

(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2004-508657

(P2004-508657A)

(43) 公表日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int.Cl.⁷
H01M 10/40F I
H01M 10/40

B

テーマコード (参考)
5H029

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2001-562768 (P2001-562768)
(86) (22) 出願日 平成13年2月21日 (2001.2.21)
(85) 翻訳文提出日 平成14年8月15日 (2002.8.15)
(86) 国際出願番号 PCT/FR2001/000508
(87) 国際公開番号 W02001/063684
(87) 国際公開日 平成13年8月30日 (2001.8.30)
(31) 優先権主張番号 00/02197
(32) 優先日 平成12年2月22日 (2000.2.22)
(33) 優先権主張国 フランス (FR)

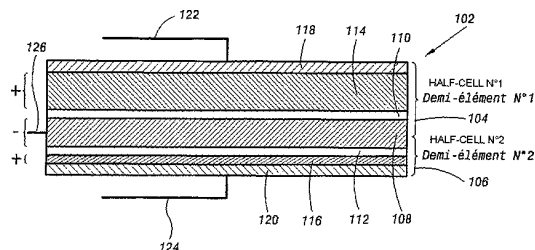
(71) 出願人 594120744
エレクトリシテ ド フランスーセルヴィ
ース ナショナル
フランス国エフー75008 パリ, アヴ
ェニュー・ドゥ・ヴァグラム 22-30
(74) 代理人 100089705
弁理士 社本 一夫
(74) 代理人 100080137
弁理士 千葉 昭男
(74) 代理人 100076691
弁理士 増井 忠式
(74) 代理人 100075270
弁理士 小林 泰
(74) 代理人 100096013
弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学的電気発生素子および対応する電池

(57) 【要約】

本発明は、1つの極性(114)を有する第1の電極層、第1の電解質層(110)、逆の極性(108)を有する第2の電極層、第2の電解質層(112)および前記極性(116)を有する第2の電極層を逐次含む電気化学的電気発生素子(102)に関する。前記極性(114, 116)を有する前記電極層は並列結合によって結合される。それは、さらに、前記極性(114, 116)を有する電極層に結合された電流コレクタ(118, 120)を含む。前記極性(114)を有する前記第1の電極層の厚さが前記極性(116)を有する前記第2の電極層の厚さと異なる。本発明は、リチウム-ポリマー蓄電池に適用可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1つの極性(114)を有する第1の電極層、第1の電解質層(110)、逆の極性(108)を有する電極層、第2の電解質層(112)および前記極性(116)を有する第2の電極層を逐次含み、前記極性(114, 116)を有する前記電極層が並列結合によって結合され、その素子が、さらに、前記極性(114, 116)を有する電極層に結合された電流コレクタ(118, 120)を含む電気化学的電気発生素子(102)において、前記極性(114)を有する前記第1の電極層の厚さが前記極性(116)を有する前記第2の電極層の厚さと異なることを特徴とする素子。

【請求項 2】

前記極性を有する電極層が正の電極層(114, 116)であり、前記逆の極性を有する電極層が負の電極層であることを特徴とする、請求項1に記載の素子。

【請求項 3】

前記負の電極層(108)がリチウム製またはリチウム基体の合金製であり、前記電解質層(110, 112)が固体のポリマー製であり、前記正の電極層(114, 116)が、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化コバルトもしくは酸化マンガンまたはこれら酸化物の混合物を含む複合体製であることを特徴とする、請求項2に記載の素子。

【請求項 4】

前記第1の正の電極層(114)の厚さが80 μm と200 μm との間、好ましくは、100 μm と160 μm との間であることを特徴とする、請求項2または請求項3に記載の素子。

【請求項 5】

前記第1の正の電極層(114)の厚さが130 μm と170 μm との間、好ましくは、140 μm と160 μm との間であることを特徴とする、請求項2または請求項3に記載の素子。

【請求項 6】

前記第2の正の電極(116)の厚さが10 μm と50 μm との間、好ましくは、20 μm と40 μm との間であることを特徴とする、請求項4または請求項5に記載の素子。

【請求項 7】

請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の少なくとも1つの素子を含む電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、1つの極性を有する第1の電極層、第1の電解質層、逆の極性を有する電極層、第2の電解質層および前記極性を有する第2の電極層を逐次含み、前記極性を有する前記電極層が並列結合によって結合され、その素子が、さらに、前記極性を有する電極層に結合された電流コレクタを含む電気化学的電気発生素子に関する。

【0002】

本発明は、例えば、電気自動車または定常状態用途についてのリチウム - ポリマー電気化学電池に適用可能である。

ポリマー電解質を有するリチウムによる電気化学的電気発生素子は公知である。このような発電機は、概して、電氣的に並列に結合された2つのハーフ素子からなる素子を含む。

【0003】

各ハーフ素子は、リチウム層の2つの面の1つに電解質層を介して適用されるカソード層からなる。電流は、カソードとリチウム層に結合したコレクティングリード線との自由表面上に配列された電流コレクタによって生ずる。

【0004】

リチウム層の2つの側のカソード層は、同一の厚さを有する(図1)。このような電気化学的電気発生素子の比エネルギー(単位質量当たりのエネルギー)を増大させるためには、厚さは、両方のカソード層について同等の値を有するが、増大する。対応して、リチウム層の厚さもまた増大する。これは、素子の抵抗が増大するにつれて最大比電力(単位質

10

20

30

40

50

量当たりの出力)が減少する効果を有する。

【0005】

本発明の目的は、この欠点を克服し、かつ、比エネルギーが最大比電力とは実質的に独立である電気化学素子を提供することである。

このために、本発明の主題は、前述したタイプの電気化学的電気発生素子において、前記極性を有する前記第1の電極層の厚さが前記極性を有する前記第2の電極層の厚さと異なることを特徴とする。

【0006】

本発明の主題は、また、上記定義したタイプの少なくとも1つの電気化学的電気発生素子を含む電気化学電池である。

10

本発明は、例によって示され、かつ、添付の図面を参照とする以下の説明を読めばさらによく理解されるであろう。

【0007】

本発明の効果をよりよく理解するために、図1および図2を参照して、何よりもまず、従来技術によって提示される問題を説明しよう。

図1は、従来技術の電気化学的電気発生素子2を断面において示す。素子は、ハーフ素子4, 6を含み、その各々は、共通のリチウム層8、電解質層10, 12、正の電極層14, 16および電流コレクタ18, 20からなる。

【0008】

導電体22, 24がコレクタ18, 20に結合され、導電体26がリチウム層8に結合される。

20

アキュムレータのタイプに応じて、導電体24, 26は、電流が導電体24, 26によって収集されるように、正の電極層14, 16に直接結合してもよい。

【0009】

2つの導電体22, 24は、ユーザー(図示せず)の1つの側に結合され、他方、導電体26は、2つのハーフ素子4, 6の並列結合が形成されるように、ユーザーの他の側に結合される。

