

(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2004-530282
(P2004-530282A)

(43) 公表日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int.Cl. ⁷	F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 2/02	HO 1 M 2/02	H	5 HO 1 1
HO 1 M 12/06	HO 1 M 12/06	A	5 HO 3 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁)

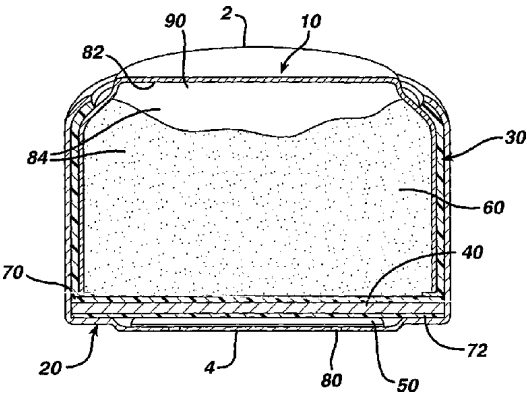
(21) 出願番号 特願2003-504487 (P2003-504487)	(71) 出願人 593093249
(86) (22) 出願日 平成14年6月6日 (2002.6.6)	ザ ジレット カンパニー
(85) 翻訳文提出日 平成15年12月11日 (2003.12.11)	アメリカ合衆国 02199 マサチュー
(86) 国際出願番号 PCT/US2002/017749	セッツ州, ボストン, プルデンシャル
(87) 国際公開番号 W02002/101851	タワー ビルディング、(番地なし)
(87) 国際公開日 平成14年12月19日 (2002.12.19)	(74) 代理人 100075812
(31) 優先権主張番号 09/878, 748	弁理士 吉武 賢次
(32) 優先日 平成13年6月11日 (2001.6.11)	(74) 代理人 100091982
(33) 優先権主張国 米国 (US)	弁理士 永井 浩之
	(74) 代理人 100096895
	弁理士 岡田 淳平
	(74) 代理人 100117787
	弁理士 勝沼 宏仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学電池のアノード缶

(57) 【要約】

電気化学電池用のアノード缶が開示されている。このアノード缶は0.0050インチ以下の厚さを有し、さらにこのアノード缶は、銅層とステンレス鋼層とを含む。銅層厚さのステンレス鋼層厚さに対する比は、少なくとも0.10:1である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学電池のアノード缶であって、このアノード缶が 0.0050 インチ以下の厚さであり、銅層とステンレス鋼層とを含むこと、および銅層厚さのステンレス鋼厚さに対する比が少なくとも 0.10 : 1 であることを特徴とするアノード缶。

【請求項 2】

前記銅層厚さのステンレス鋼厚さに対する比が少なくとも 0.12 : 1 である請求項 1 記載のアノード缶。

【請求項 3】

前記銅層厚さのステンレス鋼厚さに対する比が少なくとも 0.15 : 1 である請求項 1 記載のアノード缶。 10

【請求項 4】

前記銅層厚さのステンレス鋼厚さに対する比が少なくとも 0.17 : 1 である請求項 1 記載のアノード缶。

【請求項 5】

前記銅層厚さのステンレス鋼厚さに対する比が少なくとも 0.20 : 1 である請求項 1 記載のアノード缶。

【請求項 6】

0.0040 インチ以下の厚さである請求項 1 記載のアノード缶。

【請求項 7】

0.0025 インチ以下の厚さである請求項 1 記載のアノード缶。 20

【請求項 8】

前記銅層が実質的に純銅から成る請求項 1 記載のアノード缶。

【請求項 9】

前記ステンレス鋼層が 304 ステンレス鋼を含む請求項 1 記載のアノード缶。

【請求項 10】

前記ステンレス鋼層が実質的に 304 ステンレス鋼から成る請求項 9 記載のアノード缶。

【請求項 11】

ニッケル層をさらに含む請求項 1 記載のアノード缶。

【請求項 12】

ステンレス鋼層と銅層とを合わせた厚さ (a) のニッケル層厚さ (b) に対する比が約 49 : 1 である請求項 11 記載のアノード缶。 30

【請求項 13】

前記電気化学電池が金属空気電池である請求項 1 記載のアノード缶。

【請求項 14】

前記金属空気電池が亜鉛空気電池である請求項 13 記載のアノード缶。

【請求項 15】

前記亜鉛空気電池がボタン電池である請求項 14 記載のアノード缶。

【請求項 16】

電気化学電池のアノード缶であって、このアノード缶が 0.0050 インチ以下の厚さであり、ステンレス鋼層と銅層とを含むこと、およびこの銅層が少なくとも 0.010 ミリメートルの厚さであることを特徴とする、アノード缶。 40

【請求項 17】

0.0040 インチ以下の厚さである請求項 16 記載のアノード缶。

【請求項 18】

0.0025 インチ以下の厚さである請求項 17 記載のアノード缶。

【請求項 19】

電気化学電池のアノード缶であって、このアノード缶が 0.0050 インチ以下の厚さであり、隣接する 2 層の銅層とステンレス鋼層とを含むこと、および銅層の 2 層を合わせた厚さのステンレス鋼層厚さに対する比が少なくとも 0.10 : 1 であることを特徴とする 50

アノード缶。

【請求項 20】

電気化学電池のアノード缶製造方法であって

(a) 銅層をステンレス鋼層に付けて多層シートを形成し、ここで銅層厚さのステンレス鋼層厚さに対する比が少なくとも 0.10 : 1 である工程と、

(b) 前記多層シートからディスクを打ち抜く工程と、そして

(c) 前記ディスクをアノード缶に延伸し、ここで延伸されたこのアノード缶厚さが 0.0050 インチ以下である工程とを含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 21】

第 2 銅層を延伸された前記アノード缶の少なくとも一部に付けて、完成されたアノード缶を形成する工程をさらに含む請求項 20 記載の製造方法。 10

【請求項 22】

完成された前記アノード缶厚さが 0.0050 インチ以下である請求項 21 記載の製造方法。

【請求項 23】

第 1 および第 2 銅層を合わせた厚さ (a) のステンレス鋼層厚さ (b) に対する比が少なくとも 0.10 : 1 である請求項 22 記載の製造方法。

【請求項 24】

第 1 および第 2 銅層を合わせた厚さ (a) のステンレス鋼層厚さ (b) に対する比が少なくとも 0.15 : 1 である請求項 23 記載の製造方法。 20

【請求項 25】

第 1 および第 2 銅層を合わせた厚さ (a) のステンレス鋼層厚さ (b) に対する比が少なくとも 0.20 : 1 である請求項 24 記載の製造方法。

【請求項 26】

電気化学電池のアノード缶製造方法であって

(a) 銅層をステンレス鋼層に付けて多層シートを形成し、ここで銅層厚さが少なくとも 0.010 ミリメートルである工程と、

(b) 前記多層シートからディスクを打ち抜く工程と、そして

(c) 前記ディスクをアノード缶に延伸し、ここで延伸された前記アノード缶厚さが 0.0050 インチ以下である工程とを含むことを特徴とする製造方法。 30

【請求項 27】

延伸された前記アノード缶厚さが 0.0025 インチ以下である請求項 26 記載の製造方法。

【請求項 28】

第 2 銅層を、延伸された前記アノード缶の少なくとも一部に付けて、完成されたアノード缶を形成する工程をさらに含む請求項 26 記載の製造方法。

【請求項 29】

完成された前記アノード缶厚さが 0.0050 インチ以下である請求項 28 記載の製造方法。

【請求項 30】 40

電気化学電池のアノード缶製造方法であって

(a) 第 1 銅層をステンレス鋼層に付けて多層シートを形成する工程と、

(b) 前記多層シートからディスクを打ち抜く工程と、

(c) 前記ディスクをアノード缶に延伸する工程と、そして

(d) 第 2 銅層を、延伸された前記アノード缶の少なくとも一部に付けて、0.0050 インチ以下の厚さを有する完成されたアノード缶を形成し、ここで第 1 および第 2 銅層を合わせた厚さ (a) のステンレス鋼層厚さ (b) に対する比が少なくとも 0.10 : 1 である工程とを含むことを特徴とする製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、広くは金属空気電気化学電池のアノード缶に関する。

【0002】

電池は通常、電気的エネルギー源として用いられる。電池には負極と正極とがあり、電池では典型的に、負極はアノードと称され、正極はカソードと称される。アノードは酸化されることの可能な活物質を含み、カソードは還元されることの可能な活物質を含み、カソードがこの活物質を消費しているともいえる。アノードの活物質は、カソードの活物質を還元できる。

【0003】

電池を機器の電気的エネルギー源として用いる場合、アノードとカソードに対して電氣的接触を行うことにより、この機器に電子が流れて酸化反応と還元反応がそれぞれ起きるようになり、電力が提供される。アノードやカソードに接触している電解液はイオンを含み、イオンは電極どうしの間にあるセパレーターを通過して、電池の放電中、電池内のチャージバランスを維持するようになっている。

10

【0004】

電池の一例として、亜鉛空気ボタン電池がある。亜鉛空気ボタン電池の格納容器はアノード缶とカソード缶とを含み、これらのアノード缶とカソード缶とが共にかしめられ電池格納容器を形成する。電池の使用中は、カソードにおいて電池外部の大気からの酸素が還元され、アノードにおいて亜鉛が酸化される。アノード缶内の亜鉛はアノード缶中の金属成分と反応し、水素ガス発生をもたらす。この水素ガス発生は、電池からの電解液漏れ出しを引き起こしうる。水素ガス発生反応はアノードに水銀を含ませることによって抑制できるものの、この水銀の含有は環境上の懸念を生じさせる。

