

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4518791号
(P4518791)

(45) 発行日 平成22年8月4日(2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月28日(2010.5.28)

(51) Int.Cl.

HO 1 M 10/36 (2010.01)
HO 1 M 4/38 (2006.01)

F 1

HO 1 M 10/36
HO 1 M 4/38A
Z

請求項の数 11 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-506031 (P2003-506031)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月10日 (2002.6.10)
 (65) 公表番号 特表2004-536427 (P2004-536427A)
 (43) 公表日 平成16年12月2日 (2004.12.2)
 (86) 國際出願番号 PCT/DE2002/002112
 (87) 國際公開番号 WO2002/103827
 (87) 國際公開日 平成14年12月27日 (2002.12.27)
 審査請求日 平成17年6月8日 (2005.6.8)
 (31) 優先権主張番号 101 28 970.7
 (32) 優先日 平成13年6月15日 (2001.6.15)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

前置審査

(73) 特許権者 504274619
 ハンビッツァー, ギュンター
 ドイツ連邦共和国 76327 プフィン
 ツタール ドゥアラッハ・ヴェーク 9
 アー
 (74) 代理人 100107308
 弁理士 北村 修一郎
 (72) 発明者 ハンビッツァー, ギュンター
 ドイツ連邦共和国 76327 プフィン
 ツタール ドゥアラッハ・ヴェーク 9
 アー
 (72) 発明者 リップ, クリストニアネ
 ドイツ連邦共和国 76327 プフィン
 ツタール ヴェゾシュトラーセ 10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】常温作動可能な再充電バッテリセル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

常温で作動する再充電式のバッテリセルであつて、
 $S O_2$ をベースとした電解質系と、
 陰電極と陽電極とを有し、

前記電極の一方が、不要な反応から放電エレメントを保護するための反応保護材を表面層に含む導電性の放電エレメントを有するものにおいて、

前記導電性放電エレメントの前記表面層が反応保護材として、

- クロムと他の金属との合金、および／または、
- ロジウム、タンクスチル、レニウム、プラチナ、イリジウムおよびオスミウムから成るグループから選択される保護金属の単体または同単体どうしの合金または化合物、および／または、

- ニッケルの炭化物、窒化物或いはリン化物、を含み、

これにより、4ボルトを超えるセル電圧での駆動が可能であることを特徴とするバッテリセル。

【請求項 2】

前記表面層は、反応保護層として、クロム濃度が表面から離間する方向で減少するクロム拡散層としてのクロムと他の金属との合金を含むことを特徴とする請求項1に記載のバッテリセル。

【請求項 3】

10

20

前記表面層は、前記クロム拡散層をカバーするクロム層を含むことを特徴とする請求項2に記載のバッテリセル。

【請求項4】

前記表面層はクロムの酸化物を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のバッテリセル。

【請求項5】

前記表面層の少なくとも1つの成分は、気相からのデポジションによって付加されることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のバッテリセル。

【請求項6】

前記表面層の少なくとも1つの成分はエレクトロデポジションによって付加されることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のバッテリセル。 10

【請求項7】

前記放電エレメントは複合体電極の一構成要素であり、その複合電極の中で前記放電エレメントは、それに対して永久的に結合された活性材料のための基材として働くことを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のバッテリセル。

【請求項8】

前記電解質系はハロゲン化物イオンを含むことを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のバッテリセル。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか一項に記載のバッテリセルを製造する方法であって、少なくともその表面に、クロム、ロジウム、タンゲステン、レニウム、プラチナ、イリジウムおよびオスミウムから成るグループから選択される金属を含有する平坦な放電エレメント材を焼き戻しする工程を有することを特徴とする方法。 20

【請求項10】

前記焼き戻しの温度と持続時間は、前記金属の原子が前記放電エレメントの表面から隣接材料内に拡散し、これによって、前記金属の濃度が表面から離間する方向で減少するような拡散層が形成されるべく選択されることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記焼き戻し工程は不活性または還元性のガス雰囲気中で行われることを特徴とする請求項9または10に記載の方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、SO₂をベースとした電解質系を含み、常温で作動可能な再充電バッテリセルに関する。

【背景技術】

【0002】

再充電バッテリセルの電解質系は、通常、そのイオンが電解質電荷を運ぶ塩（導電性塩）と、電解質系中に於ける導電性塩のイオンの必要な可動性を保証する伝達媒質とを含む。本発明は、特に、その電解質系がハロゲン化物イオンを含む導電性塩を含有するセルに関する。塩化物を含有する導電性塩は特に一般的である。 40

