

(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2017-506809
(P2017-506809A)

(43) 公表日 平成29年3月9日 (2017.3.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96 M	5 H O 1 8
HO 1 M 8/18 (2006.01)	HO 1 M 8/18	5 H O 2 6
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/96 B	
	HO 1 M 4/88 C	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2016-554202 (P2016-554202)	(71) 出願人	511046922
(86) (22) 出願日	平成27年2月25日 (2015.2.25)		レッドフロー アールアンドディ プロプ
(85) 翻訳文提出日	平成28年8月25日 (2016.8.25)		ライエタリー リミテッド
(86) 国際出願番号	PCT/AU2015/050076		RED FLOW R&D PTY LTD
(87) 国際公開番号	W02015/127511		オーストラリア国、クイーンズランド 4
(87) 国際公開日	平成27年9月3日 (2015.9.3)		073、セブンティーン・マイル・ロック
(31) 優先権主張番号	2014900628		ス、クニーヤン・ロード 1/27
(32) 優先日	平成26年2月26日 (2014.2.26)	(74) 代理人	100105957
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)		弁理士 恩田 誠
		(74) 代理人	100068755
			弁理士 恩田 博宣
		(74) 代理人	100142907
			弁理士 本田 淳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 向上したカーボン表面を有するバイポーラ電池用電極及びそれを製造する方法

(57) 【要約】

電極及び流動電解質電池用の電極を製造する方法は、流動電解質電池用のバイポーラ電極の堅固さの改善及び製造コストの削減を可能にする。電極は、第1の側及び第2の側を有するポリマーシートと、第1の側にあるグラファイト層と、第2の側にある活性炭層とを含む。

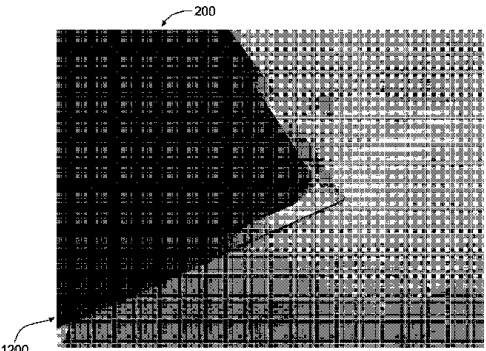


Fig. 12

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

流動電解質電池用の電極であって、
第 1 の側及び第 2 の側を有するポリマーシート、
第 1 の側にあるグラファイト層、及び
第 2 の側にある活性炭層
を含む電極。

【請求項 2】

前記電極は第 1 の側及び第 2 の側の両方にグラファイト層を含む、請求項 1 に記載の電極。

10

【請求項 3】

前記電極は第 1 の側及び第 2 の側の両方に活性炭層を含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 4】

活性炭層は第 2 の側のグラファイト層の上にある、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 5】

活性炭層及びグラファイト層はポリマーシートの第 2 の側のフライス加工された縁部から除去されている、請求項 4 に記載の電極。

【請求項 6】

ポリマーシートはポリマーフレームに結合しており、ポリマーフレームのポリマーはポリマーシートのフライス加工された縁部に結合している、請求項 1 に記載の電極。

20

【請求項 7】

前記電極の第 1 の側には 1000 cm^2 当たり $0.5\sim 25$ グラムのグラファイトが存在する、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 8】

グラファイトは直径 $0.1\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の粒子サイズの粉末である、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 9】

グラファイトは直径 $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の粒子サイズの粉末である、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 10】

グラファイトは直径 $50\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ の粒子サイズの粉末である、請求項 1 に記載の電極。

30

【請求項 11】

前記電極の第 2 の側には 1000 cm^2 当たり $0.5\sim 50$ グラムの活性炭が存在する、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 12】

活性炭は、ココナッツ殻、硬材木炭、竹炭及びカーボンブラックのうちの 1 つ以上から製造される、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 13】

前記ポリマーシートは、導電性フィラーと混合することにより導電性にされたポリエチレンを含む、請求項 1 に記載の電極。

40

【請求項 14】

流動電解質電池用の電極を製造する方法であって、
ポリマーシートの第 1 の側をグラファイトの層でコーティングする工程、及び
ポリマーシートの第 2 の側を活性炭の層でコーティングする工程
を含む、方法。

【請求項 15】

第 2 の側を活性炭の層でコーティングする前にポリマーシートの第 2 の側をグラファイトの層でコーティングする工程を更に含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

50

グラファイト及び活性炭の両方を含むポリマーシートをホットプレスで圧縮する工程を更に含む、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 7】

ホットプレス内部の温度は 1 3 0 ～ 2 8 0 ℃ である、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 8】

ホットプレス内部の圧力は 1 ～ 1 0 0 M P a (1 0 ～ 1 0 0 0 バール) である、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 9】

ホットプレスでの圧縮後、グラファイト及び活性炭の両方を含むポリマーシートをコールドプレスで圧縮する工程を更に含む、請求項 1 4 に記載の方法。

10

【請求項 2 0】

前記ポリマーシートの圧縮工程中に前記ポリマーシートの第 1 の側の隣に剥離紙のシートを位置決めし、前記ポリマーシートの第 2 の側の隣に別の剥離紙のシートを位置決めする工程を更に含む、請求項 1 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は電池用電極に関する。特に、他を除外するものではないが、本発明は流動電解質電池用のバイポーラ電池用電極に関する。

【背景技術】

20

【0 0 0 2】

自立電源システムに用いられる電池は、一般的に鉛－酸電池である。しかし、鉛－酸電池は性能及び環境面での安全性の点で制限がある。例えば、典型的な鉛－酸電池は、高温の気候条件において、特に時折完全に放電されるような場合には、寿命が非常に短いことが多い。鉛－酸電池の主成分は鉛であり、製造中及び廃棄において深刻な環境問題を引き起こし得るため、鉛－酸電池は環境面でも危険である。