20

【0005】

そのうえ電池は、しばしば薄肉アノード缶を使った製造が望ましく、薄肉化のために電池に別の活性の高い成分を加える場合がある。しかし市場で入手できる材料を使って薄肉アノード缶を製造すると、たとえ電池に水銀が加えられていても、水素ガスが顕著なレベルで発生してしまうことが多い。

【0006】

本発明のアノード缶は薄肉缶である、つまりこのアノード缶の全厚は0.0050インチ以下ということである。しかもこの缶は、強度を提供するステンレス鋼層とこのステンレス鋼とアノード活物質との間を遮断する銅層とを有する。

30

【0007】

本発明のある形態での特徴は、電気化学電池のアノード缶であって、ここでアノード缶は0.0050インチ以下の厚さで、さらにこのアノード缶は、銅層とステンレス鋼層とを含み、銅層厚さのステンレス鋼層厚さに対する比が少なくとも0.10:1ということである。

【0008】

ステンレス鋼は銅層によりアノード成分と遮蔽される。アノード缶の材料となる多層金属シートを製造する間に、ステンレス鋼の金属のなかには銅層内に移動しうるものがある。しかし移動が起きたとしても、銅層が相対的に厚いので、確実にステンレス鋼の金属とアノードとの間は銅により十分に遮蔽される。つまり銅層が、水素ガスの発生を最小に抑えているということである。

40

【0009】

銅層厚さは、ステンレス鋼層に相対して変更可能である。たとえば銅層厚さのステンレス鋼層厚さに対する比は、少なくとも0.12:1、少なくとも0.15:1、少なくとも0.17:1、あるいは少なくとも0.20:1が可能である。アノード缶の全厚も変更してもよい。アノード缶はたとえば、0.0040インチ以下の厚さ、あるいは0.025インチ以下の厚さでもよい。

【0010】

本発明の別の形態における特徴は、電気化学電池用のアノード缶であって、0.0050インチ以下の厚さで、さらにこのアノード缶は、隣接する2層の銅層とステンレス鋼層と

50

を有し、銅層の２層を合わせた厚さのステンレス鋼層厚さに対する比が少なくとも 0 . 1 0 : 1 ということである。

【 0 0 1 1 】

本発明のさらに別の形態における特徴は、電気化学電池のアノード缶製造方法であって、この方法は、(a) 銅層をステンレス鋼層に付けて多層シートを形成し、ここで銅層厚さのステンレス鋼層厚さに対する比が少なくとも 0 . 1 0 : 1 である工程と、(b) 前記多層シートからディスクを打ち抜く工程と、そして(c) このディスクを 0 . 0 0 5 0 インチ以下の厚さを有するアノード缶に延伸する工程とを含むということである。いくつかの実施態様においてはこの方法は、第 2 銅層を、延伸されたアノード缶の少なくとも一部に付けて、完成されたアノード缶を形成する工程をさらに含む。

10

【 0 0 1 2 】

本発明のまた別の形態における特徴は、電気化学電池用のアノード缶の製造方法であって、この方法は、(a) 銅層をステンレス鋼層に付けて多層シートを形成し、ここで銅層の厚さが少なくとも 0 . 0 1 0 ミリメートルである工程と(b) 前記多層シートからディスクを打ち抜く工程と、そして(c) このディスクを 0 . 0 0 5 0 インチ以下の厚さを有するアノード缶に延伸する工程とを含む。

【 0 0 1 3 】

本発明のさらにまた別の形態における特徴は、電気化学電池用のアノード缶の製造方法であって、この方法は、(a) 第 1 銅層をステンレス鋼層に付けて多層シートを形成する工程と(b) 前記多層シートからディスクを打ち抜く工程と、(c) 前記ディスクを延伸してアノード缶にする工程と、そして(d) 第 2 銅層を、延伸されたアノード缶の少なくとも一部に付けて、0 . 0 0 5 0 インチ以下の厚さを有する完成されたアノード缶を形成する工程とを含み、ここで第 1 および第 2 の銅層の 2 層を合わせた厚さ(i) のステンレス鋼層厚さ(i i) に対する比が少なくとも 0 . 1 0 : 1 である。

20

【 0 0 1 4 】

本発明のひとつのもしくはそれより多くの実施態様の詳細は、添付図面および以下の説明より明らかにされる。そして本発明の他の特徴、目的および利点は、以下の説明、添付図面および前記特許請求の範囲より、明瞭となろう。

【 0 0 1 5 】

亜鉛空気電池としては、たとえばボタン電池が可能である。図 1 に示されたとおり、ボタン電池は、アノード側 2 とカソード側 4 とを含む。アノード 2 は、アノード缶 1 0 とアノードジェル 6 0 とを含む。そしてカソード 4 は、カソード缶 2 0 とカソード構造体 4 0 とを含む。また絶縁体 3 0 が、アノード缶 1 0 とカソード缶 2 0 との間に配されている。さらにセパレーター 7 0 が、カソード構造体 4 0 とアノードジェル 6 0 との間に配されて、これらの構成部品が電氣的接触をしないようにしている。そして膜 7 2 は、電池からの電解液漏れ出し防止に役立つものである。また空気を取り込む孔 8 0 がカソード缶 2 0 に配されており、空気が電池の内外で交換されるようになっている。さらに空気分散材 5 0 が、空気を取り込む孔 8 0 とカソード構造体 4 0 との間に配されている。

30

【 0 0 1 6 】

アノード缶 1 0 とカソード缶 2 0 とが合わせてかしめられて、電池格納容器を形成しており、この格納容器が内部容量もしくは電池容量を有する。アノード缶 1 0 の内側表面 8 2 とセパレーター 7 0 とが合わせて、アノード容量 8 4 を形成している。そしてこのアノード容量 8 4 に、アノードジェル 6 0 が含まれる。アノード容量 8 4 からジェルを除いた部分が、空隙容量 9 0 となる。

40

【 0 0 1 7 】

アノード缶の全厚は 0 . 0 0 5 0 インチ(0 . 1 3 ミリメートル) 以下である。これはたとえば、0 . 0 0 4 0 インチ(0 . 1 0 ミリメートル) 以下、あるいは 0 . 0 0 2 5 インチ(0 . 0 6 4 ミリメートル) 以下などが可能である。相対的に薄いアノード缶を使用した場合、電池の外径を変えることなく電池内に入る活物質の量を増やすことができる。そして活物質を追加すると電池の寿命をのばすことができる。缶は本明細書で挙げた例より

50

薄くてもよく、たとえば0.0020インチ(0.051ミリメートル)の薄さも可能である。ただし一般的に缶は、電池の製造工程中、構造上の応力がかかったときに破損するほど薄すぎではない。

【0018】

アノード缶は2層クラッド材、3層クラッド材、あるいは多層クラッド材から製造されたものでもよい。一般的に2層クラッド材は、銅の内側表面が付いたステンレス鋼である。このステンレス鋼により、電池製造中の構造一体性を維持するのに必要な強度が提供される。ステンレス鋼としては、アノード缶用の適切な形状に高速で成形できるものであれば、いずれのステンレス鋼でもよい。一般的に、薄いホイルに利用可能なステンレス鋼が使われる。たとえば、ASTM(American Society for Testing Materials、米国材料試験協会) A167に定められた304ステンレス鋼を使うことができる。あるいは、JIS(日本工業規格)に定められたSUS15-14ステンレス鋼を使うこともできる。一般的にステンレス鋼の層が、アノード缶の全厚の約70から約90パーセントを成す。

10

【0019】

ステンレス鋼層とアノードとの間は銅層により遮蔽され、水素ガスの発生が最小化する。銅としては純銅が可能である。「純銅」とは、ASTM F68に定められた必要事項を満たす銅を意味する。一般的に「純銅」とは、少なくとも99.99%の銅である。たとえば、日本の東京にある日立電線株式会社から入手可能な超高純度無酸素銅(Ultrapur OFC)級の銅が使用可能である。

【0020】

銅層が十分厚くなっていることにより、ガス発生が受容可能な限界内に低減されている。一般的に銅層は、少なくとも0.010ミリメートルの厚さである。2層クラッド材を形成するとき、1000から1050の温度で焼きなましすることがあるが、この温度は銅の融点のすぐ下の温度である。このような高温によって、ステンレス鋼から鉄やクロムのような重金属が銅層に移動し始めるようになる。そこで、もし銅層が薄すぎると、これらの重金属がアノードの活物質と接触するおそれが出てくる。

20

【0021】

銅層が、本明細書の例の中で述べた層より厚くなることも可能である。たとえば銅層が、少なくとも0.015ミリメートルの厚さ、あるいは少なくとも0.020ミリメートルの厚さを有することも可能である。同様に銅層厚さのステンレス鋼層厚さに対する比が、本明細書で述べた例より高くなることも可能である。ただし一般的に銅層は、それが厚すぎるために、アノード容量が小さくなり、アノード活物質の適切な量を含有できなくなるほどであってはならない。さらに銅層は、それが厚すぎるために、ステンレス鋼層が銅層の厚さに応じて薄くなり、アノード缶や完成された電池の製造中に、アノード缶の構造上の一体性を維持できなくなるほどであってはならない。

30

【0022】

アノード缶はまた、3層クラッド材から作ることも可能である。3層クラッド材から作られたアノード缶は、ステンレス鋼層と、アノード缶の内側表面上の銅層と、そして外側表面上のニッケル層とを有する。このニッケルによって、外側表面の美観が高まる。ニッケル層は一般的に、アノード缶の全厚に対してほんのわずかな割合を占める。たとえばステンレス鋼と銅とを合わせた厚さのニッケル層厚さに対する比としては、約49:1が可能である。2層クラッド材の場合と同様に、ステンレス鋼は通常、アノード缶の厚さの約70から90%を成す。さらに銅層厚さのステンレス鋼層厚さに対する比は、少なくとも0.10:1である。

