

(21)申請案號：099116656

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C01B3/56 (2006.01)

B01J20/02 (2006.01)

B01J20/26 (2006.01)

B01J20/28 (2006.01)

H01G9/08 (2006.01)

H01G9/155 (2006.01)

(30)優先權：2009/05/25 義大利

MI2009A000917

(71)申請人：沙斯格特斯有限公司(義大利) SAES GETTERS S.P.A. (IT)

義大利

(72)發明人：佐安那東尼歐 羅伯特 GIANNANTONIO, ROBERTO (IT)；費尼寇拉 亞力山德
拉 FERNICOLA, ALESSANDRA (IT)；瓦卡 保羅 VACCA, PAOLO (IT)；瑞茲
伊尼 RIZZI, ENEA (IT)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：5 共 23 頁

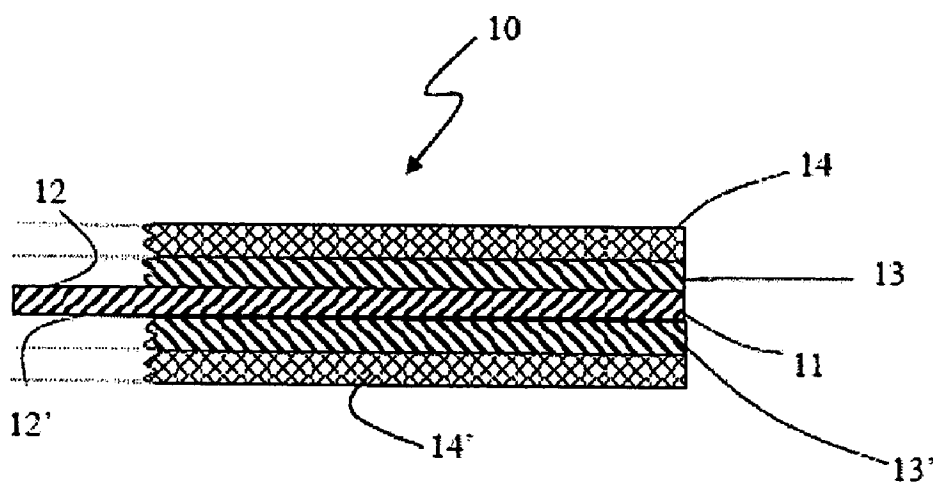
(54)名稱

多層複合吸氣劑

MULTILAYER COMPOSITE GETTER

(57)摘要

本發明係關於一種多層複合吸氣劑、其製造方法及使用該多層複合吸氣劑之能量儲存用的電化學裝置。



10：多層複合吸氣劑

11：金屬吸氣劑層

12：金屬吸氣劑層的
可用面

12'：金屬吸氣劑層的
可用面

13：鈮或鈮系複合材
料層

13'：鈮或鈮系複合材
料層

14：氫可滲透的聚合
物材料保護層

14'：氫可滲透的聚合
物材料保護層

(21)申請案號：099116656

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C01B3/56 (2006.01)

B01J20/02 (2006.01)

B01J20/26 (2006.01)

B01J20/28 (2006.01)

H01G9/08 (2006.01)

H01G9/155 (2006.01)

(30)優先權：2009/05/25 義大利

MI2009A000917

(71)申請人：沙斯格特斯有限公司(義大利) SAES GETTERS S.P.A. (IT)

義大利

(72)發明人：佐安那東尼歐 羅伯特 GIANNANTONIO, ROBERTO (IT)；費尼寇拉 亞力山德
拉 FERNICOLA, ALESSANDRA (IT)；瓦卡 保羅 VACCA, PAOLO (IT)；瑞茲
伊尼 RIZZI, ENEA (IT)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：5 共 23 頁

