

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-532829

(P2020-532829A)

(43) 公表日 令和2年11月12日(2020.11.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/02 (2006.01)	H01M 4/02 Z	5E078
H01M 4/70 (2006.01)	H01M 4/70 Z	5H017
H01M 4/74 (2006.01)	H01M 4/74 C	5H050
H01M 4/80 (2006.01)	H01M 4/80 C	
H01M 4/24 (2006.01)	H01M 4/24 H	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2020-512604 (P2020-512604)
 (86) (22) 出願日 平成30年8月29日 (2018. 8. 29)
 (85) 翻訳文提出日 令和2年3月25日 (2020. 3. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2018/073269
 (87) 国際公開番号 W02019/043076
 (87) 国際公開日 平成31年3月7日 (2019. 3. 7)
 (31) 優先権主張番号 1758012
 (32) 優先日 平成29年8月30日 (2017. 8. 30)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 フランス (FR)

(71) 出願人 501455677
 サントル・ナシオナル・ドゥ・ラ・ルシェ
 ルシュ・シアンティフィーク
 フランス国 75016 パリ リュー・
 ミケランジュ 3
 (71) 出願人 509265302
 アンスティテュ・ポリテクニク・ドゥ・
 グルノーブル
 フランス・38031・グルノーブル・ア
 ヴニユ・フェリクス・ヴィアレット・46
 (74) 代理人 100074734
 弁理士 中里 浩一
 (74) 代理人 100086265
 弁理士 川崎 仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複数の集電アレイを備える電極

(57) 【要約】

本発明は、複数の電極材料層（5、5'）と複数の多孔質集電層（1、1'）と、を含み、前記電極材料層と集電層が特定の方法で配置される充電式エネルギー貯蔵装置用電極、前記電極を含む充電式エネルギー貯蔵装置、及び前記電極の使用に関する。

【選択図】 図1

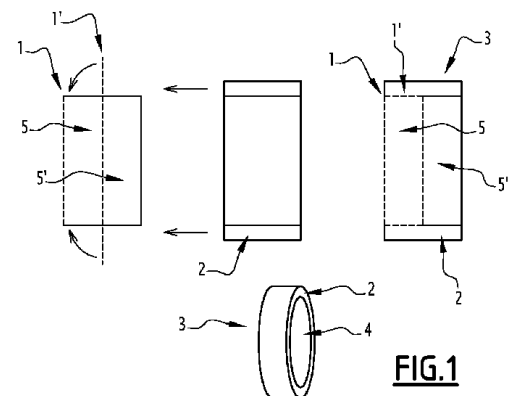


FIG.1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充電式エネルギー貯蔵装置用電極において、2つの外層と、前記2つの外層間に挟まれた複数の内層と、を含み、前記内層及び外層は、複数の電極材料層ME及び複数の多孔質集電層CCを含み、前記電極材料層ME及び集電層CCは、繰返しパターン「CC-ME」にしながら交互に配置され、前記電極の前記2つの外層のうち少なくとも1つは電極材料層MEであることを特徴とする電極。

【請求項 2】

厚さは50 μm ～4 mmの範囲であることを特徴とする、請求項1に記載の電極。

【請求項 3】

前記多孔質集電層CCの少なくとも一部又は各々は、グリッド、穿孔シート、フェルト、メッシュ、織物、又は発泡体の形態であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の電極。

【請求項 4】

前記多孔質集電層CCは、同じであっても異なっても、導電材料層であることを特徴とする、請求項1～3の何れか1項に記載の電極。

【請求項 5】

前記電極は、電極材料層MEである1つの外層と、多孔質集電層CCである1つの外層を含むことと、前記電極は：

「CC-ME」_n

の構造を有する連続層のアセンブリの形態であり、
式中、MEは電極材料層、CCは多孔質集電層、 $2 \leq n \leq 8$ であることを特徴とする、請求項1～4の何れか1項に記載の電極。

【請求項 6】

前記電極の他方の外層は電極材料層MEであり、前記電極は、
ME-「CC-ME」_{p-1}
の構造を有する連続層のアセンブリの形態であり、
式中、MEは電極材料層、CCは多孔質集電層、 $2 \leq p \leq 8$ であることを特徴とする、請求項1～4の何れか1項に記載の電極。

【請求項 7】

前記電極材料層MEの各々は少なくとも1つの電極活物質と、任意選択によりポリマバインダと、任意選択により導電剤とを含むことを特徴とする、請求項1～6の何れか1項に記載の電極。

【請求項 8】

亜鉛系負極であることを特徴とする、請求項1～7の何れか1項に記載の電極。

【請求項 9】

前記電極は、前記電極と、対電極と、電解質と、を含む充電式エネルギー貯蔵装置の中に配置されることが意図され、前記電極材料外層MEは対電極の外層と対面することが意図され、前記電解質と直接接触することが意図されることを特徴とする、請求項1～8の何れか1項に記載の電極。

【請求項 10】

—少なくとも1つの正極と、
—少なくとも1つの負極と、
—電解質と、
を含む充電式エネルギー貯蔵装置において、
前記陽極又は負極の少なくとも一方が請求項1～9の何れか1項において定義される電極であることを特徴とする装置。

【請求項 11】

前記電解質は、前記電極の電極材料層MEである前記外層を通じて請求項1～9の何れか1項において定義される前記電極と直接接触することを特徴とする、請求項10に記載

10

20

30

40

50

の装置。

【請求項 1 2】

アルカリ蓄電池、リチウムイオン電池、鉛電池、ニッケル金属水素化物電池、及びスーパーコンデンサから選択されることを特徴とする、請求項 1 0 又は 1 1 に記載の装置。

【請求項 1 3】

亜鉛／空気電池及び亜鉛／ニッケル電池から選択されるアルカリ蓄電池であることを特徴とする、請求項 1 0 ～ 1 2 の何れか 1 項に記載の装置。

【請求項 1 4】

充電式エネルギー貯蔵装置のエネルギー密度を改善するための請求項 1 ～ 9 の何れか 1 項において定義される電極の使用。

【請求項 1 5】

アルカリ蓄電池における請求項 1 ～ 9 の何れか 1 項において定義される電極の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、複数の電極材料層と複数の多孔質集電層を含み、前記電極材料及び集電層が特定の方法で配置される充電式エネルギー貯蔵装置と、前記電極を含む充電式エネルギー貯蔵装置のほか、前記電極の使用に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

本発明は典型的に、ただし排他的でなく、エネルギー密度の増大が望ましく、しかしながらパワーを低減させないような充電式電気化学エネルギー貯蔵装置に適用される。

【0 0 0 3】

電気化学蓄電池は、静止式及び携帯式の用途、例えば携帯電子機器、電気又は機械的装置等に欠かせないコンポーネントとなっている。これらはまた、電気自動車のほか、エネルギー貯蔵分野における使用についても広く研究されている。様々な技術と変形型がある（鉛－酸、ニッケル－カドミウム、ニッケル－金属－水素化物、リチウム、ナトリウム－硫黄、亜鉛－空気、亜鉛－ニッケル等）。

【0 0 0 4】

8 0 年代の終わりまで、市場では主に 2 つの技術が普及しており、これらは鉛蓄電池（自動車始動システム、電話交換用非常電源、質量と体積がさほど問題とならない産業又は民生応用等で使用）とニッケル－カドミウム蓄電池（携帯工具、おもちゃ、非常照明等で使用）である。鉛方式に見られる欠点（重さ、壊れやすさ、腐食性液体の使用）とニッケルカドミウム方式に見られる欠点（カドミウム毒性）は、より高容量で（放電時に放出される電気の量がより多い）、より環境にやさしく、より経済的で、亜鉛負極（例えば、亜鉛－空気バッテリー、亜鉛－ニッケルバッテリー）を含むもの等の多くの原材料を含む他のアルカリ蓄電池の開発を導いた。

