(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6630833号
(P6630833)
(45)発行日　令和2年1月15日(2020.1.15)　(24)登録日　令和1年12月13日(2019.12.13)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 12/08	(2006.01)	H01M	12/08	K
H01M 2/16	(2006.01)	H01M	2/16	M
H01M 10/6551	(2014.01)	H01M	10/6551	
H01M 10/615	(2014.01)	H01M	10/615	
H01M 10/6571	(2014.01)	H01M	10/6571	

請求項の数 20　(全 17 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2018-538203(P2018-538203)
(86)(22)出願日　平成29年1月19日(2017.1.19)
(65)公表番号　特表2019-503059(P2019-503059A)
(43)公表日　平成31年1月31日(2019.1.31)
(86)国際出願番号　PCT/US2017/014035
(87)国際公開番号　WO2017/127485
(87)国際公開日　平成29年7月27日(2017.7.27)
審査請求日　平成30年7月26日(2018.7.26)
(31)優先権主張番号　62/281,875
(32)優先日　平成28年1月22日(2016.1.22)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　514221780
ジョンソン・アイピー・ホールディング・エルエルシー
アメリカ合衆国・ジョージア・３０３１２・アトランタ・ディケーター・ストリート・２６３
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦
(74)代理人　100110364
弁理士　実広　信哉
(74)代理人　100133400
弁理士　阿部　達彦
(72)発明者　ロニー・ジー・ジョンソン
アメリカ合衆国・ジョージア・３０３０９・アトランタ・ザ・プラド・２０１
最終頁に続く

(54)【発明の名称】溶融リチウム酸素電気化学セル

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アノードチャンバを形成するセラミックセパレータと、前記アノードチャンバ内に収容された溶融リチウムアノードと、空気カソードと、非水電解質とを備える再充電可能なリチウム空気電池であって、前記カソードが、低温領域と高温領域とを含む温度勾配を有し、前記温度勾配が、前記電池によって生成された反応生成物のための流動システムを提供する、再充電可能なリチウム空気電池。
【請求項２】
前記アノードチャンバにヒーターをさらに備える、請求項１に記載の電池。
【請求項３】
前記カソードに隣接する電解質容器をさらに備える、請求項１に記載の電池。
【請求項４】
ポンプ及び温度制御システムをさらに備える、請求項３に記載の電池。
【請求項５】
前記ポンプが、前記カソードと前記電解質容器との間の前記電解質の移動を制御する、請求項４に記載の電池。
【請求項６】
前記温度制御システムが、前記カソード及び前記電解質容器の温度を制御する、請求項４に記載の電池。
【請求項７】

前記カソードが、前記セラミックセパレータに隣接するコアと、前記コアから半径方向外側に延びる少なくとも１つのフィンとを備え、前記コアが、前記カソードの高温領域であり、前記少なくとも１つのフィンが、前記カソードの低温領域である、請求項１に記載の電池。

【請求項８】

放電中、前記反応生成物が、前記カソードの高温領域から前記カソードの低温領域に移動する、請求項１に記載の電池。

【請求項９】

前記電解質が、溶融無機塩を含む、請求項１に記載の電池。

【請求項１０】

前記電解質が、シラン又はシロキサン化合物を含む、請求項１に記載の電池。

【請求項１１】

前記カソードが、多孔質セラミック材料を含む、請求項１に記載の電池。

【請求項１２】

前記カソードが、金属窒化物又は炭素材料が含浸されている、請求項１１に記載の電池。

【請求項１３】

前記カソードが、導電性の焼結金属酸化物、金属窒化物、炭素又は炭化ケイ素を含む、請求項１に記載の電池。

【請求項１４】

前記カソードが、炭素、高分子結合剤及び金属酸化物を含む、請求項１に記載の電池。

【請求項１５】

前記多孔質セラミック材料が、リチウムランタンジルコニウム酸化物を含む、請求項１１に記載の電池。

【請求項１６】

前記アノードチャンバが、２０℃～２００℃に維持される、請求項１に記載の電池。

【請求項１７】

前記セラミックセパレータが、リチウムイオン伝導性ガラスを含む、請求項１に記載の電池。

【請求項１８】

前記リチウムイオン伝導性ガラスが、リチウムベータアルミナ、リン酸リチウムガラス、リチウムランタンジルコニウム酸化物、Al_2O_3：$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、リチウムアルミニウムゲルマニウムリン酸塩及びリチウムアルミニウムチタンリン酸塩から選択される、請求項１７に記載の電池。

【請求項１９】

前記電解質容器の温度が、２００℃～４５０℃である、請求項６に記載の電池。

【請求項２０】

前記電池が、２００℃～４５０℃の動作温度を有する、請求項１に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

［関連出願と相互参照］

本願は、米国仮特許出願番号６２／２８１，８７５号の優先権を主張し、その開示は、参照により本明細書に組み込まれる。

【０００２】

現代社会における高性能で信頼性の高いエネルギー貯蔵の必要性が十分に実証されている。リチウム電池は、優れたエネルギー密度と高性能により、これらのエネルギー需要に対する非常に魅力的な解決方法である。しかし、入手可能なＬｉイオン貯蔵材料は、従来のＬｉイオン電池の比エネルギーを制限する。リチウムは、任意のアノードの最も高い比容量のうちの１つを有するが（３８６１ｍＡｈ／ｇ）、MnO_2、V_2O_5、$LiCoO_2$

及び（ＣＦ）ｎ等の典型的なカソード材料は、２００ｍＡｈ／ｇ未満の比容量を有する。

【背景技術】

【０００３】

近年、今日のリチウムイオン電池の限界を回避する手段として、リチウム／酸素（Ｌｉ／O_2）やリチウム空気電池が提案されている。これらの電池では、リチウム金属アノードがアノード容量を最大化するために使用され、リチウム空気電池のカソード容量は、電池内にカソード活物質を貯蔵しないことによって最大化される。代わりに、周囲のO_2は、触媒空気電極上で還元されてO_2^{2-}を形成し、それは、アノードから伝導されたLi^+イオンと反応する。水性リチウム空気電池は、水によるＬｉアノードの腐食に悩まされ、効果的な運転に必要とされる過剰の水のために最適容量未満であることが判明している。

【０００４】

Ａｂｒａｈａｍ ａｎｄ Ｊｉａｎｇ（Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１９９６，１４３（１）、１－５）は、３Ｖに近い開回路電圧、２．０から２．８Ｖの動作電圧、良好なクーロン効率、及び幾らかの再充電可能性を有するが、寿命を数サイクルに制限する重大な容量の低下を有する非水性Ｌｉ／O_2電池を報告している。さらに、非水性電池では、電解質は、リチウム酸素反応生成物を再充電中に電解するために湿潤させなければならない。利用可能な有機電解質中の反応生成物の限られた溶解度は、カソードで生成される極めて高い表面積のナノスケールの放電堆積物を適切に濡らすために過剰量の電解質の使用を必要とすることが判明した。従って、必要とされる過剰電解質は、そうでなければリチウム酸素電池で利用可能な高いエネルギー密度を著しく低下させる。