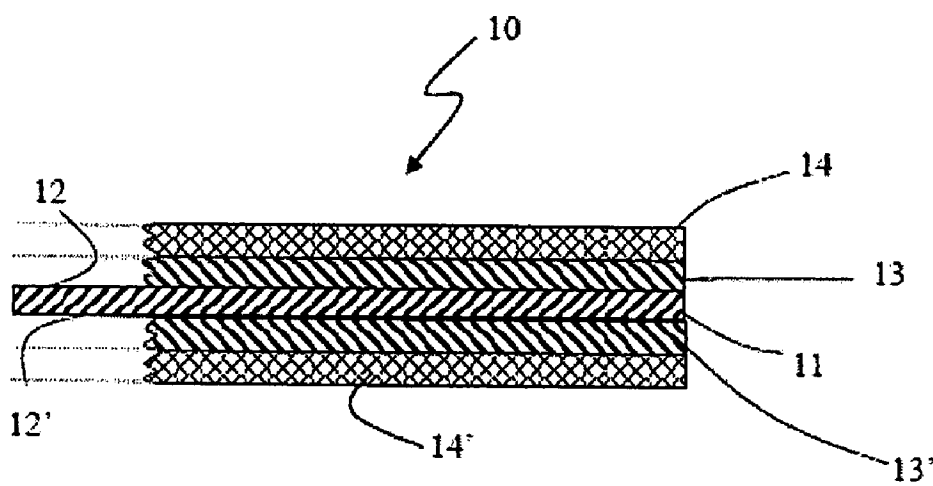
(54)名稱

多層複合吸氣劑

MULTILAYER COMPOSITE GETTER

(57)摘要

本發明係關於一種多層複合吸氣劑、其製造方法及使用該多層複合吸氣劑之能量儲存用的電化學裝置。



10：多層複合吸氣劑

11：金屬吸氣劑層

12：金屬吸氣劑層的
可用面

12'：金屬吸氣劑層的
可用面

13：鈮或鈮系複合材
料層

13'：鈮或鈮系複合材
料層

14：氫可滲透的聚合
物材料保護層

14'：氫可滲透的聚合
物材料保護層

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種多層複合吸氣劑、其製造方法及使用該多層複合吸氣劑之能量儲存用的電化學裝置。

【先前技術】

在許多領域均能找到吸氣劑材料用於去除氣態雜質的用途，如用於半導體裝置的加工室、製程氣體的純化及用於真空室的泵送組件。然而，特別重視使用吸氣劑材料的眾領域中的一個領域為自密閉或密封的裝置之內部體積去除有害物種者，其中這些有害物種的存在將不利於該裝置的操作。

在此案例中，危害此裝置功能性的機制基本上有兩個類型，第一種是基於該等有害物種與該裝置的一或多個組件的化學交互作用，該交互作用改變該等組件的性質因此危害其功能。這些交互作用的例子可為光學裝置的一些透明度喪失或藉由改變其電阻率及因此其功能性而造成該等組件的電氣特性降低。在此第一個案例中非常重要的是有害物種（典型呈氣體的形態）的濃度要儘可能的低。

第二個降低機制係與因過度加壓造成該裝置損壞的風險有關；此問題存在於該等有害物種主要呈氣態且其產生與該裝置本身的操作有關的裝置中。在此案例中該容器機械損壞的風險及因此還有的安全問題，係與該裝置故障有關。

此問題在能量儲存用的電化學裝置（時下一般稱為能量儲存裝置）領域中特別感覺得到。

在廣大範圍及種類的能量儲存用的電化學裝置中有兩個非常重要的大群組：電解電容器，特別是與在此領域中被稱為“鋁電容器”者有關，及“超電容器”。在此技術領域中，這些裝置分類之間的主要差異在於不同數量級的蓄積容量。特別是，在小尺寸的電解電容器的案例中容量在微法拉第（ μF ）的等級，而在超電容器的案例中容量也可再高上 10,000 倍。

這些裝置內存在氣態雜質的問題已有各種處理方式。例如專利申請案 WO 2007/066372 及 WO 2008/148778（二者均在本申請人名下）運用具有吸氣劑材料的多層系統，該吸氣劑材料分散於適合聚合物中並藉由可滲透有害物質但是不為電解質所滲透的保護性聚合物層遮住以防與電解質接觸及相互作用。

