

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5865869号
(P5865869)

(45) 発行日 平成28年2月17日(2016.2.17)

(24) 登録日 平成28年1月8日(2016.1.8)

(51) Int.Cl.	F 1
CO 1 B 3/56 (2006.01)	CO 1 B 3/56 Z
HO 1 G 11/00 (2013.01)	HO 1 G 11/00
HO 1 G 9/12 (2006.01)	HO 1 G 9/12 Z
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058
HO 1 M 10/52 (2006.01)	HO 1 M 10/52

請求項の数 14 外国語出願 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-126557 (P2013-126557)	(73) 特許権者	511020829 サエス・ゲッターズ・エッセ・ピ・ア イタリア・1-20020・ライナーテ・ ヴィアレ・イタリア・77
(22) 出願日	平成25年6月17日(2013.6.17)	(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(62) 分割の表示	特願2013-538194 (P2013-538194) の分割	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
原出願日	平成23年11月10日(2011.11.10)	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(65) 公開番号	特開2013-253014 (P2013-253014A)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43) 公開日	平成25年12月19日(2013.12.19)	(72) 発明者	エネア・リッティ イタリア・20161・ミラノ・ヴィア・ カリッティアーノ・31
審査請求日	平成26年9月8日(2014.9.8)		
(31) 優先権主張番号	M12010A002160		
(32) 優先日	平成22年11月23日(2010.11.23)		
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された多層複合材ゲッタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2つの面(12、12')を有する金属ゲッタ材料から基本的に構成された支持体(11)を備え、パラジウムまたはパラジウム系複合材の層(13、13')が、被覆面を画定する前記面の少なくとも1つに設けられ、水素透過保護ポリマー層(14、14')が、前記被覆面の表面の少なくとも80%に設けられた、水素除去のための多層複合材ゲッタ(10、20、30)であって、

1または複数の補助ゲッタ材料(15)が、前記補助ゲッタ材料を含む前記ポリマー層の総重量に対して計算された、5重量%から50重量%の重量濃度を有する前記水素透過保護ポリマー層に分散されていることを特徴とする多層複合材ゲッタ。

10

【請求項 2】

前記パラジウムまたはパラジウム系複合材の層と前記支持体との間に、金属層が存在する、請求項1に記載の多層複合材ゲッタ。

【請求項 3】

前記パラジウムまたはパラジウム系複合材の層が、金属ゲッタ材料から基本的に構成された前記支持体の両面に設けられている、請求項1に記載の多層複合材ゲッタ。

【請求項 4】

前記パラジウムまたはパラジウム系複合材の層が、前記被覆面の表面の少なくとも80%を覆う、請求項1に記載の多層複合材ゲッタ。

【請求項 5】

20

前記水素透過保護ポリマー層が、ポリシロキサン、ヒドロキシルまたはアミン末端を含むポリシロキサン、ポリスルホン、ポリアルカルカン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリピロール、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリキシレンを使用して構成される、請求項 1 に記載の多層複合材ゲッタ。

【請求項 6】

前記ゲッタ材料が、少なくとも 80 重量 % の、ジルコニウム、イットリウム、またはチタンから選択された金属から構成される、請求項 1 に記載の多層複合材ゲッタ。

【請求項 7】

前記パラジウム系複合材が、少なくとも 60 重量 % のパラジウムを含み、Pd - Ag、Pd - Cu、Pd - V、Pd - Ni から選択される、請求項 1 に記載の多層複合材ゲッタ。
10

【請求項 8】

ゲッタ材料から基本的に構成された前記支持体の厚さが、20 μm から 500 μm である、請求項 1 に記載の多層複合材ゲッタ。

【請求項 9】

前記パラジウムまたはパラジウム系複合材の層の厚さが、10 ~ 2000 nm である、請求項 1 に記載の多層複合材ゲッタ。

【請求項 10】

前記水素透過保護ポリマー層の厚さが、1 μm から 150 μm である、請求項 1 に記載の多層複合材ゲッタ。
20

【請求項 11】

前記補助ゲッタ材料が、ケイ酸アルミニウム、官能基化修飾されたケイ酸アルミニウム、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物から選択された 1 または複数の材料を含む、請求項 1 に記載の多層複合材ゲッタ。

