

(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2004-506302

(P2004-506302A)

(43) 公表日 平成16年2月26日(2004.2.26)

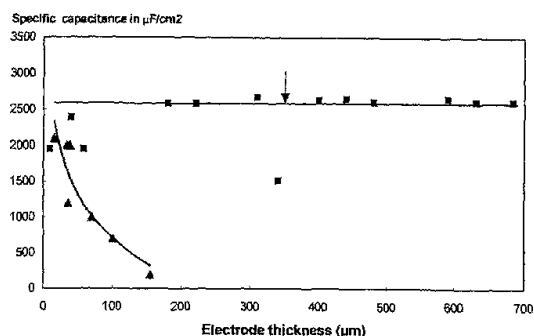
(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H01B 1/08	H01B 1/08	4G048
C01G 51/00	C01G 51/00 A	5G301
H01G 9/058	H01G 9/00 301A	5H018
// H01B 1/20	H01B 1/20 Z	5H026
H01M 4/24	H01M 4/24 Z	5H032
	審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 45 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2002-518555 (P2002-518555)	(71) 出願人	503050445
(86) (22) 出願日	平成13年7月26日 (2001.7.26)		エネルギーオンデルツォイク セントラム
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月5日 (2003.2.5)		ネーデルランド
(86) 国際出願番号	PCT/NL2001/000621		オランダ国 エヌエルー 1 7 5 5 エルイ
(87) 国際公開番号	W02002/013302		ー ペッテン ベスタードゥインベーク
(87) 国際公開日	平成14年2月14日 (2002.2.14)		3
(31) 優先権主張番号	1015886	(74) 代理人	100065215
(32) 優先日	平成12年8月7日 (2000.8.7)		弁理士 三枝 英二
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)	(74) 代理人	100076510
(31) 優先権主張番号	1017632		弁理士 掛樋 悠路
(32) 優先日	平成13年3月19日 (2001.3.19)	(74) 代理人	100086427
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)		弁理士 小原 健志
(31) 優先権主張番号	1018266	(74) 代理人	100090066
(32) 優先日	平成13年6月12日 (2001.6.12)		弁理士 中川 博司
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合酸化物材料、電極、および該電極の製造方法、およびそれを備える電気化学セル

(57) 【要約】

本発明は、実験式 ABO_y の高電子導電率を有する混合酸化物材料に関し、ここで、 $y \neq 3$ であり、そしてAは Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm および Gd から選択される少なくとも1つの金属を含み、そしてBは、Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W および Zr からなる群から選択される少なくとも1つの金属を含み、ここで、A および B 両方ともが Nb であることはできず、そしてここで、化合物 $SrVO_{2.5}$ が排除される。該材料は、 $y = 3 - \delta$ であり、そして $\delta \neq 0$ であり、 δ の値が約 -0.2 ~ 約 -0.05 の範囲または +0.05 ~ +0.7 の範囲にある、ペロブスカイト型材料であり得る。該材料はまた、 $y = 2.5 - \xi$ であり、そして ξ が約 -0.2 ~ 約 -0.05 の範囲または +0.05 ~ 約 +0.3 の範囲の値を有する、ブラウン-ミレライト型材料であり得る。本発明はまた、このタイプの混合酸化物材料から製造され得る電気化学セル用電極、混合酸化物材料から電極を製造する方法、および本発明に従う混合酸化物材料から作製されたこのタイプ



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

実験式 ABO_y [ここで、 $y \neq 3$ であり、そして A は Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm および Gd から選択される少なくとも 1 つの金属を含み、そして B は、Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W および Zr からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属を含み、ここで、A および B 両方ともが Nb であることはできず、そしてここで、化合物 $SrVO_{2.5}$ が排除される] により特徴付けられる、高電子導電率を有する混合酸化物材料。

【請求項 2】

該材料が、 $y = 3 - \delta$ であり、ここで $\delta \neq 0$ であり、そして δ が約 $-0.2 \sim$ 約 -0.05 の範囲または約 $+0.05 \sim$ 約 $+0.7$ の範囲の値を有する、ペロブスカイト型材料であることを特徴とする、請求項 1 に記載の混合酸化物材料。 10

【請求項 3】

該材料が、 $y = 2.5 - \xi$ であり、そして ξ が約 $-0.2 \sim$ 約 -0.05 の範囲または約 $+0.05 \sim$ 約 $+0.3$ の範囲の値を有する、ブラウン-ミレライト型材料であることを特徴とする、請求項 1 に記載の混合酸化物材料。

【請求項 4】

A および / または B が別の金属でドーピングされた金属を含み、A および B についてのドーピング金属が A および B について与えられる選択肢から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 の 1 以上に記載の混合酸化物材料。 20

【請求項 5】

A が $Sm_x Sr_{(1-x)}$ を含み、 x が約 $0.4 \sim$ 約 0.6 の範囲にあることを特徴とする、請求項 4 に記載の混合酸化物材料。

【請求項 6】

A が $Nd_x Sr_{(1-x)}$ を含み、 x が約 $0.4 \sim$ 約 0.6 の範囲にあることを特徴とする、請求項 4 に記載の混合酸化物材料。

【請求項 7】

B が Co を含むことを特徴とする、前述の請求項 1 ~ 6 の 1 以上に記載の混合酸化物材料。

【請求項 8】

B が Fe を含むことを特徴とする、前述の請求項 1 ~ 6 の 1 以上に記載の混合酸化物材料。

【請求項 9】

B が $Co_{(1-x)} Fe_x$ を含み、 x が約 $0.2 \sim$ 約 0.6 の範囲にあることを特徴とする、請求項 7 および 8 に記載の混合酸化物材料。

【請求項 10】

電極が請求項 1 ~ 9 の 1 以上に記載の混合酸化物材料を含むことを特徴とする、高電子導電率を有する材料から製造され得る電気化学セル用電極。

【請求項 11】

好適な支持体を提供する工程、ならびに混合酸化物、1 以上の結合剤および少なくとも 1 つの溶媒の混合物を適用し、続いて該溶媒を除去し、そして必要に応じて続いて熱処理をすることによって、その上に混合酸化物の凝集層を形成させる工程を含む、電気化学セル用電極の製造法であって、請求項 1 ~ 10 の 1 以上に記載の混合酸化物材料を含む凝集層が該支持体上に形成されることを特徴とする、方法。 40

【請求項 12】

前記支持体がマトリックスであり、そして前記混合酸化物が該マトリックス中に収容されて、そしてそれと共に凝集ユニットを形成することを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記支持体が放出特性を有し、そして混合酸化物材料を含む前記層が、該支持体上におけ 50

る適用後、除去されて、そして必要に応じて熱処理に供せられることを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 10 に記載の電極を少なくとも 1 つ含むことを特徴とする、少なくとも 2 つの電極および電解質を含む電気化学セル。

【請求項 15】

炭素電極、 RuO_2 電極および $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 電極から選択される電極を更に含むことを特徴とする、請求項 14 に記載の電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、第一に、高電子導電率 (high electron conductivity) を有する混合酸化物材料に関する。

【0002】

このタイプの材料は、DE - C - 196 40 926 から公知である。

【0003】

上記刊行物は、タイプ A ($\text{B}_1 - x\text{C}_x$) O_3 [ここで、 $0 < x < 1$ である] の化合物を記載し；このタイプの材料は、電気化学セル用電極を製造するために使用される。A は、周期系の I Ia 族 (アルカリ土類金属) またはランタニド類から選択される金属カチオン、またはその混合物を意味し；B は、白金金属カチオンを示し、一方 C は、元素周期系の、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIIIb および IIb 族から選択される金属カチオン、またはその混合物を示す。

【0004】

本出願人は、このタイプの混合酸化物材料がまた、白金族からの元素を使用することなく、即ち、Pt, Ru, Ir, Rh, Ni および Pd からなる群からの金属を使用することなく作製され得るかどうかを特に研究して、このタイプの混合酸化物材料の広範な研究を行った。

【0005】

このタイプの金属は、このタイプの混合酸化物を高価にし、そして従ってこのような適用についてのこのタイプの混合酸化物の使用は、魅力がない。

【0006】

驚くべきことに、このタイプの混合酸化物が実験式 ABO_y [ここで、 $y \neq 3$ であり、そして A は Na, K, Rb, Cs, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm および Gd から選択される少なくとも 1 つの金属を含み、そして B は、Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W および Zr からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属を含み、ここで、A および B 両方ともが Nb であることはできず、そしてここで、化合物 $\text{SrVO}_{2.5}$ が排除される] で提供される場合には、高電子導電率 (high electron conductivity) を有する混合酸化物材料を得るために、白金族からの金属を使用する必要がないことが見出された。

【0007】

これは、上述のタイプの化合物は、酸素化学量論から逸脱する場合、電子について優れた伝導率を有し、一方、白金族からの金属成分がないことは、材料の原価が比較的安いことを意味するからである。

【0008】

上記特許請求の範囲は、化合物 $\text{SrVO}_{2.5}$ に関する放棄を含んでいる。この排除は、刊行物 *Hochleistungs-Doppelschichtkondensatoren auf Metalloxidbasis [High-performance double-layer capacitors based on metal oxide]*, J. Wind, A. Koch, A. Löffler, O. Schmid, Daimler Chrysler Forschung, 88039 Friedrichshafen in Anwenderforum Doppelschicht

10

20

30

40

50

k o n d e n s a t o r e n , 9 9 , i n I S E T 9 9 d a t e d 1 0 N o v e m b e r 1 9 9 9、特に第18 - 23頁[ここで、 $SrVO_{2-x}$ が、研究の価値がある可能性として記載されている；このタイプの材料での実際の結果は与えられていない]のためである。

【0009】

特に、本発明は、 $y = 3 - \delta$ であり、ここで $\delta \neq 0$ であり、そして δ が約 $-0.2 \sim$ 約 -0.05 の範囲または約 $+0.05 \sim$ 約 $+0.7$ の範囲の値を有する、ペロブスカイト型(perovskite-type)材料であることを特徴とする混合酸化物材料に関する。

【0010】

別の好適な実施形態において、本発明に従う混合酸化物材料は、 $y = 2.5 - \xi$ であり、そして ξ が約 $-0.2 \sim$ 約 -0.05 の範囲または約 $+0.05 \sim$ 約 $+0.3$ の範囲の値を有する、ブラウン-ミレライト型(Brown-Millerite-type)材料であることを特徴とする。

10

【0011】

上述の本発明に従う混合酸化物材料は、AおよびB両方ともが単一材料であり；便宜上、Aおよび/またはBが別の金属でドーピングされた(doped)金属を含み、AおよびBについてのドーピング金属(doping metals)はAおよびBについて上記で与えられる選択肢から選択されるようなものであり得る。

【0012】

好適な実施形態において、本発明に従う混合酸化物において、Aは $Sm_x Sr_{(1-x)}$ であり、xは約 $0.4 \sim$ 約 0.6 の範囲にある。

20

【0013】

別の有利な実施形態において、本発明に従う混合酸化物材料において、Aは $Nd_x Sr_{(1-x)}$ であり、xは約 $0.4 \sim$ 約 0.6 の範囲にある。

【0014】

他方で、当然ながら、Bの組成が複数の金属から構成されることがまた可能である(例えば、有利な実施形態において、Coおよび/またはFe)。

【0015】

特に、本発明に従う混合酸化物材料において、Bは $Co_{(1-x)} Fe_x$ を含み、xは約 $0.2 \sim$ 約 0.6 の範囲にある。

30

【0016】

本発明はまた、電極が上記に定義される本発明に従う混合酸化物材料を含むことを特徴とする、高電子導電率を有する材料から製造され得る電気化学セル用電極(electrode for an electrochemical cell)に関する。