在專利申請案 WO 2007/080614 及 WO 2008/148781（二者均在本申請人名下）中所述的另一種解決方法教導利用被封在可滲透有害物質但是不為電解質所滲透的聚合物容器中之吸氣劑材料。

最終，專利申請案 WO 2008/033560（也在本申請人名下）利用完全不同的方法並描述以金屬吸氣劑多層自能量儲存用的電化學裝置去除氫，特別指出使用包含由貴重金屬製成的外層之材料。在此申請案中能預見在適合的聚合物容器內使用粉末狀材料的可能性，該聚合物容器除了

將該材料保持在該容器內以外沒有其他功能，因為據其描述那些材料能與該能量儲存裝置的電解環境相容。

後面的解決方法似乎，且在此領域中也這樣認為，比幾個前與 H_2 去除有關的解決方法更好，因為由於聚合物層的本質，使用聚合物多層必定會限制其內所含的吸氣劑材料量；所以，以該吸氣劑材料所佔的等體積，將造成較低的容量。已證實將該吸氣劑材料封圍在聚合物容器中的解決方法本質薄弱，特別是在該容器的連接區。除了這些問題以外，在前兩種解決方法中存在該聚合物層一般將減緩氫吸收也是事實，而該多層金屬吸氣劑（如同在本申請人名下的專利申請案 WO 2006/089068 中所述的）具有被認為能使其與此應用相容的特徵。

特別是，儘管在專利申請案 WO 2008/033560 中所述的解決方法在正常用於能量儲存用的電化學裝置內的條件之下去除氫非常有效，但在一些特定使用條件下卻驚人地顯示出乎意料之外的缺點，在這些特定使用條件下，要去除氫的材料本身卻變成氣體源，因此導致該裝置毀損。

導致此反向行為的主要情況為關於正常操作存在具有反向極性的電流。此情況可能源於該裝置連接及安裝期間的人為差錯，與可能在短時間內產生的大量氣體顯著相關的安全風險，或當該裝置的內部溫度超過該電容器的標稱溫度（其在此領域中典型被定義為該裝置的“額定溫度”）時，因為在此案例中產生二次交流電（在此領域中被定義為“漣波電流（ripple current）”，其逆分量為對此裝

置有害者。在多種刊物（如在 1970 年出版的書籍 Electronic Fundamentals & Applications）中能找到更多參考資料及細節。此現象的強度及相關的氣體產生，係與溫度成正比：特別是當該裝置的溫度超過指定的額定溫度 5% 時這開始變得明顯。

【發明內容】

本發明的目的在於克服關於多層金屬吸氣劑材料（特別是（但不限於）關於其於能量儲存用的電化學裝置中的用途）仍存在於先前技藝中的缺點。在其第一個方面，本發明為一種用於去除氫之多層複合吸氣劑，其包含基本上由金屬吸氣劑材料所形成具有兩側部的之支撐部，其中在該等側部之至少其一（界定出塗佈側）上提供第一層鈰或鈰系複合材料，該多層複合吸氣劑的特徵為在該支撐部之鈰或鈰系複合材料塗佈側上的至少 80% 表面上提供氫可滲透的保護性聚合物層。

鈰系複合材料意指含有至少 60 重量%鈰之複合材料。較佳的鈰複合材料為鈰-鈮、鈰-鎳化合物及甚至更佳為使用鈰-銅或鈰-銀化合物。在又更佳的具體實施例中該等鈰化合物係呈鈰合金的形態。

【實施方式】

本發明將配合圖式更詳細說明於下文中。

在該等圖式中一些組件的尺寸及空間比例，特別是（

但不限於)關於形成該多層複合吸氣劑的層之厚度,已經被改過以便不損及圖式的閱讀。

第 1 圖顯示根據本發明所製造的多層複合吸氣劑 10, 其中在金屬吸氣劑所製造的層 11 的兩個可用表面 12, 12'上配置鈮或鈮系複合材料層 13, 13'並在後者上配置氫可滲透的聚合物材料保護層 14, 14'。

