

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 851 081

②① N° d'enregistrement national : **03 01586**

⑤① Int Cl⁷ : H 01 M 4/32, H 01 M 4/64

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 11.02.03.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 13.08.04 Bulletin 04/33.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *ALCATEL Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : BERNARD PATRICK et GOUBAULT LIONEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HIRSCH.

⑤④ ELECTRODE NON-FRITTEE POUR GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE A ELECTROLYTE ALCALIN.

⑤⑦ La présente invention a pour objet une électrode non-frittée comportant un support conducteur bi-dimensionnel recouvert d'une couche contenant une matière électrochimiquement active et un liant qui est un mélange d'un copolymère styrène-acrylate et d'un composé cellulosique choisi parmi la méthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose.

La proportion du copolymère styrène-acrylate est inférieur à 4% en poids de la couche active.

FR 2 851 081 - A1



Electrode non-frittée pour générateur électrochimique à électrolyte alcalin

La présente invention concerne une électrode non-frittée telle que celle qui est utilisée dans les générateurs électrochimiques secondaires à électrolyte alcalin, 5 comme par exemple les accumulateurs nickel-cadmium, nickel-fer, nickel-hydrogène, nickel-métal hydrurable. Elle s'étend en outre au générateur contenant une telle électrode.

Il existe plusieurs types d'électrode, notamment les électrodes frittées et les électrodes non-frittées, dite aussi empâtées ou plastifiées. Les électrodes les plus 10 largement employées aujourd'hui sont de type non-fritté. Par rapport aux autres électrodes, une électrode non-frittée contient une plus grande quantité de matière active, sa capacité volumique est donc augmentée et son coût de fabrication est plus faible.

Une électrode non-frittée se compose d'un support servant de collecteur de 15 courant sur lequel on enduit une pâte contenant la matière active et un liant, auquel on ajoute le plus souvent un matériau conducteur. Elle est habituellement réalisée par dépôt de la pâte dans un support conducteur tridimensionnel poreux comme un feutre ou une mousse, métallique ou en carbone. Pour des raisons de coût, on se dirige maintenant vers l'utilisation de support conducteur 20 bidimensionnel. Or les liants connus et employés pour réaliser une électrode à support tridimensionnel se révèlent inadaptés à un support bidimensionnel.

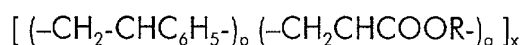
La demande de brevet EP 0 750 358 décrit par exemple une électrode de nickel non-frittée dont le support est une plaque métallique ondulée où on a formé des dents pour accrocher une couche microrugueuse. Sur cette couche, on dépose 25 une pâte comprenant de la carboxyméthylcellulose (CMC) et un copolymère styrène/butadiène (SBR). Dans ce cas il a été nécessaire de faire appel à un moyen autre que le liant pour assurer la tenue mécanique de l'électrode.

On connaît aussi la demande de brevet allemand DE 19 709 107 qui décrit un accumulateur nickel-hydrure métallique comprenant une électrode 30 formée d'une pâte appliquée sur un substrat. La pâte contient un liant acrylate ayant des groupes esters de 6 à 5 carbonés.

La présente invention a pour but de proposer une électrode dont la tenue mécanique et la capacité massique sont au moins équivalents à ceux d'une électrode ayant un support collecteur de courant tridimensionnel.

La présente invention a pour objet une électrode non-frittée comportant un support conducteur bidimensionnel recouvert d'une couche contenant une matière électrochimiquement active et un liant, caractérisé en ce que ledit liant est un mélange d'un copolymère styrène-acrylate et d'un composé cellulosique.

Le copolymère styrène-acrylate est une combinaison de motifs élémentaires styrène ($-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-$) d'une part, et de motifs élémentaires ester acrylique ou acrylate ($-\text{CH}_2\text{CHCOOR}-$) d'autre part. Il peut être représenté par la formule générale :



De manière préférentielle, la proportion du copolymère styrène-acrylate est inférieure à 4% en poids de la couche active. Lorsque la proportion de copolymère styrène-acrylate est égale ou supérieure à 4% en poids de la couche active, la capacité massique de l'électrode diminue sensiblement. En effet, une augmentation de la proportion de liant dans la couche active entraîne une diminution de la quantité de matière électrochimiquement active, ce qui provoque une chute des performances.