【0 0 0 3】

亜鉛－臭素電池、亜鉛－塩素及びバナジウムフロー電池等の流動電解質電池は上述した鉛－酸電池の制限を克服する可能性を提供する。特に、流動電解質電池の耐用年数は重放電適用に影響を受けず、流動電解質電池のエネルギー対重量比は、鉛－酸電池のそれよりも最大 6 倍の高さになる。

30

【0 0 0 4】

流動電解質電池は、鉛酸電池と同様に、個々のセルの電圧よりも高い合計電圧を生成するセルの積層体を含む。しかし、鉛酸電池とは異なり、流動電解質電池のセルは電解質循環経路を介して液圧的に (h y d r a u l i c a l l y) 接続されている。

【0 0 0 5】

図 1 を参照して、フロー図は従来技術として知られている基本的な亜鉛－臭素流動電解質電池 1 0 0 を示している。亜鉛－臭素電池 1 0 0 は負の電解質循環経路 1 0 5 及び独立した正の電解質循環経路 1 1 0 を有する。負の電解質循環経路 1 0 5 は活物質として亜鉛イオンを含み、正の電解質循環経路 1 1 0 は活物質として臭素イオンを含む。亜鉛－臭素電池 1 0 0 は、負の電解質ポンプ 1 1 5、正の電解質ポンプ 1 2 0、負の亜鉛電解質（陽極液）槽 1 2 5、及び正の臭素電解質（陰極液）槽 1 3 0 も有する。

40

【0 0 0 6】

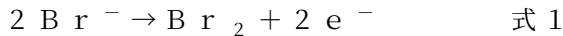
高い電圧を得るために、亜鉛－臭素電池 1 0 0 は更に、バイポーラ配列となるように接続されたセルの積層体を有する。例えば、セル 1 3 5 は、バイポーラ電極板 1 5 5 及び細孔性セパレータ板 1 6 5 を備えるハーフセル 1 4 0、1 4 5 を含む。そして、亜鉛－臭素電池 1 0 0 はコレクタ電極板 1 6 0 に正極性端を、別のコレクタ電極板 1 5 0 に負極性端を有する。

【0 0 0 7】

ハーフセル 1 4 5 等の正のハーフセルにおける充電中の化学反応は下式によって表され

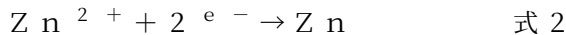
50

る。



よって、臭素は正の電解質循環経路 110 と液圧的に連通状態にあるハーフセルで形成され、そして正の臭素電解質槽 130 に貯められる。ハーフセル 140 等の負のハーフセルにおける充電中の化学反応は下式によって表される。

【0008】



したがって、金属亜鉛層 170 は、負の電解質循環経路 105 に接触するコレクタ電極板 150 上に形成される。ハーフセル 140、145 における放電中の化学反応は、式 1 及び式 2 の逆転したものである。

【0009】

従来技術の電極板のいくつかは、グラファイトやカーボンブラック等の導電性フィラーを混合させたポリマーから製造される。ポリマー及び導電性フィラーは比較的高い温度で混合され、所望の形状に、典型的にはシート状に圧縮又は押出される。続いて活性炭粒子あるいは活性炭クロス又はフェルトがこのシート上に熱接着され、大きな導電性表面積を提供する。活性炭顆粒が導電性接着剤で付着され、熱硬化される場合もある。亜鉛-臭化物または亜鉛-塩化物電池では、カソードは上述したように調製される。充電中に亜鉛材料がメッキされるアノードでは、導電性プラスチックポリマーは亜鉛メッキプロセスの電極表面としても機能する。

【0010】

しかし、導電性フィラー混合ポリマーから製造された電極板の問題は、導電性混合物の表面導電性が時間の経過とともに大きく低下し得ることである。これは、例えば熱的要因のためであったり、電解質の酸性の性質や酸化させる性質及びそれに関連する電気化学的反応のためであったりする。これらの電極の寿命を延ばすため、新しい電極に必要な他のものに加え、より高い充填量の導電性フィラーを添加しなければならない。このことはシートの製造工程をより困難にし、また、カーボン充填量の増加により機械的靱性を犠牲にすることになる。さらに、これはこのような種類の電極板の二次的な問題、すなわち導電性フィラー及びプレート製造工程に関連した高コストに関する問題をもたらす。

【0011】

従来技術の流動電解質電池のバイポーラ電極の別の例は、Haggらの国際特許出願番号 PCT/AU00/00241（特許文献1）に記載されている。Haggらは非導電性ポリマーを用いた代替法で製造された電極を記載している。グラファイトのフェルト片を非導電性ポリマーシートの両面に、フェルト片がシートの中央で互いに接触するように押し付ける。しかしこの方法には、フェルトの接触点（この接触点は、ポリマーシートの両側から延びるグラファイトフェルトのグラファイト繊維がシートの中央で互いに接触する部分である）で酸化が生じ得るという欠点がある。亜鉛-臭化物電池の適用では、許容できる品質の亜鉛メッキを容易にするため、亜鉛メッキ表面は滑らかかつ均一な導電性のものでなければならない。この例では、亜鉛側フェルトは非導電性ポリマーの中に十分に押し込まれている必要がある。これは、繊維の寸法が比較的大きいことに起因して表面の導電性が十分に均一とならないため、低品質の亜鉛メッキをもたらす。

【0012】

したがって、従来技術の流動電解質電池に関する上述した問題の多くを解消又は改善する必要性がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】国際公開第00/57507号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

10

20

30

40

50

したがって、本発明の目的は、向上した電池用電極を提供すること及び製造コストを削減することを含む従来技術の制限の1つ又は複数を解消又は改善することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

