティングを含まない。いくつかの実施形態では、カップ 26、226 には、前めっき及び後めっきの両方を行うことができる。また、カップ 26、226 をめっきすることにより、魅力的な外観のセル 10、210 が得られる。本明細書で利用する「めっき」という用語は電解めっきのことを意味する。

【0045】

好ましい実施形態では、カップ 26、226 の基材は銅の層を含むクラッド金属である。クラッド銅層は連続した銅の層を実現する。銅層は数多くの理由で有利である。銅層は、水素過電圧が比較的高いため、銅—スズ—亜鉛合金めっきが連続していない場合、或いはセルの製造中に損傷を受けた場合に、電解質が、ガスを多く発生させる低水素過電圧金属と直接接触することはない。銅は比較的延性もあり、これによりカップの成形処理中に亀裂が生じてその下の低水素過電圧金属層を露出するリスクが抑えられる。クラッド材料が好ましいのは、銅層が連続的であることと、銅層が被覆する層の組成物を基材に望ましい強度を与えるように選択できるという理由による。銅層は、軟銅、冷延鋼鉄、又はさらに好ましくはステンレス鋼などの鋼鉄の層に被覆されることが好ましい。基材材料は、バイクラッド材料であってもよく、或いはトリクラッド材料のように 3 又はそれ以上の層を有することもできる。様々な実施形態において、バイクラッド又はポリクラッド材料の層としてニッケルが使用される。ニッケルは、カップ 26、226 の接触端子面との低電気接触抵抗をもたらす。セルの大きさ及び材料に基づいて、強度、耐ガス性及び耐食性が最良の組み合わせとなるように層の相対的な厚さ及び基材材料の全体的な厚さを選択することができる。好ましいトリクラッド材料は、ニッケル—ステンレス鋼—銅のトリクラッド材料である。好ましいニッケル—ステンレス鋼—銅のトリクラッド材料のステンレス鋼は、構造的剛性を実現し、利用する特定のアノードカップ 26、226 の全体的な厚さに基づいて、50% を超える厚さで存在することが一般的であり、約 60% から約 92% の間で存在することが望ましく、約 85% の厚さで存在することが好ましい。ニッケル層の厚さは、アノードカップ 26 の全体的な厚みに基づいて、約 2% から約 20% の範囲にあることが一般的であり、約 3% から約 10% の範囲にあることが望ましく、約 3% から約 8% の範囲にあることが好ましい。銅層の厚さは、アノードカップ 26、226 の全体的な厚みに基づいて、約 5% から約 40% の範囲にあることが一般的であり、約 6% から約 30% の範囲にあることが望ましく、約 8% から約 15% の範囲にあることが好ましい。上記した全ての値は後めっきを施す前の値である。図 2 は、図 1 に示すカップ 26 の線 2-2 で切り取った断面図であり、図 5 は、好ましいトリクラッド基材で作製した図 4 に示す

カップ 2 2 6 の線 5-5 で切り取った断面図である。基材は、ステンレス鋼の基層 4 4、2 4 4、内側クラッド銅層 4 6、2 4 6 及び外側クラッドニッケル層 4 2、2 4 2 を有する。別の好ましいトリクラッド材料として、銅-ステンレス鋼-銅トリクラッド板がある。

【0046】

好ましい実施形態では、基材材料のコイルストリップが、3 又はそれ以上の徐々に大きなスタンピングダイを使用するスタンピング処理によって望ましい形状に成形され、その後コイルからアノードカップが打抜かれる。2 以下のダイを使用してアノードケーシングを成形すると、望ましくないセルガス発生の原因となる可能性がある。

【0047】

基材材料からカップ 2 6、2 2 6 を成形した後、これらのカップは、銅-スズ-亜鉛合金 5 0、2 5 0 の 1 又はそれ以上のコーティング又は層（図 2 及び図 5）で後めっきされ、電解質及び／又は対極 2 8、2 2 8 と接触した際に銅表面よりもガスの発生が少ない内面層と、腐食及び変色に耐性のある外面とが提供される。前めっきしたカップ 2 6、2 2 6 の場合、この 1 又はそれ以上のコーティングは、カップの成形前に基材材料の 1 又はそれ以上の面に施される。1 つの実施形態では、銅-スズ合金 5 0、2 5 0 は、第 1 の部分又は層 5 2、2 5 2 と第 2 の部分又は層 5 4、2 5 4 とを含み、この第 2 の部分又は層 5 4、2 5 4 は、層 5 2、2 5 2 に対して外部に位置し、内部層 5 2、2 5 2 と比較してスズの含有量の重量パーセントが大きく、銅の含有量の重量パーセントが小さい。また、カップ 2 6、2 2 6 に銅の層などのストライク層を設けて、銅-スズ-亜鉛合金の接着力を向上させることもできる。例えば、ニッケル-ステンレス鋼-銅、ニッケル-ステンレス鋼又は鋼鉄のカップ 2 6、2 2 6 に銅のストライク層を施して、（単複の）銅-スズ-亜鉛の層がカップ 2 6、2 2 6 の（単複の）非銅表面の層への接着力を向上させることができる。

【0048】

望ましいめっき被覆及び接着力、耐ガス性及び耐食性、及び外観となるように銅-スズ-亜鉛合金の組成を選択することができる。他の金属は避けることが望ましいが、めっき浴又は溶液中の不純物が原因で存在する可能性もある。カップ 2 6、2 2 6 の内面では外面よりもめっき電流密度が小さいため、内面及び外面においてめっき合金の組成が異なる傾向となる。

【0049】

1 つの実施形態では、セル内のガス発生を低く抑えるために、めっき合金の層 5 2 又は 2 5 2 などの内部又は内層は、走査電子顕微鏡法／エネルギー分散 X 線分光法（SEM／EDS）により中心部分で測定した場合、銅が 5 0 から 7 0 重量パーセント、スズが 2 6 から 4 2 重量パーセント、亜鉛が 3 から 9 重量パーセントの比率を含むことが好ましい。銅の量の下限は少なくとも 5 2 重量パーセントであることがさらに好ましく、少なくとも 5 6 重量パーセントであることが最も好ましい。銅の量の上限は多くとも 6 8 重量パーセントであることがさらに好ましく、多くとも 6 4 重量パーセントであることが最も好ましい。スズの量の下限は少なくとも 2 8 重量パーセントであることがさらに好ましく、少なくとも 3 2 重量パーセントであることが最も好ましい。スズの量の上限は多くとも 3 9 重量パーセントであることがさらに好ましく、多くとも 3 6 重量パーセントであることが最も好ましい。亜鉛の量の下限は少なくとも 4 重量パーセントであることがさらに好ましい。亜鉛の量の上限は多くとも 8 重量パーセントであることがさらに好ましく、多くとも 7 重量パーセントであることが最も好ましい。合金めっきの組成は、エネルギー分散 X 線分光法（EDS）を用いて、走査電子顕微鏡（SEM）内で高エネルギー電子のビームで表面に衝撃を与えることにより求められる。SEM／EDS 測定には、LEO（商標）4 3 8 VP 走査電子顕微鏡（LEO Electron Microscopy 社）及び ISIS（商標）ソフトウェア（ISIS Software 社）を含む OXFORD（商標）Ge 検出装置（Oxford Instruments PLC 社）が適している。測定は、ボスの平坦領域の中心部、すなわち、側壁でもなく又はカップの側壁と中心部と

10

20

30

40

50

の間の湾曲した接続領域でもない範囲で行い、カップの内側及び外側の両方がめっきされる場合には、カップの外側で測定を行う。中心部では、2つの異なる領域における銅、スズ及び亜鉛の組成を分析して平均する。測定に使用するSEMパラメータは、400×の倍率、3.2 nAのビーム電流、及び20 kVの加速電圧である。ニッケルなどの、めっきされたカップの外側中心部の測定中に検出されるカップ基材の隣接面の組成は、合金の組成には計上されない。めっき層に隣接する基材の層の中に存在する1又はそれ以上の同じ金属を含むカップ基材を試験する場合、結果として得られる測定値は実際よりも高くなる。例えば、Ni／ss／Cuのカップを試験する場合、カップ内部の試験時には、(単複の)銅、スズ及び亜鉛めっきの層の下部の銅クラッド層に起因して銅の測定値が実際よりも高くなる。SEM／EDSから求められる銅：スズ：亜鉛の比はコーティング全体の平均であるため、任意の個々の層の組成を求めるには、先にめっきした(単複の)層の(単複の)組成及び(単複の)厚さを考慮する必要がある。

【0050】

カップ26、226のめっき合金層の原子組成表面値を求めるには、X線光電子分光法(XPS)が有用である。測定される試料をカーボンテープに載せ、例えばPHI(登録商標)5600 ESCAシステム(Physical Electronics社)で分析する。個々の層を、次の層をめっきする前に試験することができる。カップ26、226の内側及び外側の両方がめっきされる場合、カップ26、226の外側で測定を行う。半球型分析器によって収集するために、Al K α 放射(1486.6 eV)を使用して光電子を励起する。刻み幅を0.4 eVに設定し、使用するバンドパスを93.9 eVに設定する。深さのプロファイリング中に測定される元素ラインは、C1s、O1s、Cu2p3、Zn2p3及びSn3d5である。Ta₂O₅の較正に基づく、スパッタ深さの間隔は全体の深さ112 nmに対して2.8 nmである。望ましい深さ(100 nm)で組成を取り、銅、スズ及び亜鉛に関して標準化して比率を得る。1つの実施形態では、めっき合金の層52又は252などの内部又は内層は、XPSによりケーシングの中心部分で測定した場合、銅が85から91原子パーセント、スズが6から11原子パーセント、亜鉛が2から6原子パーセントの比率を含むことが好ましい。銅の下限値は少なくとも85原子パーセントであることがさらに好ましく、少なくとも86原子パーセントであることが最も好ましい。銅の上限値は多くとも89原子パーセントであることがさらに好ましく、多くとも88原子パーセントであることが最も好ましい。スズの下限値は少なくとも7原子パーセントであることがさらに好ましく、少なくとも8原子パーセントであることが最も好ましい。スズの上限値は多くとも10原子パーセントであることがさらに好ましく、多くとも9原子パーセントであることが最も好ましい。亜鉛の下限値は少なくとも2原子パーセントであることがさらに好ましい。亜鉛の上限値は多くとも4原子パーセントであることがさらに好ましく、多くとも3原子パーセントであることが最も好ましい。

【0051】

カップ26、226の露出した外面には白色の外観を有することが望ましい場合がある。めっき合金の銅の含有量が少なくなり、スズの含有量が多くなるほど外観が白くなる。カップ26、226の外面を白色にするために、めっき面の銅の含有量は46重量パーセント以下であることが好ましく、銅の含有量が高すぎる場合、特に、組立中などに(水性KOHなどの)アルカリ電解質にさらされた場合、カップ26、226の外面が変色しやすくなる。従って、カップ26、226の外面が白色であり、変色への耐性もある別の実施形態では、外側めっき層54、254は、上述したようなSEM／EDSで測定した場合、銅が36から46重量パーセント、スズが42から57重量パーセント、亜鉛が6.5から9.5重量パーセントの比率であることが好ましい。銅の量の下限は少なくとも38重量パーセントであることがさらに好ましく、少なくとも39重量パーセントであることが最も好ましい。銅の量の上限は多くとも44重量パーセントであることがさらに好ましく、多くとも43重量パーセントであることが最も好ましい。スズの量の下限は少なくとも47重量パーセントであることがさらに好ましく、少なくとも48重量パーセントであることが最も好ましい。スズの量の上限は多くとも52重量パーセントであることがさ