【0010】

電解質層10, 12は、各々、厚さ30 μmを有し、負の電極として作用する共通のリチウム層8から正の電極層14, 16を離隔する。

30

リチウム層は、厚さ10 μmと150 μmとの間、好ましくは、30 μmと70 μmとの間を有する。

【0011】

各正の電極層14, 16は、(この例において)、厚さ90 μmを有し、 V_2O_5 のある一定の量比Y、概して50%より大を含有する材料から製造される。 V_2O_5 のこの量比は、 $Y = 54\%$ である場合に、 153 Ah/kg である比容量を決定する。

【0012】

変形例として、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化マンガンまたはこれらの酸化物の混合物を V_2O_5 の代わりに使用することができる。

ハーフ素子の内部表面抵抗は、以下の式：

40

$$R_{s-de} = R_{s-Li/e1} + r_{s-e1} \times e_1 + r_{s-cath} \times e_{cath} \quad (1.1)$$

[式中、 $R_{s-Li/e1}$ は、電解質10, 12とリチウムアノード層8との間の界面の表面抵抗であり、その値は、 $10 \Omega \text{ cm}^2$ であり； r_{s-e1} は、電解質10, 12の比抵抗($r_{s-e1} = 0.2 \Omega \text{ cm}^2 / \mu\text{m}$)であり； r_{s-cath} は、80%放電でのカソード14, 16の比抵抗($r_{s-cath} = 3, 5 \Omega \text{ cm}^2 / \mu\text{m}$)である。]

によって計算される。

【0013】

e_{e1} および e_{cath} は、それぞれ、電解質層10, 12の厚さ($e_{e1} = 30 \mu\text{m}$)およびカソード層14, 16の厚さ($e_{cath} = 90 \mu\text{m}$)である。

50

示した表面抵抗は、90 の温度に対して有効である。

【0014】

電流コレクタ22, 24, 26およびリチウム8の電気抵抗は、界面、電解質およびカソードの表面抵抗と比較して無視できると考えられる。

所定の電気化学素子2については、したがって、ハーフ素子4, 6は、表面抵抗：

$$R_{s-d e} = 10 \Omega \text{ cm}^2 + 0.2 \Omega \text{ cm}^2 / \mu \text{ m} \times 30 \mu \text{ m} + 3.5 \Omega \text{ cm}^2 / \mu \text{ m} \times 90 \mu \text{ m} = 331 \Omega \text{ cm}^2$$

を有する。

【0015】

このような素子の内部表面抵抗は、以下の式（並列結合）：

$$R_{s-e} = (R_{s-d e} R_{s-d e}) / (R_{s-d e} + R_{s-d e}) = (R_{s-d e}) / 2$$

から計算される。

【0016】

所定の例については、その表面抵抗は、

$$R_{s-e} = (331 \Omega \text{ cm}^2) / 2 = 165.5 \Omega \text{ cm}^2$$

である。

【0017】

このようなリチウム - ポリマー素子2によって生ずる最大表面電力は、以下の式：

$$P_{s-m a x} = (U_0^2) / (4 R_{s-e})$$

〔式中、 U_0 は、素子2の真空での電圧（80%放電で2.2V）である。〕

によって与えられる。

【0018】

単位面積当たりのエネルギーは、以下の式：

$$E_{s-e} = E_{s-d e 1} + E_{s-d e 2} = (e_{c a t h 1} + e_{c a t h 2}) \times \rho_{c a t h} \times Y \times E_s \times U_{m e a n} \quad (1.2.)$$

〔式中、 $E_{s-d e x}$ は、ハーフ素子1または2の表面エネルギーであり； $e_{c a t h x}$ は、対応するカソードの厚さであり； ρ は、カソードの密度（ $\rho = 2.1 \text{ g} / \text{cm}^3$ ）であり； Y は、重量パーセントでのカソードの $V_2 O_5$ 含量（54%）であり； E_s は、 $V_2 O_5$ の比容量（153 Ah / kg）であり； $U_{m e a n}$ は、平均電圧2.55Vである。〕

によって与えられる。

【0019】

所定の例については、 $E_{s-e} = 7.98 \text{ mWh} / \text{cm}^2$

リチウム - ポリマー素子2の比表面エネルギーを増大させるためには、2つのカソード層14, 16の厚さを増大させることが既に提案されている。これは、2つのハーフ素子4, 6の表面抵抗が増大するのに対し、他方、素子2の真空での電圧が一定のままであり、かくして、表面電力、および、したがって、素子2の比電力が減少する結果を有する。

【0020】

リチウム層の厚さは、一定のままである。

素子2の最大電力対素子2の比エネルギーの比は、カソード層の厚さが増大するにつれて減少する。

【0021】

表1は、カソードの厚さの関数として、表面抵抗の値、80%放電での表面電力の値、表面エネルギーの値、表面電力対表面エネルギーの比、表面質量、比電力および比エネルギーを示す。これらの値は、90 の温度で測定した。

【0022】

【表1】

10

20

30

40

表 1

カソード 厚さ	表面抵抗	最大表面電力	表面エネルギー	Pmax/ エネルギー	表面 質量	最大比電力	比エネルギー
μm	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	MW / cm^2	MWh / cm^2		Mg/ cm^2	W/kg	Wh/kg
10	25.50	47.45	0.89	53.53	29.7	1597.68	29.85
15	34.25	35.33	1.33	26.57	31.8	1110.96	41.82
20	43.00	28.14	1.77	15.87	33.9	830.07	52.30
25	51.75	23.38	2.22	10.55	36	649.49	61.56
30	60.50	20.00	2.66	7.52	38.1	524.93	69.80
40	78.00	15.51	3.55	4.37	42.3	366.73	83.83
50	95.50	12.67	4.43	2.86	46.5	272.48	95.32
60	113.00	10.71	5.32	2.01	50.7	211.20	104.91
70	130.50	9.27	6.21	1.49	54.9	168.89	113.03
80	148.00	8.18	7.09	1.15	59.1	138.34	120.00
90	165.50	7.31	7.98	0.92	63.3	115.50	126.05
100	183.00	6.61	8.87	0.75	67.5	97.96	131.34
110	200.50	6.03	9.75	0.62	71.7	84.17	136.01
120	218.00	5.55	10.64	0.52	75.9	73.13	140.16
130	235.00	5.14	11.52	0.45	80.1	64.14	143.88
140	253.00	4.78	12.41	0.39	84.3	56.73	147.23
150	270.50	4.47	13.30	0.34	88.5	50.54	150.26

10

20

【 0 0 2 3 】

図 2 は、公知の電気化学素子のカソード厚さの関数として、比エネルギーおよび比電力を示すグラフである。

同一の値により 2 つのカソード層の厚さを増大させることによるリチウム - ポリマー電池の比エネルギーにおける増大は、必ずや比電力を減少させることが観測される。

【 0 0 2 4 】

さて、図 3 および図 4 を参照しながら、本発明を説明しよう。

図 3 は、本発明に従うポリマー電解質を有するリチウムによる電気化学的電気発生素子 1 0 2 を断面で示す。 30

【 0 0 2 5 】

図 3 において、図 1 の素子と類似した素子は、参照符号に 1 0 0 を加えて示す。

電気化学的電気発生素子 1 0 2 は、図 1 の素子と同様に、その各々が共通のリチウム層 1 0 8、電解質層 1 1 0、1 1 2 およびカソード層 1 1 4、1 1 6 の一部をコレクタ 1 1 8、1 2 0 を形成する層とともに含む 2 つのハーフ素子 1 0 4、1 0 6 を含む。

