

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5378233号
(P5378233)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 12/06	(2006.01)	HO 1 M 12/06	F
HO 1 M 12/08	(2006.01)	HO 1 M 12/08	K
HO 1 M 4/88	(2006.01)	HO 1 M 4/88	K
HO 1 M 4/90	(2006.01)	HO 1 M 4/90	X

請求項の数 15 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2009-544065 (P2009-544065)
(86) (22) 出願日	平成19年12月26日(2007.12.26)
(65) 公表番号	特表2010-515223 (P2010-515223A)
(43) 公表日	平成22年5月6日(2010.5.6)
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/026320
(87) 国際公開番号	W02008/085472
(87) 国際公開日	平成20年7月17日(2008.7.17)
審査請求日	平成22年12月24日(2010.12.24)
(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)

(73) 特許権者	397043422 エバレディ 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 シティ ドライブ 533
(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(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】触媒電極を有する電気化学セルとその電極及びセルを形成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒電極を含む電気化学バッテリセルを作るための非スプレー、非熱分解処理である方法であつて、

1つ又はそれよりも多くの遷移金属、遷移金属合金、又は遷移金属酸化物の粒子を含むナノ触媒の粒子を準備する段階と、

前記ナノ触媒の粒子の大部分を少なくとも部分的に酸化する段階と、

微粒炭素を準備する段階と、

前記炭素の粒子を互いに結合することができる結合剤材料を準備する段階と、

水を含んで本質的にアルコールを含まず、前記ナノ触媒が本質的に不溶性である液体媒体に空气中で前記少なくとも部分的に酸化されたナノ触媒粒子、炭素、及び結合剤を互いに混合して触媒混合物を形成する段階であつて、

前記触媒混合物は、前記炭素の粒子を含み、前記ナノ触媒の粒子が、該炭素粒子の内面及び外面上に付着して触媒混合物を形成する、段階と、

前記触媒混合物を乾燥させて前記水の少なくとも一部分を除去する段階と、

前記乾燥させた触媒混合物を触媒層に形成する段階と、

前記触媒層を電流コレクタ及び疎水性層と組み合わせて触媒電極を形成する段階と、

少なくとも1つのセパレータ層を前記触媒電極のシートに接着する段階と、

セルハウジングにおける活物質として金属を含む対向電極に前記触媒電極シートを組み合わせる段階と、

10

20

を含み、

前記セパレータ層は、前記触媒層と前記対向電極の間に配置され、

前記疎水性層は、前記触媒層と前記セルハウジングにおける流体流入ポートとの間に配置された疎水性シートを含み、該流体流入ポートは、流体が該セルハウジングの外側から電気化学バッテリセルに入って前記触媒電極の触媒層において反応することを可能にする、

ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記ナノ触媒は、単一の遷移金属又は遷移金属酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

前記 1 つ又はそれよりも多くの遷移金属、遷移金属合金、又は遷移金属酸化物は、マンガンを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ナノ触媒の前記粒子は、前記 1 つ又はそれよりも多くの遷移金属又は遷移金属合金の本質的に酸化されていない粒子を更に含み、

前記ナノ触媒の前記粒子の大部分は、前記炭素及び結合剤と混合される前に少なくとも部分的に酸化され、かつ

前記炭素及び結合剤と混合される前に少なくとも部分的に酸化されるナノ触媒粒子の前記大部分は、該炭素及び結合剤と混合される前に酸化物シェルを有する、 20

ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記炭素は、活性炭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】

前記結合剤は、フッ化炭素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 7】

前記フッ化炭素材料は、前記混合する段階でフィブリル化されることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記触媒混合物は、2つの主表面を有する触媒シートに形成され、 30

前記電流コレクタは、前記触媒シートの一方の主表面内に押し込まれ、疎水性シートが、該触媒シートの対向する主表面に接着されて触媒電極シートを形成する、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記疎水性シートは、加圧積層法によって接着されることを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記セルは、水性アルカリ電解質を有する金属 - 空気セルであり、前記対向電極は、活性物質として金属を含み、かつ前記流体流入ポートを通って入る空気に含まれる酸素が、前記触媒電極で低減される、 40

ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記セルは、亜鉛 - 空気セルであり、前記金属は、亜鉛を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記ナノ触媒は、ナノマンガンを含むことを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