40

【0023】

図2に、アノード缶102の断面図が示されている。アノードキャビティ104とステンレス鋼層108との間は銅層106により遮蔽される。アノード缶の外側は、ニッケル層110で被覆されている。

【0024】

アノード缶は次のように作られればよい。先ず標準的な製造技術を用いて、2層または3

50

層クラッド材を製造する。次いで、この2層または3層クラッド材からディスクを打ち抜く。「ディスク」とは、相対的に滑らかな縁をもった金属片を意味する。ディスクの形状は意図する電池の形状に応じて決まる。たとえばアノード缶がボタン電池用のものであれば、ディスクは一般的な円形となろう。そしてアノード缶が小柱形の電池であれば、ディスクは長方形となろう。

【0025】

そしてディスクを延伸してアノード缶にする。いくつかの実施態様においては、延伸されたアノード缶の少なくとも一部に、銅層をさらに追加して被覆する。この追加の銅層は、たとえば約0.0010から約0.015ミリメートル厚さである。この追加の銅層は、F.A LowenheimによるModern Electroplating(ニューヨークのワイリー社、1974年)やMetal Finishing Guidebook and Directory(Metal Finishing、ニューヨークのエルゼビア出版、1992年)に述べられているような、溶液塗装(無電解めっき)法、真空めっき法、あるいは電解液を用いたバレルめっき法などを使って、アノード缶に後めっきされる。このめっき工程については、2001年4月10日出願の米国出願番号09/829,710号にもさらに詳細に説明されている。めっき工程後、めっきされたアノード缶は熱処理されてもよい。この処理はたとえば、石英炉内で500において20分間アノード缶に還元ガスを通すことによって行われる。

【0026】

アノード缶を銅で後めっきすると、当然、追加の銅層によってアノード缶の内側の銅層は厚くなる。この場合、もとの銅層と後めっきされた銅層とから成る最終銅層は、少なくとも0.010ミリメートルの厚さが可能である。あるいはまた、最終銅層厚さのステンレス鋼層厚さに対する比は、少なくとも0.10:1が可能である。

【0027】

いくつかの実施態様においては市場で入手可能な3層クラッド材が使われるが、この場合、クラッド材は、銅層が0.010ミリメートル以下の厚さであるか、あるいは銅層厚さのステンレス鋼層厚さに対する比が少なくとも0.10:1になっている。つまり、このクラッド材をアノード缶の形状にして、このアノード缶に銅を後めっきして、アノード缶内側の最終銅層を少なくとも0.010ミリメートル厚さになるように、あるいは最終銅層厚さのステンレス鋼層厚さに対する比が少なくとも0.10:1となるようにする。このような実施態様は、本明細書に開示された本発明に含まれるものとする。

【0028】

図3は、後めっきされたアノード缶102の断面図を示している。銅層は、層106と後めっきされた層112とを含む。層106と層112とで合わせて、少なくとも0.010ミリメートル厚さである。あるいは、層106と112とを合わせた厚さと、ステンレス鋼層108の厚さとの間の比が、少なくとも0.10:1である。アノードキャビティ104とステンレス鋼層108との間は銅層106と112とにより遮蔽される。またアノード缶の外側は、ニッケル層110および銅層114で被覆されている。

【0029】

金属加工たとえば打ち抜きと成形そしてめっき工程とを完了したアノード缶を、本明細書では「完成された」アノード缶と呼ぶ。このアノード缶は「完成された」といっても、電気化学電池に内包される前に、なお未だ洗浄されたりおよび/または磨かれたりしなければならないことは理解されよう。

【0030】

カソード缶は、ニッケルの内側層と外側層とを有する冷間圧延鋼から構成される。絶縁ガasketのような絶縁体が、アノード缶とカソード缶との間に圧着されている。このガasketは薄くして電池容量を上げることができる。

【0031】

アノード缶とカソード缶とが合わさって電池格納容器を形成する。電池の全体高さおよび全体径の寸法は、International Electrotechnical Commission(国際電気標準会議、IEC)によって規定されている。ボタン電池のサイズは多様である。電池番号675(IEC呼

10

20

30

40

50

称「PR44」)は、約11.25から11.60ミリメートルの径と約5.0から5.4ミリメートルの高さを有し、電池番号13(IEC呼称「PR48」)は、約7.55から7.9ミリメートルの径と約5.0から5.4ミリメートルの高さを有し、電池番号312(IEC呼称「PR41」)は、約7.55から7.9ミリメートルの径と約3.3から3.60ミリメートルの高さを有し、そして電池番号10(IEC呼称「PR70」)は、約5.55から5.80ミリメートルの径と約3.30から3.60ミリメートルの高さを有する。また電池番号5は、約5.55から5.80ミリメートルの径と約2.03から2.16ミリメートルの高さを有する。

【0032】

カソード構造体は、アノードジェル側と空気を取り込む孔側とを有する。カソード構造体のアノードジェル側は、セパレーターで覆われている。セパレーターとしてはポリプロピレンのような多孔質で電氣的に絶縁性のポリマーが可能であり、これにより電解液が空気カソードと接触できるようになっている。カソード構造体の空気を取り込む孔側は、典型的にはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)膜によって覆われており、この膜はアノードジェルの乾燥や電池からの電解液漏れ出し防止に役立つ。電池はさらにまた、空気分散材もしくはプロッター材を、PTFE膜と空気を取り込む孔との間に含むことができる。この空気分散材は、多孔質あるいは繊維質の材料であり、PTFE膜とカソード缶との間の空気拡散スペース維持に役立っている。 10

【0033】

またカソード構造体は、金網のような集電体も含み、この集電体上にカソード混合物が配されている。この金網はカソード缶と電氣的に接触している。またカソード混合物はマンガ化合物のような酸素を還元する触媒を含む。このような触媒を含むカソード混合物は、バインダー(例、PTFE粒子)と炭素粒子とマンガ化合物との混合物から構成される。そしてこのマンガ化合物は、たとえば硝酸マンガンを加熱する、または過マンガ酸カリウムを還元して、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 および MnO_2 のような酸化マンガンを生成させることによって製造できる。 20

【0034】

触媒を含むカソード混合物は、約15から45重量パーセントのポリテトラフルオロエチレンを含むことができる。カソード構造体はたとえば約40パーセントのPTFEを含むことができ、これによってカソード構造体の耐湿性がより高まり、電池からの電解液漏れ出しのおそれも低減される。カソード構造体は、セパレーターなしで金網上に積層されたPTFE膜の単層によって、10立方センチメートルの空気、約300から600 sec/in²、好ましくは約400 sec/in²の空気透過性を有することができる。この空気透過性は、Gurley Model 4150を使って測定できる。カソード構造体が空気透過性を有することによって、電池内における水素ガスのガス抜き、圧の解除、電池性能の向上、そして漏れ出しの低減などの制御が可能となる。 30

【0035】

アノードはアノードジェルと電解液とから形成される。アノードジェルは、亜鉛材とゲル化剤とを含む。この亜鉛材としては、水銀が3%より少ない、好ましくは水銀使用ゼロの亜鉛合金粉末が可能である。また亜鉛材は、鉛、インジウム、あるいはアルミニウムと合金を成し得る。たとえば、亜鉛は約400から600 ppm(例、500 ppm)の鉛、約400から600 ppm(例、500 ppm)のインジウム、あるいは約50から90 ppm(例、70 ppm)のアルミニウムと合金を作ることができる。そしてこの亜鉛材は、好適には、鉛とインジウムとアルミニウムとを含むか、または鉛とインジウムとを含むか、あるいは鉛とビスマスとを含むことが可能である。あるいはこの亜鉛材は、他の金属を加えることなく鉛だけを含むことも可能である。亜鉛材は、エア噴霧やスピン処理した亜鉛も可能である。適切な亜鉛粒子については、たとえば1998年9月18日出願の米国出願番号09/156,915号、1997年8月1日出願の米国出願番号08/905,254号、1998年7月15日出願の米国出願番号09/115,867号などに記述されている。それぞれの特許出願に関する内容は、出願番号を参照することにより、そのまま本明細書 40 50

に組み込まれる。亜鉛は粉末状でも可能である。その亜鉛粒子は球体でも非球体でも可能である。たとえば、亜鉛粒子が針状形状（縦横比が少なくとも2）でも可能である。

【0036】

亜鉛材は、その大半の粒子が、60メッシュから325メッシュの粒径を有する。この亜鉛材の粒径分布の例を以下に示す。

【0037】

60メッシュふるい上、0から3重量%

100メッシュふるい上、40から60重量%

200メッシュふるい上、30から50重量%

325メッシュふるい上、0から3重量%

10

受け皿上、0から0.5重量%

適切な亜鉛材としては、ユニオンミニール（ベルギー、オベルペルト）、デュラセル（米国）、ノランダ（米国）、グリロ（ドイツ）、あるいは東邦亜鉛（日本）から入手できる亜鉛が含まれる。

【0038】

亜鉛空気アノード材料は、次のようにして電池に装填される。まず、ゲル化材と亜鉛粉末とを混合して乾燥アノード配合物を形成する。続いてこの配合物をアノード缶に入れて、電解液を加え、アノードジェルを形成する。