【 0 0 2 6 】

リチウム層 1 0 8 および電解質層 1 1 0、1 1 2 の厚さは、図 1 の素子 2 の層 8、1 1 および 1 2 の厚さと同等である。

しかし、2 つのカソード層 1 1 4、1 1 6 の厚さは、相互に異なり、他方、それらの合計は、図 1 の素子 2 の 2 つのカソード層 1 4、1 6 の合計と等しい。第 1 の層 1 1 4 の厚さは、例えば、1 5 0 μm である。この例に対して、それは、1 3 0 μm と 1 7 0 μm との間、好ましくは、1 4 0 μm と 1 6 0 μm との間にあるのがよい。第 2 の層 1 1 6 の厚さは、3 0 μm であり、1 0 μm と 5 0 μm との間、好ましくは、2 0 μm と 4 0 μm との間にあるのがよい。 40

【 0 0 2 7 】

概して、厚い方の層は、8 0 μm と 2 0 0 μm との間、好ましくは、1 0 0 μm と 1 6 0 μm との間の厚さを有するのがよい。

2 つの素子 2 と 1 0 2 との電力およびエネルギーを比較しうるためには、以下のように、本発明に従い、素子 1 0 2 の表面抵抗が計算されるであろう。 30

50

【 0 0 2 8 】

2つのハーフ素子の各々の電氣的表面抵抗は、カソード層 1 1 4 , 1 1 6 のそれぞれの厚さの値について、式 (1 . 1 .) を使用して計算される。

ここで、再度、電流コレクタ 1 1 8 , 1 2 0 およびリチウム層 1 0 8 の電氣的表面抵抗は、無視できると考える。

【 0 0 2 9 】

操作温度 9 0 °C での比抵抗の値は同じままである。

それぞれ、30 μm と 150 μm とのカソード層を含む 2 つのハーフ素子を有するアセンブリからなる素子について、2 つのハーフ素子 1 0 4 , 1 0 6 の内部表面抵抗は、以下の値：

$$R_{s-d e 1} = 60.5 \Omega \text{ cm}^2$$

$$R_{s-d e 2} = 270.5 \Omega \text{ cm}^2$$

を与える。

【 0 0 3 0 】

完全な素子 1 0 2 の表面抵抗は、2 つの素子の並列結合に関して以下の式：

$$R_{s-e} = (R_{s-d e 1} R_{s-d e 2}) / (R_{s-d e 1} + R_{s-d e 2})$$

〔式中、 $R_{s-d e x}$ は、ハーフ素子 X (X = 1 , 2) の表面抵抗である。〕

によって計算される。

【 0 0 3 1 】

所定のアセンブリについて、素子の合計表面抵抗は：

$$R_{s-e} = 121 \Omega \text{ cm}^2$$

である。

【 0 0 3 2 】

単位面積当たりの最大電力 (80 % 放電で) は、ついで、式 1 . 2 . を使用して：

$$P_{s-m a x} = 10 \text{ (mW / cm}^2 \text{)}$$

である。

【 0 0 3 3 】

素子 1 0 2 の単位面積あたりに含有されるエネルギーは、式 1 . 3 . :

$$E_{s-e} = E_{s-d e 1} + E_{s-d e 2} = (e_{c a t h 1} + e_{c a t h 2}) \times \rho_{c a t h} \times Y \times E_s \times U_{m e a n}$$

の数式によって計算される。

【 0 0 3 4 】

表面電力対表面エネルギーの比は、この時、 $(P_{m a x} / E_{s-e}) = 1.52$ であり；これは、比 $(P_{m a x} / E_{s-e}) = 0.92$ を有する従来技術の素子 (表 1 参照) に関して、60 % の増大を意味する。

【 0 0 3 5 】

等価な合計カソード厚さ (180 μm) に対して、一方における第 1 のカソード 1 1 4 の厚さの 90 μm から 150 μm への増大および他方における第 2 のカソード 1 1 6 の厚さの 90 μm から 30 μm への減少は、素子の内部表面抵抗を $160.5 \Omega \text{ cm}^2$ から $121 \Omega \text{ cm}^2$ へと減少可能とする。一定の比エネルギー密度については、質量および体積が変化しないので、比電力はかなり増大することが理解される。

【 0 0 3 6 】

表 2 は、合計カソード厚さ 180 μm を有する素子 1 0 2 について異なる厚さを有する 2 つのハーフ素子 1 1 4 , 1 1 6 の表面抵抗を示す。それは、さらに、対応する素子の生ずる表面抵抗；および、各々、90 μm に等しい厚さを有する図 1 のカソード層を有する素子 2 に関しての電力利得を示す。

【 0 0 3 7 】

図 4 は、そのカソード層が合計厚さ 180 μm を有する本発明に従う素子についての最も薄いカソード層の関数としての 2 つの間の比、比電力および比エネルギーを示すグラフである。

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

d_{cath1}	d_{cath2}	表面抵抗 ハーフ素子 1	表面抵抗 ハーフ素子 2	表面抵抗 素子	P / P O
μm	μm	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	利得%
90	90	331	331	165.5	0.00
80	100	296	366	163.6	1.13
70	110	261	401	158.1	4.68
60	120	226	436	148.8	11.19
50	130	191	471	135.9	21.79
40	140	156	506	119.2	38.80
35	145	138.5	523.5	109.5	51.11
30	150	121	541	98.9	67.37
25	155	103.5	558.5	87.3	89.54
20	160	86	576	74.8	121.17
15	165	68.5	593.5	61.4	169.49
10	170	51	611	47.1	251.60

10

【0039】

1つの層の厚さを170 μm まで増大させ、かつ、他の層の厚さを10 μm まで減少させることによって、その正電極が各々厚さ90 μm を有する素子の利用可能な電力に関して

20

【0040】

したがって、本発明は、比電力；および、したがって、一定の比エネルギーでポリマー電解質を有するリチウムを有する電気化学的電気発生素子で利用可能な電力密度を増大させることを可能とする。

【0041】

所定のエネルギー密度について予想される用途に応じて電力対エネルギー比を変化させることが可能である。

本発明が示した例に限定されないことも明瞭である。電極層の厚さは、広い範囲で変化させることができ、カソード層の厚さの合計は、180 μm に限定されることなく、また、

30

【0042】

本発明は、また、リチウムおよびポリマー以外の正または負の電極材料を使用する電気発生電池に適用することもできる。

本発明は、また、薄層アセンブリを有するいずれの型の電気発生電池にも適用することができる。

【0043】

変形例として、本発明は、また、共通の正の電極層と、異なる厚さを有する2つの負の電極層とを有する電池にも適用することができ、その1つの層は、正の電極層の2つの側の各々に位置する。

40

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、公知のリチウム - ポリマー電気化学的電気発生素子を通しての断面図である。