一態様によれば、本発明は流動電解質電池用の電極であって、
第1の側及び第2の側を有するポリマーシート、
第1の側にあるグラファイト層、及び
第2の側にある活性炭層
を含む電極にある。

【0016】

10

好ましくは、前記電極は第1の側及び第2の側の両方にグラファイト層を含む。
好ましくは、前記電極は第1の側及び第2の側の両方に活性炭層を含む。
好ましくは、活性炭層は第2の側のグラファイト層の上にある。

【0017】

好ましくは、活性炭層及びグラファイト層はポリマーシートの第2の側のフライス加工された縁部から除去されている。

好ましくは、ポリマーシートはポリマーフレームに結合しており、ポリマーフレームのポリマーはポリマーシートの前記フライス加工された縁部に結合している。

【0018】

好ましくは、前記電極の第1の側には 1000 cm^2 当たり $0.5\sim 25$ グラムのグラ

20

ファイトが存在する。
好ましくは、前記電極の第1の側には 1000 cm^2 当たり $1\sim 10$ グラムのグラファイトが存在する。

【0019】

好ましくは、前記電極の第1の側には 1000 cm^2 当たり $3\sim 7$ グラムのグラファイトが存在する。

好ましくは、グラファイトは直径 $0.1\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の粒子サイズの粉末である。

【0020】

好ましくは、グラファイトは直径 $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の粒子サイズの粉末である。

好ましくは、グラファイトは直径 $50\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ の粒子サイズの粉末である。

30

好ましくは、前記電極の第2の側には 1000 cm^2 当たり $0.5\sim 50$ グラムの活性炭が存在する。

【0021】

好ましくは、前記電極の第2の側には 1000 cm^2 当たり $5\sim 20$ グラムの活性炭が存在する。

好ましくは、前記電極の第2の側には 1000 cm^2 当たり $10\sim 14$ グラムの活性炭が存在する。

【0022】

好ましくは、活性炭は次のうちの1つ以上から製造される：ココナッツ殻、硬材木炭、竹炭、石炭、及びカーボンブラック。

40

好ましくは、前記ポリマーシートは、導電性フィラーと混合することにより導電性にされたポリエチレンを含む。

【0023】

別の態様によれば、本発明は流動電解質電池用の電極を製造する方法にあり、前記方法は

ポリマーシートの第1の側をグラファイトの層でコーティングする工程、及び

ポリマーシートの第2の側を活性炭の層でコーティングする工程

を含む。

【0024】

好ましくは、前記方法は、第2の側を活性炭の層でコーティングする前にポリマーシー

50

トの第2の側をグラファイトの層でコーティングする工程を更に含む。

好ましくは、前記方法はグラファイト及び活性炭の両方を含むポリマーシートをホットプレスで圧縮する工程を更に含む。

【0025】

好ましくは、ホットプレス内部の温度は130～280℃である。

好ましくは、ホットプレス内部の温度は150～230℃である。

好ましくは、ホットプレス内部の温度は190～210℃である。

【0026】

好ましくは、ホットプレス内部の圧力は0.5～100MPa（5～1000バール）である。

好ましくは、ホットプレス内部の圧力は5～50MPa（50～500バール）である。

【0027】

好ましくは、ホットプレス内部の圧力は8～12MPa（80～120バール）である。

。

好ましくは、ホットプレス内部の圧力は10～240秒間適用される。

【0028】

好ましくは、ホットプレス内部の圧力は40～150秒間適用される。

好ましくは、ホットプレス内部の圧力は50～70秒間適用される。

好ましくは、前記方法は、ホットプレスでの圧縮後、グラファイト及び活性炭の両方を含むポリマーシートをコールドプレスで圧縮する工程を更に含む。

【0029】

好ましくは、コールドプレス内部の温度は10～70℃である。

好ましくは、コールドプレス内部の温度は20～60℃である。

好ましくは、コールドプレス内部の温度は30～40℃である。

【0030】

好ましくは、コールドプレス内部の圧力は1～100MPa（10～1000バール）である。

好ましくは、コールドプレス内部の圧力は5～50MPa（50～500バール）である。

【0031】

好ましくは、コールドプレス内部の圧力は8～12MPa（80～120バール）である。

好ましくは、コールドプレス内部の圧力は10～240秒間適用される。

【0032】

好ましくは、コールドプレス内部の圧力は40～150秒間適用される。

好ましくは、コールドプレス内部の圧力は50～70秒間適用される。

好ましくは、前記方法は、前記ポリマーシートの圧縮工程中に前記ポリマーシートの第1の側の隣に剥離紙のシートを位置決めし、前記ポリマーシートの第2の側の隣に別の剥離紙のシートを位置決めする工程を更に含む。

【0033】

好ましくは、前記方法は前記ポリマーシートの第2の側の縁部から活性炭の層を除去する工程を更に含む。

好ましくは、前記方法は前記ポリマーシートの第2の側の縁部からグラファイトの層及び活性炭の層を除去する工程を更に含む。

【0034】

好ましくは、前記方法は前記ポリマーシートの第1の側の縁部からグラファイトの層を除去する工程を更に含む。

好ましくは、前記ポリマーシートの第2の側の縁部からグラファイトの層及び活性炭の層を除去する工程は、前記ポリマーシートをホットプレス及びコールドプレスで圧縮した

10

20

30

40

50

後に、前記ポリマーシートをフライス加工することにより実施される。

【0035】

好ましくは、前記ポリマーシートの第2の側を活性炭の層でコーティングする工程は、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）バインダーポリマーを溶媒に溶解させた溶液に活性炭を混合し、その溶液をポリマーシートに噴霧することを含む。

