

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3565865号
(P3565865)

(45) 発行日 平成16年9月15日(2004.9.15)

(24) 登録日 平成16年6月18日(2004.6.18)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H O 1 M 4/86

H O 1 M 4/86

M

C 2 5 B 9/00

C 2 5 B 11/03

C 2 5 B 11/03

C 2 5 B 9/00

E

請求項の数 9 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-522105
 (86) (22) 出願日 平成9年10月31日(1997.10.31)
 (65) 公表番号 特表2001-503562(P2001-503562A)
 (43) 公表日 平成13年3月13日(2001.3.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1997/006030
 (87) 国際公開番号 W01998/021384
 (87) 国際公開日 平成10年5月22日(1998.5.22)
 審査請求日 平成12年9月19日(2000.9.19)
 (31) 優先権主張番号 19646950.3
 (32) 優先日 平成8年11月13日(1996.11.13)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者
 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国デー51368レーフェ
 ルクーゼン
 (74) 代理人
 弁理士 小田島 平吉
 (74) 代理人
 弁理士 小田嶋 平吾
 (72) 発明者
 ゲステルマン, フリッツ
 ドイツ連邦共和国デー51377レーフ
 エルクーゼン・ベルリナーシュトラッセ8
 3
 (72) 発明者
 ピンター, ハンスーデーター
 ドイツ連邦共和国デー42929ベルメ
 ルスキルヘン・フォルストリング20
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学的ガス拡散半電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハウジング(13)およびイオン交換膜(40)、1つ以上のガス室(2a、2b、2c、2d)から形成されているガス空間、ガス拡散電極(5)によってガス空間から分離されている電解質空間(27)、ハウジング(13)にしっかりと接続されている保持構造(11)、ガス入口(21)およびガス出口(22)、電解質供給ライン(20)、およびハウジング(13)に接続された電解質排出ライン(22)を含んで成る、陰極または陽極としてのガス拡散電極(5)に基づく電気化学的半電池であって、ガス拡散電極(5)がガス室または複数のガス室(1a、1b、1c、1d)と連結してモジュールまたは複数のモジュール(1a、1b、1c、1d)を形成し、これが保持構造(11)に脱離できるように留められており、ここでガス入口(21)およびガス出口(22)がガス室(2a、2b、2c、2d)に対して脱離できる接続を形成することを特徴とする上記半電池。

【請求項2】

ガス空間が、場合により互いに独立してガスが供給され、そして電解質空間(27)に関して均圧力化されている複数のガス室モジュール(1a、1b、1c、1d)に分割されていることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の半電池。

【請求項3】

ガス室モジュール(1a、1b、1c、1d)が、保護構造(11)に互いに独立して脱離できるように留められていることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載の半電池。

【請求項4】

10

20

ガス室モジュール（1a、1b、1c、1d）が、構造要素（9）を介して半電池中で電氣的に接続し、そして場合により流れに関しては密閉されて配置されており、ここで構造要素が場合によりそれを通して同時に活発な流れを生じる電解質ギャップを形成するように配置されていることを特徴とする、請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載の半電池。

【請求項5】

ガス室モジュール（1a、1b、1c、1d）が、接触要素（14、15、16）を介して補助構造（12）と電氣的に接触して配置されていることを特徴とする、請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項に記載の半電池。

【請求項6】

ガス拡散電極（5）が、ガス室（2a、2b、2c、2d）の内部空間中のサポートグリッド（4）上で表面電気接触することを特徴とする、請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか1項に記載の半電池。

【請求項7】

電池が、電解質空間（27）へ電解質を均一に供給するための電解質分配器（23）を含んで成ることを特徴とする、請求の範囲第1項ないし第6項のいずれか1項に記載の半電池。

【請求項8】

ガス拡散電極（5）が、モジュール1a～1dに脱離できるように連結していることを特徴とする、請求の範囲第1項ないし第7項のいずれか1項に記載の半電池。

【請求項9】

電極ガス室モジュール（1a、1b、1c、1d）を使用するか、または通常の電極（30）を使用するかを選択に従い操作するための電気化学的電池における、請求の範囲第1項ないし第8項のいずれか1項に記載の半電池の使用。