【図 2】

図 2 は、カソードの厚さの関数としての従来技術の電気化学素子の比電力および比エネルギーを示す。

【図 3】

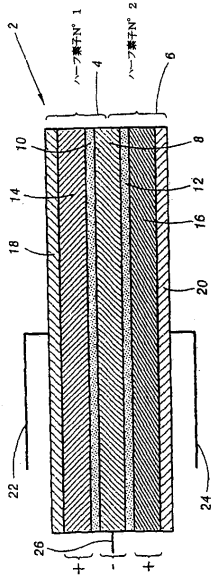
図 3 は、本発明に従うリチウム - ポリマー電気化学的電気発生素子を通しての断面図である。

【図 4】

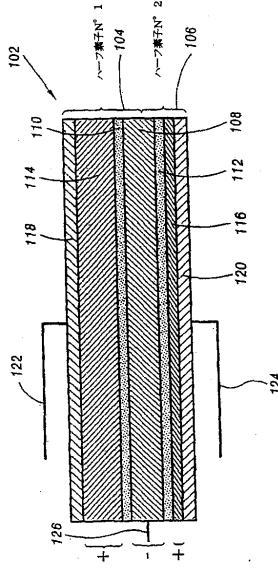
50

図 4 は、本発明に従う電気化学素子の比電力および比エネルギーを示し、カソード厚さの関数としての 2 つの素子の比を示す。

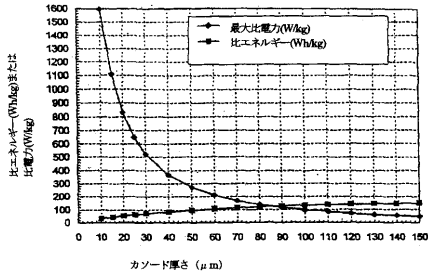
【図 1】



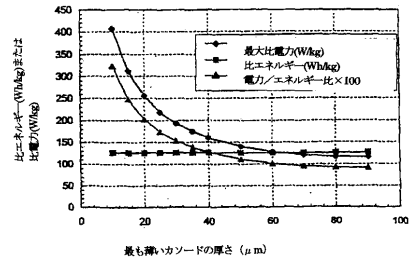
【図 3】



【図 2】



【図 4】



【国際公開パンフレット】

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
30 août 2001 (30.08.2001)

PCT

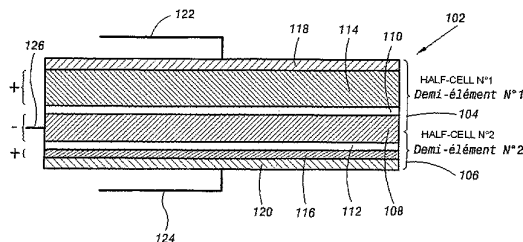
(10) Numéro de publication internationale
WO 01/63684 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : **H01M 10/04, 10/40**
- (21) Numéro de la demande internationale : **PCT/FR01/00508**
- (22) Date de dépôt international : **21 février 2001 (21.02.2001)**
- (25) Langue de dépôt : **français**
- (26) Langue de publication : **français**
- (30) Données relatives à la priorité : **00/02197 22 février 2000 (22.02.2000) FR**
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **ELECTRICITE DE FRANCE - SERVICE NATIONAL**
[FR/FR]; 22-30 avenue de Wagram, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **LASCAUD, Stéphane** [FR/FR]; 25, rue des Sablons, F-77300 Fontainebleau (FR).
- (74) Mandataire : **MONCHENY, Michel**; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ELECTROCHEMICAL GENERATOR ELEMENT AND CORRESPONDING BATTERY

(54) Titre : ELEMENT DE GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE ET BATTERIE CORRESPONDANTE



(57) Abstract: The invention concerns an electrochemical generator element (102) comprising successively a first electrode layer having a polarity (114), a first electrolyte layer (110), a second electrode layer with reverse polarity (108), a second electrolyte layer (112), a second electrode layer with said polarity (116). The electrode layers of said polarity (114, 116) are connected by a parallel connection. It further comprises current collectors (118, 120) connected to the electrode layers with said polarity (114, 116). The thickness of the first electrode layer with said polarity (114) is different from the thickness of said second electrode layer with said polarity (116). The invention is applicable to lithium-polymer storage batteries.

WO 01/63684 A1

(57) Abrégé : Cet élément de générateur électrochimique (102) comporte successivement une première couche d'électrode d'une polarité (114), une première couche d'électrolyte (110), une couche d'électrode d'une polarité inverse (108), une deuxième couche d'électrolyte (112), une deuxième couche d'électrode de ladite polarité (116). Les couches d'électrode de ladite polarité (114, 116) sont connectées par une connexion en parallèle. Il comporte en outre des collecteurs de courant (118, 120) connectés aux couches d'électrodes de ladite polarité (114, 116). L'épaisseur de ladite première couche d'électrode de ladite polarité (114) est différente de l'épaisseur de ladite deuxième couche d'électrode de ladite polarité (116). L'invention s'applique aux accumulateurs du type lithium-polymère.

WO 01/63684 A1



NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

WO 01/63684

PCT/FR01/00508

Elément de générateur électrochimique et batterie
correspondante

La présente invention concerne un élément de
générateur électrochimique comportant successivement une
première couche d'électrode d'une polarité, une première
5 couche d'électrolyte, une couche d'électrode d'une polarité
inverse, une deuxième couche d'électrolyte, une deuxième
couche d'électrode de ladite polarité, lesdites couches
d'électrodes de ladite polarité étant connectés par une
connexion en parallèle, l'élément comportant en outre des
10 collecteurs de courant connectés aux couches d'électrodes de
ladite polarité.

L'invention s'applique par exemple aux batteries
électrochimiques au lithium-polymère pour des véhicules
électriques ou des applications stationnaires.

15 On connaît des générateurs électrochimiques au
lithium à électrolyte polymère. De tels générateurs
comprennent généralement des éléments constitués par deux
demi-éléments connectés électriquement en parallèle.

Chaque demi-élément est réalisé par une couche de
20 cathode qui est appliquée par l'intermédiaire d'une couche
d'électrolyte sur l'une de deux faces d'une couche en
lithium. Le courant est prélevé par des collecteurs de
courant agencés sur la surface libre des cathodes et des
pattes collectrice reliées à la couche de lithium.

25 Les couches de cathode sur les deux côtés de la
couche de lithium ont la même épaisseur (Figure 1). Afin
d'augmenter l'énergie spécifique (énergie massique) d'un tel
générateur électrochimique, on augmente l'épaisseur des deux
couches cathodiques de la même valeur. De façon
30 correspondante, on augmente aussi l'épaisseur de la couche
en lithium. Ceci a pour effet que la puissance spécifique

WO 01/63684

PCT/FR01/00508

(puissance massique) maximale diminue en raison de l'augmentation de la résistance de l'élément.

L'invention a pour but de pallier cet inconvénient et de fournir un élément électrochimique dans lequel
5 l'énergie spécifique est sensiblement indépendante de la puissance spécifique maximale.

A cet effet, l'invention a pour objet un élément de générateur électrochimique du type précité, caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite première couche d'électrode de
10 ladite polarité est différente de l'épaisseur de ladite deuxième couche d'électrode de ladite polarité.

L'invention a également pour objet une batterie électrochimique comportant au moins un élément de générateur électrochimique du type défini ci-dessus.