前記疎水性シートを接着する前の前記触媒シートの密度が、8 から 20 mg / cm² であることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記触媒電極は、前記触媒層と前記疎水性層の間の結合強度が25.4mmあたり65から250gであることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項15】

前記触媒電極は、0.15から0.35mmの厚みを有することを特徴とする請求項11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。

10

【背景技術】

【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】

20

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ハウジング内に収容されない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)を用いることであった。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。

30

【0005】

ナノ触媒材料は、高反応性のために、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。

40

【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

50

- 【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 10
 【特許文献 12】国際特許公開番号 WO 00/36677
 【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 20
 【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。 30

【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。 40

【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、非スプレー又は熱分解処理を用いずに触媒電極を作る方法である。この方法は、(a) 1つ又はそれよりも多くの遷移金属、遷移金属合金、又は遷移金属酸化物を含むナノ触媒を準備する段階、(b) 微粒炭素を準備する段階、(c) 50

) 炭素の粒子を互いに結合することができる結合剤材料を準備する段階、及び(d)ナノ触媒が本質的に不溶性である液体媒体に空気中でナノ触媒、炭素及び結合剤を互いに混合して触媒混合物を形成する段階を含み、この混合物は、炭素の粒子を含み、ナノ触媒の粒子が、炭素粒子の内面及び外面に接着して触媒混合物を形成し、ナノ触媒の粒子は、炭素及び結合剤と混合される前に少なくとも部分的に酸化された粒子を含み、(e)触媒混合物を触媒層に形成する段階、及び(f)触媒層を電流コレクタ及び疎水性層と組み合わせて触媒電極を形成する段階を更に含む。

【0014】

本発明の別の態様は、触媒電極を含む電気化学セルを作る方法である。本方法は、(a) 1つ又はそれよりも多くの遷移金属、遷移金属合金、又は遷移金属酸化物を含むナノ触媒を準備する段階、(b)微粒炭素を準備する段階、(c)炭素の粒子を互いに結合することができる結合剤材料を準備する段階、及び(d)ナノ触媒が本質的に不溶性である液体媒体に空気中でナノ触媒、炭素及び結合剤を互いに混合して触媒混合物を形成する段階を含み、この混合物は、炭素の粒子を含み、ナノ触媒の粒子が、炭素粒子の内面及び外面に接着して触媒混合物を形成し、ナノ触媒の粒子は、炭素及び結合剤と混合される前に少なくとも部分的に酸化された粒子を含み、(e)触媒混合物を触媒層に形成する段階、(f)触媒層を電流コレクタ及び疎水性層と組み合わせて触媒電極を形成する段階、(g)少なくとも1つのセパレータ層を触媒電極シートに接着する段階、及び(h)触媒電極シートをセルハウジング内の対向する電極と組み合わせる段階を更に含み、セパレータ層は、触媒層と対向する電極の間に配置され、疎水性シートが、触媒層とセルハウジング内の流体流入ポートとの間に配置され、流体流入ポートは、セルハウジングの外部から流体がセルに入り、触媒電極の触媒層と反応することを可能にする。

10

20

【0015】

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。

【0016】

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。

【0017】

30

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】

【0018】

【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。

40

【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】

【0019】

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

50

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 - 空気バッテリセルである。金属 - 空気バッテリセルは、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。

【0020】

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、必要に応じて單一又は複数の段を含むことができる。
10

【0021】

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、必要に応じて單一又は複数の段を含むことができる。
20

【0022】

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。
30

【0023】

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。

【0024】

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番筋を通過するが325番筋(「ASTM E-11」による米国標準シリーズ筋)は通過しないこと、粒径分布d50が約 $34\mu\text{m}$ 、d5が約 $5.5\mu\text{m}$ 、d95が約 $125\mu\text{m}$ であること、比表面積(BET
40

T法)が約600～約1000m²/gであること、孔容積が約0.95ml/g、乾燥基準であること、体積密度(突固め)が約0.40g/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。

【0025】

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、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1nm～約999nm(0.999μm)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50nm未満、より好ましくは、20nm未満、最も好ましくは、10nm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ます。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、本質的に粒子の全外面を覆う本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とする。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「Quantum Sphere, Inc. (QSI)」から入手可能である。