【０００５】

Ｌｉ／O_2電池の動作は、空気カソードへの酸素の拡散に依存する。酸素吸収は、電解質のブンゼン係数（α）、電解質の導電率（σ）、及び粘度（η）の関数である。溶媒の粘度が増加するにつれて、リチウム反応容量及びブンゼン係数が減少することが知られている。加えて、電解質は、反応生成物を溶解する能力が重要であるため、全体的な電池容量にさらに直接的な影響を及ぼす。この問題は、既知の電池では、ある形態又は別の形態で根強く残っている。

【０００６】

実際、高速の容量低下は、非水性の再充電可能なリチウム空気電池の問題として依然として残っており、商業化にとって大きな障壁となっている。この高い低下は、主として、電解質と、セル再充電中におけるアノード－電解質界面で形成された苔状リチウム粉末及びデンドライトとの間に生じる寄生反応、並びに、電解質と、再充電中にLi_2O_2を還元する中間工程として生じるLiO_2ラジカルとの間の不動態化反応に起因する。

【０００７】

充電中、リチウムイオンは、電解質セパレータを横切って伝導され、リチウムは、アノードにメッキされている。再充電プロセスは、高密度のリチウム金属膜ではなく、低密度リチウムデンドライト及びリチウム粉末の形成によって複雑になることがある。電解質との不動態化反応に加えて、再充電中に形成された苔状のリチウムは、酸素の存在下で苔状の酸化リチウムに酸化され得る。アノード上の酸化リチウム及び／又は電解質不動態化反応生成物の厚い層は、セルのインピーダンスを増加させ、それによって性能を低下させる可能性がある。サイクリングを伴う苔状のリチウムの形成はまた、大量のリチウムがセル内で切断され、それによって無効になることをもたらすことがある。リチウムデンドライトがセパレータを貫通し、セル内で内部短絡を起こす可能性がある。繰返しサイクリングは、アノード表面にコーティングされた酸素不動態化材料を減少させることに加えて、電解質を分解させる。その結果、金属アノードの表面に苔状のリチウム、リチウム酸化物及びリチウム電解質反応生成物からなる層が形成され、これが、電池のインピーダンスを上昇させ、電解質を消費して電池を乾燥させる。

【０００８】

アノードとカソードの構造が類似しているため、樹枝状のリチウムめっきを除去するた

めに活性（非リチウム金属）アノードを使用する試みは成功していない。このようなリチウム空気「イオン」電池では、アノード及びカソードの両方が、カーボン又は電子的連続性を提供する媒体としての他の導電体を含む。カソード中のカーボンブラックは、リチウム酸化物形成のための電子的連続性及び反応サイトを提供する。活性アノードを形成するために、リチウムのインターカレーションのためにアノードにグラファイトカーボンが含まれ、電子的連続性のためにカーボンブラックが含まれる。残念なことに、アノード中のグラファイト及びカーボンブラックの使用は、リチウム酸化物形成のための反応サイトを提供することもできる。グラファイトへのリチウムインターカレーションの低電圧に対して約３ボルトの反応電位では、アノード及びカソードにおいて酸素反応が支配的となる。リチウム酸素電池に既存のリチウムイオン電池構造技術を適用することにより、酸素が電池構造のすべての要素にわたって拡散することが可能になる。アノード及びカソードの両方でリチウム／酸素反応が起こると、両者の電位差が生じにくい。等しい酸化反応電位が２つの電極内に存在し、その結果、電圧が生じない。

【０００９】

樹枝状のリチウムメッキ及び制御されていない酸素拡散の問題に対する解決策として、既知の水性及び非水性のリチウム空気電池は、リチウムアノードを保護し、再充電中にリチウムがめっきされ得る固い表面を与えるために、障壁電解質セパレータ、典型的にはセラミック材料を含む。しかし、信頼性の高く費用対効果の高い障壁の形成は困難であった。リチウム空気電池内のリチウムを保護するためのセパレータとして保護固体状態のリチウムイオン伝導性障壁を使用するリチウム空気電池は、ジョンソンによる米国特許第７，７９１，５３６号明細書に開示されている。薄膜障壁は、アノードでのリチウムの剥離及びめっきに伴う機械的応力又はサイクル中のカソードの膨潤及び収縮に耐えるには有効性に限界がある。さらに、厚いリチウムイオン伝導性セラミックプレートは、優れた保護障壁特性を提供しながら、製造することが非常に困難であり、セルに著しい質量を加え、製造コストがかなり高い。

【００１０】

カソードに関連しているので、放電速度が増加するにつれてセル容量が劇的に減少するのは、カソードにおける反応生成物の蓄積に起因する。高い放電率では、その表面においてカソードに入る酸素は、拡散し、そうでなければカソード内のより深い反応サイトに移行する機会を持たない。放電反応はカソード表面で起こり、カソードの表面を封止し、追加の酸素の侵入を防ぐ反応生成物のクラストを形成する。酸素が飢えていると、放電プロセスを維持することができない。

【００１１】

リチウム空気電池のもう１つの重要な課題は、カソード内の電解質の安定性である。リチウム酸素電池の一次放電生成物は、Li_2O_2である。再充電中に、得られたリチウム酸素ラジカル、LiO_2は、Li_2O_2を電気分解する間に発生する中間生成物であり、カソード内の電解質を積極的に攻撃して分解し、その有効性を失わせる。

【００１２】

非水リチウム空気電池における有機電解質の代替として、高温溶融塩が提案されている。Ｓａｍｍｅｌｌｓによる米国特許第４，８０３，１３４号明細書には、セラミック酸素イオン伝導体が使用される高リチウム－酸素二次電池が記載されている。セルは、酸素イオン伝導性固体電解質によって正極から分離されたリチウムイオン伝導性溶融塩電解質ＬｉＦ－ＬｉＣｌ－Li_2Oと接触するリチウム含有負極を含む。利用可能な固体酸化物電解質のイオン伝導度の制限は、妥当な充放電サイクル速度を得るために、そのようなセルを７００℃以上の範囲で操作する必要がある。セルの形状は、アノードと固体酸化物電解質との間の溶融塩内に放電反応生成物が蓄積するようなものである。必要な空間は、セル内の追加のインピーダンス源である。

【００１３】

【表１】

表１．溶融硝酸塩電解質の物性

システム	モル%	融点℃	５７０Ｋにおけるκ（Ｓ／ｃｍ）	モル%で
$LiNO_3$-KNO_3	42-58	124	0.687	50.12 モル%の $LiNO_3$
$LiNO_3$-$RbNO_3$	30-70	148	0.539	50 モル%の $RbNO_3$
$NaNO_3$-$RbNO_3$	44-56	178	0.519	50 モル%の $RbNO_3$
$LiNO_3$-$NaNO_3$	56-44	187	0.985	49.96 モル%の $NaNO_3$
$NaNO_3$-KNO_3	46-54	222	0.66	50.31 モル%の $NaNO_3$
KNO_3-$RbNO_3$	30-70	290	0.394	70 モル%の $RbNO_3$