Avantageusement la proportion de copolymère styrène-acrylate est comprise entre 0,15% et 3% en poids de la couche active. Une diminution de la quantité de liant à une valeur inférieure à 0,15% en poids de la couche active n'abaisse pas la capacité mais la tenue mécanique de l'électrode est dégradée.

Le composé cellulosique peut être notamment choisi parmi la méthylcellulose (MC), la carboxyméthylcellulose (CMC), l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), l'hydroxypropylcellulose (HPC) et l'hydroxyéthylcellulose (HEC). De préférence encore on utilise le carboxyméthylcellulose (CMC). La proportion du composé cellulosique est de préférence comprise entre 0.1 et 1% en poids de la couche active.

Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, la matière électrochimiquement active comprend un hydroxyde de nickel. De préférence cet hydroxyde a une forme sphéroïdale et possède une granulométrie comprise entre $7\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$.

5 Il est bien entendu que le terme "matière électrochimiquement active contenant de l'hydroxyde de nickel" utilisé dans la présente demande peut signifier un hydroxyde de nickel, un hydroxyde contenant principalement du nickel, mais également un hydroxyde de nickel contenant au moins un hydroxyde syncristallisé d'un élément choisi parmi le zinc, le cadmium et le magnésium et au moins un
10 hydroxyde syncristallisé d'un élément choisi parmi le cobalt, le manganèse, l'aluminium, l'yttrium, le calcium, le strontium, le zirconium, le cuivre. Un hydroxyde syncristallisé contenu dans l'hydroxyde de nickel est un hydroxyde formant une solution solide avec l'hydroxyde de nickel, i.e. occupant, en proportion continûment variable, les sites atomiques définis par le réseau cristallin
15 de l'hydroxyde de nickel.

La matière active peut être recouverte par un revêtement à base d'oxyde ou d'hydroxyde de cobalt contenant éventuellement d'autres éléments tels que le nickel, le zinc, l'aluminium et/ou le manganèse, ou bien encore par un revêtement métallique poreux, par exemple de nickel.

20 L'hydroxyde de nickel est un composé peu conducteur qui nécessite l'adjonction d'un matériau conducteur permettant une bonne percolation électrique. La couche active contient en outre un matériau conducteur choisi parmi des particules conductrices, des fibres conductrices et leurs mélanges. Les particules conductrices peuvent être choisies parmi des particules de carbone, des
25 particules de métal, comme du nickel par exemple, ou de la poudre d'un composé d'un métal de transition comme par exemple Co, CoO , $\text{Co}(\text{OH})_2$, l'oxyde mixte de lithium et de cobalt LiCoO_2 et un oxyde de cobalt conducteur de valence supérieure à 2. Lesdites fibres conductrices sont choisies parmi des fibres de carbone, des fibres de métal ou des fibres recouvertes de métal, comme le nickel
30 par exemple.

De préférence, la couche active contient un composé conducteur constitué essentiellement d'un composé du cobalt, de préférence du cobalt métal Co, de l'oxyde de cobalt CoO , de l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$, de l'oxyde mixte de lithium et de cobalt LiCoO_2 ou un oxyde de cobalt conducteur de valence
35 supérieure à 2.

Avantageusement, la proportion du matériau conducteur dans la couche active est comprise entre 3% et 15% en poids de la couche. Au-delà de cette valeur, la capacité volumique de l'électrode diminue du fait de la diminution proportionnelle de la quantité de matière active.

5 La couche active peut contenir en outre au moins un autre composé choisi parmi les composés du zinc comme ZnO ou Zn(OH)₂, de l'yttrium comme Y₂O₃ ou Y(OH)₃, de l'ytterbium comme Yb₂O₃ ou Yb(OH)₃, et du calcium comme CaO, Ca(OH)₂ ou CaF₂. Ce composé est habituellement ajouté sous forme pulvérulente.

Selon une première variante, la couche contient en outre une poudre d'un
10 composé de l'yttrium, de préférence de l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ ou de l'hydroxyde d'yttrium Y(OH)₃.

Selon une première variante, la couche contient en outre une poudre d'un composé de l'ytterbium, de préférence de l'oxyde d'ytterbium Yb₂O₃ ou de l'hydroxyde d'ytterbium Yb(OH)₃.