らに好ましく、多くとも 51 重量パーセントであることが最も好ましい。亜鉛の量の下限は少なくとも 7.0 重量パーセントであることがさらに好ましく、少なくとも 7.5 重量パーセントであることが最も好ましい。亜鉛の量の上限は多くとも 9.0 重量パーセントであることがさらに好ましく、多くとも 8.5 重量パーセントであることが最も好ましい。

【0052】

1つの実施形態では、層 54 又は 254 などのめっき合金の外部又は外層の原子組成表面積の比率は、XPS によりケーシングの中心部分で測定した場合、銅が 73 から 84 原子パーセント、スズが 11 から 17 原子パーセント、亜鉛が 4 から 10 原子パーセントであることが望ましい。カップ 26、126 の内側及び外側の両方がコーティングされる場合、カップ 26、126 の外側で測定を行う。銅の下限値は少なくとも 75 原子パーセントであることが好ましく、少なくとも 76 原子パーセントであることがさらに好ましく、少なくとも 77 原子パーセントであることが最も好ましい。銅の上限値は多くとも 83 原子パーセントであることが好ましく、多くとも 81 原子パーセントであることがさらに好ましく、多くとも 80 原子パーセントであることが最も好ましい。スズの下限値は少なくとも 12 原子パーセントであることが好ましく、少なくとも 12 原子パーセントであることがさらに好ましい。スズの上限値は多くとも 16 原子パーセントであることが好ましく、多くとも 15 原子パーセントであることがさらに好ましい。亜鉛の下限値は少なくとも 5 原子パーセントであることが好ましく、少なくとも 6 原子パーセントであることがさらに好ましい。亜鉛の上限値は多くとも 9 原子パーセントであることが好ましい。

【0053】

さらなる実施形態では、コーティングが、内部層 52、252 と外層 54、254 との間に位置するとともに各々が内層及び外層の組成とは異なる組成を独立して有することができる 1 又はそれ以上の追加の層を含む。

【0054】

好ましい実施形態では、多段階の銅-スズ-亜鉛合金めっき処理を利用する。例えば、1つの実施形態では、2 又はそれ以上の異なる各々の電流密度で一定時間合金めっきが行われる。可変電流密度めっき処理では、異なる特性を示す 2 又はそれ以上の領域又は層を有する銅-スズ-亜鉛合金コーティングが形成される効率的なめっき処理を行うことを含む数多くの利点を得ることができる。1つの実施形態では、52、252 などの第 1 の領域又は合金層を比較的高い電流密度でめっきすることにより、ケーシング上に合金を急速に堆積することができ、必要なめっき時間が削減される一方で、合金めっき処理の最終ステップを異なる、好ましくは低い電流密度で行って、最も外面の部分、すなわち全体のめっき合金層組成の 52、254 などの第 2 の領域又は層に好ましい組成を実現する。可変電流密度めっき処理は特に有用であり、これによって合金層のコーティング組成が特定の表面の外観を実現できるようになるが、この合金層のコーティング組成は、セル内部のガス発生への耐性に関しては最良の組成でない可能性もある。しかしながら、めっき合金層の大部分、すなわち異なる電流密度でめっきされた表面部分の下側の部分を、表面部分と比較してより素早くめっきされるとともに内部のガス発生に対してより耐性を有する組成を有する形で形成することができる。本明細書で使用する場合、特に明記しない限り、電流密度は、めっきされる部品の総表面積当たりの電流という単位で表わされる。

【0055】

負極又は対極カップのための可変電流密度めっき処理の発見に関して、ニッケル、ステンレス鋼及び銅のトリクラッド材料から形成された非めっきカップは漏れを生じがちであることが分かった。漏れを防ぐ試みにおいて、カップ 26、226 を、約 43 アンペア/平方メートル (4 アンペア/平方フィート) の電流密度を利用して銅-スズ-亜鉛層でめっきした。しかしながら、作製したカップの中には、当初むらのある表面色及び/又は望ましくない表面色を示すものもあった。めっき表面層に比較的多量の銅が存在することにより、むらのある色が生じると考えられた。電流密度を下げることにより、めっき層内の銅の含有量が減少し、めっき層内のスズの含有量が増加することを発見した。本明細書で

示すように、第1の部分のめっき処理中に比較的大きな電流密度を利用し、最終部分の合金めっきステップ中には一般に約21.5アンペア/平方メートル(約2アンペア/平方フィート)未満の小さな電流密度を利用するような可変電流密度処理を利用することにより、常に望ましいめっきカップ26、226が形成される。可変電流密度めっきカップは、第1の領域又は層よりもスズの含有量が多いめっきの第2の上側領域又は上層よりも銅の含有量が多いカップ基材のより近くに第1の領域又は層を配置することにより、変色に耐性を有する望ましい外観が表面に与えられ、第1の領域は内部のガス発生に対してより大きな耐性を有することを示している。

【0056】

成形カップ26、226上の1又はそれ以上の層又は領域を含むめっき銅-スズ-亜鉛合金コーティングの全体の厚さは、カップの中心部分において一般に0.7から4.0 μ mである。カップ26、226の内側及び外側の両方がめっきされる場合、外側で測定を行う。示された全体のめっき厚さの下限は、少なくとも1.0 μ mであることが望ましく、少なくとも1.25 μ mであることが好ましい。全体のめっき厚さの上限は、多くとも3.0 μ mであることが望ましく、多くとも2.5 μ mであることが好ましい。可変電流密度めっき処理を利用する場合、合金の層54、254などの面又は第2の部分又は層は、成形カップ26、226の中心部分の外面上のめっき合金コーティング全体の厚さの約4.0から約20.0パーセントを形成することが一般的であり、約6.0から約15.0パーセントを形成することが望ましく、約10.0パーセントを形成することが好ましい。従って1つの実施形態では、54、254などの表面部分又は層の厚さは、約0.1から約0.5 μ mの範囲にあることが一般的であり、約0.15から約0.40 μ mの範囲にあることが望ましく、約0.20から約0.30 μ mの範囲にあることが好ましい。本明細書で上述したように、可変電流密度めっきを利用する場合、めっき合金層は、層又は領域間に明確な組成境界を有さない場合がある。層52と54との間、及び層252と254との間などの層又は下層間に組成勾配又は移行領域が存在する場合もある。銅-スズ-亜鉛めっきが薄すぎる場合、カップ26、226の被覆が不完全となる可能性がある。めっきが厚すぎる場合、セル10の組み立て中、カップ26、226、缶12及びガスケット30が互いに正しく嵌合しない可能性がある。セルの組み立ての問題を生じることなく、カップ26、226の内面を覆うめっきの連続層を施すことが望ましい。

【0057】

X線蛍光(XRF)を使用してコーティングの全体の厚さを求めることができる。カップの中心部分から平坦な円板を打抜く。銅、ニッケル及びスズ金属の基準を使用して較正した(例えば、Matrix Metrologies社から入手可能な)XRF分光器を使用して円板を照射する。照射板から放射される蛍光X線に基づいてスズの量を測定する。スズの測定量及び(上述したように)SEM/EDSによって求めたコーティングの全体的な組成を使用して、コーティングの全体的な厚さを計算する。焦点形イオンビーム顕微鏡(FIB)を使用してコーティングの層の厚さを求めることができる。試験されるカップの一部に約5 μ mの厚さの二酸化ケイ素のコーティングを施して表面を保護する。例えばMicrion(商標)2500 FIBシステム(Micrion Corp.、現在のFEI Company)によって、高エネルギーGaイオンのビームを使用して、銅-スズ-亜鉛コーティングを貫く溝を掘り、薄い断面を作成する。次に、カップを傾け、走査電子顕微鏡を使用して撮像する。その後、SEM画像で層を測定する。

【0058】

缶12、212は、図1及び図4のセル10、210の底部を形成する。この缶は、カップがセルの閉鎖力及び密封力に耐え、通常の使用中にセル10、210内に存在し得る内部圧力が生じた場合でもガスケット30、230及びカップ26、226と適切な密封を維持するのに十分な機械的強度を有する金属で作られる。また、缶はセル10、210の外部接触端子として機能するため、基材の材料は良好な導電性も有する。缶12、212は、セル10、210を使用する環境、及びセル10、210の内部成分と接触する環境の両方において良好な耐食性を有する材料で作られる。好ましい材料の例としてニッケ

ルめっき銅鉄がある。

【0059】

ガスケット30、230は、セル10、210に対して圧縮密封を行うエラストマ材料から作られる。適当なエラストマ材料の例にナイロンが挙げられる。任意に、ガスケット30、230、カップ及び／又は缶の密封面に密封剤を塗布することができる。当業者であれば、適当な密封材料について認識するであろう。例として、単独の又はエラストマ材料又はエチレン酢酸ビニルと組み合わせたいずれかのアスファルト、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などの熱可塑性エラストマが挙げられる。好ましい密封剤に、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Foxboro Adhesives, LLC社から発売されているSWIFT（登録商標）82996がある。鑄造ガスケット30、230の代わりに非導電性接着剤を使用して、缶の側壁16、216の内面をカップの側壁36、236の外面に封止することができる。本明細書で使用する場合、負極又は対極にさらされるカップの表面積とは、ガスケット又は接着剤で覆われておらず、負極又は対極及び／又は電解質と接触できるカップの内面の部分のことである。

10

【0060】

1つの実施形態では、対極又は負極28、228は、活物質としての亜鉛、及び水性アルカリ電解質を含む。亜鉛は低ガス発生亜鉛である。低ガス発生亜鉛の例が、米国特許第6,602,629号及び第5,464,709号及び米国特許第2005/0106461 A1号公報に開示されており、これらの特許は引用により本明細書に組み入れられる。

20

【0061】

米国特許第2005/0106461 A1号公報に開示されるように、好ましい亜鉛は、ビスマス、インジウム及びアルミニウムを含み、好ましくは約100±25重量ppmのビスマス、約200±30ppmのインジウム及び約100±25ppmのアルミニウムを含む亜鉛合金粉末である。この合金は、約35±10ppmの鉛を含むことが好ましい。金属-空気セルにとって好ましい平均粒子サイズ(D₅₀)は130ミクロン未満であり、約90から約120ミクロンであることがさらに好ましい。合金の好ましい特性として、タップ密度が2.80g/ccよりも大きく3.65g/cc未満であり、BET比表面積が400cm²/gよりも大きく、KOH吸収値が14パーセント以上であることが挙げられる。金属-空気セルにとって好ましい亜鉛粉末の例に、ベルギー国ブリュッセルのN. V. Umicore, S. A. 社製の製品グレードNGBIA 100、NGBIA 110及びNGBIA 115があり、NGBIA 115が最も好ましい。亜鉛/酸化銀セルなどの亜鉛/金属酸化物又は二酸化物セルに好ましい亜鉛粉末はBIAであり、これもN. V. Umicore社から入手可能である。電解質は水酸化カリウムを含むことができる。いくつかの実施形態では、水酸化ナトリウムが、水酸化カリウムの全て又は一部に取って代わることができる。