【発明の詳細な説明】

全高が大きい均圧化された電気化学電池でのガス拡散電極の使用には、もう1つ上に配置され、セグメントに分割されたガス空間が必要であり、このセグメントはガス室と呼ばれ、そしてその各々の縁の領域で電極と接触し、しかも密閉されなければならないのでガスは気密になっている。このような基本的構造を有する半電池は、独国特許出願第44 44 11 4 A1号明細書に記載されている。独国特許出願第44 44 114号明細書に開示されている構造様式の欠点は、ガス拡散電極と接触させ、そして密閉させる様式が比較的手の込んでい 30
る点にある。電極をガス室と電氣的に接触した状態で配置し、そして電極反応に関しては不活性である電極の面積を出来る限り小さく維持するために、最小の空間に密閉することが望ましい。

本発明の目的は、できるかぎり広い活性電極面積を利用することを可能とする電気化学的ガス拡散半電池（electro chemical gas diffusion half cell）を提供することであり、ここで電極はガス室（gas compartment）と一緒に場合によっては取り外せるようなモジュールとして形成され、これは事前に電極をガス室に取り付けることを可能とするので、これにより縁の接触がガスを気密にし、しかも半電池中のガス拡散電極の操作に関する電氣的接触が簡単になる。

さらに本発明の目的は、半電池ならびに電極 - およびガス室モジュールを、特に半電池のモジュールが、例えば水素を生成するニッケル電極のような通例の電極に簡単に置き換えることができるように形成することである。

この目的は、本発明に従い、ガス拡散電極を取り付けた部屋（compartment）を提供し、この部屋は場合によっては個別に半電池から取り外すことができ、そしてさらに場合によってはそれらのガス供給または均圧化手段から、および電氣的連結から脱離させることができるということにより達成される。これに関して、ガス室は小型の浅い要素として製造され、その正面はガス拡散電極により覆われるので、電極が半電池に取り付けられた時は電解質がガス空間には出ず、そしてガスがガス室から反対方向に出ることはない。

本発明は、陰極または陽極として、ガス拡散電極に基づく電気化学的半電池に関し、ガス拡散電極用の1つ以上のガス室から形成されたガス空間を有し、イオン交換膜、電極取り 50

付け用の保持構造、電極用の電氣的接続、ガス室へのガス入口およびガス室に対して均圧化されたガス出口、電解質供給ライン (electrolyte feed line) および電解質廃棄ライン (electrolyte discharge line) を有し、そして電池部品を受けるためのハウジングを有し、これはガス拡散電極がガス室に連結されて、脱離できるように保持構造に固定されるモジュールを形成し、ここでガス入口およびガス出口は、脱離可能なガス室への接続を形成することが特徴である。

1つの好適な態様では、ガス空間は場合によっては互いに独立して電極ガスが提供され、そして場合によってはガス拡散電極の前に配置された電解質空間 (electrolyte space) に対して均圧化されている複数のガス室に分割されている。複数の個々のガス室モジュールが存在する時、個々のモジュールが互いに独立して保持手段に脱離可能に固定されている半電池が特に好適である。

10

また、ガス拡散電極がガス室に容易に脱離できる様式 (detachable manner) で固定されているので、それらを改良電極に置き換えることが可能な態様が特に好ましい。

ガスの入口およびガスの出口は、好ましくはガス室に付き、そしてイオン交換膜を取り出した後にガス室を容易に取り出すことができるような柔軟なホース接続として設計される。

あるいは、特にカップリングシールとして製造され、そしてバブルチャンネルとして設計され、そして相じて均圧化含浸要素として設計されたガス入口を使用することも可能である。

本発明の半電池の別の好適形態では、ガス室モジュールの構造要素を用いて半電池内に配置され、電氣的に外部の電源に接続され、そして場合により電解質ギャップからそれを通して電解質が流れてガス室の均圧化空間の後ろに制御されない様式で流れ出ることができない程度に密閉され、ここで構造要素は、電解質をガス拡散電極とイオン交換膜の間の電解質空間に通すために、ガス室モジュールを同時に電解質ギャップとして役立つことができるように配置する。

20

ガス室モジュールと外部電流源 (例えば半電池ハウジングに接続されたサプライ) との間の電氣接触は、縁領域のプレス接触に加えて、補助的な構造を用いてモジュールを電氣的に接触させることにより改良され、これは例えば半電池ハウジングの後面、すなわちガス拡散電極から離れた面から柔軟な電氣的伝導接触要素 (例えばバネ接続) を介して押す、半電池ハウジングとの接触である。