【0003】

電解質系中に於ける導電性塩のイオンの必要な可動性を保証する伝達媒質は有機物であることが多い（たとえば、リチウムイオンセルの場合）。しかしながら、本発明は、特に、二酸化硫黄をベースとした電解質系を備えるセルに関する。ここで、「SO₂をベースとした電解質系」という用語は、導電性塩のイオンの可動性が少なくとも部分的にSO₂によって保証され、SO₂がその電解質系の伝達媒質の必須機能成分であるシステムをいう。同様に本発明での使用に適した特殊なSO₂電解質系が、2001年3月7日に出願されたドイツ特許出願10110716.1と、対応の国際特許出願PCT/DE02/00789とに記載されている。 50

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

再充電バッテリの基本的問題は、その寿命が限られていることがある。その結果、バッテリ設計の重要な課題の一つは、その使用可能な容量を大幅に減少させることなく可能な限り多数回にわたって充電／放電サイクル作動可能に維持されるバッテリを開発することにある。この特性は、通常、サイクル安定性と呼ばれている。

【0005】

しかしながら、再充電バッテリの容量、従って、その使用可能性は、充電と放電の繰返しのみならず、バッテリが使用されずに保管される場合にも劣化する。この問題は、今日、たとえば、携帯電話、ビデオカメラ、等において広く使用されているリチウムイオンセルにおいて特に深刻であり、それらの容量は、しばしば僅か1年間後に消耗してしまう。その容量に加えて、セルの内部抵抗も、バッテリの寿命と共に劣化する別の動作パラメータである。内部抵抗の増大により、最大取り出し可能電流は減少する。このことは、バッテリに対して比較的低抵抗の機器が接続された時、その電圧が許容不能な低いレベルにまで低下することを意味する。

【0006】

これらの問題を引き起こす可能性のある要因として当業者間では以下のものが議論されている。

【0007】

- バッテリ電極の少なくとも一方に有る電気化学的に活性な材料が、その材料に対する物理的变化の結果として損失する。特に、バッテリの作動時に、前記活性材料が、電極の表面から失われ、従って、バッテリセルの動作に必要な電気化学プロセスのために利用不能な比較的小さい物理的に接続されない粒子へと分解するのかもしれない。

- 活性材料の部分の、電極放電エレメントの一方に対する電気的または電気化学的接続が失われるのかもしれない。

- 電極放電エレメントと活性材料との間の物理的接続状態が失われ、活性材料が放電エレメントから剥離落下するのかもしれない。

- 粒子から成る多孔性材料は、それら粒子間に必要な電気接触を提供する粒子間のブリッジを有する。そのようなバッテリを使用する時、これらのブリッジ間の電気抵抗を増大させるような変化が生じて、最終的に、電気接続が完全に遮断されるのかもしれない。

- 最後に、セルに二次的反応（特に、自己放電または過剰充電反応）が発生し、それによつて、活性材料の不可逆的破壊、そして、最終的に、容量の低下および／または、電気抵抗の増大が起こるのかもしれない。

【0008】

これらの考慮に基づき、本発明の課題は、SO₂をベースとした電解質系を備える再充電バッテリセルの使用寿命を増加させることにある。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

この課題は、少なくとも一方の電極の導電性放電エレメントの表面が、前記放電エレメントを不要な反応から保護するための保護材として、クロムと他の金属との合金、および／または、ロジウム、タングステン、レニウム、プラチナ、イリジウムおよびオスミウムから成るグループから選択される保護金属の単体または同単体どうしの合金または化合物、および／または、ニッケルの炭化物、窒化物或いはリン化物、を含み、これにより、4ボルトを超えるセル電圧での駆動が可能である再充電バッテリセルによって達成される。

【0010】

ここで放電エレメントという用語は、必要な導電接続を可能にするバッテリセルの電極の通常は金属製の構成要素をいう。この放電エレメントは、各電極の電極反応に関与する活性材料（これは、固体、気体または液体であつてよい）と接触している。活性材料が関与する電極反応によつて、放電中に放電エレメントによって放出される（陰電極）、また