該金屬吸氣劑層 11 作為其他層的支撐元件且,儘管較佳具體實施例為第 1 圖所示者,在一些具體實施例中該鈮或鈮系複合材料層可不沿著該吸氣劑層的整個表面存在。在此案例中重要的是該鈮或鈮系複合材料覆蓋該金屬吸氣劑層可用表面的至少 20%。

非常重要的是事實上該聚合物層應覆蓋整個金屬表面的至少 80%,該整個金屬表面意欲作為該支撐用金屬吸氣劑層的未塗佈表面及該鈮或鈮系複合材料塗層的表面。

第 2 圖顯示替代性具體實施例。在此案例中僅在該支撐用吸氣劑層 11 的其中一個表面上設有由鈮或鈮系複合材料所製造的層 13,該層 13 上面設置該聚合物材料層 14。先前關於該鈮或鈮系複合材料層可能減小的表面所述的相同考量也適用於此案例。在此案例中較佳為有外部聚合物層存在該可用表面的至少 80%,所以僅在該複合吸氣劑的鈮或鈮系複合材料塗佈側上,因為當該複合吸氣劑靠在裝置的壁上時可使用此類型的具體實施例,所以在此案例中該等表面之一將為非活性並被遮住以隔絕使用該複合吸氣劑之環境,所以其不需要以該貴重金屬或貴重金屬複

合材料（如貴重金屬合金）及該外部聚合物層塗佈。

第 3 圖顯示此具體實施例的另一個變化，其中在此案例中清晰地顯示該聚合物層 14 並未覆蓋該可用的金屬表面的一小部分 35（在此支撐用金屬吸氣劑層的具體案例中）。

在本發明中重要的是該聚合物材料層塗佈暴露於安裝該多層吸氣劑系統之裝置內部氣氛的金屬表面之至少 80 %；較佳的是，該聚合物層於 25℃ 顯現出等於或高於 $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 的氫滲透性。

在用於保護性氫可滲透的聚合物材料層可能有利的聚合物材料有：聚二甲苯類（特別是聚對二甲苯（*parylene*））、聚苯乙烯類、聚烷類、聚二烯類（特別是聚甲基-1-伸戊烯基（*polymethyl-1-pentenylene*））、聚氧化物、聚矽氧烷（特別是聚氧二甲基伸矽基（*polyoxydimethylsilylene*））、聚甲基辛基矽氧烷、聚二甲基矽氧烷。所有前述材料當中較佳為使用聚二甲基矽氧烷。

適用於製造該支撐層 11 的吸氣劑材料可使用鋯、鈮或鈦，當中較佳為使用鈦。這些金屬也可含有小量其他不會顯著改變該支撐層特性的金屬元素；典型地，這些其他金屬的量必須不超過 20 重量 %。

在較佳具體實施例中該鈮或鈮系複合材料直接塗佈該吸氣劑支撐部表面並因此與該吸氣劑支撐部直接接觸。

在一替代性具體實施例中也能預想到插入該吸氣劑支

撐部與該鈀或鈀系複合材料之間的金屬層的存在。此層的目的係爲了增進該鈀或鈀系複合材料對該吸氣劑支撐部的黏著力，尤其是當使用該鈀或鈀系複合材料用的電化學沉積方法時。此層較佳由如 Ni、Cu、Pt 的金屬製成，且典型具有等於或低於 20 nm 的厚度。

至於該多層複合吸氣劑層的厚度，該吸氣劑材料層的厚度可介於 20 與 500 微米 (μm) 之間，較佳介於 100 與 300 微米之間，至於該鈀或鈀系複合材料層，介於 10 與 2,000 奈米 (nm) 之間且較佳介於 20 與 250 奈米之間。

至於該聚合物材料所製造的外部層的層厚度，這必定要介於 1 與 100 μm 之間以免危及氫被該多層複合吸氣劑吸收的速度，並確保沒有大片未塗佈區可以在異常操作條件（即在具有反向極性的電流存在）之下導致氫產生。特別是上述厚度確保該等塗佈區不會變成可能的氫來源，所以該複合吸氣劑存在所引起的只有極小之氫來源僅該等未塗佈區可能會造成，且這樣產生的氫也會迅速被該等聚合物塗佈部分再吸收。

