

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6138687号  
(P6138687)

(45) 発行日 平成29年5月31日 (2017.5.31)

(24) 登録日 平成29年5月12日 (2017.5.12)

(51) Int. Cl.	F I					
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M	4/02	Z			
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M	4/04	Z			
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M	4/86	N			
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M	4/66	Z			
HO 1 M 6/12 (2006.01)	HO 1 M	6/12	Z			

請求項の数 39 (全 56 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-528339 (P2013-528339)	(73) 特許権者	508032284
(86) (22) 出願日	平成23年9月9日 (2011.9.9)		カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジー
(65) 公表番号	特表2013-546116 (P2013-546116A)		アメリカ合衆国, カリフォルニア州 91125, パサデナ, イースト・カリフォルニア・ブールヴァード 1200, エムシー 6-32
(43) 公表日	平成25年12月26日 (2013.12.26)	(74) 代理人	100147485
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/051041		弁理士 杉村 憲司
(87) 国際公開番号	W02012/034042	(74) 代理人	100158148
(87) 国際公開日	平成24年3月15日 (2012.3.15)		弁理士 荒木 淳
審査請求日	平成26年9月5日 (2014.9.5)	(74) 代理人	100161148
(31) 優先権主張番号	61/467, 112		弁理士 福尾 誠
(32) 優先日	平成23年3月24日 (2011.3.24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/416, 193		
(32) 優先日	平成22年11月22日 (2010.11.22)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学エネルギー貯蔵システム及びその方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プレート電極の各々が開口部の配列を有する複数のプレート電極であって、個々のプレート電極の各開口部が全ての他のプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って整列するように、略平行配向に配置された複数のプレート電極と、

前記複数のプレート電極と物理的に接触しない複数のロッド電極であって、ロッド電極の各々が前記プレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置された複数のロッド電極とを備え、

第一表面積が前記複数のプレート電極の累積表面積を有し、第二表面積が各開口部の配列の内壁の累積表面積を有し、第三表面積が前記複数のロッド電極の各々の累積表面積を有し、

前記複数のプレート電極の各々は、20 nmないし20 mの範囲から選択される一以上の横寸法及び20 nmないし5 cmの範囲から選択される厚さ寸法を有し、前記複数のプレート電極の各々の間の距離は10 nmないし5 cmの範囲から選択され、前記複数のロッド電極の各々は50 nmないし20 mの範囲から選択される長さ及び9 nmないし20 cmの範囲から選択される直径若しくは横寸法を有し、各開口部は10 nmないし20 cmの範囲から選択される直径若しくは横寸法を有する、電気化学エネルギー貯蔵又は電気化学エネルギー生成装置用の三次元電極アレイ。

【請求項 2】

前記複数のロッド電極は、前記複数のプレート電極と電氣的に接触しない、請求項 1 に

記載の三次元電極アレイ。

【請求項 3】

前記三次元電極アレイは、一次電気化学セル、二次電気化学セル、燃料セル、キャパシタ、スーパーキャパシタ、レドックスフロー電池、金属空気電池及び半固体電池からなる群から選択される装置の構成要素である、請求項 1 に記載の三次元電極アレイ。

【請求項 4】

前記第一表面積に対する前記第二表面積の割合が、1 ないし 5 の範囲から選択される割合である、請求項 1 に記載の三次元電極アレイ。

【請求項 5】

前記第三表面積に対する前記第二表面積の割合が、0.2 ないし 5 の範囲から選択される割合である、請求項 1 に記載の三次元電極アレイ。

10

【請求項 6】

5 個以上のプレート電極及び 50 個以上のロッド電極を有する、請求項 1 に記載の三次元電極アレイ。

【請求項 7】

前記複数のプレート電極の各々と前記複数のロッド電極の各々との間の前記開口部内に配置される電解質をさらに備える、請求項 1 に記載の三次元電極アレイ。

【請求項 8】

前記プレート電極の各々を、他のプレート電極から及び前記ロッド電極から分離する電解質をさらに備える、請求項 1 に記載の三次元電極アレイ。

20

【請求項 9】

前記複数のプレート電極の各々の周囲を覆う第一電解質及び前記複数のロッド電極の各々の周囲を覆う第二電解質をさらに備える、請求項 1 に記載の三次元電極アレイ。

【請求項 10】

前記三次元電極アレイは電気化学セルの構成要素であり、前記電気化学セルは、鉛酸セル、リチウムセル、リチウムイオンセル、亜鉛カーボンセル、ニッケルカドミウムセル、ニッケル金属水素セル、酸化銀セル及びナトリウム硫黄セルからなる群から選択される、請求項 7 に記載の三次元電極アレイ。

【請求項 11】

前記三次元電極アレイは電気化学セルの構成要素であり、前記電気化学セルは、一次セル及び二次セルからなる群から選択される、請求項 7 に記載の三次元電極アレイ。

30

【請求項 12】

前記三次元電極アレイは電気化学セルの構成要素であり、前記電気化学セルは、固体電解質電気化学セル及び流体電解質電気化学セルからなる群から選択される、請求項 7 に記載の三次元電極アレイ。

【請求項 13】

前記三次元電極アレイは電気化学セルの構成要素であり、前記電気化学セルは、レドックスフロー電池、燃料セル、半固体電池及び金属空気電池からなる群から選択される、請求項 7 に記載の三次元電極アレイ。

【請求項 14】

前記三次元電極アレイは電気化学セルの構成要素であり、前記電気化学セルはアルカリセルである、請求項 7 に記載の三次元電極アレイ。

40

【請求項 15】

前記三次元電極アレイは、キャパシタ又はスーパーキャパシタの構成要素であり、前記三次元電極アレイはさらに前記プレート電極の各々を、他のプレート電極から及び前記ロッド電極から分離する誘電材料をさらに備える、請求項 1 に記載の三次元電極アレイ。

【請求項 16】

前記複数のプレート電極の各々は電流コレクタを有する、又は前記複数のロッド電極の各々は電流コレクタを有する、又は前記複数のプレート電極の各々及び前記複数のロッド電極の各々は電流コレクタを有する、請求項 1 に記載の三次元電極アレイ。

50

## 【請求項 17】

－以上の電流コレクタは、放熱器又は熱源と熱連通するように配置された、請求項 16 に記載の三次元電極アレイ。

## 【請求項 18】

各電流コレクタはヒートパイプを有する、請求項 16 に記載の三次元電極アレイ。

## 【請求項 19】

各電流コレクタは、前記三次元電極アレイの構成要素である、又は前記三次元電極アレイの構造的な支持を提供する、請求項 16 に記載の三次元電極アレイ。

## 【請求項 20】

－以上の熱伝導ロッドをさらに備え、各熱伝導ロッドはプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置され、前記－以上の熱伝導ロッドのうち少なくとも一つが、放熱器又は熱源と熱連通するように配置されている、請求項 1 に記載の三次元電極アレイ。

10

## 【請求項 21】

各開口部の表面上に不活性コーティングをさらに備え前記不活性コーティングで覆われた箇所のプレート電極開口部において、酸化反応又は還元反応が起こるのを防ぐ、請求項 1 に記載の三次元電極アレイ。

## 【請求項 22】

電気化学セルの温度を制御する方法であって、前記方法は、

プレート電極の各々が開口部の配列を有する複数のプレート電極であって、個々のプレート電極の各前記開口部が全ての他のプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って整列するように、略平行配向に配置された複数のプレート電極と、

20

前記複数のプレート電極と物理的に接触しない複数のロッド電極であって、ロッド電極の各々がプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置された複数のロッド電極と、

前記複数のプレート電極の各々と前記複数のロッド電極の各々との間の前記開口部内に配置される電解質、又は前記プレート電極の各々を、他のプレート電極から及び前記ロッド電極から分離する電解質とを備え、

第一表面積が前記複数のプレート電極の累積表面積を有し、第二表面積が各開口部の配列の内壁の累積表面積を有し、第三表面積が前記複数のロッド電極の各々の累積表面積を有し、

30

前記複数のプレート電極の各々は電流コレクタを備える、又は前記複数のロッド電極の各々は電流コレクタを備える、又は前記複数のプレート電極の各々及び前記複数のロッド電極の各々は電流コレクタを備える、

電気化学セルを準備するステップと、

前記電流コレクタの一つ以上を放熱器又は熱源と熱連通するように配置するステップと、  
を備える方法。

## 【請求項 23】

電気化学セルの温度を制御する方法であって、前記方法は、

40

プレート電極の各々が開口部の配列を有する複数のプレート電極であって、個々のプレート電極の各前記開口部が全ての他のプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って整列するように、略平行配向に配置された複数のプレート電極と、

前記複数のプレート電極と物理的に接触しない複数のロッド電極であって、ロッド電極の各々がプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置された複数のロッド電極と、

各熱伝導ロッドがプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置された－以上の熱伝導ロッドと、

前記複数のプレート電極の各々と前記複数のロッド電極の各々との間の前記開口部内に配置される電解質、又は前記プレート電極の各々を、他のプレート電極から及び前記ロ

50

ッド電極から分離する電解質とを備え、

第一表面積が前記複数のプレート電極の累積表面積を有し、第二表面積が各開口部の配列の内壁の累積表面積を有し、第三表面積が前記複数のロッド電極の各々の累積表面積を有し、

前記複数のプレート電極の各々は電流コレクタを備える、又は前記複数のロッド電極の各々は電流コレクタを備える、又は前記複数のプレート電極の各々及び前記複数のロッド電極の各々は電流コレクタを備える、

電気化学セルを準備するステップと、

－以上の前記熱伝導ロッドを放熱器又は熱源と熱連通するように配置するステップと、を備える方法。

10

【請求項 2 4】

電気化学エネルギー貯蔵又は電気化学エネルギー生成装置用の電極アレイの製造方法であって、

プレート電極の各々が開口部の配列を有する複数のプレート電極を準備するステップと、

、

個々のプレート電極の各開口部が全ての他のプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って配置されるように、前記複数のプレート電極を略平行に配置するステップと、

、

複数のロッド電極を提供するステップと、

前記複数のロッド電極が前記複数のプレート電極と物理的に接触しないように、かつロッド電極の各々がプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように、前記複数のロッド電極を配置するステップと、

を備える方法。

20

【請求項 2 5】

スタック形状に配列された複数の有孔プレート電極と、

ロッド電極の各々がプレート電極の各々の開口部を通過する複数のロッド電極と、

イオン選択性で導電性のセパレータにより互いに分離された、正極電解質隔室及び負極電解質隔室と、を備え、前記正極電解質隔室は前記複数の有孔プレート電極の内的一方と前記複数のロッド電極とを有し、前記負極電解質隔室は前記複数の有孔プレート電極の内

の他方と前記複数のロッド電極とを有し、

さらに、それぞれの正極電解質タンク及び負極電解質タンクとそれぞれの正極電解質隔室及び負極電解質隔室との間に流体連通を提供するためのそれぞれのポンプ及び配管を有する正極電解質タンク及び負極電解質タンクを備え、

前記ポンプは前記電解質を前記タンクから前記隔室へ、そして前記タンクへ戻るように循環させ、電気は負荷側へ流れ、電解質管路には、正極電解質及び負極電解質用に、新しい電解質を加えることができるタップ及び使用済み電解質を除去できるタップが設けられ、再充電時に、全ての前記タップへの管路の結合を通して、遠隔ポンプが、遠隔貯蔵槽から新しい正極電解質及び新しい負極電解質を送り込み、他の遠隔貯蔵槽へ使用済み電解質をくみ出し、

30

薄膜は、ロッドの各々及びそれに対応する穴の壁面間の隔膜である、又は、内径及び外径が前記ロッド及び対応する壁面間に嵌合するよう選択された細管形状で前記ロッドの各々と同じ長さの細管形状、若しくは前記各有孔プレートの厚さと同じ長さの細管形状である、レドックスフロー電池。

40

【請求項 2 6】

少なくとも1つのロッド電極は、ロッド電極内部コアと、前記ロッド電極内部コアの周囲を覆うロッド電極外部シェルとを有する複合ロッド電極を有し、前記ロッド電極内部コアは第一電極材料を有し、前記ロッド電極外部シェルは前記第一電極材料とは異なる第二電極材料を有し、少なくとも1つのプレート電極は前記第一電極材料を有する、請求項 1 に記載の三次元電極アレイ。

【請求項 2 7】

50

少なくとも1つのプレート電極は、プレート電極内部層と、前記プレート電極内部層の周囲を覆うプレート電極外部シェルとを有する複合プレート電極を有し、前記プレート電極内部層は第一電極材料を有し、前記プレート電極外部シェルは前記第一電極材料とは異なる第二電極材料を有し、少なくとも1つのロッド電極は前記第一電極材料を有する、請求項1に記載の三次元電極アレイ。

【請求項28】

少なくとも1つのロッド電極是一群のロッド電極を有し、前記一群のロッド電極はプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置される、請求項1に記載の三次元電極アレイ。

【請求項29】

前記三次元電極アレイは燃料セルの構成要素を備え、前記燃料セルは一以上のプレート電極、一以上のロッド電極、又は、一以上のプレート電極及び一以上のロッド電極に接触配置される燃料流体をさらに備え、前記燃料セルは一以上のプレート電極、一以上のロッド電極、又は、一以上のプレート電極及び一以上のロッド電極に接触配置される酸素含有流体をさらに備え、

前記ロッド電極は中空管として構成され、前記燃料流体又は前記酸素含有流体は前記ロッド電極の内部に配置され、

前記燃料セルは、前記複数のプレート電極の各々と前記複数のロッド電極の各々との間の前記開口部内に配置される電解質、又は前記プレート電極の各々を、他のプレート電極から及び前記ロッド電極から分離する電解質を備える、請求項1に記載の三次元電極アレイ。

【請求項30】

前記三次元電極アレイは金属空気電池の構成要素を備え、少なくとも1つのロッド電極、若しくは少なくとも1つのプレート電極、又は少なくともロッド電極の一つ及び少なくともプレート電極の一つの両方が金属を有し、前記金属空気電池は、一以上のプレート電極、一以上のロッド電極、又は一以上のプレート電極及び一以上のロッド電極に接触配置される酸素含有流体をさらに備え、

前記金属空気電池は、前記複数のプレート電極の各々と前記複数のロッド電極の各々との間の前記開口部内に配置される電解質、又は前記プレート電極の各々を、他のプレート電極から及び前記ロッド電極から分離する電解質を備える、請求項1に記載の三次元電極アレイ。