30

電極への供給電流の抵抗を下げることは、縁領域の電氣的接触により、および電極の全面積に分布している電極との接触により可能である。

本発明の半電池の別の好適な変更態様では、ガス拡散電極ではガス室のガス空間に面するその側部で、その面上のサポートグリッドにより電氣的に接触するようになっている。このサポートグリッドは、これによりガス室後壁と電氣的に接触している。

ガス拡散電極とガス室の間の下の縁にさらに形成可能な溝は、生じる可能性がある凝縮液を受けるために役立つことができる。この凝縮液は、過剰なガスと一緒に、最下点に位置するガス出口を通して後部電解質空間に廃棄される。

1つの好適な態様では、ガス拡散電極の前に位置する電極液空間への新たな電極液の供給における不均一性は、電解質供給ラインの後ろの半電池に半電池の幅全体にわたって電解質の流れを均質にするさらなる電解質分配器を提供することにより防止することができる。この態様では場合によっては、均圧化された後部空間を通して流れない。後部空間は、半電池の上端で電解質の流れと連絡するだけである。

40

本発明の半電池の構造様式の1つの特別な利点は、通例の電極、特に水素を生成する例えばニッケル電極を使用してガス室モジュールを交換する時にも、容易に半電池を操作できる可能性である。したがって1つの好適な変更態様では、したがってガス室モジュールは通例の電極に交換できるように形成され、ここでガス室へのガス供給ラインは場合により覆われるか、または取り外しができる。

また本発明は、ガス室モジュールまたは通例の電極、特に水素を生成する電極、特に活性化ニッケル電極の選択に従い操作するための、電氣化学的電極、特に電氣分解電池におけ

50

る本発明の電極化学的半電池の使用に関する。

本発明を図面を参考にして以下により詳細に説明する、ここで：

図 1 は、イオン交換膜からガス拡散電極およびその間に置かれたガス室を保持するためのデバイスに向かって見たときの、本発明の半電池全体の断面図であり；

図 2 は、閉じた半電池を図 1 の線 A - A' に沿って通る断続的な長手区分であり；

図 3 は、開いた半電池を図 1 の線 A - A' に沿って通る断続的な長手区分であり、イオン交換膜およびガス室を電極のハウジングから取り出し；

図 4 は、ガス室の電氣的接触の配置を説明するための図 2 の詳細を示し；

図 5a は、半電池のガス入口 21 に向かって見た、線 B - B' に沿った断面図であり；

図 5b は、図 1 に示した半電池の上部の線 C - C' に沿った区分の一部を示し；

図 6 は、図 1 の線 D - D' に沿って半電池を通る部分断面図であり、ここでガス室モジュールは支持体構造 31 を用いて通例のニッケル電極 30 に置き換えられており；そして

図 7 は、ニッケル電極 30 を用いた操作で、図 6 に示す半電池の変更態様を通じて、図 1 の線 A - A' に対応する長手区分である。

実施例

実施例 1

電気化学的半電池は以下のように構成される：

外部電力導線（示さず）に接続された取付け構造 11 および補助構造 12 は、電解質に不浸透性のシェル - 様ハウジング 13 にしっかりと固定されている（図 3 参照）。ガスライン 21（図 1 を参照）、電解質供給ライン 20 および混合電解質およびガス出口ライン 22 が、ハウジング中に導かれる。ガス拡散電極 5 を含んで成るガス室ユニット 1 は、垂直締付けストリップ 8 および水平締付けストリップ 9 によりハウジング 13 中の保持構造 11 上に固定される。半電池は、ハウジング 13 の周辺の縁上に置かれた膜 40 によりシール 41 を介して閉じられ（図 2 を参照）、そして押されるので、ハウジング 13 の周辺の縁の周囲上は例えばさらに半電池にフランジを取付けることにより（示さず）電解質に不浸透性である。ガス分配器から引いてきた柔軟なライン 6a、6b、6c、6d（図 1 参照）は、各々が支持体 6e へのフランジを付けた接続を介してガス室ユニットに接続される。