15 L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple et faite en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la Figure 1 est une coupe transversale d'un
20 élément de générateur électrochimique au lithium polymère connu ;

- la Figure 2 montre l'énergie spécifique et la puissance spécifique d'un élément électrochimique de l'état de la technique en fonction de l'épaisseur des cathodes ;

25 - la Figure 3 est une coupe transversale d'un élément générateur électrochimique au lithium polymère selon l'invention ; et

- la Figure 4 montre l'énergie spécifique et la puissance spécifique des éléments électrochimiques selon
30 l'invention et indique le ratio entre ces deux dernières en fonction de l'épaisseur de cathode.

Pour mieux comprendre l'effet de l'invention, on va tout d'abord décrire le problème posé par l'état de la technique en se référant aux figures 1 et 2.

WO 01/63684

PCT/FR01/00508

La Figure 1 montre en coupe transversale un élément de générateur électrochimique 2 de l'état de la technique. L'élément comprend deux demi-éléments 4, 6 qui sont constitués chacun par une couche en lithium 8 commune, une
5 couche d'électrolyte 10, 12, une couche d'électrode positive 14, 16 et un collecteur de courant 18, 20.

Des conducteurs électriques 22, 24 sont connectés aux collecteurs 18, 20 et un conducteur électrique 26 est connecté à la couche en lithium 8.

10 En fonction du type d'accumulateur, les conducteurs 24, 26 peuvent être connectés directement aux couches d'électrode positive 14, 16, de telle façon que la collection de courant soit effectuée par les conducteurs 24, 26.

15 Les deux conducteurs électriques 22, 24 sont connectés à un côté d'un utilisateur (non représenté), tandis que le conducteur électrique 26 est connecté à l'autre côté de l'utilisateur de sorte qu'il se forme une connexion en parallèle des deux demi-éléments 4, 6.

20 Les couches d'électrolyte 10, 12 ont chacune une épaisseur de 30 μm et séparent les couches d'électrodes positives 14, 16 de la couche en lithium 8 commune qui sert comme électrode négative.

La couche en lithium a une épaisseur comprise entre
25 10 μm et 150 μm , de préférence entre 30 μm et 70 μm .

Les couches d'électrodes positives 14, 16 présentent chacune (dans cet exemple) une épaisseur de 90 μm et sont fabriquées en un matériau qui contient une certaine quantité Y de V_2O_5 , généralement plus de 50%. Cette quantité de V_2O_5
30 détermine la capacité spécifique qui est dans le cas de Y = 54%, 153 Ah/kg.

En variante, on peut utiliser un oxyde de nickel, de cobalt, de manganèse ou un mélange de ces oxydes au lieu de V_2O_5 .

WO 01/63684

PCT/FR01/00508

La résistance surfacique interne d'un demi-élément est calculée par la formule suivante :

$$R_{s_de} = R_{s_Li/e1} + r_{s_e1} \cdot e_{e1} + r_{s_cath} \cdot e_{cath} \quad (1.1.)$$

où $R_{s_Li/e1}$ est la résistance surfacique d'interface entre l'électrolyte 10, 12 et la couche anodique en lithium 8. Elle a pour valeur $10 \Omega \text{ cm}^2$. r_{s_e1} est la résistance spécifique de l'électrolyte 10, 12 ($r_{s_e1} = 0,2 \Omega \text{ cm}^2/\mu\text{m}$). r_{s_cath} est la résistance spécifique des cathodes 14, 16 à 80% de profondeur de décharge ($r_{s_cath} = 3,5 \Omega \text{ cm}^2/\mu\text{m}$).

e_{e1} et e_{cath} sont l'épaisseur de la couche d'électrolyte 10, 12 ($e_{e1} = 30 \mu\text{m}$) et l'épaisseur de la couche de cathode 14, 16 ($e_{cath} = 90 \mu\text{m}$).

Les résistances surfaciques indiquées sont valables pour une température de 90°C .

Les résistances électriques des collecteurs de courant 22, 24, 26 et du lithium 8 sont considérées comme négligeables devant les résistances surfaciques d'interface, d'électrolyte et de cathode.

Pour l'élément électrochimique 2 donné, un demi-élément 4, 6 a donc la résistance surfacique:

$$R_{s_de} = 10 \Omega \text{ cm}^2 + 0,2 \Omega \text{ cm}^2/\mu\text{m} \cdot 30 \mu\text{m} + 3,5 \Omega \text{ cm}^2/\mu\text{m} \cdot 90 \mu\text{m} = 331 \Omega \text{ cm}^2.$$

La résistance surfacique interne d'un tel élément est calculée par la formule suivante (connexion en parallèle) :

$$R_{s_e} = \frac{R_{s_de} R_{s_e}}{R_{s_de} + R_{s_e}} = \frac{R_{s_de}}{2}$$

Pour l'exemple donné la résistance surfacique est

$$R_{s_e} = \frac{331 \Omega \text{ cm}^2}{2} = 165,5 \Omega \text{ cm}^2.$$

La puissance surfacique maximale produite par un tel élément 2 au lithium-polymère est donnée par la relation suivante :

WO 01/63684

PCT/FR01/00508

$$P_{s_max} = \frac{U_0^2}{4R_{s_e}} \quad (1.2.)$$

où U_0 est la tension à vide de l'élément 2 (2,2 V à 80% de décharge).

L'énergie par unité de surface est donnée par la
5 formule suivante :

$$E_{s_e} = E_{s_de1} + E_{s_de2} = (e_{cath1} + e_{cath2}) \cdot \rho_{cath} \cdot Y \cdot E_s \cdot U_{moy} \quad (1.2.)$$

où E_{s_deX} est l'énergie surfacique du demi-élément 1
ou 2 ; e_{cathX} est l'épaisseur de la cathode correspondante, ρ
10 est la densité de la cathode ($\rho = 2,1 \text{ g/cm}^3$), Y est la
teneur en V_2O_5 de la cathode en % en poids (54%), E_s est la
capacité spécifique de V_2O_5 (153 Ah/kg) et U_{moy} est la tension
moyenne de 2,55 V.

$E_{s_e} = 7,98 \text{ mWh/cm}^2$ pour l'exemple donné.

15 Afin d'augmenter l'énergie surfacique spécifique
d'un élément au lithium-polymère 2, on a déjà proposé
d'augmenter l'épaisseur des deux couches de cathode 14, 16.
Ceci a comme résultat que la résistance surfacique des deux
demi-éléments 4, 6 augmente tandis que la tension à vide de
20 l'élément 2 reste constante et ainsi la puissance surfacique
et, en conséquence, la puissance spécifique de l'élément 2
diminue.

L'épaisseur de la couche lithium reste constante.

Le rapport entre la puissance maximale de l'élément
25 2 et l'énergie spécifique de l'élément 2 diminue avec
l'augmentation de l'épaisseur des couches de cathodes.

Le tableau 1 montre, en fonction de l'épaisseur des
cathodes, les valeurs de résistance surfacique, de puissance
surfacique à 80% de décharge, d'énergie surfacique, le
30 rapport de la puissance surfacique à l'énergie surfacique,
la masse surfacique, la puissance spécifique et l'énergie
spécifique. Les valeurs sont établies à une température de
90°C.