【請求項31】

少なくとも1つのロッド電極は多孔質ロッドを有する、又は少なくとも1つのロッド電極は多孔質壁面を有する中空ロッド電極を有する、請求項1に記載の三次元電極アレイ。

【請求項32】

前記三次元電極アレイはレドックスフロー電池の構成要素を備え、前記三次元電極アレイは複数のチューブをさらに備え、前記複数のチューブは、チューブの各々がプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置され、少なくとも1つのロッド電極が各チューブ内に配置され、

前記複数のプレート電極の各々の間の空間は第一電解質で満たされ、各チューブ内の、チューブ内壁面とロッド電極表面との間の空間は第二電解質で満たされ、前記チューブは電解質の仕切りを提供する、請求項1に記載の三次元電極アレイ。

【請求項33】

前記電解質が、プレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って流れる、請求項32に記載の三次元電極アレイ。

【請求項34】

前記複数のプレート電極はカソード又はアノードの内の一方であり、前記複数のロッド電極はカソード又はアノードの内の他方であり、前記複数のロッド電極は、前記複数のプレート電極と電氣的に接触しない、請求項1に記載の三次元電極アレイ。

【請求項35】

10

20

30

40

50

前記複数のプレート電極はカソードであり、前記複数のロッド電極はアノードである、請求項 3 4 に記載の三次元電極アレイ。

【請求項 3 6】

前記複数のプレート電極はアノードであり、前記複数のロッド電極はカソードである、請求項 3 4 に記載の三次元電極アレイ。

【請求項 3 7】

少なくとも 1 つの前記プレート電極は第 1 活性材料を有し、少なくとも 1 つの前記プレート電極は前記第 1 活性材料とは異なる第 2 活性材料を有する、請求項 1 に記載の三次元電極アレイ。

【請求項 3 8】

少なくとも 1 つの前記ロッド電極は第 1 活性材料を有し、少なくとも 1 つの前記ロッド電極は前記第 1 活性材料とは異なる第 2 活性材料を有する、請求項 1 に記載の三次元電極アレイ。

【請求項 3 9】

前記複数のプレート電極の各々の前記電流コレクタは内部電流コレクタである、請求項 1 6 に記載の三次元電極アレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

この出願は、2010年9月9日に提出した米国仮出願第61/381400号、2010年11月22日に提出した米国仮出願第61/416193号、及び2011年3月24日に提出した米国仮出願第61/467112号の優先権の利益を主張し、これらの出願は、全て参照することにより本出願に組み込まれるものとする。

【背景技術】

【0002】

過去数十年にわたり、電気化学貯蔵及び変換装置が革命的に進歩し、携帯用電子機器、航空機及び宇宙船技術、乗用車並びに生医学用機器を含む種々の分野におけるこれらのシステムの可能性が拡大している。現在の最新技術における電気化学貯蔵及び変換装置は、多様な適用要件及び動作環境との適合性を提供するように特別に設計されたデザイン及び性能特性を有している。例えば、埋込医療機器用の極めて低い自己放電率及び高い放電信頼性を示す高エネルギー密度電池から、広範な携帯用電子機器に長時間のランタイムを提供する安価で軽量の充電式電池、短時間に極めて高い放電率を提供することが可能な軍事及び航空宇宙用途の大容量電池の領域にまでわたって、高度な電気化学貯蔵システムが開発されている。

【0003】

このように多様な高度の電気化学貯蔵及び変換システムが開発され広く採用されているにもかかわらず、これらのシステムの機能性を拡張し、それによってさらに幅広い装置への応用を可能にする研究が活発になるよう、大きな圧力がかけられ続けている。例えば、高出力携帯用電子製品の需要が大きく高まることで、より高いエネルギー密度を提供する、安全で軽量の一次電池及び二次電池の開発への大きな関心が生まれている。加えて、消費者向け電子機器及び器具の分野における小型化の需要が、高性能電池の大きさ、質量及び形状因子を減らすための新規な設計戦略及び材料戦略の研究を促し続けている。さらに、電気自動車及び航空宇宙分野における継続的な発展により、有用な動作環境の範囲において高い装置の性能を発揮できる、機械的に堅牢で、信頼性が高く、高エネルギー密度及び高出力密度の電池の需要が生み出されている。

【0004】

電気化学貯蔵及び変換技術における多くの近年の進歩は、直接的には、電池構成要素における新たな材料の発見及び統合によるものである。例えば、リチウム電池技術は、これらのシステムのための新たな電極及び電解質材料の発見により、少なくとも部分的に、急

10

20

30

40

50

速に発展し続けている。リチウム元素は、電気化学セルに使用するのに魅力的な独特の性質の組合せを有する。第一に、リチウムは周期表で最も軽い金属であり、その原子質量は6.94 AMUである。第二に、リチウムは、非常に低い電気化学酸化/還元電位(すなわち、-3.045 V対NHE(標準水素基準電極))を有する。この独特の性質の組合せにより、リチウム系の電気化学セルは、非常に高い比容量を有することが可能となる。最新のリチウムイオン二次電池は、優れた充放電特性を提供し、そのため、携帯電話や携帯用コンピュータなどの携帯用電子機器の電源として、広く採用されている。米国特許第6852446号明細書、同第6306540号明細書、同第6489055号明細書、及びGholam-Abbas Narzi及びGianfranco Pistoia著「Lithium Batteries Science and Technology」Kluwer Academic Publishers、2004は、リチウム及びリチウムイオン電池システムを対象としており、参照することによりそれらの全内容が本明細書に組み込まれる。

10

#### 【0005】

電極構造及び形状の進歩も、近年続いている。例えば、米国特許出願公開第2011/0171518号明細書及び国際特許出願公開第2010/007579号明細書は、固体リチウムイオン電池用の三次元電池構造を開示している。米国特許出願第7553584号明細書及び米国特許出願公開第2003/0099884号明細書は、電極が補完的構造となっている準三次元電池を開示している。しかしながら、これらの構造は、鉛酸セル、燃料セル、キャパシタ、スーパーキャパシタ又は金属空気電池では、使用されない。

20

#### 【発明の概要】

#### 【0006】

本発明は、エネルギー貯蔵の分野に関するものである。本発明は、一般に、エネルギー貯蔵及びエネルギー生成装置用の電極アレイに関するものである。

#### 【0007】

第一態様においては、三次元電極アレイが提供される。一実施形態において、三次元電極アレイは、プレート電極の各々が開口部の配列を有する複数のプレート電極であって、個々のプレート電極の各開口部が全ての他のプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って整列するように、略平行配向に配置された複数のプレート電極と、

前記複数のプレート電極と物理的に接触しない複数のロッド電極であって、ロッド電極の各々が前記プレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置された複数のロッド電極とを備え、

30

第一表面積が前記複数のプレート電極の累積表面積を有し、第二表面積が各開口部の配列の累積表面積を有し、第三表面積が前記複数のロッド電極の各々それぞれの累積表面積を有する。特定の実施形態においては、前記複数のロッド電極は前記複数のプレート電極と電気的に接触しない。

#### 【0008】

実施形態において、三次元電極アレイは、一次電気化学セル、二次電気化学セル、燃料セル、キャパシタ、スーパーキャパシタ、フロー電池、金属空気電池及び半固体電池からなる群から選択される装置の構成要素である。

40

#### 【0009】

本態様における三次元電極アレイは、種々の形状及び物理的寸法を有する三次元電極アレイを含む。有用な三次元電極アレイは、第一表面積に対する第二表面積の割合が約2、又は1ないし5の範囲から選択される割合である、三次元電極アレイを含む。有用な三次元電極アレイは、第三表面積に対する第二表面積の割合が約2、1ないし5又は0.2ないし1の範囲から選択される割合である、三次元電極アレイを含む。第三表面積に対する第二表面積の割合が1ないし5の範囲から選択される三次元電極アレイは、任意選択で、電気化学セルの実施形態にとって有用でありうる。第三表面積に対する第二表面積の割合が0.2ないし1の範囲から選択される三次元電極アレイは、任意選択で、フロー電池の実施形態、燃料セルの実施形態及び半固体電池の実施形態にとって有用でありうる。

50

## 【 0 0 1 0 】

本態様における三次元電極アレイは、任意の方向を有する三次元電極アレイを含みうる。例えば、一実施形態において、プレート電極が水平方向となるよう三次元電極アレイが配置される。しかしながら、他の一実施形態において、プレート電極が垂直方向となるよう三次元電極アレイが配置される。一実施形態において、ロッド電極が水平方向となるよう三次元電極アレイが配置される。しかしながら、他の一実施形態において、ロッド電極が垂直方向となるよう三次元電極アレイが配置される。

## 【 0 0 1 1 】

本態様における三次元電極アレイは、種々の形状及び物理的寸法のプレート電極を有する三次元電極アレイを含む。任意選択で、三次元電極アレイのプレート電極の各々は、同一の又は実質的に同一の寸法を有する。しかしながら、ある実施形態において、プレート電極の各々の形状は個別である。任意選択で、各複数のプレート電極は、約 2 cm であるか、20 nm ないし 20 m の範囲から選択され、又は 5 mm ないし 1 m の範囲から選択される一以上の横寸法（すなわち、長さ及び幅）を有する。いくつかの実施形態において、各複数のプレート電極は、20 nm ないし 5 cm の範囲から選択される厚さ寸法又は 200  $\mu$ m ないし 5 mm の範囲から選択される厚さ寸法を有する。実施形態において、複数のプレート電極の各々の間の距離は、10 nm ないし 5 cm の範囲から選択され又は 200  $\mu$ m ないし 5 mm の範囲から選択される。いくつかの実施形態において、プレート電極の各開口部は、10 nm ないし 20 cm の範囲から選択される直径若しくは横寸法、3 mm ないし 2 cm の範囲から選択される直径若しくは横寸法又は 1 mm ないし 2 cm の範囲から選択される直径若しくは横寸法を有する。任意選択で、プレート電極の各開口部は、同一又は実質的に同一の寸法及び/又は形状を有する。任意選択で、各開口部は、ロッド電極の横寸法の 2 倍以上の横寸法を有する。しかしながら、ある実施形態において、プレート電極の各開口部の寸法及び/又は形状は個別である。任意選択で、プレート電極の各々の各開口部の寸法及び/又は形状は個別である。有用な形状は、正方形、矩形、円形及び多角形を含むが、これらに限定されるものではない。本明細書で使用されるように、開口部及び穴という用語は、可換である。

## 【 0 0 1 2 】

本態様における三次元電極アレイは、種々の形状及び物理的寸法のロッド電極を有する三次元電極アレイを含む。任意選択で、三次元電極アレイのロッド電極の各々は、同一の又は実質的に同一の寸法を有する。しかしながら、ある実施形態において、ロッド電極の各々の形状は個別である。任意選択で、ロッド電極の各々は、円形の横断面を有する。任意選択で、ロッド電極の各々は、非円形の又は多角形の横断面を有する。有用なロッド電極の横断面の形状は、正方形、矩形、円形及び多角形を有するが、これらに限定されるものではない。一実施形態において、複数のロッド電極の各々は、50 nm ないし 20 m の範囲から選択される長さ又は 5 mm ないし 1 m の範囲から選択される長さを有する。実施形態において、各複数のロッド電極は、9 nm ないし 20 cm の範囲から選択される直径若しくは横寸法、3 mm ないし 2 cm の範囲から選択される直径若しくは横寸法又は 1 mm ないし 2 cm の範囲から選択される直径若しくは横寸法を有する。任意選択で、少なくとも一つのロッド電極は一群のロッド電極を有し、一群のロッド電極は、プレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置される。任意選択で、ロッド電極の各々は円筒を有する。

## 【 0 0 1 3 】

本態様における三次元電極アレイは、種々の任意の材料を有する三次元電極アレイを含む。有用な電極材料は、一次電気化学セル、二次電気化学セル、燃料セル、キャパシタ及びスーパーキャパシタに使用される電極材料を有する。実施形態において、三次元電極アレイのプレート電極の各々は、金属、金属合金、炭素、黒鉛、グラフェン、Li、Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MnO<sub>2</sub>、Pb、PbO<sub>2</sub>、Na、S、Fe、Zn、Ag、Ni、Sn、Ge、Si、Sb、Bi、NiOOH、Cd、FeS<sub>2</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、MgドープLiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、AlドープLiMnO<sub>2</sub>、LiFeP

10

20

30

40

50



O<sub>4</sub>、ドーブLiFePO<sub>4</sub>(Mg、Al、Ti、Nb、Ta)、非晶質炭素、メソカーボンマイクロビーズ、LiAl、Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>、Li<sub>3</sub>Al、LiZn、LiAg、Li<sub>10</sub>Ag<sub>3</sub>、B、Li<sub>7</sub>B<sub>6</sub>、Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>、Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>、Sn、LiSSn<sub>2</sub>、Li<sub>13</sub>SnS、Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>、Li<sub>22</sub>SnS、Li<sub>2</sub>Sb、Li<sub>3</sub>Sb、LiBi、Li<sub>3</sub>Bi、SnO<sub>2</sub>、SnO、MnO、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CoO、NiO、FeO、LiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、酸化バナジウム、Sn-B-P-O合成物ドーブガラス、ポリオ-メトキシアニリン及びポリ3オクチルチオフェン及びポリフッ化ビニリデンの少なくとも一つで被覆したメソカーボンマイクロビーズ、並びにこれらの任意の組合せからなる群から選択される材料を、個別に有する。任意選択で、三次元電極アレイのプレート電極の各々は、同一の又は実質的に同一の材料を有する。しかしながら、ある実施形態において、三次元電極アレイにおける二以上のプレート電極の材料は異なる。ある実施形態において、複数のプレート電極の各々の間に、電気連通が構築される。任意選択で、プレート電極は、リチウム、リチウムアルミニウム、リチウムスズ、リチウムマグネシウム、リチウム鉛、リチウム亜鉛若しくはリチウムホウ素などのリチウム合金、Na、K、Rb若しくはCsなどのアルカリ金属、Be、Mg、Ca、Sr、Ba若しくはこれらの合金などのアルカリ土類金属、Zn若しくはZnの合金、又はAl若しくはAlの合金を有する。

