(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2003 年11 月6 日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/092113 A1

(51) 国際特許分類[7]: H01M 10/04, 10/30

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/04191

(22) 国際出願日: 2002 年4 月26 日 (26.04.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 川崎重工業株式会社 (KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒650-8670 兵庫県 神戸市中央区 東川崎町三丁目1-1 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堤 香津雄 (TSUTSUMI,Kazuo) [JP/JP]; 〒651-2215 兵庫県 神戸市西区 北山台 3-25-10 Hyogo (JP). 熊谷 親徳 (KUMAGAI,Chikanori) [JP/JP]; 〒655-0853 兵庫県 神戸市 垂水区つつじが丘 6-9-3 Hyogo (JP). 堤 敦司 (TSUTSUMI,Atsushi) [JP/JP]; 〒178-0065 東京都 練馬区 西大泉 4-3-45 Tokyo (JP). 久保 幸雄 (KUBO,Yukio) [JP/JP]; 〒664-0005 兵庫県 伊丹市 瑞原 1-50-2 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 角田 嘉宏, 外(SUMIDA,Yoshihiro et al.); 〒650-0031 兵庫県 神戸市中央区 東町123番地の1 貿易ビル3階 有古特許事務所 Hyogo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, IN, JP, KR, US.

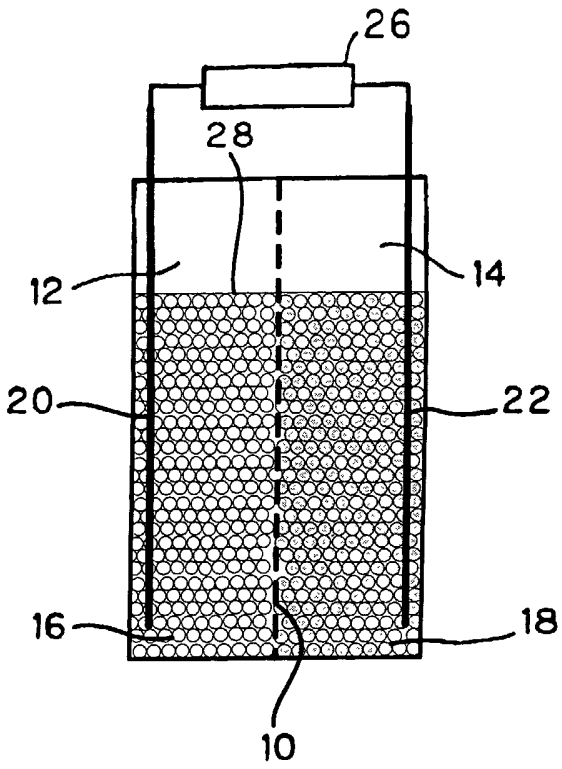
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BATTERY

(54) 発明の名称: 電池



(57) Abstract: A battery comprising two containers connected through a separator (10) passing ions in which one container, i.e. negative cell (12), is charged with negative electrode powder and granular active substance and an electrolyte solution (16) while the other container, i.e. positive electrode cell (14), is charged with positive electrode powder and granular active substance and an electrolyte solution (18). Conductor current collectors (20, 22) touching the powder and granular substance, i.e. the active substance, are provided in two containers. The powder and granular substance forms a fixed layer.

(57) 要約: イオンが通過するセパレーター１０を介して接続された２つの容器の一方の容器である負極セル１２に負極の粉粒体活物質及び電解質溶液１６が装填され、他方の容器である正極セル１４に正極の粉粒体活物質及び電解質溶液１８が装填され、２つの容器内に活物質である粉粒体と接触する導電体の集電器２０、２２が設けられる。粉粒体活物質は固定層を形成する。

WO 03/092113 A1

明　細　書

電池

〔技術分野〕

本発明は、活物質を粉粒体にして構成した大電力貯蔵が可能で、かつ構造の簡素化を図ることができる固定層式の電池に関するものである。また、本発明は、電子を放出したり吸収したりする活物質の粉粒体を最小電極としてセル（容器）に貯留した電解質溶液中に投入して固定層を形成させて構成される、構造が簡単で、大容量の電力を蓄電可能な三次元構造の電池に関するものである。

〔背景技術〕

従来、電池は活物質を板状あるいシート状にして電解質溶液に浸した構造をとってきた。そして、カソードとアノードとの間に板状のセパレーターを挟み込み電池構造としている。

また、例えば、特開平７－１６９５１３号公報には、化石燃料の燃焼熱を利用することにより、放電後の電池物質を熱的又は化学的に再生して連続的に発電を行う方法及び装置が開示されている。また、特許第３０５１４０１号公報には、流動層式の３次元電池が記載されているが、この公報記載の電池では、高出力が得られるものの、設備が複雑となる。

また、従来、ニッケル水素電池は、第２３図に示すように、集電体２０１、正極２０２、セパレータ２０３、負極２０４、集電体２０５の順に密着させることにより行われている。この例は、例えば、特開平９－２９８０６７号公報に記載されている。同公報に記載の電池は、水酸化ニッケルを主体とする正極

と水素吸蔵合金を主体とする負極と高分子不織布からなるセパレーターとアルカリ水溶液からなる電解液を有する素電池（単電池）を、複数個直列に接続して金属製の角形容器に収納し、開口部を可逆性ベントを有する封口板で密閉した構造の電池である。上記した構造を含めて従来の電池２００は膜構造（二次元）からなっており、電池２００を大容量化する場合には、薄くできるために第２４図のように延長して巻装したり、第２５図のように単電池２００を並列に接続するか、あるいは第２６図のように多数の単電池２００内に複数の電極板２０６を介装し、各電極板２０６に接続した配線２０７を電池の外へ抜き出し、これらの電極を別の単電池の極性が異なる電極板２０８と繋いで積層構造にすることが一般的である。また、特許第３０５１４０１号公報には、流動層式の３次元電池が記載されているが、この公報記載の電池では、高出力が得られるものの、設備が複雑となる。

しかし、上記した従来の電池では下記のような不都合がある。

（１）スケールアップに限界があるか、またはスケールアップが不可能である。

すなわち、従来の電池は膜構造（二次元）からなり、電池を流れる電流は膜の面積に比例するから、例えば１ｍ^2 の面積で１Ｗの電力が生じるとすると、１０ｋＷの電力を発生させるためには（１００×１００）ｍ^2 の面積が必要になる。そこで、膜の枚数を増やしたり、膜を拡大して巻いたりすることが考えられるが、いずれの場合にも膨大な大きさになり、実用化が困難である。したがって、結果的に電池を並列に接続しなければならなくなって、全体の構造が複雑になる。

さらに、膜の面積が１ｍ^2 で１Ｗの電池があるとすると、これを１００万ｋＷにするには１０億ｍ^2 の面積が必要となる。

これは正方形にすると約３２ｋｍ四方となり、フランジなどをつくることは現実的に不可能である。また、膜の枚数を増やして対応しても、同様にスケールアップは不可能である。

（２）活物質・触媒の劣化に対応できない。

従来の電池では、活物質・触媒などを電池の構造材に兼用して板状や円柱状などに固定化されており、劣化した場合は取り替えるしかないが、現実的には取り替えは不可能で、劣化した電池は廃却されており、電池全体を交換する必要がある。

（３）充放電に伴う発熱・吸熱に対応する伝熱面が設置できない。

電池の充放電に伴って発熱、吸熱があり、温度が高くなると自己放電が増加し、逆に温度が低くなると反応速度が遅くなるという電池持性から、電池の中に伝熱面を設ける必要がある。しかし、従来の電池は構造が複雑なので、伝熱面は設置されていない。また、電池が小さく、出力に対して電池表面積が小さいので、自然放置によって冷却するか、吸熱する方式である。また、温度ヒューズなどを使って上限温度を設定しているが、電池内に温度制御装置は設置されていない。

（４）エネルギー密度が小さい。

従来の電池は、電流が膜の面積に比例している。したがって、例えば、膜の面積が１ｍ^{2}で１Ｗの電池では、１０００ｋＷの電池をつくる場合、膜の面積が１ｍ^{2}で幅０．１ｍの膜状電池１００万個が必要となって、１０００００ｍ^{3}の大きさになり、エネルギー密度を大きくすることはできない。

（５）大容量化に伴う製造コストが極めて高い。

すなわち、大容量化を図ろうとすると、膜構造の電池では膜の面積を比例して増大させる必要があり、製造コストが電池容量の増大化に伴い比例してアップする。このため、スケールアップすることによる、製造コスト上のメリットがなくなる。

（６）電池を直列に接続した際に装置費用や接続部の抵抗エネルギーロスが大きい。すなわち、例えば１個当たり１．６Ｖ～２．０Ｖの電池を複数個接続して１０Ｖなどの高い電圧を得る場合、電線等で電池間を接続しなければならず、そのための作業費が高くなるだけでなく、接続部を通過する電流による発熱ロスが発生してエネルギーロスを生じる。

本発明は上記の諸点に鑑みなされたもので、本発明の目的は、活物質を粉粒体にして容器の中に粉粒体を入れた固定層式の電池を構成することにより、設備が簡単となり、スケールアップが可能で、劣化した活物質・触媒の再生や取り替え等に対応でき、電池内に伝熱面を設置することができ、しかも、エネルギー密度を大きくすることができる電池を提供することにある。

また、本発明の目的は、電池の構造を粉粒体の固定層として三次元化することにより、電池容量を増大する場合に電池の容積（セル）を増大することによって対応でき、スケールアップに伴う種々のメリットが生じる積層型の構成の簡単な三次元構造の電池を提供することにある。

〔発明の開示〕

上記の目的を達成するために、本発明の電池は、イオンが通過する部材を介して接続された２つの容器（セル）の一方の容器内の電解質溶液中に電子を放出する活物質の粉粒体が固定層として装填され、他方の容器内の電解質溶液中に電子を吸収する活物質の粉粒体が固定層として装填され、２つの容器内に活物質である粉粒体と接触する導電体の集電装置が設けられて構成されている（第１図～第１２図参照）。

また、本発明の電池は、容器（セル）内に電解質溶液を満た

し、この電解質溶液中に電子を放出する活物質の粉粒体を固定層として収納した多孔体、及び電子を吸収する活物質の粉粒体を固定層として収納した多孔体を設け、これらの多孔体に活物質の粉粒体と接触する導電体の集電装置が設けられたことを特徴としている（第１３図参照）。

本明細書において、活物質の粉粒体ならびに固定層とは次に説明する意で用いている。

一般に固体を微細化していくと、表面積／体積の比が大きくなって表面のいろいろな性質が無視できなくなるような大きさの粒子は微粒子と呼ばれており、本明細書において、その固体微粒子の集合体を粉粒体という。

本発明の活物質の粉粒体の好ましい例は、第２１図（ａ）～（ｈ）に示されている。

（１）混合によって得る粉粒体　　第２１図（ａ）に示すように、電子伝導性の低い物質（ＬＣ）に電子伝導性の高い物質（ＨＣ）を混合して得られるものである。第２１図（ａ）～（ｈ）および第２２図において、白抜きのものがＬＣであり、薄く着色されたものがＨＣを示す。

（２）混合・造粒によって得る粉粒体　　第２１図（ｂ）、（ｃ）に示すように、ＬＣにＨＣを混合したものにバインダー（造粒剤）を添加して造粒することによって得られるものである。第２１図（ｃ）のＨＣは、繊維状である。

（３）コーティングによって得る粉粒体　　第２１図（ｄ）に示すように、ＬＣにＨＣをコーティングすることによって得られるものである。このコーティング手段としては、メッキ、真空蒸着など、表面被覆手段として公知のものを採用することができる。

（４）コーティングによって得られたものを造粒して得る粉粒

体　　第２１図（ｅ）に示すように、ＬＣにメッキ等のコーティング手段によってＨＣをコーティングしたもの（第２１図（ｄ）参照）にバインダー（造粒剤）を添加して造粒することによって得られるものである。

（５）造粒して得られたものにコーティングすることによって得る粉粒体　　第２１図（ｆ）（ｇ）（ｈ）に示すように、造粒して得られたもの（第２１図（ｂ）、（ｃ）、（ｅ）参照）にＨＣをコーティングすることによって得られるものである。

本発明において、活物質の粉粒体の固定層とは、第２１図（ａ）～（ｈ）に例示したような粉粒体を装填した層であって、その装填物である粉粒体が静止しているものをいい、第２２図に粉粒体の固定層の一例の一部を拡大して示す。第２２図は、造粒物（第２１図（ｂ）参照）の間隙に混合物（第２１図（ａ）参照）が存在する場合を示す。

このような活物質の粉粒体を装填した固定層を形成することにより、固定層の電子伝導性が良くなり、高い出力で放電させることができる。

電子伝導性の低い物質としては、例えば、水酸化ニッケルまたは水素吸蔵合金等を挙げることができる。

電子伝導性の高い物質としては、例えば、炭素粒子、ニッケル粒子、ニッケル箔、炭素繊維または繊維状ニッケル等を挙げることができる。

バインダーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニルコポリマー（ＥＶＡ）、ポリスチレンなどを用いることができる。

粉粒体の大きさは、第２１図（ｂ）（ｃ）（ｅ）に示すように、造粒によって得られたものの場合、約１０μｍ～約１０㎜の直径のものが好ましい。

上記の本発明の電池において、活物質である粉粒体と接触する集電装置を、棒状、板状及び管状のいずれかとすることができる（第１図～第３図参照）。

また、これらの本発明の電池において、容器内に、電池内の反応温度を一定にするための伝熱面を設けることが好ましい。伝熱面としては、活物質である粉粒体と接触する管状の集電体及び板状の集電体のいずれかを用いることができる（第７図、第８図参照）。

また、これらの本発明の電池において、容器にそれぞれ、劣化した活物質である粉粒体を容器から抜き出すための抜出手段及び活物貿である粉粒体を容器に供給するための供給手段を接続することが好ましい（第９図、第１０図参照）。

この場合、抜出手段に、抜き出した活物質である粉粒体を再生する再生手段及び活物質である粉粒体の補充を行うメークアップ手段の少なくともいずれかを接続し、再生されるか、又は新しく取り替えられた活物質からなる粉粒体が供給手段から容器内に供給されるようにすることができる（第９図参照）。

また、抜出手段に、抜き出した活物質である粉粒体を熱化学反応又は電気化学反応によって充電状態の粉粒体に変化させる反応手段を接続し、充電状態となった活物質の粉粒体が供給手段から容器内に供給されるようにすることができる（第１０図参照）。

また、これら本発明の電池において、負極側の活物質である粉粒体を水素吸蔵合金からなる粉粒体とし、正極側の活物質である粉粒体を水酸化ニッケルからなる粉粒体とすることができる（第６図参照）。

