

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5202962号
(P5202962)

(45) 発行日 平成25年6月5日(2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日(2013.2.22)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/28 (2006.01)	HO 1 M 10/28 Z
HO 1 M 4/24 (2006.01)	HO 1 M 4/24 H
HO 1 M 10/52 (2006.01)	HO 1 M 10/52 1 O 1

請求項の数 12 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-552735 (P2007-552735)	(73) 特許権者	305054223
(86) (22) 出願日	平成17年2月2日(2005.2.2)		エス. セー. ペー. エス ソシエテ ドゥ
(65) 公表番号	特表2008-529231 (P2008-529231A)		コンセイユ エ ドゥ プロスペクティ
(43) 公表日	平成20年7月31日(2008.7.31)		ヴ シアンティフィック エス. アー.
(86) 国際出願番号	PCT/IB2005/000285		フランス国, エフ-93115 ロニー-
(87) 国際公開番号	W02006/082463		スウーボワ, プールヴァール アルザス-
(87) 国際公開日	平成18年8月10日(2006.8.10)		ロレーヌ, 85-91
審査請求日	平成19年11月20日(2007.11.20)	(74) 代理人	100080447
			弁理士 太田 恵一
		(74) 代理人	100106596
			弁理士 河備 健二
		(72) 発明者	ブニユ, ベルナル
			フランス国, エフ-94420 ル プレ
			シ トレヴィーズ, アヴニユ シャルル
			ヴァネル, 13

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛負極を備えたアルカリ蓄電池におけるガスの触媒式再結合用装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

亜鉛負極を備えたアルカリ蓄電池の充電中に生成するガスの触媒式再結合用装置であって、触媒の担持および熱放散構造体としての機能を果たす蜂の巣状の架橋金属発泡体に接触して配置された触媒体からなり、該触媒体が金属と疎水性結合剤を含むカーボンブラックの混合物で構成され、該混合物全体が熱処理に付されて、該触媒体の疎水性結合剤が焼成されており、該金属が、白金族金属であることを特徴とする、触媒式再結合用装置。

【請求項 2】

前記金属発泡体が、ニッケルまたはニッケルをベースとする合金から構成され、多孔性を有することを特徴とする、請求項 1 記載の触媒式再結合用装置。

【請求項 3】

前記金属発泡体が、銅または銅をベースとする合金から構成され、多孔性を有することを特徴とする、請求項 1 記載の触媒式再結合用装置。

【請求項 4】

前記金属発泡体が、その使用状態において化学的に不活性であることを目的として、該金属発泡体の格子が保護被膜で被覆されていることを特徴とする、請求項 1 記載の触媒式再結合用装置。

【請求項 5】

前記触媒体が、圧延または圧縮により金属発泡体に貫入されていることを特徴とする、請求項 1 記載の触媒式再結合用装置。

10

20

【請求項 6】

前記触媒体が、噴霧により金属発泡体に貫入されていることを特徴とする、請求項 1 記載の触媒式再結合用装置。

【請求項 7】

前記カーボンブラックが、白金が蒸着されたことを特徴とする、請求項 1 記載の触媒式再結合用装置。

【請求項 8】

前記金属発泡体は、細孔の平均直径が $0.2 \sim 0.8 \text{ mm}$ を示すことを特徴とする、請求項 1 記載の触媒式再結合用装置。

【請求項 9】

前記金属発泡体は、見掛けの面密度が $200 \sim 1500 \text{ mg/cm}^2$ を示すことを特徴とする、請求項 1 記載の触媒式再結合用装置。

【請求項 10】

前記ガスの発熱再結合反応により生じる熱量の熱放散を促進するために、前記触媒式再結合用装置が蓄電池の端子の 1 つに接続していることを特徴とする、請求項 1 記載の触媒式再結合用装置。

【請求項 11】

前記ガスの発熱再結合反応により生じる熱量の熱放散を促進するために、前記触媒式再結合用装置が蓄電池ケースのカバー部分を形成する金属カバーまたは金属部品に接続していることを特徴とする、請求項 1 記載の触媒式再結合用装置。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 11 に記載の触媒式再結合用装置を、蓄電池ケース内に収容したことを特徴とする亜鉛負極を備えたアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学的発電装置の分野に関し、より詳細には亜鉛負極を備えたアルカリ蓄電池の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