【0017】

本発明はまた、好適な支持体を提供する工程、ならびに混合酸化物、1以上の結合剤および少なくとも1つの溶媒の混合物を適用し、続いて該溶媒を除去し、そして必要に応じて続いて熱処理をすることによって、その上に混合酸化物の凝集層(cohesive layer)を形成させる工程含む、電気化学セル用電極の製造法であって、本発明に従う上記に定義される混合酸化物材料を含む凝集層が該支持体上に形成されることを特徴とする方法に関する。支持体は、薄い金属のストリップであっても又は(必要に応じて導電性の)プラスチックであってもよい。

40

【0018】

一般的に、本発明に従う混合酸化物材料は、好適な結合剤および溶媒を使用して、懸濁液またはペーストの形態にされ、その後、この懸濁液またはペーストの層が、スプレッディング(spredding)、ディッピング、ブラッシングまたはスクリーンプリンティングによって、支持体へ適用され得る。

【0019】

溶媒の除去(乾燥)後、該混合酸化物に所望の活性を提供するためおよび/または該混合

50

酸化物を凝集構造 (cohesive structure) にするために、必要に応じて、熱処理をまた行うことが可能である。

【0020】

該方法はまた、支持体がマトリックスであり、そして混合酸化物が該マトリックス中に收容されて、そしてそれと共に凝集ユニット (cohesive unit) を形成することによって行われ得る。上述のペーストまたは懸濁液がまた、マトリックスを満たすために使用され得る。

【0021】

支持体また、放出特性 (release property) を有し得、その結果、混合酸化物材料を含む層が、支持体上における適用後、除去されて、そして必要に応じて熱処理に供せられる。全ての場合において、必要に応じて支持体上に、混合酸化物材料の層が得られ、該混合酸化物材料は、高電子導電率を有する本発明に従う材料である。

10

【0022】

最後に、本発明はまた、少なくとも2つの電極および電解質を含み、そして少なくとも1つの電極が本発明に従う上記に定義の電極であることを特徴とする、電気化学セルに関する。

【0023】

両方の電極が、本発明に従う電極であり得；電極の1つが、炭素電極、 RuO_2 電極および $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 電極から選択されることがまた可能である。

【0024】

その電気伝導率 (electrical conductivity) のために、本発明に従う混合酸化物材料は、電気化学セル中の電極、加熱エレメントなどのような多くの目的のために使用され得る。電気化学セル中の電極として使用される場合、これは、広義の意味で、電解質および他の電極を組み合わせる電極の使用を意味するとして理解される。このタイプの電極は、電気化学キャパシタ (electrochemical capacitors) [スーパーキャパシタ (supercapacitors) またはウルトラキャパシタ (ultracapacitors) としても公知]、電池 (batteries) [特に、アルカリタイプまたは金属/空気タイプの再充電式電池を含む]、燃料電池 (fuel cells) [例えば、ポリマー電解質燃料電池]、電気分解設備およびセンサーにおいて見られるように、電気化学変換 (electrochemical conversion) および電気保存のプロセスにおいて使用される。

20

30

【0025】

電気化学キャパシタ (またはスーパーキャパシタまたはウルトラキャパシタ) は、電気二重層静電容量 (electrical double-layer capacitance)、またはファラデープロセス (例えば、レドックス反応またはインターカレーションプロセス) と関連する擬似容量 (pseudo-capacitance) として公知のものを使用することによって、特に高出力密度 (power density) (W/kg および W/l) を伴って、電気が保存されてそして再度取り出され得る装置である。用途としては、とりわけ、特に、電池またはハイブリッドもしくは燃料電池車において、中央または局所のパワーネットワークまたは電源 (supplies) の質を保証する機械または設備において、ならびに必要に応じて持ち運び可能な電気設備 (例えば、ラップトップ (laptops) および携帯電話) において生じるような、ピーク出力レベルの (短期間) 保存および/または放出 (emission) および電池のデューティーサイクルの軽減が挙げられる。このタイプの電気化学キャパシタは、2つの電極、アノードおよびカソードを有し、ここで、電子が各々放出および回収される。更に、キャパシタは、電解質 (例えば、水性または有機溶液)、およびセパレータ (separator) を含み、そして全体的なアセンブリは、金属またはプラスチックハウジングに合わせられ得る。2つの電極の少なくとも1つが、本発明に従う電極であり得る。一方の電極で正でありそして他方で負であるチャージ (charge) が、電極と電解質との界面で電気二重層キャパシタンス (electrical double-layer capacitance)

40

50

e) で、この界面でのまたは電極材料のバルクにおいての高度に可逆なレドックス反応またはインターカレーションプロセスから生じる擬似容量 (pseudo-capacitance) で、あるいは二重層キャパシタンスおよび擬似容量の組み合わせで、保存される。

【0026】

この場合、重要な特性は、比静電容量 (specific capacitance) ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) であり、これは、使用される電解質および電極材料のタイプ、電極材料の比表面積 (cm^2/g) および得られる実効キャパシタンス (effective capacitance) (F/g) によって決定される。更に、電解質のタイプが、電極上の受容可能な電位のために重要である。これらは、関連する反応またはプロセスのネルンスト平衡電位付近の有効電位範囲を伴う擬似容量の場合、キャパシタのオペレーショナル電圧 (operational voltage) 範囲を決定し、これは、好ましくは可能な限り高いべきである。電極材料の組成および微細構造 (microstructure)、セパレータの微細構造、および電解質の組成は、部分的に、しかし完全にではなく、キャパシタの内部抵抗 R_i (Ω) を決定し、これは、好ましくは可能な限り低くあるべきである。記載される量は、部分的に、しかし完全にではなく、キャパシタのエネルギー密度 (Wh/kg および Wh/l) および出力密度 (power density) (W/kg および W/l) を決定する。公知技術について、これらは、典型的に、それぞれ、数 Wh/kg および数千 W/kg である。静電容量 C (F) を有しそして電圧 V (V) へ充電された帯電されたキャパシタのエネルギー E (J) および出力 (P) について、 $E = C V^2 / 2$ および $P = V^2 / 4 R_i$ が、それぞれ、おおよそ適用される。

10

20

【0027】

とりわけ、最も重要な構成要素として活性炭を有しそして優先的に電気二重層キャパシタンスを使用する電極を備える電気化学キャパシタが、公知である。活性炭は高比表面積を有する多孔性構造 (porous structure) (これは電解質がアクセス可能である) を形成することが、可能な限り高い静電容量を形成しかつ可能な限り高い電子導電率を伴うために、可能な限り低い抵抗を生じさせてそして可能な限り多くの電極材料を使用するために、重要である。最も高いエネルギーおよび出力密度がこのようにして得られ、これは大抵の用途についての要件である。優先的に二重層キャパシタンスを使用する炭素電極は、アノードおよびカソードとして使用され得；このようにして、対称型キャパシタ (symmetrical capacitors) を作製することが可能である。炭素電極は、水性電解質と組み合わせて [許容されるキャパシタ電圧は、高くとも約 1.2 V であり、そして低い内部抵抗が得られる]、あるいは有機電解質と組み合わせて [この場合、最大電圧は約 2.4 V であるが、得られ得る内部抵抗は一般的にあまり低い]、使用され得る。

30

【0028】

多くの用途について、しかし特に車 (vehicles) における使用のために、炭素電極を使用する場合、先行技術において公知であるものよりも高いエネルギー密度が、望ましい。特に、より高いエネルギー密度を達成することを試みる場合、擬似容量の使用が有用であり、何故ならば、この場合、二重層キャパシタンスが有するものよりも一般的に遥かに高い特定値が達成されるからである。酸化ルテニウム RuO_2 および水和された酸化ルテニウム $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を使用することが、特に米国特許 5,550,706、5,851,506、5,875,092 および 6,025,020 から公知である。例えば KOH 溶液のような水性電解質との組み合わせにおいて、これらの化合物は、レドックス反応に基づいて高実効キャパシタンス (effective capacitance) (F/g) を有し、そしてアノードとしておよびカソードとして使用され得る。それらはまた、良好な電気伝導性を有する。(対称型) 電気化学キャパシタにおいて使用される場合のこれらの化合物の欠点は、制限されたオペレーショナル電圧 (operational voltage) 範囲、および所望の純度の材料の非常に高いコストである。相当な研究が、これらの欠点をなくし得ると同時に、依然として所望のより高い静電容量およ

40

50

びエネルギー密度が達成されることを可能にする、代替の擬似容量材料について行われている。

【0029】

先行技術において、貴金属元素を含有する化合物（例えば、貴金属酸化物）の使用が、十分に高い保存静電容量および／または十分に高い変換率もしくは電極の触媒活性、および十分に高い電気伝導率を得るために必要であることが、一般的に受け入れられている。

【0030】

既に上述したように、このような化合物のコストは高い。従って、安価な非貴金属を部分的に含む組成物を使用することによって、このような化合物中の貴金属の量を減少させることが提案されている。パイロクロア構造を有する化合物、例えば $Pb_2Ru_2O_7$ （米国特許5,841,627）、ペロブスカイト $A(B_{1-x}C_x)O_3$ [ここで、 $0 < x < 1$ 、そしてBはPt, Ru, Ir, RhおよびPdからなるシリーズから選択される]（上述のDE 196 40 926）、 $CaRuO_{3-x}$ および $LaNiO_3$ などが、公知である。これらの化合物は、高価な（半-）貴金属元素（（semi-）precious-metal elements）を含有するか、または酸素不足（oxygen-deficient）でない（または両方）。第1カテゴリーについて、（半-）貴金属の量について得られる静電容量または活性に基づいて計算すると、コストの削減がほとんど達成されないことが分かった。第2カテゴリーについて、1グラム当たりの得られる静電容量または活性は、低く、炭素材料と比較して改善がない。

【0031】

更に、特に $Ni(OH)_2$ のような、金属オキシ水酸化物（oxyhydroxides）へ変化し得る金属水酸化物を使用することが提案された。この化合物は、その低コスト、その高い比静電容量およびその好ましい電位範囲の点で魅力的であるが、その伝導率は低くそして充電状態（charge state）に依存する。アルカリ性電解質中でのこの材料の電極での可逆的な充電／放電反応は、 $Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e$ で表わされ得、ここで、正しい相（correct phase）（β相）にある場合、 $Ni(OH)_2$ は、僅かな伝導率を有し、そして $NiOOH$ は、顕著な電気伝導率を有する。電気伝導率の点からこれらの制限は、添加物（例えば黒鉛）の使用、および添加物と共に該材料を包むための、伝導性マトリックス（conductive matrices）（例えば、フォーム状金属（foamed metals）または金属マ
ット（metal mats））の使用を必要とする。これは、有利に使用され得る電極厚みを制限し、そして追加のコスト、重量および体積を必要とする。これはまた、電極の製造をより複雑かつより高価にする。複数の相（α、β、γ）における $Ni(OH)_2$ の存在は、電極についての許容される操作条件を、所望のβ相が安定である条件へ制限する。更に、 $Ni(OH)_2$ 電極は、アノードとしてのみ使用され得、そして従って、対称型キャパシタを作製することが不可能であり、そして例えば、炭素対極が必要とされる。これは、対称型炭素キャパシタと比較した場合、達成され得る静電容量およびエネルギー密度の改善を制限する。 $Ni(OH)_2$ 、そして特にニッケル成分、および好適である場合に調製のために必要とされるニッケルはまた、環境および健康について不利益な特性を有すると考えら得る。従って、追加のコストを必要とする、要求および規則が、その処理お
よびプロセッシングに関して適用される。これらはまた、例えば応用および市場に対して、その適用領域について制限を課し、このため、回収および／または再利用が規定される。

【0032】

（再充電式）電池は、公知の設備アイテムである。それは、電気エネルギーの化学エネルギーへの（逆も同様）電気化学的変換を使用することによって、特に高エネルギー密度（Wh/kg および Wh/l）を伴って、電気を保存し次いでそれを再度放出するために使用され得る。このタイプの電池の構造は、上述の電気化学キャパシタの構造に対応し、しかし、それらのデザインおよび操作は異なり得る。とりわけ、ニッケル-カドミウム、ニッケル-亜鉛およびニッケル-鉄タイプ、ニッケル-水素タイプ、ニッケル-金属水素化