図 1 に示す態様は、各々がガス流出ライン 7 を介して均圧に提供された 4 つのガス室 2a、2b、2c、2d に分割されている。ガス室 1 は、金属ハウジング 2 からなり、これは電流接続、例えばバネ接続 14 またはブラシ接続 15 または直接接続 16（詳細は図 4 を参照）を介して、アーチ構造前の部分（pre - arched structural part）18 で電流運搬補助構造 12 に接続されている。さらに電流供給は、ハウジング 2 の縁領域を介して、締付けストリップ 8、9 と保持構造 11 との間の金属プロセス接触（metal process contact）を介して行われる。この接触抵抗は表面処理、例えば金メッキにより下げることができる。ガス室ユニット 1 も、電極ガス用の供給ラインおよび出口ライン、ガス拡散電極 5 を支持するための支持構造 3、ならびにガス拡散電極 5 の全面が置かれる電極支持グリッド 4 を含んで成る。4 つのガス室 1a、1b、1c、1d の各々が、ガス拡散電極 5 を含んで成り、これはガスが気密になる様式でガス室モジュールの縁領域に付き、しかも同時にそこで電氣的に接続している。導電性の後面を有するガス拡散電極を使用する時、電極支持グリッドを介して電氣的に完全に接続する。

操作では、図 5a に示すように、電解質はガス拡散電極 5 の前の電解質空間 27 に、電解質供給ライン 20 から電解質分配器 23 を通って、ホール 24 およびさらに水平締付けストリップ中のホール 10 を介して入る。電解質は電解質空間 27 から 4 つのガス室モジュール 1a ~ 1d に沿って流れ、そして最上部の水平締付けストリップ 9 中のホールから電解質回収管 26 に流れる。ここから電解質がホール 25 を介して流出してガス拡散電極の後ろの後空間に入り、そして半電池から過剰な電極ガスと一緒に立下り管 22 を介して排出される（図 5b を参照）。電気分解電池としての操作では、半電池はその前面でイオン交換膜 40 により閉じられ、これは本発明の半電池からの電気分解反応に対応するイオンを、さらに接続された半電池へ、または場合によっては反対方向に確実に通過させる。

電極ガスは半電池に供給ライン 21 で入り、そしてガス分配器 19 を介して供給ライン 6a、6b

10

20

30

40

50

、6cおよび6dに分配され、これは個々のガス室モジュール中へのより良いガス分配のために、絞りを介して4つのガス室モジュール1a、1b、1c、1dに導かれる(図1参照)。電極ガスは、長手方向にガス室を通して流れ、そして未使用の過剰なものは生じた凝縮液と一緒に、反対の端でガス室からガス流出連結ピース7を通り、電解質ギャップ中電解質に向かって出る。均圧がこれにより達成される。ガス流出ライン7からガス泡がガス室モジュールの後ろに配置された空間を通して上昇し、そして接続22の末端の上の空間に集まる。そこでガスは半電池から立下り管22を通して排出される。

実施例 2

通例の電極を用いた操作では、ガス室モジュール1a~1dは、締付けストリップ8および9と一緒に図3に示すように取り出すことができ、そして電力導線として、および支持体として役立つ補助構造31を含んで成るニッケル陰極30に置き換えられる。ガス入口6a~6dは最も有用には閉じている。通例の電極、例えばニッケル電極は、ネジ込み接続32により半電池の取付け構造11に固定されている(図6および7を参照)。電極反応で生成した水素は、排水された電解質と一緒に立下り管22を介して排出することができる。