また、これらの本発明の電池において、負極側の活物質である粉粒体を水素吸蔵合金からなる粉粒体とし、負極側に導入さ

れる気体を水素とし、正極側の活物質である粉粒体を水酸化ニッケルからなる粉粒体とし、正極側に導入される気体を酸素又は空気とすることができる（第１１図参照）。

本発明の電池における改良点のポイントは下記の通りである。

（１）スケールアップが可能である。

電池を流れる電流は反応物質の表面積に比例している。そこで、活物質を粉粒体にして電池をつくると、容器の中に粉粒体を入れた電池が構成される。すなわち、活物質を粉粒体にして電池をつくると、電池構造は３次元的となり、例えば、１リットルで１Ｗの電池ならば、１ｍ立方にすれは１ｋＷ、１０ｍ立方にすれば１０００ｋＷ、１００ｍ立方にすれば１００万ｋＷの電池となり、スケールアップが可能となる。

また、活物質を粉粒体にして電池をつくると、スケールメリットが発揮される。

例えば、従来の電池が１ｋＷで１０万円とすれば、１００万ｋｗとするには１００万個が必要となり１０００億円になるが、本発明の電池では、スケールメリット、すなわち、スケールが大きくなると製作単価が減少する効果が発揮され、１億円程度で作ることができる。

（２）劣化した活物質・触媒の再生や取替え等が可能である。

活物質・触媒は粉粒体にして電解質溶液（電解液）の中に固定層として装填する。そして、活物質・触媒の粉粒体が劣化した場合は抜出し、再生するか、新しい活物質・触媒に取り替えるか、又は熱化学反応や電気化学反応で充電状態に戻して、再び供給する構造とする。例えば、活物質・触媒の粉粒体を容器から管によって電解液と共にスラリーとして抜出し、粉粒体を電解液と分離して、再生又は新品の追加等を行って再び電解液と混合し、スラリーにしてスラリーポンプで電池に供給する。

例えば、従来の電池は、小型のもので約５００回の放充電が可能で、大型のもので連続８０００時間程度の作動時間であったが、活物質・触媒の循環再生やメークアップ等によって、常に活物質・触媒が最高の状態に保たれるので、電池の寿命は電池設備の寿命となって、電池の寿命を約５０倍から約１００倍に延ばす効果がある。

（３）電池内に伝熱面が設置できる。

活物質・触媒は粉粒体にして固定層とし、この中に伝熱面を設置する。電池内に設置した伝熱面の伝熱は、粉粒体と３次元的に行われるので、伝熱面積は小さくて良い。電池内に設置した伝熱面によって電池内の反応温度を一定にすることができるようになり、温度が高くなると自己放電率が増加し、逆に温度が低くなると反応速度が遅くなるという電池特性に対応できるようになる。また、回収した熱及び冷熱を冷暖房や発電に利用することができることになり、エネルギー発電効率、エネルギー利用率が増加する効果がある。

（４）エネルギー密度を大きくすることができる。

電池を流れる電流は反応物質の表面積に比例している。そこで、活物質を粉粒体にして電池を作る。活物質を粉粒体にして電池を作ると表面積が増えて、例えば、１m^3の粉粒体で約３０００００m^2の表面積になってエネルギー密度が大きくなる。また、例えば、従来の電池が膜の面積１m^2で１Ｗであれば、３０００ｋＷの電池をつくる場合、面積１m^2で幅０．１ｍの膜状電池３００万個が必要となって、３０００００m^3の大きさになる。本発明の電池では、これと同じ出力の電池が、例えば、粒子径１μｍの粉体を使用すれば約１０m^3の大きさになり、エネルギー密度が３００００倍になって、エネルギー密度を大きくする効果がある。

また、上記の目的を達成するために本発明に係る三次元構造の電池は、イオンは通過するが電気を通過させない部材を介して接続された一対のセル（容器）のうち、一方のセル（容器）に電解質溶液を充填するとともに該電解質溶液中に電子を放出する活物質からなる粉粒体を投入して固定層を形成させ、他方のセル（容器）に電解質溶液を充填するとともに該電解質溶液中に電子を吸収する活物質からなる粉粒体を投入して固定層を形成させてなる単電池の複数組を、前記セル間の隔壁を兼用し且つ前記粉粒体に接触する導電性の集電部材を介在させて直列に一体に連結し、両端のセルに粉粒体と接触し且つ正極電極又は負極電極を兼用した集電体を設けて積層型三次元電池を構成したことを特徴としている（第１４図～第１９図参照）。

また、本発明の三次元電池は、セル内に電解質溶液を満たし、この電解質溶液中に電子を放出する活物質からなる粉粒体を固定層として収納した多孔体、及び電子を吸収する活物質からなる粉粒体を固定層として収納した多孔体を設けてなる単電池の複数組を、前記セル間の隔壁を兼用し且つ前記粉粒体に接触する導電性の集電部材を介在させて直列に一体に連結し、両端のセルに粉粒体と接触し且つ正極電極及び負極電極を兼用した集電体を設けて積層型三次元電池を構成したことを特徴としている（第２０図参照）。

これらの電池において、活物質の粉粒体としては、第２１図（ａ）～（ｈ）に図示したようなものを用いることが好ましい。このような粒粒体を用いることにより、活物質の粉粒体を装填した固定層の電子伝導性が良くなり、高い出力で放電させることができる。上記の構成を有する本発明の三次元電池によれば、電池の容量（電力量）の増大は各セルの容積を増やすことによって対応できる。つまり、１リットルの容積で１Ｗの電力を発

生するとすれば、容積を１ｍ^3 に増やすことで１ｋＷの電力が得られ、１０ｍ^3 に増やすことで１０ｋＷの電力が得られる。このため、スケールアップによる製造コスト上のメリットが発揮される。すなわち、従来の電池が１０Ｗで１万円とすれば、１０ｋＷでは１０００万円になるが、本発明の電池はスケールアップをすればするほど、製造単価が減少するので、約１／１０の１００万円程度で製造できるようになる。

一方、電圧はセルに装填される活物質の粉粒体（従来の一般的な電極に相当）の種類（材料）によって決定され、例えば金属鉛と二酸化鉛を用いる場合には２．４Ｖ前後の電圧になるから、１２Ｖ以上の電圧が必要な場合には単電池を５個～６個直列に連結する必要がある。しかし、本発明によれは、中間に位置する（両端を除く）単電池は両極とも集電部材の材質を共通にでき、しかも従来の電池とは違って正極や負極の電極を設ける必要がないから、セル（単電池）間の隔壁を導電性の集電部材で構成することによって電気的に且つ構造的に直列に連結することができる。また、隔壁の厚みをかなり薄く（例えば、０．５ｍｍに）し、面積は広く（例えば１２７ｍｍ×１２７ｍｍに）することができ、しかも電流は隔壁の厚み方向に流れるので、大電流がほとんど抵抗なく流れ、電力ロスが極めて少ない。

さらに２組の単電池を隔壁を介して直接に連結（直結）できるので、複数個の単電池を直列にかつ積層状に連結し、電池全体の容積を最小限に抑えて小型化を図ることができる。

さらに、本発明の三次元電池では、活物質の粉粒体が膜構造の従来の電池の膜（電池本体）の作用をし、電池を流れる電流は活物質の表面積に比例することになるが、それらの粉粒体は電解質溶液中に固定層を形成しており、全粉粒体の総表面積は従来の膜構造の電池に比べて数千倍から数万倍になるので、エ

ネルギー密度が、数千倍から数万倍になる。また、活物質の粉粒体は電解質溶液（鉛電池では希硫酸）に投入して固定層として使用しているため、劣化した場合には電解質溶液と分離あるいは電解質溶液とともに粉粒体を交換することにより再生化を図ることができ、電池の寿命が大幅に（ほぼ５０倍から１００倍に）延びる。

また、これらの三次元電池において、集電部材又は集電体からセル内に向けて導電性のスタッドを一体に突設することができる。このように構成された三次元電池によれば、集電部材あるいは集電体と粉粒体との間の接触面積が大幅に増大し、接触抵抗が低減するので、各セル間の距離（直列方向の間隔）を拡大でき、電池の容量を大幅に増大できる。

本発明の電池は上記のように構成されているので、つぎのような効果を奏する。

（１）活物質を粉粒体にして容器の中に粉粒体を入れた固定層式の電池を構成することにより、簡単な構成で電池構造は３次元的となり、スケールアップが可能になる。また、活物質を粉粒体にして電池を構成することにより、スケールが大きくなると製作単価が減少することになり、スケールメリットが発揮される。

（２）活物質・触媒からなる粉粒体が劣化した場合は抜き出し、再生するか、新しい活物質・触媒に取り替えるか、又は熱化学反応や電気化学反応で充填状態に戻して、再び供給する構成とすることにより、常に活物質・触媒が最高の状態に保たれるので、電池の寿命は電池設備の寿命となって、電池寿命を大幅に延ばすことができる。

（３）電池内に伝熱面を設置することができ、電池内に設置した伝熱面によって電池内の反応温度を一定にすることができるよ

うになり、温度が高くなると自己放電率が増加し、逆に温度が低くなると反応速度が遅くなるという電池特性に対応できるようになる。また、回収した熱及び冷熱を冷暖房や発電に利用することができることになり、エネルギー発電効率、エネルギー利用率が増加する。

（４）活物質を粉粒体にして電池を構成することにより、反応物質の表面積が増えてエネルギー密度が大きくなる。

また、以上説明したことから明らかなように、本発明に係る積層型三次元構造の電池には、次のような優れた効果がある。

（１）本発明の三次元電池では、電池の容量（電力量）の増大が各セルの容積を増やすことによって対応できるため、スケールアップによる製造コスト上のメリットが発揮される。また、固定層式であるので、構成を簡略化することかできる。

（２）また、電圧はセルに粉粒状で装填される活物質の種類（材料）によって決定され、大きな電圧が必要な場合には単電池を複数個直列に連結する必要があるが、単電池の両極とも集電部材の材質は共通にでき、しかも従来の電池とは違って正極や負極の電極を構成しないから、セル（単電池）間の間隔を導電性の集電部材で構成することにより、電気的に且つ構造的に直列に接続することができ、厚みを薄くできるので、電池全体がコンパクトに仕上がり小型化が可能なうえに、電流は厚み方向に流れるので、大電流がほとんど抵抗なく流れる。

（３）さらに、活物質の粉粒体は、膜構造の従来の電池の膜（電池本体）の作用をし、電池を流れる電流は活物質の表面積に比例することになるが、粉粒体は電解質溶液中に固定層を形成しており、全粉粒体の総表面積は従来の膜構造の電池に比べて数千倍から数万倍になるので、パワー密度が数千倍から数万倍になるとともに、活物質の粉粒体は電解質溶液（鉛電池では希硫

酸）に投入して混合して使用しているため、劣化した場合には電解質溶液とともに粉粒体を交換することにより再生を図ることができ、電池の寿命を大幅に延長できる。

（４）集電部材又は集電体からセル内に向けて導電性のスタッドを設ける場合は、集電部材あるいは集電体と粉粒体との間の接触面積が大幅に増大し、接触抵抗が低減するので、各セル間の距離（直列方向の間隔）を拡大でき、電池の容量を大幅に増大できる。

〔図面の簡単な説明〕

第１図は、本発明の電池の実施の第１形態を示す概略断面構成図である。

第２図は、本発明の電池の実施の第２形態の一例を示す概略断面構成図である。

第３図は、本発明の電池の実施の第２形態の他の例を示す概略断面構成図である。

第４図は、本発明の電池の実施の第３形態の一例を示す概略断面構成図である。

第５図は、本発明の電池の実施の第３形態の他の例を示す概略断面構成図である。

第６図は、本発明の電池の実施の第４形態を示す概略断面構成図である。

第７図は、本発明の電池の実施の第５形態の一例を示す概略断面構成図である。

第８図は、本発明の電池の実施の第５形態の他の例を示す概略断面構成図である。

第９図は、本発明の電池の実施の第６形態の一例を示す機略断面構成図である。

第１０図は、本発明の電池の実施の第６形態の他の例を示す概略断面構成図である。

第１１図は、本発明の電池の実施の第７形態を示す機略断面構成図である。

第１２図は、本発明の電池の実施の第８形態を示す概略断面構成図である。

第１３図は、本発明の電池の実施の第９形態を示す概略断面構成図である。

第１４図（ａ）は本発明の積層型三次元電池の実施の第１形態による実証試験器の一例を示す斜視図、第１４（ｂ）は同三次元電池を概念的に示す中央縦断面図である。

第１５図は、第１４図の積層型三次元電池の実証試験器の組立前（分解状態）の主要部品の一部を示す斜視図である。

第１６図は、本発明の積層型三次元電池の実施の第２形態を概念的に示す中央縦断面図である。

第１７図は、本発明の積層型三次元電池の実施の第３形態を概念的に示す中央縦断面図である。

第１８図は、本発明の積層型三次元電池の実施の第４形態を概念的に示す中央縦断面図である。

第１９図は、本発明の積層型三次元電池の実施の第５形態の要部を示す断面構成説明図である。

第２０図は、本発明の積層型三次元電池の実施の第６形態の要部を示す断面構成説明図である。

第２１図（ａ）～（ｈ）は、本発明の活物質の粉粒体の概念を示す図である。

第２２図は、本発明の活物質の粉粒体を装填した固定層の一例の一部を拡大して示す図である。

第２３図は、従来の一般的な膜構造の電池を概念的に示す中

央縦断面図である。

第２４図は、従来の一般的な膜構造の長尺タイプの電池を概念的に示す中央縦断面図である。

第２５図は、従来の一般的な膜構造の電池を並列に接続した状態を概念的に示す中央縦断面図である。

第２６図は、従来の一般的な膜構造の電池を直列に接続した状態を概念的に示す中央縦断面図である。

〔発明を実施するための最良の形態〕

以下、本発明の電池の実施の形態について説明するが、本発明は下記の実施の形態に何ら限定されるものではなく、適宜変更して実施することが可能なものである。

第１図は、本発明の電池の実施の第１形態を示している。第１図に示すように、イオン透過性フィルター（セパレーター）１０を介して負極セル１２、正極セル１４が設けられ、負極セル１２には負極の粉粒体活物質及び電解質溶液１６が装填され、正極セル１４には正極の粉粒体活物質及び電解質溶液１８が装填されている。粉粒体活物質は電解質溶液中に固定層として存在している。第１図および以後に説明する第２図～第２０図においては、便宜上、各粉粒体活物質の大きさは同じにしているが、実際には、各粉粒体活物質の大きさが異なることは当然である。

負極と正極の粉粒体活物質の組み合わせとしては、例えば、水素吸蔵合金と水酸化ニッケル、カドミウムと水酸化ニッケル等を用いることができる。水素吸蔵合金の具体例としては、一例として、$La_{0.3}(Ce、Nd)_{0.15}Zr_{0.05}Ni_{3.8}Co_{0.8}Al_{0.5}$ 等が挙げられる。また、電解質溶液としては、例えば、ＫＯＨ水溶液等が用いられる。なお、セパレーター１０は、イ

オンを通すためのフィルターで、粉粒体は通過しない膜であり、例えば、素焼、イオン交換樹脂膜、高分子繊維等が用いられる。

また、負極セル１２、正極セル１４の中には、それぞれ導電体からなる負極集電器（体）２０、正極集電器（体）２２が設けられており、集電器２０、２２が負荷手段（放電の場合）又は発電手段（充電の場合）２６と接続される。なお、２８は電解液界面である。