【００１４】

溶融硝酸塩もまた実行可能な溶液を抵抗し、溶融硝酸塩電解質の物理的特性は、表１に纏められている（メルビン・ヘイルズによる「溶融硝酸塩電解質を用いたリチウム電池」（Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｄｅｐａｒｔｍｅｎｔ（Ｃｏｄｅ ４Ｔ４２２０Ｄ）；Ｎａｖａｌ Ａｉｒ Ｗａｒｆａｒｅ Ｃｅｎｔｅｒ Ｗｅａｐｏｎｓ Ｄｉｖｉｓｉｏｎ；Ｃｈｉｎａ Ｌｕｋｅ，ＣＡ ９３５５５－６１０００）からの抜粋）。

【００１５】

溶融した$LiNO_3$の電気化学的酸化は、Ａｇ＋／Ａｇに対して１．１Ｖ、又は、Ｌｉ＋／Ｌｉに対して４．５Ｖで起こる。$LiNO_3$の電気化学的還元は、Ａｇ＋／Ａｇに対して約－０．９Ｖであり、従って、これらの２つの反応は、３００℃において溶融$LiNO_3$に対して２．０Ｖの電気化学的安定領域を規定し、以下のように定義される：

$LiNO_3 \rightarrow Li^+ + NO_2 + (1/2)O_2 + e^-$　（式１）

$LiNO_3 + 2e^- \rightarrow LiNO_2 + O^{--}$　（式２）

【００１６】

溶融硝酸塩でのこの研究は、リチウム空気電池を念頭に置いて行われていない。ただし、電解質の実効電圧ウィンドウは、このような用途に適している。図１の反応電位線に示されるように、リチウムアノードを基準に４．５Ｖの充電電圧を印加すると、硝酸リチウムが亜硝酸リチウムに分解され、酸素が放出される。一方、リチウムは、$LiNO_3$をLi_2O及び$LiNO_2$に還元することができる。この反応は、$LiNO_3$の電圧がリチウムに対して２．５Ｖを下回ると発生する。電解質中に溶存酸素が存在する限り、反応速度論は、$LiNO_3$還元よりもリチウム酸素反応に有利である。酸化物イオンは、$NaNO_3$及びKNO_3溶融物中で過酸化物（O_2^{2-}）及び活動的な超酸化物（O^{2-}）イオンに容易に変換される（Ｍ．Ｈ．Ｍｉｌｅｓ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１２７，１７６１（１９８０））。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１７】

【特許文献１】米国特許第７，６９１，５３６号明細書

【特許文献２】米国特許第４，８０３，１３４号明細書

【非特許文献】

【００１８】

【非特許文献１】Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１９９６，１４３（１），１－５
【非特許文献２】Ｌｉｔｈｉｕｍ Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ Ｕｓｉｎｇ Ｍｏｌｔｅｎ Ｎｉｔｒａｔｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅｓ ｂｙ Ｍｅｌｖｉｎ Ｈ．Ｍｉｌｅｓ；Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｄｅｐａｒｔｍｅｎｔ（Ｃｏｄｅ ４Ｔ４２２０Ｄ）；Ｎａｖａｌ Ａｉｒ Ｗａｒｆａｒｅ Ｃｅｎｔｅｒ Ｗｅａｐｏｎｓ Ｄｉｖｉｓｉｏｎ；Ｃｈｉｎａ Ｌｕｋｅ，ＣＡ ９３５５５－６１０００
【非特許文献３】Ｍ．Ｈ．Ｍｉｌｅｓ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１２７，１７６１（１９８０）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１９】

従来技術の問題に関連する問題を克服するリチウム空気電池が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【００２０】

再充電可能なリチウム空気電池は、アノードチャンバを形成するセラミックセパレータと、アノードチャンバ内に収容された溶融リチウムアノードと、空気カソードと、非水電解質とを備え、カソードは、低温領域と高温領域とを含む温度勾配を有し、温度勾配は、電池によって生成された反応生成物のための流動システムを提供する。

【図面の簡単な説明】

【００２１】

前述の概要及び本発明の以下の詳細な説明は、添付の図面と併せて読むことにより、よりよく理解されるであろう。本発明を例示する目的で、図面には現在好ましい実施形態が示されている。しかしながら、本発明は、示された正確な配置及び手段に限定されないことを理解されたい。

【００２２】

【図１】３００℃における溶融リチウム硝酸塩中の電気化学反応電位を示す図である。
【図２】本発明の一実施形態による電池セルの概略図である。
【図３】放電中における本発明の別の実施形態による電池セルの概略図である。
【図４】再充電中における図３の電池セルの概略図である。
【図５】放電中における本発明の更なる実施形態による高性能電池セルの概略図である。
【図６】再充電中における図５の高性能電池セルの概略図である。
【図７】本発明の更なる実施形態による電池セルの概略図である。
【図８】いくつかの固体セラミック電解質のリチウムイオン伝導度を示すアレニウスプロットである。

【発明を実施するための形態】

【００２３】

本発明は、一般にエネルギー貯蔵に関し、より詳細には、リチウム空気電気化学電池に関する。この開示の目的において、リチウム空気電池、リチウム空気電気化学エンジン及びリチウム酸素電池という用語は、互換的に使用される。

【００２４】

本発明は、限定された容量低下、高エネルギー密度、高出力密度、及び周囲空気からの酸素に対する操作能力を有する、高い充放電率を有する再充電可能なリチウム空気電池を提供する。このように、リチウム空気電池の商業化を妨げてきた大きな障壁は、取り除かれる。例えば、安定した固体セラミック電解質のアノード側への流動反応物として供給される溶融リチウムの使用によって、セル再充電中のアノード－電解質界面における苔状のリチウム粉末及びデンドライトの形成が排除される。本発明による電池はまた、カソードから反応生成物を除去するための流動システムを含む。

【００２５】

リチウムと酸素との反応は、以下の通りである。

$2Li+O_2 \rightarrow Li_2O_2$　　$E_O=3.10V$
$4Li+O_2 \rightarrow 2Li_2O$　　$E_O=2.91V$

【００２６】

リチウム空気電池への過去の取り組みに関連する問題を回避するために、本発明によるリチウム空気電池は、高温を含む２０℃～７００℃の範囲の広い温度範囲、例えば約２００℃から４５０℃、より好ましくは約２００℃～２５０℃で動作することができる。電解質中の溶媒は、特定の電池の好ましい動作温度に基づいて選択することができる。高温での運転は、より高い動力密度のためのより速い反応速度論を可能にし、それによってリチウム空気技術に関連する重大な問題を排除する。さらに、高温での操作はまた、高い電気化学的安定性を有する高温有機電解質及び無機溶融塩電解質溶液の使用を可能にし、リチウム空気電池に対する従来のアプローチを悩ませた別の主要な問題を回避する。選択された無機溶融塩は、リチウム／酸素反応生成物の良好な溶解性を有し、従って、電池の反応速度論のより良好な制御を可能にする。