在第二個方面本發明係關於一種用於製造根據本發明的多層複合吸氣劑之方法，其中該第二氫可滲透的聚合物層係藉由旋塗法、噴塗法、刮平法、真空沉積法、浸塗法或網版印刷加以沉積。

一般，可運用不同技術以將第二聚合物層沉積在該複合吸氣劑的金屬元件（就是該等金屬或該支撐件的金屬）或該第二層鈀或鈀系複合材料上。與這些技術相關的重要

方面爲除了確保由鈹或鈹系複合材料所形成的第二層與該聚合物層之間的充分黏著以外，彼等還可確保該聚合物層的充分均勻性及規則性。

旋塗法、噴塗法、刮平法、真空沉積法、浸塗法及網版印刷技術均在最適用於製造具有所需特性之聚合物沉積物的技術之列。文中並未對這些技術加以說明，因爲彼等廣爲熟於此藝之士所知。

至於形成由鈹或鈹系複合材料所製造的中間層之方法，特別有利的方法爲濺鍍法、熱蒸發或電子束蒸發法、電化學沉積法或，替代性地，在此領域中習稱爲“無電”的化學沉積方法（其不需電流通過），或使用溶液中含有鈹或鈹系複合材料的特殊墨液之方法。

在第三個方面本發明係關於一種用於能量儲存之電化學裝置，其含有電解質及根據本發明之多層複合吸氣劑。

在此案例中該保護性聚合物層必須不可溶於該電解溶劑且爲該電解質及其組分所無法滲透。

在較佳具體實施例中該聚合物層的氫滲透性必須比該電解質或其組分的滲透性高至少一個數量級。

在能量儲存用的電化學裝置當中特別感興趣的裝置爲電解電容器（特別是“鋁電容器”）及超電容器。

在此案例中，爲了製造該第二保護層，有利的是使用具有疏水特性的聚合物材料（即其特徵爲有一種具有能潑水的非極性基團之表面官能性和極性化合物）。

再者，在此具體應用中使用聚二甲基矽氧烷非常有利

。

第 4 圖顯示第一種將多層複合吸氣劑 10 用於包含密封容器 41 之能量儲存用的電化學裝置 40 內的方式，該電化學裝置 40 的電極係呈捲成螺旋物 42 的薄片狀，其斷面圖係以浸在液態電解質（未顯示）中的緊密垂直平行線表示。該電氣接點 44, 44' 連結該等電極與該密封容器外側。該多層複合吸氣劑 10 係配置於此電容器的中央部分。第 4 圖所示的電化學裝置具有圓柱幾何形狀，但是此幾何形狀對本發明的製造並無約束性。例如，平行六面體為用於這些電容器的另一種較佳幾何形狀，這些電容器具有根據本發明之用於吸收雜質的構件放在該裝置的中央部分。

第 5 圖顯示能量儲存用的電化學裝置 50 之第二個具體實施例。在此案例中該裝置 50 的構造包含形成螺旋物 52 並浸在電解溶液（未顯示）中的捲繞電極。根據本發明的多層複合吸氣劑係配置在此電容器的一側上。