10

## 【0014】

任意選択で、三次元電極アレイは、燃料セルの構成要素を構成する。一実施形態において、三次元電極アレイは、一以上のプレート電極、一以上のロッド電極、又は、一以上のプレート電極及び一以上のロッド電極に接触配置される燃料流体、例えば水素ガス若しくは水素を含む気体又は液体炭化水素燃料をさらに備える。一実施形態において、三次元電極アレイは、一以上のプレート電極、一以上のロッド電極、又は、一以上のプレート電極及び一以上のロッド電極に接触配置される酸素含有流体、例えば酸素ガス又は空気をさらに備える。任意選択で、燃料流体は、例えばポンプにより、流動される。任意選択で、酸素含有流体は、例えばポンプにより、流動される。

20

## 【0015】

任意選択で、三次元電極アレイは、金属空気電池の構成要素を構成する。一実施形態において、少なくとも一つのロッド電極、若しくは少なくとも一つのプレート電極、又は少なくとも一つのロッド電極及び少なくとも一つのプレート電極の一つの両方は金属を含む。一実施形態において、三次元電極アレイは、一以上のプレート電極、一以上のロッド電極、又は、一以上のプレート電極及び一以上のロッド電極に接触配置される酸素含有流体、例えば酸素ガス又は空気をさらに備える。任意選択で、酸素含有流体は、例えばポンプにより、流動される。

30

## 【0016】

いくつかの実施形態において、三次元電極アレイのロッド電極の各々は、金属、金属合金、炭素、黒鉛、グラフェン、Li、Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MnO<sub>2</sub>、Pb、PbO<sub>2</sub>、Na、S、Fe、Zn、Ag、Ni、Sn、Ge、Si、Sb、Bi、NiOOH、Cd、FeS<sub>2</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、MgドーブLiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、AlドーブLiMnO<sub>2</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、ドーブLiFePO<sub>4</sub>(Mg、Al、Ti、Nb、Ta)、非晶質炭素、メソカーボンマイクロビーズ、LiAl、Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>、Li<sub>3</sub>Al、LiZn、LiAg、Li<sub>10</sub>Ag<sub>3</sub>、B、Li<sub>7</sub>B<sub>6</sub>、Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>、Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>、Sn、LiSSn<sub>2</sub>、Li<sub>13</sub>SnS、Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>、Li<sub>22</sub>SnS、Li<sub>2</sub>Sb、Li<sub>3</sub>Sb、LiBi、Li<sub>3</sub>Bi、SnO<sub>2</sub>、SnO、MnO、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CoO、NiO、FeO、LiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、酸化バナジウム、Sn-B-P-O合成物ドーブガラス、ポリオ-メトキシアニリン、ポリ3オクチルチオフェン及びポリフッ化ビニリデンの少なくとも一つで被覆したメソカーボンマイクロビーズ、並びにこれらの任意の組合せからなる群から選択される材料を、個別に有する。任意選択で、三次元電極アレイのロッド電極の各々は、同一の又は実質的に同一の材料を有する。しかしながら、ある実施形態において、三次元電極アレイにおける二以

40

50

上のロッド電極の材料は異なる。いくつかの実施形態において、複数のロッド電極の各々の間に、電気連通が構築される。任意選択で、ロッド電極は、リチウム、リチウムアルミニウム、リチウムスズ、リチウムマグネシウム、リチウム鉛、リチウム亜鉛若しくはリチウムホウ素などのリチウム合金、Na、K、Rb若しくはCsなどのアルカリ金属、Be、Mg、Ca、Sr、Ba若しくはこれらの合金などのアルカリ土類金属、Zn若しくはZnの合金、又はAl若しくはAlの合金を有する。

【0017】

典型的な一実施形態において、少なくとも一つのロッド電極は、複合ロッド電極を有する。有用な複合ロッド電極は、ロッド電極内部コアとロッド電極内部コアの周囲を覆うロッド電極外部シェルとを有するロッド電極を含む。任意選択で、ロッド電極内部コア及びロッド電極外部シェルは第一の距離だけ分離され、例えば電解質で満たされる。任意選択で、複合ロッド電極は、電気化学セルを構成する。任意選択で、ロッド電極内部コアは、中空の円筒を含む。任意選択で、ロッド電極外部シェルは、中空の円筒を含む。一実施形態において、ロッド電極内部コアは第一電極材料を有し、ロッド電極外部シェルは第一電極材料とは異なる第二電極材料を有し、少なくとも一つのプレート電極は第一電極材料を有する。

10

【0018】

一実施形態において、一以上のロッド電極は、プレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に直交する方向に伸びる分岐部分を有する分岐ロッド電極を有する。一実施形態において、少なくとも二つの隣接するロッド電極の分岐部分は、少なくとも二つの隣接するロッド電極間の距離の全体に伸び、前記少なくとも二つの隣接するロッド電極間にブリッジ部分を形成する。実施形態において、ロッド電極の各々は、固体電解質のような電解質で覆われる。

20

【0019】

典型的な一実施形態において、少なくとも一つのプレート電極は、複合プレート電極を有する。有用な複合プレート電極は、プレート電極内部層と、プレート電極内部層の周囲を覆うプレート電極外部シェルとを有するプレート電極を含む。任意選択で、プレート電極内部層及びプレート電極外部シェルは第一の距離だけ分離され、例えば電解質で満たされる。任意選択で、複合プレート電極は、電気化学セルを構成する。一実施形態において、プレート電極内部層は第一電極材料を有し、プレート電極外部シェルは第一電極材料とは異なる第二電極材料を有し、少なくとも一つのロッド電極は第一電極材料を有する。

30

【0020】

いくつかの実施形態において、本態様の三次元電極アレイは、任意の個数のプレート電極を有する。例えば、有用な三次元電極アレイは、5個以上、6個以上、7個以上、8個以上、9個以上又は10個以上のプレート電極を有する三次元電極アレイを含む。いくつかの実施形態において、本態様の三次元電極アレイは、任意の個数のロッド電極を有する。例えば、有用な三次元電極アレイは、50個以上、60個以上、70個以上、80個以上、90個以上又は100以上のロッド電極を有する三次元電極アレイを含む。

【0021】

実施形態において、電極アレイは、例えば金属空気電池に有用な酸素電極を構成する。任意で、酸素電極は外気にさらされ、酸素分子は外気から取得される。有用な電極は、例えば、Niメッシュ上に黒鉛粉末とPVDFのような結合剤とで形成された、厚さ150マイクロメートルの合成カーボン電極を含む。

40

【0022】

ある実施形態において、三次元電極アレイは、電気化学セルの構成要素である。有用な電気化学セルは、一次セル、二次セル、鉛酸セル、リチウムセル、リチウムイオンセル、金属空気セル、亜鉛カーボンセル、アルカリセル、ニッケルカドミウムセル、ニッケル金属水素セル、酸化銀セル、ナトリウム硫黄セル、固体電気化学セル又は流体電気化学セルからなる群から選択される電気化学セルを含む。任意選択で、三次元電極アレイは、複数のプレート電極の各々と複数のロッド電極の各々との間又は複数のロッド電極の各々の周

50

囲に配置される電解質をさらに備える。特定の実施形態において、電解質は、複数のプレート電極の各々の周囲を覆う第一電解質、及び複数のロッド電極の各々の周囲を覆う第二電解質を有する。任意選択で、第一電解質及び第二電解質は異なる。任意選択で、第一電解質及び第二電解質は同一である。任意選択で、第一電解質及び第二電解質は、個別に固体電解質を含む。特定の実施形態において、第一電解質及び第二電解質間に薄膜が配置される。任意選択で、第一電解質及び第二電解質は、両方とも液体である。任意選択で、電解質は、可変の粘性、速度、組成又はこれらの任意の組合せを有する流体である。

#### 【0023】

いくつかの実施形態において、電解質は、例えば一次及び二次電気化学セルに有用な、あらゆる種類の電解質を含む。有用な電解質は、水溶液、有機溶媒、リチウム塩、硫酸、水酸化カリウム、イオン液体、固体電解質、ポリマー、ポリ酸化エチレン、ポリ酸化プロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアミン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、メトキシエトキシエトキシホスファゼン、ジヨードメタン、1,3-ジヨードプロパン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルプロピレン尿素、エチレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、リチウム塩ドープブロックコポリマーリチウム電解質、ガラス、LiI、LiF、LiCl、 $Li_2O-B_2O_3-Bi_2O_3$ 、 $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$ 及び $Li_2OB_2O_3$ の少なくとも一つをドープしたガラス、Si、B、P、Ti、Zr、Bb及びBiの少なくとも一つの酸化物のゾル、Si、B、B、Ti、Zr、Pb及びBiの少なくとも一つの水酸化物のゾル、Si、B、P、Ti、Zr、Pb及びBiの少なくとも一つの酸化物のゲル、Si、B、B、Ti、Zr、Pb及びBiの一つの酸化物のゲル、又はこれらの任意の組合せを含むが、これらに限定されるものではない。有用なポリマーは、ポリアクリオニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルスルホン、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラヒドロフラン、ポリジオキソラン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルピロリジノン、及びこれらの混合物をさらに含む。有用な電解質は、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3$ 、 $SO_3$ 、 $LiPF_6$ 及び $LiN(SO_2CF_3)_2$ を有する電解質をさらに含む。任意で、電解質は、 $Mg(ClO_4)_2$ 、 $Zn(ClO_4)_2$ 、 $LiAlCl_4$ 及び $Ca(ClO_4)_2$ からなる塩の群から選択される塩を含む。任意選択で、電解質は固体であり、例えば、リン系のガラス、酸化物系のガラス、酸化硫化物系のガラス、セレン化ガラス、ガリウム系のガラス、ゲルマニウム系のガラス、ナトリウム及びリチウムベータ、ガラスセラミックアルカリ金属イオン導体、並びにナシガラスからなる群から選択される材料、又は、LISICON、NASICON、 $Li_{0.3}La_{0.7}TiO_3$ 、ナトリウム及びリチウムベータアルミナ、リチウム金属リン酸塩のようなLISICON多結晶セラミックからなる群から選択される多結晶セラミックを有する。

#### 【0024】

ある実施形態において、三次元電極アレイは、キャパシタ又はスーパーキャパシタの構成要素である。一実施形態において、三次元電極アレイは、複数のプレート電極の各々と一つ以上のロッド電極の各々との間又は一つ以上のロッド電極の各々の周囲に配置される一以上の誘電材料をさらに有する。有用な誘電材料は、金属酸化物、シリコン酸化物、金属窒化物、シリコン窒化物及びこれらの任意の組合せを含むが、これらに限定されるものではない。有用な誘電材料は、いくつかの実施形態では、炭素、ナノカーボン、グラフェン及び/又は黒鉛も含む。任意選択で、誘電材料は、合成樹脂又はポリプロピレンによって代用される。

#### 【0025】

種々の三次元電極アレイにおいて、いくつかの実施形態は一以上の電流コレクタを有する。特定の一実施形態において、複数のプレート電極の各々は、電流コレクタを有する。特定の一実施形態において、複数のロッド電極の各々は、電流コレクタを有する。特定の一実施形態において、複数のプレート電極の各々及び複数のロッド電極の各々は、電流コレクタを有する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 6 】

任意選択で、一以上の電流コレクタは、放熱器又は熱源と熱連通するように配置される。放熱器又は熱源と熱連通するように配置される電流コレクタは、例えば、三次元電極アレイの温度又は電気化学セルのような三次元電極アレイを有する装置の温度を加熱、冷却及び/又は制御するのに有用である。特定の一実施形態において、複数のプレート電極の各々は、放熱器又は熱源と熱連通するように配置された電流コレクタを有する。特定の一実施形態において、複数のロッド電極の各々は、放熱器又は熱源と熱連通するように配置された電流コレクタを有する。特定の一実施形態において、複数のロッド電極の一以上の電流コレクタ及び複数のプレート電極の一以上の電流コレクタは、放熱器又は熱源と熱連通するように配置される。有用な電流コレクタは、金属、金属合金、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Ti、Al及びこれらの任意の組合せからなる群から選択される材料を有する電流コレクタを含む。任意選択で、各電流コレクタは、ヒートパイプとして含まれ且つ/又は構成される。ある実施形態において、任意選択で、各電流コレクタは、三次元電極アレイの構成要素である、又は三次元電極アレイの構造的な支持を提供する。任意選択で、一以上の電流コレクタに張力が加えられる。張力が加えられた電流コレクタは、例えば、三次元電極アレイに構造的剛性を提供するのに有用である。有用な電流コレクタは、多孔質Niシート、Niスクリーン、Niロッド又は多孔質Niロッドのような、Niを含む電流コレクタを含む。任意選択で、ロッド電極は多孔質ロッドを含む。任意選択で、多孔質ロッド電極は、多孔質壁面を有する中空ロッド電極を含む。多孔質ロッド電極は、例えば、半固体電池、フロー電池又は燃料セルにおける、ガス、空気又は液体などの活性材料を通過させるのに有用である。

10

20

## 【 0 0 2 7 】

特定の一実施形態において、本態様の三次元電極アレイは、各熱伝導ロッドがプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置された、一以上の熱伝導ロッドをさらに備える。例えば、一以上の熱伝導ロッドは、三次元電極アレイのロッド電極に類似して配置される。任意選択で、一以上の熱伝導ロッドのうち少なくとも一つは、例えば、三次元電極アレイ又は三次元電極アレイを有する装置の温度を加熱し、冷却し及び/又は制御するために、放熱器又は熱源と熱連通するように配置される。有用な熱伝導ロッドは、金属、金属合金、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Ti、Al及びこれらの任意の組合せからなる群から選択される材料を有する熱伝導ロッドを含むが、これらに限定されるものではない。任意選択で、各熱伝導ロッドは、金属又は金属合金を個別に有する。

30

## 【 0 0 2 8 】

ある実施形態において、本態様の三次元電極アレイは、例えば各開口部の表面など、一以上の開口部上に不活性コーティングをさらに備える。開口部上の不活性コーティングは、例えば、ロッド電極及びプレート電極間の電気的な接触を防ぎ、プレート電極上の樹枝状結晶の成長を防ぎ、及び/又は、不活性コーティングで覆われた箇所のプレート電極において酸化反応又は還元反応が起こるのを防ぐのに有用である。有用な不活性コーティングは、テフロン、デルリン、カプトン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、過フルオロアルコキシ(PFA)、フッ化エチレンプロピレン(FEP)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)及びこれらの任意の組合せからなる群から選択される材料を有する不活性コーティングを含む。