『なお、本発明の主たる特徴および態様は次のとおりである。

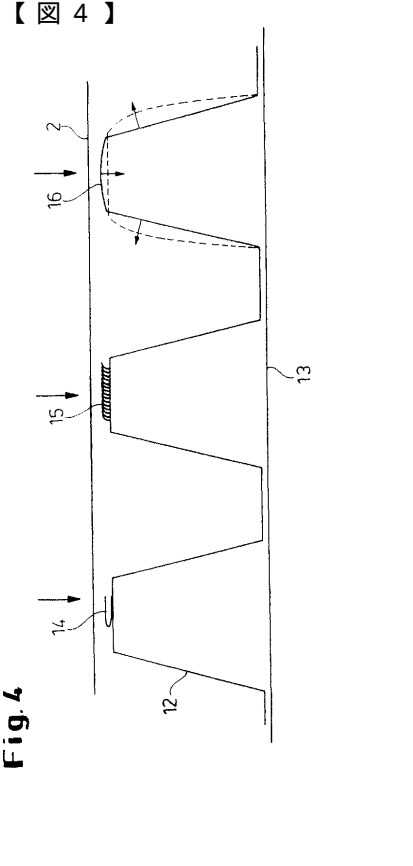
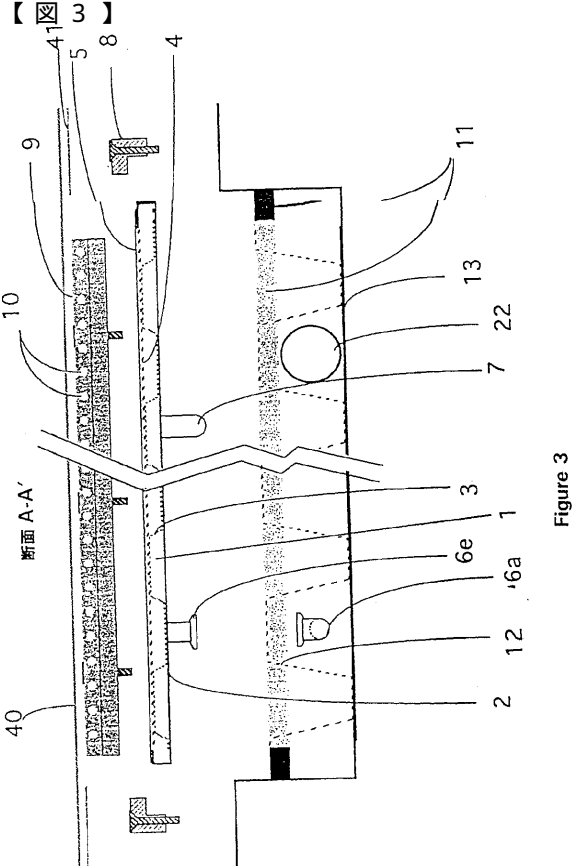
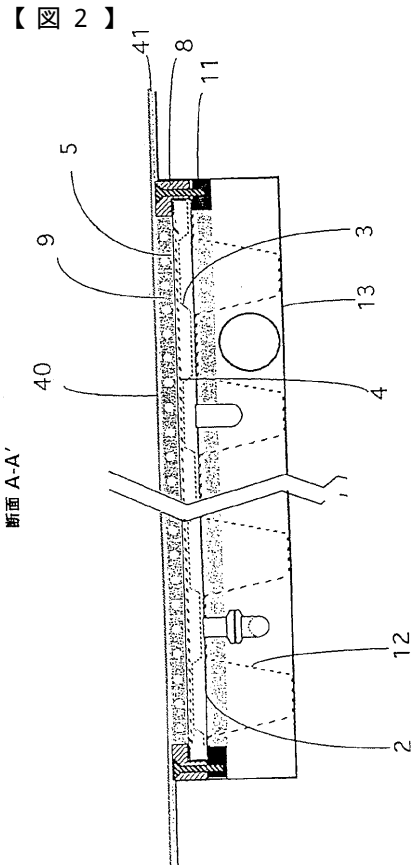
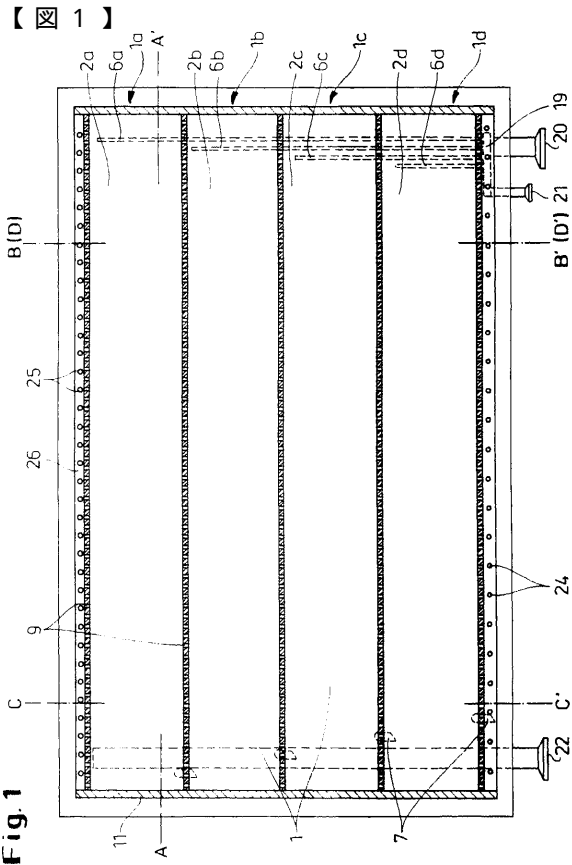
1. ガス拡散電極用に1つ以上のガス室(2a、2b、2c、2d)から形成されているガス空間を有し、イオン交換膜(40)、保持構造(11)、ガス入口(21)およびガス出口(22)、電解質供給ライン(20)、電解質排出ライン(22)およびハウジング(13)を有する、陰極または陽極としてのガス拡散電極(5)に基づく電気化学的半電池であって、ガス拡散電極(5)がガス室または複数のガス室(1a、1b、1c、1d)と連結してモジュールまたは複数のモジュール(1a、1b、1c、1d)を形成し、これが保持構造(11)に脱離できるように留められており、ここでガス入口(21)およびガス出口(22)がガス室(2a、2b、2c、2d)に対して脱離できる接続を形成することを特徴とする上記半電池。
2. ガス空間が、場合により互いに独立してガスが供給され、そして電解質空間(27)に関して均圧力化されている複数のガス室モジュール(1a、1b、1c、1d)に分割されていることを特徴とする、上記1の半電池。
3. ガス室モジュール(1a、1b、1c、1d)が、保護構造(11)に互いに独立して脱離できるように留められていることを特徴とする、上記2の半電池。