【００２７】

本発明による再充電可能な空気電池は、アノードチャンバを形成するセラミックセパレータと、アノードチャンバに収容された溶融リチウムアノードと、空気カソードと、非水性電解質とを含む。これらの構成要素のそれぞれについて、以下でより詳細に説明する。

【００２８】

セルは、カソードを横切る温度勾配によって提供される流動システムをさらに含む。より具体的には、カソードは、高温領域（好ましくは、アノードに近接して配置され、反応が起こる）と、アノードからさらに離れた低温領域との２つの温度領域を有する。放電中に電解質がセルを循環すると、電池によって生成された反応生成物が高温領域から低温領域に移動する。

【００２９】

アノードチャンバは、好ましくは、リチウムイオン伝導性で電池のセパレータとして機能する密閉されたセラミック筐体によって形成される。好ましくは、セラミック材料は、リチウム金属と接触して安定であり、アノードを周囲の酸素及び水分から保護する。好ましい材料には、リチウムベータアルミナ、リン酸リチウムガラス、リチウムランタンジルコニウム酸化物（ＬＬＺＯ）、Al_2O_3：$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、リチウムアルミニウムゲルマニウムリン酸塩（ＬＡＧＰ）、及びリチウムアルミニウムチタンリン酸（ＬＡＴＰ）等のリチウムイオン伝導性ガラスが含まれる。好ましい実施形態では、アノードチャンバは、約２０℃～約２００℃、より好ましくは約１７５℃～約２００℃、最も好ましくは約１７５℃～約１９５℃に維持される。

【００３０】

アノードは、溶融状態の金属リチウムを含み、リチウムは、約１８０℃の融点を有する。溶融リチウムアノードの利点は、それがセル内の望ましくないデンドライトの成長を制限することである。

【００３１】

非水電解質は、リチウムとの接触安定性のために選択される。従って、セラミック筐体の破損は、特にセル内への空気の進入が制御されるため、迅速な反応をもたらさない。好ましい電解質は、溶融無機塩、例えば、硝酸リチウム、硝酸ナトリウム等の硝酸アルカリ、塩化リチウム、臭化リチウム、塩化カリウム、臭化カリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム等のアルカリ塩化物及び臭化物、炭酸ナトリウム及び炭酸リチウム等のアルカリ炭酸塩、並びに、硝酸ナトリウム－硝酸カリウム（$NaNO_3$－KNO_3）共融混合物、例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン及びドデカメチルヘキサテトラシロキサン（ポリエチレンオキシド基を有するかまたは含まない）を含むシラン及びシロキサン系化合物が含まれる。

【００３２】

電解質中の無機塩、シラン又はシロキサンは、溶媒中に存在する。溶媒は限定されず、

電池の好ましい動作温度に基づいて選択することができる。好ましい溶媒は、３５０℃～４５０℃の温度で働くＬｉＣｌ－ＫＣｌ共晶である。電解質の温度は、ヒーターで制御することができ、好ましくは、約２００℃～４５０℃である。

【００３３】

空気カソード又は正極は、酸素が細孔を貫通して反応生成物として過酸化リチウムを形成するように多孔質であり、電解質はまた、多孔質カソードを通って流れる。カソードは、好ましくはリチウム導電性であり、硝酸銀のような金属硝酸塩、又は、炭素繊維、カーボンブラック若しくは炭素発泡体のような炭素材料を浸透又は含浸させた多孔質セラミック材料から形成される。好ましい多孔性セラミック材料は、ＬＬＺＯ、ＬＡＧＰ、ＬＡＴＰ及びリチウムオキシアニオン、例えばリチウム炭酸塩であり、ＬＬＺＯが最も好ましい。別の好ましい実施形態では、カソードは、炭素材料と、ポリイミド等の耐熱ポリマー結合剤と、金属酸化物触媒とを含む。このタイプの典型的なカソード材料は、約６０重量％の気相成長炭素繊維、約３０重量％のポリイミド結合剤、及び約１０重量％の二酸化マンガンを含有する。カソードはまた、導電性の焼結金属酸化物粉末、焼結金属窒化物、炭素、又は炭化ケイ素焼結体で構成することもできる。

【００３４】

好ましい例として、多孔質リチウムランタンジルコニウム酸化物（ＬＬＺＯ）セラミック基板は、１０～１５グラムのＬＬＺＯ粉末を１０００ｐｓｉでディスクにプレスすることによって調製される。ディスクを１０００℃の炉に１時間入れて緻密化する。次に、ディスクに硝酸銀等の金属硝酸塩を含浸させてカソードを形成する。

【００３５】

電解質を除去してカソード反応サイトに供給する熱力学的プロセスが採用されている。基本的な構成では、電解質によって濡らされたカソードの構造全体にわたって温度勾配が維持される。セルの活性充放電反応領域は、高温領域の勾配を生成する。温度勾配の結果として、放電中、高温領域で電解質内に蓄積された反応生成物は、析出／固化する、低温領域に移動する。セルの構成は、反応生成物が、セルの高温反応領域から物理的に離れた低温領域内に蓄積することができるようなものである。低温領域での反応生成物の蓄積は、より高い温度のカソード反応領域で生じる充放電セル反応速度論に大きな影響を与えないようにする。最終的には、冷却されて沈降した反応生成物は、電解質に再溶解する。この流動システムは、本発明の電池の重要な属性である。

【００３６】

別の実施形態では、セルは、温度勾配を横切って電解質を循環させるためのポンプを含む。このようなセルは、溶融した又は別の適切な電解質容器と、カソード及び容器の相対温度を制御するための温度制御システムを含む。また、電解質の温度制御には発熱体が使用される。ポンプシステムは、カソードと電解質容器との間で電解質を循環させ、それらは互いに隣接し、互いに流体連通している。放電中、カソードが電解質容器の温度よりも高い温度に維持されるような操作である。高温で電解質中に溶解した反応生成物は、電解質容器に運ばれ、低温のために、そこで低温で沈降する。対照的に、充電中、容器に熱が供給されて、反応生成物の電解質への溶解性が維持される。充電中、電解質は、溶解した反応生成物を容器からカソードに運び、そこで電気分解される。酸素が放出され、リチウムイオンがセラミックセパレータを通って伝導され、アノードにリチウム金属がメッキされるようになる。反応生成物を枯渇させた電解質は、容器に循環して戻ってそこで溶解し、充電プロセスが続く間にカソードに反応生成物を多く担持する。カソードとは対照的に、反応生成物が固体として電解質容器に一時的に貯蔵されるような構成である。このように動作させることにより、カソードを最適な構成に維持し、充放電性能を最大限に引き出すことができる。