【0 0 0 5】

しかしながら、このようなシステムはまた、L i -イオンシステムとも競合する場合があります、これは主として、その短いサイクル寿命又は短いサイクル性能（すなわち、蓄電池が各充電時に同じエネルギーレベルを放出できる回数が少ない）による。特に、これらのシステムでは、主に亜鉛電極の形態変化に起因する無視できない容量損失や、さらには樹枝状又は粉末状の電析物の形成に起因する短絡も問題となる。特に、樹枝状の電析物は亜鉛を急速に成長させ、それがセパレータを穿孔し、反対の極性の 2 つの電極間の接触による短絡の原因となる。粉末状の電析については、これらはほとんどの場合、満足に動作するような電極の再構成をできなくする傾向があり、これは支持部への活物質の接着が不十分であるからである。さらに、充電中の陽極における酸化物、水素化物、及び亜塩酸塩の亜鉛への還元は、前記電極の形態変化により特徴付けられる。実際に、蓄電池の動作モードによれば、その形成中の不均一な亜鉛再分散現象による陽極の様々な形態変化が観察されている。樹枝状結晶の成長及び／又は不均一な亜鉛再分散に対処するために、幾つかの

10

20

30

40

50

解決策が提案されており、例えば、特に亜鉛酸塩の可溶性を制限するための添加剤を、電解質又は陽極活物質の何れに組み込むかを問わず、添加すること、樹枝状結晶形成の低減化と粉末状電析物の回避を目的とした機械的方法の使用（電解質及び／又は亜鉛電極を分散形態で循環させる）、帯電パラメータ（強度、電圧等）の制御とパルス電流の使用、又は特に微孔性の樹脂状結晶の形成に対抗するセパレータ又は交換膜の使用が挙げられる。

【0006】

特に、欧州特許出願第0028879号明細書ではニッケル亜鉛電池が開示されており、その亜鉛電極は、導電グリッドの形態の集電器と、集電器の上に堆積され、亜鉛系活物質、天然セルロースファイバ又は、亜鉛酸塩の可溶性を制限できる添加剤を含む電極材料と、を含む。

10

【0007】

しかしながら、これらの各種の技術はエネルギー密度の改善には不十分であることがわかった。

【0008】

それと平行して、米国特許出願第5993999号明細書では、集電層、陽極材料層、おそらくは吸収材層（多孔質ポリプロピレン）と集電層から選択される層、陽極材料層、及び集電層を連続して含む電極を含む電池が開示されている。しかしながら、この電極の構造は、電解質と直接接触する集電器外面上の樹枝状結晶又はその他の亜鉛電析物の形成につながることもあり、電析物は、電気化学的性能に不利な影響を与えることが知られている。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、本発明の目的は、先行技術の欠点を補償すること及び、特に、エネルギー密度を高め、及び／又は良好なサイクル寿命を得ることのできる充電式エネルギー貯蔵装置用の電極であって、しかも前記装置のパワーを低下させない電極を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明はそれゆえ、目的のために、2つの外層と、2つの外層間に挟まれた複数の内層と、を含み、前記内層及び外層は、複数の電極材料層ME及び複数の多孔質集電層CCを含み、前記電極材料層ME及び集電層CCは、特定のパターン－[CC-ME]－（又は－[ME-CC]－）にしたがって交互に配置され、電極の2つの外層のうち少なくとも1つは電極材料層MEであることを特徴とする充電式エネルギー貯蔵装置用電極を有する。

30

【0011】

外層の一方が多孔質集電層CCである場合、後者は、電池の構成／組立により、電解質と直接接触しない。

【0012】

したがって、電極内に分散された複数の多孔質集電層を使用し、電極の2つの外層の少なくとも一方が電極材料層MEとすることにより、集電用の複数のアレイが作られ、前記電極のエネルギー密度を改善しながら、充電中の樹脂状結晶の形成による短絡を回避できる。特に、内部電界が改善され、したがって、電極内のよりよい電流分散と、より均一な亜鉛再分散が可能となる。さらに、電極の可逆性が改善される。

40

【0013】

さらに、本出願の発明者らは、驚くべきことに、上述のような電極構造は、電極材料の活物質の導電性が低く（すなわち、 $< 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ ）、及び／又は装置内の電極の厚さが限定要因（例えば、静止用）ではない場合に特に適していることを発見した。それはまた、物質の輸送と電解質内の電荷が限定的ではない装置（例えば、スーパーキャパシタ）に適している。

50

【0014】

特に、電極は、電極と、対電極と、電解質と、を含む充電式エネルギー貯蔵装置内に配置されることが意図され、電極材料の外層MEは、対電極の外層と対面することが意図され、電解質と直接接触することが意図される。

【0015】

本発明のある実施形態によれば、電極の厚さは約50 μm ～4mm、好ましくは約50 μm ～2mmであってよい。

【0016】

多孔質集電層CCの少なくとも一部又は各々は、グリッド、穿孔シート、フェルト、メッシュ、織物、発泡体、好ましくは連続気泡発泡体の形態であってよい。

10

【0017】

電極の多孔質集電層CCの各々は、好ましくはグリッドの形態である。したがって、これによって最適な活性電極堆体積が得られるとともに、最小限の重量が保証される。

【0018】

多孔質集電層CCは好ましくは、良好な導電性（すなわち、 $>10^2 \text{ Scm}^{-1}$ ）を有する材料の中から選択される。したがって、好ましい実施形態によれば、多孔性集電層CCは、同じであっても異なっている、導電性材料層である。

【0019】

多孔質集電層CCは、（導電性カーボンフェルトタイプの）非金属多孔質層から、又は金属多孔質層から選択されてよい。

20

【0020】

多孔質集電層CCは、同じであっても異なっている、これらが金属層であれば、特に金属導電材料層、例えばアルミニウム、銅、ニッケル、及びそれらの混合物の1つから選択される金属Mをさらに含むカーボン織物である。

【0021】

異なる多孔質集電層CCの例として、電極は金属 M^1 を含む（又はそれからなる）多孔質集電層 CC^1 及び金属 $M^{1'}$ を含む（又はそれからなる）多孔質集電層 $CC^{1'}$ を含んでいてよく、 M^1 と $M^{1'}$ はMと異なり、またMと同じ定義を有する。

【0022】

多孔質集電層CCの厚さは同じでも違ってよい。

30

【0023】

多孔質集電層CCの表面全体が、金属保護層で被覆されてよい。

【0024】

特に、金属保護層は、同じであっても異なっている、鉛、銀、錫、及びそれらの混合物の1つから選択される金属 M' を含む（又はそれからなる）。

【0025】

金属保護層により、特に装置の電解質が塩基性水溶液電解質である場合に、多孔質集電層CCを腐食の可能性から保護することができる。

【0026】

本発明によれば、「外層」とは、電極の内層を構成しない層、特に2つの多孔質集電層CC間に挟まれた電極材料層MEも、2つの電極材料層ME間に挟まれた多孔質集電層CCも構成しない層を意味する。

40

【0027】

電極の、電極材料層MEである外層は好ましくは、装置の電解質と接触することが意図される。

【0028】

電解質と考えられるのは、イオン変位による電流の通過を可能にするあらゆる液体又は固体物質である。

【0029】

多孔質集電層CCは、電極を外部回路と確実に電気接続させるためのものである。

50

【0030】

本発明の第一の変形型によれば、電極は電極材料層MEである1つの外層と、多孔質集電層CCである1つの外層を含む。

【0031】

第一の変形型によれば、装置の組み立て後、電極の、多孔質集電層CCからなる外層は電解質と直接接触せず、電極材料外層MEは電解質と接触する。

【0032】

この第一の変形型によれば、電極は以下の構造：

$[CC-ME]_n$

を有する連続層のアセンブリの形態であってよく、

式中、MEは電極材料層、CCは多孔質集電層、 $2 \leq n \leq 8$ 、好ましくは $2 \leq n \leq 4$ である。

10

【0033】

その結果、電極は多孔質集電外層CC、電極材料外層ME、及び前記外層間に挟まれた $2n-2$ 個の内層を含み、前記内層及び外層は n 個の電極材料層ME及び n 個の多孔質集電層CCを含み、前記電極材料層ME及び集電層CCは、繰返しパターン $-[CC-ME]$ （又は $-[ME-CC]-$ ）により交互に配置される。