【0039】

ゲル化剤としては、吸収性のポリアクリレートがある。吸収性のポリアクリレートの吸収能範囲は、米国特許4,541,871号で説明されている測定方法にしたがって、ゲル化剤1グラムあたり、食塩水の場合は約30グラムより少ない。この米国特許に関する内容は、公報番号を参照することにより、本明細書に組み込まれる。アノードジェルの含むゲル化剤は、アノード混合物における亜鉛の乾燥重量の1%より少ない。ゲル化剤の含有量が、亜鉛の乾燥重量の約0.2から0.8重量%であると好ましく、約0.3から0.6重量%であるとより好ましく、約0.33重量%であるともっとも好ましい。吸収性のポリアクリレートは、懸濁重合で作るナトリウムポリアクリレートが可能である。適切なナトリウムポリアクリレートの平均粒径は約105から180ミクロンで、pHは約7.5である。適切なゲル化剤については、たとえば、米国特許4,541,871号、米国特許4,590,227号あるいは米国特許4,507,438号で説明されている。

20

30

【0040】

いくつかの実施態様において、アノードジェルは非イオン界面活性剤、そして水酸化インジウムや酢酸鉛のようなインジウムや鉛の化合物を含むことができる。ここでアノードジェルは、約50から500ppm、好ましくは50から200ppmのインジウムや鉛の化合物を含むことができる。界面活性剤としては、亜鉛表面に被覆された、非イオン燐酸アルキルや非イオン燐酸アリール（例、ローム・エンド・ハース社から入手可能なRA600やRM510）のような非イオン燐酸塩界面活性剤を用いることができる。アノードジェルは、亜鉛材表面に被覆された、約20から100PPMの界面活性剤を含むことができる。この界面活性剤は、気泡発生抑制剤として機能することができる。

【0041】

40

電解液は、水酸化カリウムの水溶液が可能である。この電解液は、約30から40パーセント、好ましくは35から40パーセントの水酸化カリウムを含有することができる。電解液はさらに、約1から2パーセントの酸化亜鉛も含むことができる。

【0042】

保管中に、空気を取り込む孔は、典型的には、通常はシールタブとして周知の取り外し可能なシートで覆われている。このシールタブは、ボタン電池の内部と外部との間の空気の流れを制限するために、カソード缶の底部に設けられて空気を取り込む孔を覆うものである。使用者は、使用前にカソード缶からシールタブをはがして、空気中の酸素が外部環境からボタン電池内部に入れるようにする。

【0043】

50

本発明を以下の例においてさらに説明するが、これらは前記特許請求の範囲に述べた本発明の範囲を限定するものではない。

【0044】

例1：ガス発生の実験的判定

異なる厚さの銅層を有する3層クラッドシート3種を、電池模擬装置でテストして、これらのシートを電池用アノード缶の製造に用いた場合の水素ガス発生量を判定した。0.0040インチのシート2種と、0.0025インチのシート1種とをテストした。第1の0.0040インチのシートは、ニッケル：ステンレス鋼：銅の比が、2：91：7であり、第2の0.0040インチのシートは、これらの比が、2：88：10であった。そして0.0025インチのシートは、ニッケル：ステンレス鋼：銅の比が、2：82：16であった。図4において、測定された電流は発生ガス量に比例している。つまり、電流が高ければ高いほど、発生ガス量も多いということである。

10

【0045】

図4に示されたように、銅層がもっとも薄いシートでは、ガス発生レベルのカーブがもっとも高く維持され、この材料を使って作った電池がもっとも多くの水素ガスを発生したことを示している。そして銅層が厚くなればなるほど、ガス発生量が低くなった。これらの結果により、たとえアノード缶の全厚を減らそうとするときであっても、銅層は少なくとも最小厚さに維持することが重要であるとわかった。

【0046】

例2：保存電池のガス発生

異なる厚さを有した3層クラッドシート2種をアノード缶の形成に使用した。次いでこのアノード缶を用いて亜鉛空気ボタン電池を形成した。第1材料は0.007ミリメートル厚さの銅層、第2材料は0.010ミリメートル厚さの銅層を有した。電池製造の7日後に、ガス圧を測定した。

20

【0047】

亜鉛空気ボタン電池は、ある期間保存された後、しばしば、ガス圧がマイナスとなる。これは、電池内部に取り込まれた酸素が自己放電反応の中で消費されていくからである。したがって、ガス圧がほんのわずかにマイナスあるいはプラスであった場合、水素ガスの発生量が酸素ガスの消費量に匹敵することを意味する。

【0048】

図5に示されたように、0.0070ミリメートル厚さの銅層を有する3層クラッド材では、容量がわずかにマイナスになっており、これは水素ガスの発生量が有意であったことを示している。いっぽう0.010ミリメートル厚さの銅層を有する3層クラッド材で作った電池では、容量が大きくマイナスになっており、水素ガスの発生があったとしてもわずかなことを示している。

30

【0049】

本願のなかで言及した出版物、特許および特許出願の内容はすべて、言及したことによって、あたかもそれぞれが特定のにそして個別的に示されているものとして本明細書に組み込まれるものとする。

【0050】

本発明の実施態様を数多く述べてきた。それでもなお、本発明の本質や範囲から逸脱することなく種々の変形が可能であることは理解されよう。したがって、他の実施態様も前記特許請求の範囲に含まれるものとなる。

40

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】ボタン電池の縦断面図である。

【図2】多層クラッド材シートの断面図である。

【図3】多層クラッド材シートの断面図である。

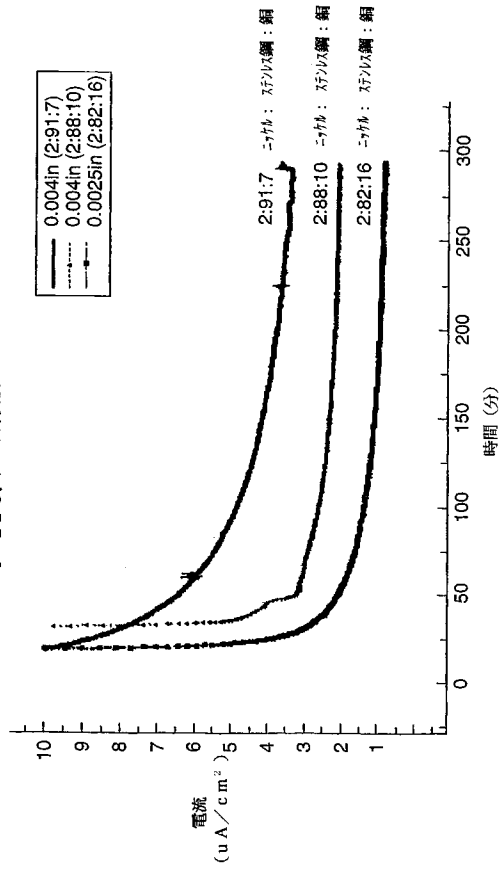
【図4】異なる厚さの銅層を有するシート3種のガス発生量を示すグラフである。

【図5】保存していた亜鉛空気電池内部のガス圧を示すグラフである。

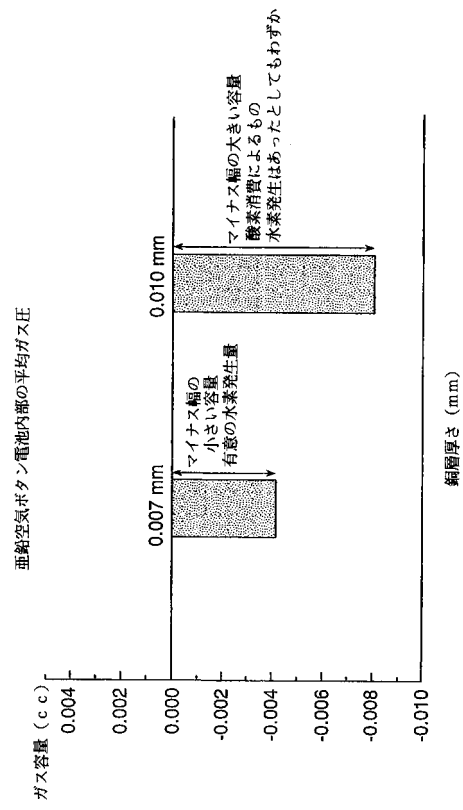
50

【図 4】

異なる銅層を有する3層クラッドシート3種の5オーム回路を用いたガス発生テスト
 $T = 22^{\circ}\text{C}$ 、テスト片面積 $= 12.16\text{ cm}^2$



【図 5】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
19 December 2002 (19.12.2002)

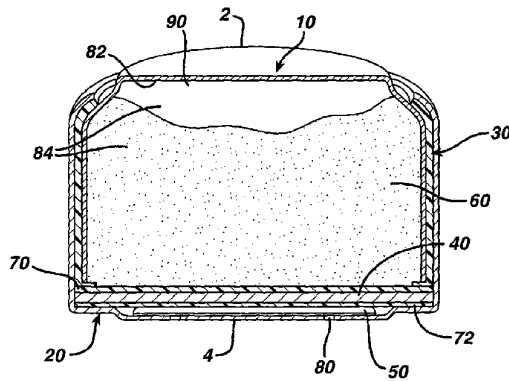
PCT

(10) International Publication Number
WO 02/101851 A2

- (51) International Patent Classification: **H01M 2/02**, B32B 15/01
- (21) International Application Number: PCT/US02/17749
- (22) International Filing Date: 6 June 2002 (06.06.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/878,748 11 June 2001 (11.06.2001) US
- (71) Applicant: **THE GILLETTE COMPANY** [US/US];
Prudential Tower Building, Boston, MA 02199 (US).
- (72) Inventors: **BUCKLE, Keith, E.**; 108 Amos White Road,
Southbury, CT 06488 (US); **ISHIO, Masauki**, Aikawa
2-24-29, Higashi-yodogawa-ku, Osaka 533-0007 (JP).
- (74) Agents: **CYNTHIA, R. Miller et al.**; Ladas & Parry, 26
West 61st Street, New York, NY 10023 (US).
- (81) Designated States (*national*): AT, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- Published:**
— without international search report and to be republished
upon receipt of that report

[Continued on next page]

(54) Title: ANODE CANS FOR ELECTROCHEMICAL CELLS



(57) Abstract: An anode can for an electrochemical cell is disclosed. The anode can is no more than 0.0050 inch thick, and the can includes a copper layer and a stainless steel layer. The ratio of the copper layer thickness to the stainless steel layer thickness is at least 0.10:1.