【請求項 12】

電解液およびその成分と、密封容器 (41、51) に封入された請求項 1 に記載の 1 または複数の多層複合材ゲッタ (10) とを含む、エネルギー貯蔵電気化学装置 (40、50、60)。

【請求項 13】

前記水素透過保護ポリマー層が、前記電解液およびその成分を透過しない、請求項 12 に記載のエネルギー貯蔵電気化学装置。
30

【請求項 14】

前記多層複合材ゲッタが、中心部、表面壁に沿った位置、底部もしくは上部の 1 または複数に配置されている、請求項 12 に記載のエネルギー貯蔵電気化学装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改良された多層複合材ゲッタ、その製造方法、および前記多層複合材ゲッタを使用したエネルギー貯蔵のための電気化学装置に関する。

【背景技術】

【0002】

気体不純物を除去するためのゲッタ材料の使用が、半導体デバイスのためのプロセスチャンバ、プロセスガスの浄化、および真空チャンバのためのポンプ部材等の多くの分野に適用される。しかし、ゲッタ材料の使用が特に評価される分野の 1 つは、有害種の存在が装置の動作を脅かす、密封または密閉装置の内部容積から有害種を除去することである。

【0003】

この場合、装置の機能性を損なう機構には、基本的に 2 つのタイプがある。第 1 は、有害種と装置の 1 または複数の部品との化学相互作用によるものであり、この相互作用により前記部品の特性を変化させるため、これらの機能性を脅かす。このような相互作用の例として、特に、抵抗率、したがって機能性を変化させることによる光学素子の透明性の損
40
50

失、または部品の電気的特性の劣化があり得る。この第1の場合には、典型的にはガス状の有害種の濃度をできるだけ低くすることが非常に重要である。

【0004】

第2の劣化機構は、代わりに、過度の加圧による装置の破損の危険に関連する。この問題は、有害種が主にガス状で、これらの生産が装置自体の動作に関連する装置に生じる。この場合、容器の機械的破損の危険、およびこれによる安全性の問題は、装置の故障に関連する。

【0005】

この問題は、エネルギー貯蔵装置として当分野で現在一般に公知の、エネルギー貯蔵のための電気化学装置の分野で特に感じられる。

10

【0006】

広範囲な種々のエネルギー貯蔵のための電気化学装置において、3つの非常に重要な大きな群が特定され得る。すなわち、リチウム電池に特に関連した充電池、特に「アルミニウムコンデンサ」として当分野で公知のものに特に関連した電解コンデンサ、および「スーパーキャパシタ」である。この技術分野では、前述した装置の後の2種類の主な差は、蓄積容積の桁が異なる点にある。特に、小型電解コンデンサの場合、容積がマイクロファラッド(μF)のオーダーであるのに対して、スーパーキャパシタの場合、容積も10,000倍高くなり得る。

【0007】

このような装置内の気体不純物の存在の問題に様々な方法で対処してきた。例えば、本出願人による特許文献1および特許文献2では、適切なポリマーに分散され、有害種を透過するが電解液は透過しない保護ポリマー層によって電解液との接触および相互作用から保護される、ゲッタ材料を有するポリマー多層システムを使用している。

20

【0008】

本出願人による特許文献3および特許文献4に記載された別の解決法は、有害種を透過するが電解液は透過しないポリマー容器に封入されたゲッタ材料の使用を教示している。

【0009】

最後に、本出願人による特許文献5は、全く異なる手法を利用し、貴金属からなる外層を含む材料の使用に特に関連して、エネルギー貯蔵のために電気化学装置から水素を除去するための金属ゲッタ多層の使用について記載している。

30

【0010】

後者の解決法は、 H_2 の除去に関連した先の解決法よりも優れていると思われ、当分野でそのように考えられている。ポリマー多層の使用が、使用可能なゲッタ材料の量を必ず制限するため、ゲッタ材料が占める等容積で、より低い容積が生じるからである。さらに、ゲッタ材料がポリマー容器に封入される解決法は、元来、特に容器の接合部で壊れやすいことがわかっている。このような問題に加えて、初めの2つの解決法によれば、ポリマー層の存在は、一般に水素吸着を減速させるという事実もあるのに対して、本出願人による特許文献6に記載された多層金属ゲッタは、適用に対応するように考えられた特性を有する。