10

20

30

40

50

は、取り入れられる（陽電極）自由電子の形成または消費が起こる。

【0011】

通常、放電エレメントは、金属（たとえば、ニッケル、コバルト、銅、ステンレス鋼またはアルミニウム）から成る。カーボンまたは導電性プラスチックから成る放電エレメントも使用される。一般的に使用されるエレメントは、具体的には、厚みに対して非常に大きな表面積を有する平坦な構造体であって、中でも、孔の開いた構造体（グリル、穿孔金属プレート）、特に、エキスパンデッドメタルまたは金属発泡材等の高度に多孔性の材料が好ましい。

【0012】

電極の活性材料が固体である場合、それを、放電エレメントに対して直接接続することで複合電極を形成するのが一般的である。たとえば、活性材料の粒子を適当なバインダ剤（たとえば、ポリテトラフルオロエチレン）と混合し、圧力を付与することで放電エレメントに接続できる（米国特許5,213,914号を参照）。しかしながら、活性材料と放電エレメントとの必要な接続が有機バインダ剤を使用することなく達成される方法も知られている（米国特許5,656,391号を参照）。

10

【0013】

本発明がなされた経過において、放電エレメントの（少なくとも）表面層が反応保護材を含み、これによって、放電エレメントの成分と電解質系の成分との、そして、ある種の状況下では、関連電極の活性材料の成分との不要な反応が防止される場合に、SO₂をベースとした電解質系を有するバッテリセルの使用寿命が大幅に改善されることが判った。これは、特に、塩化物を含有する導電性塩を有する電解質系に当てはまる。そのような系は、種々の再充電セルに対して適切ではあるが、ハロゲン化物イオンが放電エレメントの金属と反応して化合物（たとえば、金属塩化物）を形成し、これらが放電エレメントの表面上に形成された時、容量の減少および／またはセル（電池）の内部抵抗の増大をもたらすという欠点を有する。

20

【0014】

この点に関して本発明は、部分的には、SO₂をベースとした電解質系とCuCl₂カソードとを備えるアルカリ金属セルについて記している米国特許4,892,796号中に1990年に既に公表された提案に続くものである。前記特許中において「電流コレクタ」と称されるカソードの放電エレメントは、ニッケルコア上にメッキされたクロム箔を含む。クロム箔は、好ましくは、2.5 μm～50 μm（0.1～2ミル）の厚みの硬質クロムメッキによってニッケルコアに付加される。この目的は電流コレクタの表面を不活性化することにある。もしもカソードの放電エレメントがクロム箔によってコーティングされていれば、セルのバッテリ容量が多数の充電／放電サイクルに渡ってほぼ安定状態に維持されると報告されている。

30

【0015】

本発明の実験テストでは、SO₂をベースとした電解質系を備えるバッテリセルの寿命は、不要な反応に対する電極放電エレメントの保護に大幅に依存していることが確認された。しかしながら、米国特許4,892,796号に記載された方法によって提供される保護は不適切である。従って、本発明に拠れば、下記の反応保護材の少なくとも1つが導電性放電エレメントの表面層に使用されることが提案される。

40

【0016】

A) クロムと他の金属との合金

米国特許4,892,796号に記載の方法では、クロム箔はニッケルベースに対する不連続な層として付加され、したがって明白な相境界を形成する。これと対照的に、本発明に拠れば、クロムと他の金属、特にニッケルとの合金が表面層中に形成される製造方法が使用される。これは、好ましくは、クロム原子を放電エレメントの表面から内部に向けて拡散させることによって達成される。これによって、クロム拡散層が形成され、このクロム拡散層内ではクロムの濃度は表面から離間する方向に減少する。

【0017】

50

クロム拡散層が純粋なクロムの非常に薄い層によってカバーされる場合に特に良好な結果が得られる。米国特許4,892,796号と異なり、この追加のクロム層は、硬質クロムの比較的厚い層ではなく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは、 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みのクロムの非常に薄い層（「装飾メッキ」）である。

【0018】

B) 純粋な形態、合金の一成分、或いは、化合物の一成分としての、ロジウム、タンゲステン、レニウム、プラチナ、イリジウムおよびオスミウムから成るグループから選択される保護金属。

【0019】

C) ニッケルの炭化物、窒化物或いはリン化物。

10

【0020】

これらのタイプ-A, B, C-の反応保護材を組み合わせることも可能である。

【0021】

上記説明は、「表面層」という用語が、均質な組成を有する不連続層を限定的に指すものと理解される必要はないことを示している。むしろ、この用語は、その反応挙動（特に電解質との反応に関して）を決定するのに決定的な、表面に近い放電エレメントの領域であって、上に挙げた反応保護材の少なくとも1つが所望の保護作用を達成すべく局在化されている部位を表現するものである。