WO 02/101851 A2

WO 02/101851 A2

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/101851

PCT/US02/17749

- 1 -

ANODE CANS FOR ELECTROCHEMICAL CELLS

This invention generally relates to an anode can for a metal air electrochemical cell.

Batteries are commonly used electrical energy sources. A battery
5 contains a negative electrode, typically called the anode, and a positive electrode, typically called the cathode. The anode contains an active material that can be oxidized; the cathode contains or consumes an active material that can be reduced. The anode active material is capable of reducing the cathode active material.

When a battery is used as an electrical energy source in a device,
10 electrical contact is made to the anode and the cathode, allowing electrons to flow through the device and permitting the respective oxidation and reduction reactions to occur to provide electrical power. An electrolyte in contact with the anode and the cathode contains ions that flow through the separator between the electrodes to maintain charge balance throughout the battery during discharge.

One example of a battery is a zinc air button cell. The container of a
15 zinc air button cell includes an anode can and a cathode can; the anode can and the cathode can are crimped together to form the container for the cell. During use, oxygen, which is supplied to the cathode from the atmospheric air external to the cell, is reduced at the cathode, and zinc is oxidized at the anode. The zinc
20 contained in the anode can react with the metal components in the anode can, leading to the formation of hydrogen gas. The formation of hydrogen gas can in turn cause electrolyte to leak from the cell. Hydrogen gas evolution can be reduced by including mercury in the anode, but the inclusion of mercury raises environmental concerns.

In addition, it is often desirable to prepare cells using thin-walled
25 anode cans, so additional active components can be added to the cell. But when thin-walled cans are prepared using commercially available materials, often significant levels of hydrogen gas are produced, even when mercury is added to the cells.

30 The anode can of the invention is a thin-walled can, i.e., it has an overall thickness of no more than 0.0050 inch. The can has a stainless steel layer that provides strength and a copper layer that provides a barrier between the

WO 02/101851

PCT/US02/17749

- 2 -

stainless steel and the anode active materials.

In one aspect, the invention features an anode can for an electrochemical cell, where the anode can is no more than 0.0050 inch thick. The can includes a copper layer and a stainless steel layer; the ratio of the copper layer thickness to the stainless steel layer thickness is at least 0.10:1.

The copper layer shields the stainless steel from the anode components. During manufacture of the multi-layered metal sheet from which the anode can is made, some of the metals from the stainless steel can migrate into the copper layer. A relatively thick copper layer helps to ensure that there is a sufficient copper barrier between the metals of the stainless steel and the anode, even if migration occurs. The copper layer thus minimizes the formation of hydrogen gas.

The thickness of the copper layer, relative to the stainless steel layer can be varied. For example, the ratio of the copper layer thickness to the stainless steel layer thickness can be at least 0.12:1, at least 0.15:1, at least 0.17:1, or at least 0.20:1. The total thickness of the can may also be varied. The can may be, for example, no more than 0.0040 inch thick, or no more than 0.0025 inch thick.

In another aspect, the invention features an anode can for an electrochemical cell, where the anode can is no more than 0.0050 inch thick. The can has a stainless steel layer and a copper layer with a thickness of at least 0.010 mm.

In another aspect, the invention features an anode can for an electrochemical cell, where the anode can is no more than 0.0050 inch thick. The can has two adjacent copper layers and a stainless steel layer, and the ratio of the thickness of the combined copper layers to the thickness of the stainless steel layer is at least 0.10:1.

In another aspect, the invention features a method of making an anode can for an electrochemical cell. The method includes: (a) attaching a copper layer to a stainless steel layer to form a multi-layered sheet, where the ratio of the copper layer thickness to the stainless steel layer thickness is at least 0.10:1; (b) punching a disk from the multi-layered sheet; and (c) drawing the disk into a can having a thickness of no more than 0.0050 inch. In some embodiments, the

WO 02/101851

PCT/US02/17749

- 3 -

method further includes attaching a second copper layer to at least a portion of the drawn anode can to form a finished anode can.

In yet another aspect, the invention features a method of making an anode can for an electrochemical cell. The method includes: (a) attaching a copper layer to a stainless steel layer to form a multi-layered sheet, wherein the thickness of the copper layer is at least 0.010 mm; (b) punching a disk from the multi-layered sheet; and (c) drawing the disk into a can having a thickness of no more than 0.0050 inch.

In another aspect, the invention features a method of making an anode can for an electrochemical cell. The method includes: (a) attaching a first copper layer to a stainless steel layer to form a multi-layered sheet; (b) punching a disk from the multi-layered sheet; (c) drawing the disk into a can; and (d) attaching a second copper layer to at least a portion of the drawn anode can to form a finished anode can having a thickness of no more than 0.0050 inch. The ratio of (i) the combined thickness of the first and second copper layers to (ii) the thickness of the stainless steel layer is at least 0.10:1.

The details of one or more embodiments of the invention are set forth in the accompanying drawings and the description below. Other features, objects, and advantages of the invention will be apparent from the description and drawings, and from the claims.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

Fig. 1 is a side sectional view of a button cell.

Figs. 2 and 3 are sectional views of multi-clad metal sheets.

Fig. 4 is a graph showing gassing rates of different copper surfaces.

Fig. 5 is a graph showing gas pressure inside aged zinc air cells.

A zinc air cell can be, for example, a button cell. Referring to Fig. 1, a button cell includes an anode side 2 and a cathode side 4. Anode 2 includes anode can 10 and anode gel 60. Cathode 4 includes cathode can 20 and cathode structure 40. Insulator 30 is located between anode can 10 and cathode can 20. Separator 70 is located between cathode structure 40 and anode gel 60, preventing electrical contact between these two components. Membrane 72 helps prevent the electrolyte from leaking out of the cell. Air access port 80, located in cathode can

WO 02/101851

PCT/US02/17749

- 4 -

20, allows air to exchange into and out of the cell. Air disperser 50 is located between air access port 80 and cathode structure 40.

Anode can 10 and cathode can 20 are crimped together to form the cell container, which has an internal volume, or cell volume. Together, inner
5 surface 82 of anode can 10 and separator 70 form anode volume 84. Anode volume 84 contains anode gel 60. The remainder of anode volume 84 is void volume 90.

The overall thickness of the anode can is no more than 0.0050 inch (0.13 mm). For example, it can be no more than 0.0040 inch (0.10 mm), or no more than 0.0025 inch (0.064 mm). When relatively thin anode cans are used,
10 more active material can be placed in the cell, while still maintaining the same exterior dimensions of the cell. Additional active materials allow for longer cell life. The cans may be thinner than the examples described herein; for example, the cans may be as thin as 0.0020 inch (0.051 mm). Generally, the cans should not be so thin that they collapse during the structural stresses placed on them during
15 the cell manufacturing process.

The anode can may be made of a bi-clad material, a tri-clad material, or a multi-clad material. The bi-clad material is generally stainless steel with an inner surface of copper. The stainless steel provides strength, which is necessary to maintain structural integrity during battery manufacture. The stainless steel can be
20 any stainless steel that can be formed into the proper shape for anode cans at high speeds. Generally, stainless steel that is available as a thin foil is used. For example, 304 stainless steel, as described in ASTM A167 can be used. Alternatively, SUS15-14 Stainless Steel, as described in the Japanese Institute of Standards, can be used. Generally, the layer of stainless steel makes up about 70 to about 90
25 percent of the total thickness of the anode can.

The copper layer provides a barrier between the stainless steel layer and the anode, and thus minimizes the formation of hydrogen gas. The copper can be pure copper. By "pure copper" is meant copper that fits the requirements described in ASTM F68. Generally, "pure copper" is at least 99.99% copper. For
30 example, Ultrapure OFC grade copper, available from Hitachi Cable Ltd, Tokyo, Japan, can be used.

The copper layer is thick enough to reduce gassing to within

WO 02/101851

PCT/US02/17749

- 5 -

acceptable limits. Generally, the copper layer is at least 0.010 mm thick. When the biclad material is formed, it is sometimes annealed at temperatures of 1000-1050°C, which is just below the melting point of copper. These high temperatures can cause heavy metals, such as iron and chromium, from the stainless steel to migrate
5 partway into the copper layer. Thus, if the copper layer is too thin, the heavy metals can come into contact with the anode active material.

The copper layer can be thicker than the layers described in the examples herein. For example, the copper layer can be at least 0.015 mm thick, or at least 0.020 mm thick. Similarly, the ratio of the copper layer thickness to the
10 stainless steel layer thickness can be higher than the examples described herein. But the copper layer is generally not so thick that the anode volume becomes too small to contain an adequate amount of anode active material. In addition, the copper layer is generally not so thick that the stainless steel layer becomes correspondingly too thin to maintain structural integrity of the anode can during manufacture of the
15 anode can and of the finished cell.