30

【0062】

対極又は負極28、228は、結合剤又はゲル化剤を使用するゲル状電極であることが好ましい。金属-空気セルに適したゲル化剤の例として、米国オハイオ州クリーブランドのNovelon Inc. 社が提供するCARBOPOL（登録商標）940及びCARBOPOL（登録商標）934などの100%酸性型のアクリル酸ポリマー、及び米国ニューヨーク州ニューヨークのTomen America社が提供するSANFRESH（商標）DK-300及びDK-500 MPSなどの架橋ポリアクリル酸ナトリウムが挙げられる。SANFRESH（商標）DK-300が好ましい。亜鉛/金属酸化物セルに適したゲル化剤の例として、米国デラウェア州ウィルミントンのHercules社が提供するカルボキシメチルセルロース(CMC)及びペンシルベニア州フィラデルフィア(米国)のFMC Corporation社からAC-DI-SOL（登録商標）として入手可能な改質CMCが挙げられる。

40

【0063】

50

例えば、対極 28、228 は、ガス発生を減少させるための、或いはセルの性能を向上させるための他の原料を含むことができる。例として、酸化亜鉛、水酸化インジウム、及び 1 又はそれ以上の界面活性剤が挙げられる。金属-空気セル及び亜鉛/金属酸化物セルの両方に好ましい界面活性剤に、米国コネティカット州ウォリントンフォードの Byk Chemie 社が提供する DISPERSIB YK (登録商標) D 102 及び D 190 などのアニオン性ポリマー界面活性剤がある。

【0064】

セルが水素発生セルの場合、触媒電極 20 は触媒混合物の層を有し、この内部で水素発生反応が起こる。混合物としては、米国ペンシルベニア州ピッツバーグの Calgon 社が提供する PWA 炭素、又は米国テキサス州マーシャルの American Norit 社が提供する DARCO (登録商標) G60 炭素などの炭素、及びポリテトラフルオロエチレン樹脂などの結合剤により結合される酸化マンガンなどの触媒物質を挙げることができる。触媒物質は、水素発生セルには任意であるが、酸素発生セル及び亜鉛-空気電池セルには必要である。この層は、混合物を電解質で湿らせることができるようにやや多孔性である。触媒電極 20 内の水が反応し、水素発生セル内に水素ガスを発生させる。電流コレクタは、ワイヤスクリーン又はエキスパンデッドメタルの形の導電性で耐食性の金属であってもよく、ニッケルが適当な材料の例である。触媒層に積層された疎水性膜により、セルからの水の損失又はセル内への水の獲得に対する障壁が設けられる。この障壁は、電極積層処理及びセルの閉鎖中に加わる力に耐えるだけの十分な強度を有し、電解質と接触しても安定している。ポリテトラフルオロエチレンフィルムが適当な材料の例である。

【0065】

セルが水素発生セルである場合、触媒電極 20 の疎水性膜 22 と缶底部 14 との間に拡散層 38 が配置される。この拡散層 38 は、セル 10 外部からの酸素が缶底部 14 の開口部 18 を通じて触媒電極 20 まで拡散できるように非水素発生セル内の酸素に対して十分な透過性を有する。酸素拡散層 38 に適した材料の例に PTFE フィルムがある。

【0066】

酸化銀、二酸化マンガンなどの活物質を含む正極を有する電気化学セルの実施形態では、正極は、活物質、導電性材料及び結合剤を含む混合物から鑄造された円板状のペレットであってもよい。図 4 に示すように、正極ペレットを触媒電極缶 212 の底部内面に直接接触させるとともに底部内面に広がるように配置して、その周囲がガスキットの基部と缶の内面との間で圧縮されるようにすることができる。酸化銀は、アルカリ電解質にわずかに溶けるため、セパレータの少なくとも 1 つの層は、銀イオンに対して不透過性でなければならない。触媒電極内の特定の材料及び相対量は、最終用途を含む要因によって異なってもよい。例えば、導電性材料はグラファイトであってもよい。アルカリ電解質は、水酸化カリウム、又は水酸化カリウムと水酸化ナトリウムとの両方を含むことが望ましい。

【0067】

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 社が提供する SWIFT (登録商標) 82996 などの熱可塑性ホットメルト接着剤のような密封剤を使用して、触媒電極 20 の周辺部と拡散層 38 とを共に結合し、及び/又は拡散層 38 の周辺部を缶 20 の周辺部に結合してセルの密封性を向上させることができる。

【0068】

拡散層 38 と缶底部 14 の中心部分との間に多孔性材料の層を置くことができる。この層を含む場合、この層を拡散層 38 の周辺部まで延ばさないことにより、障壁膜の周辺部を缶底部 14 に対してしっかりと封止できるようになる。

【0069】

セパレータ 24、224 は、非導電性かつイオン透過性であり、触媒電極 20、220 を対極 28、228 から電氣的に絶縁する一方で、イオンを通過できるようにする。セパレータ 24、224 は、1 又はそれ以上の層を含むことができ、この層は同じ材料であっても、或いは異なる材料であってもよい。好ましいセパレータ 24、224 は、2 つの層

を有し、一方は、米国ノースカロライナ州シャーロットのCelgard社が提供するCELGARD（登録商標）5550などの、界面活性剤で処理した空気透過性で可湿性の不織ポリプロピレンフィルムで、対極28、228に隣接し、他方は、CELGARD（登録商標）3501などの疎水性ポリプロピレン膜で、触媒電極20、220に接する。セパレータ24、224の層は、カルボキシメチルセルロース及びポリビニルアルコール（重量比9：1）のブレンドなどの接着剤で触媒電極20、220に、及び互いに接着されることが好ましい。触媒電極が1又はそれ以上の酸化銀及び二酸化マンガンを含む実施形態では、セパレータは、セロファン及びポリエチレンの層を含む積層材料であることが好ましい。正極220が酸化銀を含むセルでは、セパレータ224は銀イオンに耐性がある。このようなセルでは、セパレータ224は、銀イオンは通さないがヒドロキシルイオンは通すポリエチレン／セロファン積層体などの障壁層と、電解質溶液を保持するとともにヒドロキシルイオンが正極及び負極220及び228の間を通過できるようにするセルロース又はポリビニルアルコールなどの材料で作られた浸漬層とを含むことができる。

10

【0070】

セル10、210の製造中、カップ26、260はひっくり返されることが好ましく、カップ26、260内に対極28、280の成分が入れられる。2段階処理で成分を挿入することができ、最初に（亜鉛、結合剤及び $\text{In}(\text{OH})_3$ などの）乾燥材料が分注され、その後電解質溶液が分注され、この電解質溶液は、例えば水性KOH溶液、界面活性剤及び酸化亜鉛を含むことができる。或いは、湿性の及び乾燥性の成分を前もってブレンドし、その後、1段階でカップ26、226内に分注又は押出ししてもよい。その後、カップ縁35、235を覆ってガスケット30、230が配置される。

20

【0071】

拡散層38（存在する場合）、電極20、220及びセパレータ24、224を缶12、212内に挿入することができ、その後、缶がひっくり返されてカップ／ガスケット組立体に押し付けられる。缶の縁34、234が内向きに変形され、ガスケット30、230に対して圧縮されることにより、ハウジング内のセル成分を密封ようになる。

【0072】

クリンピング、コレクティング、スエージング、リドローイング、及び必要に応じてこれらの組み合わせを含む任意の適当な方法を使用して、ケーシングの縁を内向きに変形させてセルを密封することができる。ボタンセルは、良好な密封を行う一方でセルをダイから容易に除去できるように、分割ダイによるクリンピング又はコレクティングによって密封されることが好ましい。本明細書で使用する場合、分割ダイとは、閉じられたセルを挿入及び除去する開口部を拡大するために、広げることができる断片を成形面を含むダイのことである。個々の断片が独立して動き、セルに損傷を与えたり又はその挿入又は除去を妨げないようにするために、断片の一部を自由に動かないように接合又は結合することが好ましい。好ましいクリンプ機構及び処理が、同一出願人の米国特許第6,256,853号に開示されており、該特許は引用により本明細書に組み入れられる。

30

【0073】

金属－空気セル10が組み立てられた後、缶底部14に開口部18、218が存在する場合、セル10を使用する準備ができるまで、開口部18、218を覆って適当なタブ又は接着テープ（図示せず）を加えることができる。

40

【0074】

上述したように、基材材料が望ましい形状に成形された後、カップ26、226は銅－スズ－亜鉛合金の層又はコーティングでめっきされる。任意の適当な処理を利用してカップをめっきすることができる。コーティングを施すのに好ましい処理は電気めっきである。電気めっき装置の例として、以下に限定されるわけではないが、バレルめっき装置、ラックめっき装置、振動めっき装置、及び噴流層電極めっき装置が挙げられる。成形カップ基材に銅－スズ－亜鉛合金を直接加えるか、或いは銅－スズ－亜鉛合金の層をカップに加える前に、基材の少なくとも一部を銅、ニッケル又はスズなどの別の金属でコーティングすることができる。中間金属コーティングとして1又はそれ以上の金属又は合金を含むこ

50

とができ、銅－スズ－亜鉛層の堆積を容易にするために、例えば活性ストライク層としてこの中間金属コーティングを施すことができる。

【0075】

好ましい実施形態では、カップ26、226の後めっきは、噴流層電極めっき装置を使用して行われる。噴流層電極めっき装置の例が、米国特許第6,193,858号に記載されており、該特許はその全体が引用により本明細書に組み入れられる。好ましい噴流層電極めっき装置が、ロードアイランド州ポータケットのTechnic Inc社から市販されている。噴流層電極めっき装置は、洗浄、活性化、めっき、不動態化及びすすぎなどの処理ステップ中に、アノードカップを周期的に循環する、或いは容器を通る経路を移動する様々な組成の溶液流を利用する。噴流層電極めっき装置は、以下に限定されるわけではないが、アノードカップのスズめっき処理に利用することができるめっきチャンバ、洗浄ステーション、すすぎステーション、活性化ステーション、及び不動態化ステーションのうちの1又はそれ以上、好ましくは複数のステーションを含むことができる。めっき処理はクリーンルーム環境で行われることが好ましい。カップ26、226の内面にめっきを行うステップは、亜鉛－金属酸化物セル、特に正極の活物質として酸化銀を利用するものに対してのみ望まれる。

【0076】

噴流層電極めっき装置のめっきチャンバ100の1つの実施形態の例を図3に示す。めっきチャンバ100は、内部に流体循環レセプタクル104を有するタンク102を含む。レセプタクル104は、好ましくはタンク102の底部に接続され、溶液又は流体が通過できる流体開口部106を含む。流体が流体開口部106を通過して容器110の入口フランジ112に入ることができるように、容器110がレセプタクル104に取り外し可能に接続される。めっき処理が行われた後、カップ26、226を含む容器110をめっきチャンバ100のレセプタクル104から取り外し、さらなる処理のために噴流層電極めっき装置の別のステーション又は他の場所へ動かすことができる。