【0022】

上記タイプA)の事例において、もしも純粋なクロムの追加の薄層が存在すれば、上記定義の意味における表面層は、2つの層の組み合わせ、即ち、クロム合金層（具体的にはクロム拡散層）とそれをカバーするクロム層との組み合わせによって形成される。

20

【0023】

本発明のこれらの手段を使用することによって、バッテリセルの使用寿命の大幅な改善が達成される。

【0024】

本発明は、充電中において非常に高いセル電圧（4ボルト以上）に達するセル（電池）に特に有用である。これは具体的にはリチウムセルに当てはまる。この種のセル（電池）においては、セルの作動にとって非常に有利な比較的高い充電電圧において過剰充電が発生する可能性がある。これは、国際特許出願WO00/79631A1により詳細に記載されている。しかしながら、本発明者等の知見に拠れば、そのような有利な過剰充電反応を伴う5ボルト以上の高いセル電圧は、陽電極の放電エレメントに関する（たとえば、反応性塩素の形成により）特に問題となる反応条件の原因となる。本発明は、これらのセル（電池）を、上述した高い電圧範囲において短命化させることなく充電することを可能にする。従って、本発明は、WO00/79631A1に記載されているバッテリセルに特に適用される。この文献の内容をここに参考文献として合体させる。

30

【0025】

本発明のもう一つの利点、特にタイプAの保護材を使用する場合の利点は、物理的安定性の改善（特に、米国特許4,892,796号との比較において）である。

【0026】

40

本発明は、特に、充電された状態において、アルカリ金属、アルカリ土類金属、および、周期律表の第2サブグループの金属から成るグループから選択される活性金属Aを含む陰電極を備えたセルに関する。好適な活性金属は、リチウム、ナトリウム、カルシウム、および、亜鉛である。アルカリ金属セル、特に、活性金属としてナトリウムと特に好適にはリチウムを備えるものは、実用のために非常に有利な特性、とりわけ、軽量性と、そして一般的に使用される適切な陽電極と組み合わせた場合は、高いセル電圧（従って、非常に高いエネルギー密度）、によって特徴付けられる。しかしながら、高いセル電圧によって、上述した特別な腐食の問題が生じる。

【0027】

本発明による保護作用を達成するためには、前記反応保護層が、放電エレメントの表面

50

層に存在すれば十分である。放電エレメントの内部は、以下の説明においてコア材と称される、別の材料から形成することができる。たとえば、ニッケル、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、または、カーボンをベースとした材料が適当である。好ましくは電解質系と接触する放電エレメントの表面全体を取り囲む、比較的薄い表面層で十分である。それは、好ましくは電解質系の成分（特に、ハロゲン化物イオン）に対して不浸透性であるように構成されるべきである。実験による知見は、使用される反応保護材によっては少数の原子層で十分であることを示しており、表面上の反応保護層の層厚は0.5 nmでも適当であり得る。但し、通常はそれよりもいくらか大きな、少なくとも10 nm、好ましくは少なくとも100 nm、そして特に好ましくは少なくとも0.5 μmの層厚が有利である。

【0028】

10

上述したように、保護材（反応保護材タイプB）を、純粋な形態、合金の一成分、または、化合物の一成分として表面層に含ませることができる。合金の場合、保護金属のみの合金、および、保護金属と別の金属との合金の双方が共に適当である。表面層が上述した保護金属のいずれかの酸化物を含有する場合に特に有利な保護作用が観察された。前記保護金属の炭化物、窒化物、および、リン化物を含む他の化合物も、反応保護材タイプCの化合物と同様に使用することができる。多くの場合、表面層がタイプBおよびCの反応保護材の一つまたは複数のみから構成されるのが有利である。しかし、いずれの場合にも、これらのタイプの反応保護材の含有率は20モル%を超えるべきである。

【0029】

20

適当な製造方法として何を選択するかは、反応保護材として何を選択するかに依存する。もしも反応保護材を電気デポジション（galvanic deposition）によって付加することが可能なら、この方法が本発明にとって好適である。タイプAの反応保護材に使用されるクロムは、内部に別の金属、特にニッケルを含む放電エレメントに対して、他の目的に使用されるように、一般的のクロムメッキ法によって有効に付加することができる。ロジウムやプラチナの電気メッキも可能である。ただしこれらの材料は、その価格が高いために本発明においては好適性は低い。