【0011】

特に、この解決法は、エネルギー貯蔵のための電気化学装置内の通常の使用条件における水素除去については非常に有効であるが、驚いたことに、水素を除去するための材料がガス源となる状態での特定の使用において、予想外の欠点を示すため、装置の破損につながる。

40

【0012】

電解コンデンサ、特にアルミニウムコンデンサのこのような逆挙動につながる主な状態は、正常動作に対して逆の極性を有する電流の流れの存在である。この状況は、短時間で発生し得る大量のガスによる重要な関連安全性リスクがあるとき、または、装置の内部温度が、当分野で装置の「定格温度」として一般に定義されるコンデンサの公称温度を超えるときに、装置の接続および設置中の人的エラーによって生じ得る。この場合、逆成分が

50

装置に有害なものである、当分野で「リブル電流」と定義される二次交流電流が発生するからである。さらなる参考および詳細を、非特許文献1等の種々の刊行物に見ることができる。現象の強度、およびこれによる関連するガス発生は、温度に直接比例する。特に、装置の温度が特定の定格温度を5%超えるときに、これが重要となり始める。

【0013】

この種の問題は、本出願人による特許文献7の教示によって、有効に解決されている。特許文献7は、パラジウムまたはパラジウム系複合材料からなる保護層が、ゲッタ材料の表面の少なくとも1つに配置され、水素透過保護ポリマー層が、パラジウムまたはその複合材で被覆された1または複数の面の表面積の少なくとも80%に設けられる、多層ゲッタシステムを開示している。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】国際公開第2007/066372号

【特許文献2】国際公開第2008/148778号

【特許文献3】国際公開第2007/080614号

【特許文献4】国際公開第2008/148781号

【特許文献5】国際公開第2008/033560号

【特許文献6】国際公開第2006/089068号

【特許文献7】国際出願第PCT/EP2010/056872号

20

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】「Electronic Fundamentals & Applications」、1970年出版

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、多層金属ゲッタ材料に関連する先行技術に依然として存在する欠点を克服し、または特許文献7に開示された教示の場合のように、エネルギー貯蔵のための電気化学装置の使用に詳細にかつ非排他的に関連して多層金属ゲッタ材料の特性を改良することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0017】

第1の態様において、本発明は、2つの面を有する金属ゲッタ材料から基本的に形成された支持体を備え、パラジウムまたはパラジウム系複合材の第1の層が、被覆面を画定する前記面の少なくとも1つに設けられ、水素透過保護ポリマー層が、被覆面の表面の少なくとも80%に設けられた、水素除去のための多層複合材ゲッタであって、1または複数の補助ゲッタ材料が、補助ゲッタ材料を含むポリマー層の総重量に対して計算された、5重量%から50重量%の重量濃度を有する前記水素透過保護ポリマー層に分散していることを特徴とする多層複合材ゲッタである。

40

【0018】

保護ポリマー層内の補助ゲッタ材料の重量濃度は、好ましくは、15重量%から30重量%である。

【0019】

「補助ゲッタ材料」という用語は、本発明による多層複合材ゲッタのための支持体として機能するゲッタ層に対して追加のゲッタ材料が存在することをより適切に示すものであるのに対して、「パラジウム系複合材」という用語は、少なくとも60重量%のパラジウムを含む材料を示す。好ましいパラジウム系複合材は、パラジウム-パナジウム複合材、パラジウム-ニッケル複合材であり、さらに好ましいのは、パラジウム-銅複合材、またはパラジウム-銀複合材である。さらに好ましい実施形態では、パラジウム系複合材が合

50

金状である。

【0020】

以下で、図面を参照しながら本発明についてよりよく説明する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明による多層複合材ゲッタの破断図である。