【0077】

容器110は、円錐形の底部114を有する一般に垂直に延びるシリンダである。めっきされるカップ26、226が容器110に詰め込まれる。容器110は、カップ26、226にめっきステップを行うのに十分な望ましいレベル又は容量でタンク102に入れられた、以下で説明するようなめっき溶液に浸漬され、容器の入口フランジ112は、めっきチャンバ100の流体開口部106に接続される。めっき溶液は、入口フランジ112を通過して容器110に（約18.9から約56.8リットル（5.0から15.0ガロン）／分、好ましくは約30.3から約39.7リットル（8.0から10.5ガロン）／分などの）比較的高速で導入される。重力により、カップ26、226が、円錐形の底部114に沿って下向きにかつ入口フランジ112のスクリーン116へ向けて径方向内向きに引き寄せられる。スクリーン116の上の範囲のカップ26、226が、めっき溶液とともに容器110のシャフト118内に上向きに押し込まれる。カップ26、226及びめっき溶液が、シャフト118の上に位置する偏向板プレート120に接触し、円錐形の偏向板122に沿って径方向外向きかつ下向きに導かれる。カップ26、226が円錐形の偏向板122から離れ落ち、円錐形の底部114においてカップ26の層に再び加わる。

【0078】

バスケット又はメッシュの形の円形アノード126が容器110を取り囲み、アノード126から、容器110の側壁内の溶液産出スクリーン128及びいずれかのカップ26、226及びこれらの間のめっき溶液を通じて円形カソードリング124へ電流が導かれる。1つの実施形態では、アノード126はチタンクラッド銅ロッドを含む。めっき溶液は、溶液産出スクリーン128を通過して容器110から出ることができ、再循環して容器110へ戻ることができる。容器110を取り囲む円形アノード126のバスケットが、アノードとカップ26、226のカソードの移動層との間で同じ距離を保持することにより、めっき電流密度が均一になる。カップ26、226が容器110の底部に沈降すると

、これらがカソードリング124と電氣的に直接接触してめっきされる。容器110の設計によって、カップ26、226が分散されることにより入れ子状態になることが防がれ、この結果、個々のカップ26、226の表面全体が完全にめっき被覆される。アノードバスケット126及びカソードリング124は、適当な電源及び制御盤に接続される。

【0079】

めっき又はその他の溶液、又は溶液の成分は、必要となるまで図3に示す109A、109B又は109Cなどのタンクに収容することができる。その時点で、ポンプ108を利用して容器110内で、及び／又は109A、109B及び109Cなどの所定の1又は複数のタンクへ及びこれらのタンクから溶液を循環させる。1又はそれ以上のフィルタを使用して、めっき溶液から汚染物質を除去することができる。噴流層電極めっきチャンバ100は、望ましい処理ループを実現するための任意の数のライン、ポンプ、フィルタ、及びバルブを含むことができる。

10

【0080】

めっきチャンバ100では、銅、スズ及び亜鉛を含む所定の容量及び濃度のめっき溶液が利用される。めっき溶液の量は、めっきチャンバ100の寸法のほか、めっきする部品の容量などの因子によって決まる。例えば、1つの実施形態では、アノードカップの大きさにもよるが、一般に重量が約218.3から約408.2グラム(7.7から14.4オンス)である約500mlの容量のカップ26、226をめっき溶液内で1回に利用する。好ましい実施形態では、めっきチャンバ100内で、銅、スズ及び亜鉛金属塩、シアン化物及び腐食剤、1又はそれ以上の光沢剤及び水を含む約83リットルのめっき溶液を利用する。めっき溶液の量及びその成分を調節して、カップ26、226に望ましいめっき特性を実現することができる。以下で説明するように、めっきチャンバ100は、めっき組成物を所定の温度範囲内に保持するために冷却機を含むことが好ましい。好ましい実施形態では、めっき処理中に機械的振動機を利用して容器110を振動させる。

20

【0081】

めっき溶液は、ドイツ国シュヴェービッシュグミュントのUmicore Galvanotechnik GmbH社が提供するMIRALLOY(登録商標)2844めっき溶液内に存在するようなシアン化カリウム、腐食剤、及び2つの光沢剤に加えて、シアン化スズの形のスズ、シアン化銅の形の銅、及びシアン化亜鉛の形の亜鉛を含むことが好ましい。シアン化銅は、約6g/リットルから約18g/リットルの量で存在することが一般的であり、約8g/リットルから約16g/リットルの量で存在することが好ましい。シアン化スズは、約35g/リットルから約130g/リットルの量で存在することが一般的であり、約50g/リットルから約110g/リットルの量で存在することが好ましい。シアン化亜鉛は、約0.40g/リットルから約1.5g/リットルの量で存在することが一般的であり、約0.75g/リットル～約1.25g/リットルの量で存在することが好ましい。

30

【0082】

めっき溶液はまた、以下に限定されるわけではないが、腐食剤、光沢剤、抗酸化剤、水などの様々な成分を含むことができる。

【0083】

適当な腐食剤の例には、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムが含まれる。好ましい実施形態では、腐食剤は、約15から約45g/リットルの量で利用されることが一般的であり、約20から約40g/リットルの量で利用されることが好ましい。好ましい実施形態では、シアン化カリウムは、約45から約95g/リットルの量で利用されることが一般的であり、約50から約85g/リットルの量で利用されることが好ましい。

40

【0084】

カップ26、226上の銅－スズ－亜鉛合金めっきの厚さは、印加する電流、電流密度、めっき時間、めっきされる容器110内のアノードカップの重量、めっき浴の金属含有量、及び容器110を通るめっき溶液の流量を含む数多くの因子によって決まる。1つの実施形態では、めっき時間は約5分から約70分の範囲であり、約15分から約50分の

50

範囲であることが望ましく、約 20 分から約 35 分の範囲であることが好ましい。本明細書で説明したように、本発明の好ましい実施形態では、望ましい特性を有するめっき銅—スズ—亜鉛合金コーティングを実現するために 2 又はそれ以上の異なる電流密度でのめっきを含む可変電流密度処理を利用することが望ましい。好ましい実施形態では、銅—スズ—亜鉛合金の層又は領域が高い電流密度でめっきされ、その後、第 2 の銅—スズ—亜鉛合金の層又は領域が低い電流密度を利用してめっきされ、カップの外側の露出面を形成することが好ましい。1 又はそれ以上のめっき浴又は溶液内で可変電流密度処理を行うことができる。好ましい実施形態では、カップを、銅—スズ—亜鉛合金により、高い電流密度で一定時間めっきし、その後、カップを同じ溶液内に保持したまま、追加の時間の間、電流密度を第 2 の低い電流密度に減少させる。比較的高い電流密度のカソード電流密度は、一般に約 10 から約 1,076 アンペア/平方メートル (1 から 100 アンペア/平方フィート) の範囲に及ぶ。高い電流密度は、少なくとも 16 アンペア/平方メートル (1.5 アンペア/平方フィート) であることがさらに好ましく、少なくとも 26.9 アンペア/平方メートル (2.5 アンペア/平方フィート) であることが最も好ましい。高い電流密度は、多くとも 107.6 アンペア/平方メートル (10 アンペア/平方フィート) であることが好ましく、多くとも 86.1 アンペア/平方メートル (8 アンペア/平方フィート) であることが最も好ましい。本発明の 1 つの実施形態では、比較的低い電流密度は、一般に約 1.0 から約 27.0 アンペア/平方メートル (0.1 から 2.5 アンペア/平方フィート) の範囲に及ぶ。低い電流密度は、21.5 アンペア/平方メートル (2 アンペア/平方フィート) 未満であることが好ましい。低い電流密度は、少なくとも 4.3 アンペア/平方メートル (0.4 アンペア/平方フィート) であることがさらに好ましく、少なくとも 6.4 アンペア/平方メートル (0.6 アンペア/平方フィート) であることが最も好ましい。低い電流密度は、多くとも 16.2 アンペア/平方メートル (1.5 アンペア/平方フィート) であることがさらに好ましく、多くとも 12.9 アンペア/平方メートル (1.2 アンペア/平方フィート) であることが最も好ましい。高い電流密度のめっき及び低い電流密度のめっきの範囲は重なるようになっているが、低い電流密度が、利用する高い電流密度よりも常に小さいことは理解されよう。本明細書で前述したように、結果として得られる銅—スズ—亜鉛合金めっきは、完成したセルに組んだ場合、下部の内部領域又は内層の銅—スズ—亜鉛合金めっきのコーティングよりも周囲大気に露出する表面部分の方がスズの重量パーセンテージが大きくて銅の重量パーセンテージが小さい層又は領域を形成する。

【0085】

ポンプ 108 と容器 110 との間に位置するインライン流量計で測定しためっき溶液の流量は、約 11.4 から約 75.7 リットル/分の範囲に及ぶことが一般的であり、約 22.7 から約 56.8 リットル/分の範囲に及ぶことが望ましく、約 30.3 から約 37.9 リットル/分の範囲に及ぶことが好ましい。説明した他の処理に利用される別の溶液、すなわちすすぎ溶液、アルカリ洗浄溶液、酸エッチング又は洗浄溶液、不動態化溶液等の流量は、めっき溶液に関して上述した流量の範囲と同じ範囲内で独立して異なってもよい。めっき中、めっき組成は約 50℃ から約 70℃ の温度で維持されることが一般的であり、約 56℃ から約 64℃ の温度で維持されることが望ましく、約 60℃ から約 64℃ の温度で維持されることが好ましい。

【0086】

カップ 26、226 をめっきする方法は、銅—スズ—亜鉛合金のめっきステップ前に行われる 1 又はそれ以上の前めっきステップと、カップ 26、226 がめっきされた後に行われる 1 又はそれ以上の後めっきステップとを含むことが好ましい。1 つの実施形態では、噴流層電極めっき装置を利用して、カップ 26、226 のめっきを行う以外に 1 又はそれ以上の前めっき又は後めっきステップを行うことが好ましい。第 1 のステップでは、所定量のアノードカップが容器 110 に詰め込まれる。1 つの実施形態では、カップ 26、226 を含む容器 100 は、第 1 の処理ステップを行う噴流層電極めっき装置の第 1 のステーションから少なくとも第 2 の処理ステップを行う第 2 の処理ステーションへ動かされ

、この場合、これらの処理ステップの一方は、アノードカップを銅－スズ－亜鉛合金でめっきするステップに参与する。代替の実施形態では、容器 110 は、引用により本明細書に組み入れられる米国特許第 6, 193, 858 号に記載されるように一方のステーションに保持され、このステーションでは、銅－スズ－亜鉛合金めっき処理及び少なくとも 1 つの別の処理が、好ましくはステーションを通じて異なる処理溶液を循環させることにより連続して行われる。

【0087】

複数のステーションを有する噴流層電極めっき装置を参照しながら、次のカップの処理ステップについて説明するが、説明したように、1 つのステーションで同じ処理ステップを行うことができることを理解すべきである。