40

## 【 0 0 2 9 】

ある実施形態において、本態様の三次元電極アレイは、プレート電極の各々の間、ロッド電極の各々の間又はプレート電極の各々とロッド電極の各々との間に空間を提供するために配置された不活性なスペーサ要素をさらに備える。有用な不活性スペーサは、テフロン、デルリン、カプトン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、過フルオロアルコキシ(PFA)、フッ化エチレンプロピレン(FEP)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)及びこれらの任意の組合せからなる群から選択される材料を有する不活性スペーサを含む。有用な不活性スペーサは、非導電性材料を有するスペーサをさらに含

50

む。

【 0 0 3 0 】

任意選択で、三次元電極アレイの実施形態において、少なくとも一つのロッド電極は、第一カソード材料を有し、少なくとも一つのロッド電極は、第一カソード材料とは異なる第二カソード材料を有する。任意選択で、三次元電極アレイの実施形態において、少なくとも一つのロッド電極は第一アノード材料を有し、少なくとも一つのロッド電極は、第一アノード材料とは異なるアノード材料を有する。

【 0 0 3 1 】

任意選択で、三次元電極アレイの実施形態において、少なくとも一つのプレート電極は、第一カソード材料を有し、少なくとも一つのプレート電極は、第一カソード材料とは異なる第二カソード材料を有する。任意選択で、三次元電極アレイの実施形態において、少なくとも一つのプレート電極は第一アノード材料を有し、少なくとも一つのプレート電極は、第一アノード材料とは異なるアノード材料を有する。

10

【 0 0 3 2 】

任意選択で、三次元電極アレイの実施形態において、一以上のプレート電極は矩形、正方形、楕円形又は円形である。任意選択で、三次元電極アレイの実施形態において、一以上のロッド電極は、ロッドの長さとともに変化する直径又は横寸法又はロッド電極の長さとともに線形に増加又は減少する直径又は横寸法を有する。任意選択で、三次元電極アレイの実施形態において、各開口部は、プレート電極ごとに異なる直径又は横寸法、ロッド電極の長さに伴い変化する直径又は横寸法、又はロッド電極の長さに伴い線形に増加又は減少する直径又は横寸法を有する。

20

【 0 0 3 3 】

任意選択で、複数のロッド電極の一つ以上は、二つの異なる直径又は横寸法を有し、第一の直径又は横寸法は、プレート電極の開口部に隣接するロッド電極の領域における寸法であり、第二の直径又は横寸法は、プレート電極間の領域におけるロッド電極の領域の寸法であり、例えば、穴の壁面の近傍で薄く、プレート間の空間の近傍で厚くすることができる。

【 0 0 3 4 】

任意選択で、一以上のプレート電極間の空間は、特に、Liイオン電池におけるSiアノードなど、プレートの活性材料に著しい形状の変化がある場合に、バッファとして作用する。

30

【 0 0 3 5 】

任意選択で、三次元電極アレイの実施形態において、三次元電極アレイの温度を特定の温度に維持するために、プレート電極間の空間は、サーモスタットと熱連通するように配置された油若しくは水又は熱伝導性流体若しくは熱伝導性固体で満たされる。

【 0 0 3 6 】

任意選択で、三次元電極アレイは、複数の不活性材料ガスケット、PTFEガスケット又はシリコンガスケットをさらに備え、油若しくは水又は熱伝導性液体若しくは熱伝導性固体が、不活性材料ガスケット、PTFEガスケット又はシリコンガスケットにより、ロッド及び穴の壁面間の電解質から分離され、不活性材料ガスケット、PTFEガスケット又はシリコンガスケットは、長さ寸法が少なくともロッド電極の長さ寸法と同じであって、かつ外径がプレート電極の開口部の外径と等しい円筒形状であり、不活性材料ガスケット、PTFEガスケット又はシリコンガスケットは、プレート間を完全に満たしており、80%以上がプレート電極の開口部近傍で開いている。任意選択で、各開口部において、二つのドーナツ形状を有する隔膜が、開口部の上部及び下部に配置され、油若しくは水又は熱伝導性液体若しくは熱伝導性固体と電解質とが混合及び/又は接触するのを完全に防止する。

40

【 0 0 3 7 】

一実施形態において、三次元電極アレイは、金属、ガラス、セラミック、鋼鉄又はポリマー製ロッドがプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置

50

された、一以上の金属、ガラス、セラミック、鋼鉄又はポリマー製ロッドをさらに備える。このような金属、ガラス、セラミック、鋼鉄又はポリマー製ロッドは有用であり、例えば三次元電極アレイに構造的な完全性を提供する。任意選択で、金属、ガラス、セラミック、鋼鉄又はポリマー製ロッドが通過する開口部は、複数のロッド電極が通過する開口部よりも大きい。

【0038】

一実施形態において、三次元電極アレイは、開口部の配列を有する一以上の金属、ガラス、セラミック、鋼鉄又はポリマー製プレートにさらに備え、一以上の金属、ガラス、セラミック、鋼鉄又はポリマー製プレートは、個々の金属、ガラス、セラミック、鋼鉄又はポリマー製プレートの各孔がプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って配置されるように、略平行に配置される。このような金属、ガラス、セラミック、鋼鉄又はポリマー製プレートは有用であり、例えば、三次元電極アレイに構造的な完全性を提供する。

10

【0039】

一実施形態において、三次元電極アレイは、プレート電極及びロッド電極間の空間、プレート電極の各々の間の空間又はロッド電極の各々の内部の空間に配置される流体を流すためにポンプをさらに備える。任意選択で、一以上のロッド電極は中空のチューブを有する。

【0040】

任意選択で、ロッドの各々とそれに対応するプレートの穴の壁面間、及び、有孔プレート間に異なる電解質を使用する場合に、二種類の電解質形の間を分離するため、例えば厚さ数十マイクロメートルの薄膜が含まれる。このような薄膜は、両電解質が液体のような流体の時には有用であり、例えば薄いリングに類似する。任意選択で、セルから不要生成物を取り除き、又は、セルに補強材料を加えるために、薄膜を使用する。取り除くべきセルからの不要生成物の例は、セル内の化学反応によって発生する気相、例えばフロー電池又は鉛酸蓄電池（特に開放形鉛酸蓄電池）で発生する水素ガスである。いくつかの実施形態において、ここで使用される薄膜は、任意選択で、PTFE若しくはPEなどの不活性材料、又は、望ましい細孔径若しくは化学的性質又は望ましい表面挙動を有する他の薄膜製品である。

20

【0041】

一実施形態において、三次元電極アレイは、開口部の配列を有するとともに、シリカゲル、活性炭、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、モンモリロナイト粘土及び分子篩材料及びこれらの任意の組合せからなる群から選択される乾燥剤を含む一以上の乾燥剤プレートをさらに備え、一以上の乾燥剤プレートの各開口部がプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って配置されるように、略平行に配置される。任意選択で、一以上の乾燥剤プレートは、不活性コーティング又はPTFEコーティングを有する。不活性コーティング又はPTFEコーティングは、例えば、三次元電極アレイがLi電池又はLi空気電池であるときに、有用である。任意選択で、不活性コーティング又はPTFEコーティングは、電池の安全性及び/又は性能を向上させる。ある実施形態において、乾燥剤プレートは、水を吸収した後、三次元電極アレイから取り除かれる。

30

40

【0042】

他の一態様において、電気化学セルの温度を制御する方法が提供される。本態様の具体的な方法は、

プレート電極の各々が開口部の配列を有する複数のプレート電極であって、個々のプレート電極の各前記開口部が全ての他のプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って配列するように、略平行配向に配置された複数のプレート電極と、

前記複数のプレート電極と物理的に接触しない複数のロッド電極であって、ロッド電極の各々がプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置された複数のロッド電極とを備え、

第一表面積が前記複数のプレート電極の累積表面積を有し、第二表面積が各開口部の

50

配列の累積表面積を有し、第三表面積が前記複数のロッド電極の各々の累積表面積を有し、

前記複数のプレート電極の各々は電流コレクタを備える、又は前記複数のロッド電極の各々は電流コレクタを備える、又は前記複数のプレート電極の各々及び前記複数のロッド電極の各々は電流コレクタを備える、電気化学セルを準備するステップと、

前記電流コレクタの一つ以上を放熱器又は熱源と熱連通するように配置するステップとを備える。任意選択で、各電流コレクタは、金属、金属合金、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Ti、Al及びこれらの任意の組合せからなる群から選択される材料を、個別に有する。

10

#### 【0043】

一実施形態において、前記電流コレクタを配置するステップは、少なくとも電気化学セルの一部から熱を取り除くステップを含む。一実施形態において、前記電流コレクタを配置するステップは、少なくとも電気化学セルの一部に熱を加えるステップを含む。一実施形態において、前記方法は、一以上の電流コレクタを第二放熱器又は第二熱源と熱連通するように配置するステップをさらに備える。

#### 【0044】

任意選択で、前記電気化学セルは、プレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置された一以上の熱伝導ロッドをさらに備え、前記方法は、一以上の熱伝導ロッドを、放熱器又は熱源と熱連通するように配置するステップをさらに備える。

20

#### 【0045】

いくつかの実施形態において、三次元電極アレイはフロー電池を構成する。任意選択で、三次元電極アレイは、複数のチューブをさらに備え、前記複数のチューブは、チューブの各々がプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置され、少なくとも一つのロッド電極が各チューブ内に配置される。任意選択で、各チューブ内の、チューブの内壁面とロッド電極表面との空間は、流体、電解質、水溶液又は気体で満たされる。任意選択で、チューブの各々の外部壁面及び一以上の開口部の壁面との間の空間は、流体、電解質、水溶液又は気体で満たされ、例えば、各チューブ内の空間に存在する流体、電解質、水溶液又は気体とは異なる。いくつかの実施形態において、前記流体、電解質、水溶液又は気体は、プレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って流れる。任意選択で、各チューブ内の流体は、各チューブ外の流体と逆方向に流れる。

30

#### 【0046】

例えば、ロッドの各々とそれに対応するプレートの穴の壁面間、及び、有孔プレート間に異なる電解質を使用する実施形態において、薄膜が任意選択で提供され、例えば、この薄膜は厚さ約数十マイクロメートルで、例えば両電解質が液体のような流体のときには、二種類の電解質系の間を分離する。任意選択で、薄膜は薄いリングとしうる。任意選択で薄膜を使用することができ、この薄膜は約数十マイクロメートルの厚さで、管状であり、外径が穴と同じで、内径がロッドと同じであり、プレートの上部及び下部の周囲に配置される。

#### 【0047】

任意選択で、電気化学セルの作動中に、セルから不要生成物を取り除き、又は、セルに補強材料を加えるために、薄膜を使用する。取り除くべきセルからの不要生成物の例には、セル内の化学反応によって発生する気相、例えばフロー電池又は鉛酸蓄電池（例えば開放形鉛酸蓄電池）で発生する水素ガスである。ここで使用される薄膜は、任意選択で、PTFE若しくはPEなどの不活性材料、又は、望ましい細孔径若しくは化学的性質又は望ましい表面挙動を有する他の薄膜製品である。

40

#### 【0048】

一実施形態において、セパレータ自体を、流動流体とすることができる。一実施形態において、所望の面積対体積比を有する小粒子が、流動流体セパレータ中を輸送され、より大きな粒子は、流動流体セパレータ中を輸送されない。

50

## 【 0 0 4 9 】

特定の一実施形態において、三次元電極アレイは、複数の第二チューブをさらに備え、前記複数の第二チューブは、各第二チューブがプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置され、少なくとも一つの第二チューブは前記各チューブ内に配置され、少なくとも一つのロッド電極は各第二チューブ内に配置される。本実施形態において、各第二チューブは、任意選択で追加流体を流すことができる空間をさらに有する。

## 【 0 0 5 0 】

本態様における電気化学セルの温度を制御する他の方法は、

プレート電極の各々が開口部の配列を有する複数のプレート電極であって、個々のプレート電極の各前記開口部が全ての他のプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って整列するように、略平行配向に配置された複数のプレート電極と、

前記複数のプレート電極と物理的に接触しない複数のロッド電極であって、ロッド電極の各々がプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置された複数のロッド電極と、

各熱伝導ロッドがプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように配置された一以上の熱伝導ロッドとを備え、第一表面積が前記複数のプレート電極の累積表面積を有し、第二表面積が各開口部の配列の累積表面積を有し、第三表面積が前記複数のロッド電極の各々の累積表面積を有し、

前記複数のプレート電極の各々は電流コレクタを備える、又は前記複数のロッド電極の各々は電流コレクタを備える、又は前記複数のプレート電極の各々及び前記複数のロッド電極の各々は電流コレクタを備える、電気化学セルを提供するステップと、

一以上の電流コレクタを放熱器又は熱源と熱連通するように配置するステップと、を備える。

## 【 0 0 5 1 】

さらに、他の一態様において、電極アレイの製造方法が提供される。本態様の具体的な方法は、プレート電極の各々が開口部の配列を有する複数のプレート電極を準備するステップと、

個々のプレート電極の各開口部が全ての他のプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って配置されるように、前記複数のプレート電極を略平行に配置するステップと、

複数のロッド電極を提供するステップと、

前記複数のロッド電極が前記複数のプレート電極と物理的に接触しないように、かつロッド電極の各々がプレート電極の各々の開口部を通過する整列軸に沿って伸びるように、前記複数のロッド電極を配置するステップとを備える。

## 【 0 0 5 2 】

本態様の特定の方法において、複数のプレート電極を提供するステップは、複数の電流コレクタを準備するステップ及び各電流コレクタの表面の少なくとも一部分上に電極材料を被覆するステップを備える。本態様の特定の方法において、複数のロッド電極を提供するステップは、複数の電流コレクタを提供するステップ及び各電流コレクタの表面の少なくとも一部分上に電極材料を被覆するステップを備える。

## 【 0 0 5 3 】

本態様の特定の方法は、電気化学セルの製造を含む。例えば、電気化学セルの製造方法は、複数のプレート電極の各々と複数のロッド電極の各々との間に電解質を供給するステップをさらに備え、電気化学セルを製造する。任意選択で、この方法は、プレート電極の各々の間及びロッド電極の各々の間に電解質を提供するステップをさらに備える。

## 【 0 0 5 4 】

他の一態様において、レドックスフローエネルギー貯蔵装置が提供される。本態様の装置は、一以上のロッド形状の正極電流コレクタと、交差した棒のグリッド又は格子形状の

10

20

30

40

50



負極電流コレクタと、前記正極及び負極電流コレクタを分離するイオン透過薄膜とを備え、さらに

前記正極電流コレクタ及び前記イオン透過薄膜間に配置された正極を備え、前記正極電流コレクタ及び前記イオン透過薄膜が前記正極を収容する第一の電気活性領域を画成するとともに、前記負極電流コレクタ及び前記イオン透過薄膜間に配置された負極を備え、前記負極電流コレクタ及び前記イオン透過薄膜が前記負極を収容する第二の電気活性領域を画成し、