【００３７】

図２は、本発明の一実施形態による溶融リチウム電気化学セルの概略図である。セルは、円筒形であり、シリンダーに沿って縦に走り、セルのコアから外側に放射状に広がるフィンを有する。基本構造は、セルの長さに亘って延び、セルセパレータとして機能する中

空の固体電解質シリンダー（アノードチャンバ）２によって支持される。融解したリチウム金属１４は、セルの上部で環状キャビティ４の内部の容器１８内に収容され、溶融リチウムが容器１８から環状キャビティ４に自由に流れるようになる。溶融アノード１６のトップレベルは、セルのヘッドスペース２０を完全に充填するとは考えられない。電気ヒーター要素６は、セルの長さを通り、リチウムを溶融状態に維持するように配置される。ヒーター６は、ヒーターと溶融リチウム１４が含まれている固体電解質２の内壁との間に環状キャビティ４を形成するコア構造の一部である。リチウム１４は、セルのアノードとして機能する。洗練されたカソードシリンダーは、電解質シリンダー２の外面上に配置される。フィンのコアは、９で示されている。カソード８は、そのフィン付き構造のために、電解質の分布を維持するためのウィッキング効果を有するように構成された液体電解質を含む多孔質構造である。セル内の反応は、カソードがセパレータに接触する界面で起こり、これは、カソードのより熱い（高温の）領域である。反応生成物は、カソードのこの高温部分ではなく、むしろカソードのより冷たい側（低温領域）に沈殿する。これにより、より深いカソードアクセスが可能になる。セルは、好ましくは、共晶塩混合物又は他の電解質が溶融状態に維持されるように、２５０℃～７００℃で動作する。フィン１０は、周囲の空気中に延在し、空気に熱が伝わるようになり、コアに供給される熱が、フィン１０の先端１２とセルのコアにおける溶融リチウムとの間に維持される半径方向の温度勾配を誘発する。

【００３８】

放電中に発生する溶解した反応生成物１１は、より温かいコア領域とは対照的に、フィンのより低い温度領域で優先的に析出する。溶融電解質容器１は、過剰の電解質３と、それが生成されてフィン１０内に堆積されるときに反応生成物によって置換された電解質を含む。容器１は、同様に反応生成物が優先的に沈殿するように、セルのコアよりも低い温度に維持されてもよい。容器の温度は、ヒーター要素５によって制御される。再充電中、反応生成物は、溶融塩電解質に再溶解し、生成物が電気分解され、リチウムがアノードに再めっきされると濃度平衡を維持する。再充電中にヒーター５を使用して電解液を加熱し、反応生成物を再溶解する。セルのコア６の熱源は、図示されていないが、充放電中の動作温度を維持する。

【００３９】

容器１８は、環状のキャビティ４にリチウム１４を供給し、放電中にリチウムが消費されるとキャビティが消耗しないようにする。同様に、リチウムが再充電中に環状部分に還元されると、リチウムが再供給され、容器に蓄積される。

【００４０】

また、図３及び図４は、図２のセルの半径方向の平面断面２６の拡大図を示し、セルの動作を示す。これらの図は、ヒーター要素７を含むヒーター／スペーサー６、フィン付きカソード８、環状リチウムキャビティ４、固体電解質シリンダー２及び溶融リチウムアノード１４を示す。図３を参照すると、酸素４７は、セルの環境から溶融塩電解質に溶解する。放電中、リチウム４４は酸化され、カソード８内に収容された溶融塩に電解質セパレータ２を通って導かれ、負荷４０を通ってカソード８に電流４５を流す。電子４３は、溶融塩電解質中に溶解した分子状酸素を酸化して酸素イオン４６を生成して反応を完成し、結果として得られる反応生成物は、溶融塩電解液に懸濁された過酸化リチウム（$2Li^{+}$及びO_2^{--}としてのLi_2O_2）及び／又は酸化リチウム（$2Li^{+}$及びO^{--}としてのLi_2O）イオンである。２つのリチウムイオン４２は、電解質内に個別に分散すると予想される。この図は、互いに結合した二原子対を伝えることを意図していない。溶融塩が反応生成物で飽和すると、過酸化リチウム４８及び／又は酸化リチウムは、溶液から析出し始める。

【００４１】

セルの中央領域に配置されたヒーター要素７は、リチウムアノード、及びカソードに含まれる電解質塩を溶融状態に維持する。その位置と、カソードフィンからセルを囲む空気への熱損失のために、セル６のコアとフィン先端１２との間で温度が低下する。溶融塩中

の溶解リチウム／酸素反応生成物のモル平衡は、セルのコアに最も近い高温カソード材料４５よりも低温フィン先端１２で低くなる。従って、反応生成物４８は、フィン先端１２の領域の溶液から沈殿する傾向があり、その位置に反応生成物４１が蓄積する。反応速度論が高温領域に有利であるが、高温領域１４での反応生成物の生成は、より低い温度のフィン先端領域１２で過飽和及び反応生成物の析出を引き起こす。塩中の反応生成物のモル濃度が２つの領域間で連続的であるため、フィン先端１２への移行が起こる。当然のことながら、塩レベルは均一に分布し、溶融塩内の溶解生成物の濃度勾配を横切る物質輸送速度によってのみ制限される。より高い温度領域における溶液中の反応生成物の更なる生成は、低温領域における過飽和を増加させるので、より低い温度領域での反応生成物の析出を引き起こす。

【００４２】

この領域の析出では、セルの動作上の悪影響が非常に限られているため、反応生成物をセルのフィン先領域に蓄積させることは重要である。従って、本発明は、イオン導電性の低下を引き起こし、酸素の反応サイトへのアクセス及び拡散を妨げる可能性がある、セルの活性領域における過剰な反応生成物の蓄積を回避する。

【００４３】

図４は、セルの再充電動作を示す。再充電のために、負荷の代わりに電源５０を回路内に接続する。電子５３が電源によって除去され、セルのアノード側に結合されると、溶解したリチウム／酸素反応生成物５２、５４、５６が電気分解される。このプロセス中、分子状酸素５７が環境に放出され、リチウムイオン５４が固体セパレータ２を通ってセルのアノード側に導かれ、そこで電子５３がリチウム金属に還元される。

【００４４】

反応生成物５８が溶融塩電解質溶液から消費されると、電解質共晶におけるそのモル濃度レベルは、より低くなる傾向があり、その結果、追加の反応生成物沈殿剤４１が電解質に溶解する。再溶解された反応生成物は、コア領域の反応生成物が再充電プロセスによって除去されるときに生じる濃度勾配のために、当然、セルのコア領域に向かって移動する。反応生成物４１の連続的な溶解は、放電反応生成物４１の全てが再溶解されて電気分解されるまで、フィン先端領域１２の電解質中の反応生成物のモル平衡濃度レベルを維持し、それによって、セルは完全に充電される。