水性の電解質を有する蓄電池は、その機能の過程で水を消費するのであり、より正確には蓄電池の完全な充電に必要な過充電中に水を消費し、これにより、電解質の水を分解して水素と酸素を生成することが知られている。

【0003】

この水の消費を管理する方法は種々あり、特に、
・過充電を制限することによる方法、ただし、蓄電池の不十分な充電を覚悟の上で、
・大過剰の電解質を用いて水の追加頻度を制限することによる方法、ただし、その状況は、電解質に起因して生じる過剰の重量および体積の故に、固定された蓄電池一式にのみ適用可能、
の方法がある。

【0004】

これらの解決策は、ユーザによる定期的な介入を避けることができず、これは頻度の大小はある。

【0005】

以前から、メンテナンスフリーの「密閉型」と称するアルカリ蓄電池が製造されてきたが、「密閉型」にもかかわらず、このアルカリ電池は素子内部に過剰な圧力が発生した場合に開口するような安全弁が未だ取り付けられている。

【0006】

この蓄電池は、水の分解ガスを再結合するという原理を採用している。最近の例では、携帯式電気・電子機器（電話、コンピュータ等）に取り付けられる円筒または角柱型の二

10

20

30

40

50

ッケル - カドミウム (N i C d) やニッケル - 金属水素化物 (N i M H) がある。

【 0 0 0 7 】

負電極は、容量に関して、過大であり、正電極と比較して比率がほとんどの場合約 1 . 2 ~ 1 . 5 の範囲で変化する。

【 0 0 0 8 】

正極のニッケル電極が完全に充電されると、酸素の発生が始まって電池の電圧が上昇する。酸素の発生は水の電気化学的酸素反応に起因する。

【 0 0 0 9 】

この正電極の過充電中に、負電極は充電され続ける。

【 0 0 1 0 】

正電極の部位で生成される酸素は、負極のカドミウムまたは金属水素化物に向かって拡散し、金属カドミウムとまたは金属水素化物に吸収される水素と再結合する。上記拡散は、酸素透過性のセパレータの使用や低減された量の電解質の使用によって促進される。

【 0 0 1 1 】

アルカリ蓄電池において、負電極の部位で観測される反応は次のとおりである。式中、M は反応に関わる金属である。

正電極側： $2 \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$ [1]

負電極側： $\text{M} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{MO}$ [2]

$\text{MO} + 2 \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M} + 2 \text{OH}^-$ [3]

【 0 0 1 2 】

特許文献 1 には、亜鉛負極を備えた電気化学的アルカリ二次発電装置の原理と同時に、簡単に経済的な製造技術が記載されており、その技術は特にサイクル寿命に関して高水準の性能を達成可能にする。

【特許文献 1】フランス特許第 2 , 7 8 8 , 8 8 7 号明細書

【特許文献 2】フランス特許第 2 , 7 3 7 , 5 0 7 号明細書

【 0 0 1 3 】

特許文献 1 の主題たる発明は、より詳細には、塗布され可塑化されたタイプの亜鉛負極の使用に関するものであり、その活性物質は、少なくとも、酸化亜鉛、導電性セラミック微粉末およびプラスチック結合剤を含有する混合物から構成される。

【 0 0 1 4 】

上記技術によれば、ペーストとして形成される負極の活性物質は、各種成分と希釈剤を混合した後に得られ、有利には架橋銅発泡体からなる三次元のコレクタに貫入される。

【 0 0 1 5 】

ニッケル - 亜鉛 (N i Z n) または銀 - 亜鉛 (A g Z n) 等の亜鉛負極を備えたアルカリ蓄電池は、上述のようにして製造される亜鉛電極と、塗布され可塑化されたタイプのものと同様のニッケルまたは銀陰極とを、ニッケル発泡担体中で組み立てることにより製造され、優れたサイクリング (c y c l a g e) 能力を示し、ニッケル正電極を備えたその他のアルカリ二次発電装置のものと同程度であるかまたはそれ以上の性能水準を提供し、さらに、上記蓄電池の利点として、コスト低減や重金属を含まないということがある。