【0026】

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)マンガン/ニ酸化マンガン粉末」のようなナノマンガンである。一実施形態では、ナノマンガンは、金属マンガン及びMnO、Mn₂O₃、及びMn₃O₄等の1つ又はそれよりも多くのマンガン酸化物のような相の混合物を含むことができる。ナノマンガンの全組成物は、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20～30nmの大きさのほぼ球様の形状であり、一部の小さな粒子は、10nm又はそれ未満まで小さくなる。主要金属マンガン粒子は、ほぼロッド様の形状であり、典型的には、幅約20nm、長さ約100～200nm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。

【0027】

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.duPont 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」

10

20

30

40

50

y」)。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。

【0028】

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ン及び活性炭及び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り)を含む。

【0029】

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が、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1.5～1.7g/cm²である。好ましい材料の例は、空気透過性値が約100～200秒で、見かけの密度が約1.60±0.5g/cm²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、30.94g/cm³(12.2インチ水、又は0.44ポンド/in²)の一定圧力下で2.5cm³の空気が0.645cm²(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。

【0030】

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、イオン伝導性で電気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、材料の单一の孔、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、及び木纖維(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、「CELGARD(登録商標)5550」と「CELGARD(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。

【0031】

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

10

20

30

40

50

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。

【0032】

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、本質的に真っ直ぐで、外向きのラップ状広がりが殆ど又は全くない縁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。

10

【0033】

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ます。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ます、層は、同じか又は異なる金属又は合金とすることができます。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。

20

【0034】

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。

30

【0035】

図2に示す実施形態では、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。

【0036】

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。

40

【0037】

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

50

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。

【0038】

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。10

【0039】

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含まれる。アノード混合物28は、亜鉛粉末と、「SAN FRESH(登録商標)DK-500 MPS」、「CARBOPOL(登録商標)940」、又は「CARBOPOL(登録商標)934」のような結合剤と、水酸化インジウム($In(OH)_3$)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。「SAN FRESH(登録商標)DK-500 MPS」は、ニューヨーク州ニューヨークの「Tomen America Inc.」から入手される架橋ポリアクリル酸ナトリウムであり、「CARBOPOL(登録商標)934」と「CARBOPOL(登録商標)940」は、100%酸型のアクリル酸ポリマーであり、オハイオ州クリープランドの「Noveon Inc.」から入手可能である。20

【0040】

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KOH溶液である水酸化カリウム(KOH)溶液約97重量パーセントと、酸化亜鉛(ZnO)約3.00重量パーセントと、「Union Carbide Corp.」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「CARBOW AX(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10~500ppm、より好ましくは、約30~100ppmの量との混合物とすることができる。30

【0041】

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、「CARBOPOL(登録商標)940」のような結合剤、及び水酸化インジウム($In(OH)_3$)、及び「DISPERB YK(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「DISPERB YK(登録商標)D 190」の少量、好ましくは、亜鉛の重量に応じて約10~500ppm、より好ましくは、約100ppmの量で含む。「DISPERB YK(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「Byk Chemie」から入手可能である。40

【0042】

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KOH溶液である水酸化カリウム(KOH)溶液約97重量パーセントと、酸化亜鉛(ZnO)約1.00重量パーセントとの混合物とすることができる。

【0043】

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發50

生亜鉛組成物である。例は、米国特許第6,602,629号(Guo他)、第5,464,709号(Getz他)、及び第5,312,476号(Uemura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。

【0044】

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「Zinc Corporation of America」から入手されるZCA等級1230亜鉛粉末であり、これは、約400～約550百万分の一(ppm)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(ZnO)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25ppm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68ppm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-3.5ppm、Cd-8ppm、Cu-8ppm、Sn-5ppm、Cr-3ppm、Ni-6ppm、Mo-0.25ppm、As-0.1ppm、Sb-0.25ppm、V-2ppm、Al-3ppm、及びGe-0.06ppmよりも多くなく含有する。10

【0045】

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100ppmのビスマス、200ppmのインジウム、及び100ppmのアルミニウムを含有する。亜鉛合金は、好ましくは、約35ppm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。20

【0046】

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。30

【0047】

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気的障壁を形成する。40

【0048】

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50

ことができるよう、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、成形表面が広がることが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ることなく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。

【0049】

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。10

【0050】

触媒電極の活性層のための触媒組成物は、炭素粒子の外面及び内面(孔の表面)に接着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、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。20

【0051】

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。30

【0052】

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.DuPont de Nemours & Co.」のポリマー生産部門から入手される「TEFL40

ON (登録商標) 30 b」) / 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 5.1 cm (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。