【0088】

好ましい実施形態では、カップにアルカリ洗浄処理を行い、その後、好ましくは水で、最も好ましくは脱イオン水でカップをすすぐことにより、噴流層電極めっき装置の容器 110 内で負極又は対極カップ 26、226 が処理される。次に、カップは酸洗浄又はエッチングステップを受け、その後、さらにすすぎステップを受ける。次に、銅－スズ－亜鉛合金をめっきする直前に、任意でカップを（約 8.22 g / リットル（5 オンス / ガロン）の水などの）シアン化物溶液に前浸漬して前処理することができる。その後、カップ 26 は、銅－スズ－亜鉛合金でめっきされ、再びすすがれる。その後、酸による後浸漬の後に腐食剤によって後浸漬するか、或いは塩による後浸漬かのいずれかを利用してカップを不動態化し、すすいだ後で乾燥させる。

【0089】

残留物が存在する場合、アルカリ洗浄ステップを利用してカップの表面の残留物を除去する。従って、1 つの実施形態では、一般にカップが比較的きれいな場合、アルカリ洗浄ステップは行わない。銅－スズ－亜鉛合金めっきに関して本明細書で上述したように、アルカリ洗浄溶液を利用して容器 110 内でカップ 26、226 を循環させることによりカップ 26、226 を洗浄する。好ましい実施形態では、サウスカロライナ州ロックヒルの A t o t e c h U S A 社が提供する A T O T E C H（商標）373 金属洗浄剤を洗浄剤として利用する。A T O T E C H（商標）373 を、一般的には約 14.64 から約 109.48 ミリリットル / リットル（約 2 から約 14 オンス / ガロン）、望ましくは約 31.28 から 93.84 ミリリットル / リットル（約 4 から約 12 オンス / ガロン）、好ましくは約 46.92 から約 78.20 ミリリットル / リットル（6 から約 10 オンス / ガロン）、最も好ましくは 62.56 ミリリットル / リットル（約 8 オンス / ガロン）の量で水に、好ましくは脱イオン水に混ぜ合わせて洗浄溶液を形成する。アルカリ洗浄溶液は、約 48.89 °C（120 °F）から約 60.0 °C（140 °F）の温度に維持されることが一般的であり、約 48.88 °C（120 °F）約 60.0 °C（140 °F）の温度に維持されることが好ましい。アルカリ洗浄ステップは、一般にカップ 26 が望ましい程度に洗浄されるまで、一般に約 3 から約 5 分間行われる。1 つの実施形態では、上述したような振動装置を利用して、カップ 26、226 を収容した容器 110 を振動させる。振動装置は、容器 110 に取り付けられることが好ましく、この結果、振動装置はステーションからステーションへ運ばれることになる。特に示さない限り、任意ではあるが個々のステーションにおいて振動装置を使用することが好ましい。

【0090】

アルカリ洗浄ステップの後、容器 110 はすすぎステーションへ運ばれる。水、好ましくは脱イオン水を利用してカップをすすぎ、あらゆる残留アルカリ洗浄溶液を除去してめっき処理の次のステップに持ち越さないようにする。すすぎステップでは、スズめっきに関して本明細書で上述したように、カップを容器 110 内で循環させる。1 つの実施形態では、カップ 26、226 は、2 つの別個のタンク内で、一般にタンクあたり約 10 から約 60 秒の時間すすがれる。任意で、容器 110 内のカップ 26、226 を、すすぎタンク内で処理する前に別個のタンク内で、好ましくはかき混ぜながら手動でスプレーすすぎすることができる。手動のスプレーすすぎ中には、振動装置を利用しないことが好ましい

。

【0091】

すすがれたカップ26、226は活性化ステーションへ運ばれ、そこでカップ26、226は、活性化溶液とともに容器110内で循環される。カップの活性化には、硫酸などの酸を含む酸性溶液を利用することが好ましい。その他の酸を使用することもできる。酸は、ガスをほとんど発生せず、活性化中にカップを侵食しないものであることが好ましい。酸性陰イオンはめっき溶液中のスズ陰イオンと同じものであることが好ましい。酸は、溶液の総重量に基づいて、約6から14重量パーセントの量存在することが一般的であり、約8から12重量パーセントの量存在することが望ましく、約10重量パーセントの量存在することが好ましい。活性化ステップでは、カップ26、226の表面をめっきのために活性化する。カップ26、226は、一般に約1から約10分の時間、容器110内で循環される。活性化溶液は、約12.78℃(55°F)から約35℃(95°F)の温度に維持されることが一般的であり、約18.33℃(65°F)から約35℃(95°F)の温度に維持されることが好ましい。

10

【0092】

活性化の後、銅-スズ-亜鉛合金めっきステーションへの活性化溶液の持ち越しを低減させるために、カップ26、226を別のすすぎステーションですすぐことが好ましい。アノードカップは、水、好ましくは脱イオン水とともに、好ましくは振動装置を利用して、一般に約10から約40秒の時間、容器110内で循環されることが好ましい。

20

【0093】

すすぎ処理の後、めっきチャンバ100を利用して、本明細書で上述したように銅-スズ-亜鉛合金めっきの処理ステップが行われる。

【0094】

カップ26、226が銅-スズ-亜鉛合金でめっきされた後、本明細書で上述したように、アノードカップは振動装置を利用して、好ましくは水で、適当なタンク内において容器110内でスプレーすすぎされる。すすぎは、一般に泡立ちの停止が観察されるまでの時間行われる。すすぎ時間は、一般に約1から約2分の範囲に及ぶ。

【0095】

さらなるステップでは、カップ26、226は、本明細書で上述したように1又はそれ以上のタンク内で水、好ましくは脱イオン水を利用して1又はそれ以上の次のすすぎを受け、この場合カップ26、226は容器110内で循環される。このすすぎの目的は、不動態化ステップの前にあらゆるめっき溶液及びシアン化物残留物を除去することにある。容器110は、1又はそれ以上のすすぎステップ中に振動されることが好ましい。カップは、個々のタンク内で約60から90秒の時間すすがれる。

30

【0096】

本発明のカップ26、226の銅-スズ-亜鉛めっき処理のさらに別のステップでは、めっきカップ26、226が不動態化ステップにおいて不動態化される。いくつかの不動態化処理を使用することができる。1つの不動態化処理では、カップは、2容量パーセントの硫酸などの酸を含む不動態化溶液とともに容器110内で循環される。カップ26、226は、好ましくは振動装置を使用して、不動態化溶液とともに約10から30秒間容器110内で循環される。不動態化溶液の温度は、約17.78℃(64°F)から約28.89℃(84°F)の範囲にあることが好ましく、約23.33℃(74°F)から約26.66℃(80°F)の範囲にあることがさらに好ましい。酸による不動態化ステップに続き、カップ26、226は、以下に限定されるわけではないが、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムなどの塩基を含む追加の不動態化溶液とともに容器110内で循環される。不動態化溶液は、約1.5重量パーセントのRAYON(登録商標)グレードのNaOHである。カップ26、226は、好ましくは振動装置を利用して、一般に約10から約30秒の範囲の時間、不動態化溶液とともに容器110内で循環される。不動態化溶液の温度は、約17.78℃(64°F)から約28.89℃(84°F)の範囲にあることが一般的であり、約23.33℃(74°F)から約26.66℃(80°F)の

40

50

範囲にあることが好ましい。不動態化ステップは、一般にカップ 2 6、2 2 6 上の銅ースズー亜鉛合金面の変色を防ぐ。その後、不動態化溶液は、カップ 2 6、2 2 6 から排出される。代替の不動態化処理では、カップは、約 5 0 g / リットルの M I R A L L O Y (登録商標) 後処理塩の溶液などの塩溶液を含む不動態化溶液とともに、約 3 0 から 1 2 0 秒間、好ましくは約 1 7 . 7 8 ° C (6 4 ° F) から約 2 8 . 8 9 ° C (8 4 ° F) 、さらに好ましくは約 2 3 . 3 3 ° C (7 4 ° F) から約 2 6 . 6 6 ° C (8 0 ° F) で容器 1 1 0 内で循環される。

【0097】

不動態化ステップにおいてカップ 2 6、2 2 6 を処理した後、本明細書で上述したように、カップ 2 6、2 2 6 は、好ましくはスプレーすすぎを利用して、カップ 2 6、2 2 6 とともに水循環、好ましくは脱イオン水循環を利用して適当な時間すすがれる。容器 1 1 0 内におけるアノードカップの循環中には振動装置を利用することが好ましい。好ましい実施形態では、カップ 2 6、2 2 6 は、最初に約 1 から約 2 分間スプレーすすぎされ、容器 1 1 0 内で約 6 0 から 9 0 秒間循環することによりタンクすすぎされ、あらゆる残留不動態化溶液がほぼ除去され、すすぎ液に泡立ちが観察されなくなるまでさらに約 1 から約 2 分間スプレーすすぎされる。

【0098】

さらなるステップでは、強制空気及びカップの移動を利用してめっきカップ 2 6、2 2 6 を乾燥させる。任意の適当な乾燥処理を使用することができる。例えば、脱水機、回転穿孔ドラム、又はオーガシステムを通じて熱風を送り込むことができる。1 つの実施形態による乾燥ステーションでは、容器 1 1 0 の入口フランジ 1 1 2 を通じて (約 6 5 . 5 6 ° C (1 5 0 ° F) から約 1 0 4 . 4 4 ° C (2 2 0 ° F) などの) 熱風が送り込まれる。乾燥処理では、一般に内部偏向板プレート 1 2 0 は利用されず、容器 1 1 0 を通じて送り込んだ空気の動き、及び本明細書で上述したような振動装置を利用した容器 1 1 0 の振動によってアノードカップを乾燥させる。一般に、カップ 2 6、2 2 6 は、一般的には約 4 から約 2 0 分、好ましくは約 1 2 から約 2 0 分の範囲の適当な乾燥時間で、乾燥するまで乾燥ステーションに留まる。

【0099】

カップ 2 6、2 2 6 は、乾燥後に容器 1 1 0 から取り除かれ、上述したようにセル 1 0、2 1 0 に組み込まれる。

【実施例 1】

【0100】

4 つのロットの P R 4 1 型亜鉛-空気電気化学電池セルを作製して、水素ガス発生の影響を評価した。全てのロットは、アノードカップのめっき、使用する亜鉛の種類及び対 (負) 極に含まれる界面活性剤の種類を除き同一のものとした。負極には、7 7 . 8 重量パーセントのアノード混合物及び 2 2 . 2 重量パーセントの電解質溶液を含ませた。アノード混合物には、亜鉛、0 . 2 5 重量パーセントの S A N F R E S H (登録商標) D K - 3 0 0 ゲル化剤、及び 4 5 0 重量 p p m の $\text{In}(\text{OH})_3$ を含ませた。電解質には、水性 K O H (3 3 重量パーセントの K O H 水溶液)、1 重量パーセントの Z n O、及び 1 0 0 重量 p p m の D I S P E R B Y K (登録商標) 1 0 2 界面活性剤を含ませた。

【0101】

上述した S B E 処理を使用して、単一の電流密度で行う合金めっきによりアノードカップの後めっきを行った。個々のロットは、カップの内面の銅、ニッケルめっきした鋼鉄カソード缶、カップと缶との間を封止する射出成形したナイロンガasket、ゲル化電解質亜鉛負極、及び触媒 (正) 電極を有するニッケル-ステンレス鋼-銅のトリクラッドストリップで形成されたアノードカップを有するようにした。負極には、亜鉛、水酸化カリウム電解質溶液及びゲル化剤のほか、酸化亜鉛及び水酸化インジウムを含ませた。正の空気電極は、酸化マンガン、炭素及び P T F E 結合剤を含む活性層を有するようにした。負極に面した活性層の側面にはニッケルエキスパンドスクリーンを埋め込み、缶の底部に面した活性層の表面には P T F E フィルムの層を圧力積層させ、負極に面した活性層の表面に