10

20

30

40

50

物タイプ、および金属／空気タイプ（例えば、鉄／空気、亜鉛／空気、アルミニウム／空気およびリチウム／空気）の（再充電式）電池が、公知である。このタイプの電池の２つの電極のうち少なくとも１つが、有利に、本発明に従う電極によって置換され得る。特に、しかし排他的にはなく、ニッケル電極、カドミウム電極および空気電極が、この目的に好適である。

【００３３】

とりわけ、 $NiCd$ 、 $NiZn$ 、 $NiFe$ 、 NiH_2 および $NiMH$ タイプの（再充電式）電池が公知であり、ここで、“ニッケル電極”は、電気化学キャパシタについて上述したものと同一の $Ni(OH)_2$ 化合物からなりそして同一の作用を有する。この場合、電気伝導率における制限の点での同一の欠点ならびに環境および健康についての同一の問題が、適用される。

10

【００３４】

Fe ／空気、 Zn ／空気、 Al ／空気および Li ／空気タイプの電池がまた公知であり、ここで、放電の間、酸素が、電気化学還元によって空気電極で消費される；このタイプの電池は、アノードの更新によって“機械的に再充電”される。酸素を還元すると同様に、またリバースプロセスにおいて酸素を放出し得るそして従って電氣的に再充電可能な金属／空気電池を可能にする、双方向性空気電極がまた、公知である。上述の化合物は、制限された伝導性および触媒活性のために、適度な性能が達成されることを可能にするのみであり、そしてしばしば高価である。

【００３５】

本発明に従う材料は、上記の欠点を有さない、即ち、製造するに安価であり、有利に使用され得る厚みに関して制限を有さず、そして環境問題を引き起こさない、高性能電極を製造することを可能にする。

20

【００３６】

第１実施形態において、電気化学セル用電極が、タイプ $ABO_{3-\delta}$ のペロブスカイトを含む化合物を使用することによって製造され得、ここで、 $\delta \neq 0$ であり、ここで、 A は、 Na 、 K 、 Rb 、 Ca 、 Ba 、 La 、 Pr 、 Sr 、 Ce 、 Nb 、 Pb 、 Nd 、 Sm および Gd からなる群から選択される金属を含み、そして B は、 Cu 、 Mg 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Nb 、 Mo 、 W および / または Zr からなる群から選択される金属を含み、そしてここで、 Pt 、 Ru 、 Ir 、 Rh 、 Ni および Pd からなる群からの金属は存在せず、そしてここで、 A および B 両方ともが Nb であり得ず、そして $SrVO_{2.5}$ は除外される。驚くべきことに、（半-）貴金属またはニッケルが存在せず、そして δ が特に $-0.2 \sim -0.05$ または $+0.05 \sim +0.7$ から選択される、このようなタイプ $ABO_{3-\delta}$ のペロブスカイトを使用する場合、特に良好な保存静電容量（ F/g または Ah/kg ）および / または特に良好な変換率または触媒活性が得られ、そして電気伝導率（ S/cm ）もまた良好であることが、見出された。驚くべきことに、このタイプの化合物を含む電極材料の使用は、実質的に、電極厚みから独立していることがまた見出された。このタイプの特性は、先行技術において、全く公知でなかった。用語、タイプ $ABO_{3-\delta}$ のペロブスカイトはまた、 $A_1A_2BO_{3-\delta}$ または $AB_1B_2O_{3-\delta}$ または $A_1A_2B_1B_2O_{3-\delta}$ （ここで、 $\delta \neq 0$ でありそして δ は特に上述の制限内にある）のいずれかのタイプのペロブスカイトを意味するとして理解されることが理解されるべきである。例としては、 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ 、 $Nd_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ および $Nd_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ が挙げられるが、本発明はこれらの例に限定されない。

30

40

【００３７】

第２実施形態において、ブラウン-ミレライト $ABO_{(2.5-\xi)}$ （ここで、 $\xi \neq 0$ であり、そして A および B は、上述の群から選択される）を含む化合物を使用することによって、電気化学セル用電極を製造することが可能である。高静電容量および / または変換率または触媒活性および良好な電気伝導率が、特に $-0.2 \sim -0.05$ または $+0.05 \sim +0.3$ の ξ 値について達成され得る。このタイプの化合物の１例は、 $SrCoO_{(2.5-\xi)}$

50

2.5-ξ) であるが、本発明は、この例に限定されない。

【0038】

電極は、1を超える対応のペロブスカイトおよび/またはブラウン-ミレライトを含み得ることが理解されるべきである。

【0039】

これらの化合物の使用は、低材料コストでそして簡単な製造プロセスを使用して、所望の特性を有する電極を得ることを可能にする。更に、本発明は、例えば電気伝導率または電流消費 (current consumption) について、追加の材料または成分の添加が要求されることなく、大きな厚みまでの電極を有利に使用することを可能にする。便宜上、このタイプの電極は、電解質との活性な表面積を増加させるために、相当な多孔性を有する。好ましくは、このタイプの電極は、少なくとも表面付近に、上述の化合物の1以上を少なくとも30%および好ましくは70%超含む多孔性構造を含む。驚くべきことに、電気化学キャパシタにおいて、このタイプの電極は高い擬似容量を有することが見出された。例えば、炭素カソードおよびKOH電解質を含む非対称型電気化学キャパシタにおけるアノードとして使用される場合、高電極静電容量が見られ、これは、有効表面積 (effective surface area) の点から、二重層キャパシタンスに与えることはできない。総セルの高静電容量がまた、低内部抵抗、好ましいネルンスト平衡電位 (Nernst equilibrium potential) E_0 および好適に有用な電圧範囲を伴って、見られた。これは、セルについての高いエネルギーおよび出力密度へ至る。個々の測定によって、本発明に従う化合物を含む電極について高電気伝導率が明らかとなった。先行技術から公知である電極の特性との比較を、表1に与える。特に、電気伝導率は、 $Pb_2Ru_2O_7$ のそれと同じ高レベルであり、そして静電容量 ($\mu F/cm^2$) は、 $Ni(OH)_2$ のそれと同じ高レベルである。高価なルテニウムと同様に、本発明に従う電極を用いて、必須ではないが、重金属鉛を避けることがまた可能である。

【0040】

表1. 先行技術に従う電極^{*}と本発明に従う $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ 電極^{*}との特性比較。Cは静電容量であり； σ は電気伝導率であり、Aは有効表面積 (effective surface area) である。最大電圧Vおよび最大電圧降下 ΔV は、全体のセルに適用する。

【0041】

【表1】

特性	活性炭	$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	SrRuO_3	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$
C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	10 ... 40	..	..	60	2200	2600
A (m^2/g)	< 1200	120	10 ... 150	70	100	$\leq 5^{(1)}$
C (F/g)	< 100	< 720	72	20...2000	220	$> 130^{(1)}$
σ (S/cm)	< 1	..	500	..	..	> 700
V (V)	1.2	1.3	..	1.2	1.6	1.6
ΔV (V)	1.0	1.0	0.9	0.7	0.8	1.2
コスト (ユーロ/kg)	2.25 ⁽¹⁾	3000 ⁽²⁾ ... 5000 ⁽³⁾	1000 ⁽²⁾ ... 23 000 ⁽⁴⁾	>3000 ⁽²⁾	6...10 ⁽⁵⁾	20 ⁽²⁾ ...1200 ⁽⁶⁾

*) 炭素対極および KOH 電解質を含むスーパーキャパシタ
における作用電極

10

20

【0042】

本発明に従う化合物 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ において、 δ は 0.25 ± 0.05 であった。

【0043】

(0) $> 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ で $> 2600 \text{ F} / \text{g}$

(1) 1000 kg に基づく購入価格

(2) 原料価格

(3) 25 kg に基づきそして純度に依存する購入価格

(4) 化学純粋そして5グラムに基づく

(5) $> 1000 \text{ kg}$ についての NiO 原料価格に基づく

(6) 1 kg の 1 回限りの (one-off) バッチについての購入価格。

30

【0044】

本発明に従う上述の化合物の 1 以上に加えて、電極はまた、必須ではないが、凝集構造を形成する目的で結合剤 (binder) を含有し得る。このタイプの構造は、必ずではないが、マトリックス中に配置され得る。必須ではないが、電極は、熱処理または焼成 (calcining) 処理または焼結処理を受けることがまた可能である。

【0045】

図 1 は、炭素電極と、それぞれ、先行技術から公知である $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極 (Δ によって示される) および本発明に従う $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 電極 ($\square$ によって示される) とを有する電気化学キャパシタにおいて行われた測定の結果を示す。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極の場合、電気伝導率を改善するために黒鉛を種々のパーセンテージで添加し、一方 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.25 \pm 0.05$) 電極においては添加しなかった。本発明に従う電極は、実効キャパシタンスの損失なしで、より厚い厚みまで使用され得ることが明確に明らかである。従って、添加物 (例えば、黒鉛)、または伝導性マトリックス (conductive matrices) (例えば、フォーム状金属 (foamed metal)) を使用することなく、より厚い厚みまで、本発明に従う電極を使用することが可能である。これは、セルおよびセルのスタックが、より不活性でない材料で、そして従ってより高いエネルギーおよび出力密度で作製されることを可能にする。高伝導率のために、例えばフォーム状金属のそれよりも低い伝導率を有するマトリッ

40

50

クス（例えば導電性プラスチックまたは導電性ポリマーのマトリックス）を使用することが可能であり、その結果、重量およびコストの削減がまた達成され得る。例えば必要に応じて他の（電気または電子）部品上へのプリンティング、キャストイングまたはディッピングによって、独立した比較的厚い電極層を形成することがまた可能となり、そしてこれは、高静電容量を有しそして高価な貴金属元素を使用しない。

【0046】

このいずれも、例えばプリンティング、キャストイング、ディッピング、ペインティングまたはスプレーイングによって、本発明に従う電極がまた薄膜として作製され得そしてこの形態で使用され得るという事実を損なわない。

【0047】

設計および使用の点から、本発明に従う電極は、非対称型キャパシタまたは示される構造を有するキャパシタに限定されず；それらはまた、対称型電気化学キャパシタ、電池および燃料電池、リバーシブル燃料電池、電気分解設備およびセンサーにおいて良好に使用され得る。例えば、本発明に従う1以上の化合物を含む電極は、アルカリ電池（例えば、NiCdまたはNiMH電池）における公知のNi(OH)₂電極に置き換わり得る。このために、次いで、本発明に従う電極の組成は、静電容量が電池について望ましい電位範囲内となるように、選択される。

【0048】

本発明に従う電極は、特定の酸素非化学量論（specific oxygen non-stoichiometry）（即ち、特定範囲のδおよび/またはξ値）、および貴金属元素（特に、ルテニウムおよびイリジウム）の完全回避、（Ni(OH)₂についてのものと同レベルの）高い擬似容量および/または高い触媒活性および/または高い変換率、充電状態（charge state）または分極と実質的に無関係な（Pb₂Ru₂O₇についてのものと同レベルの）高い電気伝導率、望ましくない相の非存在のための高い安定性、ならびに有用な電圧範囲により特徴付けられる。本発明に従う電極において、先行技術に従う電極に存在する、ニッケルおよび鉛のような、環境的に有害な元素の使用を避けることがまた可能である。上述の特性のために、本発明に従う電極は、先行技術において公知であるものと比較して、あまり高価でなく、特に比較的高い電流強度でより高い往復効率（round-trip efficiency）を有し得、より容易に製造され得、薄膜または厚い層の形態で使用され得、そして適度な伝導率の軽量であり高価でないプラスチック材料をまた含み得るマトリックス中に必要に応じて包まれ（enclosed）得る。このようにして、本発明に従う電極はまた、キャパシタ、スーパーキャパシタ、電池、燃料電池、電気分解装置（electrolysers）およびセンサーについての先行技術において公知であるもの以外の設計を可能にする。例えば、該電極を別のコンポーネント上へ層としてプリントし、そしてこのようにして、このコンポーネントへ機能を追加することが可能である。このコンポーネントは、例えば、光起電太陽電池（photovoltaic solar cell）またはエレクトロクロミックウインドウの一部を形成し得る。