【0030】

30

上述した反応保護材のうちの幾つかは、コア材に対して薄表面層としてデポジットすることができない、或いは、融点の高さまたは他の理由により、非常な労力とコストをかけて初めて付加可能である。そのような材料は、好ましくは、放電エレメントの全体（即ち、その表面層だけでなく）が、単一の材料（たとえば前記保護金属の1つ）から成る構造において好適に使用される。但し、多くの場合、そのような材料、特に、タイプBの保護金属の薄膜も、気相からのデポジション（たとえば、スパッタリング）によって形成することができる。タイプAの反応保護材を有する表面層もまた、この方法によって有利に作り出すことができる。

【0031】

驚くべきことに、本発明の実験テストは、もしも製造方法が、既に、少なくともその表面上にクロムまたはタイプBの保護金属の1つを含んでいる状態の平坦な放電エレメント材料を、好ましくは不活性または還元ガス雰囲気中で、追加的に焼戻しする工程を含む場合に、特に良好な結果が達成されることを示した。

40

【0032】

これは、たとえば、クロムを装飾メッキプロセスによって電気メッキしたニッケル発泡材（RPM Ventures L.L.C. 社製のRETEC（登録商標））をベースにした放電エレメントでテストされた。この放電エレメント材を、穏やかな還元性保護ガス雰囲気（アルゴンと水素との混合物）中で数時間かけて800℃にまでゆっくりと加熱し、その温度で約1時間保持した。これによって、表面にクロム酸化物の形成を示す緑色の変色が起こった。

【0033】

追加の熱処理を伴うそのような保護層を備える放電エレメントを使用することによって、長期安定性が更に改善される。本発明者等の知見に拠れば、これは主として、焼き戻し

50

によってクロム原子が放電エレメントの表面から内部に向けて拡散され、それによって、表面から離れる方向で減少する濃度勾配を有する拡散層が形成されるという事実によるものである。前述したように、クロム拡散層は、不要な反応に対して特に良好な保護を提供するという驚くべき事実が発見された。

【0034】

クロム拡散層は、その他の手段、たとえば、スパッタリング等の、放電エレメントの表面の加熱を含むプロセスによるクロムのデポジションによっても形成することができる。そのようなプロセスにおいて、クロム原子は、追加の焼き戻しを必要とすることなく表面内に拡散する。

【0035】

上述した還元雰囲気中における保護金属の酸化物の形成は、恐らく、ニッケル材の表面上のニッケル酸化物が（金属ニッケルへの還元によって）クロムと変換されて酸化クロムを形成する、ということによって説明可能である。純粹形態において純粹金属よりも導電性の低い金属酸化物の層の形成が、放電エレメントを劣化させず、むしろ、その特性を向上させるということは特に驚くべきことである。

【0036】

所望の反応保護は、上述した金属のいずれか1つを含む合金を、表面の金属濃度が、熱処理プロセスによって、適当な保護作用が達成される程度にまで増大するように、高温で焼き戻すことによっても達成できる。これは、たとえば、20%のクロムを含有するニッケル-クロム合金を800°Cで1時間焼き戻しすることでテストされた。この熱処理プロセスでは、固相拡散が生じ、その結果、表面でクロム原子の濃縮が起こり、クロムの濃度勾配が作り出された。

【0037】

これらの方針に加えて、本発明においては、放電エレメントの表面上に保護層を形成するためにその他の方法も好適である。たとえば、物理的手段によって、金属複合材を作り出すことができる。また、反応保護材と共に有機または無機バインダ剤を含む表面層を使用し、その層を本発明によって必要な特性を備えた保護層が形成されるように前記バインダ剤によってコア材に結合させることも原則的に可能である。

【0038】

反応保護材を含む表面層を備える放電エレメントは、好ましくは、セルの陽電極用に使用される。なぜなら、本発明者等の観察に拠れば、陽電極上において優勢な電気化学的条件のために、陽電極では妨害表面反応の虞が特に高いからである。但し、陰電極の放電エレメントに、上述した反応保護材の1つを含有する表面層を設けることにも同様に利点がある。たとえば、複数のセルを備えるバッテリでは、もしも、それらのセルが直列状態でいっしょに充電されると、そうでない場合には主として陽電極において発生するものに類似の妨害表面反応が陰電極の放電エレメントにおいて発生することが観察された。