在第 4 圖的具體實施例中，該多層複合吸氣劑係沿著該裝置的整個內緣配置，但是在更一般的具體實施例中其也可僅沿著該裝置的一部分配置。

再者，在某些特定案例中該等裝置可含有更多根據本發明的複合吸氣劑元件。例如，這些可同時存在於該裝置的中央部分及內側周邊內。

【圖式簡單說明】

-第 1 圖顯示根據本發明的多層複合吸氣劑之中斷視

圖；

-第 2 圖顯示根據本發明的多層複合吸氣劑之替代性具體實施例；

-第 3 圖顯示根據本發明的多層複合吸氣劑之第三個具體實施例；

-第 4 圖顯示能量儲存用的電化學裝置之第一個具體實施例，其包含根據本發明的多層複合吸氣劑；及

-第 5 圖顯示能量儲存用的電化學裝置之第二個具體實施例，其包含根據本發明的多層複合吸氣劑。

【主要元件符號說明】

10：多層複合吸氣劑

11：金屬吸氣劑層

12：金屬吸氣劑層的可用面

12'：金屬吸氣劑層的可用面

13：鈰或鈰系複合材料層

13'：鈰或鈰系複合材料層

14：氫可滲透的聚合物材料保護層

14'：氫可滲透的聚合物材料保護層

35：可用的金屬表面的一小部分

40：能量儲存用的電化學裝置

41：密封容器

42：螺旋物

44：電氣接點

44' : 電氣接點

50 : 能量儲存用的電化學裝置

51 : 密封容器

52 : 螺旋物

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099116656

GIB $\frac{3}{6}$ (2006.01)

※申請日：099 年 05 月 25 日

※IPC 分類：
B01J $\frac{23}{26}$ (2006.01)
B01J $\frac{23}{26}$ (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

B01J $\frac{23}{28}$ (2006.01)

多層複合吸氣劑

H01G $\frac{9}{18}$ (2006.01)

Multilayer composite getter

H01G $\frac{9}{55}$ (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種多層複合吸氣劑、其製造方法及使用該多層複合吸氣劑之能量儲存用的電化學裝置。

三、英文發明摘要：

A multilayer composite getter, a method for its manufacturing and electrochemical devices for energy storage employing said multilayer composite getters are described.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於去除氫之多層複合吸氣劑（10），其包含基本上由金屬吸氣劑材料所形成之具有兩側部（12,13）的支撐部（11），其中在該等側部之至少其一（界定出塗佈側）上設有第一層（14）的鈀或鈀系複合材料，該多層複合吸氣劑（10）的特徵為在該支撐部之鈀或鈀系複合材料塗佈側上的至少 80% 表面上設有氫可滲透的保護性聚合物層（15）。

2. 如申請專利範圍第 1 項之多層複合吸氣劑，其中該鈀或鈀系複合材料係與該支撐部直接接觸。

3. 如申請專利範圍第 1 項之多層複合吸氣劑，其中在該支撐部與該鈀或鈀系複合材料層之間設置金屬層。

4. 如申請專利範圍第 1 項之多層複合吸氣劑，其中該等側部（12,13）二者均設有該鈀或鈀系複合材料層。

5. 如申請專利範圍第 1 項之多層複合吸氣劑，其中僅該等側部（12,13）的其中一個側部設有該鈀或鈀系複合材料層。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之多層複合吸氣劑，其中僅該支撐部（11）的側部（12,13）的一部分係被塗佈該鈀或鈀系複合材料層。

7. 如申請專利範圍第 6 項之多層複合吸氣劑，其中該鈀或鈀系複合材料塗佈部分為該支撐部的至少 20%。

8. 如申請專利範圍第 1 項之多層複合吸氣劑，其中該保護性聚合物層的氫滲透率係高於或等於 $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cm}$

$\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 。

9. 如申請專利範圍第 1 項之多層複合吸氣劑，其中該第二保護性聚合物層係選自由下列所組成的群組：聚二甲苯類、聚苯乙烯類、聚烷類、聚二烯類、聚氧化物類、聚矽氧烷類。

10. 如申請專利範圍第 9 項之多層複合吸氣劑，其中該第二保護性聚合物層係選自由下列所組成的群組：聚對二甲苯（*parylene*）、聚苯乙烯類、聚甲基-1-伸戊烯基（*polymethyl-1-pentenylene*）、聚氧二甲基伸矽基（*polyoxydimethylsilylene*）、聚甲基辛基矽氧烷、聚二甲基矽氧烷。