【 0 0 1 6 】

上記技術の N i Z n または A g Z n 蓄電池は、"開放"モードで、または"半密閉"さもなければ"密閉"モードで作動させることができる。

【 0 0 1 7 】

N i C d および N i M H アルカリ蓄電池に適用する一般的な作動原理は、亜鉛負極を備えた蓄電池にも当てはまる。このように、特に、亜鉛負電極は正電極と比較して余剰の容量を有する。

【 0 0 1 8 】

しかし、特許文献 1 に記載の技術により製造されるニッケル - 亜鉛蓄電池の場合、亜鉛電極の余剰の容量は、ニッケル電極の容量の約 2 0 % 未満であり、文献に従来記載されたものと比較して大きな差違がある。ここで、負極の放電レベルを人為的に低下させると共

10

20

30

40

50

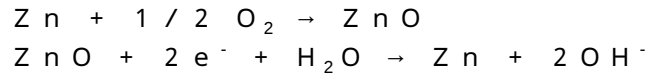
に、そのサイクル寿命を延ばすために、亜鉛負極は一般に 250 ~ 500 % の余剰容量を示す。

【0019】

"開放"モードでは、蓄電池の充電の終了に伴って正電極での酸素の放出が付随して起こり、その後、充電を継続すると負電極での水素の放出が随伴する。分解された電解質の量に応じて、定期的な水の添加が必要である。

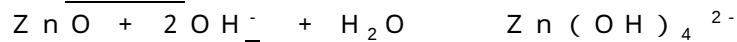
【0020】

"半密閉"モードでは、10 ~ 20 kPa の低圧で開弁する安全弁が蓄電池に取り付けられている。生成する酸素は、下記の反応式に従って、一部が負極の金属亜鉛と再結合する。



【0021】

酸化亜鉛はそれ自体、下記の簡素化された式に従って、アルカリ媒体中で亜鉛の溶解した状態すなわち亜鉛酸イオンと平衡状態にある。



【0022】

"密閉"モードでは、生成する全てのガスは、内部圧力の過剰な増大を防止するために再結合しなければならない。

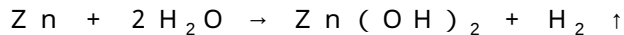
【0023】

例えば上述のような密閉型ニッケル - 亜鉛蓄電池の作動原理は、種々の理由により以下の制約事項がある。

- ・過剰かつ非制御の充電は過剰の酸素の生成に繋がり、反応[1]の反応速度が反応[2]および[3]の速度より優勢であること、
- ・上述の現象の結果として、負電極に向かう酸素のより緩慢な拡散がさらに悪化し、負電極が完全に充電された後、水素の放出が発生すること、



- ・金属亜鉛は熱力学的に不安定であり、水素の生成と共に浸食され易くなること。



【0024】

形成されるガスすなわち酸素と水素との管理様式は、蓄電池の概念とその実現によって決定され、内部圧力の増大は、ガスが生成する極性とは反対の極性の電極の部位でガスの再結合を促進するようになるが、しかし、ある種の蓄電池ケースでは狭い範囲でのみその条件を満たすようになる。

【0025】

例えば、金属製の蓄電池ケースおよびカバーと一体化した円筒形状の素子が 2000 kPa 以上の内部圧力を支えるが、一方、角柱状の素子は、蓄電池の容積、材料の特性および蓄電池ケース / カバーの接続様式に応じて、最大 500 ~ 1000 kPa までの圧力を容認する。安全上の理由により、再結合に係る蓄電池のカバーには安全弁が取り付けられている。安全弁は、円筒状の素子では約 1500 kPa に設定され、角柱型では 200 kPa 以下に設定される。

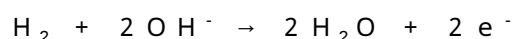
【0026】

水素の生成およびその管理は、密閉型ニッケル - 亜鉛蓄電池の作動において特に重要な側面を構成する。

【0027】

水素の生成により引き起こされる内部圧力の増大を制限するために、以下の点を含む様々な解決策が提案されてきた。

- ・例えば、負電極に組み込まれ、下記の反応式に従う充電中に水素の酸化が可能な銀をベースとする触媒の使用、



10

20

30

40

50

・負電極に接続し、水素の酸化を確実にを行う第三の電極の使用、
・水素と酸素の再結合の確保を担う金属コレクタまたはカーボン組織上に蒸着されたカーボンおよび白金からなる触媒構造体の使用。