【0039】

本発明は、陽電極が複合体電極であるセルにおいて特に重要であり、すなわち上述したように、そこでは、放電エレメントは、それに対して永久的に結合された活性材料のための基材を形成している。これは、特に、その活性材料が金属酸化物または金属ハロゲン化合物を含有するセルに当てはまる。特に好適であるのは、アルカリ金属（セルの活性金属Aとして）と原子番号22から28の遷移金属Mと酸素とを有する層間化合物である。アルカリ金属は好ましくはリチウムである。金属Mの中ではコバルトとニッケルが特に好適である。リチウム-ニッケル-コバルト酸化物等の、格子構造中に2または3種類の遷移金属を含有する二次または三次金属酸化物層間化合物もまた特に実用性が高い（米国特許4,567,031号を参照）。ここで、層間化合物の成分の一つとして「1つ」の遷移金属と言及される時、このことは、勿論、その化合物が一種類のみの遷移金属を含むことを意味するものではない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0040】

10

20

30

40

50

以下、本発明について図面を参考しながら更に詳細に説明する。

図1は、未処理ニッケルの放電エレメントを使用した場合のサイクリックボルタモグラムを示し、

図2は、ロジウムを含有する表面層を備えた放電エレメントを使用した場合のサイクリックボルタモグラムを示し、

図3は、クロム拡散層を備える放電エレメントを使用した場合のサイクリックボルタモグラムを示し、

図4は、タングステンの放電エレメントを使用した場合のサイクリックボルタモグラムを示し、

図5は、従来技術に基づくセルの場合における、充電／放電サイクルの回数の関数としての、放電容量と内部抵抗との変化を示し、

図6は、本発明に基づくセルの場合における、充電／放電サイクルの回数の関数としての、放電容量と内部抵抗との変化を示し、

図7は、クロム電気メッキを備えた放電エレメントの表面の断面のEDX線スキャンを示し、

図8は、クロム拡散層を備える放電エレメントの表面の断面のEDX線スキャンを示す。

【0041】

本発明の作用を、サイクリックボルタモグラム(voltamogram)によって調べた。参照電極としてのリチウムと対向電極と作動電極としての試験中の放電エレメントとを備える三電極構成を使用した。検査対象セルに、導電性塩としてのLiAlCl₄と伝達媒体としてのSO₂とを(1:1.5の比率で)含有する電解質系を充填した。電位差を20mV/sの電圧上昇率にて3.5から5.5ボルトvs.Li/Li⁺の間で変化させた。

【0042】

図1は、未処理ニッケルの放電エレメントを使用した場合のサイクリックボルタモグラムを示している。曲線Aは、放電エレメントの表面上の反応によって起こる電流が約5ボルト以上で流れる第1サイクルを示している。Bで示す第2サイクルにおいて既に、放電エレメントの表面上で妨害反応(本発明者等の知見によれば、主として、塩化ニッケルの形成)が発生したことにより、電流の流量は大幅に低くなっている。これによって形成される表面層は、所望の過剰充電反応を妨げる。曲線Cは第5サイクルを示し、ここでは、実質的に電流は流れていません。

【0043】

図2は、約2μmの厚みのロジウムの保護層でメッキされたニッケルシート材をベースにした放電エレメントでのサイクリックボルタモグラムを示している。太い曲線Aは第1サイクルのボルタモグラムであり、細い曲線Bは、100回目のサイクルのボルタモグラムである。これら両サイクルが実質的に同じであることが明瞭に判る。この結果から、数百回のサイクル後においてさえ、望ましい過剰充電反応が実質的に変わらない状態で起こるものと推測することができる。

【0044】

図3は、第1工程としてクロムが約0.5μmの厚みに電気メッキ(装飾クロムメッキ)されたニッケルシート材をベースにした放電エレメントでの対応の結果を示している。その後、前記放電エレメントは、穏やかな還元特性を有する保護ガス(アルゴン/水素)中において約6時間で800℃にまで加熱され、この温度で1時間維持され、次に冷却された。この図は、第1サイクル(細い線A)と300回目のサイクル(太い線B)とを示している。ここでも、これらの曲線の実質的に完全な一致によって、放電エレメントの表面特性が300回のサイクルにわたって実質的に不变に維持されたことが示されている。

【0045】

図4は、その全体が単一の材料、示された事例では固体タングステンからなる放電エレメントにおける対応のテスト結果を示している。第1サイクルのボルタモグラムは太い曲

10

20

30

40

50

線 A として示され、100回目のサイクルは細い曲線 B として示されている。この結果は、電気化学特性が安定して維持されるタングステン等の均質な金属から形成された放電エレメントを使用可能なことを示している。この事例では、100回以上のサイクル後において反応電量は減少するどころか、かえって増加している。