【図2】本発明による多層複合材ゲッタの代替形態を示す図である。

【図3】本発明による多層複合材ゲッタの第3の実施形態を示す図である。

【図4】本発明による改良された多層複合材ゲッタを備えた、エネルギー貯蔵のための電気化学装置の第1実施形態を示す図である。 10

【図5】本発明による多層複合材ゲッタを備えた、エネルギー貯蔵のための電気化学装置の第2実施形態を示す図である。

【図6】本発明による多層複合材ゲッタを備えた、エネルギー貯蔵のための電気化学装置の第3実施形態を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

図中、図面の読み取りに支障を来さないように、多層複合材ゲッタを形成する層の厚さに特別にかつ包括的に関連して、いくつかの部品の大きさや寸法比が変更されている。

【0023】

特許文献7の開示に対して本発明に記載された修正の結果、内部に分散された補助ゲッタ材料の存在により、ポリマー膜が、装置の動作に有害なガス種の除去において積極的な役割を果たす。特に、例えば膜がH₂OおよびCO₂等の水素以外の有害種を吸着するよう膜を機能化して、多層ゲッタシステムに追加の機能を提供することが非常に有利である。 20

【0024】

特に、電解液が水溶液から構成されていない、スーパーキャパシタおよびバッテリ等のこのような電気化学装置において、H₂Oの存在が有害であり、水の存在は、20~50 ppm程度の量であっても、装置の電気特性を大きく変化させ得る。別の特に関連するケースは、特に「アルミニウムコンデンサ」に関連した電解コンデンサのケースであり、電解液に最初に存在する水の量が、装置の使用中に増加する傾向がある。これは、水が電解液自体の劣化および老化反応によって生じるためである。水の生成により、装置の電気的特性が変化する。CO₂については、電気化学装置等の密封装置内に存在することの有害な影響は、水素の存在に関連するものと同様である。すなわち、CO₂の存在によって、装置内の過圧状態を生じさせ、またはこれに寄与し、前述した欠点および危険を生じさせ得る。 30

【0025】

図1は、本発明による改良された多層複合材ゲッタ10を示し、金属ゲッタからなる層11の使用可能な面12、12'の両方上で、パラジウムまたはパラジウム系複合材の層13、13'に、水素透過ポリマー材料の保護層14、14'が設けられる。

【0026】

金属ゲッタ層11は、他の層の支持体として機能するため、一部の代替形態では、パラジウムまたはパラジウム系複合材の層、およびその上のポリマー層が、ゲッタ層の全面に沿って存在しないようにすることができる。この場合、パラジウムまたはパラジウム系複合材の層が、ゲッタ材料層の表面積の少なくとも20%を覆うことが重要である。 40

【0027】

いずれにしても、パラジウムまたはパラジウム系複合材により覆われていないゲッタ材料の表面積、およびパラジウムまたはパラジウム系複合材の表面積の一部として意図された、多層ゲッタシステムの金属面全体の少なくとも80%を保護ポリマー層が覆うことが非常に重要である。

【0028】

ゲッタ材料 11 からなる支持体の、面 12、12' で示される 2 つの面にパラジウムまたはパラジウム系複合材の 2 つの被覆を有する本実施形態において、外側ポリマー膜が異なる特性を有し得ることに注目することが重要である。例えば、図 1 に示す実施形態において、膜 14 は補助ゲッタ材料 15 の粉末を含むが、膜 14' は補助ゲッタ材料を含まない。

【0029】

他の代替形態では、膜 14 が種々の補助ゲッタ材料の粉末を含むように構成することができ、膜に選択的挙動を与えるか、または膜を特定の有害種の除去に適したものにするよう、膜 14、14' に含まれる補助ゲッタ材料が同じであっても互いに異なっていてもよい。