【0028】

しかしながら、水素の酸化反応速度が制限されているため、あるいは複雑な構造のため、前述の様々な解決策は十分に満足できるものではない。

【0029】

水素と酸素を再結合する触媒構造体の使用に関する制約の1つに、システムの熱管理上の制約がある。事実、水素と酸素の反応は、非常に発熱的であって、かなりの温度上昇を招き、触媒の効率的な作動に有害な"ホット・スポット"の形成に繋がりがねない。したがって、再結合の反応中に生じる熱量を確実にかつ速やかに取り除く必要がある。

10

【0030】

さらに、水素と酸素の再結合中に生成する水が触媒側へのガスの接近を妨げてはならないという、実用的な触媒構造体の使用に影響を及ぼす別の困難性がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0031】

本発明の目的は、以上の様々な要請に応えることにある。この目的を達成するために、本発明者らは、担体として金属発泡体を用いて触媒構造体を開発し、目的とする使用に適合した実行を策定した。

20

【課題を解決するための手段】

【0032】

上記目的は、亜鉛負極を備えたアルカリ蓄電池におけるガスの触媒(catalytic)再結合用装置と、さらに、例えば特許請求の範囲に定義されるような前記装置を収容した亜鉛負極を備えたアルカリ蓄電池によっても達成される。

【0033】

本発明は、亜鉛負極を備えたアルカリ蓄電池の充電中に生成するガスの触媒式再結合用装置に関し、触媒の担持および熱放散構造体としての機能を果たす蜂の巣状の架橋金属発泡体に接触して配置された触媒体(mass catalytic)からなり、触媒体は白金族金属と疎水性結合剤を含むカーボンブラックの混合物で構成され、その全体が熱処理に付されて、触媒体の疎水性結合剤が焼成されていることを特徴とする。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

金属発泡体は、今日、電極の担体/コレクタとしてアルカリ蓄電池業界では幅広く使用されている。上記金属発泡体は、蜂の巣状の架橋した多孔質有機基材から製造され、通気多孔を有する。好ましい基材としては、構造の規則性が良好な上記技術のポリウレタン発泡体が挙げられる。

【0035】

最も広く用いられている製造方法は、電子導電的蒸着により有機発泡体を導電性とし、次に、電気化学的蒸着によりメタライズした後、熱処理によりあらゆる有機材料を除去し、最後に、金属を脱酸素および焼鈍しすることにより、合金または蒸着された金属は最終の架橋構造体を構成し、これは十分にまたは全体的に初期の多孔性を保持しなければならない。上記方法は、特に、ニッケル、銅またはこれらの金属をベースとする合金を含む発泡体の製造を可能にし、本発明の範囲内で利用可能である。

40

【0036】

本発明の範囲内において、蓄電池の充電中に生成するガスの再結合に関しては、使用される金属発泡体は二元的役割を演じる。すなわち、一方では反応触媒の担体としての役割を果たし、他方では水素と酸素の再結合の際に生じる熱量を確実に除去するのに寄与する。

【0037】

50

熱放散に関しては、輻射、対流および／または伝導により行われる。この熱放散は、金属発泡体を構成する金属自体が良好な熱伝導材料であるならば、尚更好ましい。かかる特性を最適化するために、本発明の実施の一形態では、銅発泡体を使用することが有利であり、この金属は優れた熱伝導材料であるからである。

【 0 0 3 8 】

かかる実施の形態については、例えば、特許文献 2 に記載された方法に従って経済的な条件下で工業的に製造できる発泡体など、銅または銅合金の発泡体を使用することが有利であろう。

【 0 0 3 9 】

さらに、金属発泡体は、その使用条件下で、特に触媒反応および反応性ガスの双方に関して、また、蓄電池のアルカリ性電解質中で、化学的に不活性であることが必要である。この目的のために、これらの条件を満たさないあらゆる金属または合金上の発泡体の格子表面に、保護被膜を施すことができる。