【0053】

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ことができます。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、「DARCO (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% KMnO₄ 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) 30 b) 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。

【0054】

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ことができます。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、「DARCO (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) 30 b) 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

10

20

30

40

50

M e O H 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。

【0055】

10

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. 高強度可变速度混合器で、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. 繼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 PTFE 分散剤を渦に滴下して加え、混合器が PTFE 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. アルゴン雰囲気で、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。

【0056】

30

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。

【0057】

40

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. 高強度可变速度混合器で、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. 繼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. PTFE 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 PTFE 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。

50

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。

【0058】

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、「IKA (登録商標) Universalmühle M20 Mix Mill」(米国ノースカロライナ州ウィルミントンの「IKA North America」)及び「PK (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「Paterson - Kelly」)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。 10

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、PTFE分散剤(計量する前にPTFE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 . PTFE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、「Littleford Day, Inc.」(米国ケンタッキー州フォレンス)から入手される「FM50 PLOUGHSHARE (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、ブラウブレード速度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 20
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PTFEをフィブリル化することができるので有利である。

【0059】

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。

【0060】

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「T30 PTFE」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 50

可能テクスチャ加工インタリーフ材料（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。

【0061】

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「EXMET（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「G e r a r d D a n i e l W o r l d w i d e 」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、「T I M R E X（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「T I M C A L A m e r i c a 」）、「E C C O C O A T（登録商標）」257（W. R. Grace & Co.）、及び「E L E C T R O D A G（登録商標）」109及び112、及び「E B 0 0 0 5」（米国ミシガン州ポートヒューロンの「A c h e s o n I n d u s t r i e s 」）が含まれる。

【0062】

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。

【0063】

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「C h a t i l l o n M o d e l T C D 2 0 0 」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。

【0064】

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、

10

20

30

40

50

0.19 ~ 0.21 mm 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。薄すぎると脆弱であり、歪又は損傷を引き起こす可能性がある。好みしくは、厚みの変動は、0.03 mm よりも長くなく、より好みしくは、0.015 mm 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。

10

【0065】

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る。好みしい接着剤は、ポリビニルアルコール (PVA) を含み、より好みしくは、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。好みしくは、PVA 接着剤は、できるだけ少量の PVA を含む。好みしい 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。

20

【0066】

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。

【0067】

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。好みしくは、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行うことができ、好みしくは、2 つのセパレータ層を互いに接着剤で積層し、その後、2 層セパレータを電極に加圧積層することができる。

30

【0068】

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 220 mW / cm² ~ 700 mW / cm² の最大出力を供給することができる。好みしくは、最大出力は、少なくとも 250 mW / cm²、より好みしくは、少なくとも 275 mW / cm² である。

40

【実施例 1】

【0069】

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 (C a l g o n PWA) を 70 重量パーセント、界面活性剤 (T E 30 B) 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 0.203 mm (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。エキスピンドニッケル電流コレクタ (D e x m e t から入手される「4 Ni 5 - 060 P & L」0.127 mm (0.005 インチ) 厚みのニッケル「EXMET (登録商標)」) に水性グラファ

50

イト分散剤（水中で 50 重量パーセント「T I M R E X（登録商標）L B 1 0 1 6」）を塗ったものを最終的な厚みが約 0.279 mm（0.011 インチ）になるように 684 kg（1508 ポンド）の力で触媒層に埋め込んだ。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. 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】

【0070】

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. 300 g の「DARCO（登録商標）G-60」炭素を 2000 ml のガラス容器に入れ、1000 g の蒸留水を加え、容器に蓋をして 1 時間放置した。 10

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、可变速混合器で約 30 分間混合した。

3. 混合しながら 55 g の「T 30 B P T F E」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 200 ml 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 度で約 16 時間乾燥させ、その後温度を 10 5 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。 20

7. アルゴン中で、0.256 g のナノ MnO_x（「Q S I - N A N O（登録商標）」マンガン）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 10 ml 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、1.37 m（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 0.18 mm、密度が 0.213 mg / 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。 30

11. 触媒シートを電流コレクタ（3 Ni 3.3 - 0.5 P 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「T I M R E X（登録商標）L B 1 0 1 6」）を塗ったもの）のストリップの上に置き、1.37 m（4.5 フィート）/ 分の速度で作動して 684 kg（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 0.248 mm（0.00975 インチ）のシートを形成した。