はポリプロピレンセパレータの2つの層を接着剤で接着した。缶底部に面した空気電極の側面にはPTFEフィルムの遊離層を配置し、PTFEの遊離層と缶底部の内面との間に遊離層紙を設けた。個々のロットのアノードカップめっき、亜鉛の種類及び界面活性剤の種類を表1にまとめる。米国特許第6,602,629号に記載されるように、ZCA 1230亜鉛は低ガス発生亜鉛であり、米国ペンシルベニア州モナカのZinc Corporation of America社から入手可能である。

【0102】

セルを組み立てた後、缶底部の穴を接着テープで封止し、試験前に約2日間セルを寝かせた。個々のロットから得た試料に密封セル開回路電圧(SCOCV)試験及び限界電流試験を行い、その結果を表1にまとめている。

10

【0103】

SCOCV試験方法は以下の通りである。

1. 缶底部の穴を接着テープで封止する。
2. セルを4から7日間寝かせてテープを除去する。
3. (米国ニュージャージー州ベルビルのRoyal Adhesives and Sealants社が提供するHARDMAN(登録商標)エポキシ、又は米国マサチューセッツ州ダンバーズのITW Devcon社が提供するDEVCON(登録商標)エポキシなどの)エポキシの層をトレイに施工し、その後缶底部をトレイに向けた状態でセルをエポキシの層に圧入して缶底部の穴を封止し、穴を通じてさらなる空気がセルに入らないようにする。
4. エポキシ密封したセルを45℃で7日間保存し、その後、室温で開回路電圧(OCV)を試験する。平均OCVを表1に示す。

20

【0104】

接着テープで密封したセルを71℃で4週間保存し、テープを除去し、可変抵抗を使用して室温で一定の電圧1.1ボルトでセルを放電させ、60秒での電流を測定することにより限界電流を測定した。また、接着テープで密封したセルを約40から70パーセント相対湿度の(約0.136~0.340気圧(2~5ポンド/平方インチ)の)酸素雰囲気中28日間保存した後も限界電流を測定した。45℃で7日間及び酸素雰囲気中で28日間保存した後の平均限界電流を表1に示す。

【0105】

結果によると、銅-スズ-亜鉛合金によるアノードカップのめっきは、めっきしない場合及びスズでめっきした場合の両方よりも優れており、銅-スズ-亜鉛合金及びNGBI A型亜鉛の混合物でめっきすることにより、優れた密封セル開回路電圧及び限界電流が得られることがわかった。

30

表1

アノードカップめっき	亜鉛の種類	界面活性剤	SCOCV (ボルト) 7日/45℃	限界電流 (mA)	
				71℃で 4週	O ₂ 中で 28日
無し	ZCA 1230	CARBOWAX (登録商標) 550	0.99	4.80	4.20
Sn	ZCA 1230	CARBOWAX (登録商標) 550	1.03	4.00	0.80
Cu-Sn -Zn	ZCA 1230	CARBOWAX (登録商標) 550	1.02	5.00	1.10
Cu-Sn -Zn	NGBIA 115	DISPERBYK (登録商標) D102	1.05	7.20	4.70

10

【実施例2】

【0106】

直径が約11.6mm、高さが約5.4mmの3つのロットの水素発生ボタンセルを作製した。表2に示すように、ロットは、カップ及び対極に使用する亜鉛及び界面活性剤の種類を除き同一のものとした。上述の処理を使用してセルをめっきし、1つのめっきしたアノードカップのロットでは、使用した後処理を使用してカップを不動態化し、他のロットには酸塩基不動態化を使用した。両方のロット内のセルは、PTFEフィルムの遊離層を酸素透過性が非常に低い水素透過性焼結PTFE材料に置き換えたことを除き、その他の点では実施例1と同様にした。Cu-Sn-Znめっきカップ、NGBIA亜鉛及びD102界面活性剤を含む両方のロットではガス発生は実質的に低かった。

20

【0107】

セルを組み立てた後、接着テープを貼って約2週間寝かせた後、試験した。個々のロットの試料セルにガス発生試験を行い、発生した平均ガス量（マイクロリットル（ μ l））を表2に示す。

30

【0108】

使用したガス発生試験方法は以下の通りである。

1. セルの底部から接着テープを除去する。
2. (6.0cm×5.5cmなどの) 小さなアルミホイル積層ポリバッグにセルを入れ、ほとんどの空気をバッグから除去し、閉じたバッグを熱融着する。
3. 密封したバッグをガラス容器に入れ、(真空油などの) 油で容器を満たし、バッグを油内に完全に沈める。
4. (目盛付きピペットなどの) 目盛付きガラス管でガラス容器を閉鎖し、容器内に気泡が残らず、油が目盛付きガラス管を部分的に上昇するようにして、管内の油のレベルを記録する。
5. 目盛付きガラス管を含む閉鎖したガラス容器を60℃の水浴に浸漬する。
6. 14日目の目盛付きガラス管内の油のレベルをチェックし、水浴内のその後のレベルを試験中一定レベルに維持しながら、試験開始以来変位した油の容量を記録し、これを試験中に発生したガスの容量とする。

40

表2

アノードカップめ つき	亜鉛の種類	界面活性剤	不動態化	ガス発生 (μ l)
無し	Z C A 1 2 3 0	C A R B O W A X (登録商標) 5 5 0		0 . 0 7 2 6
C u - S n - Z n	N G B I A 1 1 5	D I S P E R B Y K (登録商標) D 1 0 2	塩	0 . 0 1 2 8
C u - S n - Z n	N G B I A 1 1 5	D I S P E R B Y K (登録商標) D 1 0 2	酸-塩基	0 . 0 0 1 4

【0109】

10

上記の実施形態では、セルはボタン型セルであるが、他のセルのサイズ及び形状を使用することもできる。例えば、セルは、好ましいSBE処理を使用してカップに適切な後めつきをできるようにする最大長さ及び幅の寸法を有するほぼ長方形又は正方形の断面形状を有する小型の角形セルであってもよい。一般に、ボタン及び角形セルの場合、最大セル高さは約10mm以下であることが好ましく、約8mm以下であることがさらに好ましく、(高さに垂直な)最大幅寸法は約30mm以下であり、約20mm以下であることがさらに好ましくは、約15mm以下であることがそれよりもさらに好ましくは、約11.6mm以下であることが最も好ましい。大きなカップを有する大型のセルの場合、カップの後めつきにラックめつき処理などの他のめつき処理を使用することができる。

【0110】

20

上述の実施形態は水素発生セルである。酸素発生セル、空気脱分極電池セル及び(亜鉛/二酸化マンガン及び亜鉛/酸化銀セルなどの)さらに別の種類の電池セルなどの、水性アルカリ電解質を含む他の種類の電気化学セルを使用することもでき、これらにおいてはセルハウジングの一部が対極に接触するとともにその電流コレクタとして機能する。当業者であれば、その他の成分び材料も適していると認識するであろう。例えば、電気化学セルの種類の要件及び制限に基づいて、電極に他の活物質、触媒物質、導電物質、及び結合剤を使用することができ、他のセパレータ材料を使用することができ、電極及び電解質に対する他の添加剤を使用することができる。酸素発生セル及び空気脱分極電池セルでは、触媒電極と缶底部との間の拡散層は、ポリテトラフルオロエチレンフィルム膜のようにより空気透過性が高いものになる。

30

【実施例3】

【0111】

実施例1に使用した処理と同じ後めつき処理を使用して、PR41サイズ(直径7.9mm、高さ3.6mmの亜鉛-空気)のボタンセルのための銅-スズ-亜鉛合金めっきのアノードカップを作製したが、合金めっきステップは、単一の電流密度又は2つの異なる電流密度の組み合わせのいずれかでいった。14アンペア時に相当する時間の間、43アンペア/平方メートル(4.0アンペア/平方フィート)の合金めっき電流密度で約4465個のカップの一群(ロットA)を作製し、電流密度が、14アンペア時に相当する時間の間43アンペア/平方メートル(4.0アンペア/平方フィート)であり、その後、電流密度が、1アンペア時に相当する時間の間8.6アンペア/平方メートル(0.8アンペア/平方フィート)となる2段階合金めっきステップで別の約4465個のカップの一群(ロットB)を作製した。

40

【0112】

ロットA及びBから得たカップの試料の中心部外面に水性KOH溶液(33重量パーセントKOH)を塗布した。この試験を数回繰り返した。毎回、KOH溶液を塗布した領域では30分以内にロットAから得たカップの約30から100パーセントが曇ったが、ロットBのカップは変色しなかった。

【0113】

ロットA及びBから得た試料カップを、60℃及び90パーセントの相対湿度で保存した。4日後、ロットAから得た試料の全てが変色したが、ロットBから得た試料は変色し

50

なかった。

【0114】

ロットA及びBから得た試料カップを室温、周囲湿度で約6週間保存した。ロットAから得た試料のいくつかはカップの外側の中心部分に変色し、他のものは変色しなかった。ロットBから得た試料は変色しなかった。カップは、カップの外側の中心平坦部分に変色しやすく、この部分が、めっき中の電流密度が最も高く、銅の含有量が最も高い傾向にある。

【0115】

これらの試験により、めっき合金層の表面部分で銅の含有量が高いカップはより変色しやすく、めっき合金層の大半がより高い電流密度でより素早くめっきされるのに対し、（合金めっきステップの最後で低くなる）可変電流密度を使用して合金をめっきすることにより、白みがより強く、変色に対してより耐性のある合金層の表面部分の銅の含有量を下げることができるとともにセル内部のガス発生に対して依然として良好な耐性を有する合金組成物を提供できることがわかった。

【実施例4】

【0116】

以下の表4に示すように、単一の電流密度又は異なる電流密度の組み合わせのいずれかで合金めっきステップを行うという条件で、実施例1で使用した処理と同じ後めっき処理を利用してAC13サイズのボタンセル用の銅－スズ－亜鉛合金めっきカップを製造した。めっき前にカップの内面に銅が存在するようにしてニッケル／ステンレス鋼／銅カップ基材にめっきを行った。個々のロットには100個のカップを入れた。めっき後の個々のロットのカップをセルに組み、このセルを60℃、90パーセントの相対湿度で50日間保存した。50日後にセルのカップの露出した外面を視覚的に検査し、この検査の結果を表4に示す。変色しなかったカップは、一般にほぼ銀色の外観を維持しており、変色したカップは、ほぼ黒又は暗色の外観であった。

表4

ロット	銅－亜鉛－スズ合金めっきの電流密度特性	変色したカップの%
1	～15AHの間8.6A/m ² (0.8ASF)	90
2	～15AHの間16.1A/m ² (1.5ASF)	70
3	～15AHの間32.3A/m ² (3.0ASF)	50
4	～15AHの間43A/m ² (4.0ASF)	40
5	14AHの間43A/m ² (4.0ASF)、その後、 ～1AHの間8.6A/m ² (0.8ASF)	0

