

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5154545号
(P5154545)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	1 O 1
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66	A
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02	Z
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M 4/04	1 O 1 Z
C 2 2 C 19/03 (2006.01)	C 2 2 C 19/03	A
請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-507570 (P2009-507570)
 (86) (22) 出願日 平成18年7月25日(2006.7.25)
 (65) 公表番号 特表2009-534810 (P2009-534810A)
 (43) 公表日 平成21年9月24日(2009.9.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2006/002926
 (87) 国際公開番号 W02007/142379
 (87) 国際公開日 平成19年12月13日(2007.12.13)
 審査請求日 平成20年10月23日(2008.10.23)
 (31) 優先権主張番号 10-2006-0049938
 (32) 優先日 平成18年6月2日(2006.6.2)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 506415241
 インダストリー-アカデミック コーオペ
 レーション ファンデーション キョンサ
 ン ナショナル ユニバーシティ
 INDUSTRY-ACADEMIC C
 OOPERATION FOUNDATI
 ON GYEONGSANG NATIO
 NAL UNIVERSITY
 大韓民国、660-701 キョンサンナ
 ムド、チンジュ-シ、ガジャ-ドン、9
 00
 900, Gajwa-dong, Jin
 ju-si, Gyeongsangna
 m-do 660-701, Repub
 lic of Korea
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 集電体-電極一体型Ti-Ni系合金-Ni硫化物素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体材料として超弾性特性を持つTi-Ni系合金を使用し、陽極活物質としては、前記超弾性特性を持つTi-Ni系合金の表面にNi薄膜を形成させた後、前記Ni薄膜の形成された超弾性特性を持つTi-Ni系合金を固体状態の硫黄と共に装入し、前記Ti-Ni系合金を400~700 で10~30時間加熱して硫化処理することにより形成されるNi硫化物を使用することを特徴とする、集電体-電極一体型の超弾性特性を持つTi-Ni系合金-Ni硫化物素子。

【請求項2】

前記超弾性特性を持つTi-Ni系合金がTi-Ni2元合金またはTi-Ni-X(ここで、XはFe(0.1~2.0at%)、Al(0.1~2.0at%)、Co(0.05~1.5at%)、Cr(0.05~1.5at%)、Mo(0.1~2.5at%)、V(0.1~2.5at%)、Cu(1.0~25.0at%)、Mn(0.05~1.5at%)、Hf(1.0~25.0at%)、またはZr(1.0~25.0at%)である。)3元合金であることを特徴とする、請求項1に記載の集電体-電極一体型の超弾性特性を持つTi-Ni系合金-Ni硫化物素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、集電体-電極一体型素子に係り、より具体的には、集電体としてTi-Ni

系合金を使用し、電極物質としては、前記Ti-Ni系合金の表面にNi薄膜を形成させた後、前記Ni薄膜の形成されたTi-Ni系合金を硫化処理することにより前記Ti-Ni系合金上に形成されたNi硫化物を使用する、集電体-電極一体型超弾性合金-Ni硫化物素子に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、電池は陰極、陽極、電解質および集電体から構成される。これらの中でも、集電体は放電の際に電池で生成された電気を集める役割を果たす。陽極は陰極で発生した電子によって還元反応を行う。現在、集電体材料としては銅(Cu)またはステンレススチール(stainless steel)などが用いられており、陽極材料としては金属酸化物、硫化物または水酸化物などが用いられている。

10

【0003】

最近、使用範囲が拡大されている可変型電池は、使用目的に応じて電池の形状を変化させることができるという特徴を持つ。ところが、前述した銅またはステンレススチールを用いた既存の集電体を使用する場合には、形状を繰り返し変化させると、焼成変形が発生して加工硬化が起こり、結果として集電体の硬化および破断が発生するという問題点があった。

【0004】

また、電池の小型集積化を実現するために、集電体と電極を一体型にして製作するための試みが行われてきた。その試みの一つが、集電体を直接電極物質によって処理する方法である。ところが、この方法によれば、いろいろの問題点が発生した。特に、集電体材料として超弾性合金のTi-Ni合金を使用し、電極物質として硫化物を使用する場合、これを直接硫化処理することにより、集電体-電極一体型素子を製造することはできたが、このような素子において必要とするNi硫化物以外にも、Ti硫化物が付加的に生成されるという問題点があった。