12. 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. 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、P T F E 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。1.37 m（4.5 フィート）/ 分の速度で作動させて、684 kg（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、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。 40

【実施例 3】

【0071】

圧力及び P V A / C M C 接着剤を用いて、「B V A 0 2 5 3 0」セパレータ（H o l l i n g s w o r t h & V o s e）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 P T F E 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、P R 44 サイズのアルカリ亜鉛 - 空気ボタンセルに組み立てた。 50

【0072】

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。

【0073】

(表1)

パラメータ	単位	実施例1	実施例2
4mAでのCCV	ボルト	1.294	1.298
10mAでのCCV	ボルト	1.221	1.255
1.0Vでの電力	mW	27.2	72.8
iRの定常状態R	オーム	9.52	5.27
10KHzキャパシタンス	μF	39.5	125
1KHzキャパシタンス	μF	491	1527
65KHzインピーダンス	オーム	0.554	0.510
10KHzインピーダンス	オーム	0.731	0.489
1KHzインピーダンス	オーム	1.310	0.612

10

20

【0074】

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40mV高かった。

【実施例4】

【0075】

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。

30

1.200gの「DARCO(登録商標)G-60」炭素を1500mlのガラス容器に入れ、900g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、可变速混合器で約15分間混合した。

3.混合を継続しながら、5.6gのナノMnO_x(QSI-NANO(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灌ぎ、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、26gの「T30B PTFE」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500mlの蒸留水で灌ぎながら混合物を濾過した。

40

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(5gで30秒間又は50gで5分間)流動化し、次に、0クリアランスに設定し、1.52m(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に供給し、厚み0.19mm、密度0.212mg/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。

8.電流コレクタのストリップ(3Ni3.3-05Pニッケル「EXMET(登録商

50

標)」の上に触媒シートを置き、1.52m(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0.19mm(0.0075インチ)のシートを形成した。

9.0.076mm(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メッシュ綿布のシートを配置し、3つ全てを1.52m(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5】

10

【0076】

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。

【実施例6】

【0077】

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10mV、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0.025Vから開始し、基準電極に対して1mV/秒~0.7V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。

20

【0078】

(表2)

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

30

【実施例7】

【0079】

疎水性膜が3Pから入手される0.10mm(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

40

50

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】

【0080】

「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】

【0081】

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。

10

【実施例10】

【0082】

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0.15mm(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(R_e)、電荷移動(R_{crt})、及び二重層キャパシタンス(C_{d1})を表3に示している。

20

【0083】

(表3)

電流コレクタ	R _e (オーム)	R _{crt} (オーム)	C _{d1} (μF)
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

30

【実施例11】

【0084】

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、綿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。

40

【0085】

(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
P T F E 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
P T F E	7.0	25.0

10

【0086】

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。

【0087】

(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
10mAでのC CV	ボルト	1.380	1.380	1.359	1.377
100mA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