WO 01/63684

PCT/FR01/00508

5

TABLEAU 1

Epaisseur cathodique	Résistance Surfactive	Puissance surf. max.	Energie surf.	Pmax/Energie	Masse surfacique	Puissance spécifique max.	Energie spécifique
μm	Ohm.cm^2	mW/cm^2	mWh/cm^2		Mg/cm^2	W/kg	Wh/kg
10	25,50	47,45	0,89	53,53	29,7	1597,68	29,85
15	34,25	35,33	1,33	26,57	31,8	1110,96	41,82
20	43,00	28,14	1,77	15,87	33,9	830,07	52,30
25	51,75	23,38	2,22	10,55	36	649,49	61,56
30	60,50	20,00	2,66	7,52	38,1	524,93	69,80
40	78,00	15,51	3,55	4,37	42,3	366,73	83,83
50	95,50	12,67	4,43	2,86	46,5	272,48	95,32
60	113,00	10,71	5,32	2,01	50,7	211,20	104,91
70	130,50	9,27	6,21	1,49	54,9	168,89	113,03
80	148,00	8,18	7,09	1,15	59,1	138,34	120,00
90	165,50	7,31	7,98	0,92	63,3	115,50	126,05
100	183,00	6,61	8,87	0,75	67,5	97,96	131,34
110	200,50	6,03	9,75	0,62	71,7	84,17	136,01
120	218,00	5,55	10,64	0,52	75,9	73,13	140,16
130	235,00	5,14	11,52	0,45	80,1	64,14	143,88
140	253,00	4,78	12,41	0,39	84,3	56,73	147,23
150	270,50	4,47	13,30	0,34	88,5	50,54	150,26

WO 01/63684

PCT/FR01/00508

La Figure 2 est un graphique montrant l'énergie spécifique et de la puissance spécifique en fonction de l'épaisseur de cathode d'un élément électrochimique connu.

On constate qu'une augmentation de l'énergie spécifique d'une cellule au lithium-polymère par augmentation de la même valeur des épaisseurs des deux couches cathodiques n'est pas possible sans réduire la puissance spécifique.

Maintenant l'invention sera décrite en se référant aux Figures 3 et 4.

La Figure 3 montre un élément de générateur électrochimique 102 au lithium à électrolyte polymère selon l'invention, en coupe transversale.

Sur la Figure 3, les éléments analogues à ceux de la Figure 1 sont désignés par des numéros de référence augmentés de 100.

L'élément de générateur électrochimique 102 comporte, comme l'élément de la Figure 1, deux demi-éléments 104, 106 comportant chacun une partie d'une couche de lithium 108 commune, une couche d'électrolyte 110, 112 et une couche de cathode 114, 116 ainsi qu'une couche formant collecteur 118, 120.

Les épaisseurs de la couche de lithium 108 et des couches d'électrolyte 110, 112 sont les mêmes que celles des couches 8, 11 et 12 de l'élément 2 de la Figure 1.

En revanche, les épaisseurs des deux couches de cathode 114, 116 sont différentes l'une par rapport à l'autre tandis que leur somme est égale à celle des deux couches de cathode 14, 16 de l'élément 2 de la Figure 1. L'épaisseur de la première couche 114 est par exemple de 150 μm . Pour cet exemple, elle peut être comprise entre 130 μm et 170 μm , de préférence entre 140 μm et 160 μm . L'épaisseur de la deuxième couche 116 est de 30 μm , et peut être

WO 01/63684

PCT/FR01/00508

comprise entre 10 μm et 50 μm , de préférence entre 20 μm et 40 μm .

De façon générale, la couche la plus épaisse peut avoir une épaisseur comprise entre 80 μm et 200 μm , de préférence entre 100 et 160 μm .

Afin de pouvoir comparer la puissance et l'énergie des deux éléments 2 et 102, on va calculer la résistance surfacique de l'élément 102 selon l'invention comme suit.

La résistance surfacique électrique de chacun des deux demi-éléments est calculée en utilisant la formule (1.1.) pour des valeurs respectives d'épaisseur des couches cathodiques 114, 116.

La encore, les résistances surfaciques électriques des collecteurs de courant 118, 120 et de la couche 108 de lithium sont considérées comme négligeables.

Les valeurs des résistances spécifiques à une température de fonctionnement de 90°C restent les mêmes.

Pour un élément constitué d'un assemblage de deux demi-éléments comportant des couches de cathode de 30 μm et 150 μm respectivement, le calcul de la résistance surfacique interne des deux demi-éléments 104, 106 donne les valeurs suivantes :

$$R_{s_de1} = 60,5 \, \Omega \, \text{cm}^2$$

$$R_{s_de2} = 270,5 \, \Omega \, \text{cm}^2.$$

La résistance surfacique de l'élément complet 102 est calculée par la formule suivante relative à la connexion en parallèle des deux éléments.

$$R_{s_e} = \frac{R_{s_de1} R_{s_de2}}{R_{s_de1} + R_{s_de2}} \text{ où } R_{s_deX} \text{ est la résistance}$$

surfacique du demi-élément X ($X \in \{1, 2\}$).

Pour l'ensemble donné la résistance surfacique totale de l'élément est :

$$R_{s_e} = 121 \, \Omega \, \text{cm}^2.$$

WO 01/63684

PCT/FR01/00508

La puissance maximum (à 80% de décharge) par unité de surface vaut alors, en utilisant la formule 1.2. :

$$P_{s_max} = 10 \frac{mW}{cm^2}$$

L'énergie contenue par unité de surface de l'élément 102 est calculée par la relation de la formule 1.3. :

$$E_{s_e} = E_{s_de1} + E_{s_de2} = (e_{cath1} + e_{cath2}) \cdot p_{cath} \cdot Y \cdot E_s \cdot U_{moy}$$

Le rapport de la puissance surfacique à l'énergie surfacique est alors :

$\frac{P_{ms}}{E_{s_e}} = 1,52$, ce qui signifie une augmentation de 60% par rapport à l'élément de l'état de la technique qui a un rapport $\frac{P_{ms}}{E_{s_e}} = 0,92$ (cf. tableau 1).

On conçoit que pour une épaisseur totale de cathode équivalente (180 μm), l'augmentation d'épaisseur de la première cathode 114 de 90 μm à 150 μm , d'une part, et la diminution d'épaisseur de la deuxième cathode 116 de 90 μm à 30 μm , d'autre part, permet de diminuer la résistance surfacique interne de l'élément de 160,5 Ωcm^2 à 121 Ωcm^2 . Pour une densité d'énergie spécifique constante, puisque la masse et le volume n'ont pas changé, la puissance spécifique est fortement augmentée.

Le tableau 2 montre les résistances surfaciques de deux demi-éléments 114, 116 de différentes épaisseurs pour un élément 102 avec une épaisseur totale de cathode de 180 μm . Il montre en outre la résistance surfacique résultante de l'élément correspondant, ainsi que le gain de puissance par rapport à un élément 2 à couches cathodiques de la figure 1 ayant chacune une épaisseur égale à 90 μm .

La Figure 4 est un graphique montre la puissance spécifique, l'énergie spécifique ainsi que le rapport entre ces deux dernières en fonction de l'épaisseur de la couche cathodique la moins épaisse pour un élément selon

WO 01/63684

PCT/FR01/00508

l'invention dont les couches cathodiques ont une somme
d'épaisseurs de 180 μm .