つきに、本実施形態の電池について充電及び放電の詳細を説明する。

（充電）

電池に電圧をかけ、負極集電器２０より電子を供給する。電子は負極集電器２０より負極の粉粒体活物質に直接又は粉粒体を介して移動して反応する。反応によって発生したイオンはセパレーター１０を通過して正極セル１４に入り、ここで正極の粉粒体活物質と反応して電子を放出する。この電子は粉粒体を介して、あるいは直接、正極集電器２２に移動して発電手段２６に送られる。

（放電）

電池に負荷をかけ、負極集電器２０より電子が供給される。電子は負極セル１２内で陽イオン化した活物質が放出し、負極集電器２０に直接又は粉粒体を介して移動する。反応によって発生したイオンはセパレーター１０を通過して正極セル１４に入り、ここで正極の粉粒体活物質及び電子と反応する。電子は粉粒体を介して、あるいは直接、正極集電器２２に移動して負荷手段２６に供給される。

第２図、第３図は、本発明の電池の実施の第２形態を示している。第２図は、集電器と活物質の粉粒体との接触効率を良くするために、負極集電器及び正極集電器を、それぞれ、板状負

極集電器３０、板状正極集電器３２として接触面積を大きくしたものである。また、第３図は、集電器と活物質の粉粒体との接触効率を良くするために、負極集電器及び正極集電器を、それぞれ、管状負極集電器３４、管状正極集電器３６として接触面積を大きくしたものである。なお、集電器の表面積が大きくなる構成であれば、板状及び管状以外の形状を採用することも可能である。

他の構成及び作用は、実施の第１形態の場合と同様である。

第４図、第５図は、本発明の電池の実施の第３形態を示している。第４図は、負極集電器３８及び正極集電器４０を固定層内に設けたものである。また、第５図は、負極集電器４２及び正極集電器４４を、それぞれ、モータ等（図示略）により回転駆動される撹拌機としたものである。

第４図において、各セル１２、１４内に羽状の撹拌機等の撹拌手段を設けることも可能である。

また、第５図に示すように、負極集電器兼撹拌機４２、正極集電器兼撹拌機４４は、活物質の粉粒体を撹拌するとともに粉粒体と直流的に接触する機能を兼ねている。負極集電気器兼撹拌機４２、正極集電器兼撹拌機４４としては、モータ等（図示略）により回転駆動される羽状の撹拌機等が用いられるが、撹拌手段の構成は限定されるものではない。

他の構成及び作用は、実施の第１形態の場合と同様である。

第６図は、本発明の電池の実施の第４形態を示している。本実施の形態は、活物質である粉粒体として、負極側に水素吸蔵合金、正極側に水酸化ニッケルを用いたものである。

第６図に示すように、負極セル１２には水素吸蔵合金からなる粉粒体及び電解質溶液４８が装填され、正極セル１４には水酸化ニッケルからなる粉粒体及び電解質溶液５０が装填されて

いる。水素吸蔵合金としては、例えば、$La_{0.3}$（Ce、Nd）$_{0.15}Zr_{0.05}Ni_{3.8}Co_{0.8}Al_{0.5}$等が用いられる。また、電解質溶液としては、例えば、ＫＯＨ水溶液等が用いられる。

本実施形態の電池について充電及び放電の詳細を説明する。

（充電）

電池に電圧をかけ、負極集電器２０より電子を供給する。電子は負極集電器２０より負極の粉粒体状の水素吸蔵合金に直接又は粉粒体を介して移動して次の反応が起こる。Ｍは水素吸蔵合金である。

$$M + xH_2O + xe^- \rightarrow MH_x + xOH^-$$

反応によって発生した水酸基イオンはセパレーター１０を通過して正極セル１４に入り、ここで水酸化ニッケルと反応して次の反応が起こり電子を放出する。

$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$$

発生した電子は粉粒体を介して、あるいは直接、正極集電器２２に移動して発電手段２６に送られる。

（放電）

電池に負荷をかけ、負極集電器２０より電子が供給される。電子は負極セル１２内で水素吸蔵合金と水酸基が反応して放出され、負極集電器２０に直接又は水素吸蔵合金を介して移動する。電子は正極集電器２２からオキシ水酸化ニッケルに移動し、オキシ水酸化ニッケルを介して、又は直接移動して水と反応し、水酸化ニッケルと水酸基が生成される。水酸基はセパレーター１０を通過して負極セル１２に導かれ、水素吸蔵合金と反応する。

他の構成及び作用は、実施の第１形態の場合と同様である。なお、本実施形態の電池は、実施の第２、第３形態及び後述する実施の第５、第６形態の構成で実施することも勿論可能であ

る。

第７図、第８図は、本発明の電池の実施の第５形態を示している。本実施の形態は、電池内に伝熱面を設置するとともに、伝熱面が集電器の機能を兼ねるようにしたものである。なお、伝熱面と集電器とを別個に設ける構成とすることも可能である。第７図に示すように、負極セル１２内には負極集電器兼伝熱管５２が設けられ、正極セル１４内には正極集電器兼伝熱管５４が設けられる。また、第８図に示すように、負極セル１２内には負極集電器兼伝熱板５６が設けられ、正極セル１４内には正極集電器兼伝熱板５８が設けられる。

第７図を参照しながら、本実施形態の電池について充電及び放電の詳細を説明する。

（充電）

電池に電圧をかけ、負極集電器（兼伝熱管）５２より電子を供給する。電子は負極集電器５２より負極の粉粒体活物質に直接又は粉粒体を介して移動して反応する。反応によって発生したイオンはセパレーター１０を通過して正極セル１４に入り、ここで正極の粉粒体活物質と反応して電子を放出する。この電子は粉粒体を介して、あるいは直接、正極集電器（兼伝熱管）５４に移動して発電手段２６に送られる。

上述したように、集電器は負極、正極とも伝熱管と兼用であり、粉粒体の接触によって電子と熱を同時に伝達する。負極集電器兼伝熱管５２、正極集電器兼伝熱管５４には水や空気等の熱媒体が流され、熱回収、熱供給が行われる。

（放電）

電池に負荷をかけ、負極集電器５２より電子が供給される。電子は負極セル１２内で陽イオン化した活物質が放出し、負極集電器５２に直接又は粉粒体を介して移動する。反応によって

発生したイオンはセパレーター１０を通過して正極セル１４に入り、ここで正極の粉粒体活物質及び電子と反応する。電子は粉粒体を介して、あるいは直接、正極集電器５４に移動して負荷手段２６に供給される。

第８図の場合は、集電器が負極、正極とも中が空洞になった伝熱板と兼用であり、粉粒体の接触によって電子と熱を同時に伝達する。負極集電器兼伝熱板５６、正極集電器兼伝熱板５８には水や空気等の熱媒体が流され、熱回吸、熱供給が行われる。充電及び放電の詳細は第７図と同じである。なお、伝熱面の形状は管状及び板状に限定されるものではなく、他の形状を採用しても良い。

他の構成及び作用は、実施の第１形態の場合と同様である。なお、本実施形態の構成を、実施の第２、第３形態及び後述する実施の第６形態の構成と組み合わせることも可能である。

第９図、第１０図は、本発明の電池の実施の第６形態を示している。本実施の形態は、活物質からなる粉粒体を容器から抜き出す抜出装置及び活物質からなる粉粒体を容器に供給する供給装置を設け、さらに、抜き出した粉粒体を再生する装置、粉粒体のメークアップ（補充）を行う装置、抜き出した粉粒体活物質を熱化学反応又は電気化学反応によって充電状態の粉粒体活物質に変化させる装置等を設けたものである。

まず、本実施形態の電池について充電及び放電の詳細を説明する。

（充電）

電池に電圧をかけ、負極集電器２０より電子を供給する。電子は負極集電器２０より負極の粉粒体活物質に直接又は粉粒体を介して移動して反応する。反応によって発生したイオンはセパレーター１０を通過して正極セル１４に入り、ここで正極の

粉粒体活物質と反応して電子を放出する。この電子は粉粒体を介して、あるいは直接、正極集電器２２に移動して発電手段２６に送られる。

（放電）

電池に負荷をかけ、負極集電器２０より電子が供給される。電子は負極セル１２内で陽イオン化した活物質が放出し、負極集電器２０に直接又は粉粒体を介して移動する。反応によって発生したイオンはセパレーター１０を通過して正極セル１４に入り、ここで正極の粉粒体活物質及び電子と反応する。電子は粉粒体を介して、あるいは直接、正極集電器２２に移動して負荷手段２６に供給される。

他の構成及び作用は、実施の第１形態の場合と同様である。

つきに、第９図を参照しながら、本実施形態の電池について活物質（触媒）の再生、メークアップの詳細を説明する。なお、第９図では、負極側の構成のみを図示しているが、同様の装置等が正極側にも設置されている。

第９図に示すように、充放電によって劣化した活物質からなる粉粒体は、電解質溶液（電解液）とともにスラリーとして負極セル１２から抜き出され、分離器６０で、必要な場合は、一部又は全部が廃棄される。電解液が分離され、分離器６０から再生機６２に供給された粉粒体は、再生機６２で塩酸による洗浄等の酸処理などが行われる。再生機６２で再生処理された粉粒体は、混合機６４に供給されて、ここで分離器６０から廃棄された粉粒体分に相当する量の新しい粉粒体がメークアップ用粉粒体ホッパー６６から供給される。再生およびメークアップされた粉粒体は、混合機６４で再び電解液と混合され、スラリーとしてスラリーポンプ（図示略）から負極セル１２に供給される。なお、電解液を分離・混合する構成は、図示を省略して

いる。

また、第１０図を参照しながら、本実施形態の電池について反応による再生、メークアップの詳細を説明する。なお、第１０図では、負極側の構成のみを図示しているが、同様の装置等が正極側にも設置されている。

第１０図に示すように、充放電によって生成された粉粒体は電解液とともにスラリーとして負極セル１２から抜き出され、分離器６０で、必要な場合は一部又は全部が廃棄される。電解液が分離され、分離器６０から反応器６８に供給された粉粒体は、反応器６８で、燃料供給管７０から供給された燃料と反応して、再び放電できる活物質となる。反応器６８で充電状態となった粉粒体は、混合機６４に供給されて、ここで分離器６０から廃棄された粉粒体分に相当する量の新しい粉粒体がメークアップ用粉粒体ホッパー６６から供給される。再生およびメークアップされた粉粒体は、混合機６４で再び電解液と混合され、スラリーとしてスラリーポンプ（図示略）から負極セル１２に供給される。なお、電解液を分離・混合する構成は、図示を省略している。

反応器６８では、例えば、ニッケル水素電池の場合、次の反応が行われる。

$M + x/2 H_2 \rightarrow MH_x$　　M：水素吸蔵合金

これによって充電時に行われる以下の反応で生成されるMH_xと同じ活物質が生成される。

$M + x H_2O + x e^- \rightarrow MH_x + x OH^-$

正極の反応器では、ニッケル水素電池の場合、酸素又は空気により次の反応が行われる。

$Ni(OH)_2 + 1/4 O_2 \rightarrow NiOOH + 1/2 H_2O$

これによって充電時に行われる以下の反応で生成されるＮｉ

ＯＯＨと同じ活物質が生成される。

$Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$

なお、本実施形態の構成を、実施の第２、第３、第５形態の構成と適宜組み合わせることも可能である。

第１１図は、本発明の電池の実施の第７形態を示している。本実施の形態は、負極の活物質からなる粉粒体を水素吸蔵合金とし、負極の撹拌用気体を水素とし、正極の活物質からなる粉粒体を水酸化ニッケルとし、正極の撹拌用気体を酸素又は空気としたものである。第１１図に示すように、負極セル１２には水素吸蔵合金及び電解質溶液４８が装填され、正極セル１４には水酸化ニッケル及び電解質溶液５０が装填されている。７２は気体供給管である。この気体供給管７２により、負極セル１２には水素が供給され、正極セル１４には酸素又は空気が供給されている。なお、水素吸蔵合金としては、例えば、$La_{0.3}(Ce, Nd)_{0.15}Zr_{0.05}Ni_{3.8}Co_{0.8}Al_{0.5}$ 等が用いられる。また、電解質溶液としては、例えば、ＫＯＨ水溶液等が用いられる。

負極セル１２では、水素吸蔵合金（Ｍ）及び電解質溶液４８の中に水素が供給されて次の反応が起こる。

$M + x/2\,H_2 \rightarrow MH_x$

負荷手段２６の負荷をかけると、水素吸蔵合金に吸蔵されている水素は、電解質溶液中の水酸基と反応して電子と水を放出する。

$MH_x + x\,OH^- \rightarrow M + x\,H_2O + x\,e^-$

放出された電子は、負極集電器２０に直接又は水素吸蔵合金を介して移動する。電子は負極集電器２０より負荷手段２６を通り、正極集電器２２に移動する。電子は、正極集電器２２からオキシ水酸化ニッケルに移動し、オキシ水酸化ニッケルを介

して、又は直接移動して水と反応し、水酸化ニッケルと水酸基が生成される。水酸基はセパレーター１０を通過して負極セル１２に導かれ、水素吸蔵合金と反応する。

$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$

正極セル１４では、ニッケル水素電池の場合、酸素又は空気により次の反応が行われる。

$Ni(OH)_2 + 1/4O_2 \rightarrow NiOOH + 1/2H_2O$

これによって充電時に行われる以下の反応で生成されるＮｉＯＯＨと同じ活物質が生成される。

$Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$

他の構成及び作用は、実施の第１形態の場合と同様である。なお、本実施形態の電池は、実施の第２、第３、第５、第６形態の構成で実施することも勿論可能である。

第１２図は本発明の電池の実施の第８形態を示している。本実施形態は、容器をイオン透過性セパレーターで完全に仕切ることなく、容器内の上部をあけた状態のイオン透過性セパレーター１０ａで仕切って構成されたものである。他の構成及び作用は実施の第１～第７形態の場合と同様である。

第１３図は本発明の電池の実施の第９形態を示している。本実施形態は、容器７４を仕切ることなく、容器内に電解質溶液７６を満たし、この電解質溶液７６中に電子を放出する活物質の粉粒体を固定層として収納した多孔体からなる袋７８、及び電子を吸収する活物質の粉粒体を固定層として収納した多孔体からなる袋８０を設け、これらの袋７８、８０に活物質の粉粒体と接触する導電体の集電装置、すなわち、負極集電器８２、正極集電器８４が設けられたものである。袋の代りに容器状のもの等を用いることもでき、その形状は問わない。多孔体としては、発泡ニッケルシートを挙げることができる。他の構成及

び作用は、実施の第１～第７形態の場合と同様である。

以下、本発明に係る三次元構造の電池の実施の形態を図面に基づいて説明する。

第１４図は本発明の積層型三次元電池の実施の第１形態による実証試験器の一例を示す斜視図と概要断面図、第１５図は同組立前（分解状態）の主要部品の一部を示す斜視図である。