20

【0088】

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】

30

【0089】

- 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

【図1】

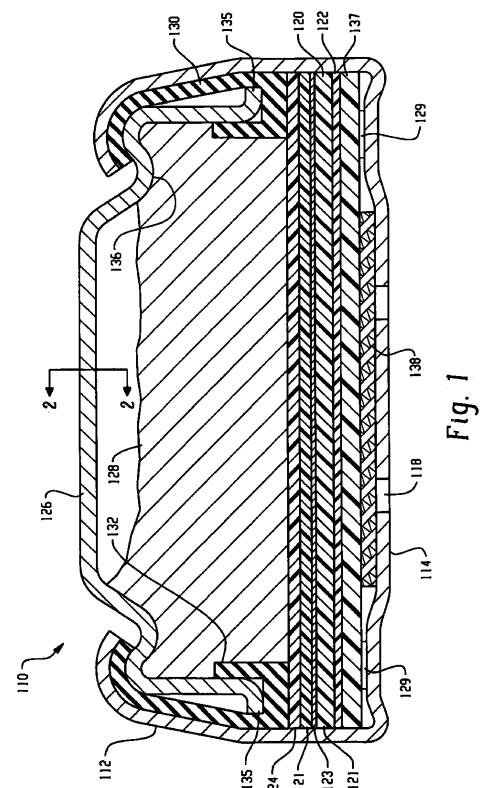


Fig. 1

【図2】

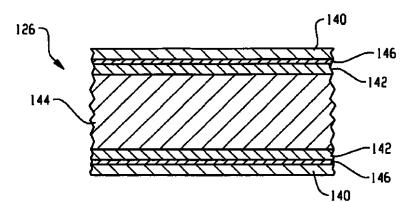


Fig. 2

【図3】

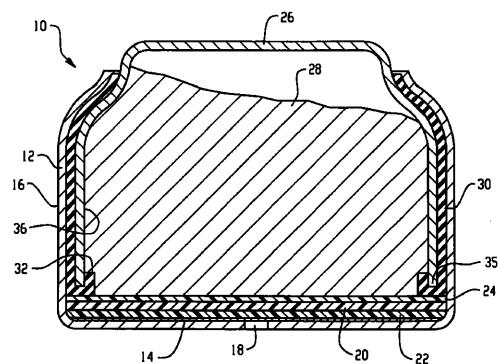


Fig. 3

【図4】

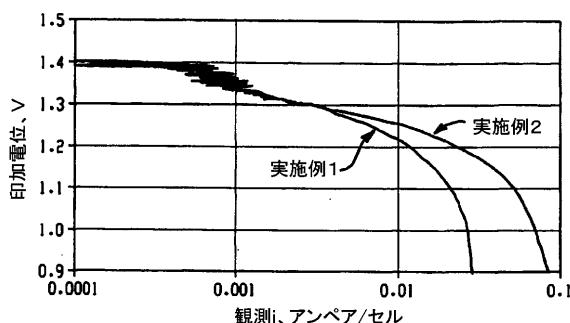


Fig. 4

【図6】

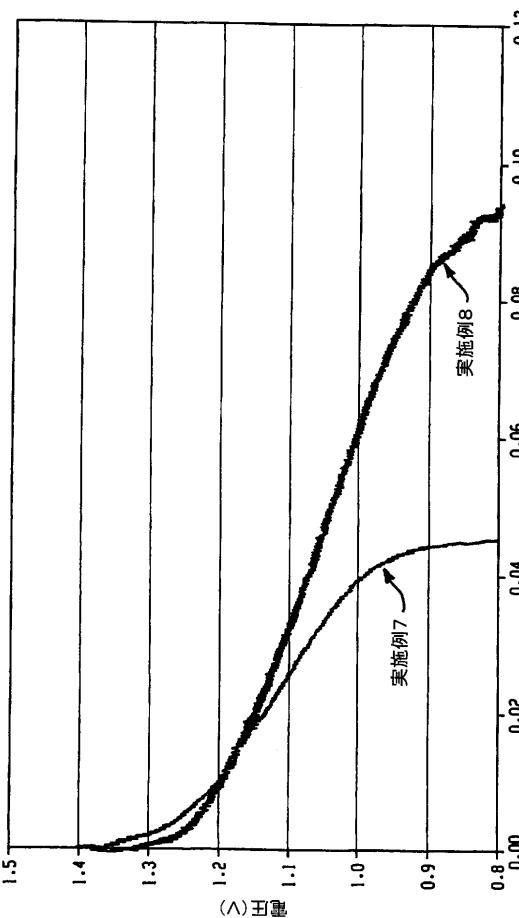


Fig. 6

【図5】

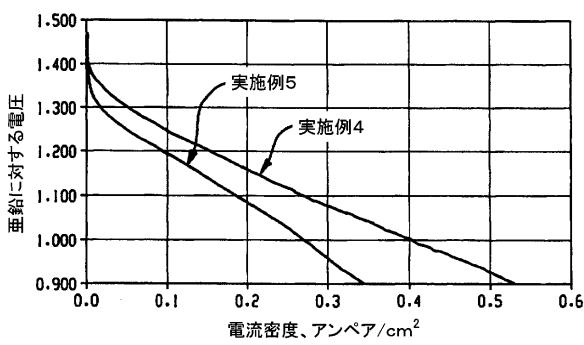


Fig. 5

フロントページの続き

(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 30068 マリエッタ フィールズ ポンド グレン 192

5

(72)発明者 ベネット ウェイン ビー

アメリカ合衆国 オハイオ州 44145 ウエストレイク ファースト ストリート 2564

4

(72)発明者 グオ ジンドン

アメリカ合衆国 オハイオ州 44145 ウエストレイク リーズ コート トレイル 191

8

審査官 市川 篤

(56)参考文献 米国特許出願公開第2003/0173548(US, A1)

特表2009-525574(JP, A)

特表2008-533663(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 12/06 - 12/08