15 Avantageusement la couche active contient en outre des fibres polymères, comme par exemple des fibres de polypropylène. De préférence ces fibres ont une longueur de 0,1mm à 1,5mm et un diamètre est compris entre 10μm et 30μm. Ces fibres sont destinées à renforcer la tenue mécanique de l'électrode.

On entend par support bidimensionnel un support plan sur lequel on vient
20 déposer une pâte qui, une fois séchée, formera la couche active. Les propriétés du liant sont donc essentielles pour maintenir la couche active sur le support, notamment en cas de spirilage de l'électrode.

Ledit support conducteur bidimensionnel peut être un feuillard plein ou perforé, un métal déployé, une grille ou un tissu. Il est par exemple un feuillard en
25 acier nickelé d'épaisseur comprise entre 10⁻²mm et 10⁻¹mm, de masse surfacique comprise entre 0.3g/dm² et 6g/dm², avec un taux de jour compris entre 0% et 80%, le diamètre des trous étant compris entre 0,1mm et 3mm.

La présente invention a aussi pour objet un générateur électrochimique secondaire comportant une électrode positive, une électrode négative à hydrure
30 métallique et un électrolyte alcalin aqueux. L'électrode négative peut comprendre notamment une matière active choisie entre le cadmium et un alliage hydrurable.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours de la description suivante de modes de réalisation donnés à titre illustratif, mais nullement limitatif.

La figure unique représente une vue en coupe d'une électrode selon l'invention. L'électrode 1 est composée d'un support conducteur 2 de forme plane qui assure la fonction de collecteur de courant. Le support 2 est recouvert d'une couche électrochimiquement active 3 qui contient la matière électrochimiquement active et un liant.

EXEMPLE 1

On réalise une première électrode (I) selon l'invention dont la couche active a pour composition pondérale :

	Matière électrochimiquement active à base de $\text{Ni}(\text{OH})_2$	87,2%
	Matériau conducteur : poudre de $\text{Co}(\text{OH})_2$	10%
	Copolymère styrène-acrylate	2%
15	Composé cellulosique : CMC	0,3%
	Y_2O_3	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel contenant les additifs suivant : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. La pâte est déposée de manière homogène simultanément sur les deux faces d'un support métallique bidimensionnel qui est un feuillard d'acier nickelé perforé d'épaisseur $50\mu\text{m}$. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, la couche active présente une porosité de 30% et un grammage de $16\text{g}/\text{dm}^2$.

EXEMPLE 2

Une première électrode comparative (A1) est réalisée avec une couche active de composition pondérale :

	Matière électrochimiquement active à base de $\text{Ni}(\text{OH})_2$	88,2%
	Matériau conducteur : poudre de $\text{Co}(\text{OH})_2$	10%
30	Liant : polytétrafluoroéthylène (PTFE)	1%
	Composé cellulosique : CMC	0,3%
	Y_2O_3	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel contenant les additifs suivant : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. La pâte est introduite dans un support tridimensionnel qui est une mousse de nickel de porosité d'environ 95%.
 5 L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, la couche active présente une porosité de 30% et un grammage de 16g/dm².

EXEMPLE 3

Une électrode (II) selon l'invention est réalisée de la manière décrite dans
 10 l'exemple 1 avec une couche active de composition pondérale suivante :

	Matière électrochimiquement active à base de Ni(OH) ₂	86,9%
	Matériau conducteur : poudre de Co(OH) ₂	10%
	Copolymère styrène-acrylate	2%
	Composé cellulosique : CMC	0,3%
15	Fibres de polypropylène	0,3%
	Y ₂ O ₃	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel contenant les additifs suivant : cobalt et zinc. L'électrode finie, la couche active présente une porosité de 30% et un grammage
 20 de 16g/dm².

EXEMPLE 4

Une deuxième électrode comparative (A2) est réalisée de la manière décrite dans l'exemple 2 avec une couche ayant la composition pondérale suivante :

25	Matière électrochimiquement active à base de Ni(OH) ₂	79,9%
	Matériau conducteur : poudre de Co(OH) ₂	10%
	Liant : polytétrafluoroéthylène (PTFE)	1%
	Composé cellulosique : CMC	0,3%
	Fibres de polypropylène	0,3%
30	Y ₂ O ₃	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel contenant les additifs suivant : cobalt et zinc.

L'électrode finie, la couche active présente une porosité de 30% et un grammage de 16g/dm².