少なくとも第一及び第二電極の一つは、セルの作動時にイオンを吸収又は放出できる流動性半固体又は濃縮液体イオン貯蔵レドックス組成物を備える。

【0055】

本態様の一実施形態において、正極及び負極は、両方とも流動性半固体又は濃縮液体のイオン貯蔵レドックス組成物を有する。一実施形態において、正極及び負極の一方は流動性半固体又は濃縮液体のイオン貯蔵レドックス組成物を有し、他方の電極は従来の静止電極である。一実施形態において、流動性半固体又は濃縮液体のイオン貯蔵レドックス組成物はゲルを含む。一実施形態において、流動性半固体又は濃縮液体のイオン貯蔵レドックス組成物の定常状態におけるせん断粘度が、レドックスフローエネルギー貯蔵装置の動作温度において、約1 cPと1000000 cPの間である。

【0056】

一実施形態において、流動性半固体のイオン貯蔵レドックス組成物は、非晶質炭素、無秩序炭素、黒鉛状炭素、グラフェン、カーボンナノチューブ又は金属被覆若しくは金属装飾した炭素を含む固体を有する。一実施形態において、流動性半固体のイオン貯蔵レドックス組成物は、金属又は金属合金、半金属又は半金属合金、シリコン又はこれらの任意の組合せを含む固体を有する。一実施形態において、流動性半固体のイオン貯蔵レドックス組成物は、ナノワイヤ、ナノロッド、ナノテトラポッド及びこれらの任意の組合せからなる群から選択されるナノ構造を含む固体を有する。一実施形態において、流動性半固体のイオン貯蔵レドックス組成物は、有機レドックス化合物を含む固体を有する。

【0057】

一実施形態において、レドックスフローエネルギー貯蔵装置は、流動性半固体又は濃縮液体のイオン貯蔵レドックス組成物を貯蔵するための貯蔵タンクをさらに備え、前記貯蔵タンクは前記レドックスフローエネルギー貯蔵装置と流体連通している。任意選択で、レドックスフローエネルギー貯蔵装置は、流動性半固体又は濃縮液体のイオン貯蔵レドックス組成物を正極/負極電気活性領域に導入するための導入口と、流動性半固体又は濃縮液体のイオン貯蔵レドックス組成物を正極/負極電気活性領域から排出するための排出口とを有する。任意選択で、レドックスフローエネルギー貯蔵装置は、流動連通を可能にするために流体輸送装置、例えばポンプを備える流体輸送装置をさらに有する。任意選択で、濃縮液体イオン貯蔵材料は、液体金属合金を含む。

【0058】

他の一態様において、レドックスフローエネルギー貯蔵装置の作動方法を提供する。本態様の方法は、前述のようなレドックスフローエネルギー貯蔵装置を提供するステップと、装置作動時に流動性半固体又は濃縮液体のイオン貯蔵レドックス組成物を電気活性領域に輸送するステップを備える。任意選択で、電気活性領域内の流動性半固体又は濃縮液体のイオン貯蔵レドックス組成物の少なくとも一部分は、作動時に新しい半固体又は濃縮液体のイオン貯蔵レドックス組成物が電気活性領域に導入されることにより補充される。

【0059】

任意選択で、本態様の方法は、劣化した半固体又は濃縮液体のイオン貯蔵材料を、再利用又は再充填するために排出組成物用貯蔵容器に輸送するステップをさらに備える。任意選択で、本態様の方法は、対向電圧差を流動性レドックスエネルギー貯蔵装置に加えるステップと、充電時に、荷電した半固体又は濃縮液体のイオン貯蔵レドックス組成物を、電気活性領域から荷電組成物用貯蔵容器に輸送するステップとをさらに備える。任意選択で、本態様の方法は、対向電圧差を流動性レドックスエネルギー貯蔵装置に加えるステップ

10

20

30

40

50

と、排出された半固体又は濃縮液体のイオン貯蔵レドックス組成物を、充填すべき電気活性領域に輸送するステップとをさらに備える。

【0060】

他の一態様において、有孔プレート電極のスタック及び一群のロッド電極（アスペクト比は任意；円形横断面から非常に多くの矩形横断面まで；断面自体は、例えば大きさが異なるものとする）と、イオン選択性で導電性のセパレータにより互いに分離された、それぞれ電極を有する正極電解質及び負極電解質隔室と、それぞれ正極電解質タンク及び負極電解質タンク及びそれぞれの正極電解質及び負極電解質タンクとそれぞれの隔室との間に流体連通を提供するためのポンプ及び配管を備えるレドックスフロー電池が提供される。使用に際しては、ポンプは電解質をタンクから隔室へ、そしてタンクへ戻るように循環させる。電気は、任意選択で、負荷側へ流れる。電解質管路には、正極電解質及び負極電解質用に、新しい電解質を加えることができるタップ及び使用済み電解質を除去できるタップが、任意選択で設けられる。任意選択で、再充電時に、全ての前記タップへの管路の結合を通して、遠隔ポンプが、遠隔貯蔵槽から新しい正極電解質及び新しい負極電解質を送り込み、他の遠隔貯蔵槽へ使用済み電解質をくみ出す。

10

【0061】

任意選択で、レドックスフロー電池は、負極電解質隔室中のアノードと、正極電解質隔室中のカソードと、電解質隔室間のイオン選択薄膜セパレータと、一方を正極電解質用、他方を負極電解質用とする一对の電解質貯蔵槽と、正極電解質をその貯蔵槽からセル中の正極電解質隔室へ循環させ、正極電解質用貯蔵槽へ戻す電解質供給手段と、使用済み電解質をくみ出し新しい電解質と入れ替えることにより、再充電しうる電池となるようにするための、電解質貯蔵槽及び/又は電解質供給手段への連結部と、をさらに備える。任意選択で、電解質の仕切板又は薄膜は、ロッドの各々及びそれに対応する穴の壁面間の隔膜である、又は、内径及び外径がロッド及び対応する壁面間に嵌合するよう選択された細管形状でロッドの各々と同じ長さの細管形状、若しくは有孔プレートの各々の厚さと同じ長さの細管形状である。

20

【0062】

いかなる特定の理論にも拘束されることを望むことなく、本発明に関連する基本原理の見解又は理解は、本明細書で考察される。機械に関するいかなる説明又は仮説の最終的な妥当性にかかわらず、本発明の実施形態には効力があり、有用であると認識される。

30

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】図1A及び図1Bは三次元電極アレイの一実施形態における構成要素の図である。

【図2】図2A及び図2Bは三次元電極アレイの一実施形態における構成要素の代替断面形状を示す正面図である。

【図3A】三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図3B】三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図4A】二種類の異なる電解質を有する三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図4B】二種類の異なる電解質を有する三次元電極アレイの一実施形態の図である。

40

【図5A】電極アレイの温度制御を行う要素を備える三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図5B】電極アレイの温度制御を行う要素を備える三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図6】プレート間の空間より大きな厚さを有するプレート電極を備える三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図7】図7A及び図7Bは電極間の空間に流体及び固体を備える三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図8】プレート電極に密集配置された開口部を備える三次元電極アレイの一実施形態の図である。

50

【図 9】異なるロッド電極材料を備える三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図 10】異なるプレート電極材料を備える三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図 11】電極の周囲を覆う流体が流れるよう誘導された三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図 12】中空チューブのロッド電極を備える三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図 13 A】プレート電極の周囲を覆う第一流動流体及びロッド電極の周囲を覆う第二流動流体を備える三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図 13 B】プレート電極の周囲を覆う第一流動流体及びロッド電極の周囲を覆う第二流動流体を備える三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図 14】ロッド電極の一実施形態の図である。

【図 15 A】中空チューブのロッド電極を備える三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図 15 B】中空チューブのロッド電極を備える三次元電極アレイの一実施形態の図である。

【図 16 A】複合ロッド電極構造の概略図である。

【図 16 B】複合ロッド電極構造の概略図である。

【図 17 A】任意選択で一以上の流動電解質構成要素を備える三次元電極アレイの概略図である。

【図 17 B】任意選択で一以上の流動電解質構成要素を備える三次元電極アレイの概略図である。

【図 17 C】任意選択で一以上の流動電解質構成要素を備える三次元電極アレイの概略図である。

【図 17 D】任意選択で一以上の流動電解質構成要素を備える三次元電極アレイの概略図である。

【図 17 E】任意選択で一以上の流動電解質構成要素を備える三次元電極アレイの概略図である。

【図 18 A】多孔質ロッドを有する複合ロッド電極構造の図である。

【図 18 B】多孔質ロッドを有する複合ロッド電極構造の図である。

【図 19】三次元電極アレイを備える電気化学セルの充放電サイクルの実験データである。

【図 20】プレート電極の単一開口に複数のロッド電極を示す図である。

【図 21】分岐ロッド電極を備える三次元電極アレイの概略断面図である。挿入図は上面図を示す。

【図 22】ロッド電極を連結するブリッジ型構造を備える三次元電極アレイの概略断面図である。挿入図は上面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0064】

一般に、本明細書において使用される用語及び語句は、その技術分野において認識される意味を有し、当業者に知られる標準的な文書、刊行物及び文脈を参照することにより見つけることができる意味を有する。以下に記載する定義は、本発明の文脈における特別な意味を明確にするために提供される。

【0065】

図面を参照すると、同類の符号は同類の要素を示し、二以上の図面に表される同一の符号は同一の要素を指す。加えて、以下、次に記載の定義が適用されるものとする。

【0066】

「電気化学セル」という用語は、化学エネルギーを電気エネルギーに変換し、又は電気エネルギーを化学エネルギーに変換する装置及び/又は装置の構成要素を指す。電気化学セルは、二以上の電極（例えば正極及び負極）と、電解質とを含み、電極表面で起こる電極反応により、電荷移動過程がもたらされる。電気化学セルには、一次電池、二次電池及

10

20

30

40

50

び電解システムが含まれるが、これらに限定されるものではない。ある実施形態において、電気化学セルという用語には、燃料セル、スーパーキャパシタ、キャパシタ、フロー電池、金属空気電池及び半固体電池が含まれる。一般的なセル及び/又は電池の構造は、当該技術分野で周知であり、例えば米国特許第6489055号明細書、米国特許第4052539号明細書、米国特許第6306540号明細書及びSeel and Dahn J. Electrochem. Soc. 147(3) 892-898 (2000)を参照されたい。

【0067】

「容量」という用語は、電気化学セルの特性の一つであり、電池などの電気化学セルが保持可能な全電荷量を指す。容量は、通常、アンペア時という単位で示される。「比容量」という用語は、電池などの電気化学セルにおける単位重量当たりの出力容量を指す。比容量は、通常、アンペア時  $\text{kg}^{-1}$  という単位で示される。

10

【0068】

「放電率」という用語は、電気化学セルが放電する電流量を指す。放電電流は、アンペア時という単位で示されうる。あるいは、放電電流は、電気化学セルの定格容量により正規化され、 $C/(Xt)$  で示されうる。ここで、 $C$  は電気化学セルの容量、 $X$  は変数、 $t$  は特定の単位時間であり、本明細書では単位時間を1時間とする。

【0069】

「電流密度」は、単位電極面積あたりに流れる電流を指す。

【0070】

電極とは、イオン及び電子を電解質及び外部回路と交換する導電体を指す。「正極」及び「カソード」は、本明細書中では同義に用いられ、電気化学セルにおいて、電極電位がより高い(すなわち、負極よりも高い)電極を指す。「負極」及び「アノード」は、本明細書中では同義に用いられ、電気化学セルにおいて、電極電位がより低い(すなわち、正極よりも低い)電極を指す。カソード還元とは、化学種における電子の獲得を指し、アノード酸化とは、化学種における電子の放出を指す。本電気化学セルにおける正極及び負極は、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛粉末、コークス、炭素繊維、グラフェン、金属粉のような導電性希釈剤をさらに含むことができ、及び/又はポリマー接着剤のような結合剤をさらに含むことができる。一部の実施形態においては、正極の有用な結合剤として、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)のようなフルオロポリマーを含む。本発明における正極及び負極は、薄膜電極構造のような薄い電極設計を含め、電気化学及び電池科学における技術分野で周知である種々の有用な構造及び形状因子で提供され得る。電極は、本明細書において開示された方法及び本技術分野において周知の方法、例えば米国特許第4052539号明細書、米国特許第6306540号明細書及び米国特許第6852446号明細書で開示された方法で製造される。一部の実施形態においては、電極は通常、電極材料、導電性不活性材料、結合剤及び液体キャリアのスラリーを電極電流コレクタ上に堆積させ、その後、キャリアを蒸発させて、電流コレクタと電気接触する粘性塊を残すことにより、製造される。

20

30

【0071】

「電極電位」は、化学種が異なる酸化(原子価)状態で電極内部又は電極に接触して存在するために、通常は、参照電極に対して計測される電圧を指す。

40

【0072】

「電解質」は、固体状態、(最も一般的には)液体状態、又は、ほとんど稀であるが気体状態(例えば、プラズマ)のイオン導電体を指す。

【0073】

「標準電極電位」( $E^\circ$ )は、溶質濃度1M、気体圧力1気圧、気温摂氏25度における電極電位を指す。本明細書で使用されるように、標準電極電位は、標準水素電極を基準に測定される。

【0074】

「活性材料」は、電気化学セルにエネルギーを蓄積及び/又は供給する電気化学反応に係わる電極中の材料を指す。

50

## 【 0 0 7 5 】

「陽イオン」は、正電荷を帯びたイオンを指し、「陰イオン」は、負電荷を帯びたイオンを指す。

## 【 0 0 7 6 】

「電気接触」及び「電気連通」は、ある物体から他の物体に電流が効率的に流れるような、一つ以上の物体の配列を指す。例えば、一部の実施形態においては、二つの物体間に100以下の電気抵抗がある場合、これらの物体は互いに電気連通していると考えられる。電気接触は、例えば電気相互接続などの外部装置又は外部回路との電気連通を確立するために用いられる装置又は物体の構成要素も示すことができる。「電気連通」は、電子の移動形態のように、二以上の材料及び/又は構造間において電荷を移動させる能力も指す。一部の実施形態においては、電気連通の構成要素は、間接的な電気連通であり、電子信号又は電荷担体が、ある構成要素から他の構成要素へ、回路などの、構成要素を隔てる一以上の中間構造を経由して、間接的に移動される。