【0046】

図5および図6は、充電と放電サイクルの回数nの関数としての、放電容量C（各ケースにおいて曲線A）と内部抵抗R（各ケースにおいて曲線B）との典型的な特性を示している。図5は、従来技術に基づくセルの場合には、容量は当初は概ね安定しているが、その後、セルが最早実質的に作動不能な値にまで急速に低下することを示している。抵抗は、それに対応する高いレベルにまで上昇している。このセル特性における急速な下降の理由は、抵抗の増大によって、必要な充電電圧が高まり、その結果、放電エレメントの妨害表面反応が増えることにある。図6は、本発明に基づくセルの場合、この作用が起こらないことを示している。容量と内部抵抗との両方は、多数回のサイクルに渡って概ね安定している。

【0047】

図7および図8のEDX線スキャンは、放電エレメントの表面層に含まれるクロム(Cr)およびニッケル(Ni)の金属と酸素原子(O)との分布を示している。それらの濃度は、 μm で表した表面からの深さの関数としての任意の単位でプロットされており、横座標軸のゼロ点は任意に選ばれている。同時に示されているカーボン濃度(C)は、テストされた精密カットサンプルを埋設するために使用されたエポキシ樹脂による。

【0048】

図7は、クロム電気メッキが、実質的にニッケルの基材から完全に分離された不連続なクロム層を形成することを示している。曲線間のマイナーな重なりは、テスト法の深さ解像度の限界(約 $1\mu\text{m}$ のスポット幅)によるものである。走査型電子顕微鏡による断面観察は、電気メッキされたクロム装飾箔は無亀裂ではなく、ニッケル基材まで下方に延びる亀裂を生じていることが示される。

【0049】

図8は材料を焼き戻した(図3に関して記載したように)後の対応の結果を図示している。結果は、クロム濃度が表面から離間する方向で漸進的に減少し、これに対応してニッケルの濃度が増加する、数 μm 幅の遷移帯である。走査型電子顕微鏡での観察によって、クロムの層厚は、クロム拡散層内への材料拡散によって大幅に減少していることがわかる。しかし、亀裂は実質的に閉じられている。

【0050】

以上要約すると、ここに提示された実験結果は、従来は装飾目的のためにのみ使用されていたクロム装飾箔を用いた場合、もしも放電エレメントの表面層にクロム拡散層が形成されるならば、電気化学セルの品質において際立った改善を達成可能であることを示している。不要な反応に対する有効な保護のために必要な前記表面層は数 μm の厚さに過ぎない。このように、本発明は、エキスパンデッドメタル、および、特に金属発泡材等の高度に多孔性の材料を含む上述した放電エレメント用にも特に有利に使用することができる。ここで、前記反応保護表面層は、多孔性材料の外側面のみならず、その内側面全体も保護する。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】未処理ニッケルの放電エレメントを使用した場合のサイクリックボルタモグラムの図

【図2】ロジウムを含有する表面層を備えた放電エレメントを使用した場合のサイクリックボルタモグラムの図

【図3】クロム拡散層を備える放電エレメントを使用した場合のサイクリックボルタモグラムの図

【図4】タングステンの放電エレメントを使用した場合のサイクリックボルタモグラムの

10

20

30

40

50

図

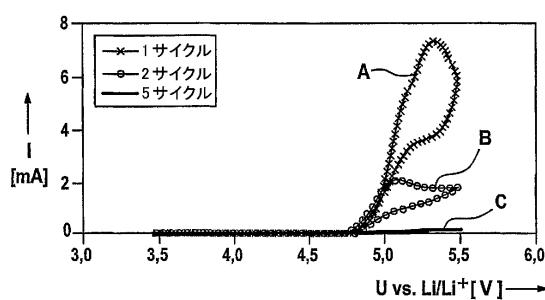
【図5】従来技術に基づくセルの場合における、充電／放電サイクルの回数の関数としての、放電容量と内部抵抗との変化を示す図