20

【0005】

本発明者らは、かかる問題点を克服し、集電体に超弾性効果を与えながら、その集電体を電極と一体型に製造して小型の集積化素子を製造するための目的で研究を重ね、本発明に至ることになった。

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明は、従来の技術の限界および不都合による少なくとも一つの問題点を実際的に取り除く、集電体-電極一体型Ti-Ni系合金-Ni硫化物素子に関する。

【0007】

本発明の目的は、超弾性特性を持つ合金を集電体として使用し、集電体の表面に電極物質としてNi硫化物を生成させて超弾性特性を持つ集電体-陽極一体型金属-金属硫化物素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

40

上記目的は、集電体材料としてTi-Ni系超弾性合金薄板および細線を使用し、陽極活物質としては、集電体の表面にNi薄膜を生成させた後、硫化処理することにより生成されたNi硫化物を使用するように構成した、集電体-電極一体型Ti-Ni系合金-Ni硫化物素子を提供することにより達成された。

【0009】

本発明は、集電体材料としてTi-Ni系合金を使用し、前記電極物質としては、前記Ti-Ni系合金の表面にNi薄膜を形成させた後、前記Ni薄膜の形成されたTi-Ni系合金を硫化処理することにより前記Ti-Ni系合金上に形成されたNi硫化物を使用する、集電体-電極一体型Ti-Ni系合金-Ni硫化物素子を提供する。

【0010】

50

本発明で集電体材料として使用される、超弾性効果を示す合金としては、Ti-Ni 2元合金だけでなく、Ti-Ni-X（ここで、XはFe（0.1～2.0at%）、Al（0.1～2.0at%）、Mo（0.1～2.5at%）、Co（0.05～1.5at%）、Cr（0.05～1.5at%）、V（0.1～2.5at%）、Cu（1.0～25.0at%）、Mn（0.05～1.5at%）、Hf（1.0～25.0at%）またはZr（1.0～25.0at%）である）3元合金を使用することができる。前記Ti-Ni-X 3元合金はいずれも類似の超弾性特性を持つものと知られている。好ましい超弾性合金はTi-Ni合金、Ti-Ni-Mo合金、Ti-Ni-Cu合金、またはTi-Ni-Cr合金である。

【0011】

超弾性効果とは、高温相である母相状態で応力を加えて応力誘起マルテンサイトを生成させて素子を変形させた後、応力を除去すると、元の形状に戻る現象を意味する。図3はTi-Ni合金の超弾性効果を示す。合金を加熱して母相にした後、応力を加えて変形させると、応力誘起マルテンサイト変態によって3%程度の変形が発生し、その後応力を除去すると、マルテンサイトが母相に変化しながら変形率が完全に回復する。

【0012】

集電体-電極一体型素子を製造するために、まず、前記集電体の表面上にNi薄膜をコートした後、これを硫化処理する。硫化処理は、真空雰囲気中で熱処理によって行うが、Ti-Ni系合金と固体状態の硫黄を装入した後、400～700で10～30時間加熱して行う。ここで、温度が400以下になり或いは時間が10時間以下になると、硫化物の生成が不完全になり、700以上になると、酸化が発生する。また、30時間以上になると、時間が経過しても硫化物の生成量に変化がほぼない。

【0013】

このように製造された本発明の板材型および線材型集電体-陽極一体型超弾性合金-Ni硫化物素子の概略的な構造を図1および図2に示した。

【0014】

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明する。ところが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【発明の効果】

【0015】

本発明の素子は、集電体材料としてTi-Ni系合金を使用し、Ti-Ni系合金の表面にNi薄膜を形成させた後、硫化処理して硫化物を生成させて集電体-電極一体型に構成することにより、素子の超弾性特性を実現するうえ、電池の小型集積化が可能になって、関連産業に適用したときに非常に有用な効果を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

[発明を実施するための最善の様態]

(実施例1)

集電体材料としてTi-Ni-Mo合金を使用し、そのTi-Ni-Mo合金の表面にNi薄膜を生成させた後、これを固体状態の硫黄と共に装入して400～700で10～30時間加熱して硫化処理することにより、Ti-Ni-Mo合金/Ni硫化物からなる集電体-陽極一体型素子を製造した。前記素子の表面に対するX線回折試験結果を図4に示した。図4に示すように、素子の表面にNi硫化物が生成されたことを確認することができる。