【0049】

本発明は、多数の実施例を参照して、以下により詳細に説明される。

【0050】

実施例 1

懸濁液、インクまたはペーストの層を支持体へ塗布することによって作製される本発明に従う電極。支持体は、例えば、金属箔またはプラスチックフィルムであり得る。懸濁液、インクまたはペーストは、本発明に従う1以上の化合物、溶媒、および場合によっては助剤（例えば、分散剤、界面活性剤、湿潤剤（wetting agents）など）を含む。本発明に従う化合物は、この場合、高比表面積を有する粉末形態で添加され得る。懸濁液、インクまたはペーストはまた、好適である場合、結合剤を含み得る。適用は、スプレディング（spreading）、ペインティング、スプレーイング、ディッピング（dipping）、プリンティング、キャストイング、スリップキャストイング（sl

10

20

30

40

50

ip casting) またはローリング (rolling) によって行われる。その適用後、層は第一に乾燥され得、このプロセスの間、溶媒および助剤は、完全にまたは部分的に除去される。好適である場合、乾燥後または乾燥の代替として、熱処理、焼成 (calcining) または焼結を使用することが可能である。次いで、約 $2\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $1000\text{ }\mu\text{m}$ の特徴的厚みを有し得る約 5% ~ 約 40% の多孔度を有し得る、該層を有する支持体を、スーパーキャパシタまたは電池において使用する。

【0051】

このようにして、例えば、本発明に従う 1 cm^2 電極を以下のように作製する。 $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ の低比表面積を有する 1 g 量の $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.25 \pm 0.05$) 粉末を、 4 M KOH 電解質および 0.1 重量% の界面活性剤を含む溶液 1.5 ml へ添加した。24時間の攪拌によって、均質な懸濁液を生じさせ、次いで、これのいくらかを $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚ニッケル箔 (電流コレクター (current collector)) へ適用した。次いで、これの全てを、 80°C で4時間乾燥させて、このようにして、約 $15\text{ }\mu\text{m}$ 厚である電極層を有する、 1 cm^2 電極/電流コレクターラミネート (current collector laminate) を得た。セパレータおよび活性炭から作製した対極と共に、このラミネートを、テフロン (登録商標) セルハウジングへ配置した。両方の電極に約 $50\text{ }\mu\text{l}$ の電解質を提供し、その後、セルハウジングを密封した。2つのステンレス鋼ピンは、電流コレクターとセルの外側との間に接点を提供する。このようにして得られたスーパーキャパシタの内部抵抗 ESR を、インピーダンス分光の助けを借りて測定した。次いで、充電および放電サイクルを行い、サイクリックボルタモグラム (cyclic voltammograms) を記録し、そして充電および放電サイクルを、再度、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.25 \pm 0.05$) 1 g 当たり 500 mA までの電流密度および $0 \sim 1.8\text{ V}$ のセル電圧で行った。図2は、白金参照電極がまたセパレータ中にフィットされているセルについての結果を示す。 0.25 A/g の電流での充電および放電の間の電極の電位曲線は、 130 F/g の本発明に従う化合物についての実効キャパシタンスを導く。

【0052】

実施例 2

マトリックスにおける懸濁液、インクまたはペーストの適用によって製造される電極。マトリックスは、フォーム状金属または金属マット、金網 (metal gauze)、ポリマーフォーム (polymer foam)、ポリマーガーゼ (polymer gauze) またはいくつかの他の多孔性構造であり得る。懸濁液、インクまたはペーストは、本発明に従う1以上のペロブスカイトおよび/またはブラウン-ミレライト化合物を含み、そして更に、実施例1に記載されるような成分 (constituents) を含み得る。ペロブスカイトおよび/またはブラウン-ミレライト化合物は、この場合、高比表面積を有する粉末の形態で添加され得る。懸濁液、インクまたはペーストは、実施例1に記載の方法を使用して適用され得る。適用後、実施例1に記載のような工程が続く。形成される電極構造の典型的な厚みは、約 $100\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $1500\text{ }\mu\text{m}$ の間にある。

【0053】

このようにして、例えば、本発明に従う 1 cm^2 電極を、以下のようにして作製した。 $4.0\text{ m}^2/\text{g}$ の低比表面積を有する 1 g 量の $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.25 \pm 0.05$) 粉末を、 4 M KOH 電解質および 0.1 重量% の界面活性剤を含む溶液 1.5 ml へ添加した。24時間の攪拌によって、均質な懸濁液を得、これを $900\text{ }\mu\text{m}$ 厚ニッケルフォーム状金属へ詰め込んだ。次いで、充填されたフォームを12時間 80°C で乾燥させた。実施例1におけるのと同じの様式で、これを、スーパーキャパシタセルを作製するために使用し、そして実験を行った。図3は、白金参照電極がまたセパレータへ組み込まれているセルについての結果を示す。 0.37 A/g の電流での充電および放電の間の電極の電位曲線は、 120 F/g の本発明に従う化合物についての実効キャパシタンスを明らかにした。

【0054】

10

20

30

40

50

実施例 3

懸濁液、インクまたはペーストの層を支持体へ適用することによって製造される電極。懸濁液、インクまたはペーストは、本発明に従う 1 以上のペロブスカイトおよび / またはブラウン - ミレライト化合物、溶媒および場合によっては助剤（例えば、分散剤、界面活性剤、湿潤剤（*wetting agents*）など）を含む。ペロブスカイトおよび / またはブラウン - ミレライト化合物は、この場合、高比表面積を有する粉末形態で添加され得る。好適である場合、懸濁液、インクまたはペーストはまた、結合剤を含み得る。支持体は、平坦な表面である。懸濁液は、スプレッディング、ペインティング、プリンティングまたはキャストイングによって表面上に分散され、そして乾燥される。次いで、形成されるテープを、独立した電極層として平坦な表面から除去する。好適である場合、キャパシタ、電池、燃料電池、電気分解装置（*electrolyser*）またはセンサーにおける使用のために、熱処理、焼成（*calcining*）工程または焼結工程がテープ上において行われることがまた可能である。

10

【0055】

実施例 4

本発明に従う 1 以上の化合物を含む懸濁液、インクまたはペーストを、支持体へまたはマトリックス中に適用することによって製造される電極；この支持体またはマトリックスは、別のコンポーネントまたは装置（例えば、光起電太陽電池またはエレクトロクロミックウインドウ）の一部を形成するかまたは一部を形成するように意図される。

20

【0056】

実施例 5

本発明に従う 1 以上の化合物を、使用される電解質に関して不活性でありかつ電氣的に絶縁である多孔性プラスチック材料のエンベロープ中に、粉末形態でパッケージする。エンベロープを閉じるために、粉末材料、エンベロープおよび金属のワイヤまたはストリップを、粉末粒子自体の間でそしてワイヤまたはストリップと粉末との間で接触するような様式で、共にプレスした。このようにして形成された構造を、電気化学セル中の電極として使用する。

【0057】

実施例 6

実施例 1 に記載のものと類似の様式で、本発明に従う 1 cm^2 電極を、ブラウン - ミレイト $\text{SrCoO}_{(2.5-\xi)}$ （ここで、 $\xi = 0.10 \pm 0.05$ ）の低表面積粉末から作製した。電極を、同様に、実施例 1 におけるのと同様式で、Pt 参照電極および対極を備えた、実験室スーパーキャパシタ（*laboratory supercapacitor*）において使用した。充電および放電実験の結果を図 4 に示す。200 mA / g の充電および放電電流強度で、平均静電容量は約 160 F / g である。

30

【0058】

本発明に従う電極におけるペロブスカイトおよび / またはブラウン - ミレイトの特徴的な使用は、公知の材料および電極と比較した場合、特性に影響を与えそしてそれらに特定の使用要件を適用する多数の可能な様式が存在することを意味する。

40

【0059】

本発明は好ましい実施形態を参照して上述されたが、上記の説明を読んで、明らかでありそして添付の特許請求の範囲の範囲内にある変形が、当業者に予想されることが理解されるだろう。

【図面の簡単な説明】

【図 1】炭素電極と、それぞれ、先行技術から公知である $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極（ Δ によって示される）および本発明に従う $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 電極（ $\square$ によって示される）とを有する電気化学キャパシタにおいて行われた測定の結果を示す。

【図 2】図 2 は、白金参照電極がまたセパレータに合わせられているセルについての結果を示す。

【図 3】図 3 は、白金参照電極がまたセパレータへ組み込まれているセルについての結果

50

を示す。

【図 4】図 4 は、充電および放電実験の結果を示す。

【図 1】

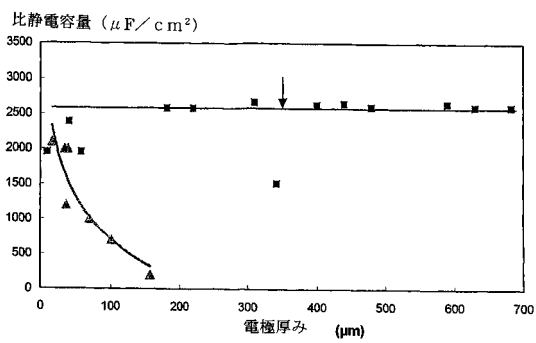


FIG. 1

【図 3】

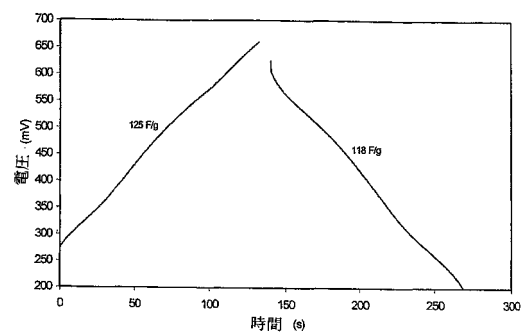


FIG. 3

【図 2】

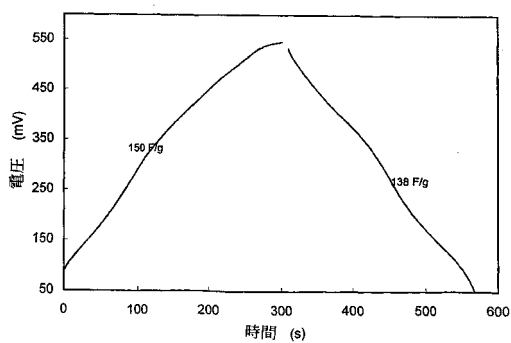


FIG. 2

【図 4】

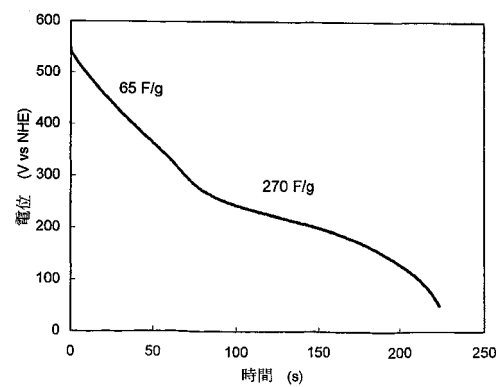


FIG. 4

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
14 February 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/13302 A1(51) International Patent Classification: H01M 8/12,
4/48, 4/90, H01G 4/12

(21) International Application Number: PCT/NL01/00621

(22) International Filing Date: 26 July 2001 (26.07.2001)