【００４５】

図５は、本発明の更なる実施形態による高性能リチウム酸素又はリチウム空気電池の概略図である。リチウム容器６２は、３５０℃の好ましい温度で溶融リチウム６４を含む。リチウム容器６２の一部７２は、セパレータ７１がチャンバ６８の内容物と接する反応器チャンバ６８内に延在している。容器６２は、溶融リチウムの流れが固体電解質セパレータ７１と接触するのを確実にするために、必要に応じて、不足量の加圧ガス６６を含む。容器６２は、セルが放電されるときにセパレータ７１へのリチウムの供給１０１を維持する。セパレータ７１は、固体リチウムイオン伝導性材料であり、リチウムベータアルミナ又はリチウムランタンジルコニウム酸化物（ＬＬＺＯ）であってもよい。好ましくは、それは、固体セラミック及び／又はガラス電解質である。カソード９８及び埋込み電流コレクタ７４は、容器６２の外側のセパレータ７１の表面に結合される。カソード９８は、セルの充放電のためのリチウム／酸素反応サイトを含む。電流コレクタ７４は、電子８１を移動させる正の端子６９に接続されている。端子８２に電力が供給される。反応器チャンバ６８は、溶融電解質７８を含む。ポンプ７５は、供給管７６を介して電解質７８をノズル８０に供給する。ノズル８０、管８５及びポート８７は、ジェットポンプを備え、それによってポンプ７５によって供給される流体は、導管８６を通って空気８４をポート８７に流れるようにポート８７に引き込む低圧領域を生成する。流体噴射プロセスは、空気と溶融電解質の乱流混合領域を作り出す。生成されたスプレー１０４がジェットポンプを出てカソード９８に衝突するとき、洗浄効果を生じる。このプロセスは、電解質７１（電極端子７０）の一方の側の容器６２内のリチウムと、他方の側のカソード９８を通る電解質／空気混合物洗浄内に溶解され分散された酸素との間に電気化学ポテンシャルを作り出す

。

【００４６】

セルの動作は、カソード９８を通って洗浄される溶融塩電解質１０２が、セルが放電される際に生成されるリチウム空気反応生成物を溶解するようなものである。酸素が枯渇した空気９９は、ポート１００を介して反応器チャンバを出る。空気８４は、ポート９１でセルに入り、反応チャンバ６８に入る前に熱交換器９０、熱交換器１０５及び熱交換器９２を通過する。流量は、バルブ１０８によって制御することができる。熱交換器は、空気８４をノズル８０から出る溶融塩電解質７８の温度付近でノズル８７に入るようなレベルに予熱する。反応チャンバ６８に入る空気は、導管８８を介して反応チャンバから出る酸素欠乏空気９９によって熱交換器９０及び９２内で加熱される。反応器６８内の熱交換器１０５を通過する空気は、溶融電解質塩７８によって加熱される。電解質容器内の電解質７８からの熱の抽出は、その温度を、カソード９８を通って洗浄されている電解質１０２の温度未満に維持する。電気ヒーター９６は、セパレータ７１に熱的に結合され、必要に応じてエネルギーを供給して、熱交換器１０５に熱的に結合された容器電解質７８の温度よりも高い温度でカソード９８の温度を維持する。このように維持された温度差の影響は、カソード９８を通って洗浄される電解質１０２が、容器内にある電解質７８よりも高い温度まで上昇することである。連続的な電解質の流れは、カソード９８内で生成された反応生成物を連続的に溶解して洗い流す。一方、電解質がカソード９８から出て容器内の熱交換器１０５によって冷却されると、溶解した反応生成物の飽和限界が低下し、反応生成物９７の一部が沈降する。電気ヒーター９４は、電解質の温度を制御するために使用される。放電プロセスは、ポンプ７５が反応生成物を枯渇させた電解質７８をノズル８０に再供給するときに継続され、そこではより多くの空気を同伴し、カソード９８に運び、再加熱され、そこで進行するリチウム空気反応から生ずる、より多くの反応生成物を溶解する。

【００４７】

図６は、充電状態におけるセルの動作を示す。ヒーター９４に電力を供給して、電解質７８中の反応生成物１０７の溶解度を高める。電解質７８への反応生成物１０７の溶解は、温度とともに増加する。ポンプ７５は、溶解した反応生成物を含む電解液７８をノズル８０に汲み出し、それによって、それがカソード９８上に噴霧される（１１４）。カソード９８内のリチウム／空気反応生成物を電気分解するために、端子８２に電力が加えられる。端子７０に対して端子６９に印加された正の電圧による電子５９の抽出により、反応生成物は、電解され、酸素１１０は、放出され、ポート１００を介して反応チャンバ６８から逃げる。入ってくる空気を加熱するために熱交換器９２及び９０を通過した後、それは、セル貫通口７８を出る。再充電プロセス中、リチウムイオンは、固体電解質セパレータ７１を通って容器６２に導かれ、端子７０を介して電子流によってリチウムに還元される。再充電プロセスは、反応生成物が枯渇した電解質１１２が容器７８に戻り、より多くの反応生成物１０７を溶解し、カソード９８にポンプで戻されるときに、溶解した反応生成物をカソード９８の溶融塩から連続的に電気分解する。溶融したリチウムは、矢印１０３で示すように容器６２に再供給される。再充電状態の下では、反応チャンバへの空気の取り入れが必要ないので、バルブ１０８を任意に閉じることができる。

【００４８】

図７に示される例示的なセルでは、端子１２２及び１９を有する固体電解質シリンダー２の内径は、２．５４ｃｍであり、長さは、５０ｃｍである。リチウムの体積は、０．２５３Ｌ（π（２．５４（Ｄ）／２）^{2}×５０ｃｍ（Ｌ）＝２５３．３５ｃｍ^3）となる。リチウム／酸素反応の電気化学ポテンシャルは、３．１４Ｖである。内部インピーダンスを考慮して２．５Ｖの低負荷動作出力電圧を仮定すると、エネルギー容量は、リチウムのＡｍｐ－Ｈｏｕｒ容量が３，８６０Ａｈ／ｋｇ（２，０８４Ａｈ／ｌｔｒ）であることを考慮して決定することができる。２．５Ｖの出力電圧では、セルから得られるエネルギーは、９６５０Ｗｈ／ｋｇ（５２１０Ｗｈ／ｌｔｒ）になる。この例では０．２５３Ｌのリチウム容量があるため、セルは、１．３ｋＷｈのエネルギーを供給できる。