【0017】

その他に、同一の超弾性特性などの物性を持っているTi-Ni 2元合金およびTi-Ni-X（ここで、XはFe（0.1～2.0at%）、Al（0.1～2.0at%）、Co（0.05～1.5at%）、Cr（0.05～1.5at%）、V（0.1～2.5at%）、Cu（1.0～25.0at%）、Mn（0.05～1.5at%）、Hf（1.0～25.0at%）、またはZr（1.0～25.0at%）である。）3元

10

20

30

40

50

合金においても同様の結果を得ることができる。

【0018】

[発明の様態]

(実施例2)

集電体材料としてTi-Ni-Cu合金を使用し、実施例1と同一の方法で集電体-陽極一体型素子を製造した。製造された集電体-陽極一体型素子に対する超弾性特性を調べて図5に示した。図5に示すように、集電体-陽極一体型素子が硫化処理前と同様の超弾性特性を持っていることが分かる。

【0019】

その他に、同じ超弾性特性などの物性を持っているTi-Ni2元合金およびTi-Ni-X(ここで、XはFe(0.1~2.0at%)、Al(0.1~2.0at%)、Mo(0.1~2.5at%)、Co(0.05~1.5at%)、Cr(0.05~1.5at%)、V(0.1~2.5at%)、Mn(0.05~1.5at%)、Hf(1.0~25.0at%)、またはZr(1.0~25.0at%)である。)3元合金においても同様の結果を得ることができる。

10

【0020】

(実施例3)

集電体材料としてTi-Ni-Cr合金を使用し、実施例1と同一の方法で集電体-陽極一体型素子を製造した。製造された集電体-陽極一体型素子の電池特性を調べて図6に示した。

20

【0021】

その他に、同じ超弾性特性などの物性を持っているTi-Ni2元合金およびTi-Ni-X(ここで、XはFe(0.1~2.0at%)、Al(0.1~2.0at%)、Mo(0.1~2.5at%)、Co(0.05~1.5at%)、V(0.1~2.5at%)、Cu(1.0~25.0at%)、Mn(0.05~1.5at%)、Hf(1.0~25.0at%)、またはZr(1.0~25.0at%)である。)3元合金においても同様の結果を得ることができる。

【産業上の利用可能性】

【0022】

本発明の素子は、集電体材料としてTi-Ni系合金を使用し、前記Ti-Ni系合金の表面にNi薄膜を形成させた後、硫化処理して硫化物を生成させて集電体-電極一体型に構成することにより、素子の超弾性特性を実現するうえ、電池の小型集積化が可能になって、関連産業に適用したときに非常に有用である。

30

【0023】

本発明について好適な実施例を参照して記述および説明したが、当業者に明白なように、種々の変更または修正が本発明の思想と範囲から逸脱することなく可能である。よって、本発明は、添付された特許請求の範囲およびその均等物の範囲内に属する前記変更または修正を包含するものである。

[付記]

付記(1)：集電体材料としてTi-Ni系合金を使用し、電極物質としては、前記Ti-Ni系合金の表面にNi薄膜を形成させた後、前記Ni薄膜の形成されたTi-Ni系合金を固体状態の硫黄と共に装入し、前記Ti-Ni系合金を400~700で10~30時間加熱して硫化処理することにより形成されるNi硫化物を使用することを特徴とする、集電体-電極一体型Ti-Ni系合金-Ni硫化物素子。

40

付記(2)：前記Ti-Ni系合金がTi-Ni2元合金またはTi-Ni-X(ここで、XはFe(0.1~2.0at%)、Al(0.1~2.0at%)、Co(0.05~1.5at%)、Cr(0.05~1.5at%)、Mo(0.1~2.5at%)、V(0.1~2.5at%)、Cu(1.0~25.0at%)、Mn(0.05~1.5at%)、Hf(1.0~25.0at%)、またはZr(1.0~25.0at%)である。)3元合金であることを特徴とする、付記(1)に記載の集電体-電極一体型

50

Ti - Ni系合金 - Ni硫化物素子。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】集電体 - 陽極一体型超弾性板材型合金 - Ni硫化物素子の概念図である。

【図2】集電体 - 陽極一体型超弾性線材型合金 - Ni硫化物素子の概念図である。

【図3】Ti - Ni合金の超弾性特性を示すグラフである。

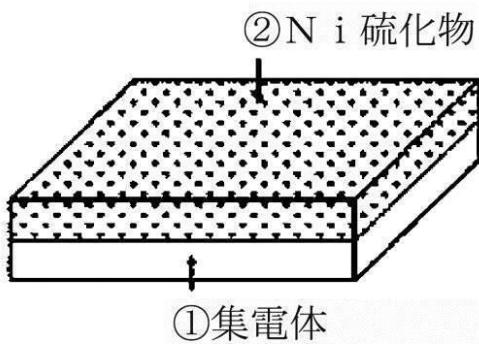
【図4】本発明のTi - Ni - Mo合金 - Ni硫化物素子のX線回折図である。