【0036】

好ましくは、活性炭は任意の適切なバインダーポリマーの溶液に混合される。

好ましくは、ポリマーシート 1000 cm^2 当たり $0.5 \sim 50$ グラムの活性炭が P V D F バインダーポリマーの溶液に混合される。

【0037】

好ましくは、ポリマーシート 1000 cm^2 当たり $5 \sim 20$ グラムの活性炭が P V D F バインダーポリマーの溶液に混合される。

好ましくは、ポリマーシート 1000 cm^2 当たり $10 \sim 14$ グラムの活性炭が P V D F バインダーポリマーの溶液に混合される。

【0038】

好ましくは、P V D F バインダーは活性炭粉末に対し $1 \sim 20$ 質量%の比率で混合される。

好ましくは、P V D F バインダーは活性炭粉末に対し $4 \sim 16$ 質量%の比率で混合される。

【0039】

好ましくは、P V D F バインダーは活性炭粉末に対し $8 \sim 12$ 質量%の比率で混合される。

好ましくは、前記方法は前記ポリマーシートの周縁部にフレームをインサート成形する工程を更に含む。

【0040】

好ましくは、前記ポリマーシートの周縁部にフレームをインサート成形する工程は、前記ポリマーシートのグラファイトの層及び活性炭の層が除去されている第2の側の縁部に、フレームのポリマーを結合させることを含む。

【0041】

好ましくは、前記ポリマーシートの周縁部にフレームをインサート成形するのにレーザ溶着、振動溶着、超音波溶着、熱溶着が用いられ得る。

本発明の理解を助け、当業者が本発明を実際に実施できるようにするため、本発明の好ましい実施形態を、添付の図面を参照して専ら例示として下記に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】従来技術として知られている、基本的な亜鉛-臭素流動電解質電池を示す図である。

【図2】本発明の一実施形態に従う、電極を形成するのに用いられる導電性ポリマーシートの最初の加工を示す。

【図3】本発明の一実施形態に従う、噴霧室内の図2のシートを示す。

【図4】本発明の一実施形態に従う、グラファイト層及び活性炭層の適用後の、図2のシートのカソード側を拡大して示す。

【図5】本発明の一実施形態に従う、ホットプレスでポリマーシートを圧縮するのに用いられる型を示す。

【図6】本発明の一実施形態に従う、1枚目の剥離紙がベースに配置されたところの図5の型を示す。

【図7】本発明の一実施形態に従う、図4の導電性ポリマーシートが1枚目の剥離紙の上に配置されたところの図6の型を示す。

【図8】本発明の一実施形態に従う、2枚目の剥離紙が導電性ポリマーシートの上に配置されたところの図7の型を示す。

10

20

30

40

50

【図 9】本発明の一実施形態に従う、型のベースの上に蓋が配置された、組み立てられた図 8 の型を示す。

【図 10】本発明の一実施形態に従う、ホットプレスと図 9 の組み立てられた型を示す。

【図 11】本発明の一実施形態に従う、図 10 のホットプレスの隣に配置されたコールドプレスを示す。

【図 12】本発明の一実施形態に従う、コールドプレスから取り出し、剥離紙を剥がし、コンピュータ数値制御 (CNC) フライス盤 (図示略) で加工した後の図 7 の導電性ポリマーシートのカソード側を示す。

【図 13】本発明の一実施形態に従う、インサート成形加工によりフレームを付けた後の図 12 の導電性ポリマーシートのカソード側を示す。

10

【発明を実施するための形態】

【0043】

当業者は、図面に示された構成要素の対称的な配置からの僅かな逸脱は、本発明の開示された実施形態が適切に機能することを損なわないことを理解するであろう。

本発明の実施形態は流動電解質電池用のバイポーラ電極を含む。本発明の要素は図面に簡潔な概略として、本発明の実施形態を理解するのに必要な具体的な詳細のみが、本明細書に照らして当業者に明らかであろう過剰な詳細で開示内容を雑然とさせないように示されている。

【0044】

本特許明細書では、第 1 及び第 2、左及び右、前及び後、上及び下等の形容詞は、1 つの要素又は方法ステップを別の要素や方法ステップから区別するためにのみ使用され、その形容詞によって表される特定の相対的位置や順序を必ずしも必要とすることはない。「含む」や「有する」といった単語は、要素や方法ステップの排他的なセットを定義するのに使用されているのではない。反対に、そのような単語は、本発明の特定の実施形態に含まれる要素や方法ステップの最小限のセットを定義するに過ぎない。

20

【0045】

図 2 から 13 は、本発明のいくつかの実施形態に従うバイポーラ電極板の製造工程を示す。

図 2 は電極を形成するのに用いられる導電性ポリマーシート 200 の最初の加工を示す。シート 200 は、例えばカーボンを充填したポリエチレン又は別の適切なポリマーから形成され、バキュームテーブル 205 に固定されて所望の厚さに機械加工される。典型的な寸法は、例として、一方の側が 1000 cm^2 の面積であり、 0.8 mm の厚さに削られたシート 200 を含む。後の加工を容易にするため、後述するように、シート 200 の周縁部には周縁部の厚さが約 1.1 mm になるように狭い段が残される。

30

【0046】

図 3 は噴霧室 300 内のシート 200 を示す。上述の機械加工の後、グラファイト層がシート 200 の第 1 の側 (バイポーラ電極のアノード側すなわち「亜鉛」側になる) 及び第 2 の側 (バイポーラ電極のカソード側すなわち「臭素」側になる) の両方に噴霧される。例えば、片側当たり $240\text{ mm} \times 440\text{ mm}$ の活性表面積を有するシート 200 上に、片側当たり約 $0.5 \sim 25$ グラムの、好ましくは 5 グラムの、粒子サイズ $0.1 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の、好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ のグラファイト粉末が、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) バインダーポリマーを溶媒に溶解させた溶液に混合され、スプレーガン 305 を用いてシート 200 のアノード側に噴霧され、任意選択でカソード側にも噴霧される。別例として、アノード側及びカソード側の両方をグラファイトでコーティングする他の手段、例えばディップコーティング工程が使用され得ることを、当業者は理解するであろう。