10

【 0 0 4 0 】

このように、銅発泡体の使用では、酸素の存在下に発生する腐蝕から銅を保護する表面被膜で、その格子表面を被覆することが特に必要である。上記保護被膜は、例えば、有利には電気分解により製造され、連続した良好な被膜特性を示し、かつ、有効な化学的保護および良好な熱的挙動を提供し得るニッケルの被膜とすることができる。

【 0 0 4 1 】

両電極の頂部と蓄電池のカバーの間に位置する空間でガスの循環が制限されるのであるが、蓄電池の外部に熱を取り出す装置とコレクタ間の距離をできるだけ短くするような方法で、さらに好ましく構想される触媒構造体内をガスが透過できるようにすることが重要である。

20

【 0 0 4 2 】

平坦な担体や、あまり曲がりくねっていない担体、またはあまり展開していない表面を有する担体、例えば膨出した金属と比較しての発泡型構造体の利点は、単位面積当たりの格子の密度が高く、それ故に、かなり大きく展開した表面をもたらし、構造体の奥深くまで十分に利用できる機会を提供することにある。

【 0 0 4 3 】

このように、触媒が好適な手段で発泡担体の格子に固定され、かつ触媒が上記発泡体の格子を覆うようにして、同時に、発泡体の内部で酸素と水素の循環を容易にさせる高い空隙率を発泡体が保持することを保証しながら、触媒装置を実現することが可能となるものである。

30

【 0 0 4 4 】

伝導による熱放散は、確かに、ガスの再結合の際に生じる熱量を除去する主要な形態である。本発明の範囲内において、かかる熱放散の形態の有効性を増進するために、触媒で覆われた構造体では、あらゆる手段により、特にその端部の 1 つが蓄電池の端子の 1 つに接続することは都合良く可能であり、蓄電池から突出する端子に固定された電極によってもたらされ、それ故に、外気に触れるようにして提供される"ラジエータ"効果からの利益を得るために、熱を除去するコレクタとしての機能を果たすであろう。以上のようにして蓄電池の端子の 1 つと接触して設置される触媒構造体部分は、2 つの金属表面間での良好な熱移動のために、好都合に触媒の堆積部を欠如することができる。また、良好な接触表面を提供するために触媒構造体を積層することもできる。

40

【 0 0 4 5 】

また、蓄電池の外部に熱量の除去を促進させるために、金属発泡体全体または一部、特に触媒が存在しない端部または縁部を、蓄電池のカバー全体または一部を構成できる金属部品またはプレートに、あらゆる好適な手段により固定する、より具体的には溶接することが可能である。

【 0 0 4 6 】

プラスチック材料（ナイロン、ABS、NORYL（c）等）の蓄電池ケースおよびカ

50

バーを用いる場合は、金属部品またはプレートをカバー内に丸形または波形に圧着して、蓄電池ケースの外部と連通させることができる。

【0047】

本発明の装置において触媒担体として用いられる架橋した金属発泡体は、広範な細孔サイズから、特に30 P P I グレード (P o r e P e r I n c h l i n e a i r e : 1 インチ当たりの線状の細孔 ; 細孔の平均直径が約 0 . 8 m m) ~ 90 P P I グレード (細孔の平均直径が約 0 . 2 m m) の範囲から選択することができる。

【0048】

非常に広範な密度で本発明の金属発泡体を用いることができ、この点について課せられる主な制約は、一方で上記担体構造における十分な多孔性の保持であり、他方で十分に効果的な熱排出システムの保有であって、また、選択される金属または合金の特性がこの領域に (d a n s c e d o m a i n e) 影響を与える。

10

【0049】

予定される圧縮前の概ね 1 ~ 3 m m の範囲にある発泡体の初期厚について、200 ~ 1500 m g / c m ² の見掛けの表面 (s u r f a c e a p p a r e n t e) の面密度を有利に用いることが可能である。

【0050】

本発明の範囲を踏み外すことなく、複数のリボン状発泡体であって、少なくとも触媒で被覆されたものを重ね合わせることによって、触媒式再結合用装置を製造することは勿論可能である。

20

【0051】

本発明の触媒式再結合用装置を構成するために、金属発泡担体に接触する触媒は、酸素と水素の結合反応を触媒化するものである。これは、特に白金やパラジウム等の白金族金属をベースとして、前記金属をカーボンまたはグラファイトと、特にカーボンブラックと組合せ可能な触媒となし得ることが有利である。