WO 01/63684

PCT/FR01/00508

TABLEAU 2

d _{cath1} .	d _{cath2} .	Résistance surf. demi- el.1	Résistance surf. demi- el.2	Résistance surf. élément	P/PO
μm	μm	Ohm.cm ²	Ohm.cm ²	Ohm.cm ²	Gain %
90	90	331	331	165,5	0,00
80	100	296	366	163,6	1,13
70	110	261	401	158,1	4,68
60	120	226	436	148,8	11,19
50	130	191	471	135,9	21,79
40	140	156	506	119,2	38,80
35	145	138,5	523,5	109,5	51,11
30	150	121	541	98,9	67,37
25	155	103,5	558,5	87,3	89,54
20	160	86	576	74,8	121,17
15	165	68,5	593,5	61,4	169,49
10	170	51	611	47,1	251,60

5 On constate qu'il est possible par l'augmentation de l'épaisseur d'une couche à 170 μm et la diminution de l'épaisseur de l'autre couche à 10 μm , d'augmenter la puissance spécifique d'un facteur 2,5 par rapport à la puissance disponible d'un élément dont les électrodes positives ont chacune une épaisseur de 90 μm .

10 L'invention permet donc d'accroître la puissance spécifique et en conséquence la densité de puissance disponible dans un élément de générateur électrochimique au lithium à électrolyte polymère à énergie spécifique constante.

15 Elle permet de moduler le rapport de la puissance à l'énergie en fonction de l'application envisagée pour une densité d'énergie donnée.

WO 01/63684

PCT/TR01/00508

Il est clair que l'invention n'est pas limitée à l'exemple donné. Les épaisseurs des couches d'électrode, peuvent être modifiées dans de larges plages et la somme des épaisseurs des couches cathodiques n'est pas limitée à 180
5 μm mais peut aussi être modifiée.

L'invention peut aussi être appliquée à des cellules électrogénératrices utilisant d'autres matériaux d'électrodes positive ou négative que du lithium et du polymère.

10 En général, elle peut être appliquée à tout type de cellule électrogénératrice d'assemblage à couche mince.

En variante, l'invention peut également être appliquée à des cellules ayant une couche d'électrode positive commune et deux couches d'électrodes négatives
15 ayant des épaisseurs différentes, dont une couche est disposée de chacun des deux côtés de la couche d'électrode positive.

WO 01/63684

PCT/FR01/00508

REVENDICATIONS

- 1 - Elément de générateur électrochimique (102) comportant successivement une première couche d'électrode d'une polarité (114), une première couche d'électrolyte (110), une couche d'électrode d'une polarité inverse (108), une deuxième couche d'électrolyte (112), une deuxième couche d'électrode de ladite polarité (116), lesdites couches d'électrodes de ladite polarité (114, 116) étant connectés par une connexion en parallèle, l'élément comportant en outre des collecteurs de courant (118, 120) connectés aux couches d'électrodes de ladite polarité (114, 116), caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite première couche d'électrode de ladite polarité (114) est différente de l'épaisseur de ladite deuxième couche d'électrode de ladite polarité (116).
- 2 - Elément selon la revendication 1, caractérisé en ce que les couches d'électrodes de ladite polarité sont des couches d'électrode positives (114, 116), et en ce que la couche d'électrode de ladite polarité inverse est une couche d'électrode négative.
- 3 - Elément selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite couche d'électrode négative (108) est en lithium ou en alliage à base de lithium, lesdites couches d'électrolyte (110, 112) sont en un matériau solide polymère et lesdites couches d'électrode positives (114, 116) sont en un matériau composite comportant de l'oxyde de vanadium, de nickel, de cobalt ou de manganèse ou d'un mélange de ces derniers.
- 4 - Elément selon la revendication 2 ou la revendication 3, caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite première couche d'électrode positive (114) est comprise entre 80 μm et 200 μm , de préférence entre 100 μm et 160 μm .
- 5 - Elément selon la revendication 2 ou la revendication 3, caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite

WO 01/63684

PCT/FR01/00508

première couche d'électrode positive (114) est comprise entre 130 μm et 170 μm , de préférence entre 140 μm et 160 μm .

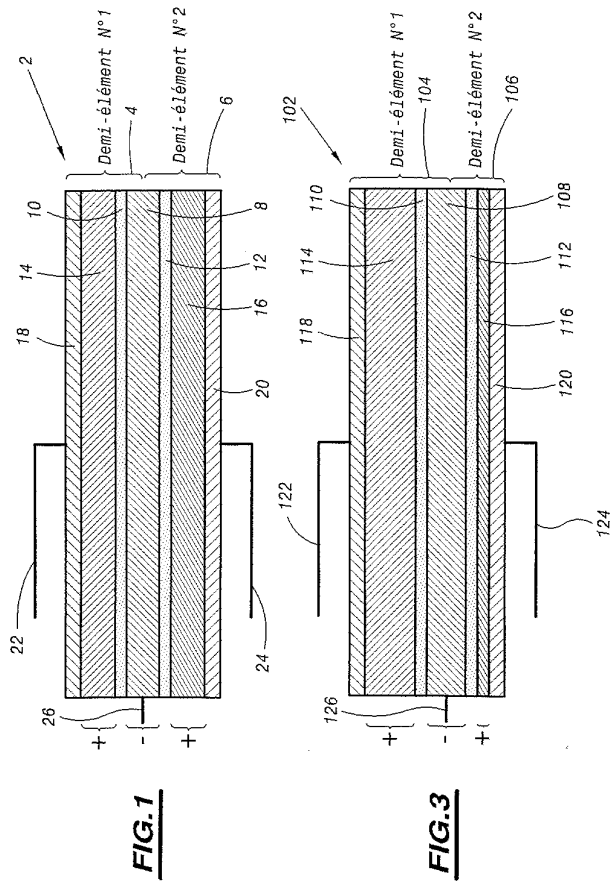
5 6 - Élément selon la revendication 4 ou la revendication 5, caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite deuxième électrode positive (116) est comprise entre 10 μm et 50 μm , de préférence entre 20 μm et 40 μm .