10

【0030】

代替形態が図 2 に示される。ここでは、補助ゲッタ材料が内部に分散されたポリマー材料層 14 が上に配置された、パラジウムまたはパラジウム系複合材からなる層 13 が、支持ゲッタ層 11 の面の 1 つのみに設けられる。この場合も、補助ゲッタ材料が、粒子状の離散したゲッタ材料として示される。パラジウムまたはパラジウム系複合材の層の表面積の予想される減少に関連して前述したものと同じ問題が、この場合にも当てはまる。特に、本実施形態では、ゲッタ材料を含む保護ポリマー層が、パラジウムまたはパラジウム系複合材で被覆された面のみの表面積の少なくとも 80 % を覆うことが好ましい。この場合、実際には、多層複合材ゲッタが、通常、被覆されていない面を装置の壁に対して配置することにより使用され、このようにしてシールドとして作用するため、ゲッタ材料を保護し、密封 / 密閉装置の壁に接触する面にはさらなる被覆が余分になり不要となる。

20

【0031】

本実施形態のさらなる変形形態が図 3 に示される。この場合、ゲッタ材料の使用可能な金属表面積の小部分 35 が、この場合、分散した粒子として離散した形で示される補助ゲッタ材料 15 を含むポリマー層 14 により被覆されないことが明確に示されている。。

【0032】

本発明において、補助ゲッタ材料を含む水素透過ポリマー材料層が、多層ゲッタシステムが設置された装置の内部大気に晒されている金属面の少なくとも 80 % を覆うことが重要である。

【0033】

好ましくは、保護ポリマー層の水素透過性が、25、1 バールで、 $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上である。この透過性の値は、保護ポリマー層自体の特性ではなく、補助ゲッタ材料を含むポリマー層に関するものでなければならない。

30

【0034】

水素透過ポリマー材料の保護層に関し、以下のポリマーを使用することができる。ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン、ポリ(メチルオクチルシロキサン)、ポリオキシ(ジメチル)シリレン、ポリ(メチル-1-ペンテニレン)、ヒドロキシルまたはアミン末端を含むポリシロキサン、ポリスルホン、ポリアルカルカン、特に異なる密度のポリエチレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリピロール、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリキシレン。

40

【0035】

前述したポリマーは、使用する材料の適合性に関して大きな制約があると同時に興味深い適用、すなわち、エネルギー貯蔵のための電気化学装置における使用に適合するため、本発明の実施に好ましい。

【0036】

保護ポリマー膜に存在する補助ゲッタ材料に関し、これを $2 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粉末として挿入することができる。特に、ナノメートルサイズ、すなわち、最大径が 30 nm から 500 nm のゲッタ材料を有利に使用することもできる。

【0037】

ゲッタ粒子の形状が通常、不規則であるか非球形であるため、「最大径」という用語が

50

使用される。

【0038】

本発明の実施に適した補助ゲッタ材料には、分子篩またはゼオライトに特に関連したケイ酸アルミニウム、例えばアミン官能基化により修飾された構造を有するケイ酸アルミニウム、アルカリ土類金属酸化物、リチウム水酸化物に特に関連したアルカリ金属水酸化物、またはアルカリ土類金属水酸化物がある。

【0039】

支持層11の製造に適したゲッタ材料として、ジルコニウム、イットリウム、またはチタンを使用することができるが、特にチタンの使用が好ましい。このような金属は、支持層の特性を大きく変化させることのない他の金属元素を少量含んでいてもよい。通常、このような他の金属の割合は20重量%を超えてはならない。

10

【0040】

好ましい実施形態において、パラジウムまたはパラジウム系複合材は、多層システムの支持体として機能するゲッタ支持面を直接被覆するため、ゲッタ支持面に直接接触する。代替形態では、ゲッタ材料層とパラジウムまたはパラジウム系複合材の被覆との間に中間金属層を配置することもできる。この層の機能は、特にパラジウムまたはパラジウム系複合材のための電気化学堆積プロセスを使用するときに、パラジウムまたはパラジウム系複合材層の付着性を高めることである。このような中間層は、好ましくはNi、Cu、Ptからなり、通常、50nm以下の厚さを有する。

【0041】

20

多層複合材ゲッタの層の厚さに関して、改良された多層ゲッタシステムのための支持体の機能を有するゲッタ材料層の厚さは、20から500マイクロメートル、好ましくは100から300マイクロメートル(μm)とすることができます。パラジウムまたはパラジウム系複合材の層に関して、厚さは10から2000ナノメートル(nm)および好ましくは20から250ナノメートルとすることができます。