40

【0047】

次に、任意選択でグラファイトをカソード側に適用した後、活性炭層もシート 200 のカソード側に噴霧される。例えば、ポリマーシート 1000 cm^2 当たり約 $0.5 \sim 50$ グラム、好ましくは 12 グラムの活性炭が、少量の PVDF バインダーポリマーを溶媒に溶解させた溶液に混合され、シート 200 に噴霧される。PVDF バインダーは活性炭粉

50

末に対し1～20質量%の、好ましくは10%の比率で混合される。ココナッツ殻から製造されたカーボン等の活性炭は、市販されている種々のガス精製用や金属抽出用のものから容易に入手でき、細孔を含み表面積が非常に高く、そのようなカーボンをガスや蒸気の吸着及び臭素反応の触媒に非常に効果的にしている。活性炭をグラファイトの上に適用することにより、ホットプレス中に活性炭がポリエチレンの中に不均一に沈み込むのが抑制され、活性炭をシート200のカソード側の表面に、より均一に分散させることができる。活性炭又は他の表面コーティングはグラファイト表面には沈み込まないため、プラスチック中への損失がないので、必要な材料が少なくなる。

【0048】

別例として、当業者には理解されるように、硬材木炭、竹炭、石炭、又はカーボンブラック等の様々な他の形態の活性炭素を使用してもよい。さらに、様々な他の適切な触媒材料を活性炭に、又はグラファイト層に直接適用することができる。

【0049】

図4は活性炭の適用後の、シート200のカソード側を拡大して示す。線400は、シート200の他の部分よりも約0.3mm厚いシート200の厚縁部を画定する。この厚い周縁部も活性炭で均一にコーティングされる。

【0050】

図5はシート200の両側にカーボンを適用した後にホットプレス505でシート200を圧縮するのに用いられる型500を示す。型500の蓋510が手前に示され、ベース515が奥に示されている。蓋510の縁部520は約0.3mm凹んでいる。これは、後述する圧縮工程中にシート200の両側の活性表面全体に均等な圧力が適用されるのを確実にし、また、シート200の周縁部の0.3mmの追加の厚さに対応する。

【0051】

図6は、1枚目の剥離紙600がベース515に配置されたところの図5の型500を示す。剥離紙は、例えば、単純な羊皮紙や「ベーキング」シートを含んでもよい。テフロン（登録商標）や他の非粘着性材料のシートを用いてもよい。しかし、テフロン（登録商標）シートは長持ちせず高価であるのに対し、羊皮紙は廉価であり、1回使用後に廃棄できる。

【0052】

さらに、羊皮紙の繊維は、後述するようにシート200に対して押し付けられた時、シート200のアノード側のグラファイトに凹凸の付いた表面を形成する。凹凸の付いた表面は、シート200をバイポーラ電極として用いた電池の充電中に亜鉛がグラファイトに良好に接着するのを可能にする。

【0053】

図7は、導電性ポリマーシート200が1枚目の剥離紙600の上に配置されたところの図6の型500を示す。

図8は、2枚目の剥離紙800が導電性ポリマーシート200の上に配置されたところの図7の型500を示す。

【0054】

図9は、ベース515の上に蓋510が配置されたところの図8の型500を示す。したがって、組み立てられた型500はここで、下から順に、ベース515、1枚目の剥離紙600、導電性ポリマーシート200、2枚目の剥離紙800、及び蓋510の積層を含む。次に、型500はコンベヤ900に従ってホットプレス505の中に入れられる。

【0055】

図10は、内部に前述の積層を含む組み立てられた型500のホットプレス505を示す。プレス内の温度は、ポリマー板及びPVDFバインダーが軟化するように約130～280℃に設定することができ、好ましくは200℃である。また、0.5～100MPa（5～1000バール）、最適には10MPa（100バール）の圧力が、組み立てられた型500に均等に10～240秒間、好ましくは60秒間適用される。

【0056】

10

20

30

40

50

シート 200 のアノード側において、ホットプレス 505 は、結合した空隙率の低いグラファイトフレークを含む滑らかなグラファイト板をもたらす。さらに、シート 200 のカソード側の活性炭はより堅固になる。

【0057】

図 11 は、コンベヤ 900 に沿って、ホットプレス 505 の隣に配置されたコールドプレス 1100 を示す。ホットプレス 505 で圧縮された後、上述した積層を含む組み立てられた型 500 はコンベヤ 900 に従ってコールドプレス 1100 の中に入れられる。コールドプレス 1100 内では、10～70℃、好ましくは 35℃ の水冷プレスブロック 1105、1110 が、ホットプレス 505 と同様の圧力をホットプレスと同様の時間、組み立てられた型 500 に適用する。

10

【0058】

図 12 は、コールドプレス 1100 から取り出し、剥離紙 600、800 を剥がし、コンピュータ数値制御 (CNC) フライス盤 (図示略) で加工した後の導電性ポリマーシート 200 のカソード側を示す。CNC フライス盤はシート 200 のカソード側の厚い縁部 (図 4 に示す線 400 で確定されている) をフライス加工する。これは、活性炭がフライス加工されてコーティングされていないカーボン充填ポリエチレンの表面が残ったフライス加工された縁部 1200 を含め、シート 200 全体にわたって約 1.0 mm の均一な厚さをもたらす。

