

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4588322号
(P4588322)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M	4/70	(2006.01)	HO 1 M 4/70 A
C 2 5 B	9/04	(2006.01)	C 2 5 B 9/04 3 0 2
HO 1 M	4/86	(2006.01)	HO 1 M 4/86 B
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M 8/02 Y

請求項の数 21 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-549597 (P2003-549597)	(73) 特許権者	502043101
(86) (22) 出願日	平成14年12月3日(2002.12.3)		ウデノラ・ソチエタ・ベル・アツィオーニ
(65) 公表番号	特表2005-512278 (P2005-512278A)		イタリア共和国20134 ミラノ、ヴィ
(43) 公表日	平成17年4月28日(2005.4.28)		ア・ピストルフィ 35
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/013677	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開番号	W02003/048422		弁理士 社本 一夫
(87) 国際公開日	平成15年6月12日(2003.6.12)	(74) 代理人	100076691
審査請求日	平成17年9月20日(2005.9.20)		弁理士 増井 忠武
(31) 優先権主張番号	M12001A002538	(74) 代理人	100075270
(32) 優先日	平成13年12月3日(2001.12.3)		弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)	(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 弾性集電体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属線から構成され圧縮性で弾性の層のサンドイッチ構造を備える実質的に平面の集電体であって、

前記金属線の前記層が、2つの外部平面層と、波状起伏を有し非貫入性の少なくとも二つの内部層とを備え、前記内部層が、約90°で食い違えた別個の2方向に沿って波状起伏が付けられることにより、前記集電体は、その非圧縮厚みの10%を下回らない圧縮範囲内で、0.15から0.40kg/cm²の間に含まれる負荷を与える、ことを特徴とする集電体。

【請求項2】

前記圧縮範囲が前記非圧縮厚みの20から60%の間に含まれる、ことを特徴とする請求項1に記載の集電体。

【請求項3】

前記金属線が0.1から0.35ミリメートルの間に含まれる直径を有する、ことを特徴とする請求項1に記載の集電体。

【請求項4】

前記集電体が、5から15ミリメートルの間に含まれる非圧縮厚みを有する、ことを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の集電体。

【請求項5】

前記集電体が、ニッケル、チタン、およびそれらの合金から選択された材料から作製さ

れ、任意選択で保護被膜が施される、ことを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の集電体。

【請求項 6】

前記保護被膜が銀または貴金属を含む、ことを特徴とする請求項 5 に記載の集電体。

【請求項 7】

金属線から構成され圧縮性で弾性の層のサンドイッチ構造を備える集電体であって、前記金属線の前記層が、2つの外部平面層と、波状起伏を有し非貫入性の少なくとも二つの内部層とを備え、前記内部層が、約90°で食い違えた別個の2方向に沿って波状起伏が付けられる、ことを特徴とする集電体。

【請求項 8】

前記集電体が、その非圧縮厚みの10%を下回らない圧縮範囲内で、0.15から0.40 kg/cm²の間に含まれる負荷を与える、ことを特徴とする請求項 7 に記載の集電体。

【請求項 9】

前記圧縮範囲が、前記非圧縮厚みの20から60%の間に含まれる、ことを特徴とする請求項 8 に記載の集電体。

【請求項 10】

前記金属線が、0.1から0.35ミリメートルの間に含まれる直径を有する、ことを特徴とする請求項 8 に記載の集電体。

【請求項 11】

前記集電体が、5から15ミリメートルの間に含まれる非圧縮厚みを有する、ことを特徴とする請求項 7 から 10 の何れかに記載の集電体。

【請求項 12】

前記集電体が、ニッケル、チタン、およびそれらの合金から選択された材料から作製され、任意選択で保護被膜が施される、ことを特徴とする請求項 7 から 11 の何れかに記載の集電体。