4. ガス入口(6a、6b、6c、6d)が、ガス室(2a、2b、2c、2d)への柔軟なホース接続として構成されていることを特徴とする、上記1ないし3の半電池。
5. ガス室モジュール(1a、1b、1c、1d)が、構造要素(9)を介して半電池中で電氣的に接続し、そして場合により流れに関しては密閉されて配置されており、ここで構造要素が場合によりそれを通して同時に活発な流れを生じる電解質ギャップを形成するように配置されていることを特徴とする、上記1ないし3の半電池。
6. ガス室モジュール(1a、1b、1c、1d)が、接触要素(14、15、16)を介して補助構造(12)と電氣的に接触して配置されていることを特徴とする、上記1ないし5の半電池。
7. ガス拡散電極(5)が、ガス室(2a、2b、2c、2d)の内部空間中のサポートグリッド(4)上で表面電気接触することを特徴とする、上記1ないし6の半電池。
8. 電池が、電解質空間(27)へ電解質を均一に供給するための電解質分配器(23)を含んで成ることを特徴とする、上記1ないし7の半電池。
9. ガス室モジュール(1a、1b、1c、1d)を、通例の電極(30)と置き換えることができることを特徴とする、上記1ないし8の半電池。
10. ガス拡散電極(5)が、モジュール1a~1dに脱離できるように連結していることを特徴とする、上記1ないし9の半電池。
11. 電極ガス室モジュール(1a、1b、1c、1d)を使用するか、または通常の電極(30)を使用するかを選択に従い操作するための電気化学的電池における、上記1ないし10の半電池の使用。