【図5】Ti - Ni - Cu合金 - Ni硫化物素子の超弾性特性を示すグラフである。

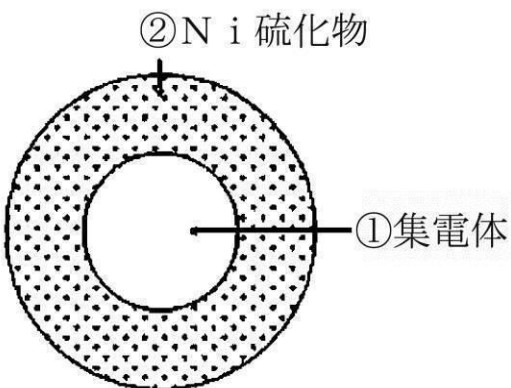
【図6】本発明のTi - Ni - Cr合金 - Ni硫化物素子の電池特性を示すグラフである。

10

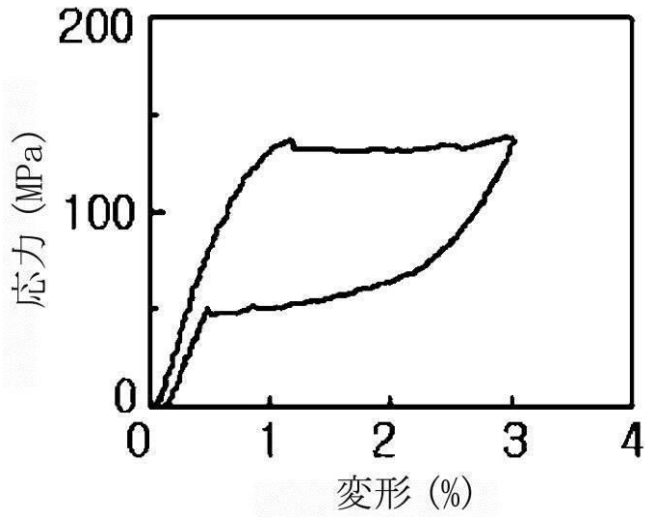
【図1】



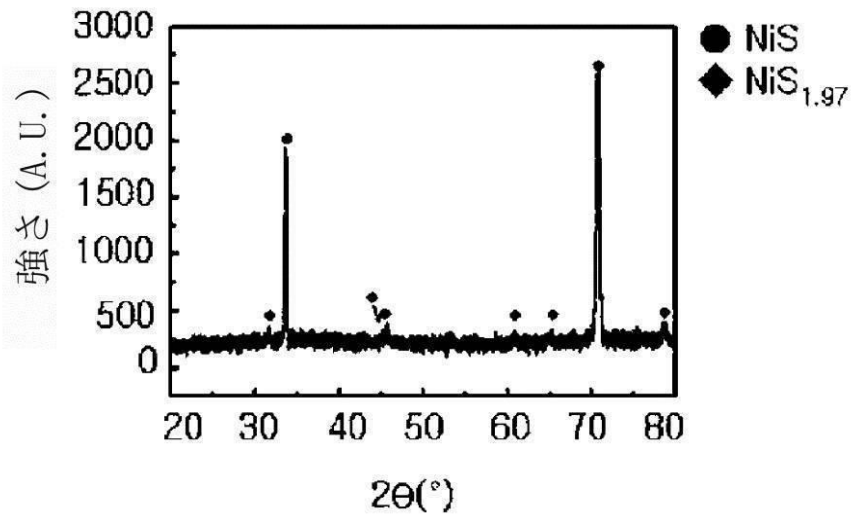
【図2】



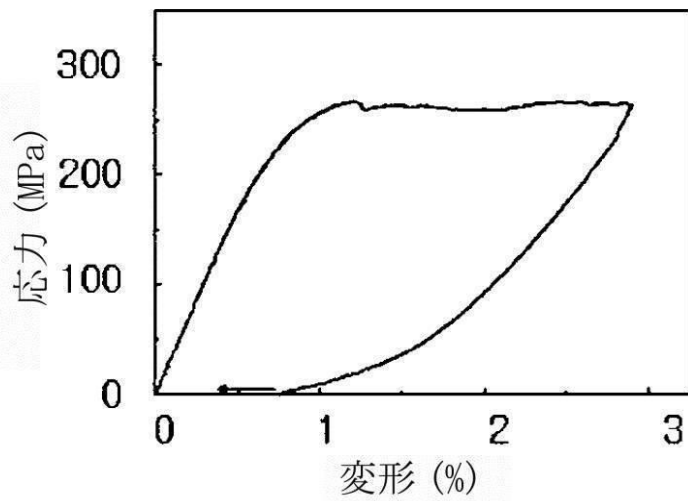
【図3】



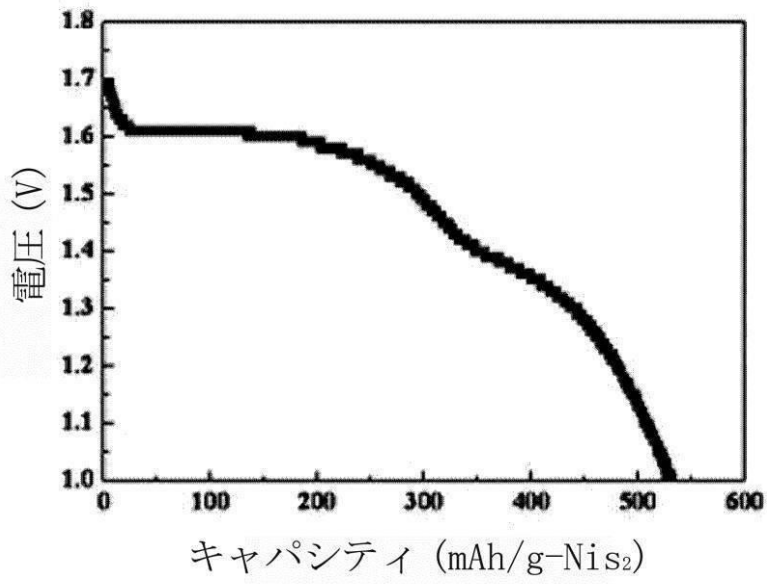
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 2 2 C	14/00	(2006.01)	C 2 2 C	14/00 Z
H 0 1 M	4/06	(2006.01)	H 0 1 M	4/06 K
H 0 1 M	4/08	(2006.01)	H 0 1 M	4/08 K

(74)代理人 100070150

弁理士 伊東 忠彦

(74)代理人 100091214

弁理士 大貫 進介

(74)代理人 100107766

弁理士 伊東 忠重

(74)代理人 100083116

弁理士 松浦 憲三

(72)発明者 ナム テヒョン

大韓民国、660-776 キョンサンナム - ド、チンジュ - シ、ピョンゴ - ドン、テヨルマル
ヒョンハン アパート、102-1104

(72)発明者 アン ヒョジュン

大韓民国、660-100 キョンサンナム - ド、チンジュ - シ、シナン - ドン、ピョンゴ ヒュ