【請求項 13】

前記保護被膜が銀または貴金属を含む、ことを特徴とする請求項 12 に記載の集電体。

【請求項 14】

前記集電体が、圧縮性で弾性の層の前記サンドイッチ構造を支持する周縁枠を備える、ことを特徴とする請求項 7 乃至 13 の何れかに記載の集電体。

【請求項 15】

請求項 1 乃至 14 の何れかに記載される少なくとも1つの集電体を備える、電気化学的電池。

【請求項 16】

前記電池が、イオン交換膜または隔膜によって少なくとも2つの隔室に分割される、ことを特徴とする請求項 15 に記載の電池。

【請求項 17】

前記電池が、燃料電池、クロロアルカリ電解槽、塩酸電解槽、中性電解槽を含む群から選択される、ことを特徴とする請求項 16 に記載の電池。

【請求項 18】

前記集電体が、ガス拡散電極と直接接触する、ことを特徴とする請求項 15 から 17 の何れかに記載の電池。

【請求項 19】

前記2つの隔室がアノード隔室とカソード隔室である、ことを特徴とする請求項 16 又は 17 に記載の電池。

【請求項 20】

前記集電体が、純粋なチタンまたはその合金から作製され、任意選択で貴金属またはそれらの酸化物を基材とする保護被膜が施され、かつ前記集電体が前記アノード隔室中に配置される、ことを特徴とする請求項 19 に記載の電池。

10

20

30

40

50

【請求項 2 1】

前記集電体が、純粋なニッケルまたはその合金から作製され、任意選択で銀を基材とする保護被膜が施され、かつ前記集電体が前記カソード隔室中に配置される、ことを特徴とする請求項 1 9 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学的電池、具体的には、電解槽、燃料電池、または他の種類の、少なくとも2つの隔室（区画）に隔離された電池（セル）に有用な新規の集電体に関し、その隔離板が、制限された機械抵抗（力学抵抗）を特徴とするイオン交換膜または他の任意の種類の半透過性隔膜である。

10

【背景技術】

【0002】

本発明の集電体は、間隙によって隔離された2つの導電表面間の確実な電氣的接続に有用であり、電気化学的電池の場合、典型的には、反応物の供給、生成物の排出、電解質の循環、もしくは流体の温度調節、またはこのような働きの2つ以上の組合せに利用される。

【0003】

電気化学的電池の内部におけるこの種の接触によって、すなわち、変形可能な弾性要素によって得られる利点が当業者にはよく知られている。変形可能な弾性集電体の典型的な例は発泡金属であり、例えば、米国特許第4,657,650号明細書に説明されているように、一般に網目状の多孔性材料である。より大きな工業用普及品の別の例は、例えば、米国特許第4,693,797号に説明されているように、サンドイッチ状に挟まれた金属線構造である。この種の変形可能な構造は、2つの導電表面間で電流を伝達することが可能であり、それらの面が受け得る異なる局部的な圧縮のおかげで、それらの平面性からの逸脱の一部を補償する利点を有する。したがって、この集電体の採用は、機械特性および電気特性の点において双方同様に、これらを使用する電池の効率を高めるという利点がある。特に、集電体が導体表面に及ぼす接触圧が増加するので、電流の取出し/伝達の効率が高まるのは明らかである。

20

【0004】

さらには、微小な範囲でシステムの形状を変化させる恐れがある、膨張、振動、または他の現象によって生じ得る寸法偏差を補償するために、好ましくは、弾性状態の下で前記圧力を加えて集電体を動作させなければならない。しかし、多くの実用例では、機械的な損傷を回避するために、集電体が及ぼす圧力は制限閾値を超えてはならない。例えば、1つまたは複数の隔室が半透過性隔膜（例えば、イオン交換膜）を使用する電気化学的電池では、前記隔離要素が、非常に制限された機械抵抗を有し、ある一定の閾値を下回る機械的負荷に対してのみ耐性があるにすぎない。しかし、電気化学的電池は、変形可能な電極（例えば、非常に薄い金属メッシュ）、または例えば、 $0.35 \sim 0.4 \text{ kg/cm}^2$ を超過する負荷がかかると信頼性のある動作（挙動）がほとんど失われる、弾性が限定的なカーボン材（カーボン紙またはカーボン織布など）を含むガス拡散電極を含み得ることが知られているように、機械抵抗の問題は隔離板のみに影響するだけではない。