【0117】

表4に示した結果により、2段階電流密度処理を使用して銅－スズ－亜鉛合金でめっきしたアノードカップは、単一の電流密度でめっきされたカップよりも変色に対してより著しく耐性があつたことがわかる。さらに、2段階電流密度めっきの分析結果は、2段階電流密度めっき処理に利用した単一の電流密度でめっきされたロットをしのぐこともわかる。

【0118】

本発明の実施者及び当業者であれば、開示した概念の思想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を理解するであろう。特許請求の範囲、及び法律で許容される解釈の幅により、与えられる保護の範囲を決定すべきである。

【符号の説明】

【0119】

- 10 セル
- 12 缶
- 14 缶底部
- 16 側壁

- 18 開口部
- 20 触媒電極
- 22 疎水性膜
- 24 セパレータ
- 26 カップ
- 28 対極
- 30 ガasket
- 32 へり
- 34 縁
- 35 底部縁
- 36 側壁
- 38 ガス拡散層

10

【図1】

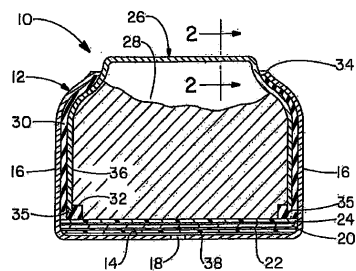


FIG.-1

【図2】

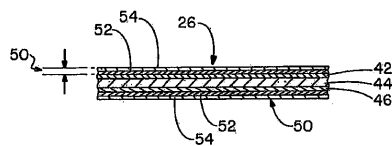


FIG.-2

【図3】

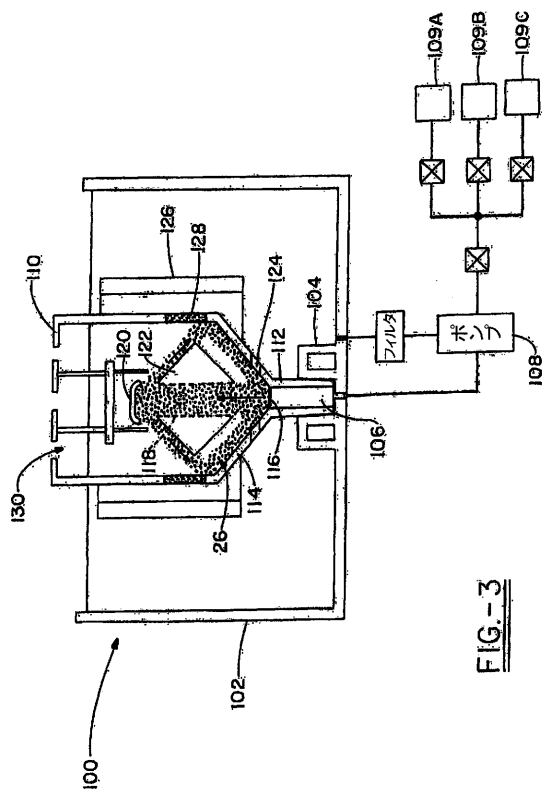


FIG.-3

【図 4】

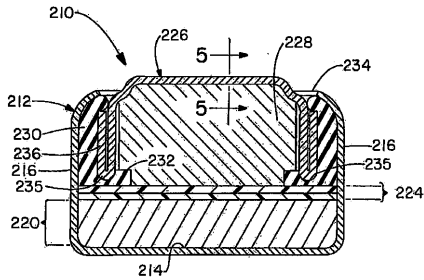


FIG.-4

【図 5】

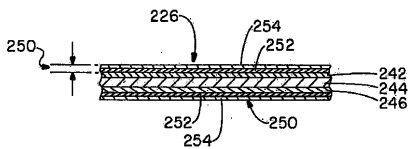


FIG.-5

【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】

第 1 及び第 2 の電極と、

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に配置したセパレータと、

水性アルカリ電解質と、

第 1 の電極ケーシング及び第 2 の電極ケーシング、及び前記第 1 の電極ケーシングと第 2 の電極ケーシングとの間に配置した電氣的絶縁ガasketを含むとともに前記第 1 の電極、第 2 の電極、セパレータ及び電解質を収容するハウジングと、
を含み、

前記第 1 の電極ケーシングは、前記第 1 の電極と接触するとともに内面及び外面を有し、少なくとも第 1 の層と該第 1 の層の上に配置された第 2 の層とでコーティングされた基材を含み、前記第 1 の層及び第 2 の層は、銅、スズ及び亜鉛を独立して含み、前記第 1 の層の銅の重量パーセントが前記第 2 の層よりも大きく、前記第 2 の層のスズの重量パーセントが前記第 1 の層よりも大きく、

前記第 1 の電極ケーシングの基材が、該電極ケーシングの基材の内面に、銅層を含む少なくとも 2 つの層を含む、
ことを特徴とする電気化学セル。

【請求項 2】

前記第 1 の電極は亜鉛を含む負極であり、前記第 2 の電極は、二酸化マンガン、酸化銀、及び酸素を減少させるため或いは水素又は酸素を発生させるための触媒物質のうちの少なくとも 1 つを含む正極である、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 3】

前記セルはボタンセルである、
ことを特徴とする請求項 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 4】

前記基材は、外面から前記内面までに、ニッケル層、ステンレス鋼層、及び前記銅層を有し、前記第 1 の層の厚さは前記第 2 の層の厚さよりも厚く、前記第 1 の電極には水銀が加えられていない、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 5】

前記第 2 の層は、少なくとも前記第 1 の電極ケーシングの前記外面の露出した部分に存在する、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 6】

前記第 1 の層は、SEM/EDS により前記第 1 の電極ケーシングの前記外面の中心部分で測定した場合、銅が 50 から 70 重量パーセント、スズが 26 から 42 重量パーセント、亜鉛が 3 から 9 重量パーセントの比率を有し、前記第 2 の層は、SEM/EDS により前記第 1 の電極ケーシングの前記外面の中心部分で測定した場合、銅が 36 から 46 重量パーセント、スズが 42 から 57 重量パーセント、亜鉛が 6.5 から 9.5 重量パーセントの比率を有する、
ことを特徴とする請求項 5 に記載の電気化学セル。

【請求項 7】

前記負極ケーシングの基材の前記内面及び前記外面は、前記第 1 及び第 2 の層で後めっきされる、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 8】

前記第 1 の電極ケーシングの基材の前記内面及び前記外面は、前記第 1 及び第 2 の層で前めっきされる、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 9】

酸素を減少させ、或いは水素又は酸素を発生させるための触媒電極と、
活物質として金属を含む対極と、
水性アルカリ電解質と、
前記触媒電極と前記対極との間に配置したセパレータと、
触媒電極ケーシング及び対極ケーシングを含むハウジングと、
前記触媒電極ケーシングと対極ケーシングとの間に配置した電氣的絶縁ガasketと、
を含み、前記ハウジングは、前記触媒電極、対極、セパレータ及び電解質を収容し、
前記対極ケーシングは、前記対極と接触するとともに、内面及び外面を有するめっき基材を含み、前記基材は、少なくとも第 1 の層と該第 1 の層の上に配置された第 2 の層とでめっきされ、前記第 1 の層及び第 2 の層は、銅、スズ及び亜鉛を独立して含み、前記第 1 の層の銅の含有量が前記第 2 の層よりも大きく、前記第 2 の層のスズの含有量が前記第 1 の層よりも大きく、

前記第 2 の層は、少なくとも前記対極ケーシングの前記外面の露出部分に存在し、前記対極ケーシングの基材は、外面から前記内面までに、ニッケル層、ステンレス鋼層、及び前記銅層を有する、
ことを特徴とする電気化学セル。

【請求項 10】

前記対極は、ゲル化剤及び亜鉛を含むゲル状電極であり、前記触媒電極は、炭素、結合剤、及び酸化マンガンを含む、
ことを特徴とする請求項 9 に記載の電気化学セル。

【請求項 11】

前記セルは水素発生セルであり、前記触媒電極ケーシングは少なくとも 1 つの開口部を含み、前記触媒電極は、前記開口部と前記触媒電極との間に配置された、前記セルから酸素を排除するための少なくとも 1 つの層を含む、
ことを特徴とする請求項 9 に記載の電気化学セル。

【請求項 12】

前記少なくとも 1 つの層は焼結ポリテトラフルオロエチレンである、
ことを特徴とする請求項 11 に記載の電気化学セル。

【請求項 13】

前記第 1 の層の厚さは前記第 2 の層の厚さよりも厚く、前記対極には水銀が加えられていない、
ことを特徴とする請求項 9 に記載の電気化学セル。

【請求項 14】

前記第 1 の層が、SEM/EDS により前記対極ケーシングの中心部分で測定した場合、銅が 50 から 70 重量パーセント、スズが 26 から 42 重量パーセント、亜鉛が 3 から 9 重量パーセントの比率を有し、前記第 2 の層は、SEM/EDS により前記対極ケーシングの中心部分で測定した場合、銅が 36 から 46 重量パーセント、スズが 42 から 57 重量パーセント、亜鉛が 6.5 から 9.5 重量パーセントの比率を有する、
ことを特徴とする請求項 13 に記載の電気化学セル。

【請求項 15】

前記基材の内面及び外面は、該基材の成形後に前記第 1 及び第 2 の層でめっきされる、
ことを特徴とする請求項 13 に記載の電気化学セル。

【請求項 16】

酸素を減少させ、或いは水素又は酸素を発生させるための触媒電極と、
活物質として金属を含む対極と、
水性アルカリ電解質と、
前記触媒電極と前記対極との間に配置したセパレータと、
触媒電極ケーシング及び対極ケーシングを含むハウジングと、
前記触媒電極ケーシングと対極ケーシングとの間に配置した電氣的絶縁ガスケットと、
を含み、前記ハウジングは、前記触媒電極、対極、セパレータ及び電解質を収容し、
前記対極ケーシングは、前記対極と接触するとともに、内面及び外面を有するめっき基材を含み、前記基材は、少なくとも第 1 の層と該第 1 の層の上に配置された第 2 の層とでめっきされ、前記第 1 の層及び第 2 の層は、銅、スズ及び亜鉛を独立して含み、前記第 1 の層の銅の含有量が前記第 2 の層よりも大きく、前記第 2 の層のスズの含有量が前記第 1 の層よりも大きく、XPS によって測定した前記第 2 の層の表面値の比率は、銅が 73 から 84 原子パーセント、スズが 11 から 17 原子パーセント、亜鉛が 4 から 10 原子パーセントであり、前記基材の内面及び外面は、該基材の成形後に前記第 1 及び第 2 の層でめっきされ、前記基材は前記内面に銅層を有し、前記対極はゲル化剤及び亜鉛を含むゲル状電極であり、前記第 1 の層の厚さは前記第 2 の層の厚さよりも厚く、前記対極には水銀が加えられていない、
ことを特徴とする電気化学セル。

【請求項 17】

請求項 1 に記載の電気化学セルを形成する方法であって、
内面及び外面を有する金属基材を含む第 1 の電極ケーシングを提供するステップと、
前記第 1 の電極ケーシングがめっき溶液と接触している間に可変電流密度を利用して前記第 1 の電極ケーシングをめっきすることによりめっきケーシングを作製するステップと、
、