【0034】

多孔質集電層が異なる金属 M^1 及び $M^{1'}$ を含む（又はそれからなる）場合、電極は以下の構造を有する連続層のアセンブリの形態であってよい：

20

* $[CC^1-ME-CC^{1'}-ME]_{n_1}$ 、

$1 \leq n_1 \leq 4$ 、好ましくは $1 \leq n_1 \leq 2$ 、MEは電極材料層、 CC^1 は金属 M^1 を含む（又はそれからなる）多孔質集電層、及び $CC^{1'}$ は金属 $M^{1'}$ を含む（又はそれからなる）集電内層、又は、

* $\{[CC^1-ME]_{n_2}-[CC^{1'}-ME]_{n_3}\}_u$ 、

$1 \leq n_2 \leq 7$ 、 $1 \leq n_3 \leq 7$ 、 $1 \leq u \leq 2$ 、MEは電極材料層、 CC^1 は金属 M^1 を含む（又はそれからなる）多孔質集電層、及び $CC^{1'}$ は金属 $M^{1'}$ を含む（又はそれからなる）多孔質集電層、又は

* $\{[CC^1-ME]_{n_4}-[CC^{1'}-ME]_{n_5}-[CC^1-ME]_{n_6}\}_v$ 、

$1 \leq n_4 \leq 6$ 、 $1 \leq n_5 \leq 6$ 、 $1 \leq n_6 \leq 6$ 、 $1 \leq v \leq 2$ 、MEは電極材料層、 CC^1 は金属 M^1 を含む（又はそれからなる）多孔質集電層、及び $CC^{1'}$ は金属 $M^{1'}$ を含む（又はそれからなる）多孔質集電層。

30

【0035】

M^1 は好ましくは $M^{1'}$ より導電性が高い。例えば、 M^1 は銅であり、 $M^{1'}$ はニッケルである。

【0036】

多孔質集電層は異なる金属 M^1 及び $M^{1'}$ を含み（又はそれらからなり）、電極は、多孔質集電層 CC^1 と多孔質集電層 $CC^{1'}$ が電極内でランダムに配置される連続層のアセンブリの形態であってよい（電極材料層ME及び集電層（ $CC^{1'}$ 又は CC^1 ）は繰返しパターン $-[CC-ME]$ （又は $-[ME-CC]-$ ）により交互に配置され、 $CC=CC^{1'}$ 又は CC^1 であると理解されたい）。

40

【0037】

本発明の第二の変形型によれば、電極のうちのもう一方の外層は電極材料層MEである。したがって、電極は、電極材料層MEである2つの外層を含む。

【0038】

この第二の変形型によれば、電極は多孔質集電外層を持たない。換言すれば、電極の多孔質集電層はすべて内層である。

【0039】

この第二の態様によれば、電極以下の構造：

$ME-[CC-ME]_{p-1}$

50

を有する連続層のアセンブリの形態であってよく、
式中、MEは電極材料層、CCは多孔質集電層、 $2 \leq p \leq 8$ 、好ましくは $2 \leq p \leq 3$ である。

【0040】

この例において、電極のうち、電極材料層MEからなる他方の外層は、装置の組み立て後、電解質と直接接触しない。

【0041】

その結果、電極は2つの電極材料外層MEと、前記外層間に挟まれた $2p - 3$ 個の内層とを含み、前記内層及び外層は、 p 個の電極材料層MEと $p - 1$ 個の多孔質集電層CCとを含み、前記電極材料層ME及び集電層CCは繰返しパターン－[CC－ME]－（又は－[ME－CC]－）により交互に配置される。

10

【0042】

多孔質集電層が異なる金属 M^1 及び $M^{1'}$ を含む（又はそれらからなる）場合、電極は、以下の構造を有する連続層のアセンブリの形態であってよい：

* ME－[CC¹－ME－CC^{1'}－ME]_{p1}、
 $1 \leq p_1 \leq 4$ 、好ましくは $1 \leq p_1 \leq 2$ 、MEは電極材料層、CC¹は金属 M^1 を含む（又はそれからなる）多孔質集電層、及びCC^{1'}は金属 $M^{1'}$ を含む（又はそれからなる）多孔質集電層、又は、

* ME－{ [CC¹－ME]_{p2}－[CC^{1'}－ME]_{p3} }_q、
 $1 \leq p_2 \leq 7$ 、 $1 \leq p_3 \leq 7$ 、 $1 \leq q \leq 4$ 、MEは電極材料層、CC¹は金属 M^1 を含む（又はそれからなる）多孔質集電層、及びCC^{1'}は金属 $M^{1'}$ を含む（又はそれからなる）多孔質集電層、又は

20

* ME－{ [CC¹－ME]_{p4}－[CC^{1'}－ME]_{p5}－[CC¹－ME]_{p6} }_r、
 $1 \leq p_4 \leq 6$ 、 $1 \leq p_5 \leq 6$ 、 $1 \leq p_6 \leq 6$ 、 $1 \leq r \leq 3$ 、MEは電極材料層、CC¹は金属 M^1 を含む（又はそれからなる）多孔質集電層、及びCC^{1'}は金属 $M^{1'}$ を含む（又はそれからなる）多孔質集電層。

【0043】

M^1 は好ましくは $M^{1'}$ より導電性が高い。例えば、 M^1 は銅であり、 $M^{1'}$ はニッケルである。

30

【0044】

多孔質集電層は異なる金属 M^1 及び $M^{1'}$ を含み（又はそれらからなり）、電極は、多孔質集電層CC¹と多孔質集電層CC^{1'}が電極内でランダムに配置される連続層のアセンブリの形態であってよい（電極材料層ME及び集電層（CC^{1'}又はCC¹）は繰返しパターン－[CC－ME]－（又は－[ME－CC]－）により交互に配置され、CC＝CC^{1'}又はCC¹であると理解されたい）。

【0045】

電極は、正極又は負極であってよい。

【0046】

電極材料層MEの各々は、少なくとも1つの電極活物質と、おそらくはポリマバインダと、おそらくは導電剤と、を含む。

40

【0047】

電極が正極であれば、活物質は正の電極活物質であり、電極が負極であれば、活物質は負の電極活物質である。

【0048】

電極材料層MEは好ましくは、特にこれらが同じ組成である場合、同じ電極活物質を含む。

【0049】

本発明の特定の好ましい実施形態によれば、電極は亜鉛系の負極である。この実施形態によれば、電極材料層MEの活物質は好ましくは、カルシウムジソドレート又は酸化亜鉛と

50

水酸化カルシウムの混合物又は亜鉛と水酸化カルシウムの混合物から選択される。

【0050】

本発明のある実施形態によれば、電極材料層MEの各々の厚さは約20 μ m～2mm、好ましくは約50 μ m～500 μ mである。

【0051】

電極材料層MEの厚さは同じでも違っててもよく、好ましくは同じである。

【0052】

本発明による電極は、電極材料層を少なくとも1つの正又は負の電極活物質、少なくとも1つの溶剤、おそらくは少なくとも1つのポリマバインダ、及びおそらくは導電剤を含むインク又はペーストとして多孔質集電層CC上に塗布するための何れの種類の方法によっても容易に製造されるかもしれない。このような方法の中では、特にコーティング、浸漬、スプレー、プリント等が挙げられ得る。

10

【0053】

電極は特に、複数の電極材料層ME及び複数の内側の多孔質集電層CCを含む。特に、電解質と接触させることが意図される外層は、電極材料層MEである。ある例によれば、集電層のうちの何れも電解質と接触しない。