ンダイ 2 - チャ アパート、201-1303

(72)発明者 キム キウォン

大韓民国、660-110 キョンサンナム - ド、チンジュ - シ、ピョンゴ - ドン、ハンボ アパ
ート、101-1409

(72)発明者 チョ クウオンク

大韓民国、660-775 キョンサンナム - ド、チンジュ - シ、ピョンゴ - ドン、テヨルマル
ハンボ アパート、105-207

(72)発明者 アン ジュヒョン

大韓民国、660-100 キョンサンナム - ド、チンジュ - シ、シナン - ドン、ピョンゴ ヒュ
ンダイ 2 - チャ アパート、202-1204

(72)発明者 チョ ギュボン

大韓民国、660-020 キョンサンナム - ド、チンジュ - シ、キウムサン - ミョン、チャンサ
- リ、プクジンジュ - I - パーク、101-601

(72)発明者 ユ チョルアム

大韓民国、650-150 キョンサンナム - ド、トンギョン - シ、ドナム - ドン、430

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 特表2008-503048(JP,A)

特開2005-141992(JP,A)

特開2004-207210(JP,A)

特開2002-075360(JP,A)

特開平06-275315(JP,A)

特開昭60-175373(JP,A)

特開昭58-126679(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/02-66

C22C 14/00

C22C 19/03