【００４９】
ＮａＮＯ$_3$－ＫＮＯ$_3$溶融塩共晶電解質を用いて３００℃で動作するセルでは、電解質の伝導率は、０．６６Ｓ／ｃｍである。同様に、固体電解質格納シリンダー２の３００℃における導電率は、図７に示すように０．１Ｓ／ｃｍである。固体円筒電解質２の表面の多孔質カソード８の図７における厚さ７４が０．２ｃｍであり、固体電解質の厚さ７２が０．１ｍｍである場合、固体電解質に加えて液体の面積比抵抗は、０．４０３Ω・ｃｍ^2（１／（０．６６Ｓ／ｃｍ）×０．２ｃｍ＋１／（０．１Ｓ／ｃｍ）×０．０１ｃｍ）と計算することができる。内部ＩＲ損失の許容値が０．７Ｖであれば、他の分極損失を無視できると仮定して、負荷時の正味出力電流は、１．７３Ａになる。このような場合、セルの面積比出力は、４．３４ワットになる。この例のセルの表面積は、３９９ｃｍ^2（π×２．５４×５０）であるので、その出力能力は、１．７３ｋＷになる。

【００５０】
図８は、電解質シリンダー２として使用するのに適したいくつかの固体状態イオン導電性材料の導電率を示すアレニウスプロットである。インピーダンス線８３は、リチウムベータアルミナ（Ｊ．Ｌ．Ｂｒｉａｎｔ，Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．：Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｃｉｅｎｃｅ Ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ；１８３４（１９８１）のデータ）用であり、線８４は、リン酸リチウムガラス用である（Ｂ．Ｗａｎｇ，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｎｏｎ－Ｃｒｙｓｔａｌｌｉｎｅ Ｓｏｌｉｄｓ，Ｖｏｌｕｍｅ １８３，Ｉｓｓｕｅ ３，２；２９７－３０６（１９９５）からのデータ）用である。酸化アルミニウムがドープされたリチウムランタン酸化ジルコニウム（Ａｌ$_2$Ｏ$_3$：Ｌｉ$_7$Ｌａ$_3$Ｚｒ$_2$Ｏ$_{12}$）の導電率８２は、Ｍ Ｋｏｔｏｂｕｋｉ，ｅｔ．ａｌ．；Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｏｗｅｒ Ｓｏｕｒｃｅｓ １９６ ７７５０－７７５４（２０１１）から得られる。

【００５１】
焼結したＬＬＺＯ電解質は、すべての固体電池においてリチウムで安定であることが実証されている（Ｔ．Ｙｏｓｈｉｄａ、ｅｔ ａｌ．，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｔｈｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ、１５７－１０、Ａ１０７６－Ａ１０７９（２０１０）を参照）。Ｌｉ／ＬＬＺＯ／Ｌｉセルのサイクリックボルタモグラムは、リチウムの溶解及び析出反応がＬＬＺＯとの反応なしに可逆的に起こったことを示した。これは、Ｌｉ金属アノードがＬＬＺＯ電解質と接触して使用できることを示す。

【００５２】
例示的な実施形態では、１ｋＷｈ電池は、１Ｃの放電レートで動作するように設計されており、すなわち、１時間で完全に電池が放電する。リチウムの比エネルギーは、１１，５８０Ｗｈ／ｋｇである。酸素の質量が含まれる場合、正味のエネルギー密度は、５，２００Ｗｈ／ｋｇである。１ｋＷｈの電池では、８６ｇのリチウムが必要になる。リチウムの放電電流容量は、３．８６Ａｈ／ｇである。１Ｃの放電レートでは、必要な放電電流は、３２２Ａ（８６ｇ×３．８６Ａｈ／ｇ／１ｈｒ）になる。この例では、セパレータの面積を１００ｃｍ^{2}と定義し、固体セパレータをＬＬＺＯ又は他の適切な代替物として定義することができる。この例では、１００ｃｍ^{2}のセパレータを使用すると、正味の電流密度は、３．３２Ａ／ｃｍ^{2}になる。図８に示すように、ＬＬＺＯのリチウムイオン伝導度σは、約０．１Ｓ／ｃｍである。この材料で作られ、厚さｔが１００μｍのセパレータは、０．１Ω・ｃｍ^2（１／σ×ｔ）のインピーダンスを有する。１Ｃで供給される出力電流は、セルの開回路電圧に対して最大０．４Ｖの電圧降下を示す。セルの主要反応生成物は、Ｌｉ$_2$Ｏ$_2$である。１Ｃの放電レートを維持するのに必要な空気流量は、必要な酸素流量から求めることができる。

【００５３】
リチウムの原子質量は、６．９ｇ／モルである。セルの一次放電反応は、２Ｌｉ＋Ｏ$_2$＞Ｌｉ$_2$Ｏ$_2$であり、１モルのリチウムに対して１モルの酸素が必要である。反応中のリチウムのモル数は、１２．４６（８６ｇ／６．９ｇ／モル）である。従って、反応のバランスを取るために、６．２３モル又は１９９．４グラム（６．２３モル×３２グラム／モ

ル）の酸素が必要である。反応に必要な空気の総量が８６６ｇ（１９９．４ｇO_2／（０．２３ｇO_2／ｇＡｉｒ）であるように、空気は、質量比で２３％の酸素である。１Ｃ放電の場合、空気質量流量は、８５５ｇ／ｈｒ又は０．２４ｇ／ｓｅｃである。空気密度は、０．００１２３ｇ／ｃｍ^{3}である。これは、１９５ｃｍ^3／ｓｅｃの容積流量を与える。

【００５４】

当業者であれば、広範な本発明の概念から逸脱することなく、上述の実施形態に変更を加えることができることが理解されよう。従って、本発明は、開示された特定の実施形態に限定されず、添付の特許請求の範囲によって規定される本発明の精神及び範囲内の変更をカバーすることが意図されていることが理解される。

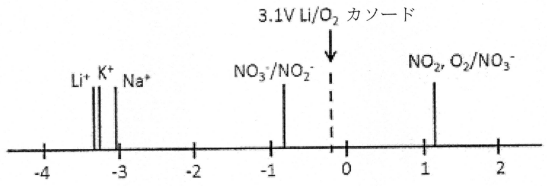
【符号の説明】

【００５５】

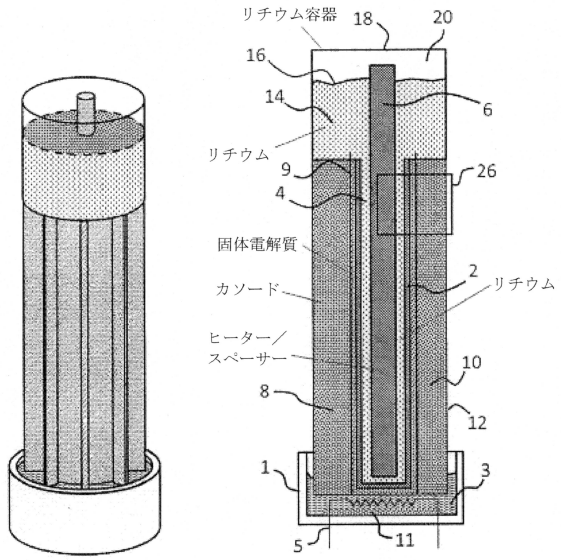
１　容器
２　固体電解質
３　電解質
４　環状キャビティ
５　ヒーター
６　ヒーター
７　ヒーター要素
８　カソード
９　コア
１０　フィン
１１　反応生成物
１２　先端
１４　リチウム金属
１６　溶融アノード
１８　容器
１９　端子
２０　ヘッドスペース
２６　平断面
４０　負荷
４１　反応生成物
４２　リチウムイオン
４３　電子
４４　リチウム
４５　電流
４６　酸素イオン
４７　酸素
４８　反応生成物
５０　電源
５２　反応生成物
５３　電子
５４　リチウムイオン
５６　反応生成物
５７　分子状酸素
５８　反応生成物
５９　電子
６２　リチウム容器
６４　溶融リチウム
６６　加圧ガス