第１４図に示すように、本例の積層型三次元電池１０１はニッケル水素電池で、第１５図のように正方形状の中央開口部１２１ａを厚み方向に貫通して設けたセル（容器）部材１２１を２個で一対とし、本例では二対（合計４個）のセル部材１２１を備えている。各セル部材１２１の一方の面の開口部１２１ａの周囲には、浅い（本例では深さが０．５mmの）凹状部１２１ｂが環状に形成され、セル部材１２１・１２１間に略正方形の耐アルカリ性のイオン透過性セパレーター（本例ではテフロン性セパレーター）１０５が凹状部１２１ｂ内に嵌装されている。セパレーター１０５はイオンのみを通過させるが、活物質ｎ、ｈや電気は通過させない膜状体で、上記以外にも素焼き板、イオン交換樹脂膜、ガラスなどが用いられる。また各セル部材１２１の上面には、開口部１２１ａ内に臨ませて上下に貫通して２つの注液口１２１ｃが幅方向に間隔をあけて形成され、各注液口１２１ｃにはゴム栓１２２が着脱自在に装着される。

各組のセル部材１２１、１２１間の凹状部１２１ｂには、略正方形で耐アルカリ性および導電性の板状の集電部材（本例ではニッケル板）１０７が嵌装されている。また、２組のセル部材１２１の両端には、耐アルカリ性で導電性の、セル部材１２１と同一幅でセル部材１２１よりも高さが高い板状の集電体（本例ではニッケル板）１０６と１０８を備えている。開口部１２１ａと同一形状の開口部１０９ａを中央部に有し外形がセル

部材１２１と共通のゴム製パッキン１０９が、セル部材１２１と１２１の間およびセル部材１２１と集電体１０６または１０８の間に介装されている。セル部材１２１、パッキン１０９および集電体１０６と１０８には、厚み方向に貫通する複数の挿通孔１２１ｄ、１０９ｄ、１０６ｄ、１０８ｄが開口部１２１ａと１０９ａの周囲に周方向に間隔をあけて一連に穿設されている。そして、複数の挿通孔１２１ｄ、１０９ｄ、１０６ｄ、１０８ｄに非導電性のボルト１２３が一連に挿通され、ボルト１２３の先端ネジ部１２３ａにナット（図示せず）を螺合して締め付けてある。また、左端（正極）と右端（負極）の集電体１０６と１０８の上端部には、幅方向に間隔をあけて小孔１０６ｅと１０８ｅが穿設され、本例では左端と右端の集電体１０６と１０８の両端の小孔１０６ｅと１０８ｅに、それぞれ正極端子１２４と負極端子１２５が取り付けられ、配線１２６と１２７の一端が接続されている。

各セル部材１２１内には、注液口１２１ｃより電解質溶液としての水酸化カリウム水溶液ｋが注入され、第１４図（ｂ）の左端側セル部材１２１から順に正極の粉粒体活物質としての水酸化ニッケルｎ、負極の粉粒体活物質としての水素吸蔵合金ｈ、正極の粉粒体活物質としての水酸化ニッケルｎ、負極の粉粒体活物質としての水素吸蔵合金ｈが水酸化カリウム水溶液ｋに投入されている。この結果、図の左端から右端にかけて、正極セル１０３、負極セル１０４、正極セル１０３、負極セル１０４が順に形成される。

上記のようにして積層型三次元電池１０１が構成されるが、本例の電池１０１は、ニッケル水素の単電池（二次電池）が２個直列に接続された構造からなり、約２．４Ｖの電圧の電池からなる。そこで、電池１０１の正極端子１２４と負極端子１２

５間に２．４Ｖ用電球などの負荷手段１３０を配線１２６と１２７により接続する。充電状態において、正極端子１２４を備えた左端の正極集電体１０６に接触している正極セル１０３内のオキシ水酸化ニッケルｎは、正極集電体１０６から電子（e^-）を受け取り、一連に接触しているオキシ水酸化ニッケルｎに、電子（e^-）が水素イオンとともに供給されて水酸化ニッケルになる。そして、負極セル１０４内では、水素吸蔵合金ｈが電子（e^-）と水素イオン（H^+）を放出して、この水素イオンがイオン透過性セパレーター１０５を通って正極セル１０３に行く。つまり、

ＮｉＯＯＨ＋H^+＋e^- →Ｎｉ（ＯＨ）$_2$になる。

MH_x →Ｍ＋ｘH^+＋ｘe^-　　Ｍ：水素吸蔵合金

続いて、電子（e^-）は水素吸蔵合金ｈの接触部を通って第２単電池の正極セル１０３との隔壁を構成する集電部材１０７に集められ（集電され）、第２単電池の正極セル１０３内のオキシ水酸化ニッケルｎは集電部材１０７から電子（e^-）を受け取り、一連に接触しているオキシ水酸化ニッケルｎに電子（e^-）が供給されて水酸化ニッケルになる。そして、負極セル１０４内では水素吸蔵合金ｈが電子（e^-）を放出して水素イオン（H^+）が生成される。負極セル１０４内に放出された電子（e^-）が負極集電体１０８に集電され、負極端子１２５から配線１２７を通って負荷手段１３０へ移動し、配線１２６より正極集電体１０６へ移動する。これにより、正極集電体１０６の正極端子１２４より電流が負荷手段１３０へ供給され、負極集電体１０８の負極端子１２５へ流れる。このようにして、１．２Ｖ×２（２．４Ｖ）の電圧が発生する。

一方、三次元電池１０１への充電は、次のような態様で行われる。電池１０１に充電器１３１によって所定の電圧をかけて、

負極集電体１０８（負極端子１２５）より負極セル１０４へ電子（e^-）を供給する。電子（e^-）は水素吸蔵合金ｈに移動し、これにより次の反応が生じ、水酸基イオンが発生する。

$M + xH_2O + xe^- \rightarrow MH_x + xOH^-$　　Ｍ：水素吸蔵合金

負極セル１０４内に発生した水酸基イオン（OH^-）は、イオン透過性セパレーター１０５を通って左側の正極セル１０３内に移動し、水酸化ニッケルｎと次のように反応して電子（e^-）を放出する。

$Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$

正極セル１０３内に放出された電子（e^-）は集電部材１０７に集電され、左隣の負極セル１０４内の水素吸蔵合金ｈに移動し、これにより上記式に示した反応が生じ、水酸基イオンが発生する。負極セル１０４内に発生した水酸基イオン（OH^-）は、イオン透過性セパレーター１０５を通って左端の正極セル１０３内に移動し、水酸化ニッケルｎと上記式のように反応して電子（e^-）を放出する。電子（e^-）は正極集電体１０６（正極端子１２４）に集電され、充電器１３１へ送られる。

第１６図は本発明の積層型三次元電池の実施の第２形態を概念的に示す中央縦断面図である。

第１６図に示すように、本例の三次元電池１０１－１は鉛電池で、鉛単電池１０２を６組直列に連結した構造からなる。鉛単電池１０２は、中間部を耐酸性のイオン透過性セパレーター１０５で仕切った正極セル１０３と負極セル１０４を備えている。左端（第１組）の単電池１０２の正極セル１０３の左端壁および右端（第６組）の単電池１０２の負極セル１０４の右端壁は、それぞれ集電体１０６、１０８としての耐酸性導電体（白金板あるいは鉛板）の側壁からなり、第１組の単電池１０２の負極セル１０４の右端壁および第６組の単電池１０２の正極

セル１０３の左端壁は集電部材１０７としての耐酸性導電体の側壁（白金板あるいは鉛板）からなる。また中間に位置する４組の単電池１０２は、各組の単電池１０２の間に隔壁を兼ねた集電部材１０７としての耐酸性導電体（白金板あるいは鉛板）を介して直列に接続されるとともに、左端（第１組）および右端（第６組）の単電池１０２とも集電部材１０７としての耐酸性導電体の側壁（白金板あるいは鉛板）を介して直列に接続されている。

各セル１０３、１０４内には、共通の電解質溶液として本例では希硫酸溶液（硫酸水溶液）ｒが充塡されている。そして、正極セル１０３内の希硫酸溶液には二酸化鉛（PbO_2）の粉粒体Ａが投入され、固定層が形成されている。一方、負極セル１０４内の希硫酸溶液には金属鉛（Ｐｂ）の粉粒体Ｂが投入され、固定層が形成されている。

上記の構成からなる第２実施形態に係る三次元電池１０１－１は、次のように放電する。すなわち、左端の正極集電体１０６に接触している正極セル１０３が、集電体１０６から電子を受け取り、二酸化鉛Ａに電子が供給され、反応して硫酸鉛（$PbSO_4$）になり、イオンが発生する。

$$PbO_2 + H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

次に、正極セル１０３内のイオンがイオン透過性セパレーター１０５より負極セル１０４内に移動し、金属鉛Ｂと反応して電子を放出し、酸化されて硫酸鉛になる。

$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2H^+ + 2e^-$$

負極セル１０４内の電子は集電部材１０７に集電され、左隣の正極セル１０３内へ移動し、二酸化鉛Ａに電子が供給され、反応して硫酸鉛（$PbSO_4$）になり、イオンが発生する。正極セル１０３内のイオンがイオン透過性セパレーター１０５よ

り負極セル１０４内に移動し、金属鉛Ｂと反応して電子を放出し、酸化されて硫酸鉛になる。この反応が各単電池１０２で順次繰り返され、右端の負極集電体１０８から電子が負荷手段（図示せず）を介して左端の正極集電体１０６へ移動し、逆に正極集電体１０６から電流が負荷手段１３０（第１４図）を介して右端の負極集電体１０８へ流れる。本例の場合には、約１３．６Ｖの電圧が生じる。なお、集電体や電極には耐酸性の導電体ならば何でも使用することができ、例えば炭素や導電性ポリマーでもよい。

第１７図は本発明の積層型三次元電池の実施の第３形態を概念的に示す中央縦断面図である。

第１７図に示すように、本例の三次元電池１０１－２は第１６図の実施の第２形態と同様に、鉛電池であるが、電池１０１－２を軸方向に貫通する回転軸１３２を回転自在に配設し、手動もしくは回転駆動装置（図示せず）により回転させる。回転軸１３２上の、各セル１０３、１０４内に対応する位置には、複数枚の撹拌羽根１３２ａを直交する方向に突設し、回転軸１３２の回転により各セル１０３、１０４内の希硫酸溶液ｒを二酸化鉛Ａ又は金属鉛Ｂとともに撹拌できるように構成しているところが、実施の第２形態の電池１０１－１と相違している。

従って、本例の三次元電池１０１－２によれば、電極粉粒体としての二酸化鉛Ａおよび金属鉛Ｂを撹拌することによって、各電極粉粒体Ａ、Ｂと集電体１０６、１０８あるいは集電部材１０７との接触が良好になるので、各セル１０３、１０４の（セル部材１２１、第１４図参照）の容量を大きくすることができ、電力量の増大が図れる。また、硫酸鉛粒子の付着を防止できるので、集電体１０６、１０８および集電部材１０７に鉛板を使用できる。なお、撹拌手段１３２を備えた点を除き、第２

実施形態に係る電池１０１－１と共通するので、実施の第２形態と共通する部材は同一の符号を用いて表し、説明を省略する。

第１８図は本発明の積層型三次元電池の実施の第４形態を概念的に示す中央縦断面図である。

第１８図に示すように、本例の三次元電池１０１－３は第１４図の実施の第１形態と同様にニッケル水素二次電池からなるが、正極セル１０３および負極セル１０４の容量をかなり大きくしている。その代わりに、集電体１０６、１０８および集電部材１０７から正極セル１０３あるいは負極セル１０４内へ向けて多数のスタッド１０６ａ、１０７ａ、１０８ａをそれぞれ間隔をあけて張出して設けている。本例の場合、集電体１０６、１０８および集電部材１０７にはニッケル板を用いたので、スタッド１０６ａ、１０７ａ、１０８ａもニッケル板で一体に形成している。本例の電池１０１－３においては、各セル１０３、１０４の容積を大幅に拡大したが、電極粉粒体ｎ、ｈは上記スタッドを介して集電体１０６、１０８および集電部材１０７に対して確実に接触するので、電気（電子／電流）を十分に伝えることができる。なお、本例の電池１０１－３に第３実施形態の撹拌手段１３２を組み合わせて使用することもできる。

第１９図は本発明の積層型三次元電池の実施の第５形態を示している。本実施形態は、セル（容器）をイオン透過性セパレーターで完全に仕切ることなく、セル内の上部をあけた状態のイオン透過性セパレーター１０５ａで仕切って構成されたものである。他の構成及び作用は実施の第１～第４形態の場合と同様である。

第２０図は本発明の積層型三次元電池の実施の第６形態を示している。本実施形態は、セル１６０を仕切ることなく、セル内に電解質溶液ｒを満たし、この電解質溶液ｒ中に電子を吸収

する活物質の粉粒体を固定層として収納した多孔体からなる袋１６２、及び電子を放出する活物質の粉粒体を固定層として収納した多孔体からなる袋１６４を設け、これらの袋１６２、１６４に活物質の粉粒体と接触する導電体の集電装置、すなわち、正極集電体１６６、負極集電体１６８が設けられたものである。袋の代りに容器状のもの等を用いることもでき、その形状は問わない。多孔体としては、発泡ニッケルシートを挙げることができる。他の構成及び作用は、実施の第１～第４形態の場合と同様である。

以上に本発明の三次元電池の実施形態を説明したが、さらに下記のように実施することもできる。

①正極と負極の活物質粉粒体の組み合わせとしては、上記以外にも例えば、水酸化ニッケルとカドミウムの組み合わせや水酸化ニッケルと鉄、水酸化ニッケルと鉄カーバイド（Fe_3C）、コバルト(又はマンガン)とリチウムまたは水酸化ニッケルと亜鉛の組み合わせを使用することができる。

②上記実施形態では、単電池１０２を導電性（耐酸性又は耐アルカリ性）の導電部材１０７を介して２個～６個直列に連結した構造を示したが、要求される電圧に応じて何個でも直列に連結することができる。

③電池の容量についても、要求される電力容量に応じてセル部材１２１の容積を増大し、必要に応じて撹拌手段やスタッドを設けることにより対応することができる。

〔産業上の利用の可能性〕

本発明は以上説明したように構成されているので、活物質を粉粒体にして容器の中に粉粒体を入れた固定層式の電池およびスケールアップに伴う種々のメリットが生じる積層型三次元電

池として適している。

請　求　の　範　囲

1．イオンが通過する部材を介して接続された２つの容器の一方の容器内の電解質溶液中に電子を放出する活物質の粉粒体が固定層として装填され、他方の溶液内の電解質溶液中に電子を吸収する活物質の粉粒体が固定層として装填され、２つの容器内に活物質である粉粒体と接触する導電体の集電装置が設けられたことを特徴とする電池。

2．容器内に電解質溶液を満たし、この電解質溶液中に電子を放出する活物質の粉粒体を固定層として収納した多孔体、及び電子を吸収する活物質の粉体を固定層として収納した多孔体を設け、これらの多孔体に活物質の粉粒体と接触する導電体の集電装置が設けられたことを特徴とする電池。