【0059】

フライス加工された縁部 1200 のカーボン充填ポリエチレンのコーティングされていない表面は、シート 200 にプラスチックフレームを取り付けるための効果的な結合表面をもたらす。また、フライス加工された縁部 1200 の活性炭の除去により、シート 200 のアノード側の (完成した電池の充電中に生じる) 亜鉛メッキが、フライス加工された縁部 1200 の正確に反対側のアノード側のグラファイト上の線のところで終了する。これは、電極の縁部の潜在的なデンドライト形成部位を回避する。CNC フライス加工の後、シート 200 はフレームを付けられる状態となり、その後、流動電解質電池に組み付けられる。

20

【0060】

図 13 は、フレームを付けた後の導電性ポリマーシート 200 のカソード側を示す。フレーム 1300 は、シート 200 の周囲にインサート成形される。シート 200 のカーボン充填ポリエチレンを曝しているフライス加工された縁部 1200 は、フレーム 1300 (例えばガラス充填ポリエチレンを含み得る) に良好に結合する。

30

【0061】

まとめると、本発明のいくつかの実施形態の利点には、流動電解質電池用バイポーラ電極の堅固さの向上及び製造コストの削減が挙げられる。また、本発明の電極の導電性ポリマーシートはグラファイトのコーティング内に封止されることができ、導電性ポリマーシートとして軟質ポリ塩化ビニル (PVC) 等の、不活性プラスチックでない代替のプラスチックを使用することが可能となる。グラファイトのフィルムからなる亜鉛電極表面は、高品質亜鉛メッキのための優れたベースを提供する。さらに、そのようなグラファイトフィルムは非常に堅固であり、従来技術で一般に用いられる導電性ポリマーよりも酸化及び腐食過程に対し遥かに耐性がある。また、本発明の教示に従い、導電性板は、高品質亜鉛メッキのためのベースとしてよりも、韌性やバルク導電性等の特性に関して最適化可能である。さらに、グラファイトのフィルムでコーティングされた非導電性板に押し込まれた電気伝導性繊維は、グラファイトが導電性繊維の不均一な導電性を均質化するため、高品質亜鉛メッキのための優れたベースを提供する。よって、本発明の教示に従って製造されるバイポーラ電極の性能は分解の影響を受けにくく、従来技術の電極に対し、概して機械的に優れている。

40

【0062】

本発明の様々な実施形態についての上記の説明は、関連分野における通常のスキルを有する者への説明の目的で提供されている。本発明を網羅したものや、1つの開示した実施

50

形態に限定するものであるという意図はない。上述したように、本発明に対する多数の代替例や変形例が、上記教示の当業者には明らかであろう。したがって、いくつかの代替実施形態が具体的に説明されたが、他の実施形態も当分野における通常のスキルを有する者には明らかであるか、比較的容易に開発されるであろう。したがって、本特許明細書は、ここに説明された本発明の全ての代替例、変更例及び変形例、ならびに、上述した発明の主旨および範囲に含まれる他の実施形態を包含するように意図されている。