EXEMPLE 5

Une électrode (III) selon l'invention est réalisée de la manière décrite dans l'exemple 1 avec une couche active de composition pondérale suivante :

	Matière électrochimiquement active à base de Ni(OH) ₂	86,3%
	Matériau conducteur : poudre de Co(OH) ₂	10%
	Copolymère styrène-acrylate	2,9%
	Composé cellulosique : CMC	0,3%
10	Y ₂ O ₃	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel contenant les additifs suivant : cobalt et zinc. L'électrode finie, la couche active présente une porosité de 30% et un grammage de 16g/dm².

15 EXEMPLE 6

Une électrode (IV) selon l'invention est réalisée de la manière décrite dans l'exemple 1 avec une couche active de composition pondérale suivante :

	Matière électrochimiquement active à base de Ni(OH) ₂	84,9%
	Matériau conducteur : poudre de Co(OH) ₂	10%
20	Copolymère styrène-acrylate	4%
	Composé cellulosique : CMC	0,3%
	Fibres de polypropylène	0,3%
	Y ₂ O ₃	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel contenant les additifs suivant : cobalt et zinc. L'électrode finie, la couche active présente une porosité de 30% et un grammage de 16g/dm².

EXEMPLE 7

Une électrode (V) selon l'invention est réalisée de la manière décrite dans l'exemple 1 avec une couche active de composition pondérale suivante :

	Matière électrochimiquement active à base de Ni(OH) ₂	88,75%
	Matériau conducteur : poudre de Co(OH) ₂	10%
	Copolymère styrène-acrylate	0,15%
	Composé cellulosique : CMC	0,3%
5	Fibres de polypropylène	0,3%
	Y ₂ O ₃	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel contenant les additifs suivant : cobalt et zinc. L'électrode finie, la couche active présente une porosité de 30% et un grammage
10 de 16g/dm².

On assemble des accumulateurs Ni-MH comportant respectivement les électrodes A1, A2 et I à V précédemment fabriquées. L'électrode négative de type connu, possède comme matière électrochimiquement active un composé intermétallique capable de former un hydrure une fois chargé. Sa capacité est
15 supérieure à celle de l'électrode positive. Chaque électrode positive est accolée à une électrode négative dont elle est isolée par un séparateur constitué d'un non-tissé de polypropylène pour former le faisceau électrochimique. Le faisceau ainsi spiralé est inséré dans un godet métallique et imprégné d'un électrolyte alcalin qui est une solution alcaline aqueuse constituée d'un mélange d'hydroxyde
20 de potassium KOH 7,5N, d'hydroxyde de sodium NaOH 0,4N et d'hydroxyde de lithium LiOH 0,5N.

Après un repos de 48H à température ambiante, une formation électrique des accumulateurs est effectuée dans les conditions suivantes.

	Cycle 1 :	repos 2h 85°C ;
25		charge à 0.1Ic pendant 4h à 85°C, où Ic est le courant nécessaire pour décharger la capacité nominale C du générateur en 1h ;
		repos 2h à 20°C ;
		charge 3h 0.33Ic ;
30		décharge à 0.2Ic jusqu'à une tension de 0.9V ;
		charge 40minutes à IC, puis 1h30 à 0.5Ic ;
		décharge à 0.2Ic jusqu'à une tension de 0.9V.
	Cycles 2 à 10 :	charge 16h 0.1Ic ;
		décharge à 0.2Ic jusqu'à une tension de 0.9V.

Cycle 11 : charge 72 minutes I_c ;
décharge à I_c jusqu'à une tension de 0.9V.

Les capacités massiques au cycle 11, rapportées à la masse de matière enduite sont rassemblées dans le tableau 1 ci-dessous.

5 Puis un test de tenue mécanique des électrodes A1, A2, et I à V est réalisé de la façon suivante : chaque électrode est pesée, puis lâchée d'une hauteur de 50cm sur une surface plane. La chute est répétée 10 fois. Puis l'électrode est pesée de nouveau. Le résultat du test est exprimé comme le ratio de la masse initiale moins la masse finale rapportée à la masse initiale. Une électrode sera
10 d'autant plus solide que ce ratio sera faible. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous.