【0054】

電極は、電極、特に電極に関して逆の電荷の対電極、及び電解質を含む充電式エネルギー貯蔵装置の中に配置されることが意図される。電極の、電極材料層MEである外層は、対電極の外層と対面することが意図される。特に、電極の電極材料外層MEは電解質と直接

20

【0055】

本発明は、第二の目的のために、
—少なくとも1つの正極と、
—少なくとも1つの負極と、
—電解質と、
を含む充電式エネルギー貯蔵装置を有し、
前記装置は、正極又は負極の少なくとも一方は、本発明の第一の目的による電極であることを特徴とする。

【0056】

本発明の好ましい実施形態によれば、電解質は、本発明の第一の目的において定義されたように、前記電極の電極材料層MEである外層を通じて電解質と直接接触する。

30

【0057】

特に、装置の電解質は、本発明の第一の目的による電極の多孔質集電層CCと直接接触しない。したがって、これによって樹脂状結晶の形成を回避するか、又は少なくとも低減させ、装置内の短絡を回避することができる。実際に、多孔質集電層は導電性が高く、それが電解質と直接接触すると、最初の充電から電解質の不飽和につながり、電極の厚さが増大するため、1又は2サイクル後から樹脂状結晶の形成、セパレータの穿孔、及びおそらくは短絡を引き起こし得る。

【0058】

装置は、電極の2つの外層のうちの他方と、特に電極と外部回路との電気接続を確実にするための外層と直接接触する少なくとも1つのガラス状炭素素子をさらに含んでよい。その結果、電極と外部回路との電気接続は前記素子を通じて行われる。したがって、これによって、特に電極の2つの外層のうちの前記他方が多孔質集電層CCであるときに、電極の2つの外層のうちの前記他方と装置内の電解質との間の接触の可能性を回避できる。

40

【0059】

装置は特に、アルカリ蓄電池、リチウムイオン電池、鉛電池、ニッケル金属水素化物又はNi-MH電池、及びスーパーコンデンサから選択されてよい。

【0060】

50

従来、装置の種類に応じて、電解質は液体、ゲル、又は固体であってよい。

【0061】

本発明の好ましい実施形態によれば、装置は亜鉛／空気電池及び亜鉛／ニッケル電池、好ましくは亜鉛／ニッケル電池から選択されたアルカリ蓄電池である。

【0062】

アルカリ蓄電池は、
－少なくとも1つの正極と、
－少なくとも1つの負極と、
－液体電解質と、
－1つ又は複数の多孔質セパレータと、
を含む充電式エネルギー貯蔵装置であると定義される。

10

【0063】

アルカリ蓄電池が亜鉛／ニッケル電池である場合、装置の負極は、本発明の第一の目的において定義された亜鉛系電極である。

【0064】

この実施形態において、正極は、特に活物質として酸化ニッケル(III) (NiOOH)、水酸化ニッケル(II) (Ni(OH)_2)、又はそれらの混合物の1つを含むニッケル系電極であってよい。

【0065】

多孔質セパレータは、非導電性多孔質材料、一般にポリオレフィン系ポリマ材料（例えば、ポリエチレン）又はファイバ（例えば、グラスファイバ又はウッドファイバ、セルローズファイバ）であってよい。

20

【0066】

本発明の第一の目的による電極は、外部回路との電気接続を確実にするためのエッジ（上側、下側、又は円形）を含んでいてよい。これらのエッジはすると、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の絶縁材料で被覆されてよい。したがって、これによって、装置内で、電極のうち電解質と接触させることが意図されない部分を絶縁することができる。

【0067】

本発明による装置は、当業者の間で知られている何れの技術によっても容易に組み立てられるかもしれない。

30

【0068】

本発明は、第三の目的のために、充電式エネルギー貯蔵装置のエネルギー密度を改善するための本発明の第一の目的による電極の使用を有する。

【0069】

本発明は、第四の目的のために、アルカリ蓄電池における本発明の第一の目的による電極の使用を有する。

【0070】

アルカリ蓄電池は、本発明の第二の目的において、正極又は負極の少なくとも一方が本発明の第一の目的による電極であることを特徴とする充電式エネルギー貯蔵装置であると定義されたものである。

40

【0071】

本発明は、以下の例により説明されるが、それらに限定されない。

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図1】、

【図2】、

【図3】、

【図4】、

【図5】、

50

【図 6】、
【図 7】、
【図 8】、
【図 9】、
【図 10】、
【図 11】、
【図 12】各図は、本発明の電極を説明するための図である。

【実施例】

【0073】

これらの実施例の中で使用される原材料を以下に挙げる：

10

- ーポリビニルアルコール、Fluka、モル質量 $M_w = 72000$ 、
- ー窒化チタン、EASYL、純度99%、
- ーPKcellブランドNi-Zn電池の分解により回収された酸化ニッケルの正極）、
- ー電池グレードの水酸化ニッケル（II）（ $Ni(OH)_2$ ）、
- ー水酸化カリウム（KOH）、Alfa Aesar、純度85%、
- ー水酸化リチウム（LiOH）、Normapur、純度96%、
- ー酸化亜鉛（ZnO）、a. m. p. e. r. e. industrie、純度99.9%

- 、
- ーカルシウムジンケート、EASYL、純度99%、
- ーポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ROTH、Seal Tape Grade L、
- ー不織布ポリオレフィン系セパレータ、Viledon、Freudenberg、FS 2203-10、
- ーポリプロピレン膜、Celgard（登録商標）3401、
- ー円形銅発泡体の形態の多孔質集電層、GoodFellow、CU003804、（厚さ800 μm まで低減）、
- ー円形銅グリッドの形態の多孔質集電層、Alfa Aesar、銅線径56 μm 、ref. 46603、
- ーPKcellブランドNi-Zn電池の分解から回収されたニッケル発泡体からなる多孔質集電層。

20

30

【0074】

特に別段のことわりがないかぎり、すべての材料は製造業者から受け取った状態で使用された。

【0075】

実施例1：本発明によらない電極E-Aと本発明による2つの電極E-1及びE-2との製作

活物質としてカルシウムジンケート900mg、導電性添加剤として酸化ビスマス42mg及び窒化チタン144mg、ポリマバインダとしてポリビニルアルコール66mg、及び水1.90mlを含む電極材料インクを調製した。

【0076】

40

カルシウムジンケートは、国際公開第2016/156749 A1号パンフレットに記載されているハイドロマイクROMEカニカル法により合成された。カルシウムジンケート粒子の粒度分布は、LASER粒度分布測定器（湿式プロセス）による測定で、 $d_{50} = 10 \pm 2 \mu m$ とした。

【0077】

その後、このインクを円形の銅発泡体からなる厚さ800 μm の多孔質集電層の主要面のうちの1つに塗布して、円形電極E-Aを形成した。次に、得られた円形電極E-Aを約50℃の炉内で乾燥させ、PTFEリング内にセットし、約0.5mmの厚さまで圧縮した。PTFEリングは電極の円形エッジを保護するとともに、常に中央の電解質、すなわち電極接触面を残した。

50

【0078】

円形電極E-Aは、集電層CCと、集電層CCの上に堆積された電極材料層MEとを含んでいた。これはしたがって、以下の構造を有する連続層のアセンブリの形態であった：
[CC-ME]。

【0079】

活物質としてカルシウムジンケート450mg、導電性添加剤として酸化ビスマス21mg及び窒化チタン72mg、ポリマバインダとしてポリビニルアルコール33mg、及び水1.90mlを含む電極材料インクを調製した。