【0042】

ポリマー材料からなる外層の厚さに関し、多層複合材ゲッタによる水素の吸着速度を損なわないように、かつ異常動作状態、すなわち逆の極性を有する電流の存在下で水素を発生させ得る、被覆されていない領域が確実に存在しないようにするため、この厚さを1から150μmとしなければならない。

30

【0043】

いずれにしても、離散状、すなわち粒子状の補助ゲッタ材料を使用するときには、補助ゲッタ材料が内部に分散された保護ポリマー層の厚さは、粒子の最大径の少なくとも2倍でなければならない。

【0044】

第2の態様において、本発明は、本発明による多層複合材ゲッタを製造するための方法に関する。ここで、パラジウムまたはパラジウム系複合材の層の被膜を保護する水素透過ポリマー層が、ポリマーおよび補助ゲッタ材料の混合物から始めることによるスピニング、ブレード法、またはスクリーン印刷によって堆積される。

【0045】

40

一般に、パラジウムまたはパラジウム系複合材の層の上に補助ゲッタ材料を含む保護ポリマー層を堆積するために、異なる技術を使用することができる。この技術に関連する重要な態様は、パラジウムまたはパラジウム系複合材の層とポリマー層との十分な接着性を確保するのに加えて、ポリマー層の十分な均一性および規則性を確保することである。

【0046】

スピニング、ブレード法、およびスクリーン印刷技術は、必要な特性を有するポリマー被膜生成のために最も適した技術の一種である。これらの技術は、当業者により広く公知であるため、本明細書では説明しない。

【0047】

パラジウムまたはパラジウム系複合材からなる中間層形成のためのプロセスに関して、

50

特に有利なプロセスは、スパッタリング、熱蒸発もしくは電子ビームによる蒸発、電気化学堆積プロセス、もしくは、電流の流れを必要としない、「無電解」として当分野で公知の化学堆積プロセス、またはパラジウムもしくはパラジウム系複合材を溶液中に含む特別なインクを使用するプロセスである。

【0048】

第3の態様において、本発明は、電解液と、本発明による多層複合材ゲッタとを含む、エネルギー貯蔵のための電気化学装置に関する。

【0049】

この場合、保護ポリマー層は、電解溶媒に溶解せず、電解液およびその成分を透過しないものでなければならない。

【0050】

好ましい実施形態では、ポリマー層の水素透過性が、電解液またはその成分の透過性よりも少なくとも1桁高くなければならない。また、この場合、この特性は、補助ゲッタ材料を含むポリマー層に関連するものでなければならない。

【0051】

エネルギー貯蔵のための電気化学装置のうちで特に興味深い装置は、リチウム電池、ならびに「アルミニウムコンデンサ」および「スーパーキャパシタ」に特に関連した電解コンデンサである。

【0052】

さらに、この特定の用途において、ポリジメチルシロキサンの使用が非常に有利である。

【0053】

図4は、密封容器41を備えたエネルギー貯蔵のための電気化学装置40内に改良された多層複合材ゲッタ10を使用する第1の方法を示す。電極は螺旋42を形成するように巻かれ、近接した垂直な平行線により表される断面図を有する薄板状であり、電解液(図示せず)が含浸されている。電気接点44、44'は、密封容器の外側に電極を接続する。改良された多層複合材ゲッタ10は、このコンデンサの中心部に配置される。図4に示す電気化学装置は円筒形であるが、この形状は、本発明を実施するときに拘束されるものではない。例えば、平行六面体は、装置の中心部に位置する不純物を吸着するための手段を有するこのようなコンデンサのための別の好ましい形状である。

【0054】

図5は、エネルギー貯蔵のための電気化学装置50の第2の実施形態を示す。この場合、装置50の構造は、螺旋52を形成し、電解液(図示せず)が含浸された巻き電極を備え、このような部品が密封容器51内に封入される。本発明による改良された多層複合材ゲッタ10は、このコンデンサの一側に配置される。