Les deux électrodes comparatives A1 et A2 à support tridimensionnel ne diffèrent que par la présence de fibres polymères dans la couche active, dont le rôle est de renforcer la tenue mécanique de l'électrode. Les deux électrodes ont le
15 même comportement en test de tenue mécanique. On observe que la capacité massique est identique pour les deux électrodes comparatives A1 et A2 : la présence de 0,3% en poids de fibres dans la couche active n'a pas d'influence sur les performances électrochimiques du générateur.

De même les électrodes I et II selon la présente invention à support
20 bidimensionnel ne diffèrent que par la présence de fibres polymères dans la couche active. La capacité obtenu au cycle 11 est du même ordre pour les deux électrodes I et II, mais on voit que l'électrode II a une meilleure tenue mécanique que l'électrode I. La présence de 0,3% en poids de fibres dans la couche n'a pas d'influence sur les performances électrochimiques du générateur.

25 L'évaluation électrochimique des générateurs assemblés avec des électrodes selon l'invention montre que les électrodes I et II, comprenant un support conducteur bidimensionnel et un liant selon l'invention, présentent une capacité massique au moins égale à celle des électrodes A1 et A2 à support tridimensionnel.

30 Pour une proportion plus importante de copolymère styrène-acrylate (électrode III) la capacité de l'électrode diminue légèrement. Cependant l'augmentation de la proportion de liant a permis d'améliorer la tenue mécanique de l'électrode malgré l'absence de fibres.

Si on augmente encore la proportion de copolymère styrène-acrylate (électrode IV) la capacité massique de l'électrode chute à cause de la diminution de la quantité de matière active.

L'électrode V comprenant une proportion de copolymère styrène-acrylate
5 plus faible présente une bonne capacité massique, mais sa tenue mécanique dégradée la rend plus difficilement utilisable.

TABLEAU 1

électrode	A1	A2	I	II	III	IV	V
support	mousse	mousse	feuillard	feuillard	feuillard	feuillard	feuillard
copolymère styrène-acrylate (%)	1% de PTFE	1% de PTFE	2	2	2,9	4	0,15
composé cellulosique CMC (%)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,32	0,3
fibres polypropylène (%)	0,3	-	-	0,3	-	0,3	0,3
tenue mécanique de l'électrode (%)	0,2	0,2	1	0,2	0,3	0,15	5,1
rendement du générateur au cycle 11 (mAh/g)	239	240	242	245	235	220	244