30

40

【0005】

米国特許第4,693,797号明細書に述べられているマットレスは、最適条件で使用すると、それはイオン交換膜もしくはガス拡散電極または前記構成要素の両方を利用する場合でも、適切な接触圧（指標として、 $0.2 \sim 0.35 \text{ kg/cm}^2$ ）を与えるという事実を鑑みて目覚ましく工業分野に適用されている。

【0006】

この種の集電体によって加えられる接触負荷は、電池を締め付けるときに圧縮により生じる変形によって保持されている。すなわち、このマットレスは、非圧縮状態で、したがって最大拡張状態で挿入され、次いで電池を締め付けるときに圧縮されて、その厚さが5

50

0%も減少する。例えば、非圧縮時に10mmの厚さを有するマットレスは、動作下では4または5ミリメートルになり得る。米国特許第4,693,797号明細書のマットレスの場合は、これが非常に重要な要素であり、そのような圧縮状態の下では負荷曲線が非常に急峻である。

【0007】

すなわち、機械的許容差の僅かな誤差が、適切な電氣的接触には不十分な非常に小さい負荷を、または過大な負荷をマットレスに対して加えるのに十分となる。特に、マットレスを構成する金属線のサンドイッチ構造は、その金属線の束が完全に圧潰するまで圧縮されると、たとえ僅かであっても、それ以上に圧縮されると、大抵の場合に非常に小さい領域に同在されていても、非常に大きな機械負荷を伴い、恐らくは接触すべき導電表面の機械的変形が起こり得る。隔膜電極またはガス拡散電極などのように、大きな機械的負荷に耐えるには不適切な要素を有する電池の場合では、そのためにこれらの重要な構成要素の機械的故障に容易につながり兼ねない。前記構成要素の初期費用に加えて、修理および関連部品交換のために、電池の停止に係する経費も考慮しなければならない。

10

【0008】

この点に関して、米国特許第4,693,797号明細書のマットレスに典型的な別の不都合は、このマットレスの周辺が変形可能であり、したがって、それを電池の他の構成要素に位置合わせすることは、ガスケットの芯出しと同様に重要な作業となり得るので、いずれの場合もマットレスを手作業で位置決めすることである。したがって、この種の集電体を有する電池は、自動組立が危険であることに間違いないので、追加的な組立費用および維持費が伴う。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の1つの目的は、従来技術の欠点を克服できる、電気化学的電池に使用するための集電体を提供することである。

特に、本発明の1つの目的は、電気化学的電池、例えば、隔膜および薄膜などのセパレータ、ならびに/またはガス拡散電極を備える電池で使用するのに適切な負荷を、広範な圧縮範囲の下で加えることができる集電体を提供することである。

【0010】

別の態様では、本発明の1つの目的は、好ましくは自動組立が可能な、電気化学的電池のための集電体を提供することである。

30

別の態様では、本発明の1つの目的は、電気化学的電池、例えば、従来技術の不都合を克服する集電体を備える電解槽または燃料電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、それぞれが金属線の配置によって形成された、圧縮性で弾性の層をサンドイッチすることによって得られる集電体からなる。この集電体の主要な特徴は、それが、集電体自体の非圧縮厚さの少なくとも10%に相当する広い圧縮範囲内で、指標として0.15から0.40kg/cm²の間に含まれる適切な負荷を電気化学的電池の適用例に与えることができることである。

40

【0012】

好ましい一実施形態では、前記範囲が、その非圧縮状態に比較して集電体の20から60%の圧縮の間に含まれる。これは、例えば、圧縮前に10ミリメートルの厚みを有する典型的な集電体が、電池の締付け時に、繊細な構成要素を破損したり、または接触が不十分になったりせずに、約1ミリメートル内外までの許容差で圧縮可能であることを意味し、そのような結果は従来技術の集電体では得られない。好ましくは、非圧縮状態において厚さ10mmの集電体では、理想的な動作厚みが3から6ミリメートルの間にある。本発明の集電体は、指標として0.1から0.35ミリメートルの間にある直径を有する金属線のサンドイッチ構造によって作製されることが好ましく、前記サンドイッチ構造によ