10

## 【 0 0 7 7 】

「熱接触」及び「熱連通」は同義に用いられ、電流コレクタ又は熱伝導ロッド及び放熱器又は熱源などの要素又は材料の向き又は位置を指し、二つの要素が熱的に分離され、又は熱的に絶縁される場合よりも、効率的な熱の伝達が行われる。要素又は材料は、それらが熱的に分離又は絶縁されている場合よりも速くそれらの間を熱が伝達すれば、熱連通又は熱接触状態にあるとみなせる。二つの要素が熱連通又は熱接触すると、熱平衡状態又は熱定常状態に達し、一部の実施形態においては、常に互いに熱平衡状態又は熱定常状態であると考えることができる。一部の実施形態においては、互いに熱連通状態にある要素は、熱伝導性材料、又は中間の熱伝導性材料若しくは装置構成要素で互いに分離される。一部の実施形態においては、互いに熱連通状態にある要素は、1 μm以下の距離で分離される。一部の実施形態においては、互いに熱連通状態にある要素は物理的な接触により提供される。

20

## 【 0 0 7 8 】

図1Aは、三次元電極アレイの一実施形態を示すプレート電極101の図を提供するものであり、側面図101A、上面図101B、正面図101C及び斜視図101Dを含むものである。ここで、プレート電極101は、それぞれ円形状の複数の開口部102を有する。図1Bは、三次元電極アレイの一実施形態を示すロッド電極103の図を提供するものであり、正面図103A、側面図103B及び斜視図103Dを含む。ここで、ロッド電極103は円形の断面形状を有する。

30

## 【 0 0 7 9 】

図2Aは、プレート電極の正面図を提供するものである。ここで、プレート電極は種々の形状の複数の開口部を有する。図2Bは、複数のロッド電極の正面図を提供するものであり、種々の有用な断面形状を示している。

## 【 0 0 8 0 】

図3A及び3Bは、三次元電極アレイ304の図を提供するものである。図3Aは、側面図304A及び上面図304Bを示し、図3Bは、正面図304C及び斜視図304Dを示すものである。三次元電極アレイ304は、6個のプレート電極301及び18個のロッド電極303を有する。ここで、ロッド電極303の各々は、6個のプレート電極301の各々の開口部302を通過する。必要に応じ、プレート電極の各々の間と、ロッド電極の各々の間と、プレート電極の各々及びロッド電極の各々の間(すなわち、開口部内)の空間は、電解質で満たされる。

40

## 【 0 0 8 1 】

図4A及び4Bは、三次元電極アレイ404の図を提供するものである。図4Aは、側面図404A及び上面図404Bを示し、図4Bは、正面図404C及び斜視図404Dを示すものである。三次元電極アレイ404は、6個のプレート電極401及び18個のロッド電極403を有する。ここで、ロッド電極403の各々は、6個のプレート電極401の各々の開口部402を通過する。プレート電極の各々には、両側面に第一電解質4

50

05が配置されている。ロッド電極の各々は、第二電解質406で周囲を覆われている。本実施形態において、第二電解質406及びロッド電極403は、完全に開口部402をふさいでいる。本実施形態において、第一電解質405と第二電解質406とは異なる。明確にするため、図404A及び404Bに、ロッド電極403及び周囲を覆う第二電解質406の断面図が示されている。

【0082】

図5A及び5Bは、三次元電極アレイ504の図を提供するものである。図5Aは、側面図504A及び上面図504Bを示し、図5Bは、正面図504C及び斜視図504Dを示すものである。三次元電極アレイ504は、6個のプレート電極501及び18個のロッド電極503を有する。ここで、ロッド電極503の各々は、6個のプレート電極501の各々の開口部502を通過する。本実施形態において、ロッド電極の各々は、電流コレクタ507を有する。必要に応じ、一以上の電流コレクタ507は、三次元電極アレイの温度を制御するために、放熱器又は熱源と熱連通するように配置される。

10

【0083】

図6は、三次元電極アレイ604の図を提供するものであり、側面図604A及び斜視図604Bを示すものである。本実施形態において、プレート電極601間の空間は、プレート電極601の厚さよりも小さい。

【0084】

図7Aは、三次元電極アレイ704Aの側面図を提供するものであり、プレート電極701及びロッド電極703間の空間は、気体又は液体などの流体708で満たされている。図7Bは、三次元電極アレイ704Bの側面図を提供するものであり、プレート電極701間の空間は固体709で満たされている。

20

【0085】

図8は、三次元電極アレイ804の図を提供するものである。図8は、正面図804A、側面図804B及び斜視図804Cを示すものである。本実施形態において、7個のプレート電極801と48個のロッド電極803とがある。プレート電極の開口部802は、本実施形態において密集しており、例えば、開口部802の直径の10%より狭い間隔となっている。

【0086】

図9は、三次元電極アレイ904の図を提供するものであり、正面図904A及び斜視図904Bを示すものである。本実施形態において、ロッド電極は二種類の異なる材料、第一ロッド電極材料902Aと第二ロッド電極材料902Bとを含む。

30

【0087】

図10は、三次元電極アレイ1004の図を提供するものであり、側面図1004A及び斜視図1004Bを示すものである。本実施形態において、プレート電極は、二種類の異なる材料、第一プレート電極材料1001Aと第二プレート電極材料1001Bとを含む。任意選択の実施形態として、多数のプレート電極材料及び多数のロッド電極材料を有する実施形態も含む。

【0088】

図11は、三次元電極アレイ1104の図を提供するものであり、側面図1104A及び正面図1104Bを含むものである。本実施形態において、細いチューブ1110が、プレート電極1101の各開口部をふさいでいる。プレート電極1101間の空間は、第一流体1108Aで満たされている。明確にするため、電解質1108Aは正面図1104Bには示さない。各細いチューブ1110は、第二流体1108Bで満たされており、ロッド電極1103の周囲を覆っている。ここで、ロッド電極1103は、電子コレクタ1107を有する。本実施形態において、流体1108Bが矢印で示す方向に流れるような流れが提供されている。

40

【0089】

図12は、三次元電極アレイ1204の図を提供するものであり、斜視図1204A及び側面図1204Bを示すものである。本実施形態において、ロッド電極1203は中空

50

管として構成され、流体が、ロッド電極 1203 の内部を矢印で示す方向に流れることができる。中空ロッド電極を有するある実施形態は、電極アレイの温度調節、燃料セル、金属空気電池及びフロー電池などの種々の用途に有用である。ある実施形態において、ロッド電極 1203 は、多孔質材料を有する。

#### 【0090】

図 13A 及び 13B は、三次元電極アレイ 1304 の図を提供するものであり、斜視図 1304A、正面断面図 1304B 及び上面図 1304C を含むものである。本実施形態は、3 個のプレート電極 1301 及び 6 個のロッド電極 1303 を有する。ここで、プレート電極 1301 間の空間は、第一流体 1308A で満たされている。明確にするため、斜視図 1304A には、第一流体 1308A を示さない。ロッド電極 1303 の各々の周囲を覆っているのは、第二流体 1308B で満たされた細いチューブ 1310 である。各細いチューブ 1310 は、プレート電極 1301 の全開口部をふさいでいる。正面断面図 1304B 及び上面図 1304C において、細いチューブ 1310 は、点線で示される。実施形態において、第二流体 1308B は、例えば正面断面図 1304B の矢印で示されるように、細いチューブ 1310 の内部を流れるよう誘導される。実施形態において、第一流体 1308A は、例えば図 13B の矢印で示されるように、プレート電極 1301 間の空間全体にわたって流れるよう誘導される。第一流体 1308A は、プレート電極 1301 間の空間を流れ、第二流体 1308B は、細いチューブ 1310 内を流れる。

10

#### 【0091】

プレート電極 1301 は、所望により黒鉛を含み、所望によりアノードとして有用である。ロッド電極 1303 は、所望によりカソードとして有用である。ロッド電極 1303 は、所望により、カーボンシェルを含み、銅を含む電子コレクタ（図示せず）を含む。第一流体 1308A 及び第二流体 1308B は、所望により、それぞれ電解質を含む。三次元電極アレイ 1304 が半固体電池の構成要素となる実施形態において、第一流体 1308A は、第一電解質及び第一活性材料を含み、第二流体 1308B は、第二電解質及び第二活性材料を含む。三次元電極アレイ 1304 がフロー電池の構成要素となる実施形態において、第一流体 1308A は、第一電解質を含み、第二流体 1308B は、第二電解質を含む。三次元電極アレイ 1304 が燃料セルの構成要素となる実施形態において、第一流体 1308A は、 $H_2$  のような燃料を含み、第二流体 1308B は、空気のような酸素含有流体を含む。

20

30

#### 【0092】

図 14 は、ロッド電極の実施形態 1403 の図を提供するものであり、端面図 1404A 及び断面図 1404B を含むものである。本実施形態において、ロッド電極 1403 の各々は、ロッド内部コア 1403A とロッド外部シェル 1403B とを含む電極対を備える。本実施形態において、ロッド内部コア 1403A は、第一電子コレクタ 1407A を含む。本実施形態において、ロッド外部シェル 1403B は、第二電子コレクタ 1407B を含む。ロッド内部コア 1403A とロッド外部シェル 1403B との間は、材料 1408 である。ある実施形態において、ロッド電極 1403 の各々は電気化学セルであり、材料 1408 は電解質を含む。

#### 【0093】

図 14 に示される本実施形態のロッド電極は、例えば、本明細書中において記載されるいかなる三次元電極アレイにも有用である。ロッド内部コア及びプレート電極は、所望により、同一又は実質的に同一の材料を有する。かかる実施形態は、例えば、ロッド外部シェル材料の量に対する、ロッド内部コア/プレート材料の量の比率を高めるのに有用である。

40

#### 【0094】

図 15A 及び 15B は、三次元電極アレイの立体図を提供するものである。本実施形態において、多数のプレート電極が積み重ねられ、プレート電極間に固体電解質のような材料を挟んでいる。電流コレクタを有する多数のロッド電極が示されている。電流コレクタは、所望により、電極アレイに構造的剛性を与えるために、張力がかかった状態に保たれ

50

る。

【0095】

図16A及び16Bは、複合ロッド電極構造の図を提供するものである。図16Aは、電極1601、電極1602、電流コレクタ1603及び電解質1604を含む複合ロッド電極構造1600の端面図を提供するものである。図16Bは、側面断面図を提供するものであり、こちらも電極1601、電極1602、電流コレクタ1603及び電解質1604を示すものである。本実施形態において、電極1601はアノードであり、電極1602はカソードである。あるいは、本発明は、電極1601がカソードであり、電極1602がアノードである複合ロッド電極も含むことができる。本実施形態において、複合ロッド電極構造1600は、電気化学セル、燃料セル、フロー電池、金属空気電池又はスーパージャパン装置を提供する。

10

【0096】

図17A～17Eは、三次元電極アレイの概略図を提供するものであり、所望により、一以上の流動電解質を構成要素として含む。図17Aは、プレート電極1701A、ロッド電極1702A、第一電解質1703A、第二電解質1704A及び薄膜1705Aを有する電極アレイの電極構造1700Aの側面図を提供するものである。この図において示されるように、ロッド電極1702Aは、プレート電極1701Aに設けられた孔を通して伸長している。ロッド電極1702Aは、アレイ形状に配列され、プレート電極1701Aは、スタック形状に配列される。一実施形態において、プレート電極1701A及びロッド電極1702Aは、固体電極である。一実施形態において、第一電解質1703A及び第二電解質1704Aは、それぞれ固体、ゲル又は流体電解質である。一実施形態において、例えば、第一電解質1703A及び第二電解質1704Aは、同一の電解質である。一代替実施形態において、例えば、第一電解質1703A及び第二電解質1704Aは、異なる電解質である。一実施形態において、薄膜1705Aは、固体薄膜であり、プレート電極1701A及びロッド電極1702A間の隔膜を提供している。

20

【0097】

図17Bは、プレート電極1701B、ロッド電極1702B及び薄膜1705Bを含む電極アレイ構造1700Bの側面図を提供するものであり、例えば、流動第一電解質1703B及び流動第二電解質1704Bを有する流動電解質構造を含む実施形態を示すものである。図17Bにおいて、矢印は、電解質の流れる方向を示す。一実施形態において、電解質1703Bは、例えば、酸化還元反応に関係する活性ナノ粒子及び/又は微粒子を所望により含む流動流体である。一実施形態において、電解質1704Bは、例えば、酸化還元反応に関係するナノ粒子及び/又は微粒子などの、活性ナノ粒子及び/又は微粒子を所望により含む流体である。

30

【0098】

図17Cは、例えば電気化学セル用の、プレート電極1701C、ロッド電極1702C、第一電解質1703C、第二電解質1704C、薄膜1705C及び空間1706Cを含む電極アレイ構造1700Cの側面図を提供するものである。一実施形態において、例えば、空間1706Cは、セルの温度を制御するため、又は、例えば薄膜1705Cを通してセルから不要生成物を取り除くために、液体で満たされる。一実施形態において、例えば、空間1706Cは、電解質、又は多孔質PE若しくは多孔質PPと電解質とで満たされる。

40

【0099】

図17D及び17Eは、例えば、流動第一電解質1703C及び流動第二電解質1704Cを有する、流動電解質構造で使用される複合ロッド電極構造1700Cの側面図を提供するものである。図17D及び17Eにおいて、矢印は、電解質の流れる方向を示す。図17Dに示されるように、例えば、本システムは流動第一電解質1703C及び流動第二電解質1704Cを含むことができる。図17Eに示されるように、例えば、本システムは、流動第一電解質1703C、流動第二電解質1704C及び空間1706Cを流れる電解質を含むことができる。第一電解質1703Cと第二電解質1704Cとが混ざる

50



のを防ぐために、例えば不活性材料の細いチューブを含む隔膜 1707C が所望により設けられる。

#### 【0100】

図18A及び18Bは、多孔質ロッドを含む複合ロッド電極の図を提供するものである。図18Aは、アノード又はカソード1801、電流コレクタ1803、電解質1804及び孔1805を含む、複合ロッド電極構造1800の端面図を提供するものである。図18Bは、アノード又はカソード1801、電流コレクタ1803、電解質1804及び孔1805を含む、複合ロッド電極1800の断面図を提供するものである。一実施形態において、電解質1804は流体を含む。一実施形態において、電解質1804は固体を含む。一実施形態において、電解質1804は流体及びセパレータを含む。一実施形態において、孔1805は、複合ロッド電極構造1800内部から、例えばプレート電極及びプレート電極間の空間のような、複合ロッド電極構造1800外部の構成要素への、電解質1804の流体連通を提供する。