【0080】

次に、上述のように調製したインクを使用した第一の堆積物を、円形の銅グリッドからなる厚さ100μmの第一の多孔質集電層CCに適用した。

10

【0081】

上述のように調製したインクを使用した第二の堆積物を、堆積物より大きい直径を有する円形の銅グリッドからなる厚さ100μmの第二の多孔質集電層CCに適用した。各々が電極材料インクで被覆された2つの多孔質集電層CCを約50℃の炉内で乾燥させ、第一の電極材料層MEが第二の集電層CCと接触するように組み立てて、円形電極E-1を形成した。図1によれば、堆積物より大きい直径を有し、第二の堆積物で使用された集電層CC 1'が第一の堆積物のために使用された第一の集電層CC 1の上に折り返されて、これら2つが接触することがわかる。次に、得られた円形電極3 E-1をPTFEリング2の中にセットして、厚さ約0.5mmになるまで圧縮した。PTFEリング2は、電極の円形エッジを保護するとともに、常に中央の電解質、すなわち電極接触面4を残した。

20

【0082】

円形電極E-1は、第一の多孔質集電層CC 1、第一の電極材料層ME 5、第一の多孔質集電層CC 1に接続された第二の多孔質集電層CC 1'、及び第二の電極材料層ME 5'を連続して含む。第二の電極材料層ME 5'は電解質と接触することが意図され、第一の多孔質集電層1は、電極3と外部回路（図示せず）との電気接続を確実にすることが意図される。電極3はしたがって、以下の構造を有する連続層のアセンブリの形態であった：

[CC-ME]₂。

30

【0083】

活物質としてカルシウムジンケート300mg、導電性添加剤として酸化ビスマス14mg及び窒化チタン48mg、ポリマバインダとしてポリビニルアルコール22mg、及び水1.90mlを含む電極材料インクを調製した。

【0084】

カルシウムジンケートは、前述の方法により合成した。

【0085】

次に、上述のように調製したインクを使用した第一の堆積物を、円形の銅グリッドからなる厚さ100μmの第一の多孔質集電層CCに適用した。

【0086】

上述のように調製したインクを使用した第二の堆積物を、堆積物より大きい直径を有する円形の銅グリッドからなる厚さ100μmの第二の多孔質集電層CCに適用した。

40

【0087】

上述のように調製したインクを使用した第二の堆積物を、堆積物より大きい直径を有する円形の銅グリッドからなる厚さ100μmの第三の多孔質集電層CCに適用した。各々が電極材料インクで被覆された3つの多孔質集電層CCを約50℃の炉内で乾燥させ、第一の電極材料層MEが第二の多孔質集電層CCと、また第二の電極材料層MEが第三の多孔質集電層CCと接触するように組み立てて、電極E-2を形成した。図2によれば、堆積物1'、1''より大きい直径を有する集電層CCが第一の堆積物のために使用された第一の集電層CC 1の上に折り返されて、これら3つが接触することがわかる。次に、

50

得られた電極 3 E-2 を P T F E リング 2 の中にセットして、厚さ約 0.5 mm になるまで圧縮した。P T F E リング 2 は、電極の円形エッジを保護するとともに、常に中央の電解質、すなわち電極接触面 4 を残した。

【0088】

円形電極 E-2 3 は、第一の多孔質集電層 C C 1、第一の電極材料層 M E 5、第二の多孔質集電層 C C 1'、第二の電極材料層 M E 5'、第三の多孔質集電層 C C 1''、及び第三の電極材料層 M E 5'' を連続して含み、第三の電極材料層 5'' は電解質と接触することが意図され、第一の多孔質集電層 1 は、電極 3 と外部回路（図示せず）との電気接続を確実にすることが意図される。電極 3 はしたがって、以下の構造を有する連続層のアセンブリの形態であった：

[C C-ME] 3。

【0089】

3つの亜鉛／ニッケルアルカリ蓄電池を、以下を組み立てることにより製造した：

- 亜鉛系負極 E-A、E-1、又は E-2 のうちの 1 つ、
- ニッケル発泡体からなる多孔質集電層の上に堆積された N i O O H 及び N i (O H) 2 を含む電極材料層を含む、市販の P K c e l l ブランドの N i - Z n 電池から回収されたニッケル系正極、
- 負極と正極との間に挟まれたポリオレフィン系不織布セパレータ及びポリプロピレン膜、セパレータは負極に面し、膜は正極に面する。
- K O H 7 M と L i O H 10 g / l を含む水溶液を含む電解質、前記水溶液は Z n O 飽和状態である。

【0090】

図 3. a. は、上述のように調製された亜鉛系負極 E-A（図 3. a.）、E-1（図 3. b.）、及び E-2（図 3. c.）を示す。

【0091】

図 3. b. は、上述のように製造された蓄電池 6 を示しており、亜鉛系負極 3、ニッケル系正極 7、負極 3 と正極 7 との間に挟まれたポリオレフィン系不織布セパレータ 8 及びポリプロピレン膜 9（セパレータ 8 は負極 3 に面し、膜 9 は正極 7 に面する）、並びに電解質 10 を含む。

【0092】

この蓄電池はまた、その両端に 2 つのガラス状炭素層 11、11' も含み、それによって多孔質集電外層と直接電気接触できるほか、気体は透過させるが、液体電解質 12 は透過させないことによってガッシングの場合の過剰圧力を回避する安全なシステムが得られる。

【0093】

その P T F E リング 2 が設けられた電極 3 を外側集電器に組み付けることにより、負極の多孔質集電外層と電解質との直接接触を回避できる。

【0094】

その後、C / 3（すなわち 3 時間充電、3 時間放電、電流 1.33 mA）、充電終止電圧 1.93 V、及び放電終止電圧 1.40 V で定電流充放電試験（定電流）を行い、すなわち、理論上の容量の 40% に対応する実用容量 4 mA h とした。試験は、O r i g a l y s C o m p a n y が O G F 500 の商品名で販売するポテンショスタットーガルバノスタットにより室温で行った。C / 3 でのサイクル前に、C / 10 での充電と C / 5 での放電を 3 サイクル行った。

【0095】

図 4. a.、図 5. a.、及び図 6. a. は、蓄電池が負極として電極 E-A（図 4. a.）、電極 E-1（図 5. a.）、又は電極 E-2（図 6. a.）を含む場合の 4 サイクル後（すなわち、C / 3 での 3 形成サイクル + 1 サイクル後）（実線の曲線）、10 サイクル後（破線の曲線）、及び 20 サイクル後（点線の曲線）の時間（単位：分、min）に応じた蓄電池の電圧（単位：ボルト、V）の曲線を示す。

【0096】

図4. b.、図5. b.、及び図6. b. は、蓄電池が負極として電極E-A（図4. b.）、電極E-1（図5. b.）、又は電極E-2（図6. b.）を含む場合のサイクル数に応じた蓄電池の実用容量（単位：ミリアンペア時、mA h）の変化を示す。

【0097】

本発明によらない負極E-Aが使用された場合、10サイクル目で過電圧が見られ、それによって電池は充電100min未満で、また20サイクル目では充電50min未満で終止電圧に到達することがわかる（図4. a.）。その結果、実用容量が最初のサイクルから右に急激に低下することにもなる（図4. b.）。この電極E-Aの最初の50サイクルの平均実用容量は1.27mA hであり、これは初期実用容量4mA hのわずか32%である。

10

【0098】

図5. a.において、電気化学性能は改善されている。したがって、2つの多孔質集電層を使用する本発明による負極E-1により、10サイクル目及び20サイクル目の過電圧はより顕著でない。実用容量のよりなだらかな低下も見られる（図5. b.）。この電極E-1の最初の50サイクルの平均実用容量は2.3mA hであり、これは初期実用容量4mA hの58%である。

【0099】

電気化学性能は、多孔質集電層の数が増えるとさらに改善される。したがって、3つの多孔質集電層を使用する本発明による負極E-3により、10サイクル目及び20サイクル目の過電圧は低い（図6. a.）。実用容量の非常に小さい低下も見られる（図6. a.）。実際、この電極E-3の最初の50サイクルの平均実用容量は3.68mA hであり、これは初期実用容量4mA hの92%である。