50

て得られる集電体の厚みは、5と15ミリメートルの間に含まれることが好ましい。

【0013】

本発明の集電体を作製するための好ましい材料は、すべての金属材料、特に、弁金属 (valve metal) であり、例えば、アノード集電体ではチタンおよびその合金であり、またカソード集電体ではニッケルおよびその合金である。適用例に応じて、本発明の集電体は双極性集電体でもよく、例えば、カソード表面に面するニッケル層と、アノード表面に面するチタンまたは他の弁金属層とが設けられる。工程条件に応じて、集電体に材料をさらに被覆し、腐食から保護することが可能であり、例えば、カソード集電体に銀被膜を施し、またアノード集電体には貴金属もしくはその合金、またはそれらの酸化物の被膜を施す。

10

【0014】

本発明の集電体には様々な実施形態が可能であるが、最外層は接触すべき表面上に可能な限り均一に接触面が分布するように概ね平面であることが好ましく、その接触表面は、電気化学的電池の場合では、金属表面 (例えば、電極または金属製仕切薄板) ばかりでなく、極めて低い平面導電性が備わる表面 (例えば、カーボン材料から作製したガス拡散電極) もあり得る。編み合わせた金属線の平面層は、十分に広い圧縮範囲に関して適切な圧縮負荷を与えるには変形性が不十分であるという、従来技術に典型的な不具合の影響を受ける。したがって、集電体は、製品の自動加工によって容易に得られる幾何形状にしたがって恒久的な波状起伏 (undulation) を有する金属線の内部層を含むことが好ましい。

20

【0015】

本発明を実施する最も適切な方法は、波状起伏方向の位置決めがより多く食い違うように、例えば、隣接層の波状起伏方向が約90°になり得るようにサンドイッチ状に挟まれた、これらの内部層の少なくとも2つを設けることである。このようにして、内部の波状起伏層の相互貫入を回避することが可能になり、これによって、圧縮厚みに対して加えられる負荷の面で大幅に規則的かつ緩やかな圧縮特性が構造全体に備わる。

【0016】

本発明の別の実施形態では、集電体の様々な層が、平面に対して変形を許さない幾何学形状を物体に与える他の利点が備わる剛性の周縁 (perimetral) 枠によって一体に保持されている。このような方法で、幾つかの電池から作製された複雑な配置に、例えば、基本電池のフィルタプレス配置から作製された従来の電解質槽または燃料電池積層に、まさに自動組立による製造費および維持費のかなりの削減が予見されるときに、この集電体を容易に応用することができる。上に例示した構造は、従来のマットと比較して、流体の流れに開いているという見逃せない利点をさらに提供し、このことは同時に、この集電体を応用する電池で実行される電気化学的過程の確実性および作動効率を改善する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

図1は、薄膜または隔膜 (2) によって分割され、かつ2つの導電板 (3) によって区切られた一般的な電気化学的電池 (1) を示すが、この電池は、一般に電解槽もしくは燃料電池、または他の種類の電気化学的な反応槽であり得る。符号 (4) によって示す電極上でアノード反応とカソード反応が起きる。これらの電極 (4) は、電気化学的な適用例で一般に知られている任意の種類の電極、例えば、任意選択で電気触媒的被覆によって活性化される金属板、カーボン織布または黒鉛、焼結金属などの多孔表面上に得られるガス拡散電極でよい。

40

【0018】

例のために、周縁ガスケット (5) を同じく例示するが、当業者には明らかなように、他の液圧性封止システムも同様に可能である。説明した電極の種類および一般に使用する他の電極では、直接に導電板 (3) 上で電気接触を実現することは不都合である。実際にそのためには、大抵は多孔率が不十分であり、さらに重要なことに、構造が実質的に剛性であるので、過剰に大きくかつ非実用的な厚みが必要になり、さらに適切な電気接触を実