7 - Batterie électrochimique comportant au moins un élément selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

WO 01/63684

PCT/FR01/00588

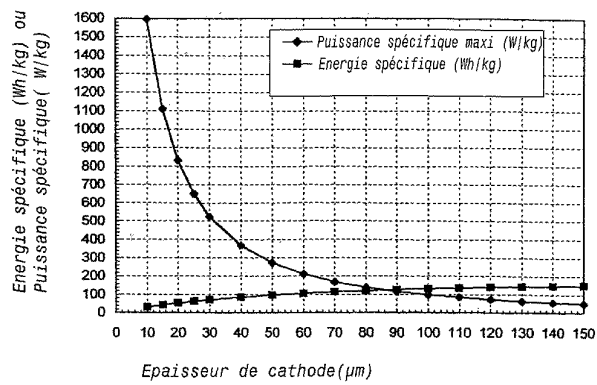
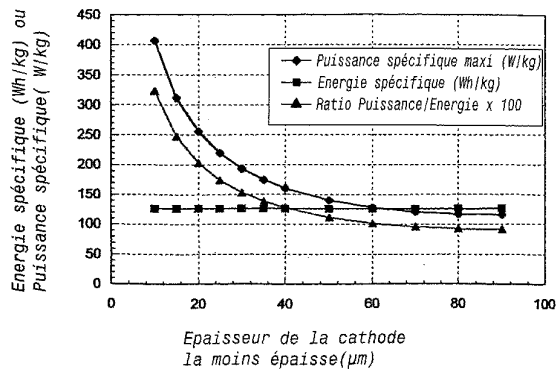
1/2



WO 01/63684

PCT/FR01/00508

2/2

**FIG.2****FIG.4**

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/FR 01/00508
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M10/04 H01M10/40		
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) IPC 7 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 practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 840 087 A (WARREN PAUL C ET AL) 24 November 1998 (1998-11-24) figure 5 column 3, line 1 - line 23 column 4, line 18 - line 20 example 5	1-4,7
A	WO 99 60651 A (DELPHI TECH INC ; VALENCE TECHNOLOGY INC (US)) 25 November 1999 (1999-11-25) page 2, line 15 - line 28 page 8, line 16 - line 30 page 21, line 27 - line 31 example 8 --- -/-	1-4,7
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 document 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 ** 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 *R* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 5 June 2001		Date of mailing of the international search report 13/06/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gamez, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: of Application No
PCT/FR 01/00508

C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 298 800 A (ELF AQUITAINE ;HYDRO QUEBEC (CA)) 11 January 1989 (1989-01-11) column 2, line 13 - line 29 column 8, line 27 - line 43 column 8, line 61 -column 9, line 8 -----	1-3,6,7
A	US 4 315 061 A (IKEDA HIRONOSUKE ET AL) 9 February 1982 (1982-02-09) figure 1 column 1, line 34 - line 55 column 3, line 19 - line 36 -----	1-3,7
A	US 5 902 697 A (KALNOKI-KIS TIBOR ET AL) 11 May 1999 (1999-05-11) column 3, line 23 - line 41 examples 2,4,6 -----	1-3,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 February 2000 (2000-02-29) -& JP 11 307084 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 5 November 1999 (1999-11-05) abstract -----	1-3,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members			International Application No. PCT/FR 01/00508	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5840087 A	24-11-1998	AU 729892 B AU 4483097 A CN 1230294 A EP 0938757 A JP 2000503161 T WO 9812765 A	15-02-2001 14-04-1998 29-09-1999 01-09-1999 14-03-2000 26-03-1998	
WO 9960651 A	25-11-1999	US 6063519 A AU 3897499 A EP 1078410 A	16-05-2000 06-12-1999 28-02-2001	
EP 0298800 A	11-01-1989	FR 2616970 A AT 89102 T CA 1340407 A DE 3880747 A DE 3880747 T ES 2041817 T WO 8810519 A JP 1503660 T JP 3047355 B US 5100746 A	23-12-1988 15-05-1993 23-02-1999 09-06-1993 11-11-1993 01-12-1993 29-12-1988 07-12-1989 29-05-2000 31-03-1992	
US 4315061 A	09-02-1982	CA 1126808 A DE 3022907 A FR 2460043 A GB 2056159 A, B HK 23984 A	29-06-1982 08-01-1981 16-01-1981 11-03-1981 23-03-1984	
US 5902697 A	11-05-1999	AU 3977399 A EP 1078407 A WO 9960639 A	06-12-1999 28-02-2001 25-11-1999	
JP 11307084 A	05-11-1999	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No PCT/FR 01/00508	
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 HO1M10/04 HO1M10/40	
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) CIB 7 HO1M	
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 réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ, WPI Data	
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents
A	US 5 840 087 A (WARREN PAUL C ET AL) 24 novembre 1998 (1998-11-24) figure 5 colonne 3, ligne 1 - ligne 23 colonne 4, ligne 18 - ligne 20 exemple 5
A	WO 99 60651 A (DELPHI TECH INC ; VALENCE TECHNOLOGY INC (US)) 25 novembre 1999 (1999-11-25) page 2, ligne 15 - ligne 28 page 8, ligne 16 - ligne 30 page 21, ligne 27 - ligne 31 exemple 8
	1-4,7
	1-4,7
☒ 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 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
5 juin 2001	13/06/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax. (+31-70) 340-3816	Fonctionnaire autorisé Gamez, A

Formule PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1997)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/00508

C (suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 298 800 A (ELF AQUITAINE ;HYDRO QUEBEC (CA)) 11 janvier 1989 (1989-01-11) colonne 2, ligne 13 - ligne 29 colonne 8, ligne 27 - ligne 43 colonne 8, ligne 61 -colonne 9, ligne 8 -----	1-3,6,7
A	US 4 315 061 A (IKEDA HIRONOSUKE ET AL) 9 février 1982 (1982-02-09) figure 1 colonne 1, ligne 34 - ligne 55 colonne 3, ligne 19 - ligne 36 -----	1-3,7
A	US 5 902 697 A (KALNOKI-KIS TIBOR ET AL) 11 mai 1999 (1999-05-11) colonne 3, ligne 23 - ligne 41 exemples 2,4,6 -----	1-3,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 février 2000 (2000-02-29) -& JP 11 307084 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 5 novembre 1999 (1999-11-05) abrégé -----	1-3,7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE				Demande internationale No	
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets				PCT/FR 01/00508	
Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets		Date de publication
US 5840087 A		24-11-1998	AU 729892 B		15-02-2001
			AU 4483097 A		14-04-1998
			CN 1230294 A		29-09-1999
			EP 0938757 A		01-09-1999
			JP 2000503161 T		14-03-2000
			WO 9812765 A		26-03-1998
WO 9960651 A		25-11-1999	US 6063519 A		16-05-2000
			AU 3897499 A		06-12-1999
			EP 1078410 A		28-02-2001
EP 0298800 A		11-01-1989	FR 2616970 A		23-12-1988
			AT 89102 T		15-05-1993
			CA 1340407 A		23-02-1999
			DE 3880747 A		09-06-1993
			DE 3880747 T		11-11-1993
			ES 2041817 T		01-12-1993
			WO 8810519 A		29-12-1988
			JP 1503660 T		07-12-1989
			JP 3047355 B		29-05-2000
			US 5100746 A		31-03-1992
US 4315061 A		09-02-1982	CA 1126808 A		29-06-1982
			DE 3022907 A		08-01-1981
			FR 2460043 A		16-01-1981
			GB 2056159 A,B		11-03-1981
			HK 23984 A		23-03-1984
US 5902697 A		11-05-1999	AU 3977399 A		06-12-1999
			EP 1078407 A		28-02-2001
			WO 9960639 A		25-11-1999
JP 11307084 A		05-11-1999	AUCUN		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,S

(74)代理人 100077506

弁理士 戸水 辰男

(72)発明者 ラスコド, ステファース

フランス共和国エフ - 7 7 3 0 0 フォンテヌブロー, リュ・ドゥ・サブロン, 2 5

F ターム(参考) 5H029 AJ01 AK02 AL12 AM11 BJ12 DJ09 HJ04