20

【0100】

電極E-A、E-1、及びE-2のサイクル試験後の走査型電子顕微鏡検査による形態分析から、電極の内側の複数の集電アレイの使用が連続的サイクル中の電極内でのその形成中の均一な垂鉛再分散に有利に働くと言することができる。

【0101】

実施例2：本発明によらない電極E-Bの製作

活物質としてカルシウムジンケート450mg、導電性添加剤として酸化ビスマス21mg及び窒化チタン72mg、ポリマバインダとしてポリビニルアルコール33mg、及び水1.90mlを含む電極材料インクを調製した。

30

【0102】

カルシウムジンケートは、前述の方法で合成した。

【0103】

その後、上述のように調製したインクを使用した第一の堆積物を円形の銅グリッドからなる厚さ100µmの第一の多孔質集電層CCに適用した。

【0104】

上述のように調製したインクを使用した第二の堆積物を、堆積物より大きい直径を有する円形の銅グリッドからなる厚さ100µmの第二の多孔質集電層CCに適用した。各々が電極材料インクで被覆された2つの多孔質集電層CCを約50℃の炉内で乾燥させ、第一の電極材料層MEが第二の集電層CCと接触するように組み立てた。第二の電極材料層MEより大きい直径を有する第三の多孔質集電層CCを第二の電極材料層MEに適用して、円形電極E-Bを形成した。添付の図7によれば、堆積物1'、1''より大きい直径を有する集電器CCが第一の集電器CC 1の上に折り返されて、これら3つが接触することがわかる。次に、得られた円形電極3 E-BをPTFEリング2の中にセットして、厚さ約0.5mmになるまで圧縮した。PTFEリング2は、電極3の円形エッジを保護するとともに、常に中央の面4を電解質と接触した状態としたままにした。この場合、多孔質集電層CCは電解質と直接接触する。

40

【0105】

50

円形電極 E-B は、第一の多孔質集電層 C C 1、第一の電極材料層 M E 5、第一の多孔質集電層 C C 1 に接続された第二の多孔質集電層 C C 1'、第二の電極材料層 M E 5'、及び第一の多孔質集電層 C C 1 に接続された第三の多孔質集電層 C C 1'' を連続して含む。第三の多孔質集電層 C C 1'' は電解質と接触することが意図され、第一の多孔質集電層 1 は、電極 3 と外部回路との電気接続を確実にすることが意図される。電極 3 はしたがって、以下の構造を有する連続層のアセンブリの形態であった：

[C C-M E]₂-C C。

【0106】

次に、以下を組み立てることによって亜鉛／ニッケルアルカリ蓄電池を製造した。

- ー亜鉛系負極 E-B、
- ーニッケル発泡体からなる多孔質集電層の上に堆積された N i O O H 及び N i (O H)₂ を含む電極材料層を含む、市販の P K c e l l - ブランドの N i - Z n 電池から回収された市販の正極、
- ー負極と正極との間に挟まれたポリオレフィン系不織布セパレータ及びポリプロピレン膜、セパレータは負極に面し、膜は正極に面する。
- ーK O H 7 M と L i O H 1 0 g / l を含む水溶液を含む電解質、前記水溶液は Z n O 飽和状態である。

【0107】

その後、このようにして得られた負極 3 E-B を添付の図 3. d. に示されるものと同じアセンブリによる蓄電池に入れた。

【0108】

C / 3 (すなわち 3 時間充電、3 時間放電、電流 1. 3 m A)、充電終止電圧 1. 9 3 V、及び放電終止電圧 1. 4 0 V で定電流充放電試験 (定電流) を行い、理論上の容量の 4 0 % に対応する実用容量 4 m A h とした。試験は、O r i g a l y s C o m p a n y が O G F 5 0 0 の商品名で販売するポテンシオスタット-ガルバナスタットにより室温で行った。C / 3 でのサイクル前に、C / 1 0 での充電と C / 5 での放電を 3 サイクル行った。

【0109】

図 8. a. は、蓄電池が負極として電極 E-B を含む場合の 4 サイクル後 (実線の曲線)、1 0 サイクル後 (破線の曲線)、及び 2 0 サイクル後 (点線の曲線) の時間 (単位：分、m i n) に応じた蓄電池の電圧 (単位：ボルト、V) の曲線を示す。最初の 2 0 サイクルの蓄電池電圧曲線には過電圧が見られず、これは、同じ数の多孔質集電層 C C を有する電極 E-2 のそれと同様の結果である。

【0110】

図 8. b. は、蓄電池が負極として電極 E-B を含む場合のサイクル数に応じた蓄電池の実用容量 (単位：ミリアンペア時、m A h) の変化を示す。

【0111】

本発明によらない負極 E-B が使用された場合、3 5 サイクル目から容量の激減が見られることがわかる。

【0112】

最初の 5 0 サイクルのこの電極 E-A の平均実用容量は 2. 8 8 m A h であり、これは初期実用容量 4 m A h の 7 2 % にすぎない。

【0113】

2 0 サイクル目まで測定した蓄電池電圧曲線だけでは、本発明によらない電極 E-B の性能損失を説明していないが、サイクリング後の電極 E-B の走査型電子顕微鏡による形態分析から、内側の複数の集電アレイの使用が連続的サイクル中の電極内でのその形成中の均一な亜鉛再分散に有利に働くが、電解質と直接接触する多孔質集電外層 C C は良好な電気化学性能にとって有害であり、表面上に水酸化カルシウムの抵抗層が形成されることにつながると言うことができる。

【0114】

実施例 3：本発明による電極 E-3 の製作

活物質としてカルシウムジンケート 300 mg、導電性添加剤として酸化ビスマス 14 mg 及び窒化チタン 48 mg、ポリマバインダとしてポリビニルアルコール 22 mg、及び水 1.90 ml を含む電極材料インクを調製した。

【0115】

カルシウムジンケートは、前述の方法で合成した。

【0116】

添付の図 9 によれば、上述のように調製したインクを使用した第一の堆積物 5 を、堆積物より大きい直径を有する円形の銅グリッドからなる厚さ 100 μm の第一の多孔質集電層 CC 1 に適用した。

【0117】

上述のように調製したインクを使用した第二の堆積物 5' を非接着面 13 に適用し、それを多孔質集電層 CC が一切ない状態で使用するようにした。

【0118】

上述のように調製したインクを使用した第三の堆積物 5'' を、図 9 に示されるように、上側延長部 13 を含む円形の銅グリッドからなる厚さ 100 μm の第三の多孔質集電層 CC 1' に適用した。

【0119】

上述のように調製したインクを使用する第四の堆積物 5''' を非接着性支持部に適用した。

【0120】

各々が電極材料インク 5、5'、及び 5'' で被覆された 3 つの多孔質集電層 CC 1、1'、及び 1''、並びに電極材料インク 5' で被覆された非接着面 14 を約 50 $^{\circ}\text{C}$ の炉内で乾燥させ、第一の堆積物 5 の第一の多孔質集電層 CC 1 が、集電器を持たない電極材料層 ME 5' と接触するように組み立て、後者は第三の堆積物の多孔質集電層 CC 1' と接触し、第三の堆積物の電極材料層 ME 5'' は第四の堆積物 5''' の多孔質集電層 1''' と接触するようにして、円形電極 3 E-3 を形成した。堆積物より大きい直径を有する集電器 CC 1'、1''、及び 1''' が第一の集電器 CC 1 の上に折り返されて、これら 3 つの集電器 CC 1、1'、及び 1'' が接触していることがわかる。添付の図 10 に示されるように、得られた円形電極 3 E-3 を 2 つの PTFE リング 2 にセットして、厚さ 800 μm になるまで圧縮した。2 つの PTFE リング 2 は電極 3 の円形エッジを保護するとともに、常に中央の電解質—すなわち電極接触面 4、4' を残した。