The anode can may also be made of tri-clad material. A can made of triclاد material has a stainless steel layer with a copper layer on the inner surface of the can and a nickel layer on the outer surface of the can. The nickel provides an aesthetically pleasing outer surface. The layer of nickel generally takes up only a
20 small proportion of the total thickness of the can. For example, the ratio of the combined thickness of the stainless steel and the copper to the thickness of the layer of nickel can be about 49:1. As is the case with the biclad material, the stainless steel usually makes up about 70-90% of the thickness of the can. In addition, the ratio of the thickness of the copper layer to the thickness of the stainless steel
25 layer is at least 0.10:1.

Referring to Fig. 2, a cross-section of an anode can 102 is shown. The copper layer 106 provides a barrier between the anode cavity 104 and the stainless steel layer 108. The exterior of the can is coated with a nickel layer 110.

The anode cans may be prepared as follows. The biclad or triclاد material is prepared using standard manufacturing techniques. Disks are then
30 punched from the biclad or triclاد material. By "disk" is meant a piece of metal with relatively smooth edges. The shape of the disk will depend on the shape of the

WO 02/101851

PCT/US02/17749

- 6 -

cell for which it is intended. For example, if the anode can is for a button cell, the disk will be generally circular. If the anode can is for a prismatic cell, the disk may be rectangular.

The disks are drawn into anode cans. In some embodiments, at least a portion of the surface of the drawn anode can is coated with an additional layer of copper. The additional layer can be, for example, about 0.0010 to about 0.015 mm thick. The anode can may be post plated with an additional layer of copper using solution coating (electroless) techniques, vacuum techniques, or electrolytic barrel plating techniques, such as those described in F.A Lowenheim, Modern Electroplating (John Wiley and Sons, New York, 1974) and the Metal Finishing Guidebook and Directory (Metal Finishing, Elsevier Publishing, New York, 1992). This plating procedure is also described in more detail in U.S.S.N. 09/829,710, filed April 10, 2001. After the plating step, the plated anode cans may be heat treated, e.g., by passing a reducing gas over the anode cans in a quartz furnace at 500°C for 20 minutes.

When the anode can is post plated with copper, the copper layer on the interior of the can obviously becomes thicker, due to the additional layer of copper. In such cases, the thickness of the final copper layer, which is composed of the original copper layer and the post plated layer, can be at least 0.010 mm thick. Alternatively, the ratio of the thickness of the final copper layer to the stainless steel layer can be at least 0.10:1.

In some embodiments, commercially available triclاد materials, in which the thickness of the copper layer is less than 0.010 mm, or in which the ratio of copper layer thickness to the stainless steel layer thickness, are used. This material is shaped into anode cans, and the anode cans are post plated with copper, such that the final layer of copper on the interior of the cans is at least 0.010 mm thick, or such that the ratio of the final copper layer thickness to the stainless steel layer thickness is at least 0.10:1. Such embodiments are meant to be included in the invention disclosed herein.

Referring to Fig. 3, a cross-section of a post plated anode can 102 is shown. The copper layer includes layer 106 and post plated layer 112. Together, layer 106 and layer 112 are at least 0.010 mm thick. Alternatively, the ratio

WO 02/101851

PCT/US02/17749

- 7 -

between the combined thickness of layers 106 and 112 and the thickness of stainless steel layer 108 is at least 0.10:1. Copper layers 106 and 112 provide a barrier between the anode cavity 104 and the stainless steel layer 108. The exterior of the can is coated with a layer of nickel 110 and a layer of copper 114.

5 Cans in which the metal working, e.g., punching and shaping, and plating steps are complete are referred to herein as "finished" cans. It is to be understood that a "finished" can might still need to be cleaned and/or polished before being included in an electrochemical cell.

10 The cathode can is composed of cold-rolled steel having inner and outer layers of nickel. There is an insulator, such as an insulating gasket, that is pressure-fit between the anode can and cathode can. The gasket can be thinned to increase the capacity of the cell.

The anode can and the cathode can, together, form the cell container. Overall cell height and diameter dimensions for the cells are specified by the International Electrotechnical Commission (IEC). A button cell can have a variety of sizes: a 675 cell (IEC designation "PR44") has a diameter between about 11.25 and 11.60 millimeters and a height between about 5.0 and 5.4 millimeters; a 13 cell (IEC designation "PR48") has a diameter between about 7.55 and 7.9 millimeters and a height between about 5.0 and 5.4 millimeters; a 312 cell (IEC designation "PR41") has a diameter between about 7.55 and 7.9 millimeters and a height of between about 3.3 and 3.6 millimeters; and a 10 cell (IEC designation "PR70") has a diameter between about 5.55 and 5.80 millimeters and a height between about 3.30 and 3.60 millimeters. A 5 cell has a diameter between about 5.55 and 5.80 millimeters and a height between about 2.03 and 2.16 millimeters.

25 The cathode structure has a side facing the anode gel and a side facing the air access ports. The side of the cathode structure facing the anode gel is covered by a separator. The separator can be a porous, electrically insulating polymer, such as polypropylene, that allows the electrolyte to contact the air cathode. The side of the cathode structure facing the air access ports is typically covered by a polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane that can help prevent drying of the anode gel and leakage of electrolyte from the cell. Cells can also include an air disperser, or blotter material, between the PTFE membrane and the air access

WO 02/101851

PCT/US02/17749

- 8 -

ports. The air disperser is a porous or fibrous material that helps maintain an air diffusion space between the PTFE membrane and the cathode can.

The cathode structure includes a current collector, such as a wire mesh, upon which is deposited a cathode mixture. The wire mesh makes electrical contact with the cathode can. The cathode mixture includes a catalyst for reducing oxygen, such as a manganese compound. The catalyst mixture is composed of a mixture of a binder (e.g., PTFE particles), carbon particles, and manganese compounds. The catalyst mixture can be prepared, for example, by heating manganese nitrate or by reducing potassium permanganate to produce manganese oxides, such as Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , and MnO_2 .

The catalyst mixture can include between about 15 and 45 percent polytetrafluoroethylene by weight. For example, the cathode structure can include about 40 percent PTFE, which can make the structure more moisture resistant, reducing the likelihood of electrolyte leakage from the cell. The cathode structure can have an air permeability without a separator and with one layer of PTFE film laminated on the screen of between about 300 and 600 sec/in^2 , preferably about 400 sec/in^2 , with 10 cubic centimeters of air. The air permeability can be measured using a Gurley Model 4150. The air permeability of the cathode structure can control venting of hydrogen gas in the cells, releasing the pressure, improving cell performance, and reducing leakage.

The anode is formed from an anode gel and an electrolyte. The anode gel contains a zinc material and a gelling agent. The zinc material can be a zinc alloy powder that includes less than 3 percent mercury, preferably no added mercury. The zinc material can be alloyed with lead, indium, or aluminum. For example, the zinc can be alloyed with between about 400 and 600 ppm (e.g., 500 ppm) of lead, between 400 and 600 ppm (e.g., 500 ppm) of indium, or between about 50 and 90 ppm (e.g., 70 ppm) aluminum. Preferably, the zinc material can include lead, indium and aluminum, lead and indium, or lead and bismuth. Alternatively, the zinc can include lead without other metal additive. The zinc material can be air blown or spun zinc. Suitable zinc particles are described, for example, in U.S.S.N. 09/156,915, filed September 18, 1998, U.S.S.N. 08/905,254, filed August 1, 1997, and U.S.S.N. 09/115,867, filed July 15, 1998, each of which

WO 02/101851

PCT/US02/17749

- 9 -

is incorporated by reference in its entirety. The zinc can be a powder. The particles of the zinc can be spherical or nonspherical. For example, the zinc particles can be acicular in shape (having an aspect ratio of at least two).

The zinc material includes a majority of particles having sizes
 5 between 60 mesh and 325 mesh. For example, the zinc material can have the following particle size distribution:

0-3 wt% on 60 mesh screen;
 40-60 on 100 mesh screen;
 30-50 wt% on 200 mesh screen;
 10 0-3 wt% on 325 mesh screen; and
 0-0.5 wt% on pan.

Suitable zinc materials include zinc available from Union Miniere (Overpeit, Belgium), Duracell (USA), Noranda (USA), Grillo (Germany), or Toho Zinc (Japan).

15 Zinc-air anode materials are loaded into a cell in the following manner. A gelling agent and zinc powder are mixed to form a dry anode blend. The blend is then dispensed into the anode can and the electrolyte is added to form the anode gel.

The gelling agent is an absorbent polyacrylate. The absorbent
 20 polyacrylate has an absorbency envelope of less than about 30 grams of saline per gram of gelling agent, measured as described in U.S. Patent No. 4,541,871, incorporated herein by reference. The anode gel includes less than 1 percent of the gelling agent by dry weight of zinc in the anode mixture. Preferably the gelling agent content is between about 0.2 and 0.8 percent by weight, more preferably
 25 between about 0.3 and 0.6 percent by weight, and most preferably about 0.33 percent by weight. The absorbent polyacrylate can be a sodium polyacrylate made by suspension polymerization. Suitable sodium polyacrylates have an average particle size between about 105 and 180 microns and a pH of about 7.5. Suitable gelling agents are described, for example, in U.S. Patent No. 4,541,871, U.S. Patent
 30 No. 4,590,227, or U.S. Patent No. 4,507,438.