3．活物質の粉粒体が、電子伝導性の低い物質に電子伝導性の高い物質を混合するか、電子伝導性の低い物質に電子伝導性の高い物質を混合して造粒するか、電子伝導性の低い物質に電子伝導性の高い物質をコーティングするか、電子伝導性の低い物質に電子伝導性の高い物質をコーティングしたものを混合して造粒するか、または上記造粒物に電子伝導性の高い物質をコーティングすることによって得られたものである請求の範囲第１項または第２項記載の電池。

4．活物質である粉粒体と接触する集電装置が、棒状、板状および管状のいずれかである請求の範囲第１項、第２項または第３項に記載の電池。

5．容器内に、電池内の反応温度を一定にするための伝熱面を設けた請求の範囲第１項～第４項のいずれかに記載の電池。

6．伝熱面が、活物質である粉粒体と接触する管状の集電体および板状の集電体のいずれかである請求の範囲第５項記載の

電池。

7．容器にそれぞれ、劣化した活物質である粉粒体を容器から抜き出すための抜出手段および活物質である粉粒体を容器に供給するための供給手段を接続した請求の範囲第１項～第６項のいずれかに記載の電池。

8．抜出手段に、抜き出した活物質である粉粒体を再生する再生手段および活物質である粉粒体の補充を行うメークアップ手段の少なくともいずれかを接続し、再生されるか、又は新しく取り替えられた活物質の粉粒体が供給手段から容器内に供給されるようにした請求の範囲第７項記載の電池。

9．抜出手段に、抜き出した活物質である粉粒体を熱化学反応または電気化学反応によって充電状態の粉粒体に変化させる反応手段を接続し、充電状態となった活物質の粉粒体が供給手段から容器内に供給されるようにした請求の範囲第７項または第８項記載の電池。

１０．負極側の活物質である粉粒体が水素吸蔵合金の粉粒体であり、正極側の活物質である粉粒体が水酸化ニッケルの粉粒体である請求の範囲第１項～第９項のいずれかに記載の電池。

１１．負極側の活物質である粉粒体が水素吸蔵合金の粉粒体で、負極側に導入される気体が水素であり、正極側の活物質である粉粒体が水酸化ニッケルの粉粒体で、正極側に導入される気体が酸素または空気である請求の範囲第１項～第１０項のいずれかに記載の電池。

１２．イオンは通過するが電気を通過させない部材を介して接続された一対のセルのうち、一方のセルに電解質溶液を充填するとともに該電解質溶液中に電子を放出する活物質の粉粒体を投入して固定層を形成させ、他方のセルに電解質溶液を充填するとともに該電解質溶液中に電子を吸収する活物質の

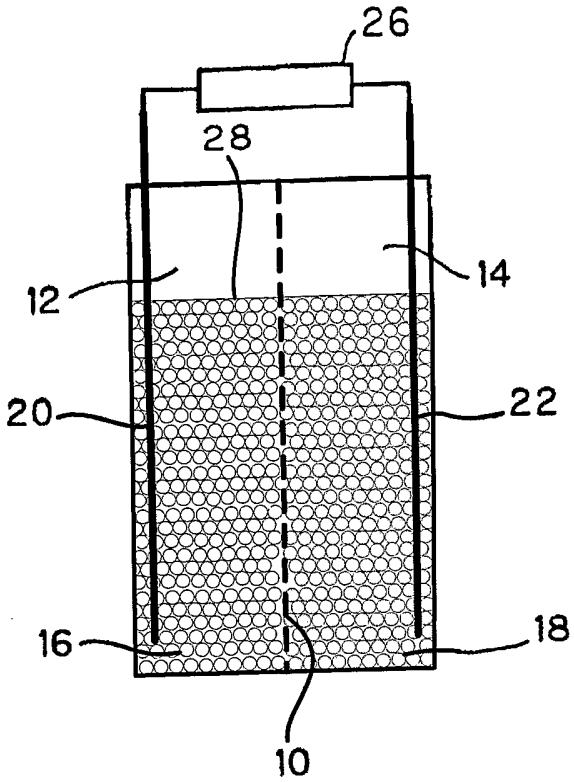
粉粒体を投入して固定層を形成させてなる単電池の複数組を、前記セル間の隔壁を兼用し且つ前記粉粒体に接触する導電性の集電部材を介在させて直列に一体に連結し、両端のセルに粉粒体と接触し且つ正極電極および負極電極を兼用した集電体を設けて積層型三次元電池を構成したことを特徴とする電池。

１３．セル内に電解質溶液を満たし、この電解質溶液中に電子を放出する活物質の粉粒体を固定層として収納した多孔体、および電子を吸収する活物質の粉粒体を固定層として収納した多孔体を設けてなる単電池の複数組を、前記セル間の隔壁を兼用し且つ前記粉粒体に接触する導電性の集電部材を介在させて直列に一体に連結し、両端のセルに粉粒体と接触し且つ正極電極および負極電極を兼用した集電体を設けて積層型三次元電池を構成したことを特徴とする電池。

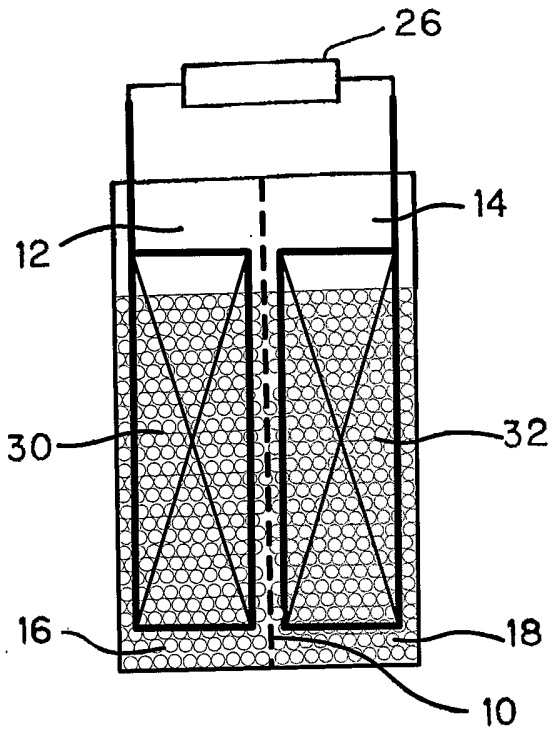
１４．活物質の粉粒体が、電子伝導性の低い物質に電子伝導性の高い物質を混合するか、電子伝導性の低い物質に電子伝導性の高い物質を混合して造粒するか、電子伝導性の低い物質に電子伝導性の高い物質をコーティングするか、電子伝導性の低い物質に電子伝導性の高い物質をコーティングしたものを混合して造粒するか、または上記造粒物に電子伝導性の高い物質をコーティングすることによって得られたものである請求の範囲第１２項または第１３項記載の電池。