10

#### 【0101】

図19は、三次元電極アレイを有する電気化学セルの実施形態で循環される、 $E_{we}$ 対時間及び電流( $I$ )対時間を含めた、充放電曲線を示すデータを提供するものである。本実施形態の場合、セルは、 $LiMn_2O_4$ からなる二つの平行プレートを含み、平行プレートの各寸法は、 $LiMn_2O_4$ のプレート電極の間に形成された厚さ0.01mmのアルミニウム電流コレクタを含めて、10mm×10mm×0.2mmである。このセルは、直径0.1mmの銅製電子コレクタコアを含んだ、直径2.5mmの黒鉛ロッド電極を四つ有する。図19に示される電圧及び $E_{we}$ は、標準水素電極(SHE)に対するものである。

20

#### 【0102】

図20は、プレート電極の単一開口の図を提供するものであり、多数のロッド電極2001が一つのプレート電極内に配置されている。ここで、ロッド電極は、電子コレクタ2003を含み、開口部は、流体2004で満たされている。流体2004は、所望により電解質としうる。一実施形態において、流体2004は、例えば、酸化還元反応に関係するナノ粒子及び/又は微粒子などの、活性ナノ粒子及び/又は微粒子を所望により含む流体である。

30

#### 【0103】

図21は、分岐ロッド電極を有する三次元電極アレイの概略側面断面図を提供するものである。挿入図は、上面図を示すものである。ここで、この電極アレイは、プレート電極2101、ロッド電極2102及び電解質2103を含む。プレート電極2101間に空間が提供されており、所望により、固体、流体又はゲルの電解質2104で満たされている。明確にするため、挿入図に電解質2104は示さない。ロッド電極2102は、プレート電極2101内の開口部から、側面方向に沿って分岐する。所望により、プレート電極2101からロッド電極2102を分離している電解質2103は、ロッド電極2102に塗膜として塗布される。

#### 【0104】

図22は、ロッド電極を連結するブリッジ型構造を含んだ三次元電極アレイの概略側面断面図を提供するものである。挿入図は、上面図を示すものである。ここで、この電極アレイは、プレート電極2201、ロッド電極2202及び電解質2203を含む。プレート電極2201間に空間(断面図において明確に図示せず)が提供されており、所望により、固体、流体又はゲルの電解質2204で満たされている。ここで、挿入図は、ロッド電極2202と電解質2203との周囲を覆っている電解質2204を示す。ロッド電極2202は、プレート電極2101内の開口部から、側面方向に沿って隣接するロッド電極2203までブリッジを形成する。所望により、プレート電極2201からロッド電極2202を分離している電解質2203は、ロッド電極2202に塗膜として塗布される。

40

#### 【0105】

50

当業者に理解されるように、提供された図は、本発明の実施形態を例示するものである。他に記載のない限り、図に示される寸法は、正確に示されているものではない。図示された実施形態の方向は、水平方向及び垂直方向の両方を含むものである。すなわち、実施形態が単一の方向から図示されている場合、他の方向、つまり90°回転された実施形態も示されている。

**【0106】**

全ての設計において、所望によりいくつかの穴を構造的な完全性のみのために使用し、例えば鋼鉄ロッドなどの、金属、セラミック、ガラス又はポリマー製のロッドを使用することができることに留意されたい。これらの穴は、所望により電極ロッドの穴よりも直径を大きくすることができる。いくつかの下方の空間には、構造的な完全性のみのために、金属又はセラミック製のプレートを使用することで、平行プレートも任意で使用される。例えば、鋼鉄プレート又はガラスプレートが使用される。

10

**【0107】**

本明細書中に記載される設計の利点は、例えば、セルが多数の個別のロッド及びプレートから構成されているとき、より簡単かつ短時間で保全が可能であるということである。他の利点は、体積/接地面積の比率及び有効表面積/設置面積の比率を、従来技術の設計よりも飛躍的に高められるため、電解質が蒸発するという問題（例えば、金属空気電池及び燃料セルでは、主要な問題である）又は周囲の空気中の湿分が混入するという問題は、極めて少ないということである。

**【0108】**

電流コレクタは、所望により、三次元セル内に含まれる。電流コレクタは、充放電の電子の伝達に有用であるだけでなく、電流コレクタは、所望により、セルの機械構造的安定性を提供する。電流コレクタは、所望により、セルの温度制御に役立つため、電池の過熱を防ぎ、性能を高めるとともに寿命を延ばすことが可能である。

20

**【0109】**

所望により、電流コレクタ/温度制御素子は、固体であり、又はチューブパイプ内を流れる溶融金属若しくは溶融塩のような液体であり、又は、例えばAl、Cu又はNiなどの電子を伝達する金属チューブとすることができる。チューブ内は、一端から他端へ流ることが可能な空気若しくは油若しくは水などの冷却液、又は熱伝導流体のような流体であって、例えば、電気自動車、再生可能エネルギー貯蔵装置及びグリッド貯蔵装置のような中程度の大きさのアプリケーションのためのセル内の温度制御に有用である。

30

**【0110】**

流体電解質を含む実施形態の場合、ロッド及びプレートの壁面間にセパレータを任意に含み、ロッドと壁面とが接触するのを防ぐ。例えば、有用な材料はPE若しくはPP又はセルガード社からの材料の組合せが有用である。厚さは、例えば、0.010mmから0.5mm、又は約0.02mmである。

**【0111】**

黒鉛単独又はAlなどの金属との結合物は、所望により、電流コレクタとして有用であることに留意されたい。所望により、電解質はイミド塩を含むものとする。

**【0112】**

現在の設計において重要な利点は、寿命が長いということである。従来の設計と比較してセルはより均質であるため、材料変形及び温度分布がより均等になる。その結果、応力が低下し、ひび割れが少なくなり、疲労が低下して、セルの寿命が長くなる。

40

**【0113】**

平行プレート間の隙間は、所望により温度制御のためのみに用いられる材料、例えば熱伝導性及び相転移を用いることが可能なヒートパイプ又はヒートピンで満たされる。これは特に、電気自動車又はグリッド貯蔵などの中程度の大きさにおいて有用である。例として、そのような材料は、薄い鋼又は銅のような金属からなるスクリーン（例えば、小型セル用の厚さ数マイクロメートルから、大型セル用の厚さ数センチメートル）である。スクリーンとロッドとの接触はない。

50

## 【 0 1 1 4 】

プレート間の空間は、サーモスタットを使ってセルの温度を一定に保つため、任意で、油若しくは水又は熱伝導流体で満たされる。この液体は、所望により、(ロッドと同じ長さの)円柱形状で、外径が穴径と同じであり、厚さが例えば約1mmである不活性材料(例えば、PTFE又はシリコン)のガスケットを使用することにより、ロッドと穴の壁面との間にある電解質から分離されており、電解質は、プレート間で中実で、穴の壁面の近傍で80%以上開いている。さらに、冷却液と電解質とが混合されるのを防ぐため、各穴には、ドーナツ形状に形成された幅0.05、厚さ0.05の、二つの隔膜が、所望により、穴の上部及び下部に配置される。

## 【 0 1 1 5 】

電極アレイの温度を制御するため、気体又は液体の冷却剤が所望により使用される。気体冷却剤として有用なものには、空気、水素、不活性ガスであり、例えば窒素、ヘリウム若しくは二酸化炭素、六フッ化硫黄、又は蒸気が含まれる。液体冷却剤として有用なものには、油、鉱油、ヒマシ油、水、脱イオン水、重水、液化ネオン、熔融塩、NaF-NaBF<sub>4</sub>、FLiNaK、液体鉛、液体鉛ビスマス合金、シリコン油、フルオロカーボン油、フレオン、ハロメタン、アンモニア、二酸化硫黄、二酸化炭素、ポリアルキレングリコール、又は、例えばベタイン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等の有機化学薬品溶液が含まれる。冷却剤として有用なものには、液体窒素、液体ヘリウム、液体水素のような液体が、さらに含まれる。冷却剤は、所望により、ドライアイスやウォータアイスのような固体とすることができる。冷却剤として有用なものには、酸化銅、アルミナ、二酸化チタン、カーボンナノチューブ、炭素粉、シリカ、又は銅若しくは銀のような金属からなる(大きさ10nmから数mmの)微粒子を水のような液体キャリアに拡散してなるナノ流体又は半固体が含まれる。

## 【 0 1 1 6 】

各電極、各電解質又は各誘電材料は、所望により、第一材料の少なくとも片面が第二材料で被覆された層状複合体のような不均質な材料とすることができる。

## 【 0 1 1 7 】

本発明は、以下に示す非限定の実施例によって、理解をさらに深めることができる。

## 【 0 1 1 8 】

実施例1：産業上の利用

世界的に電気の需要がますます高まっている。同時に、世界中の天然資源を消耗し続ける従来の炭素中心の発電を補い、及び/又はこれに代わるものとして、また、電力需要の高まりに応えるものとして、再利用可能エネルギーを利用することが、ますます推進されている。

## 【 0 1 1 9 】

再利用可能エネルギーを集め、利用するために、太陽セル、太陽光ミラーアレイ及び風力タービンのような、さまざまな解決策が開発されてきた。太陽セルは、半導体技術を利用して、太陽光から直流エネルギーを発生させる。太陽光ミラーアレイは、太陽の放射熱エネルギーを吸収する熱伝導流体を有する受光パイプに、太陽光を集中させる。この熱伝導流体は、その後ポンプでタービンに送られ、水を加熱することにより蒸気が発生し、タービンが回転して発電される。風力タービンは、一以上の翼を利用して、風力エネルギーを回転エネルギーに変換させることで、発電機に接続されたロータが回転するため、風が吹いたときに発電される。3つの解決策は全て、関連する再利用可能電力源(太陽又は風)が利用可能な場合に発電され、多くの地域がこれらのクリーンで再利用可能な電力の恩恵を受けている。

## 【 0 1 2 0 】

太陽又は風が利用できないとき、このような解決策では発電できず、再利用不可能なエネルギー解決策にしばしば切り替えられる。再利用可能電力源が利用できないとき、又はピーク需要に対応できないときに、エネルギー需要を補うため、再利用可能電力源により発電された余剰エネルギーを貯蔵する何らかの手段が必要とされる。これまで人類は、熱

10

20

30

40

50

をエネルギーとして貯蔵するための候補として、溶融塩による蓄熱を試みてきた。しかし、その技術は非常に高価である。

【0121】

本実施例では、電気化学エネルギー貯蔵装置について記載する。電気化学エネルギー貯蔵装置は、少なくとも、互いに絶縁されている正極端子と負極端子とを備える。また、電気化学エネルギー貯蔵装置は、両端子間に、固体、流体又は気体の非導電性材料を有する。この媒体は、端子に使用される材料のイオンの一部のための導体となる。電子の移動を容易にするため、金属のような導電性材料を、端子の外部表面に使用することができる。電気化学エネルギー貯蔵システムを構成し、制御する関連手法も開示される。電気化学エネルギー貯蔵システムの電荷交換器として、電気化学エネルギー貯蔵装置を利用した電気化学エネルギー電力システムが、さらに開示される。

10

【0122】

端子間の媒体は、塩、塩混合物、共晶塩混合物、硝酸リチウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、硝酸カルシウム、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸ルビジウム、炭酸マグネシウム、水酸化リチウム、フッ化リチウム、フッ化ベリリウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化鉄、塩化スズ、塩化亜鉛、硫酸、水及びこれらの任意の組合せを含む群から選択することができる。

【0123】

端子は、平板状、管状、円筒状、又はそれらの一部分などの任意の形状及び配列を有することもできる。

20

【0124】

所望により、貯蔵装置全体は非導電性容器に収容される。

【0125】

特に媒体が流体又は気体である場合、物理的な接触によるショートを防ぐために、所望により、端子間に、非導電性スペーサを使用することが可能である。

【0126】

所望により、容器は、プラスチック、セラミック、耐火レンガ、耐火性材料、キャスト耐火物、耐火性レンガ、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、シリカ ( $SiO_2$ )、マグネシア ( $MgO$ )、ジルコニア ( $ZrO_2$ )、酸化クロム ( $Cr_2O_3$ )、酸化鉄 ( $Fe_2O_3$ )、酸化カルシウム ( $CaO$ )、炭化ケイ素 ( $SiC$ )、炭素 ( $C$ ) の混合物；金属材料、普通炭素鋼；合金鋼、マンガン、シリコン、シリコンマンガン、ニッケル、ニッケルクロム、モリブデン、ニッケルモリブデン、クロム、クロムモリブデン、クロムモリブデンコバルト、シリコンモリブデン、マンガンシリコンモリブデン、ニッケルクロムモリブデン、シリコンクロムモリブデン、マンガンクロムモリブデン、マンガンシリコンクロムモリブデン、バナジウム、クロムバナジウム、シリコンクロムバナジウム、マンガンシリコンクロムバナジウム、クロムバナジウムモリブデン、マンガンシリコンクロムバナジウムモリブデン、クロムタングステン、クロムタングステンモリブデン、クロムタングステンバナジウム、クロムバナジウムタングステンモリブデン、クロムバナジウムタングステンコバルト、クロムバナジウムタングステンモリブデンコバルト；ステンレス鋼、オーステナイト、フェライト、マルテンサイト、デュプレックス、時効硬化、スーパーオーステナイト、スーパーフェライト；ニッケル合金、ニッケルクロム鉄、ニッケルクロム鉄アルミニウム、ニッケルクロム鉄アルミニウムチタン、ニッケルクロム鉄アルミニウムチタンニオブ、ニッケルクロム鉄コバルトモリブデン、ニッケルクロム鉄ニオブ、ニッケルクロム鉄モリブデンニオブ、ニッケルクロム鉄モリブデンニオブチタンアルミニウム、ニッケルクロムモリブデン鉄タングステン、ニッケルクロム鉄モリブデン銅チタン、ニッケルクロム鉄モリブデンチタン、ニッケル鉄コバルトアルミニウムチタンニオブ、ニッケル銅、ニッケル銅アルミニウムチタン、ニッケルモリブデンクロム鉄、ニッケルクロムモリブデン銅、ニッケルクロムモリブデン鉄タングステン銅及びニッケルクロムモリブデンを含む群から選択される材料のような、導電性材料又は非導電性材料により構成される。