【0121】

添付の図 10 によれば、円形電極 3 E-3 は、第一の電極材料層 ME 5、第二の多孔質集電層 CC 1' に接続された第一の多孔質集電層 CC 1、第二の電極材料層 ME 5'、電極 3 と外部回路との電気接続を確実にするための上側延長部 13 が設けられた第二の多孔質集電層 CC 1''、第三の電極材料層 ME 5''、第二の多孔質集電層 CC 1' に接続された第三の多孔質集電層 CC 1'''、第四の電極材料層 ME 5''' を連続して含む。第一の電極材料層 ME 5 のほか第四の電極材料層 ME 5''' は、電解質と接触することが意図される。電極 3 はしたがって、以下の構造を有する連続層のアセンブリの形態であった：

ME-[CC-ME]₃。

【0122】

次に、図 11 による亜鉛／ニッケルアルカリ蓄電池 6 を、以下を組み立てることによって製造した：

—亜鉛系負極 3 E-3、

—ニッケル発泡体からなる多孔質集電層の上に堆積された NiOOH 及び Ni(OH)₂ を含む電極材料層を含む、市販の PKcell ブランドの Ni-Zn 電池から回収された 2 つのニッケル系正極 7、7'、

10

20

30

40

50

—正極 7、7' と負極 3 との間に挟まれた 2 つのポリオレフィン系不織布セパレータ 8、8' 及び 2 つのポリプロピレン膜 9、9'、セパレータ 8、8' は負極 3 に面し、膜 9、9' は正極 7、7' に面する。

—KOH 7M と LiOH 10 g/l を含む水溶液を含む電解質、前記水溶液は ZnO 飽和状態である。

【0123】

図 11 は、上述のように製造された蓄電池 6 を示し、亜鉛系負極 3、2 つのニッケル系正極 7、7'、負極 3 と正極 7、7' との間に挟まれた 2 つのポリオレフィン系不織布セパレータ 8、8' 及び 2 つのポリプロピレン膜 9、9' を含み、セパレータ 8、8' は負極 3 に面し、膜 9、9' は正極 7、7' に面する。

10

【0124】

蓄電池はまた、その両端において、ガラス状炭素ロッド 16、16' が設けられた 2 つのポリクロトリフルオロエチレンチップ (Kel-F (登録商標)) 15、15' も含み、これによって 2 つのニッケル系正極 7、7' との直接電気接触が可能となる。

【0125】

負極 3 は、集電器の延長部 13 によって外部集電器に接続される。

【0126】

C/3 (すなわち 3 時間充電、3 時間放電、電流 1.3 mA)、充電終止電圧 1.93 V、及び放電終止電圧 1.40 V で定電流充放電試験 (定電流) を行い、すなわち理論上の容量の 40% に対応する実用容量 4 mAh とした。試験は、Originalys Company が OGF 500 の商品名で販売するポテンショスタット・ガルバノスタットにより室温で行った。C/3 でのサイクル前に、C/10 での充電と C/5 での放電を 3 サイクル行った。

20

【0127】

図 12. a. は、蓄電池が負極として電極 E-3 を含む場合の 4 サイクル後 (実線の曲線)、10 サイクル後 (破線の曲線)、及び 20 サイクル後 (点線の曲線) の時間 (単位: 分、min) に応じた蓄電池の電圧 (単位: ボルト、V) の曲線を示す。

【0128】

図 12. b. は、蓄電池が負極として電極 E-3 を含む場合のサイクル数に応じた蓄電池の実用容量 (単位: ミリアンペア時、mAh) の曲線を示す。

30

【0129】

本発明による負極 E-3 が使用された場合、蓄電池電圧曲線には 4 サイクル目、10 サイクル目、及び 20 サイクル目において過電圧が見られないことがわかるかもしれない。

【0130】

本発明による負極 E-3 が使用された場合、実用容量は実行された 50 サイクルにわたり一定に保たれることがわかるかもしれない。

【0131】

最初の 50 サイクルのこの電極 E-3 の実用実用容量は 3.70 mAh であり、これは初期実用容量 4 mAh の 93% にあたる。

【0132】

電極 E-3 のサイクリング後の走査型電子顕微鏡検査による形態分析から、内側の複数の集電アレイの使用が連続的サイクル中の電極内でのその形成中の均一な亜鉛再分散に有利に働くと言うことができる。