【図 2】



Fig. 2

【図 3】

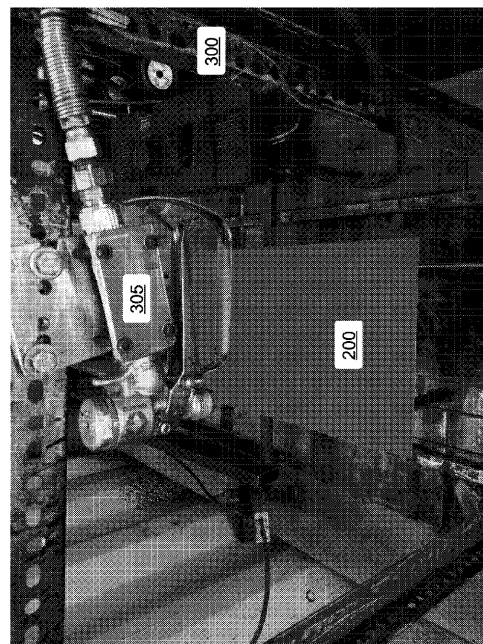


Fig. 3

【図 4】

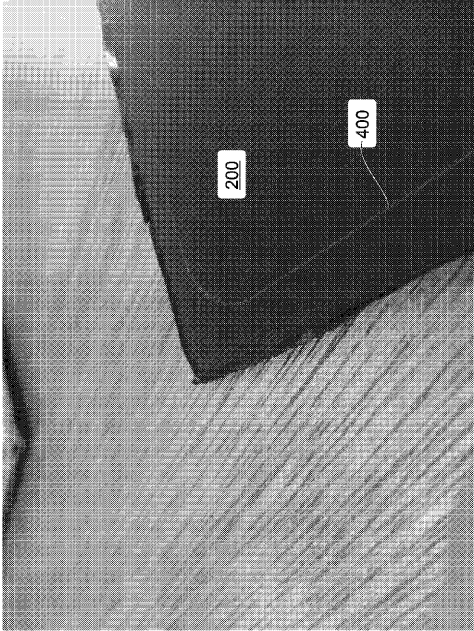


Fig. 4

【図 5】

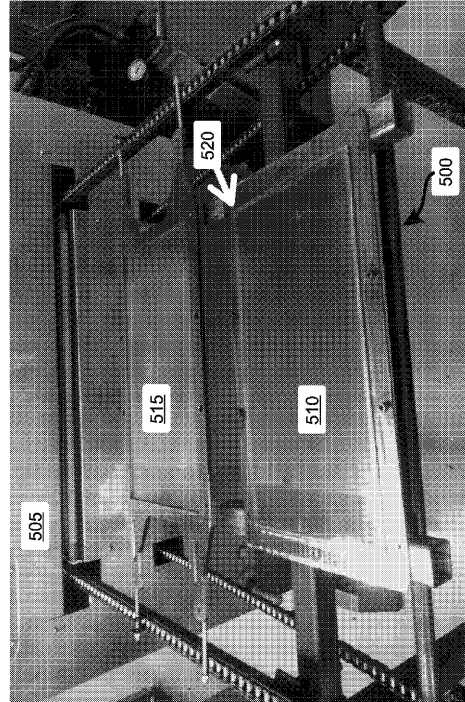


Fig. 5

【図 6】

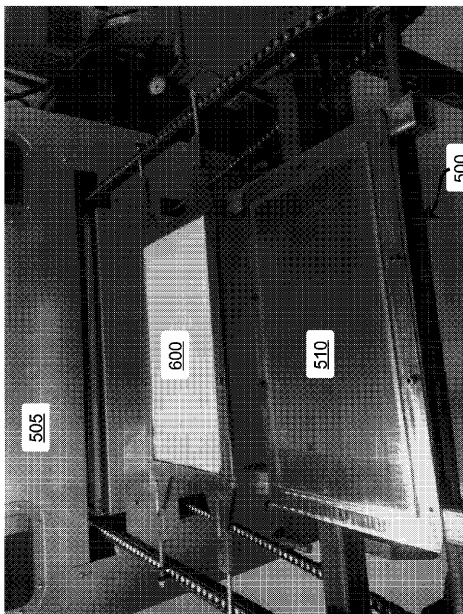


Fig. 6

【図 7】

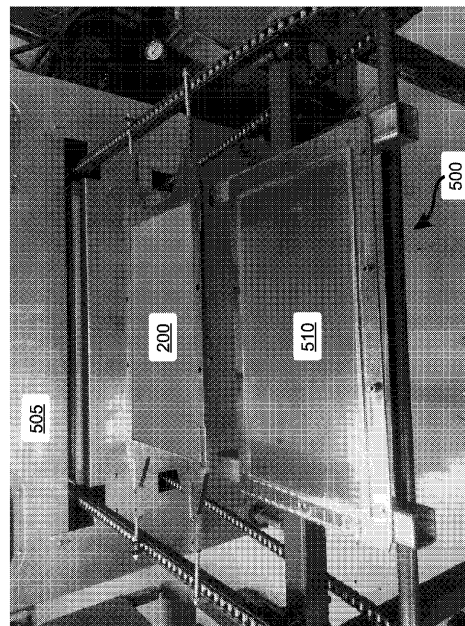


Fig. 7

【図 8】

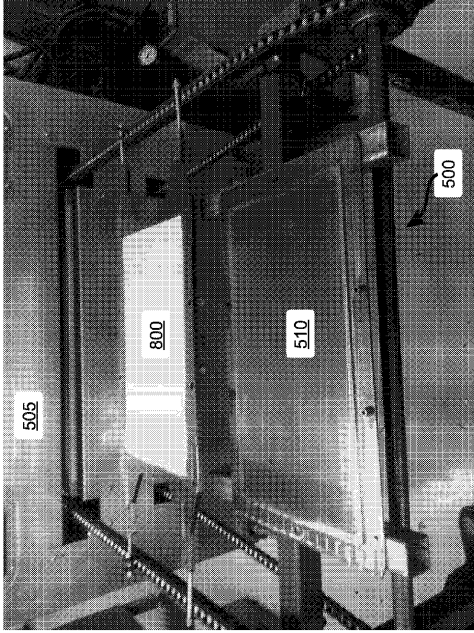


Fig. 8

【図 9】

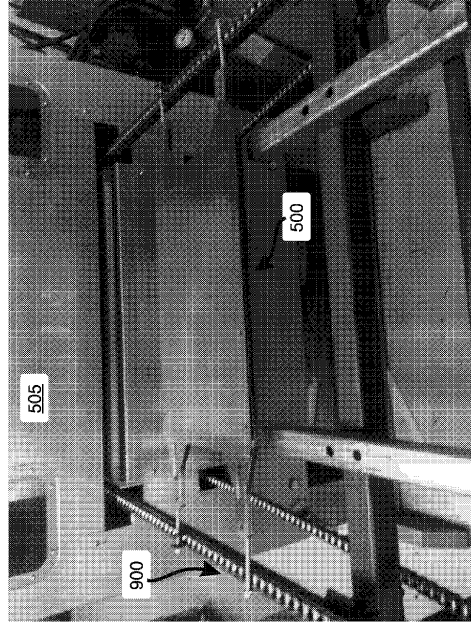


Fig. 9

【図 10】

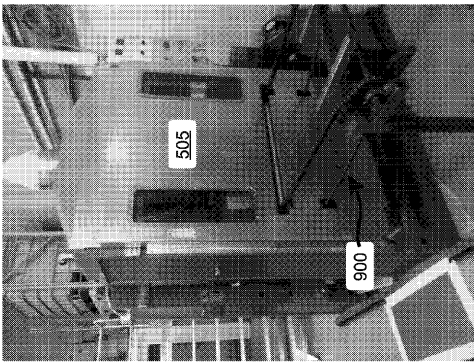


Fig. 10

【図 11】

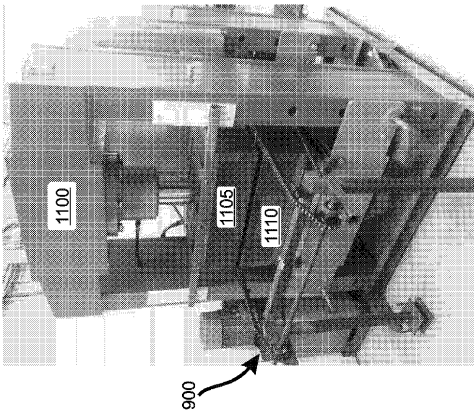


Fig. 11

【図 12】

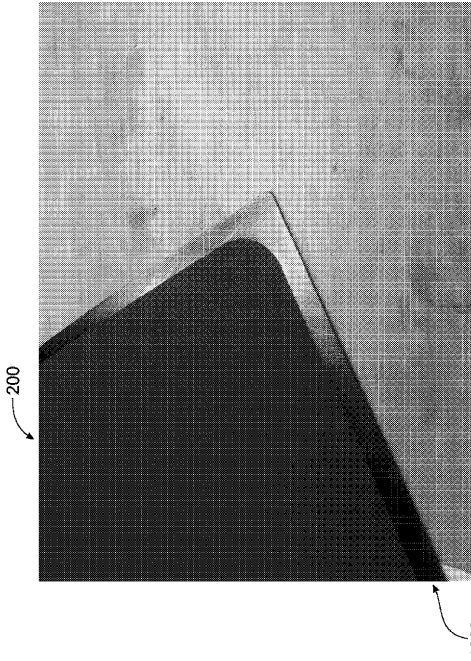


Fig. 12

【図 13】

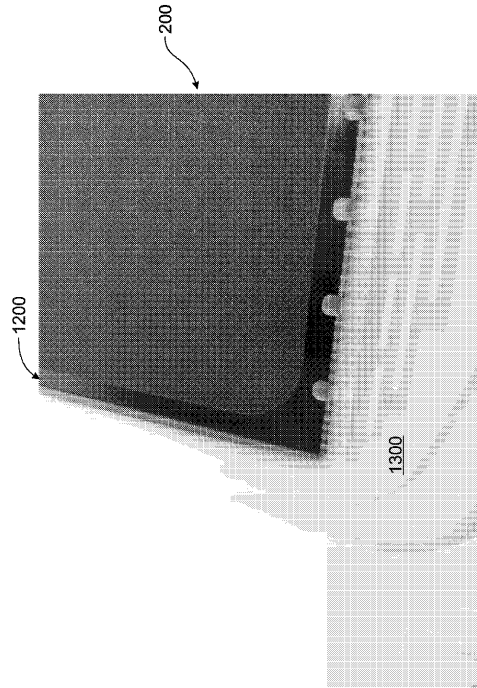
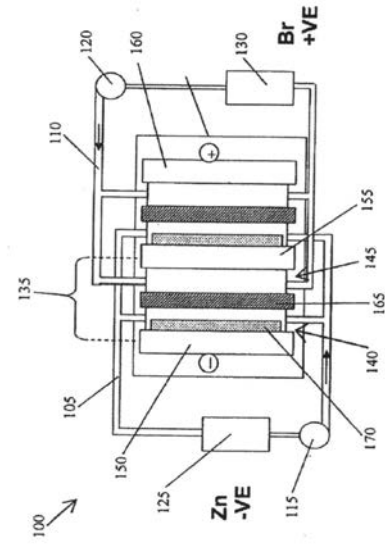


Fig. 13

【図 1】



(従来技術)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU2015/050076
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01) H01M 10/36 (2010.01)		
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)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
Espodoc & WPI: IPC ⁸ & CPC: ((H01M4 or H01M10 or H01M2004/029) and (FLOW 2d (BATT+ or CELL? or ELECTROL+)) and ((METAL 2d HAL+) or CL or CHLOR+ or BR or BROM+ or ZINC or ZN or VANADIUM or V) and (GRAPH+ OR CARBON OR C)) Auspat applicant and inventor name search. Google Patents search using keywords - zinc, bromine, battery, metal, halide, flow, and the like		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Documents are listed in the continuation of Box C	
☒ 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 1 April 2015	Date of mailing of the international search report 01 April 2015	