１５．集電部材または集電体からセル内に向けて導電性のスタッドを一体に突設した請求の範囲第１２項、第１３項または第１４項記載の電池。

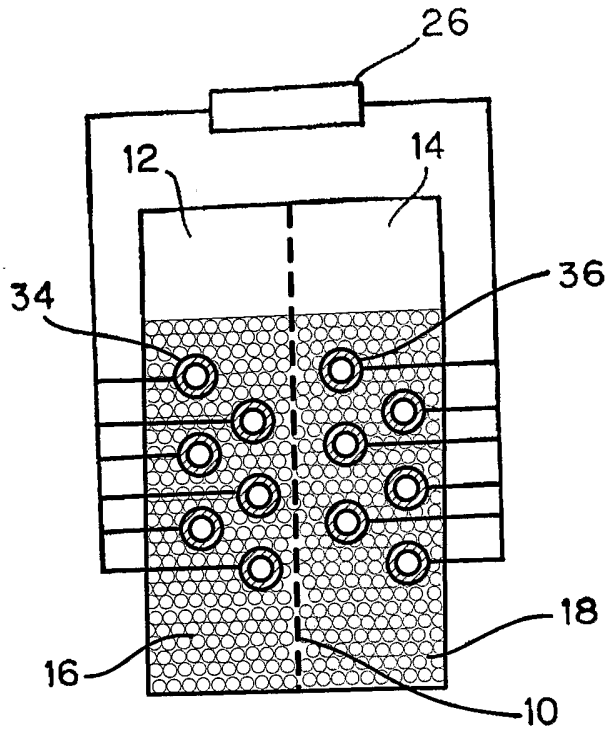
第１図



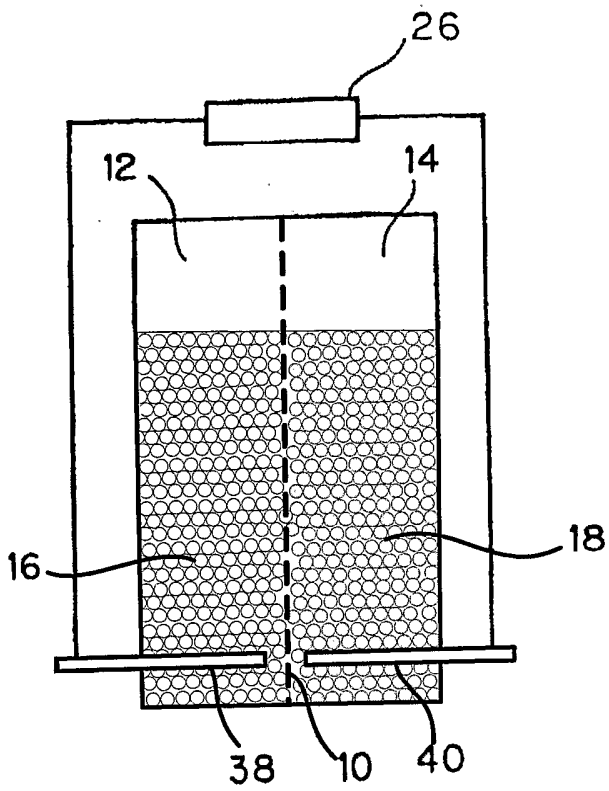
第２図



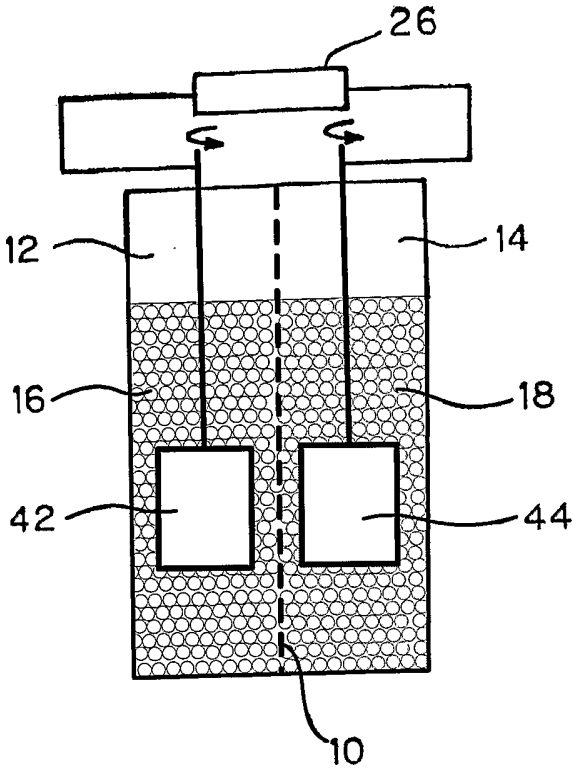
第３図



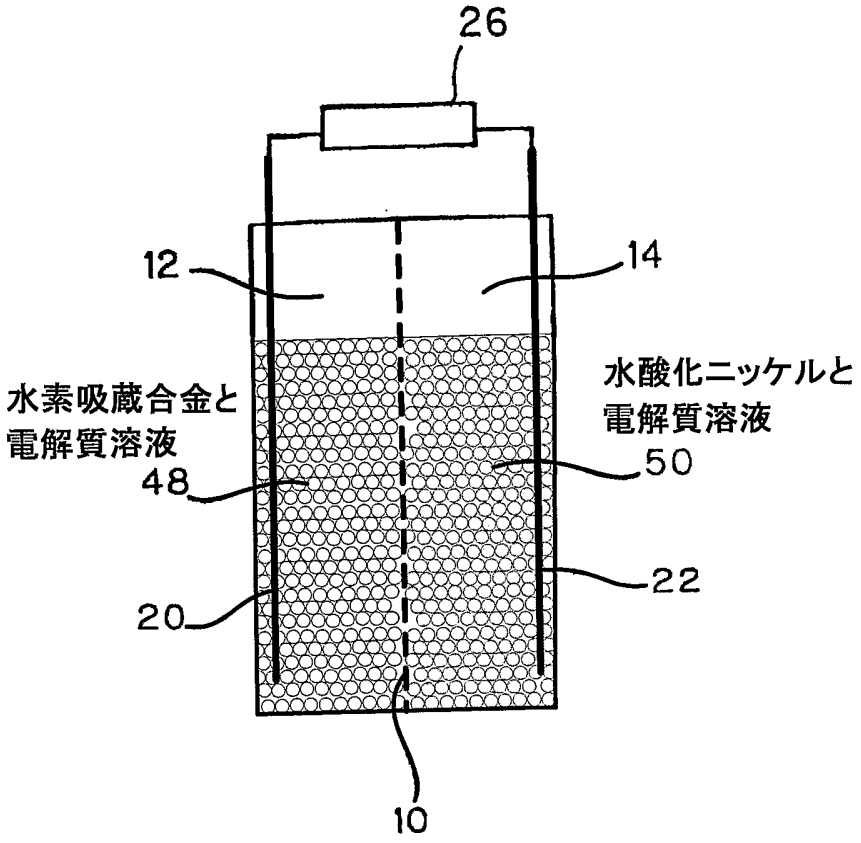
第４図



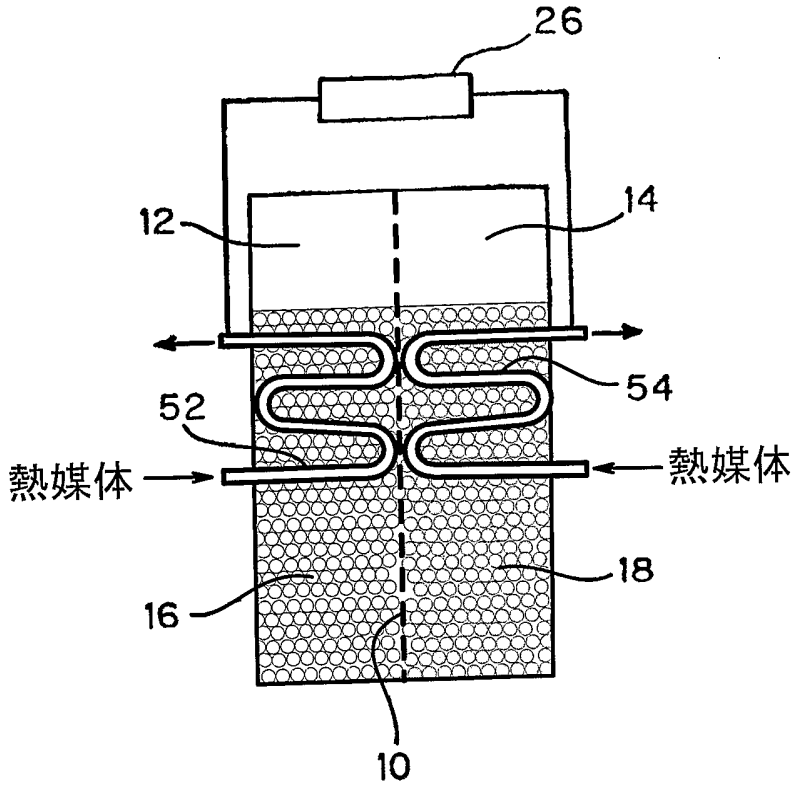
第５図



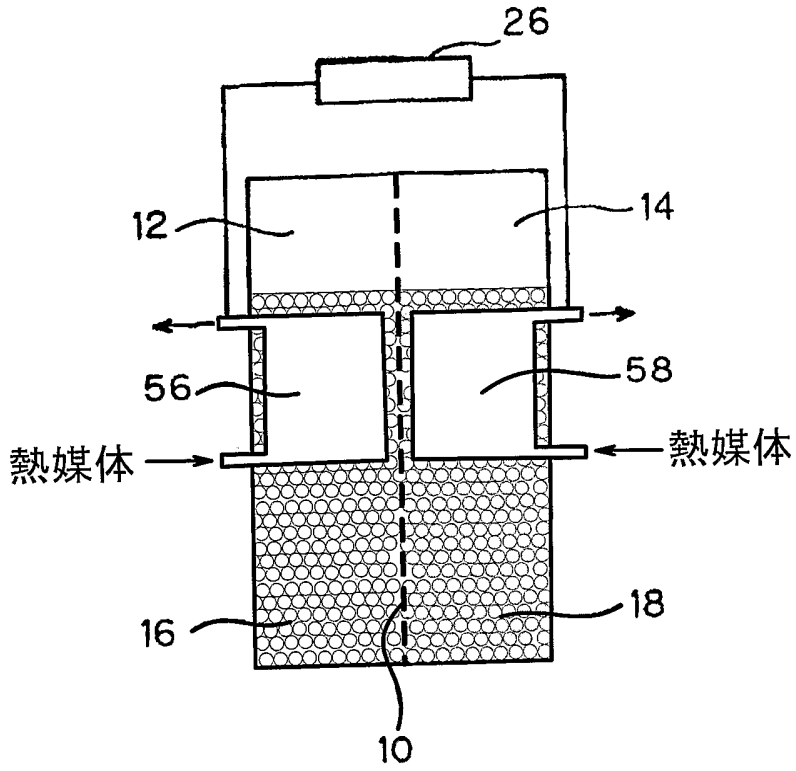
第６図



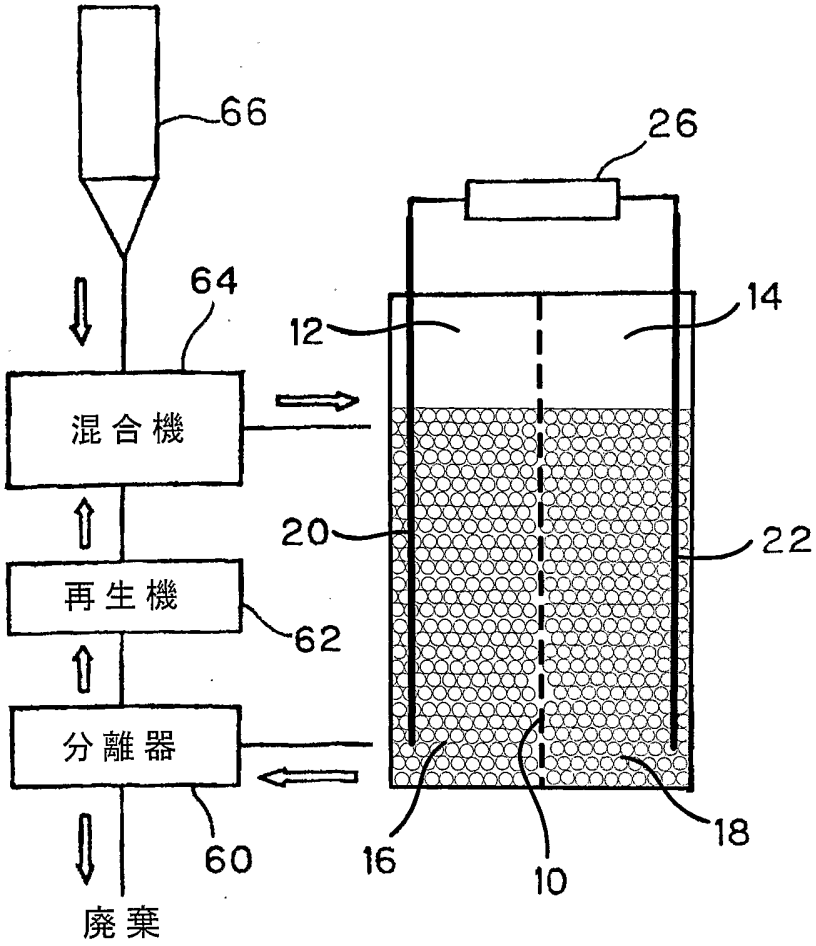
第７図



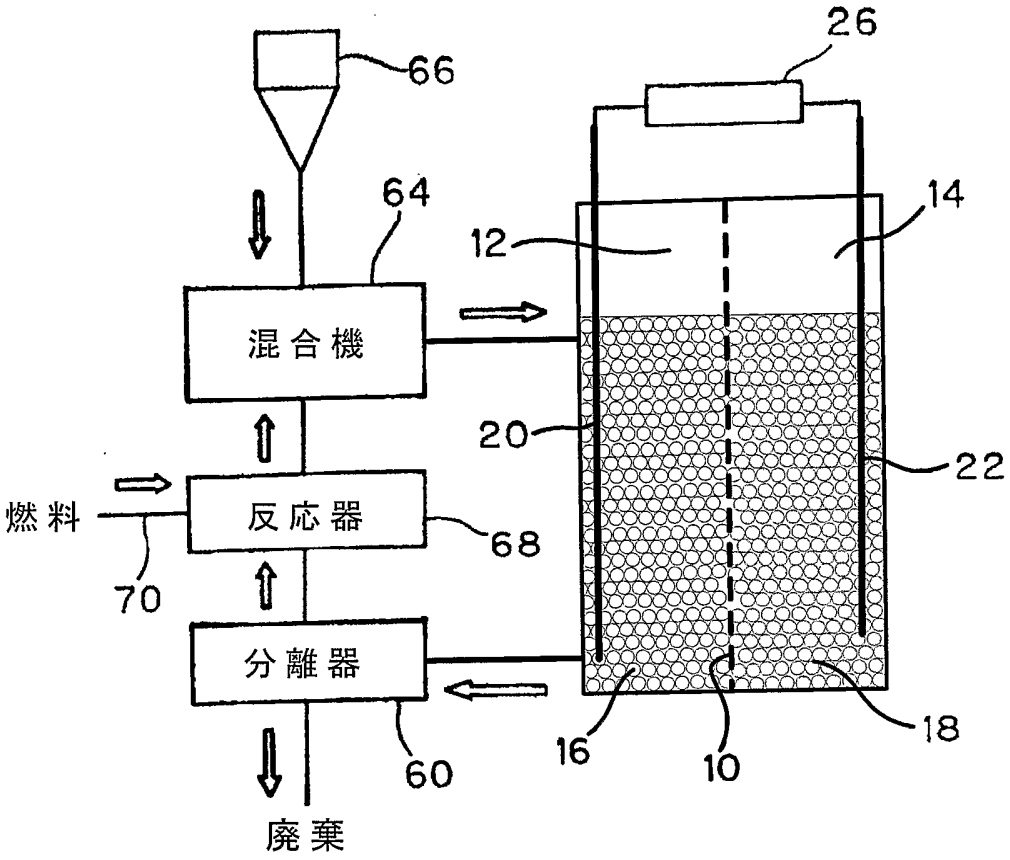
第８図



第９図

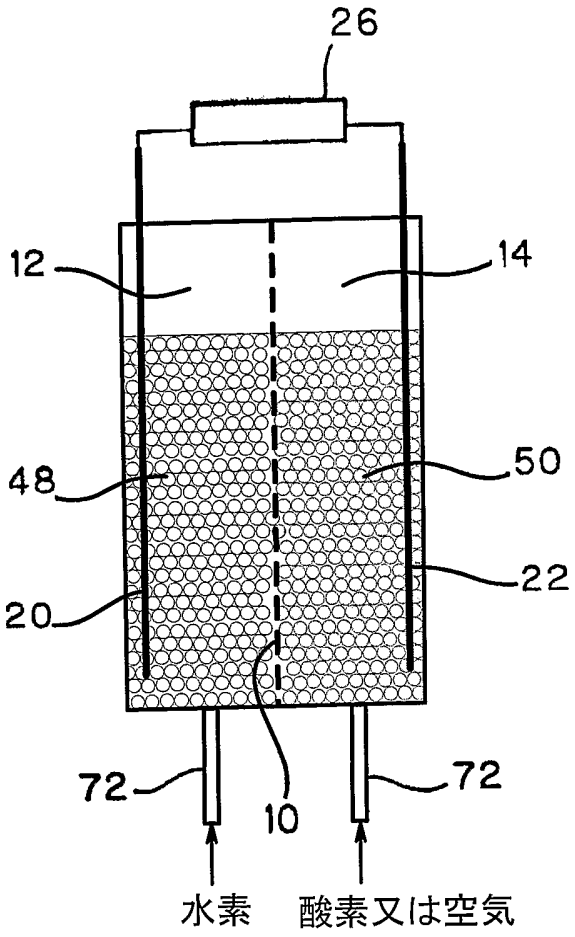


第１０図

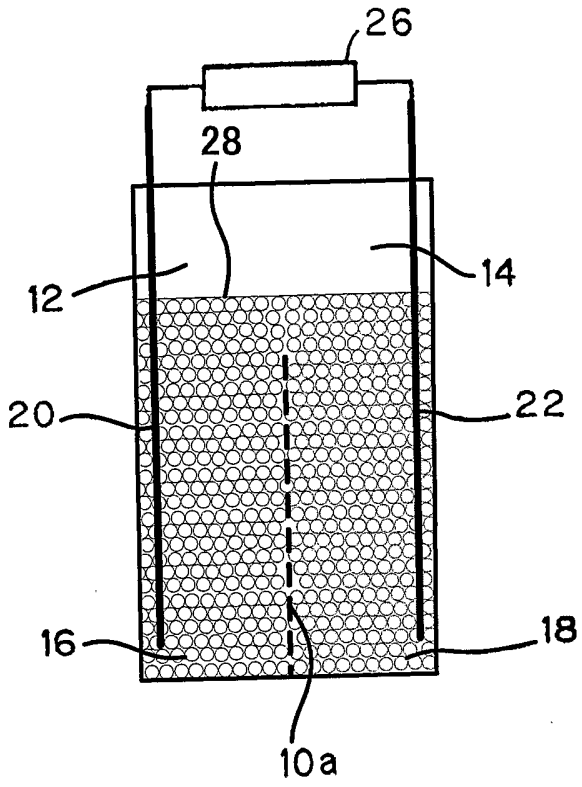


差替え用紙（規則26）

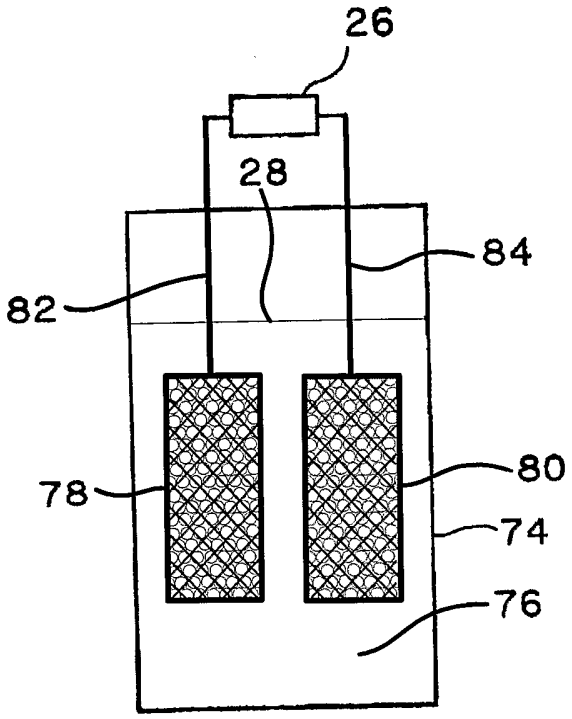
第１１図



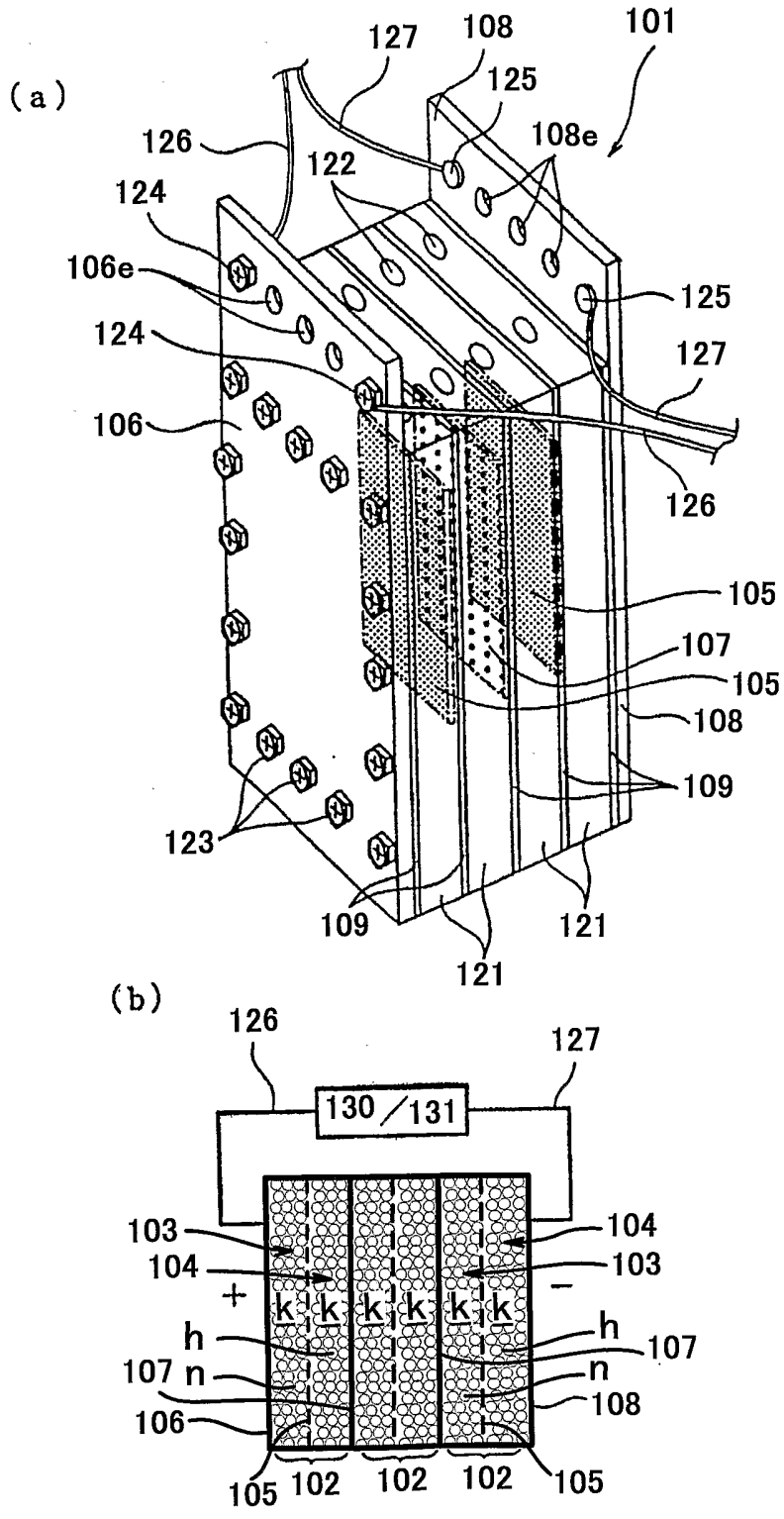