を含み、

前記めっきケーシングの表面に露出しためっきと比較した場合、前記基材と接触している前記めっきの部分から得られるスズの含有量が増加し、

めっき前に前記内面に銅層を有する前記第 1 の電極ケーシングの前記内面に接触している第 1 の電極と水性アルカリ電解質とを含む電気化学セルを形成するステップをさらに含む、

ことを特徴とする方法。

【請求項 18】

前記可変電流密度めっきの第 1 の電流密度は 10 から 1,076 アンペア／平方メートルの範囲であり、前記可変電流密度めっきの第 2 の電流密度は、該第 2 の電流密度の方が前記第 1 の電流密度よりも低いという条件で、1.0 から 27.0 アンペア／平方メートルの範囲である、

ことを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

少なくとも第 1 の層及び第 2 の層がめっきされ、前記めっきした第 2 の層は、前記第 1 のめっき層と比較してスズの重量パーセントが高いとともに銅の重量パーセントが低く、前記第 1 及び第 2 のめっき層は、各々が銅、スズ及び亜鉛を独立して含む、

ことを特徴とする請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記第 1 の金属層及び前記第 2 の金属層をめっきした後、塩不動態化又は酸塩基不動態化を利用して、前記めっきした負極ケーシングに不動態化ステップが行われる、

ことを特徴とする請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記めっきは、ラックめっき装置、バレルめっき装置、噴流層電気めっき装置又は振動めっき装置を利用して電解的に行われる、

ことを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

【請求項 22】

前記基材は、外面から前記内面までに、ニッケル層、ステンレス鋼層、及び銅層を有する、

ことを特徴とする請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記めっきの前記第 1 の電流密度は、少なくとも 26.9 アンペア／平方メートル、多くとも 107.6 アンペア／平方メートルであり、前記めっきの前記第 2 の電流密度は、該第 2 の電流密度の方が前記第 1 の電流密度よりも低いという条件で、少なくとも 4.3 アンペア／平方メートル、多くとも 16.2 アンペア／平方メートルである、

ことを特徴とする請求項 18 に記載の方法。

【請求項 24】

前記電極ケーシングの前記内面及び前記外面は、前記第 1 の金属層及び前記第 2 の金属層でめっきされる、

ことを特徴とする請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記第 1 の層は、前記電極ケーシングの前記外面の中心部分で測定した場合、銅が 30 から 70 重量パーセント、スズが 26 から 42 重量パーセント、亜鉛が 3 から 9 重量パーセントの比率を有し、前記第 2 の層は、前記電極ケーシングの前記外面の中心部分で測定した場合、銅が 36 から 46 重量パーセント、スズが 42 から 57 重量パーセント、亜鉛が 6.5 から 9.5 重量パーセントの比率を有する、

ことを特徴とする請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

前記めっきは、噴流層電気めっき装置を利用して電解的に形成される、

ことを特徴とする請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

XPSによって測定した前記第2の層は、銅が73から84原子パーセント、スズが11から17原子パーセント、亜鉛が4から10原子パーセントの表面値の比率を有する、ことを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項 28】

前記第1の電極は亜鉛を含む負極であり、前記第2の電極は、二酸化マンガン、酸化銀、及び酸素を減少させるため或いは水素又は酸素を発生させるための触媒物質のうちの少なくとも1つを含む正極であり、前記セルはボタンセルであり、前記第1の層の厚さは前記第2の層の厚さよりも厚く、前記第1の電極には水銀が加えられていない、ことを特徴とする請求項19に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2007/023107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M2/02

ADD. H01M4/42 H01M4/66

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.
P, X	WO 2006/118791 A (EVEREADY BATTERY INC [US]; GUO JINGDONG [US]; HEDMAN JONATHAN W [US]) 9 November 2006 (2006-11-09) cited in the application page 10, line 11 - page 13, line 3	1-14, 17-23
A	US 2003/211387 A1 (BRAUNGER EUGEN [DE] ET AL.) 13 November 2003 (2003-11-13) cited in the application the whole document	1-23, 26, 27, 29, 30, 32-34, 36-45

☒ 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 doubt 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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2008

Date of mailing of the international search report

02/09/2008

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

Fitzpatrick, John

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2007/023107

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT.

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 657 018 A (RUETSCHI PAUL) 18 April 1972 (1972-04-18) the whole document	1-23, 26, 27, 29, 30, 32-34, 36-45
A	JP 09 055193 A (SEIKO INSTR INC) 25 February 1997 (1997-02-25) abstract	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2007/023107

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☒ Claims Nos.: 24, 35
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
2. ☒ Claims Nos.: -
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers allsearchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

see additional sheet

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2007/023107

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.1

Claims Nos.: 24,35

Independent claim 24 has thus only been partially searched, namely with the additional limitation of current claim 26, whose subject matter provides said afore-mentioned "a priori" inventive contribution. As this situation appears to be unintentional (note particularly, the lack of antecedents in claim 24 for the copper, tin and zinc of claim 34), no additional search fees will be requested for the "second invention" of claim 24.

In view of the above, the support and disclosure requirements of Article 6 and 5 PCT are also clearly infringed. In particular, there is no basis in the application that any metal layer could overcome the above-mentioned problems of gassing/leakage and discolouration, let alone that a single metal layer could overcome said problem. The current broad formulation of Independent 24 is thus not supported by the description and also lacks features essential to overcoming the technical problem. This is thus further justification for limiting the search of the subject matter of claim 24 via the additional subject matter of claim 26 (PCT Guidelines 9.19 and 9.23).

Similar arguments apply to the subject matter of claim 35. There is not only no suggestion in the entire application that the alkaline cell casing when plated with Cu and then Sn overcomes the above problem (a situation envisaged via the current formulation of claim 35), but Table 1 on page 36 clearly shows that a tin coated casing yielded cells with poorer limiting current than even the unplated anode cup. The broader formulation of claim 35 is thus not supported by the description and also lacks the above mentioned Cu-Sn-Zn alloy as well as the Sn/copper gradation essential features of current claim 37. Claim 35 has thus only been searched in the light of the additional subject matter of claim 37.

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: -

As is apparent particularly from paragraph 0012 of the current description, the current application addresses the problem of alleviating gassing and leakage resistance whilst resisting discolouration of the casing of alkaline electrochemical cells. It is clear from the complete application that this optimisation is achieved via a two layer layer casing coating of Cu-Sn-Zn and whereby the zinc is more concentrated in the second layer or at the outer regions of the casing. These features essential to the solution of the problem are however only reflected in the wording of current main claims 1,10,13,22 and to some degree also in the wording of independent claim 35 (This claim lacks the essential feature of the Cu-Sn-Zn alloy). In particular

International Application No. PCT/US2007/023107

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

however, this "a priori" inventive contribution is nowhere reflected in the wording of current independent claim 24 nor dependent claims 25, 28 and 31. In contrast, the subject matter of claim 24 is directed to coating the casing of an electrochemical cell with two layers both containing the same but any metal layer and merely at different rates. This is sufficient to justify a lack of unity (Rule 13.1 PCT) with the remaining claims. This is however compounded in the current case in that a fair application of claim 24 would in effect result in only a single metal layer, the underlying part being merely produced at a different rate than the overlying part. As such, there is a clear lack of unity between claim 24 and the remaining independent claims. The "second" invention of independent claim 24 has thus only been searched via the additional limitation of current claim 26, whose subject matter provides said afore-mentioned "a priori" inventive contribution. This situation appears however to be unintentional (note particularly, the lack of antecedents in claim 24 for the copper, tin and zinc of claim 34).

In view of the above, the support and disclosure requirements of Articles 6 and 5 PCT respectively are also clearly infringed. In particular, there is no basis in the application that any metal layer could overcome the above-mentioned problems of gassing/leakage and discolouration, let alone that a single metal layer could in this regard suffice. The current broad formulation of independent claim 24 is thus not supported by the description and also lacks features essential to overcoming the technical problem. This thus justifies limiting the search of the subject matter of claim 24 via the additional subject matter of claim 26 (PCT Guidelines 9.19 and 9.23).

Similar arguments apply to the subject matter of claim 35. Moreover however, there is not only no suggestion in the entire application that the alkaline cell casing when plated with Cu and then Sn (a situation envisaged via the current formulation of claim 35) overcomes the above problem, but Table 1 on page 36 clearly shows that a tin coated casing yielded cells with poorer limiting current than even the unplated anode cup casing. The broad formulation of claim 35 is thus not supported by the description and also lacks the essential features of current claim 37. Claim 35 has thus only been searched in the light of the additional subject matter of claim 37.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.2), should the problems which led to the Article 17(2)PCT declaration be overcome.

International Application No. PCT/US2007/023107

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-23,26,27,29,30,32-45

An electrochemical cell, comprising:
a casing in contact with a first electrode and comprising a substrate coated with at least a first layer and a second layer disposed on the first layer, wherein the first layer and second layer, independently, comprise copper, tin and zinc, wherein the first layer has a greater weight percentage of copper than the second layer, and wherein the second layer has a greater weight percentage of tin than the first layer

2. claims: 24,25,28,31

A method for forming a coated casing for an electrochemical cell, comprising the steps of:
providing an electrode casing comprising a metal substrate having an interior surface and an exterior surface;
plating a first metal layer with a plating solution on at least the exterior surface of the substrate that is adapted to be exposed to the atmosphere when assembled in an electrochemical cell utilizing a first current density; and
changing the first current density to a second different current density while the electrode casing is in contact with the plating solution and plating a second metal layer on the first layer.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/023107

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006118791 A	09-11-2006	AU 2006242730 A1	09-11-2006
		CN 101171700 A	30-04-2008
		EP 1875530 A1	09-01-2008
US 2003211387 A1	13-11-2003	CN 1447458 A	08-10-2003
		DE 10213686 A1	09-10-2003
		EP 1365459 A2	26-11-2003
		JP 2004031321 A	29-01-2004
US 3657018 A	18-04-1972	BE 749840 A1	01-10-1970
		CA 943185 A1	05-03-1974
		CH 508283 A	31-05-1971
		DE 2017785 A1	12-11-1970
		DK 127896 B	28-01-1974
		FR 2070657 A5	17-09-1971
		GB 1256651 A	15-12-1971
		NL 7006384 A	04-11-1970
JP 9055193 A	25-02-1997	NONE	

フロントページの続き

(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

(74)代理人 100109335

弁理士 上杉 浩

(72)発明者 スティミッツ ジェイソン エル

アメリカ合衆国 オハイオ州 44011 エイヴォン ヘロン レーン 38202

(72)発明者 ドレガー ジェフリー エス

アメリカ合衆国 オハイオ州 44107 レイクウッド グラディス アベニュー 1274

Fターム(参考) 5H011 AA09 CC06 DD15 DD17 DD18 FF03 GG02 KK01 KK02

5H024 AA03 AA04 AA14 BB11 CC03 CC19 DD01 DD02 DD04 EE01

FF07 HH01 HH13

5H032 AA01 AS03 AS11 BB05 BB07 CC01 CC04 CC16 EE01 HH01

HH04 HH10