50

現するために過剰な締付け圧が必要になり、薄膜(2)を不可逆的に損傷する恐れがある。したがって、導電板(3)と隣接電極(4)の間の電気接触伝達は、圧縮可能な弾性材料によって行われることが好ましく、弾性状態で動作することが好ましい。このような材料が、図1の場合における本発明の集電体(6)である。

しかし、これは、電気化学的電池で本発明の集電体を使用するための様々な可能性の1つにすぎず、同集電体を、例えば、単極または双極フィルタプレス電解槽中の2つの隣接電池に属する、接触する2つの金属板または他の同様の明らかな適用例に有利に使用できることは当業者には明らかである。

【0019】

図2は、フィルタプレス配置中の図1と同様の電池で使用する、特定の双極電解槽における本発明の集電器である。本発明の集電体(6)の変形可能特性と、100個の基本電池(1)に及ぶ場合もある積層に関して、様々な金属板(3)の外形(輪郭)に適合する融通性とが際だっている。

【0020】

図3は、本発明による多層集電体(6)の好ましい一実施形態を示す。この場合では、参照符号(7)が2つの外部層を示し、また参照符号(8)が2つの内部層を示すが、この集電体(6)は異なる内部層の数でも作製可能なことは極めて明白である。好ましくは0.1から0.35ミリメートルの間にある直径を有する編み合わせた金属線によって得られる外部層(7)は、概ね平面状の輪郭を有する。内部層(8)は、好ましくは規則的に離間する凸部(9)と凹部(10)との規則的な配置を形成するために、非常に簡単な機械作業によって波状起伏が付けられている点を別にして、実質的に外部層と同じであり、同様に編み合わせた金属線から作製されている(簡略化のために図では詳細に示していない)。図で分かるように、好ましくは1つの波状起伏の方向が下層の起伏に対して食い違っているべきであり、図3の2つの内部層(8)の場合は、これらの波状起伏が90°食い違っている。このような方式で、2つの内部層(8)の相互貫入をほぼ完全に回避する。この種の配置は、従来技術の集電体に対して、圧縮力の関数として極めて緩やかな負荷曲線を示し、圧縮の点したがって動作厚みの点で驚くほどの広範な範囲が得られ、それによって加えられる機械的負荷は、電池の繊細な構成要素を損傷せずに、適切な電気接触を可能にするのに十分である。

【0021】

図4は、直径0.27mmの金属線から作製され、波状起伏が付けられていない2つの外部単一層(7)と、直径0.16mmの金属線から作製され、8.6mmピッチで波状起伏が付けられ、これらの波状起伏を90°食い違えて相互貫入を回避するように一方を他方の上に重ねた2つの内部二重層(8)と、によって得られるニッケル集電体の負荷曲線(12)を示す。これらの4つの層を容器の形態にある周縁枠(図示せず)の中に挿入した。非圧縮時の全厚みは約10ミリメートルであった。弾性状態で有用な圧縮厚みの範囲は、得られる負荷が0.15から0.40kg/cm²の間にあるとき、3.6から5.4ミリメートルの間で変化し、非圧縮厚さに対して46から64%の間に含まれる圧縮範囲が曲線(12)から見て取ることができる。それは広い範囲であり、従来電池構造体の許容差に容易に適合するものである。負荷曲線(11)は、米国特許第4,693,797号明細書の教示による、同じニッケル線によって作製した厚さ6ミリメートルのマットレスに関するものであり、有用な動作範囲が著しく小さく、非圧縮厚さの10%を大きく下回っていることが直ちに明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の集電体を含む電気化学的電池を示す図である。

【図2】本発明の集電体を含む電気化学的電池のフィルタプレス配置を示す図である。

【図3】本発明の集電体の好ましい一実施形態を示す図である。

【図4】従来技術のマットレスの集電体と比較した、本発明の集電体に関する負荷曲線を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【 図 1 】