In certain embodiments, the anode gel can include a non-ionic surfactant, and an indium or lead compound, such as indium hydroxide or lead

WO 02/101851

PCT/US02/17749

- 10 -

acetate. The anode gel can include between about 50 and 500 ppm, preferably between 50 and 200 ppm, of the indium or lead compound. The surfactant can be a non-ionic phosphate surfactant, such as a non-ionic alkyl phosphate or a non-ionic aryl phosphate (e.g., RA600 or RM510, available from Rohm & Haas) coated on a zinc surface. The anode gel can include between about 20 and 100 ppm the surfactant coated onto the surface of the zinc material. The surfactant can serve as a gassing inhibitor.

The electrolyte can be an aqueous solution of potassium hydroxide. The electrolyte can include between about 30 and 40 percent, preferably between 35 and 40 of potassium hydroxide. The electrolyte can also include between about 1 and 2 percent of zinc oxide.

During storage, the air access ports are typically covered by a removable sheet, commonly known as the seal tab, that is provided on the bottom of the cathode can to cover the air access ports to restrict the flow of air between the interior and exterior of the button cell. The user peels the seal tab from the cathode can prior to use to allow oxygen from air to enter the interior of the button cell from the external environment.

The invention is further described in the following examples, which do not limit the scope of the invention described in the claims.

Example 1: Experimental determination of gas production

Triclad sheets with copper layers of differing thicknesses were tested in a simulated battery fixture to determine the amount of hydrogen gas that would be produced if the sheets were used to prepare anode cans for cells. Two 0.0040 inch sheets were tested, and one 0.0025 inch sheet was tested. The first 0.0040 inch sheet had a ratio of nickel:stainless steel:copper of 1:91:7, and the second 0.0040 inch sheet had a ratio of 2:88:10. The 0.0025 inch sheet had a nickel:stainless steel:copper ratio of 2:82:16. In Fig. 4, the measured current is proportional to the amount of gas generated. Thus, the higher the current, the more gas that is generated.

As shown in Fig. 4, the sheet with the thinnest copper layer had the highest gassing level curve, indicating that a cell made using this material would produce the most hydrogen gas. The sheets with thicker copper layers had lower

WO 02/101851

PCT/US02/17749

- 11 -

gassing rates. These results demonstrate that even when the overall thickness of the anode can is reduced, it is important to maintain at least a minimum thickness of the copper layer.

Example 2: Gas production in stored cells

5 Two different triclad materials were used to form anode cans. The anode cans were then used to form zinc air button cells. The first material had layer of copper that was 0.007 mm thick, and the second material had a layer of copper that was 0.010 mm thick. The gas pressure was measured 7 days after battery manufacture.

10 Zinc air button cells often have negative gas pressures after being stored for a period of time, because the oxygen trapped inside the cells gets consumed in a self discharge reaction. A gas pressure that is only slightly negative, or a gas pressure that is positive, thus indicates that hydrogen gas is being produced at a rate that competes with the rate of oxygen gas consumption.

15 As shown in Fig. 5, the cell made with the triclad material having a layer of copper 0.0070 mm thick had a small negative volume, which indicates that a significant amount of hydrogen gas is produced. The cell made with the triclad material with a layer of copper 0.010 mm thick had a large negative volume, indicating that little, if any, hydrogen gas was produced.

20 All publications, patents, and patent applications mentioned in this application are herein incorporated by reference to the same extent as if each individual publication, patent, or patent application was specifically and individually indicated to be incorporated by reference.

A number of embodiments of the invention have been described.
25 Nevertheless, it will be understood that various modifications may be made without departing from the spirit and scope of the invention. Accordingly, other embodiments are within the scope of the following claims.

WO 02/101851

PCT/US02/17749

- 12 -

CLAIMS

1. An anode can for an electrochemical cell, the anode can being no more than 0.0050 inch thick, wherein the anode can comprises a copper layer and a stainless steel layer, and wherein the ratio of the copper layer thickness to the stainless steel layer thickness is at least 0.10:1.
2. The can of claim 1, wherein the ratio of the copper layer thickness to the stainless steel layer thickness is at least 0.12:1.
3. The can of claim 1, wherein the ratio of the copper layer thickness to the stainless steel layer thickness is at least 0.15:1.
4. The can of claim 1, wherein the ratio of the copper layer thickness to the stainless steel layer thickness is at least 0.17:1.
5. The can of claim 1, wherein the ratio of the copper layer thickness to the stainless steel layer thickness is at least 0.20:1.
6. The can of claim 1, wherein the can is no more than 0.0040 inch thick.
7. The can of claim 1, wherein the can is no more than 0.0025 inch thick.
8. The can of claim 1, wherein the copper layer consists essentially of pure copper.
9. The can of claim 1, wherein the stainless steel layer comprises 304 stainless steel.
10. The can of claim 9, wherein the stainless steel layer consists essentially of 304 stainless steel.
11. The can of claim 1, wherein the can includes a nickel layer.
12. The can of claim 11, wherein the ratio of (a) the combined thickness of the stainless steel layer and the copper layer and (b) the thickness of the nickel layer is about 49:1.
13. The can of claim 1, wherein the electrochemical cell is a metal air cell.
14. The can of claim 13, wherein the metal air cell is a zinc air cell.
15. The can of claim 14, wherein the zinc air cell is a button cell.
16. An anode can for an electrochemical cell, the anode can being no

WO 02/101851

PCT/US02/17749

- 13 -

more than 0.0050 inch thick, wherein the anode can comprises a stainless steel layer and a copper layer, and wherein the copper layer is at least 0.010 mm thick.

17. The can of claim 16, wherein the can is no more than 0.0040 inch thick.

5 18. The can of claim 17, wherein the can is no more than 0.0025 inch thick.

19. An anode can for an electrochemical cell, the anode can being no more than 0.0050 inch thick, wherein the anode can comprises two adjacent copper layers and a stainless steel layer, and wherein the ratio of the thickness of the combined copper layers to the thickness of the stainless steel layer is at least 0.10:1.

10 20. A method of making an anode can for an electrochemical cell, the method comprising:

(a) attaching a copper layer to a stainless steel layer to form a multi-layered sheet, wherein the ratio of the copper layer thickness to the stainless steel layer thickness is at least 0.10:1;

(b) punching a disk from the multi-layered sheet; and

(c) drawing the disk into a can, wherein the thickness of the drawn anode can is no more than 0.0050 inch.

21. The method of claim 20, wherein the method further comprises attaching a second copper layer to at least a portion of the drawn anode can to form a finished anode can.

22. The method of claim 21, wherein the thickness of the finished anode can is no more than 0.0050 inch.

23. The method of claim 22, wherein the ratio of (a) the combined thickness of the first and second copper layers to (b) the thickness of the stainless steel layer is at least 0.10:1.

24. The method of claim 23, wherein the ratio of (a) the combined thickness of the first and second copper layers to (b) the thickness of the stainless steel layer is at least 0.15:1.

25. The method of claim 24, wherein the ratio of (a) the combined thickness of the first and second copper layers to (b) the thickness of the stainless steel layer is at least 0.20:1.

WO 02/101851

PCT/US02/17749

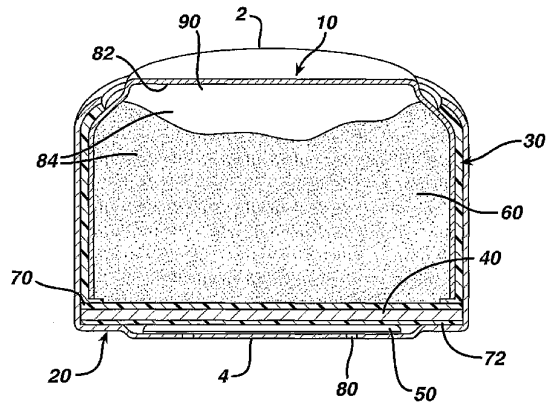
- 14 -

26. A method of making an anode can for an electrochemical cell, the method comprising:
- (a) attaching a copper layer to a stainless steel layer to form a multi-layered sheet, wherein the thickness of the copper layer is at least 0.010 mm;
 - 5 (b) punching a disk from the multi-layered sheet; and
 - (c) drawing the disk into a can, wherein the thickness of the drawn anode can is no more than 0.0050 inch.
27. The method of claim 26, wherein the thickness of the drawn anode can is no more than 0.0025 inch.
- 10 28. The method of claim 26, wherein the method further comprises attaching a second copper layer to at least a portion of the drawn anode can to form a finished anode can.
29. The method of claim 28, wherein the thickness of the finished anode can is no more than 0.0050 inch thick.
- 15 30. A method of making an anode can for an electrochemical cell, the method comprising:
- (a) attaching a first copper layer to a stainless steel layer to form a multi-layered sheet;
 - (b) punching a disk from the multi-layered sheet;
 - 20 (c) drawing the disk into a can; and
 - (d) attaching a second copper layer to at least a portion of the drawn anode can to form a finished anode can having a thickness of no more than 0.0050 inch, wherein the ratio of (a) the combined thickness of the first and second copper layers to (b) the thickness of the stainless steel layer is at least 0.10:1.