【図6】本発明に基づくセルの場合における、充電／放電サイクルの回数の関数としての、放電容量と内部抵抗との変化を示す図

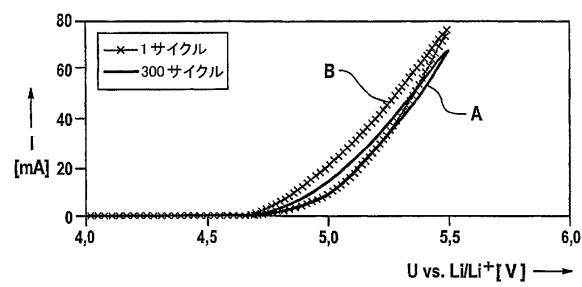
【図7】クロム電気メッキを備えた放電エレメントの表面の断面のEDX線スキャンを示す図

【図8】クロム拡散層を備える放電エレメントの表面の断面のEDX線スキャンを示す図

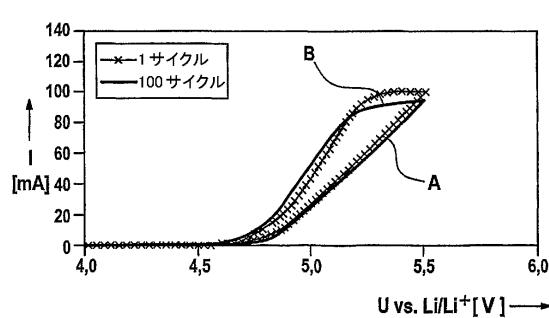
【図1】



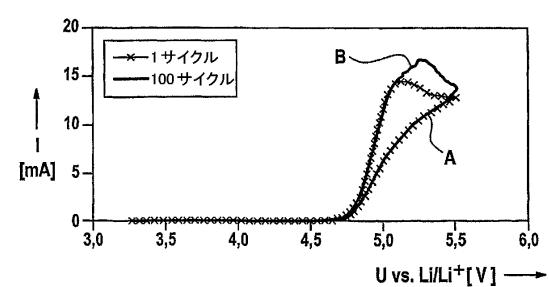
【図3】



【図2】

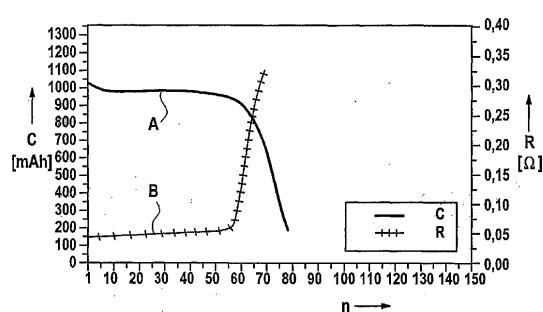


【図4】



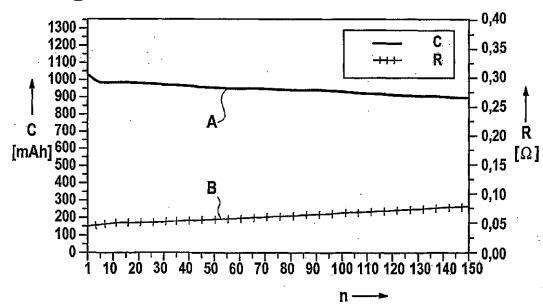
【図5】

Fig. 5



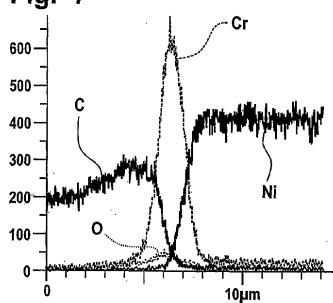
【図6】

Fig. 6



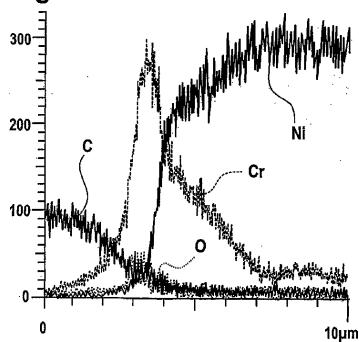
【図7】

Fig. 7



【図8】

Fig. 8



フロントページの続き

(72)発明者 シュタッセン , インゴ
　　ドイツ連邦共和国 7 6 2 2 9 カールスルーエ イム・シュパイデル 2 7
(72)発明者 ジンク , ローラン
　　フランス エフ 6 7 4 7 0 モテルン リュー・カバック 3 4
(72)発明者 イエーガー , フランツィスク
　　ドイツ連邦共和国 7 6 3 2 7 プフィンツタール タンネンシュトラーセ 2 6

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 特表平04-500286 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/36