(25) Filing Language: Dutch

(26) Publication Language: English

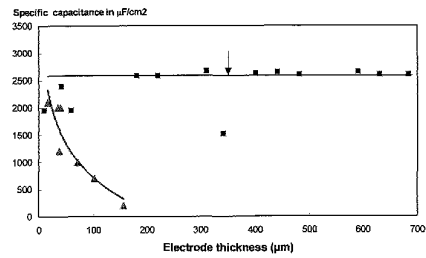
(30) Priority Data:
1015886 7 August 2000 (07.08.2000) NL
1017632 19 March 2001 (19.03.2001) NL
1018266 12 June 2001 (12.06.2001) NL(71) Applicant (for all designated States except US): EN-
ERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND
[NL/NL], Westerduinweg 3, NL-1755 Le Petten (NL).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): VAN HEUVELN,

Frederik, Hendrik [NL/NL]; Sweslincklaan 74, NL-1817
KH Alkmaar (NL), **PLOMP, Lambertus** [NL/NL]; Ton-
ssainstraat 11, NL-1814 EG Alkmaar (NL), **ELZINGA,**
Gerard, Douwe [NL/NL]; 20 Mezenhof, NL-1742 GK
Schagen (NL).(74) Agent: BARENDREGT, F.; Exter Polak & Charlois
B.V., P.O. Box 3241, NL-2280 GE Rijswijk (NL).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, 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, MY, NZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,

[Continued on next page]

(54) Title: MIXED OXIDE MATERIAL, ELECTRODE AND METHOD OF MANUFACTURING THE ELECTRODE AND
ELECTROCHEMICAL CELL COMPRISING IT(57) Abstract: The invention relates to a mixed oxide material with a high electron conductivity, of empirical formula ABO_y , where $y \neq 3$ and where A comprises at least one metal selected from Na, K, Rb, Cs, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm and Gd, and B comprises at least one metal selected from the group consisting of Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W and Zr, where A and B cannot both be Nb and where the compound $SrVO_{3.5}$ is excluded. The material may be a perovskite-type material, in which $y = 3.5$ and $\delta \neq 0$, with values for δ in the range from approximately -0.2 to approximately -0.05 or in the range from +0.05 to +0.7. The material may also be a Brown-Millerite-type material, for which $y = 2.5$ and ξ has a value in the range from approximately -0.2 to approximately -0.05 or in the range from +0.05 to approximately 0.3. The invention also describes an electrode for an electrochemical cell which can be produced from a mixed oxide material of this type, a method for producing an electrode from a mixed oxide material and an electrochemical cell which comprises at least one electrode of this type made from mixed oxide material according to the invention.

WO 02/13302 A1

WO 02/13302 A1

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

MIXED OXIDE ACTIVE MATERIAL, ELECTRODE AND METHOD OF MANUFACTURING THE
ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL CELL COMPRISING IT

5

10 The invention relates firstly to a mixed oxide material with a
high electron conductivity.

A material of this type is known from DE-C-196 40 926.

15 The said publication describes compounds of the type $A(B_{1-x}C_x)O_3$,
where $0 \leq x < 1$; materials of this type are used to produce
electrodes for an electrochemical cell. A denotes a metal cation
selected from group IIa (alkaline-earth metals) or from the
lanthanides from the Periodic System, or a mixture thereof; B
20 represents a platinum metal cation, while C represents a metal
cation selected from groups IVb, Vb, VIb, VIIb, VIIIb and IIb of
the Periodic System of the Elements, or a mixture thereof.

The applicant has carried out extensive research into mixed
25 oxide materials of this type, investigating in particular
whether a mixed oxide material of this type could also be made
without using elements from the platinum group, i.e. without
using metals from the group consisting of Pt, Ru, Ir, Rh, Ni and
Pd.

30

Metals of this type make a mixed oxide of this type expensive,
and consequently the use of mixed oxides of this type for such
applications is unattractive.

35 Surprisingly, it has been found that, to obtain a mixed oxide
material with a high electron conductivity, it is not necessary
to use metals from the platinum group if a mixed oxide material
of this type is provided with an empirical formula ABO_y , where
 $y \neq 3$ and where A comprises at least one metal selected from Na,
40 K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm and Gd, and B

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 2 -

comprises at least one metal selected from the group consisting of Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W and Zr, where A and B cannot both be Nb and where the compound $\text{SrVO}_{2.5}$ is excluded.

5 This is because it has been found that the abovementioned type of compounds, if deviating from oxygen stoichiometry, have an excellent conductivity for electrons, while the absence of metal components from the platinum group means that the cost price of the material is relatively low.

10

The above claim has included a disclaimer with regard to the compound $\text{SrVO}_{2.5}$. This exclusion is accounted for by the publication Hochleistungs-Doppelschichtkondensatoren auf Metalloxidbasis [High-performance double-layer capacitors based on metal oxide], J. Wind, A. Koch, A. Löffler, O. Schmid, 15 Daimler Chrysler Forschung, 88039 Friedrichshafen in Anwenderforum Doppelschichtkondensatoren, 99, in ISET 99 dated 10 November 1999, in particular pages 18-23, in which $\text{SrVO}_{2.5}$ is mentioned as a possibility worthy of investigation; no actual 20 results with a material of this type are given.

In particular, the invention relates to a mixed oxide material which is characterized in that the material is a perovskite-type material, for which $y = 3 - \delta$, where $\delta \neq 0$ and δ has values in the 25 range from approximately -0.2 to approximately -0.05 or in the range from approximately +0.05 to approximately +0.7.

In another expedient embodiment, the mixed oxide material according to the invention is characterized in that the material 30 is a Brown-Millerite-type material, for which $y = 2.5 - \xi$ and ξ has values in the range from approximately -0.2 to approximately -0.05 or in the range from approximately +0.05 to approximately +0.3.

35 The mixed oxide material according to the invention as described above may be such that both A and B are a single material; expediently, A and/or B comprise(s) a metal which is doped with another metal, the doping metals for A and B being selected from the options given above for A and B.

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 3 -

In an expedient embodiment, in the mixed oxide according to the invention, A is $\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}$, with x lying in the range from approximately 0.4 to approximately 0.6.

- 5 In another advantageous embodiment, in the mixed oxide material according to the invention, A is $\text{Nd}_x\text{Sr}_{(1-x)}$, with x lying in the range from approximately 0.4 to approximately 0.6.

On the other hand, it is, of course, also possible for the composition of B to be composed of a plurality of metals, such as, in an advantageous embodiment, Co and/or Fe.

In particular, in the mixed oxide material according to the invention, B comprises $\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_x$, with x lying in the range from approximately 0.2 to approximately 0.6.

The invention also relates to an electrode for an electrochemical cell which can be produced from a material with a high electron conductivity which is characterized in that the electrode comprises a mixed oxide material according to the invention as defined above.

The invention also relates to a method for producing an electrode for an electrochemical cell, comprising the steps of providing a suitable substrate, and forming a cohesive layer of a mixed oxide thereon by applying a mixture of a mixed oxide, one or more binders and at least one solvent, followed by removal of the solvent and, if appropriate, followed by a heat treatment, which is characterized in that a cohesive layer which includes a mixed oxide material as defined above in accordance with the invention is formed on the substrate. The substrate may be a strip of thin metal or an (optionally conductive) plastic.

In general, the mixed oxide material according to the invention, using a suitable binder and a solvent, will be brought into the form of a suspension or paste, after which a layer of the suspension or paste can be applied to the substrate by spreading, dipping, brushing or screen printing.

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 4 -

After removal of the solvent (drying), it is optionally also possible for a heat treatment to take place, in order to provide the mixed oxide with the desired activity and/or to form the mixed oxide into a cohesive structure.

5

The method can also be carried out by the substrate being a matrix and by the mixed oxide being accommodated in the matrix and forming a cohesive unit therewith. The paste or suspension described above can also be used to fill the matrix.

10

The substrate may also have a release property, so that the layer which comprises the mixed oxide material, after application on the substrate, is removed and is subjected to a heat treatment if appropriate. In all cases, a layer of mixed oxide material, optionally on a substrate, is obtained, the mixed oxide material being a material according to the invention with a high electron conductivity.

15

Finally, the invention also relates to an electrochemical cell which comprises at least two electrodes and an electrolyte and which is characterized in that at least one electrode is an electrode as defined above in accordance with the invention.

20

Both electrodes may be an electrode according to the invention; it is also possible for one of the electrodes to be selected from a carbon electrode, an RuO_2 electrode and an $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ electrode.

25

On account of its electrical conductivity, the mixed oxide material according to the invention can be used for numerous purposes, such as electrodes in electrochemical cells, heating elements and the like. When used as an electrode in an electrochemical cell, this is understood, in its broadest sense, as meaning use of an electrode in combination with an electrolyte and other electrodes. Electrodes of this type are used in processes for the electrochemical conversion and storage of electricity, as are found in electrochemical capacitors, also known as supercapacitors or ultracapacitors, batteries, in particular including rechargeable batteries of the alkaline type

30

35

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 5 -

or the metal/air type, fuel cells, such as the polymer electrolyte fuel cell, electrolysis equipment and sensors.

An electrochemical capacitor (or supercapacitor or ultra-capacitor) is a device in which electricity can be stored and then removed again, in particular with a high power density (in W/kg and W/l), by using electrical double-layer capacitance or what is known as pseudo-capacitance which is linked to Faraday processes, such as redox reactions or intercalation processes.

Applications include, inter alia, the (short-term) storage and/or emission of peak power levels and the reduction of duty cycles of batteries, as arises, inter alia, in battery or hybrid or fuel-cell vehicles, in installations or equipment which ensure the quality of central or local power networks or supplies, and in optionally portable electronic equipment, such as laptops and mobile telephones. An electrochemical capacitor of this type has two electrodes, an anode and a cathode, at which electrons are respectively released and collected. Furthermore, the capacitor includes an electrolyte, for example an aqueous or organic solution, and a separator, and the entire assembly can be fitted in a metal or plastic housing. At least one of the two electrodes may be an electrode according to the invention. The charge, which is positive at one electrode and negative at the other, is stored in the electrical double-layer capacitance at the interface of electrode and electrolyte, in the pseudo-capacitance resulting from highly reversible redox reactions or intercalation processes at this interface or in the bulk of the electrode material, or in a combination of double-layer capacitance and pseudo-capacitance. In this case, important properties are the specific capacitance (in $\mu\text{F}/\text{cm}^2$), which is determined by the type of electrode material and the electrolyte used, the specific surface area of the electrode material (in cm^2/g) and the resulting effective capacitance (in F/g). Furthermore, the type of electrolyte is important for the acceptable potentials on the electrodes. These determine, in the case of pseudo-capacitance together with the effective potential range around the Nernst equilibrium potentials of the related reactions or processes, the operational voltage range of the capacitor, which should preferably be as high as possible. The

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 6 -

composition and microstructure of the electrode materials, the microstructure of the separator and the composition of the electrolyte partly, but not completely, determine the internal resistance R_i (in Ω) of the capacitor, which should preferably
5 be as low as possible. The quantities described partly, but not completely, determine the energy density of the capacitor (in Wh/kg and Wh/l) and the power density (in W/kg and W/l). For known technologies these are typically, respectively, a few Wh/kg and a few thousand W/kg. For the energy E (in J) and the
10 power P (in W) of the capacitor with capacitance C (in F) and charged to voltage V (in V), $E = CV^2/2$ and $P = V^2/4R_i$, respectively, approximately apply.