WO 02/101851

PCT/US02/17749

1/4

FIG. 1

WO 02/101851

PCT/US02/17749

2/4

FIG. 2

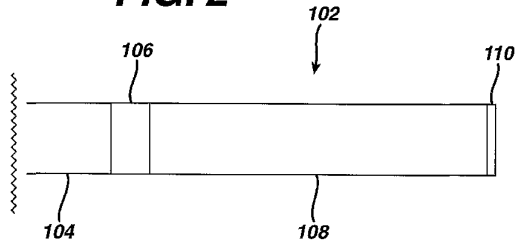
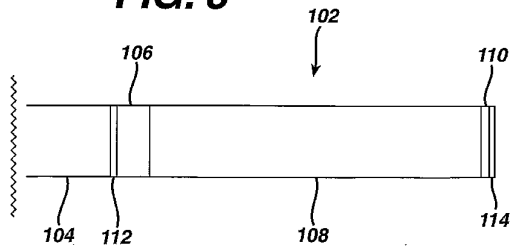


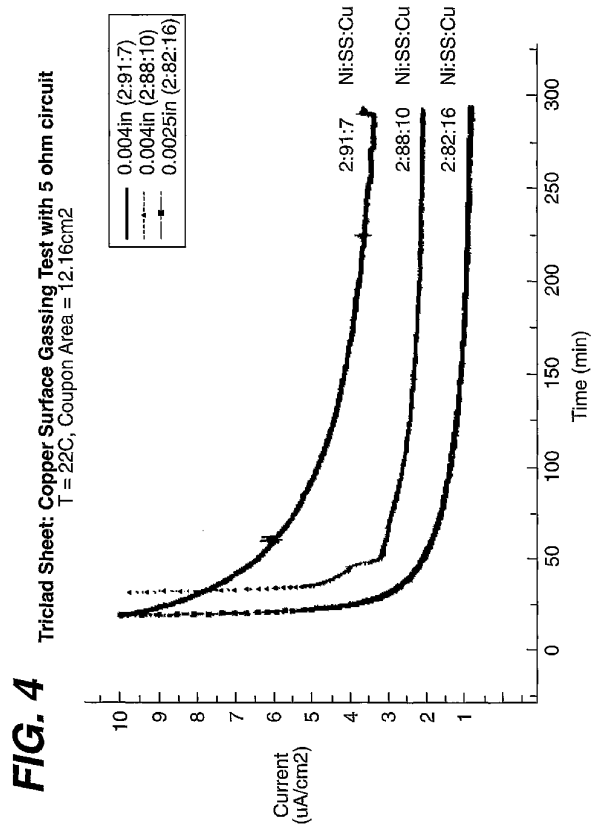
FIG. 3



WO 02/101851

PCT/US02/17749

3/4

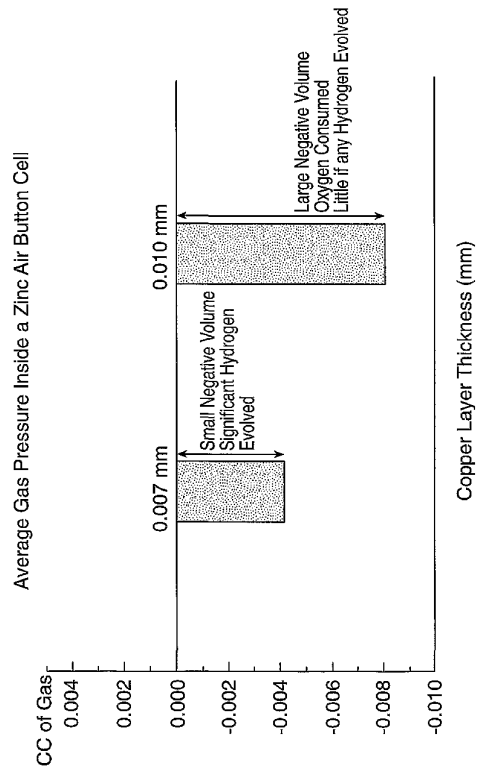


WO 02/101851

PCT/US02/17749

4/4

FIG. 5



【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
19 December 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/101851 A3(51) International Patent Classification: H01M 2/02,
B32B 15/01

(21) International Application Number: PCT/US02/17749

(22) International Filing Date: 6 June 2002 (06.06.2002)

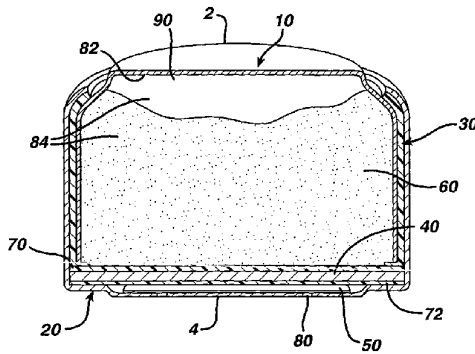
(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/878,748 11 June 2001 (11.06.2001) US

(71) Applicant: THE GILLETTE COMPANY [US/US];
Prudential Tower Building, Boston, MA 02199 (US).(72) Inventors: BUCKLE, Keith, E.; 108 Amos White Road,
Southbury, CT 06488 (US); ISHIO, Masaaki; Aikawa
2-24-29, Higashi-yodogawa-ku, Osaka 533-0007 (JP).(74) Agents: CYNTHIA, R., Miller et al.; Ladus & Parry, 26
West 61st Street, New York, NY 10023 (US).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).Published:
— with international search report(88) Date of publication of the international search report:
13 November 2003For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ANODE CANS FOR ELECTROCHEMICAL CELLS



(57) Abstract: An anode can for an electrochemical cell is disclosed. The anode can is no more than 0.0050 inch thick, and the can includes a copper layer and a stainless steel layer. The ratio of the copper layer thickness to the stainless steel layer thickness is at least 0.10:1.

WO 02/101851 A3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/7749
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M2/02 B32B15/01		
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) IPC 7 H01M B32B		
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, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 741 427 A (RAY O VAC CORP) 6 November 1996 (1996-11-06) page 6, line 32-58 page 7, line 53 -page 8, line 17 page 16, line 5-47; claims 1-3	1,2,11, 13-16
X	US 5 945 230 A (OLTMAN JOHN EDWARD) 31 August 1999 (1999-08-31) column 3, line 22-50 column 6, line 28 -column 8, line 6; claims 1,12-17,23-34	1,8-16, 20,26
P,X	WO 01 43213 A (GILLETTE CO ;MOSES PETER R (US); WEI GUANG (US); HUQ ROKEYA (US);) 14 June 2001 (2001-06-14) page 11, line 15 -page 12, line 8; claims 1,5,8-12,24,28,31,33-35	1,11, 13-16
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 3 June 2003		Date of mailing of the international search report 11/06/2003
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 De Vos, L

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 02/17749

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	US 2002/192545 A1 (RAMASWAMI KARTHIK ET AL) 19 December 2002 (2002-12-19) page 2, paragraphs 11-13; claims 1-47 ---	1,2, 8-16, 19-22, 26,28,30
A	EP 1 008 441 A (SUMITOMO SPEC METALS) 14 June 2000 (2000-06-14) page 2, line 30 -page 3, line 48 page 4, line 8 -page 5, line 40; claims 1-8 ---	1-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 170 (E-412), 17 June 1986 (1986-06-17) & JP 61 022564 A (MATSUSHITA DENKI SANGYO KK), 31 January 1986 (1986-01-31) abstract ---	1,8,11, 13-16, 19,20
A	EP 0 560 579 A (EVEREADY BATTERY INC) 15 September 1993 (1993-09-15) page 3, line 14-41; claims 1,6-8,10-12 page 4, line 3 -page 5, line 10; claims 1,6-8,10-12,17-23 ---	1,8,11, 13-16,20
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 07, 31 August 1995 (1995-08-31) & JP 07 094153 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 7 April 1995 (1995-04-07) abstract -----	1-23

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
Information on patent family members			International Application No.	
			PCT/US 02/17749	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0741427	A	06-11-1996	US 5591541 A	07-01-1997
			DE 69603653 D1	16-09-1999
			DE 69603653 T2	27-04-2000
			EP 0741427 A1	06-11-1996
			US 6087030 A	11-07-2000
			US 6042957 A	28-03-2000
			US 6245452 B1	12-06-2001
			US 5721065 A	24-02-1998
			US 5804327 A	08-09-1998
US 5945230	A	31-08-1999	NONE	
WO 0143213	A	14-06-2001	US 6447947 B1	10-09-2002
			AU 4523401 A	18-06-2001
			CN 1415120 T	30-04-2003
			EP 1243036 A2	25-09-2002
			WO 0143213 A2	14-06-2001
			US 6548201 B1	15-04-2003
US 2002192545	A1	19-12-2002	WO 02084761 A2	24-10-2002
EP 1008441	A	14-06-2000	JP 11104856 A	20-04-1999
			EP 1008441 A1	14-06-2000
			US 6316128 B1	13-11-2001
			CN 1268086 T	27-09-2000
			WO 9906208 A1	11-02-1999
			US 6329080 B1	11-12-2001
			US 2001051283 A1	13-12-2001
JP 61022564	A	31-01-1986	NONE	
EP 0560579	A	15-09-1993	US 5279905 A	18-01-1994
			CA 2091239 A1	10-09-1993
			DE 69311934 D1	14-08-1997
			DE 69311934 T2	11-12-1997
			DK 560579 T3	23-02-1998
			EP 0560579 A1	15-09-1993
			ES 2104053 T3	01-10-1997
			HK 1000492 A1	27-03-1998
			JP 3060145 B2	10-07-2000
			JP 6013112 A	21-01-1994
			SG 46271 A1	20-02-1998
			US 5306580 A	26-04-1994
JP 07094153	A	07-04-1995	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 キース、イー・バックル

アメリカ合衆国コネチカット州、サウスベリ、アモス、ホワイト、ロード、108

(72)発明者 マサアキ、イシオ

大阪府大阪市東淀川区相川2-24-29

Fターム(参考) 5H011 AA03 AA06 AA13 CC06 CC10 DD03 DD17 DD18 KK01
5H032 AA01 AS03 AS12 BB03 BB05 CC01 EE01 HH01 HH04