10

20

30

40



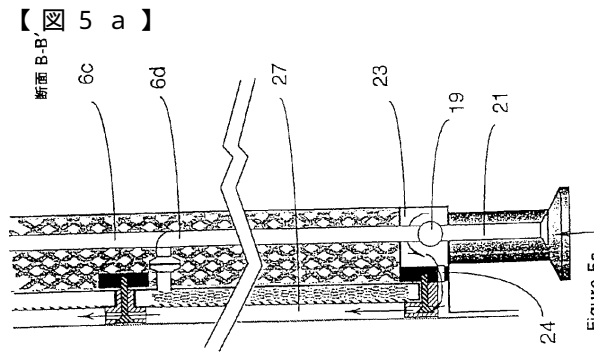


Figure 5a

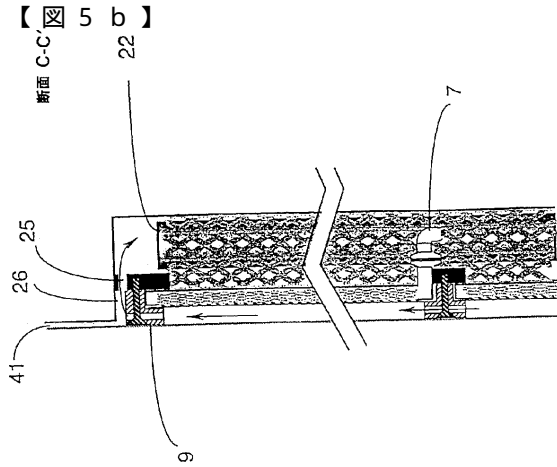


Figure 5b

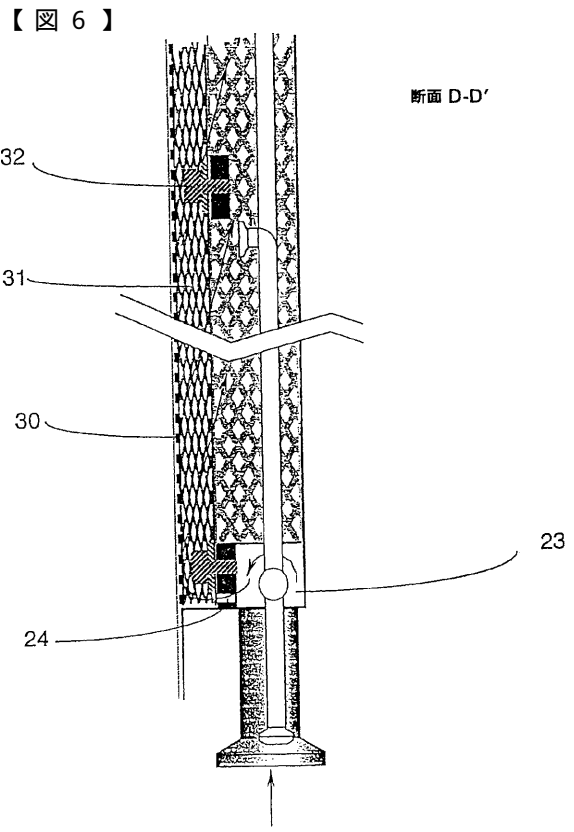


Figure 6

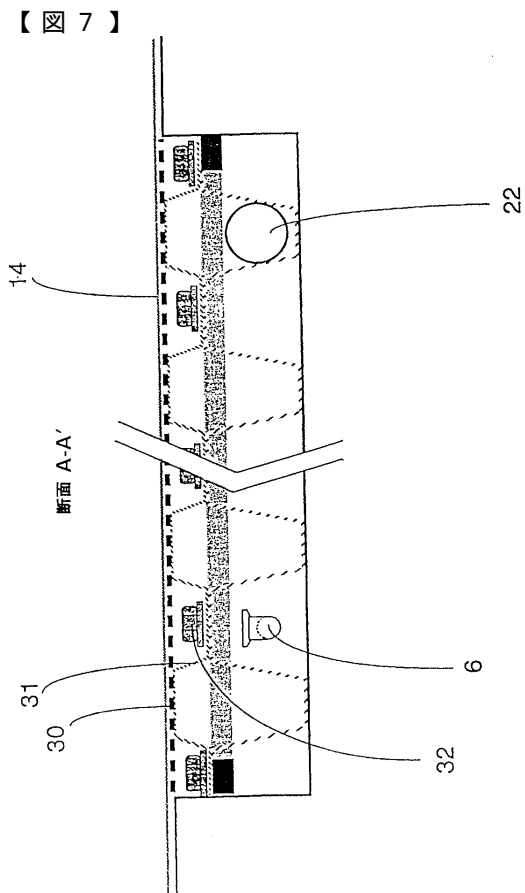


Figure 7

フロントページの続き

(72)発明者 カンプハウゼン, イエンス
ドイツ連邦共和国デー—5 1 3 7 3 レーフェルクーゼン・アルフレート—シュトツクーシュトラ—
セ 6

審査官 前田 寛之

(56)参考文献 特公平 0 5 - 5 0 7 3 1 5 (J P , B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

H01M 4/86

C25B 9/00

C25B 11/03