【0052】

触媒体は、白金族金属と疎水性結合剤を含むカーボンブラックの混合物からなり、その全体が上記触媒体の疎水性結合剤を確実に焼成するために熱処理に付される。

【0053】

好ましくは、触媒体は白金が蒸着されたカーボンブラックの混合物からなる。

30

【0054】

圧延、圧縮または噴霧により、触媒体を発泡体内に貫入することが有利である。

【0055】

また、本発明は、亜鉛負極を備えたアルカリ蓄電池に関し、蓄電池ケース内部に、システムの充電中に生成するガスの触媒式再結合用装置を含み (c o m p o r t e) 、触媒の担体および熱放散構造体としての機能を果たす蜂の巣状の架橋金属発泡体と接触して配置された触媒体からなることを特徴とする。

【0056】

好ましくは、ガスの触媒式再結合用装置は、端子の1つまたは蓄電池のカバーの金属部品に接続される。

40

【実施例】

【0057】

本発明を限定しない説明として、以下に、本発明の利益を評価し得る金属触媒式再結合構造体を使用した4つの実施例を挙げる。

【0058】

実施例 1

白金が蒸着されたカーボンブラックを10重量%の割合で沸点200 の鉱油と混合する。次いで、P T F E の60%水性懸濁液を固形分として40重量%の割合で添加する。触媒発泡体を構成するペーストが得られるまで全体を混合する。

【0059】

50

さらに、厚さ 2.5 mm、長さ 100 mm および幅 15 mm で、見掛け表面の密度が 50 mg/cm^2 の 45 P P I グレード（細孔の平均サイズが約 0.6 mm）のリボン状ニッケル発泡体を切断する。

【0060】

先に得られたペーストを 1 mm 厚のシートの形態に延展し、長さ 100 mm および幅 5 mm のストリップを切断する。このストリップを発泡体リボンの中心に置き、ペーストが発泡体の中に入るまで全体を延展する。疎水性結合剤が確実に焼成されるよう、全体を窒素の下に 300 で 10 分間処理する。

【0061】

得られた構造体を螺旋状に巻き上げ、削減した量の電解質を含有する容量 30 Ah の角柱状 Ni Zn 蓄電池の素子に收容する。蓄電池のカバーに、充電および放電サイクル中における素子の内部圧力の動向 (evolution) をモニタ可能にする圧力計を取り付ける。

【0062】

イオンの導通による触媒構造体の極性形成のおそれを避けるために、螺旋体とセパレータ頂部間の接触の可能性をなくすように、発泡体の一端部を蓄電池の両極の一方に接続する。有機材料のスペーサにより上記接触のおそれを回避することができる。

【0063】

その後、蓄電池のケースを密閉する。充電の終わりに素子の電圧をモニタすることなく、30 Ah 電池の C/4 アンペア、すなわち、7.5 A の変化率で電池をサイクリングに付す。図 1 は、本発明の触媒式再結合構造体を用いない場合（曲線 1 A）と用いた場合（曲線 1 B）の蓄電池の内部圧力の動向を示す。触媒構造体は、特に水素と酸素の再結合を向上させて、内部圧力を低く維持させ得ることが判明する。図 1 の曲線 2 A および 2 B は、それぞれ、触媒構造体を用いない場合と、これを用いた場合のサイクル中の蓄電池の電圧値に対応する。

【0064】

作動から 10,000 時間以上経過した後でも、触媒活性の損失に関連した蓄電池の内部圧力の増大は観察されない。本発明の触媒構造体が限定される限界圧力値は、2 パール（約 200 kPa）で開放するように設定された安全弁を設けることのできる、プラスチック・蓄電池ケースを用いた密閉型（メンテナンス不要）角柱状のニッケル - 亜鉛蓄電池における作動と両立できる。

【0065】

実施例 2

10 重量 % の割合で白金が蒸着されたカーボンブラックの水懸濁液を調製する。強力に攪拌された水 - カーボンブラック混合物に、PTFE の水性懸濁液を 30 重量 % の割合で添加する。