Inter alia, electrochemical capacitors with electrodes which
15 have activated carbon as the most important constituent and which predominantly use electrical double-layer capacitance are known. It is important that the activated carbon forms a porous structure with a high specific surface area which is accessible to the electrolyte, in order to form a capacitance which is as
20 high as possible, and with an electron conductivity which is as high as possible, in order to produce a resistance which is as low as possible and to utilize as much electrode material as possible. The highest energy and power densities are obtained in this way, which is a requirement for most applications. Carbon
25 electrodes which predominantly use double-layer capacitance can be used as anodes and as cathodes; in this way, it is possible to make symmetrical capacitors. Carbon electrodes can be used in combination with an aqueous electrolyte, the permissible capacitor voltage being at most approx. 1.2 V and a low internal
30 resistance being obtained, or in combination with an organic electrolyte, in which case the maximum voltage is approx. 2.4 V, but the internal resistance which can be obtained is generally less low.

35 For many applications, but in particular for use in vehicles, a higher energy density than that which is known in the prior art when using carbon electrodes is desirable. Particularly when attempting to achieve a higher energy density, the use of pseudo-capacitance is useful, since in this case generally much

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 7 -

higher specific values are achieved than with double-layer capacitance. It is known to use ruthenium oxide RuO_2 and hydrated ruthenium oxide $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, inter alia from US patents 5,550,706, 5,851,506, 5,875,092 and 6,025,020. In combination with aqueous electrolytes, such as for example KOH solutions, these compounds have a high effective capacitance in F/g based on redox reactions and can be used as anodes and as cathodes. They also have a good electrical conductivity. Drawbacks of these compounds when used in (symmetrical) electrochemical capacitors are the limited operational voltage range and the very high costs of material of the desired purity. Considerable research is being undertaken into alternative pseudo-capacitance materials which are able to counteract these drawbacks while still allowing the desired higher capacitance and energy density to be achieved.

In the prior art, it is generally accepted that the use of compounds containing precious-metal elements, such as for example precious-metal oxides, is necessary in order to obtain a sufficiently high storage capacitance and/or a sufficiently high conversion rate or catalytic activity of the electrode, and a sufficiently high electrical conductivity.

As has already been indicated above, the costs of such compounds are high. Therefore, it has been proposed to reduce the quantity of precious metal in such compounds by using compositions which partially comprise inexpensive, non-precious metals. Compounds having the pyrochlore structure, such as $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (US patent 5,841,627), perovskites $\text{A}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)\text{O}_3$, where $0 \leq x < 1$, and B is selected from the series consisting of Pt, Ru, Ir, Rh and Pd (the abovementioned DE 196 40 926), CaRuO_{3-x} and LaNiO_3 etc., are known. These compounds contain the expensive (semi-)precious-metal elements or are not oxygen-deficient (or both). For the first category, it has been found that, calculated on the basis of the capacitance or activity obtained for the quantity of (semi-)precious metal, scarcely any reduction in cost is achieved. For the second category, the capacitance or activity obtained per gram is so low that there is no improvement compared to carbon materials.

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 8 -

Furthermore, it has been proposed to use metal hydroxides, which may change into metal oxyhydroxides, such as in particular Ni(OH)_2 . Although this compound is attractive in view of its low cost, its high specific capacitance and its favourable potential range, its conductivity is low and is dependent on the charge state. The reversible charge/discharge reaction at an electrode of this material in an alkaline electrolyte can be represented by $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$, in which Ni(OH)_2 has a poor conductivity and NiOOH has a significant electrical conductivity, provided it is in the correct phase (the β phase). These restrictions in terms of the electrical conductivity require the use of additives, such as for example graphite, and the use of conductive matrices, such as for example foamed metals or metal mats, in order to enclose the material with additive. This restricts the electrode thickness which can be utilized beneficially and entails additional costs, weight and volume. This also makes the production of electrodes more complicated and more expensive. The occurrence of Ni(OH)_2 in a plurality of phases (α , β , γ) limits the acceptable operational conditions for the electrode to the conditions in which the desired β phase is stable. Furthermore, an Ni(OH)_2 electrode can only be used as an anode, and consequently it is impossible to make symmetrical capacitors and, by way of example, a carbon counterelectrode is required. This limits the improvements in capacitance and energy density which can be achieved compared to the symmetrical carbon capacitor. Ni(OH)_2 , and in particular the nickel constituent and, if appropriate, the nickel required for the preparation, are also believed to have disadvantageous properties for the environment and health. Consequently, requirements and regulations apply with regard to its treatment and processing, which entail additional costs. These also impose limitations on its application areas, for example to the applications and markets for which collection and/or reuse are regulated.

A (rechargeable) battery is a known item of equipment. It can be used to store electricity and then to release it again, in particular with a high energy density (in Wh/kg and Wh/l), by

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 9 -

using electrochemical conversion of electrical energy into chemical energy and vice versa. The structure of batteries of this type corresponds to the structure of electrochemical capacitors described above, although their design and operation may differ. Inter alia, (rechargeable) batteries of the nickel-cadmium, nickel-zinc and nickel-iron type, of the nickel-hydrogen type, of the nickel-metal hydride type, and of the metal/air type, such as iron/air, zinc/air, aluminium/air and lithium/air, are known. At least one of the two electrodes of batteries of this type can now profitably be replaced by an electrode according to the invention. In particular, but not exclusively, the nickel electrodes, the cadmium electrode and the air electrodes are suitable for this purpose.

Inter alia, (rechargeable) batteries of the NiCd, NiZn, NiFe, NiH₂ and NiMH type are known, in which the "nickel electrode" consists of the same Ni(OH)₂ compound and has the same action as that described above for electrochemical capacitors. In this case, the same drawbacks in terms of the restrictions in electrical conductivity and the same problems with regard to the environment and health apply.

Batteries of the Fe/air, Zn/air, Al/air and Li/air types are also known, in which during the discharge oxygen is consumed at the air electrode by electrochemical reduction; batteries of this type are "mechanically recharged" by renewal of the anode. Bidirectional air electrodes which, as well as reducing oxygen, are also able to evolve oxygen in the reverse process and therefore allow electrically rechargeable metal/air batteries, are also known. The compounds which have been described above only enable moderate performance to be achieved, on account of limited conductivity and catalytic activity, and are often expensive.

The materials according to the invention make it possible to produce high-performance electrodes which do not have the above drawbacks, i.e. which are inexpensive to produce, do not have any restrictions in terms of the thickness which can be beneficially utilized, and do not cause any environmental

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 10 -

problems.

In a first embodiment, an electrode for an electrochemical cell can be produced by using a compound comprising a perovskite of the type $ABO_{3-\delta}$, in which $\delta \neq 0$, where A comprises a metal selected from the group consisting of Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm and Gd, and B comprises a metal selected from the group consisting of Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W and/or Zr, and in which there is no metal from the group consisting of Pt, Ru, Ir, Rh, Ni and Pd, and in which A and B cannot both be Nb, and $SrVO_{2.5}$ is excluded. Surprisingly, it has been found that, when using such a perovskite of the type $ABO_{3-\delta}$ in which there are no (semi-)precious metals or nickel, and in which δ is selected in particular between -0.2 and -0.05 or between +0.05 and +0.7, a particularly good storage capacitance (in F/g or Ah/kg) and/or a particularly good conversion rate or catalytic activity is obtained, and the electrical conductivity (in S/cm) is also good. Surprisingly, it has also been found that utilization of the electrode material comprising a compound of this type is virtually independent of the electrode thickness. A property of this type is altogether unknown in the prior art. It should be understood that the term perovskites of the type $ABO_{3-\delta}$ is also understood as meaning perovskites of the type either $A_1A_2BO_{3-\delta}$ or $AB_1B_2O_{3-\delta}$ or $A_1A_2B_1B_2O_{3-\delta}$, where $\delta \neq 0$ and δ in particular is within the limits indicated above. Examples include $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ and $Nd_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, although the invention is not restricted to these examples.

In a second embodiment, it is possible to produce an electrode for an electrochemical cell by using a compound comprising a Brown-Millerite $ABO_{(2.5-\xi)}$, where $\xi \neq 0$, and A and B are selected from the groups described above. A high capacitance and/or conversion rate or catalytic activity and a good electrical conductivity can be achieved in particular for values for ξ of between -0.2 and -0.05 or between +0.05 and +0.3. One example of a compound of this type is $SrCoO_{(2.5-\xi)}$, although the invention is not restricted to this example.

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 11 -

It should be understood that an electrode may comprise more than one of the corresponding perovskites and/or Brown-Millerites.

The use of these compounds makes it possible to obtain electrodes with desired properties at low materials costs and using a simple manufacturing process. Furthermore, the invention makes it possible to beneficially utilize electrodes of up to great thicknesses without additions of extra materials or components being required, for example for electrical conductivity or current consumption. Expediently, electrodes of this type have a considerable porosity, in order to increase the active surface area with the electrolyte. Preferably, an electrode of this type, at least in the vicinity of the surface, comprises a porous structure which comprises at least 30% and preferably more than 70% of one or more of the abovementioned compounds. Surprisingly, in an electrochemical capacitor, it has been found that electrodes of this type have a high pseudo-capacitance. By way of example, when used as an anode in an asymmetric electrochemical capacitor with a carbon cathode and with KOH electrolyte, a high electrode capacitance was found, which, in view of the effective surface area, cannot be ascribed to double-layer capacitance. A high capacitance of the total cell was also found, with a low internal resistance, a favourable Nernst equilibrium potential E_0 and an appropriately useful voltage range. This leads to high energy and power densities for the cell. Separate measurements revealed high electrical conductivities for electrodes which comprise compounds according to the invention. A comparison with the properties of electrodes which are known from the prior art is given in Table 1. In particular, the electrical conductivity is of the same high level as that of $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, and the capacitance in $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ is of the same high level as that of $\text{Ni}(\text{OH})_2$. As well as the expensive ruthenium, it is also possible, with an electrode according to the invention, although not necessary, to avoid the heavy metal lead.

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 12 -

Table 1. Comparison of properties between electrodes^{*)} according to the prior art and an $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ electrode^{*)} according to the invention. C is the capacitance; σ is the electrical conductivity, A is the effective surface area. Maximum voltage V and maximum voltage drop ΔV apply to the entire cell.

Property	Activated carbon	$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	SrRuO_3	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$
C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	10 ... 40	..	..	60	2200	2600
A (m^2/g)	< 1200	120	10 ... 150	70	100	≤ 5 ⁽⁰⁾
C (F/g)	< 100	< 720	72	20...2000	220	> 130 ⁽⁰⁾
σ (S/cm)	< 1	..	500	..	..	> 700
V (V)	1.2	1.3	..	1.2	1.6	1.6
ΔV (V)	1.0	1.0	0.9	0.7	0.8	1.2
Costs (Euro/kg)	2,25 ⁽¹⁾	3000 ⁽²⁾ ... 5000 ⁽³⁾	1000 ⁽²⁾ ... 23 000 ⁽⁴⁾	>3000 ⁽⁵⁾	6...10 ⁽⁶⁾	20 ⁽²⁾ ...1200 ⁽⁶⁾

*) as working electrode in a supercapacitor with carbon counterelectrode and KOH electrolyte

10 In the compound according to the invention $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, δ was 0.25 ± 0.05 .

(0) > 2 600 F/g at > 100 m^2/g

(1) purchase price based on 1 000 kg

(2) raw material price

15 (3) purchase price based on 25 kg and depending on purity

(4) chemically pure and based on 5 grams

(5) based on NiO raw material price for > 1 000 kg

(6) purchase price for one-off batch of 1 kg

20 In addition to one or more of the abovementioned compounds according to the invention, the electrodes may also, although not necessarily, contain a binder for the purpose of forming a cohesive structure. A structure of this type may, but does not have to, be arranged in a matrix. It is also possible, although

25 not necessary, for the electrodes to have undergone a heat

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 13 -

treatment or calcining treatment or a sintering treatment.