【0055】

図5の実施形態では、改良された多層複合材ゲッタが、装置の内縁部全体に沿って配置されるが、より一般的な実施形態では、改良された多層複合材ゲッタが、装置の一部のみに沿って配置されていてもよい。

【0056】

さらに、一部の特別な場合には、装置は本発明による複合材ゲッタ要素をより多く含むことができる。例えば、複合材ゲッタ要素が、装置の中心部と内周との両方にあってもよい。別の非常に興味深い変形形態が図6の実施形態に示されており、改良された多層ゲッタ10を電気化学装置60の密封容器51の底部63に配置可能な様子を示す。

【0057】

本実施形態は、円筒形に限定されず、他の形状、例えば角柱または平行六面体で使用することもできる。

(実施例1)

【0058】

ゲッタ箔上に10w/w%充填膜(サンプルA)を得るために、3.0gのナノゼオラ

10

20

30

40

50

イト (300 nm 粒径) が、21.8 g のジメチルシロキサン、ジメチルビニル末端系樹脂に分散され、混合物が、15分間、機械的に攪拌される。その後、材料の脱気を促進するために、10 ~ 20 mm の水銀の残圧が30分間加えられる。最後に、2.2 g のジメチル、メチル水素シロキサンが加えられ、混合物がさらに10分間、機械的に混合される。

【0059】

混合物は、両面がH₂に対して活性な箔状のゲッタサンプルへの自動ブレードを使用して、キャスト堆積される。一般的な面の大きさは約2 cm × 5 cmである。金属ゲッタは、25 nm のPdにより両面が被覆された、厚さ300マイクロメートルのTi箔である。厚さ20マイクロメートルであり、補助ゲッタ材料を含む保護ポリマー層（便宜上「膜」）は、使用可能な面全体を覆う。

【0060】

広げた後、樹脂の重合を促進するために、層が120で1時間硬化される。続いて、堆積プロセスが支持体の第2の層で繰り返されて、追加の硬化ステップが120で1時間行われる。サンプルは、さらに、膜を固化するために200で2時間、真空中でアニーリングされて、H₂吸着試験の前に大気に晒される。これにより、サンプルに対して保守的条件を有するために、膜が水分で満たされる（大気水分による膜閉塞）。

【0061】

代わりに、26.4 g の樹脂中の6.6 g のナノゼオライト、または25.2 g の樹脂中の10.8 g のナノゼオライトを使用して、ゲッタ箔上の20 w/w % および 30 w/w % 充填膜（それぞれサンプルBおよびC）を有するゲッタ箔が同様に得られる。

（実施例2）

【0062】

ゲッタ箔上に5 w/w % 充填膜（サンプルD）を得るために、1.0 g のマイクロゼオライト（2 μm 粒径）が、19.0 g のシリコーンゲルに分散され、これにより生じる混合物が、30分間、機械的に攪拌される。その後、材料の脱気を促進するために10 ~ 20 mm Hg の残圧が30分間加えられる。

【0063】

ゲッタサンプルの第1の面に混合物がキャスト堆積される。広げた後、樹脂の重合を促進するために、層が150で1時間硬化される。続いて、堆積プロセスが支持体の第2の層で繰り返されて、追加の硬化ステップが150で1時間行われる。

【0064】

18.0 g のゲル中の2.0 g のゼオライト（および同様に、16.0 g のゲル中の4.0 g のゼオライト、14.0 g ゲル中の6.0 g のゼオライト、または10.0 g のゲル中の10.0 g のゼオライト）を使用して、ゲッタ箔上の10 w/w %、20 w/w %、30 w/w %、および 50 w/w % 充填膜（それぞれサンプルE、F、G および H）を有するゲッタ箔が同様に得られた。各サンプル（A ~ H）は、単独で吸着ベンチ内に取り付けられ、短い排気時間（約1分）後に、吸着試験が開始された。吸着試験は、ほぼ24時間行われた。試験は、室温で、サンプルに加わる8トルの定圧で行われた。

【0065】

勾配（吸着試験の開始時のゲッタシステムの吸着速度）および24時間後の吸着された水素量が、本発明により用意されたすべてのサンプルについて表1に説明される。膜の異なる充填と相関する吸着特性は、20 w/w % 濃度の予期しない最大値、および 50 w/w % 濃度までの許容可能な値を示す。