第１２図



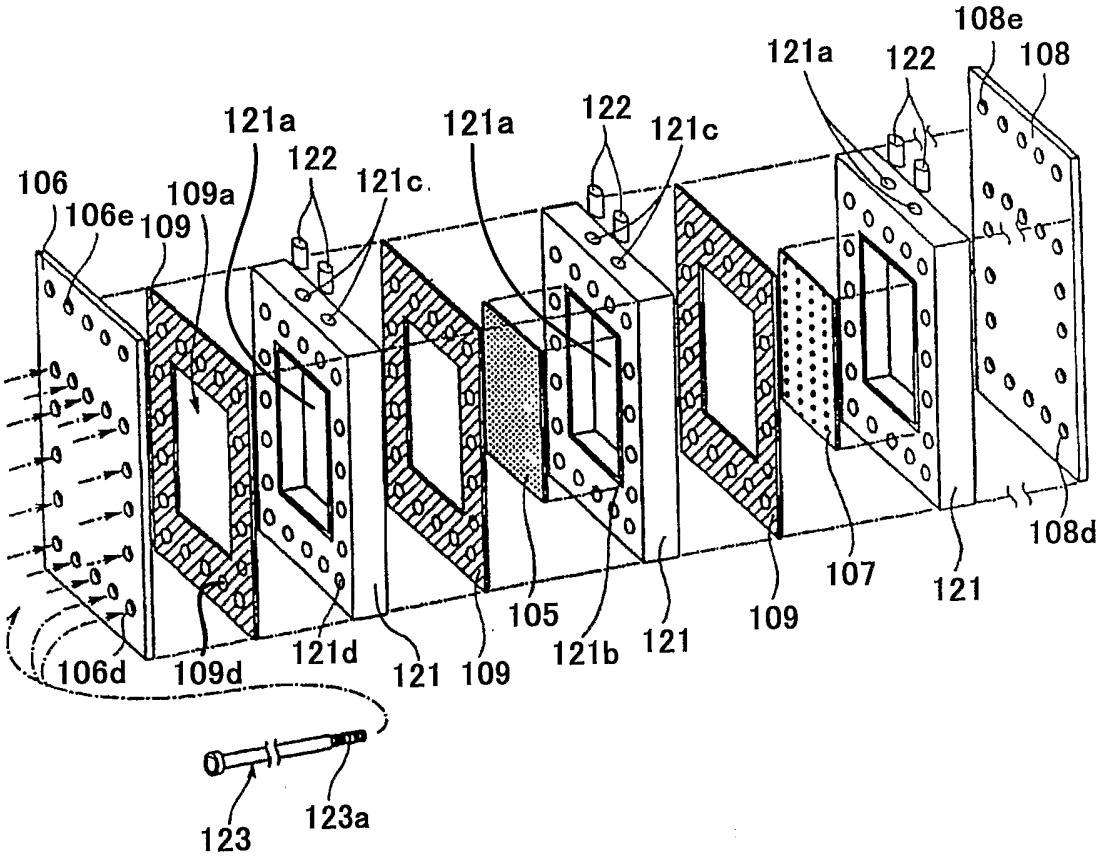
第１３図



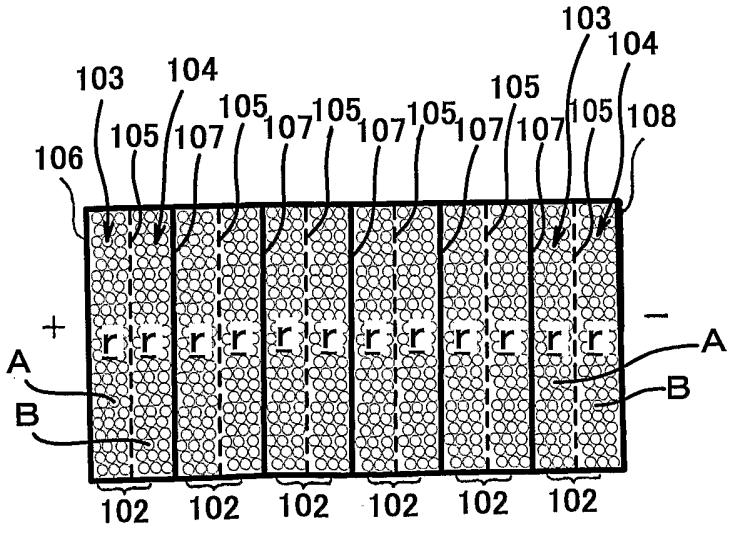
第１４図


(a)
101
127
108
125
108e
126
122
124
106e
125
124
127
106
126
105
107
105
108
109
123
109
121
121
(b)
126
127
130/131
103
104
104
103
+
−
k k k k k k
h
h
107
107 n
n
108
106
105
102
102
102
105

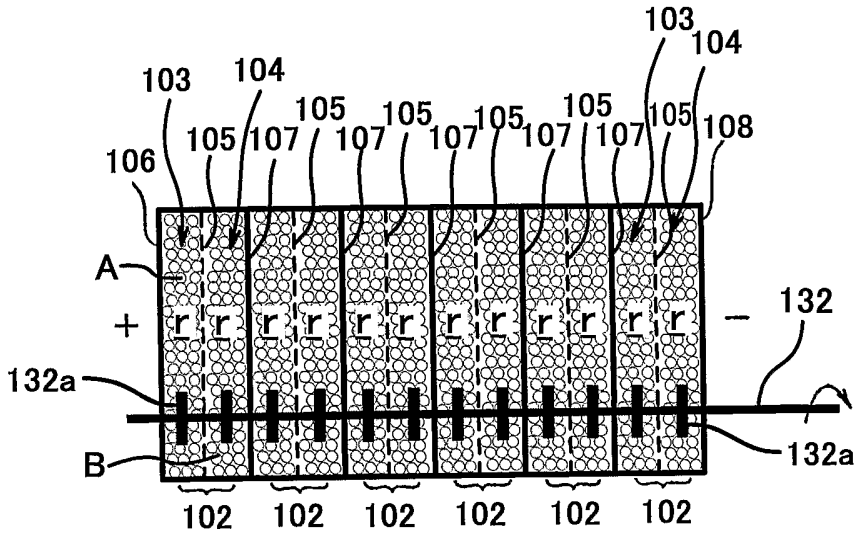
第１５図


108e
121a
122
108
121a
122
121c
121a
122
121c
106
106e
109
109a
106d
109d
121d
121
109
105
121b
121
109
107
121
108d
123
123a

第１６図

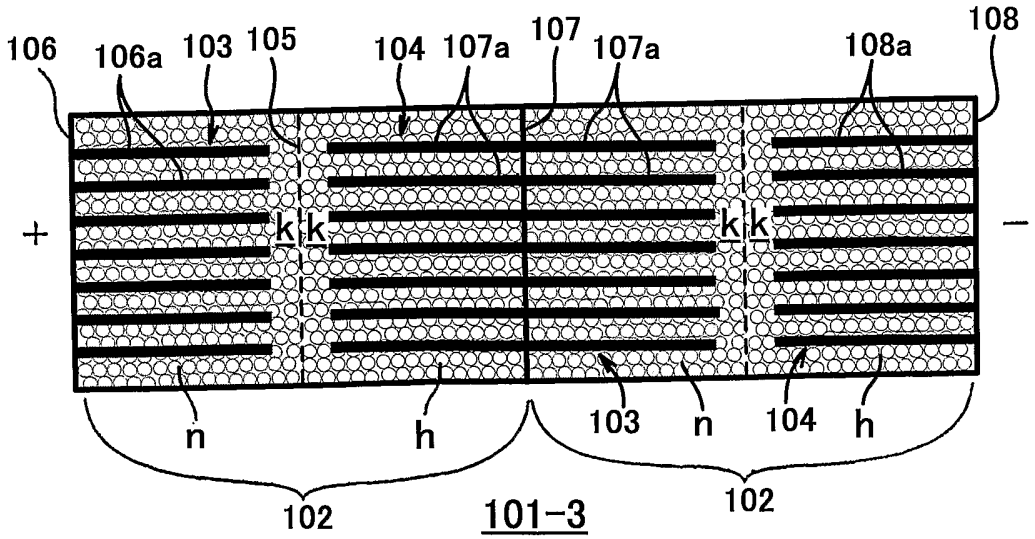

103
104
103
104
105
105
105
105
105
105
105
105
106
107
107
107
107
107
108
+
−
r
A
B
A
B
102
102
102
102
102
102
101-1