Figure 1 shows results of measurements carried out on electro-chemical capacitors with a carbon electrode and, respectively, an Ni(OH)_2 (indicated by Δ) electrode which is known from the prior art and an $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ electrode (indicated by $\square$) according to the present invention. In the case of the Ni(OH)_2 electrode, graphite was added in various percentages, in order to improve the electrical conductivity, while there was no addition used in the $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.25 \pm 0.05$) electrode. It is clearly apparent that the electrode according to the invention can be used up to greater thicknesses without any loss in effective capacitance. It is therefore possible to use electrodes according to the invention up to greater thicknesses without employing additives, such as for example graphite, or conductive matrices, such as for example foamed metals. This allows cells and stacks of cells to be produced with less inactive material and therefore with higher energy and power densities. On account of the high conductivity, it is also possible to use a matrix with a lower conductivity than that of, for example, a foamed metal, for example a matrix of a conductive plastic or a conductive polymer, so that reductions in weight and costs can also be achieved. It is also possible to form independent, relatively thick electrode layers, for example by printing, casting or dipping, optionally onto other (electrical or electronic) components, and which have a high capacitance and do not use expensive precious-metal elements.

None of this detracts from the fact that electrodes according to the invention can also be made as thin films, for example by printing, casting, dipping, painting or spraying, and can be used in this form.

In terms of the design and use, the electrodes according to the invention are not restricted to asymmetric capacitors or to capacitors with the structure indicated; they can also be put to good use in symmetrical electrochemical capacitors, in batteries and in fuel cells, reversible fuel cells, electrolysis equipment and sensors. By way of example, an electrode comprising one or

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 14 -

more compounds according to the invention may replace the known Ni(OH)_2 electrode in an alkaline battery, for example an NiCd or NiMH battery. For this purpose, the composition of the electrode according to the invention is then selected in such a way that

5 the capacitance lies within the potential range which is desired for the battery.

An electrode according to the invention is characterized by a specific oxygen non-stoichiometry, i.e. a specific range of

10 values for δ and/or ξ , and by the complete avoidance of precious-metal elements, in particular ruthenium and iridium, by a high pseudo-capacitance (of the same level as for Ni(OH)_2) and/or a high catalytic activity and/or a high conversion rate, by a high electrical conductivity (of the same level as for $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$),

15 virtually irrespective of the charge state or polarization, by a high stability, on account of the absence of undesired phases, and by a useful voltage range. In an electrode according to the invention, it is also possible to avoid the use of environmentally harmful elements, such as nickel and lead, which

20 occur in electrodes according to the prior art. On account of the abovementioned properties, an electrode according to the invention, compared to those which are known in the prior art, can be less expensive, can have a higher round-trip efficiency, in particular at relatively high current intensities, can be

25 produced more easily, can be use in the form of a thin film or a thick layer, and may optionally be enclosed in a matrix which may also comprise a lightweight, inexpensive plastic material of moderate conductivity. In this way, an electrode according to the invention also permits designs other than those which are

30 known in the prior art for capacitors, supercapacitors, batteries, fuel cells, electrolyzers and sensors. For example, it is now possible for the electrode to be printed as a layer onto another component and, in this way, to add a function to this component. This component may, for example, form part of a

35 photovoltaic solar cell or of an electrochromic window.

The present invention will be explained in more detail below with reference to a number of examples.

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 15 -

Example 1

Electrode according to the invention produced by the application of a layer of suspension, ink or paste to a substrate. The substrate may, for example, be a metal foil or a plastic film.

5 The suspension, ink or paste comprises one or more compounds according to the invention, a solvent, and possibly auxiliaries, such as dispersing agents, surfactants, wetting agents and the like. The compounds according to the invention may in this case be added in the form of a powder with a high specific surface

10 area. The suspension, ink or paste may if appropriate also contain a binder. The application is effected by means of spreading, painting, spraying, dipping, printing, casting, slip casting or rolling. After its application, the layer may firstly be dried, during which process solvent and auxiliaries are

15 completely or partially removed. If appropriate, it is possible to use a heat treatment, calcining or sintering after the drying or as substitute for the drying. Then, the substrate bearing the layer, which may have characteristic thicknesses of between approx. 2 μm and approx. 1 000 μm and which may have a porosity of between approx. 5% and approx. 40%, is used in a

20 supercapacitor or battery.

In this way, by way of example, an 1 cm^2 electrode according to the invention is made as follows. A quantity of 1 g of

25 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.25 \pm 0.05$) powder with a low specific surface area of $\leq 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ was added to 1.5 ml of solution comprising 4 M KOH electrolyte and 0.1% by weight of surfactant. Agitation for 24 hours resulted in a homogeneous suspension, some of which was then applied to a 50 μm thick nickel foil (the

30 current collector). All of this was then dried for 4 hours at 80°C, in order in this way to obtain a 1 cm^2 electrode/current collector laminate, with an electrode layer which was approx. 15 μm thick. Together with a separator and a counterelectrode made from activated carbon, this laminate was arranged in a Teflon®

35 cell housing. Both electrodes were provided with approx. 50 μl of electrolyte, after which the cell housing was sealed. Two stainless steel pins provide contact between the current collectors and the outside of the cell. The internal resistance ESR of the supercapacitor obtained in this way was measured with

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 16 -

the aid of impedance spectroscopy. Then, charging and discharging cycles were carried out, cyclic voltammograms were recorded and charging and discharging cycles were carried out again at current densities of up to 500 mA per gram of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.25 \pm 0.05$) and between the cell voltages of 0 and 1.8 V. Figure 2 shows the results for a cell in which a platinum reference electrode was also fitted in the separator. The potential curve of the electrode during charging and discharging with a current of 0.25 A/g leads to an effective capacitance for the compound according to the invention of $\geq 130 \text{ F/g}$.

Example 2

Electrode produced by the application of a suspension, ink or paste in a matrix. The matrix may be foamed metal or a metal mat, metal gauze, polymer foam, polymer gauze or some other porous structure. The suspension, ink or paste comprises one or more perovskite and/or Brown-Millerite compounds according to the invention, and may furthermore contain constituents as described in Example 1. The perovskite and/or Brown-Millerite compounds may in this case be added in the form of a powder with a high specific surface area. The suspension, ink or paste may be applied using the methods described in Example 1. After the application, the steps as described in Example 1 may follow. Typical thicknesses of the electrode structure which is formed will lie between approx. 100 μm and approx. 1 500 μm .

In this way, by way of example, a 1 cm^2 electrode according to the invention was made as follows. A quantity of 1 g of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.25 \pm 0.05$) powder with a low specific surface area of $\leq 4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ was added to 1.5 ml of solution comprising 4 M KOH electrolyte and 0.1% by weight of surfactant. By agitation for 24 hours, a homogeneous suspension was obtained, which was forced into a 900 μm thick nickel foamed metal. The filled foam was then dried for 12 hours at 80°C. In the same way as in Example 1, this was used to make a supercapacitor cell, and experiments were carried out. Figure 3 shows the results for a cell in which a platinum reference electrode is also incorporated in the separator. The potential

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 17 -

curve of the electrode during charging and discharging with a current of 0.37 A/g reveals an effective capacitance for the compound according to the invention of ≥ 120 F/g.

5 Example 3

Electrode produced by the application of a layer of suspension, ink or paste to a substrate. The suspension, ink or paste comprises one or more perovskite and/or Brown-Millerite compounds according to the invention, a solvent and possibly auxiliaries, such as dispersing agents, surfactants, wetting agents and the like. The perovskite and/or Brown-Millerite compounds may in this case be added in the form of a powder with a high specific surface area. If appropriate, the suspension, ink or paste may also contain a binder. The substrate is a smooth surface. The suspension is distributed over the surface by spreading, painting, printing or casting and is dried. Then, the tape which is formed is removed from the smooth surface as an independent electrode layer. If appropriate, for use in a capacitor, battery, fuel cell, electrolyser or sensor, it is also possible for heat treatments, calcining steps or sintering steps to be carried out on the tape.

Example 4

Electrode produced by the application of a suspension, ink or paste comprising one or more compounds according to the invention to a substrate or in a matrix, this substrate or matrix forming part of or being intended to form part of another component or device, such as a photovoltaic solar cell or electrochromic window.

30

Example 5

One or more compounds according to the invention are packaged in powder form in an envelope of porous plastic material, which is inert with respect to the electrolyte which is to be used and is electrically insulating. To close the envelope, powder material, envelope and a wire or strip of metal are pressed together in such a manner that there is contact between the powder particles themselves and between the wire or strip and the powder. The structure formed in this way is used as an electrode in an

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 18 -

electrochemical cell.

Example 6

5 In a similar manner to that described in Example 1, a 1 cm²
electrode according to the invention was made from a low-surface
area powder of the Brown-Millerite $\text{SrCoO}_{(2.5-\xi)}$, where
 $\xi = 0.10 \pm 0.05$. The electrode was likewise used in the same way
as in Example 1 in a laboratory supercapacitor, fitted with a Pt
10 reference electrode and a counterelectrode. The results of the
charging and discharging experiments are shown in Figure 4. At a
charging and discharging current intensity of 200 mA/g, the mean
capacitance is approx. 160 F/g.

15 The characterizing use of perovskites and/or Brown-Millerites in
the electrodes according to the invention means that, compared
to the known materials and electrodes, there are numerous
possible ways of influencing the properties and adapting them to
specific use requirements.

20 Although the invention has been described above with reference
to preferred embodiments, it will be understood that, on reading
the above description, variants which are obvious and lie within
the scope of the appended claims will occur to the person who is
skilled in the relevant art.

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 19 -

CLAIMS

1. Mixed oxide material with a high electron conductivity,
characterized by
- 5 an empirical formula ABO_y , where $y \neq 3$ and where A
comprises at least one metal selected from Na, K, Rb, Ca,
Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm and Gd, and B comprises
at least one metal selected from the group consisting of
10 Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W and Zr, where A
and B cannot both be Nb and where the compound $SrVO_{2.5}$ is
excluded.
2. Mixed oxide material according to claim 1,
characterized in that
- 15 the material is a perovskite-type material, for which
 $y = 3 - \delta$, where $\delta \neq 0$ and δ has values in the range from
approximately -0.2 to approximately -0.05 or in the range
from approximately +0.05 to approximately +0.7.
- 20 3. Mixed oxide material according to claim 1,
characterized in that
the material is a Brown-Millerite-type material, for which
 $y = 2.5 - \xi$ and ξ has values in the range from approximately
-0.2 to approximately -0.05 or in the range from
25 approximately +0.05 to approximately +0.3.
4. Mixed oxide material according to one or more of claims
1-3,
characterized in that
- 30 A and/or B comprise(s) a metal doped with another metal,
the doping metals for A and B being selected from the
options given for A and B.
5. Mixed oxide material according to claim 4,
characterized in that
- 35 A comprises $Sm_xSr_{(1-x)}$, with x lying in the range from
approximately 0.4 to approximately 0.6.
6. Mixed oxide material according to claim 4,

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 20 -

characterized in that

A comprises $\text{Nd}_x\text{Sr}_{(1-x)}$, with x lying in the range from approximately 0.4 to approximately 0.6.

- 5 7. Mixed oxide material according to one or more of the preceding claims 1-6, characterized in that B comprises Co.
- 10 8. Mixed oxide material according to one or more of the preceding claims 1-6, characterized in that B comprises Fe.
- 15 9. Mixed oxide material according to claims 7 and 8, characterized in that B comprises $\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_x$, with x lying in the range from approximately 0.2 to approximately 0.6.
- 20 10. Electrode for an electrochemical cell which can be produced from a material with a high electron conductivity, characterized in that the electrode comprises a mixed oxide material according to one or more of claims 1-9.
- 25 11. Method for producing an electrode for an electrochemical cell, comprising the steps of providing a suitable substrate, and forming a cohesive layer of a mixed oxide thereon by applying a mixture of a mixed oxide, one or more binders and at least one solvent, followed by removal of the solvent and, if appropriate, followed by a heat treatment, characterized in that a cohesive layer which includes a mixed oxide material according to one or more of claims 1-10 is formed on the substrate.
- 30 12. Method according to claim 11, characterized in that
- 35

WO 02/13302

PCT/NL01/00621

- 21 -

the substrate is a matrix and the mixed oxide is accommodated in the matrix and forms a cohesive unit therewith.