【0066】

10

20

30

40

【表1】

サンプル	勾配 ($10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	総吸着量 (24時間後) ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3$)
A (ナノ 10%)	13.3	1163
B (ナノ 20%)	17	1519
C (ナノ 30%)	9.5	1000
D (マイクロ 5%)	14.4	1232
E (マイクロ 10%)	10.8	825
F (マイクロ 20%)	18.3	1512
G (マイクロ 30%)	15.7	1313
H (マイクロ 50%)	7.8	737

【符号の説明】

【0067】

1 0 多層複合材ゲッタ
 1 1 金属ゲッタ層
 1 2、1 2' 面
 1 3、1 3' 層
 1 4、1 4' 膜
 1 5 補助ゲッタ材料
 3 5 小部分
 4 0、5 0、6 0 電気化学装置
 4 1 密封容器
 4 2 螺旋
 4 4、4 4' 電気接点
 5 1 密封容器
 5 2 螺旋
 6 3 底部

10

20

30

【図1】

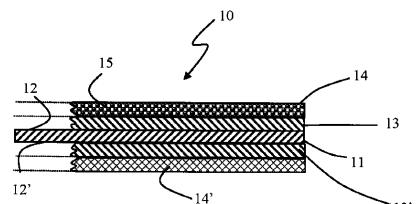


Fig. 1

【図2】

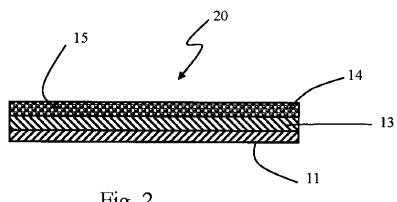


Fig. 2

【図3】

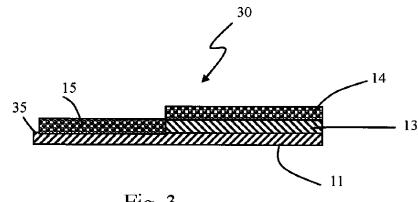


Fig. 3

【図4】

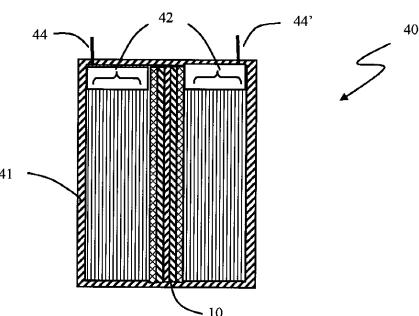


FIG. 4

【図5】

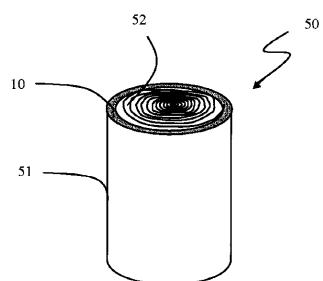


FIG. 5

【図6】

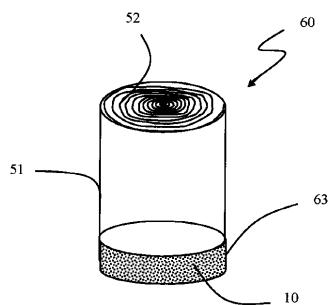


FIG. 6

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01M 10/04 (2006.01) H 01M 10/04
C 01B 3/00 (2006.01) C 01B 3/00 B

(72)発明者 アレッサン德拉・フェルニコラ
イタリア・20020・ミラノ・ライナー・ヴィア・ア・ラブリオーラ・12
(72)発明者 パオロ・ヴァッカ
イタリア・ミラノ・20126・ミラノ・ヴィア・ジュゼッペ・フルア・20

審査官 村岡 一磨

(56)参考文献 特表2010-503992 (JP, A)
特表2009-518845 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 01B 3 / 00 - 3 / 58
H 01G 9 / 12
H 01G 11 / 00
H 01M 10 / 04
H 01M 10 / 058
H 01M 10 / 52