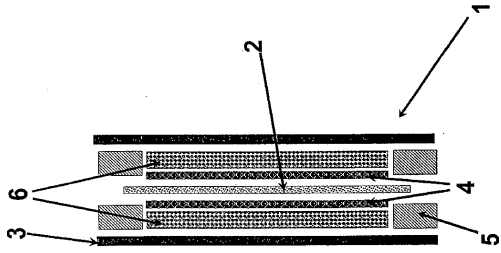


Fig.1

【 図 2 】

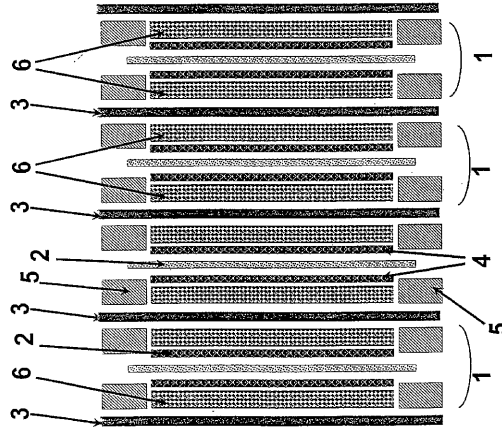


Fig.2

【 図 3 】

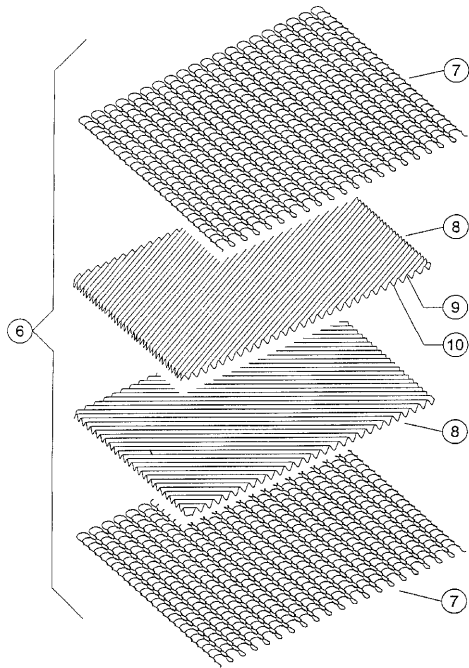


Fig.3

【 図 4 】

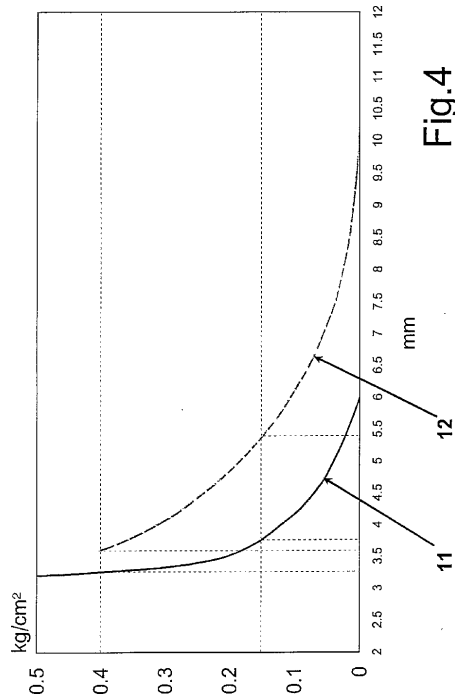


Fig.4

フロントページの続き

(74)代理人 100101373

弁理士 竹内 茂雄

(72)発明者 オルダニ, ダリオ

イタリア国イー - 2 0 1 5 4 ミラノ, ヴィア・パオロ・サルピ 4 4

(72)発明者 マンギ, マヌエラ

イタリア国イー - 2 0 1 2 6 ミラノ, ヴィア・マルティン・ルテロ 6

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特開平06 - 267555 (JP, A)

特開昭56 - 055578 (JP, A)

特開2000 - 195523 (JP, A)

特開2000 - 178781 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/70

H01M 4/86

C25B 9/04

H01M 8/02