【0066】

懸濁液を濾過し、カーボンブラック - PTFE 混合物を洗浄する。乾燥後、得られた粉末を水に懸濁して、超音波発生装置 (sonifier) により分散させる。

【0067】

グレードが 60 P P I（細孔の平均サイズが約 0.4 mm）、厚さ 2 mm、長さ 50 mm および幅 15 mm で、見掛け表面の密度が 55 mg/cm^2 のニッケル発泡体を用いる。先に得られた触媒粉末の分散液を薄層クロマトグラフィーに用いられるスプレーガンにより噴霧する。複数回の噴霧が行われ、その間に、ホットエア・ピストルを用いて乾燥を行うことができる。発泡体の格子の完全な被覆を確保するために、しかし、その細孔が閉塞しないように、発泡体の両面に被覆操作を行う。リボンの一端部に長さ 10 mm を超える触媒の堆積が存在しないように注意する。

【0068】

次に、このようにして得られた構造体を空気の下に 100 でオープン乾燥した後、窒素の下に 300 で 15 分間熱処理に付す。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

実施例 1 と同様にして、触媒構造体を $NiZn$ 蓄電池に収容し、蓄電池の内部に位置する端子部分に溶接して、触媒が被覆されていないリボンの端部を両極の一方に接続する。前述と同じサイクリング条件下において、内部圧力の動向は、実質的に図 1 の曲線 1 B に対応し、2 バール（約 200 kPa ）以下に留まる。

【 0 0 7 0 】

実施例 3

実施例 2 に記載の触媒構造体を調製し、ケースのナイロン・カバー内に予め丸形または波形に圧着した金属鋼板に、発泡体の触媒が存在しない端部をスポット溶接する。

【 0 0 7 1 】

実施例 1 と同じサイクリング条件下では、内部圧力の動向は図 1 の曲線 1 B と同様である。

【 0 0 7 2 】

実施例 4

実施例 1 に記載の操作法を適用して本発明の触媒構造体を調製する。ここで、45 PPI グレードのニッケル発泡体を密度 35 mg/cm^2 の同じグレードの銅発泡体に置き換えるが、その上に電気分解により 20 mg/cm^2 のニッケル保護膜が沈積されている。

【 0 0 7 3 】

実施例 1 と同じ作動条件下において、蓄電池の内部圧力は、またも図 1 の曲線 1 B で示されるものと同様の動向に従うことが判明する。

【 0 0 7 4 】

当然のことながら、以上の説明からさらにはかなりの程度まで理解できるが、本発明は実施例として記載した特定の実施形態に限定されるものではない。本発明は、それについて記載した説明に限定されるものではなく、そのあらゆる変形も包含する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 5 】

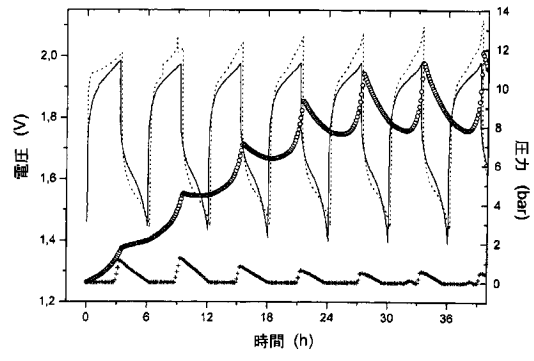
【図 1】曲線 1 A および 1 B は、それぞれ、本発明における触媒式再結合構造体を用いない場合と用いた場合の蓄電池の内部圧力を示す。また、曲線 2 A および 2 B は、それぞれ、本発明における触媒構造体を用いない場合とこれを用いた場合のサイクル中の蓄電池の電圧を示す。

10

20

30

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 ドニア, デニ
フランス国, エフ - 7 5 1 1 6 パリ, アヴニュ フォッシュ, 4 4
(72)発明者 ルージェ, ロベール
フランス国, エフ - 7 5 0 1 6 パリ, ブールヴァール ミュラ, 1 3 0

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 国際公開第 9 8 / 0 2 6 1 1 2 (W O , A 1)
国際公開第 0 2 / 0 4 7 8 0 6 (W O , A 1)
米国特許第 5 0 6 9 9 8 8 (U S , A)
欧州特許出願公開第 0 9 7 9 6 7 3 (E P , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 10/28
H01M 4/24
H01M 10/52