６８　反応器チャンバ
６９　端子
７０　電極端子
７１　セパレータ
７４　電流コレクタ
７５　ポンプ
７６　供給管
７８　電解質
８０　ノズル
８１　電子
８２　端子
８４　空気
８５　管
８６　導管
８７　ポート
８８　導管
９０　熱交換器
９１　ポート
９２　熱交換器
９４　ヒーター
９６　ヒーター
９７　反応生成物
９８　カソード
９９　空気
１００　ポート
１０１　リチウムの供給
１０２　電解質
１０４　スプレー
１０５　熱交換器
１０７　反応生成物
１０８　バルブ
１１０　酸素
１１２　電解質
１２２　端子

【図１】

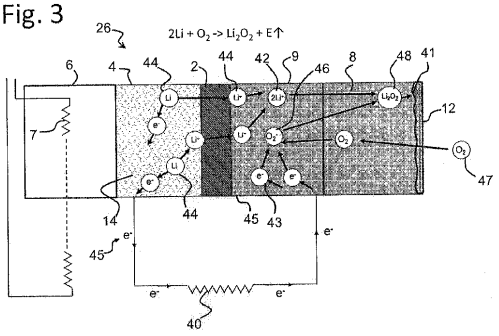


【図２】



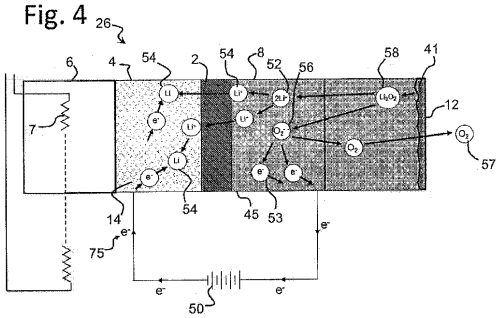
【図３】

Fig. 3



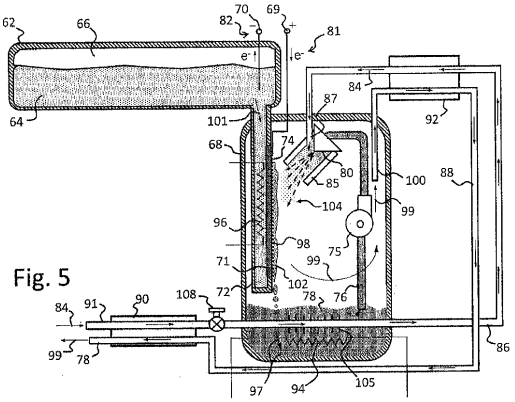
【図４】

Fig. 4



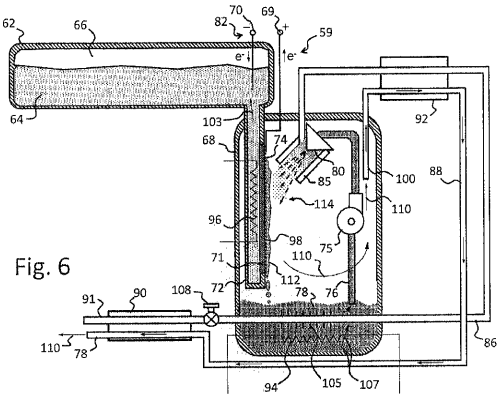
【図５】

Fig. 5



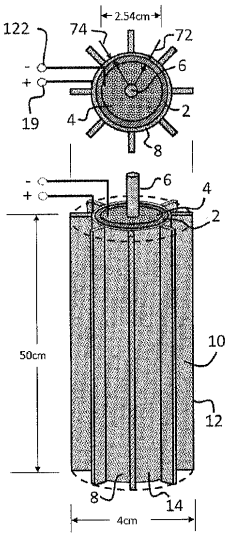
【図６】

Fig. 6

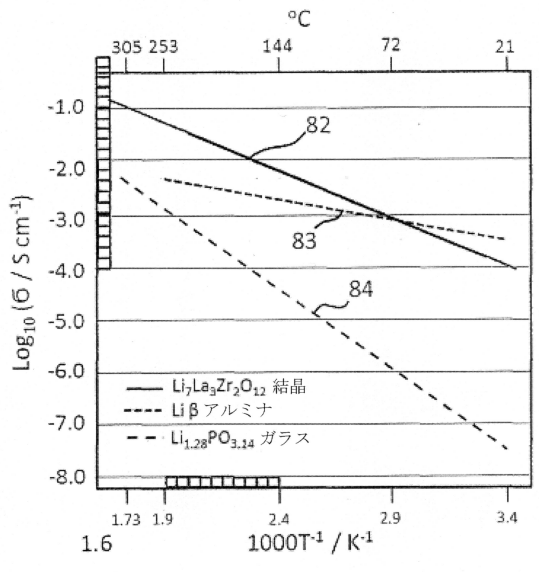


【図７】

Fig. 7



【図８】


°C
305 253 144 72 21
-1.0
-2.0
-3.0
-4.0
-5.0
-6.0
-7.0
-8.0
Log10 (σ / S cm-1)
82
83
84
Li7La3Zr2O12 結晶
Li β アルミナ
Li1.28PO3.14 ガラス
1.73 1.9 2.4 2.9 3.4
1.6
1000T-1 / K-1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
H01M	***10/643***	***(2014.01)***	H01M	10/643	
H01M	***10/6561***	***(2014.01)***	H01M	10/6561	
H01M	***4/86***	***(2006.01)***	H01M	4/86	M
H01M	***4/90***	***(2006.01)***	H01M	4/86	B
			H01M	4/90	X

(72)発明者　テドリック・ディー・キャンベル
アメリカ合衆国・ジョージア・３０１２２・リティア・スプリングス・ベリングハム・ウェイ・３０６７

審査官　結城　佐織

(56)参考文献　特開２０１５－２３０８０１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２４４７２９（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１０／０２９１４４３（ＵＳ，Ａ１）
特表２０１３－５３２３５９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　１２／００－１６／００