11. 如申請專利範圍第 1 項之多層複合吸氣劑，其中該支撐部基本上係由選自由鋯、鈮及鈦所組成的群組之金屬形成。

12. 如申請專利範圍第 1 項之多層複合吸氣劑，其中該等鈰系複合材料為 Pd-Ag、Pd-Cu、Pd-V、Pd-Ni。

13. 如申請專利範圍第 1 項之多層複合吸氣劑，其中該基本上由金屬吸氣劑材料所形成的支撐部之厚度係包含在 20 至 500 μm 的範圍內。

14. 如申請專利範圍第 1 項之多層複合吸氣劑，其中該鈰或鈰系複合材料層的厚度係包含在 10 至 2000 nm 的範圍內。

15. 如申請專利範圍第 1 項之多層複合吸氣劑，其中該氫可滲透的保護性聚合物層之厚度係包含在 1 至 100

$\mu\text{ m}$ 的範圍內。

16. 一種用於製造申請專利範圍第 1 項之多層複合吸氣劑之方法，其中該保護性聚合物第二層係藉由選自由下列所組成的群組之技術製造：

- 旋塗法；
- 噴塗法；
- 刮平法；
- 真空沉積法；
- 浸塗法；及
- 網版印刷。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該鈮或鈮系複合材料層係藉由選自由下列所組成的群組之技術沉積：

- 化學沉積法（包括電化學及無電沉積）；
- 濺鍍法；
- 熱及電子束蒸發法；及
- 含鈮或鈮系複合材料的墨液組成物之印刷。

18. 一種用於能量儲存之電化學裝置，其含有溶劑、電解質及申請專利範圍第 1 項之多層複合吸氣劑。

19. 如申請專利範圍第 18 項之電化學裝置，其中該聚合物層係不溶於該溶劑且為該電解質及該等電解質組分所無法滲透。

20 如申請專利範圍第 19 項之電化學裝置，其中該聚合物層為疏水性。

21. 如申請專利範圍第 20 項之電化學裝置，其中該聚合物層具有比對於該電解質或其組分的滲透率高至少一個數量級之氫滲透率。

22. 如申請專利範圍第 18 項之電化學裝置，其中該聚合物層係由聚二甲基矽氧烷製成。

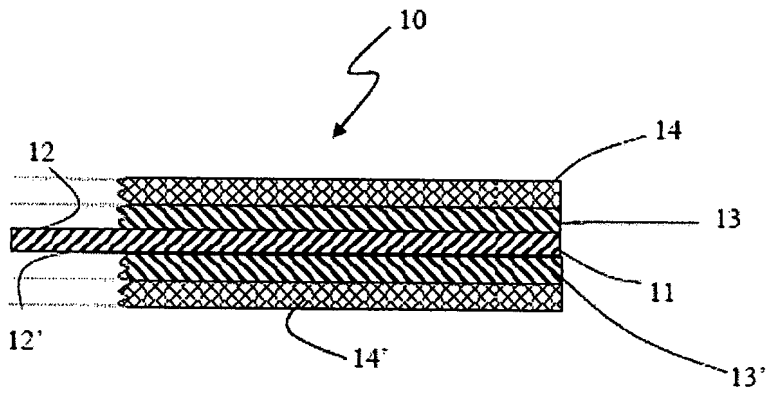
23. 如申請專利範圍第 18 項之電化學裝置，其中該多層複合吸氣劑係配置於該裝置的中央部分內。