第１７図



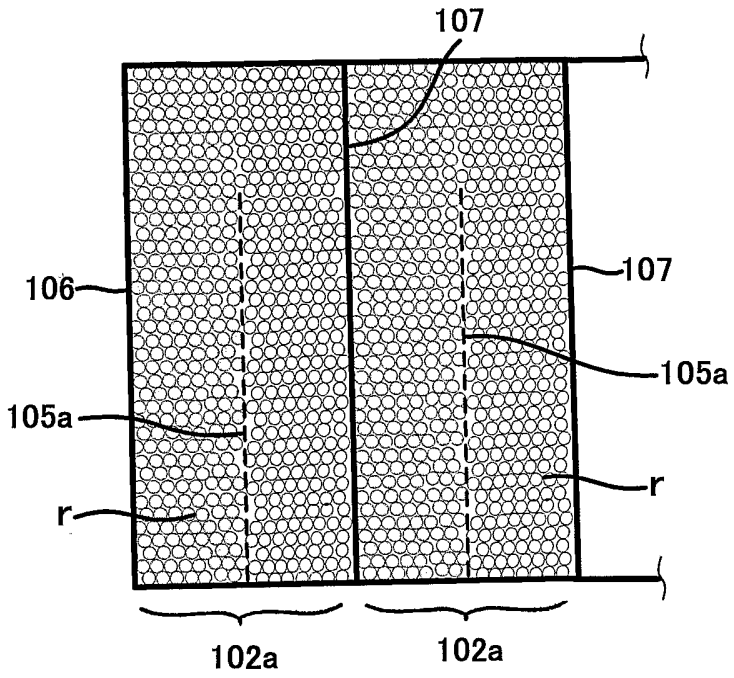
101-2

第１８図

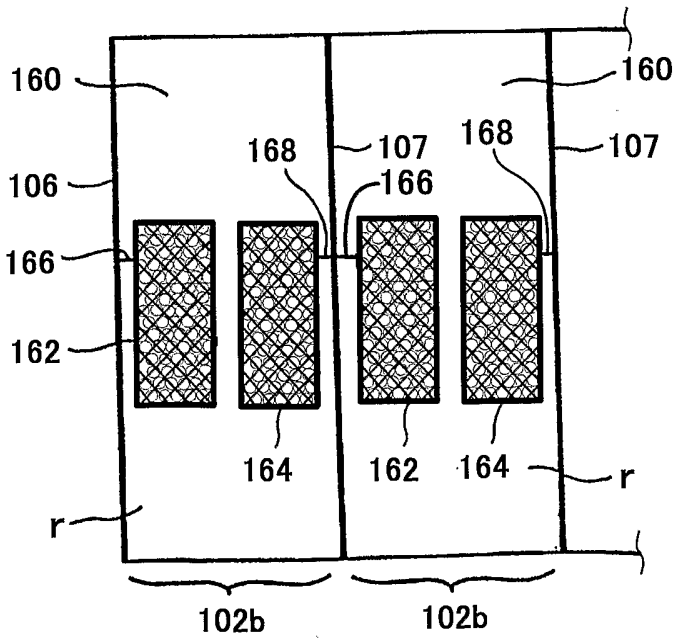


101-3

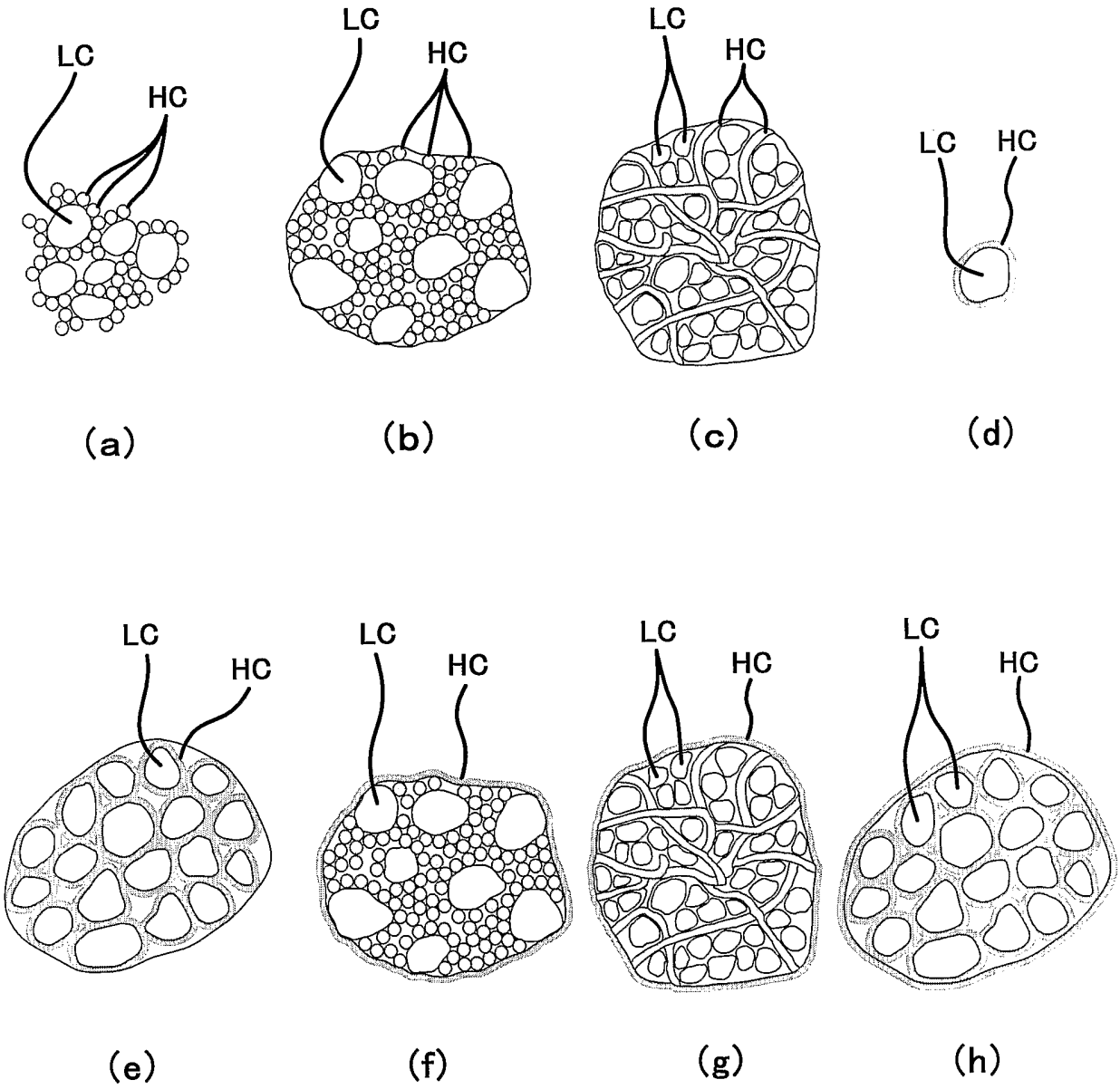
第１９図


107
106
107
105a
105a
r
r
102a
102a

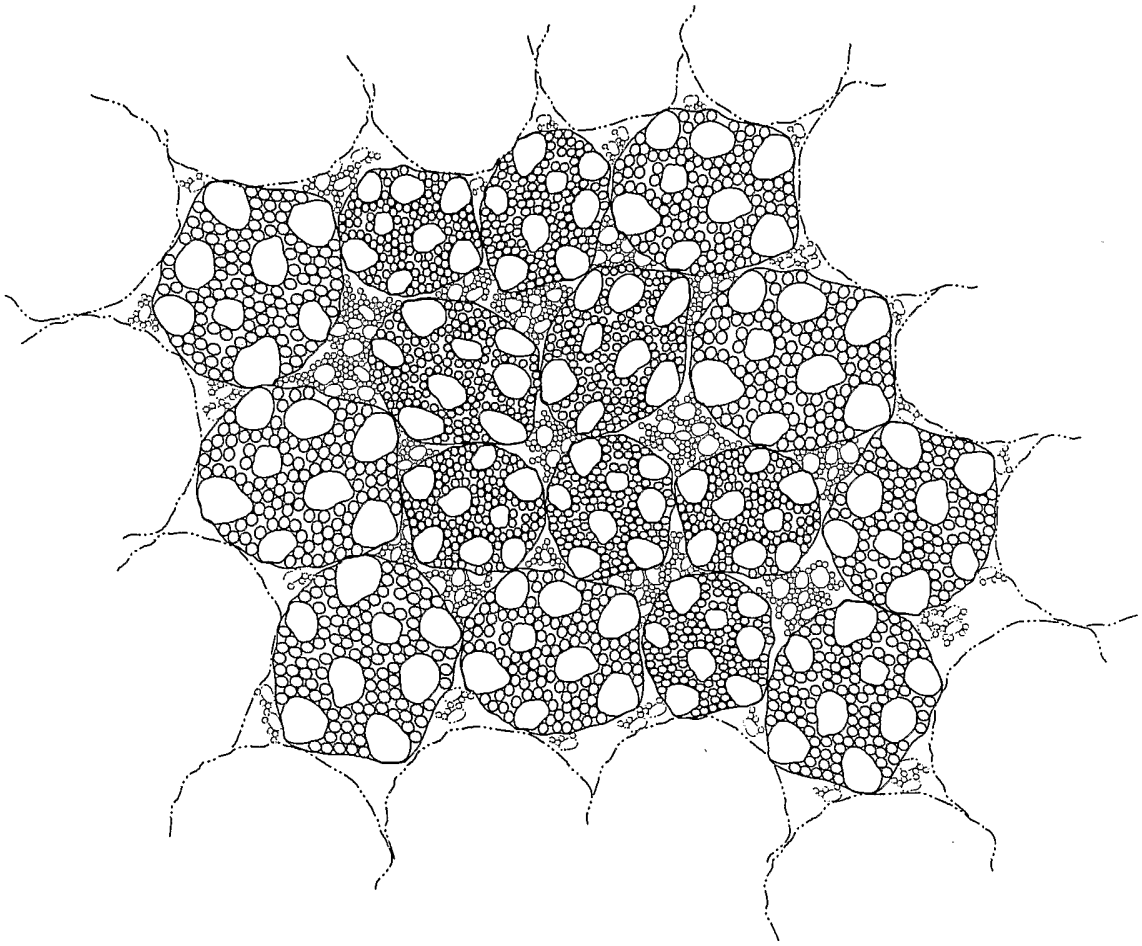
第２０図


160
160
168
107
168
107
106
166
166
162
164
162
164
r
r
102b
102b

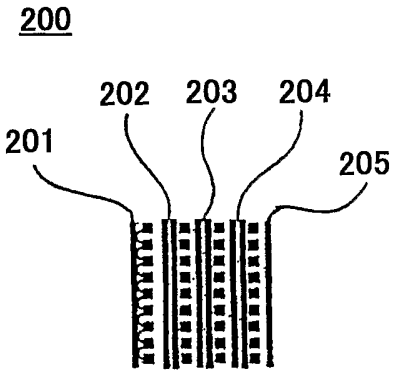
第２１図



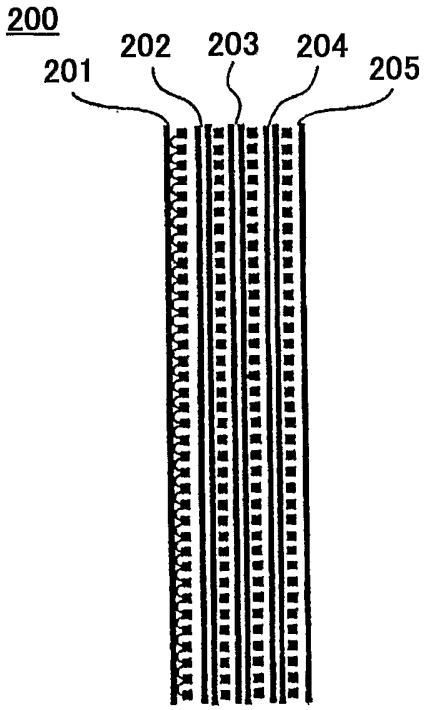
第２２図



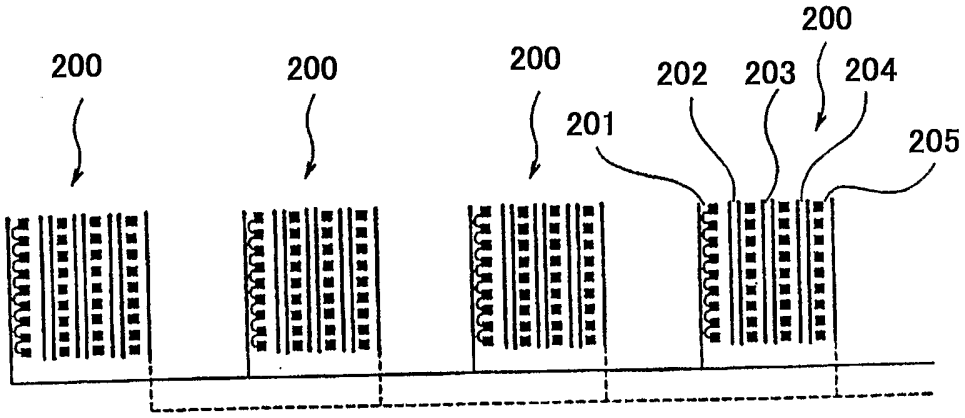
第２３図



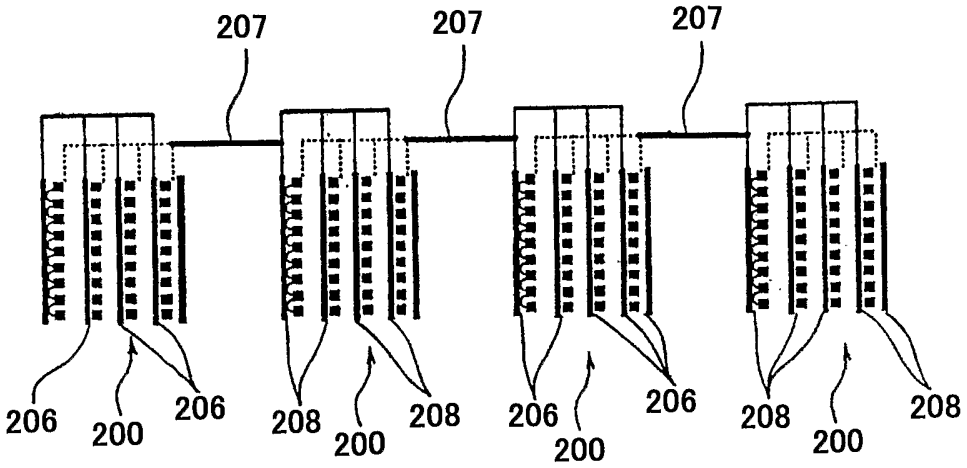
第２４図



第２５図


200
200
200
200
202
203
204
201
205

第２６図


207
207
207
206
200
206
208
200
208
206
200
206
208
200
208

〔別　紙〕

１０、１０ａ…イオン透過性フィルター（セパレーター）、１２…負極セル、１４…正極セル、１６…負極の粉粒体活物質及び電解質溶液、１８…正極の粉粒体活物質及び電解質溶液、２０、８２…負極集電器（負極集電体）、２２、８４…正極集電器（正極集電体）、２６…負荷手段又は発電手段、２８…電解液界面、３０…板状負極集電器、３２…板状正極集電器、３４…管状負極集電器、３６…管状正極集電器、３８…負極集電器、４０…正極集電器、４２…負極集電器兼撹拌機、４４…正極集電器兼撹拌機、４８…水素吸蔵合金及び電解質溶液、５０…水酸化ニッケル及び電解質溶液、５２…負極集電器兼伝熱管、５４…正極集電器兼伝熱管、５６…負極集電器兼伝熱板、５８…正極集電器兼伝熱板、６０…分離器、６２…再生機、６４…混合機、６６…メークアップ用粉粒体ホッパー、６８…反応器、７０…燃料供給管、７２…気体供給管、７４…容器、７６…電解質溶液、７８、８０…多孔体からなる袋、１０１、１０１－１～１０１－３…積層型三次元電池、１０２…単電池（二次電池）、１０３…正極セル、１０４…負極セル、１０５、１０５ａ…イオン透過性フィルター（セパレーター）、１０６…正極集電体、１０７…集電部材、１０８…負極集電体、１０９…パッキン、１２１…セル部材、１２３…ボルト、１３２、１３３、１３６…撹拌手段、１６０…セル、１６２、１６４…多孔体からなる袋、１６６…負極集電体、１６８…正極集電体、ｎ、ｈ、Ａ、Ｂ…粉粒体（活物質）、ｋ、ｒ…電解質溶液

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/04191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] H01M10/04, 10/30

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)
Int.Cl[7] H01M10/00-10/34, 4/14-4/84

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 3051401 B1 (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 31 March, 2000 (31.03.00), (Family: none)	1,2,4-11 3,12-15
Y	JP 2000-268814 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 29 September, 2000 (29.09.00), (Family: none)	3,14
Y	JP 11-219701 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99), (Family: none)	3,14
Y	US 5912090 A (Hitachi Maxell Kabushiki Kaisha), 15 June, 1999 (15.06.99), & JP 9-298067 A 18 November, 1997 (18.11.97)	12-15

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier 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, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 June, 2002 (26.06.02)	09 July, 2002 (09.07.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/04191

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 87/04011 A (Neste Oy), 02 July, 1987 (02.07.87), & EP 250517 A 07 January, 1988 (07.01.88), & US 4777101 A 11 October, 1988 (11.10.88), & JP 63-502064 A 11 August, 1988 (11.08.88)	12-15
Y	JP 1-31354 A (Sharp Corp.), 01 February, 1989 (01.02.89), (Family: none)	12-15
Y	JP 8-190914 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 July, 1996 (23.07.96), (Family: none)	15
Y	JP 10-334900 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 December, 1998 (18.12.98), (Family: none)	15
Y	JP 2001-143713 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 May, 2001 (25.05.01), (Family: none)	15
E,X	JP 2002-141101 A (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 17 May, 2002 (17.05.02), (Family: none)	1-4,10, 12-15
A	JP 2002-50330 A (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 15 February, 2002 (15.02.02), (Family: none)	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／０４１９１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｈ０１Ｍ１０／０４，１０／３０

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｈ０１Ｍ１０／００－１０／３４，４／１４－４／８４

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２００２年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００２年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ Ｙ	ＪＰ　３０５１４０１　Ｂ１（川崎重工業株式会社） ２０００．０３．３１（ファミリーなし）	1, 2, 4-11 3, 12-15
Ｙ	ＪＰ　２０００－２６８８１４　Ａ（三洋電機株式会社） ２０００．０９．２９（ファミリーなし）	3，14
Ｙ	ＪＰ　１１－２１９７０１　Ａ（三洋電機株式会社） １９９９．０８．１０（ファミリーなし）	3，14

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
２６．０６．０２

国際調査報告の発送日
09.07.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）
諸岡　健一　　４Ｋ　９３５２

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／０４１９１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＵＳ　５９１２０９０　Ａ(HITACHI MAXELL KK)　１９９９．０６．１５&ＪＰ　９－２９８０６７　Ａ　１９９７．１１．１８	１２－１５
Ｙ	ＷＯ　８７／０４０１１　Ａ(NESTE OY)　１９８７．０７．０２&ＥＰ　２５０５１７　Ａ　１９８８．０１．０７&ＵＳ　４７７７１０１　Ａ　１９８８．１０．１１&ＪＰ　６３－５０２０６４　Ａ　１９８８．０８．１１	１２－１５
Ｙ	ＪＰ　１－３１３５４　Ａ(シャープ株式会社)　１９８９．０２．０１(ファミリーなし)	１２－１５
Ｙ	ＪＰ　８－１９０９１４　Ａ(松下電器産業株式会社)　１９９６．０７．２３(ファミリーなし)	１５
Ｙ	ＪＰ　１０－３３４９００　Ａ(松下電器産業株式会社)　１９９８．１２．１８(ファミリーなし)	１５
Ｙ	ＪＰ　２００１－１４３７１３　Ａ(松下電器産業株式会社)　２００１．０５．２５(ファミリーなし)	１５
ＥＸ	ＪＰ　２００２－１４１１０１　Ａ(川崎重工業株式会社)　２００２．０５．１７(ファミリーなし)	1-4, 10, 12-15
Ａ	ＪＰ　２００２－５０３３０　Ａ(川崎重工業株式会社)　２００２．０２．１５(ファミリーなし)	１－１５