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA Email address: pct@ipaustalia.gov.au	Authorised officer David Bell AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. 0262832309	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		PCT/AU2015/050076
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4758473 A (Herscovici et al) 19 July 1988 Whole Document	
A	WO 2014/022074 A1 (Gas Technology Institute) 06 February 2014 Whole Document	
A	WO 2013/059056 A1 (Lockheed Martin Corporation) 25 April 2013 Whole Document	
A	US 6251308 A (Butler) 26 June 2001 Whole Document	

Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.	
Information on patent family members		PCT/AU2015/050076	
This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.			
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
US 4758473 A	19 July 1988	EP 0268397 A1	25 May 1988
		EP 0268397 B1	03 Jun 1992
		JP S63138659 A	10 Jun 1988
WO 2014/022074 A1	06 February 2014	US 2014038019 A1	06 Feb 2014
WO 2013/059056 A1	25 April 2013	CN 103875107 A	18 Jun 2014
		EP 2769431 A1	27 Aug 2014
		JP 2014530476 A	17 Nov 2014
		KR 20140099871 A	13 Aug 2014
		TW 201334272 A	16 Aug 2013
		US 2013095361 A1	18 Apr 2013
		US 8822057 B2	02 Sep 2014
		US 2014255746 A1	11 Sep 2014
US 6251308 A	26 June 2001	None	
End of Annex			

フロントページの続き

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

(72)発明者 ウィンター、アレクサンダー ルドルフ

オーストラリア国 4000 クイーンズランド州 ブリスベン クリーク ストリート 12
レベル 29 フィッシャー アダムス ケリー内

(72)発明者 ジョン、トーマス

オーストラリア国 4000 クイーンズランド州 ブリスベン クリーク ストリート 12
レベル 29 フィッシャー アダムス ケリー内

Fターム(参考) 5H018 AA08 AA09 BB01 BB03 BB08 CC06 DD08 EE06 EE07 EE17

EE18 HH01 HH05 HH08 HH09

5H026 AA10