24. 如申請專利範圍第 18 項之電化學裝置，其中該多層複合吸氣劑係沿著該裝置的周邊或該周邊一部分配置。

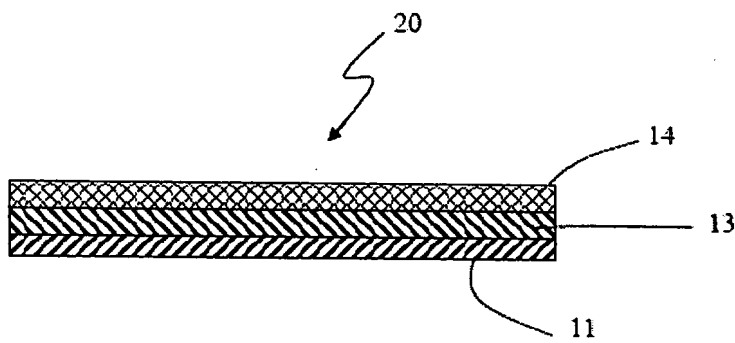
25. 如申請專利範圍第 18 項之電化學裝置，其中該裝置為超電容器。

26. 如申請專利範圍第 18 項之電化學裝置，其中該裝置為電解電容器。

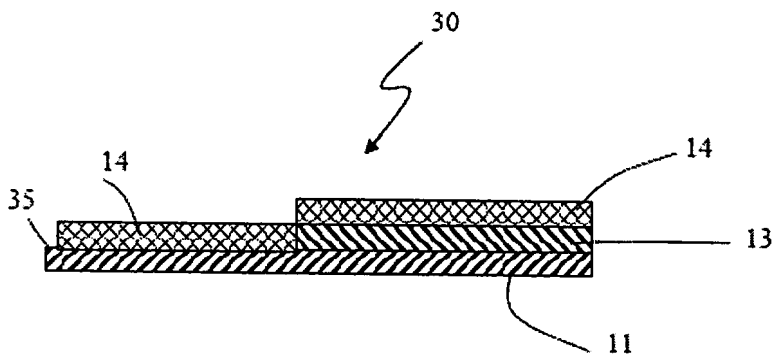
第1圖



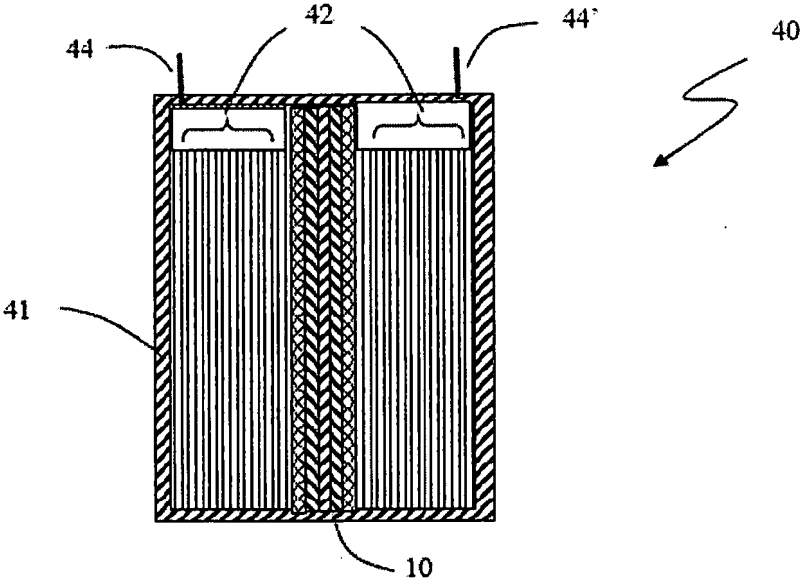
第2圖



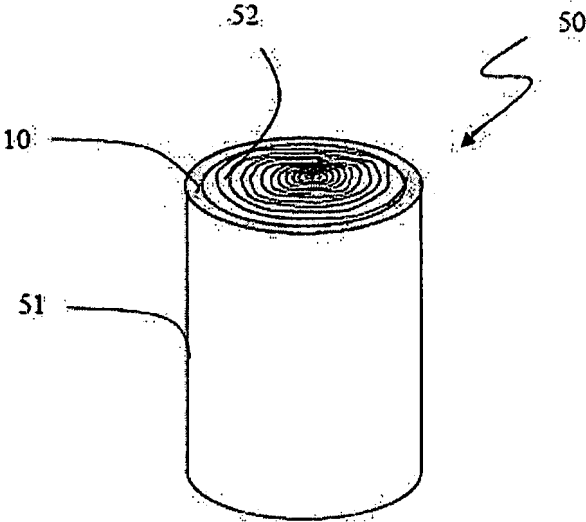
第3圖



第4圖



第5圖



四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：

10：多層複合吸氣劑

11：金屬吸氣劑層

12：金屬吸氣劑層的可用面

12'：金屬吸氣劑層的可用面

13：鈹或鈹系複合材料層

13'：鈹或鈹系複合材料層

14：氫可滲透的聚合物材料保護層

14'：氫可滲透的聚合物材料保護層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無