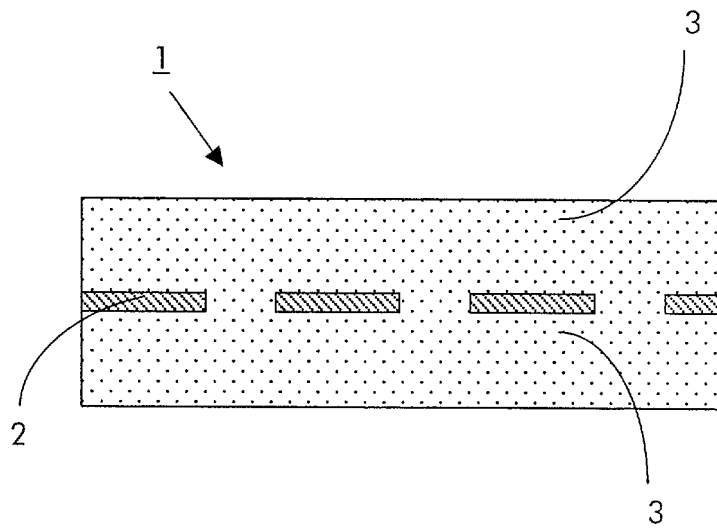
REVENDEICATIONS

1. Electrode non-frittée comportant un support conducteur bi-dimensionnel recouvert d'une couche contenant une matière électrochimiquement active et un liant, caractérisé en ce que ledit liant est un mélange d'un copolymère styène-acrylate et d'un composé cellulosique.
5
2. Electrode selon la revendication 1, dans laquelle la proportion dudit copolymère styène-acrylate est inférieur à 4% en poids de ladite couche.
3. Electrode selon la revendication 2, dans laquelle la proportion dudit copolymère styène-acrylate est comprise entre 0,15% et 3% en poids de ladite
10 couche.
4. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ledit composé cellulosique est choisi parmi la méthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose.
- 15 5. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la proportion dudit composé cellulosique est comprise entre 0.1 et 1% en poids de ladite couche.
6. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ladite matière électrochimiquement active comprend un hydroxyde de nickel.
- 20 7. Electrode selon la revendication 6, dans laquelle ledit hydroxyde de nickel contient en outre au moins un hydroxyde syncristallisé d'un élément choisi parmi le zinc, le cadmium et le magnésium et au moins un hydroxyde syncristallisé d'un élément choisi parmi le cobalt, le manganèse, l'aluminium, l'yttrium, le calcium, le strontium, le zirconium, le cuivre.
- 25 8. Electrode selon l'une des revendications 6 et 7, dans laquelle ledit hydroxyde de nickel est de forme sphéroïdale et présente une granulométrie comprise entre 7 et 20 microns.

9. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ladite couche comprend en outre un matériau conducteur constitué principalement d'un composé du cobalt.
10. Electrode selon la revendication 9, dans laquelle ledit composé du cobalt est choisi parmi le cobalt métal Co, l'oxyde de cobalt CoO, l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$, l'oxyde mixte de lithium et de cobalt LiCoO_2 et un oxyde de cobalt conducteur de valence supérieure à 2.
11. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ladite couche contient en outre au moins un autre composé choisi parmi les composés du zinc, de l'yttrium, de l'ytterbium et du calcium.
12. Electrode selon la revendication 11, dans laquelle ledit composé est un composé de l'yttrium.
13. Electrode selon la revendication 12, dans laquelle ledit composé de l'yttrium est choisi parmi l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 et l'hydroxyde d'yttrium $\text{Y}(\text{OH})_3$.
14. Electrode selon la revendication 11, dans laquelle ledit composé est un composé de l'ytterbium.
15. Electrode selon la revendication 14, dans laquelle ledit composé de l'ytterbium est choisi parmi l'oxyde d'ytterbium Yb_2O_3 et l'hydroxyde d'ytterbium $\text{Yb}(\text{OH})_3$.
16. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ladite couche contient en outre des fibres polymères.
17. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ledit support conducteur bidimensionnel est choisi parmi un feuillard plein ou perforé, un métal déployé, une grille et un tissu.
18. Générateur électrochimique secondaire comportant une électrode positive selon l'une des revendications précédentes, une électrode négative à hydrure métallique et un électrolyte alcalin aqueux.

1/1

FIG.





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
nationalFA 631738
FR 0301586

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 525 444 A (ITO TAKEO ET AL) 11 juin 1996 (1996-06-11) * colonne 2, ligne 44-52 * * colonne 4, ligne 44-64 * * colonne 5, ligne 1-17 * * colonne 6, ligne 35-39 * ---	1-18	H01M4/32 H01M4/64
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200111 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 2001-095089 XP002266667 & JP 2000 294230 A (GS MERCOTECH KK), 20 octobre 2000 (2000-10-20) * abrégé *	1-5,17	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 février 1997 (1997-02-28) & JP 08 264175 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD), 11 octobre 1996 (1996-10-11) * abrégé *	1-5,17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
X	US 5 595 841 A (SUZUKI RYUTA) 21 janvier 1997 (1997-01-21) * colonne 1, ligne 35-38 * * colonne 3, ligne 31-33 * * colonne 3, ligne 64 - colonne 4, ligne 2 * * colonne 4, ligne 23-27 * ---	1-5,17	H01M
X	EP 1 244 158 A (ZEON CORP) 25 septembre 2002 (2002-09-25) Comp. Ex. 1 * alinéas [0001], [0055] - [0057], [0062] - [0064], [0078] * -----	1-5,17	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 janvier 2004		Hammerstein, G	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0301586 FA 631738**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13-01-2004

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5525444 A	11-06-1996	JP 3005423 B2 JP 8007896 A JP 7226205 A CN 1124413 A ,B DE 19521727 A1	31-01-2000 12-01-1996 22-08-1995 12-06-1996 04-01-1996
JP 2000294230 A	20-10-2000	AUCUN	
JP 08264175 A	11-10-1996	JP 3216689 B2	09-10-2001
US 5595841 A	21-01-1997	JP 8287915 A	01-11-1996
EP 1244158 A	25-09-2002	EP 1244158 A1 WO 0129917 A1 TW 519777 B	25-09-2002 26-04-2001 01-02-2003