40

【図 1】

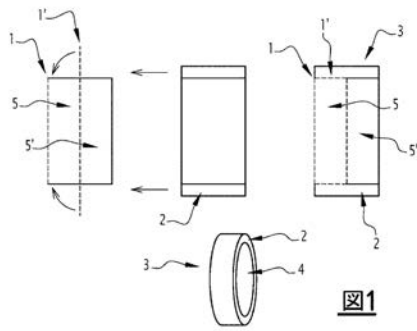


図1

【図 3】

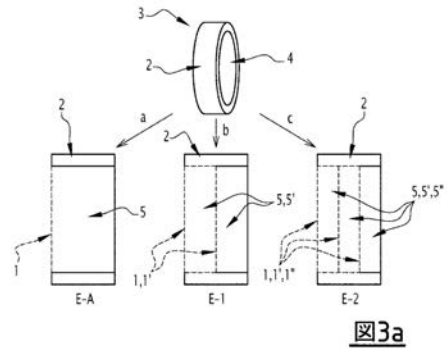


図3a

【図 2】

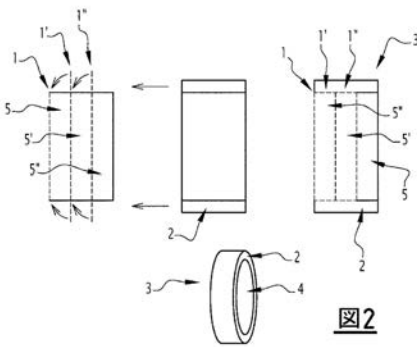


図2

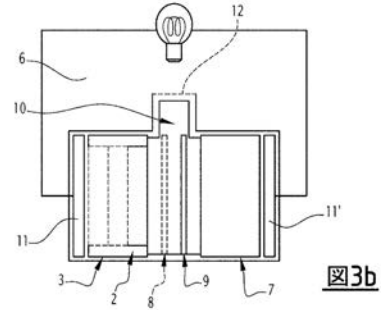


図3b

【図 4】

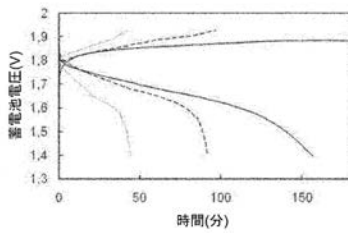


図4a

【図 5】

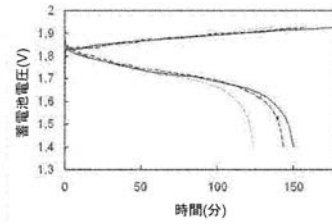


図5a

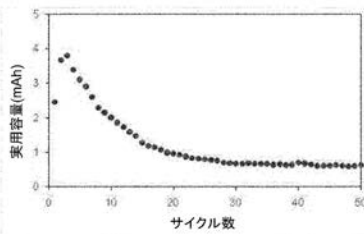


図4b

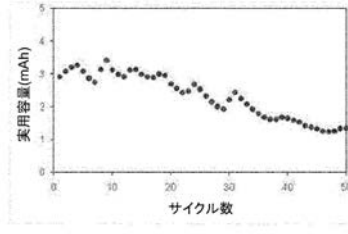


図5b

【図 6】

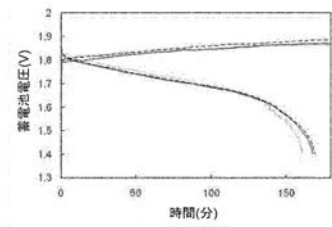


図6a

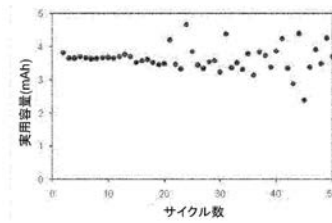


図6b

【図 7】

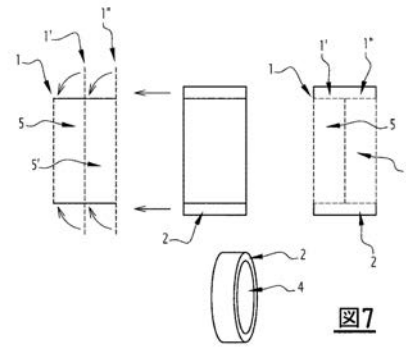


図7

【図 8】

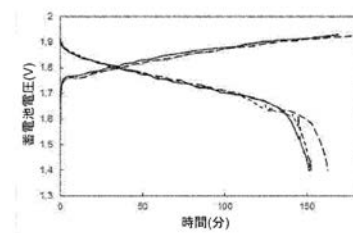


図8a

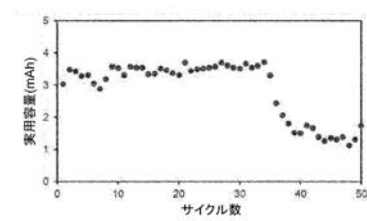


図8b

【図 9】

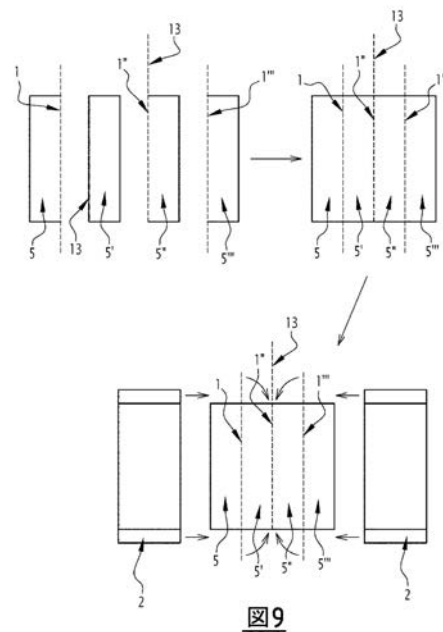


図9

【図 10】

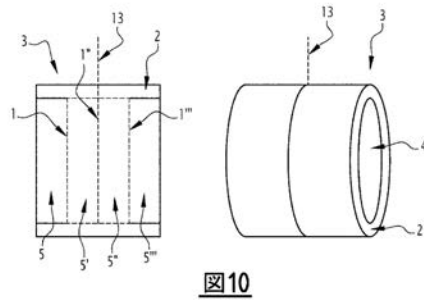


図10

【図 12】

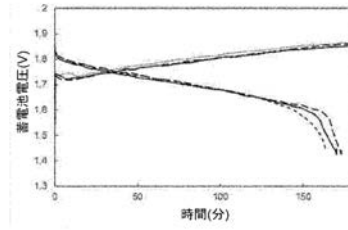


図12a

【図 11】

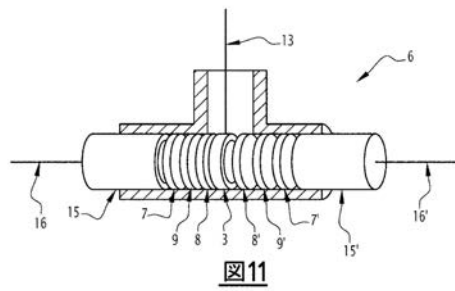


図11

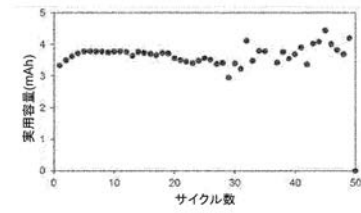


図12b

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/073269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/02 H01M4/13 H01M4/24 H01M4/72 H01M4/74 H01M4/80 H01M10/30 H01M12/08 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013/260265 A1 (SHIMIZU KEISUKE [JP] ET AL) 3 October 2013 (2013-10-03) figures 9,10,12 paragraph [0005] paragraph [0009] paragraph [0058] - paragraph [0062] paragraph [0088] -----	1-15
X	EP 1 156 544 A2 (GREATBATCH W LTD [US]) 21 November 2001 (2001-11-21) paragraph [0009] paragraph [0016] - paragraph [0020] paragraph [0022] - paragraph [0023] figures 2,3 ----- -/--	1,4,6,7, 10-12, 14,15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 November 2018		Date of mailing of the international search report 12/11/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gamez, Agnès

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/073269

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/062138 A1 (GAN HONG [US] ET AL) 23 May 2002 (2002-05-23) paragraph [0022] - paragraph [0032] -----	1,4,6,7, 10-12, 14,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/073269

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013260265	A1	03-10-2013	CN 103367842 A	23-10-2013
			JP 5942549 B2	29-06-2016
			JP 2013214383 A	17-10-2013
			KR 20130111987 A	11-10-2013
			US 2013260265 A1	03-10-2013

EP 1156544	A2	21-11-2001	CA 2346601 A1	16-11-2001
			EP 1156544 A2	21-11-2001
			JP 2002015725 A	18-01-2002
			US 2001049032 A1	06-12-2001

US 2002062138	A1	23-05-2002	CA 2361031 A1	17-05-2002
			EP 1217672 A2	26-06-2002
			US 2002062138 A1	23-05-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/073269

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV.	H01M4/02 H01M4/80	H01M4/13 H01M10/30
	H01M4/24 H01M12/08	H01M4/72 H01M4/74
ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2013/260265 A1 (SHIMIZU KEISUKE [JP] ET AL) 3 octobre 2013 (2013-10-03) figures 9,10,12 alinéa [0005] alinéa [0009] alinéa [0058] - alinéa [0062] alinéa [0088]	1-15
X	EP 1 156 544 A2 (GREATBATCH W LTD [US]) 21 novembre 2001 (2001-11-21) alinéa [0009] alinéa [0016] - alinéa [0020] alinéa [0022] - alinéa [0023] figures 2,3 ----- -/-	1,4,6,7, 10-12, 14,15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 2 novembre 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/11/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Gamez, Agnès

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/073269

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2002/062138 A1 (GAN HONG [US] ET AL) 23 mai 2002 (2002-05-23) alinéa [0022] - alinéa [0032] -----	1,4,6,7, 10-12, 14,15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/073269

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2013260265	A1	03-10-2013	CN 103367842 A	23-10-2013
			JP 5942549 B2	29-06-2016
			JP 2013214383 A	17-10-2013
			KR 20130111987 A	11-10-2013
			US 2013260265 A1	03-10-2013

EP 1156544	A2	21-11-2001	CA 2346601 A1	16-11-2001
			EP 1156544 A2	21-11-2001
			JP 2002015725 A	18-01-2002
			US 2001049032 A1	06-12-2001

US 2002062138	A1	23-05-2002	CA 2361031 A1	17-05-2002
			EP 1217672 A2	26-06-2002
			US 2002062138 A1	23-05-2002

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
H O 1 M	4/13	(2010.01)	H O 1 M 4/13
H O 1 M	4/14	(2006.01)	H O 1 M 4/14
H O 1 G	11/70	(2013.01)	H O 1 G 11/70

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(74)代理人 100076451

弁理士 三嶋 景治

(72)発明者 カルデラ ヴァンサン

フランス国 3 8 0 0 0 グルノーブル、リュ デ ベルジェ 2

(72)発明者 デュボー ラエティティア

フランス国 3 8 0 0 0 グルノーブル、リュ マルソー 8

(72)発明者 シャトネ マリアン

フランス国 3 8 2 4 0 メラン、シュマン ドゥ ラ コルドリエール (番地無し)

Fターム(参考) 5E078 AB01 BA09 FA01 FA05 FA23

5H017 AA01 AA02 AA03 AS02 CC05 CC28 HH05

5H050 AA02 AA07 AA08 BA09 BA11 BA17 CA03 CB13 DA04 FA09

FA10 FA13 FA15 FA16 HA04 HA12