- 5 13. Method according to claim 11,
characterized in that
the substrate has a release property, and the layer which
comprises a mixed oxide material, after application on the
substrate, is removed and is subjected to a heat treatment
10 if appropriate.
14. Electrochemical cell which comprises at least two
electrodes and an electrolyte,
characterized in that
15 it comprises at least one electrode according to claim 10.
15. Electrochemical cell according to claim 14,
characterized in that
it comprises a further electrode selected from a carbon
20 electrode, an RuO_2 electrode and an $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ electrode.

WO 02/13302

1/2

PCT/NL01/00621

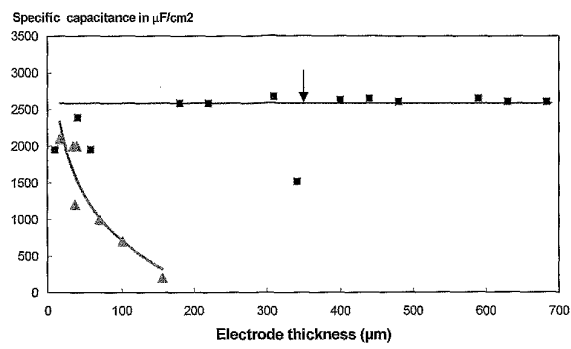


FIG. 1

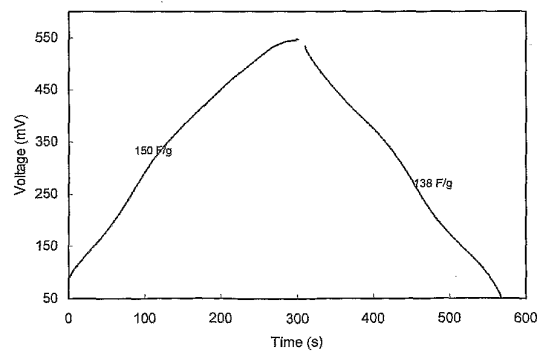


FIG. 2

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/13302

2/2

PCT/NL01/00621

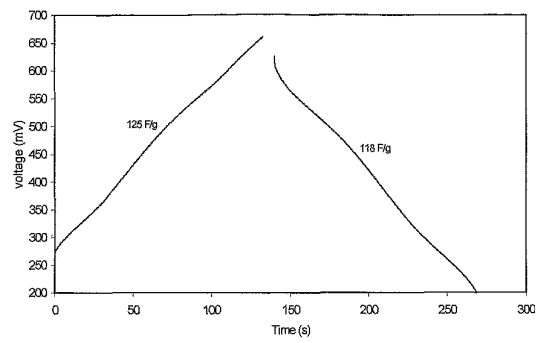


FIG. 3

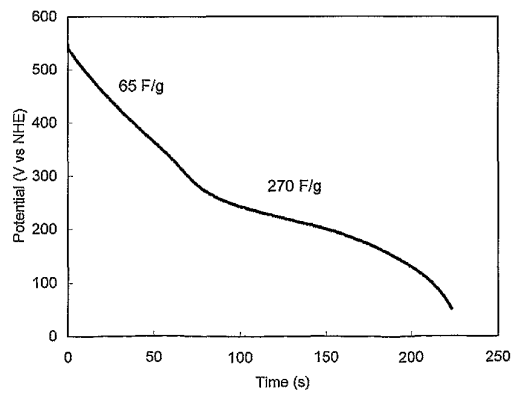


FIG. 4

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

CORRECTED VERSION

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
14 February 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/13302 A1(51) International Patent Classification: H01M 8/12
4/48, 4/90, H01G 4/12(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): VAN HEUVELN,
Frederik, Hendrik [NL/NL]; Sweelincklaan 74, NL-1817
KH Alkmaar (NL); PLOMP, Lambertus [NL/NL]; Tuss-
saintstraat 11, NL-1814 EG Alkmaar (NL); ELZINGA,
Gerard, Douwe [NL/NL]; Mezenhof 20, NL-1742 GK
Schagen (NL).

(21) International Application Number: PCT/NL01/00621

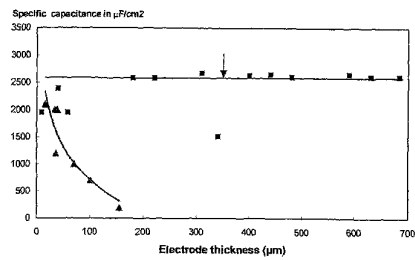
(22) International Filing Date: 26 July 2001 (26.07.2001)

(25) Filing Language: Dutch

(26) Publication Language: English

(74) Agent: BARENDREGT, F.; Exter Polak & Charlouis
B.V., P.O. Box 3241, NL-2280 GE Rijswijk (NL).(30) Priority Data:
015886 7 August 2000 (07.08.2000) NL
1017632 19 March 2001 (19.03.2001) NL
1018266 12 June 2001 (12.06.2001) NL(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, 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, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.(71) Applicant (for all designated States except US): EN-
ERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND
[NL/NL]; Westerduinweg 3, NL-1755 LE Petten (NL).

[Continued on next page]

(54) Title: MIXED OXIDE MATERIAL, ELECTRODE AND METHOD OF MANUFACTURING THE ELECTRODE AND
ELECTROCHEMICAL CELL COMPRISING IT

(57) Abstract: The invention relates to a mixed oxide material with a high electron conductivity, of empirical formula $ABO_{y+\delta}$, where $y \neq 3$ and where A comprises at least one metal selected from Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm and Gd, and B comprises at least one metal selected from the group consisting of Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W and Zr, where A and B cannot both be Nb and where the compound $SrVO_{3+\delta}$ is excluded. The material may be a perovskite-type material, in which $y = 3-\delta$ and $\delta \neq 0$, with values for δ in the range from approximately -0.2 to approximately -0.05 or in the range from +0.05 to +0.7. The material may also be a Brown-Millerite-type material, for which $y = 2.5-\xi$ and ξ has a value in the range from approximately -0.2 to approximately -0.05 or in the range from +0.05 to approximately 0.3. The invention also describes an electrode for an electrochemical cell which can be produced from a mixed oxide material of this type, a method for producing an electrode from a mixed oxide material and an electrochemical cell, which comprises at least one electrode of this type made from mixed oxide material according to the invention.

WO 02/13302 A1

WO 02/13302 A1



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

Published:
— with international search report

(48) **Date of publication of this corrected version:**
16 May 2002

(15) **Information about Correction:**
see PCT Gazette No. 20/2002 of 16 May 2002, Section II

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. onal Application No. PCT/NL 01/00621
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M8/12 H01M4/48 H01M4/90 H01G4/12		
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 H01G		
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, WPI Data, PAJ, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TU H Y ET AL: "Ln0.4Sr0.6Co0.8Fe0.203-delta (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells" SOLID STATE IONICS, NL, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, vol. 117, no. 3-4, 2 February 1999 (1999-02-02), pages 277-281, XP004154435 ISSN: 0167-2738	1,2,4-10
A	* *	3
X	DE 44 06 276 A (KYOCERA CORP) 22 September 1994 (1994-09-22) claims 1-12	1,2,4, 11-15
-/-		
☒	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 *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, each combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
12 December 2001	20/12/2001	
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer	
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Battistig, M	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int.  tional Application No
PCT/NL 01/00621

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 5 604 048 A (YAMASHITA SHOJI ET AL) 18 February 1997 (1997-02-18) claims 1-12 -----	1, 2, 4, 11-15
P, X	EP 1 029 837 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 23 August 2000 (2000-08-23) claims 1-13 -----	1, 2, 4
A	US 6 090 500 A (TAKITA YUSAKU ET AL) 18 July 2000 (2000-07-18) claims 1-27; examples 1-5 -----	1-15
A	US 5 591 315 A (CABLE THOMAS L ET AL) 7 January 1997 (1997-01-07) claims 1-27 -----	1-15

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/NL 01/00621

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4406276 A	22-09-1994	JP 3152789 B2 JP 6305816 A DE 4406276 A1 US 5604048 A	03-04-2001 01-11-1994 22-09-1994 18-02-1997
US 5604048 A	18-02-1997	JP 3152789 B2 JP 6305816 A DE 4406276 A1	03-04-2001 01-11-1994 22-09-1994
EP 1029837 A	23-08-2000	EP 1029837 A2 JP 2000302550 A	23-08-2000 31-10-2000
US 6090500 A	18-07-2000	DE 19839202 A1 JP 11335165 A	01-04-1999 07-12-1999
US 5591315 A	07-01-1997	US 5306411 A US 4933054 A US 5714091 A US 5723035 A US 5744015 A US 6019885 A US 5693212 A AT 152859 T AU 6838290 A CA 2032994 A1 CN 1055205 A ,B CN 1221812 A ,B CN 1221811 A ,B CN 1227976 A CN 1227977 A CN 1224080 A ,B CN 1224081 A ,B DE 69030651 D1 DE 69030651 T2 EP 0438902 A2 EP 0766330 A1 ES 2100877 T3 JP 3129451 B2 JP 6056428 A NO 905556 A NZ 236632 A NZ 233786 A US 6287432 B1 ZA 9010408 A AT 137421 T AU 5596290 A CA 2017243 A1 CN 1048169 A ,B DE 69026752 D1 EP 0399833 A1 EP 0673675 A2 JP 3101833 A JP 3212304 B2 NO 304808 B1 ZA 9003994 A GB 2203446 A ,B	26-04-1994 12-06-1990 03-02-1998 03-03-1998 28-04-1998 01-02-2000 02-12-1997 15-05-1997 04-07-1991 28-06-1991 09-10-1991 07-07-1999 07-07-1999 08-09-1999 08-09-1999 28-07-1999 28-07-1999 12-06-1997 21-08-1997 31-07-1991 02-04-1997 01-07-1997 29-01-2001 01-03-1994 28-06-1991 26-07-1994 26-10-1993 11-09-2001 30-10-1991 15-05-1996 29-11-1990 25-11-1990 02-01-1991 05-06-1996 28-11-1990 27-09-1995 26-04-1991 25-09-2001 15-02-1999 29-01-1992 19-10-1988

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/88	H 0 1 M 4/88	Z 5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/90	H 0 1 M 4/90	X
H 0 1 M 8/10	H 0 1 M 8/10	
H 0 1 M 12/06	H 0 1 M 12/06	Z

(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,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,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,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100094101

弁理士 舘 泰光

(74)代理人 100099988

弁理士 斎藤 健治

(74)代理人 100105821

弁理士 藤井 淳

(74)代理人 100099911

弁理士 関 仁士

(74)代理人 100108084

弁理士 中野 睦子

(72)発明者 ヴァン ユヴェールン フレデリック ヘンドリック

オランダ国 エヌエル - 1 8 1 7 ケーエイチ アルクマール スヴェーリンクラーン 7 4

(72)発明者 プロンプ ランベルタス

オランダ国 エヌエル - 1 8 1 4 イージー アルクマール トゥーサンスタット 1 1

(72)発明者 エルジンガ ジェラルド ドゥーヴェ

オランダ国 エヌエル - 1 7 4 2 ジーケー シャーゲン メゼンホフ 2 0

F ターム(参考) 4G048 AA03 AC08

5G301 CA02 CA14 CA17 CA18 CA20 CA25 DA23 DD01 DD02

5H018 AA06 AS01 BB00 BB01 BB06 BB12 EE13 HH05

5H026 AA06 BB00 BB01 BB03 BB08 EE13 HH05

5H032 AA01 EE02 HH01

5H050 AA12 BA13 BA14 CA07 HA00 HA02

【要約の続き】

の電極を少なくとも1つ含む電気化学セルを記載する。