30

40

50

## 【 0 1 2 7 】

貯蔵システムの基礎は、土、耐火レンガ、耐火性材料、コンクリート、キャストブル耐火物、耐火コンクリート、耐火セメント、絶縁耐火物、吹付混合物、ラミング混合物、耐火プラスチック、耐火性レンガ、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、シリカ ( $SiO_2$ )、マグネシア ( $MgO$ )、ジルコニア ( $ZrO_2$ )、酸化クロム ( $Cr_2O_3$ )、酸化鉄 ( $Fe_2O_3$ )、酸化カルシウム ( $CaO$ )、炭化ケイ素 ( $SiC$ )、炭素 ( $C$ ) の混合物；金属材料、炭素鋼；合金鋼、マンガン、シリコン、シリコンマンガン、ニッケル、ニッケルクロム、モリブデン、ニッケルモリブデン、クロム、クロムモリブデン、クロムモリブデンコバルト、シリコンモリブデン、マンガンシリコンモリブデン、ニッケルクロムモリブデン、シリコンクロムモリブデン、マンガンクロムモリブデン、マンガンシリコンクロムモリブデン、バナジウム、クロムバナジウム、シリコンクロムバナジウム、マンガンシリコンクロムバナジウム、クロムバナジウムモリブデン、マンガンシリコンクロムバナジウムモリブデン、クロムタングステン、クロムタングステンモリブデン、クロムタングステンバナジウム、クロムバナジウムタングステンモリブデン、クロムバナジウムタングステンコバルト、クロムバナジウムタングステンモリブデンコバルト；ステンレス鋼、オーステナイト、フェライト、マルテンサイト、デュプレックス、時効硬化、スーパーオーステナイト、スーパーフェライト；ニッケル合金、ニッケルクロム鉄、ニッケルクロム鉄アルミニウム、ニッケルクロム鉄アルミニウムチタン、ニッケルクロム鉄アルミニウムチタンニオブ、ニッケルクロム鉄コバルトモリブデン、ニッケルクロム鉄ニオブ、ニッケルクロム鉄モリブデンニオブ、ニッケルクロム鉄モリブデンニオブチタンアルミニウム、ニッケルクロムモリブデン鉄タングステン、ニッケルクロム鉄モリブデン銅チタン、ニッケルクロム鉄モリブデンチタン、ニッケル鉄コバルトアルミニウムチタンニオブ、ニッケル銅、ニッケル銅アルミニウムチタン、ニッケルモリブデンクロム鉄、ニッケルクロムモリブデン銅、ニッケルクロムモリブデン鉄タングステン銅及びニッケルクロムモリブデンを含む群から選択される材料により構成される。

10

20

## 【 0 1 2 8 】

実施形態において、エネルギー貯蔵システムは、端子が垂直に向くように、端子が地面に向くように、端子が水平に向くように、又は端子が地面に向かないで例えば地面と垂直となるように配置されうる。

## 【 0 1 2 9 】

所望により、一群の端子は並列配置又は直列配置で使用されうる。

30

## 【 0 1 3 0 】

所望により、端子は、酸化鉄、金属、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、普通炭素鋼、黒鉛、鉛金属、二酸化鉛、合金鋼、マンガン、シリコン、シリコンマンガン、ニッケル、ニッケルクロム、モリブデン、ニッケルモリブデン、クロム、クロムモリブデン、クロムモリブデンコバルト、シリコンモリブデン、マンガンシリコンモリブデン、ニッケルクロムモリブデン、シリコンクロムモリブデン、マンガンクロムモリブデン、マンガンシリコンクロムモリブデン、バナジウム、クロムバナジウム、シリコンクロムバナジウム、マンガンシリコンクロムバナジウム、クロムバナジウムモリブデン、マンガンシリコンクロムバナジウムモリブデン、クロムタングステン、クロムタングステンモリブデン、クロムタングステンバナジウム、クロムバナジウムタングステンモリブデン、クロムバナジウムタングステンコバルト、クロムバナジウムタングステンモリブデンコバルト、ステンレス鋼、オーステナイト、フェライト、マルテンサイト、デュプレックス、時効硬化、スーパーオーステナイト、スーパーフェライト、ニッケル合金、ニッケルクロム鉄、ニッケルクロム鉄アルミニウム、ニッケルクロム鉄アルミニウムチタン、ニッケルクロム鉄アルミニウムチタンニオブ、ニッケルクロム鉄コバルトモリブデン、ニッケルクロム鉄ニオブ、ニッケルクロム鉄モリブデンニオブ、ニッケルクロム鉄モリブデンニオブチタンアルミニウム、ニッケルクロムモリブデン鉄タングステン、ニッケルクロム鉄モリブデン銅チタン、ニッケルクロム鉄モリブデンチタン、ニッケル鉄コバルトアルミニウムチタンニオブ、ニッケル銅、ニッケル銅アルミニウムチタン、ニッケルモリブデンクロム鉄、ニッケルクロ

40

50

ムモリブデン銅、ニッケルクロムモリブデン鉄タングステン銅及びニッケルクロムモリブデンを含む群から選択される材料を含む。

【0131】

一例として、400MWh貯蔵用のシステムは、端子としての35m四方、厚さ数センチメートルのプレートと、それらの間の数センチメートルの厚さの媒体とで作ることができる。プレートは、互いに平行とすることができ、地中若しくは地上に垂直に立てるか、又は、地中若しくは地上に平行に配置することができる。

【0132】

一例として使用される材料は、リチウムイオンリン酸塩のような酸化物とし、プレートとして黒鉛を、エーテルのような有機溶媒中に $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 又は $\text{LiClO}_4$ のようなリチウム塩を含む媒体とともに使用することができる。使用する材料により、稼働温度が異なり、室温を含むことが予想される。

10

【0133】

他の実施例としては、前述の実施例と同一形状で、材料は約33.5%v/v(6モル)の硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )の媒体中に鉛金属(Pb)及び二酸化鉛(IV)( $\text{PbO}_2$ )を含むものとしてすることができる。

【0134】

エネルギー源からの電気源は、二つの端子に接続される。電気エネルギーは、一方の電極を還元し、他方を酸化させる。このようにして、一方の電極のイオンは、電極から媒体へ移動する。媒体は、他方の端子にイオンを移動させる。このようにして、化学エネルギーがシステム内に貯蔵される。その後、電気源が貯蔵システムから開放される。

20

【0135】

貯蔵されたエネルギーを使用することが必要なとき、二つのプレートが導電材料により接続され、導電材料の両端間でユーザの利用が可能になる。

【0136】

本システムで使用される化学は、鉛酸蓄電池、NaS電池、金属空気電池、Liイオン電池などの電池化学として知られるが、電極形状は異なる。所望により、電極形状を大きくし、ハチの巣形状とし、又は他の多孔質形状とすることができる。薄いハチの巣構造が所望により利用され、充放電における変形による応力が最小に抑えられる。所望により、電極材料で満たされたスポンジタイプのマトリクスが利用される。プレートの厚さ又はケーブル/ロッド/ワイヤの直径は、所望により、ミリメートル単位又はセンチメートル単位とすることができる。プレートの幅及び長さ、並びにケーブル/ロッド/ワイヤの長さは、所望により、センチメートル単位又はメートル単位とすることができる。プレート及びケーブル/ロッド/ワイヤは、任意の並列又は直列配置に接続することができる。

30

【0137】

本システムは、温度変化を含む環境危険を避けるために、地中に埋め又は室内に設置することができる。システムが電氣的にショートする恐れを最小限に抑えるために、全ての一体型部品は、ケーブル/ロッド/ワイヤを引くなどにより、境界部分で制御できる。

【0138】

実施例2：電気化学セル

40

多くの科学者が、電池に関する化学の研究に取り組んできた。本実施例は、アノード、カソード及び電解質を含む、あらゆる化学分野で使用されうる電極の新たな構造を記載するものであり、この新たな構造は、より高出力/より高エネルギー密度の電池、より高速な電池、より軽量の電池、より安価な電池及びより高耐久性の電池を生み出すことができる。

【0139】

歴史的に最も成功した産業用電池の設計において、鉛酸蓄電池の構造は、重要な役割を果たした。プラント及びフォーレによる構造の変更の結果、鉛酸蓄電池は商業化されることとなり、1世紀以上にわたって主要な電池とされてきた。

【0140】

50

本明細書に記載される新たな構造は、一次及び二次電池に使用されうる。一次電池を二次電池に変換することができ、二次電池に対して高いサイクル性と安全性とを提供できる。一例として、新たな構造は、一次及び二次リチウム電池に使用されうる。リチウム系の電池のリチウム金属アノードは、現在使用されている炭素アノードよりも一桁高いエネルギー密度を有する。しかし、再充電過程においてリチウムアノードに樹枝状結晶が形成されるために、セルがショート及び爆発する可能性がある。この理由により、充電式電池は現在では炭素アノードのみが利用可能である。リチウム金属と比較してエネルギー密度が低いことに加え、炭素アノードは特殊な電解質を必要とするため、コストを増大させる。本明細書に記載される新たな構造は、リチウム金属アノードのショートの問題を解決するものである。これにより、現在入手可能なリチウム系電池よりも長持ちできる、はるかに安価な充電式電池がもたらされるだろう。

10

#### 【0141】

現在では、活性電気化学材料は、電池パックの重量の3分の1にすぎない。問題は、従来技術の電池構造が、電池の大きさを制限するという点である。大きな視点で捉えた場合、本システムの一つの目標は、構造を変えることにより、電池パックの大きさに係る制約を取り除くことである。これにより、電気化学的役割を果たさない支持材料を減らすことができるため、電池はより高効率になる。また、電気自動車の理想的な電池システムに近づく。加えて、電池をより軽量で安価にすることにもなり、グリッド電気貯蔵、並びに、太陽光発電所及び風力発電所のような再生可能エネルギー源に必要とされる、大規模エネルギー貯蔵システムに使用されうる。

20

#### 【0142】

本明細書に記載された新たな構造/形状は、リチウム金属アノードの電池化学を含む全ての電池化学を改善できる。この新規な三次元構造においては、有孔アノード(又はカソード)プレートが、互いに平行に配置され、それらの間に電解質が配置される。カソード(又はアノード)ロッドは、メッシュを形成するようにプレートの穴を通過する。ロッドの各々の半径は、穴の半径よりも小さく、電解質がロッドと穴との間を通過できる。リチウム金属プレートを使用するとき、樹枝状結晶が、向かい合う電極間で発生せず、リチウムプレート間で発生するように、穴の壁面を不活性材料で覆うことができる。

#### 【0143】

プレートの各々は種々の形状、例えば矩形プレート、円筒形プレート又は他の任意の形状とすることができる。プレートの各々の厚さは、20nmから5cmとすることができる。一例として、リチウム電池では約100マイクロメートル、鉛酸蓄電池では2mmである。プレートの穴は種々の形状、例えば円筒形、矩形又は他の任意の形状とすることができる。穴の半径は、10nmから2cmとすることができる。一例として、リチウム電池では50マイクロメートル、鉛酸蓄電池では500マイクロメートルである。ロッドは、穴より小さい半径を有する、穴に類似の種々の形状とすることができる。表面の穴の割合は、任意である。穴の間隔は、数ナノメートルから数ミリメートルとすることができる。一例として、リチウム電池では数マイクロメートル、鉛酸蓄電池では数百マイクロメートルである。プレートは、20nmから20mの長さ/幅とすることができる。一例として、リチウム電池では10mm、鉛酸蓄電池では10cmである。任意の二つのプレート間の距離は、10nmから5cmとすることができる。一例として10マイクロメートル、一例として、リチウム電池では1マイクロメートル、鉛酸蓄電池では1mmである。不活性材料は、図に示されるように、穴の壁面を覆う。不活性材料は、ゴム、プラスチック又はセラミックのように、電極又は電解質といかなる化学的又は電氣的反応もしない材料で作ることができる。不活性材料の厚さは、数ナノメートルから数ミリメートルとすることができる。

30

40

#### 【0144】

##### 実施例3：リチウム電池

本実施例では、リチウム電池に焦点を当てる。過去数年間、充電式リチウム電池は大きな注目を集めてきたが、調査すべき未知の事項が未だに多く存在する。ここでは、電極の

50

新たな構造について記載する。一例として、リチウム金属アノードについて検討する。アノードの活性材料として使用されるリチウム金属は、 $3860 \text{ Ah/kg}$ という、理論上とても高い容量を有しており、これは金属アノード材料の中では最も高い。加えて、リチウムの標準電極電位は高い ( $-3.045 \text{ V}$  対  $\text{SHE}$ )。こういったことから、リチウム金属は、非常に魅力的なアノード材料である。

#### 【0145】

安全性の問題のため、より安全なリチウムセル、リチウムイオンセルが開発され、今では市販で入手可能である。現在、リチウム金属アノードは、一次リチウム電池にのみ使用されている。再充電の過程でリチウム金属アノードに発生する樹枝状結晶により、リチウム金属アノードは充電式セルに使用できない。樹枝状結晶は、向かい合う電極間でショートの原因となり、火事及びセルの爆発の原因となる。

10

#### 【0146】

しかしながら、安全性の問題が克服されれば、リチウム金属セルのエネルギー密度の高さは、なお非常に魅力的である。AAサイズのリチウム金属アノード試作セルに使用される非水電解質の導電率は、水溶液系の導電率と比較して一桁低い。そのため、安全性の問題を解決することができれば、電池の充電率は大きく改善される。

#### 【0147】

本明細書に記載された新たな構造/形状は、リチウム金属アノードの電池化学を含めた、全ての電池化学を改善する。この新規な三次元構造においては、有孔アノードプレートが互いに平行に配置され、その間に電解質が配置される。カソードロッドは、メッシュを形成するようにプレートの穴を通過する。ロッドの各々の半径は、穴の半径よりも小さく、電解質は、ロッドと穴との間を通過できる。リチウム金属プレートを使用するとき、樹枝状結晶が向かい合う電極間で発生せず、リチウムプレート間で発生するように、穴の壁面を不活性材料で覆うことができる。プレートの各々は、種々の形状、例えば矩形プレート、円筒形プレート又は他の任意の形状とすることができる。プレートの各々の厚さは、 $20 \text{ nm}$ から $5 \text{ cm}$ とすることができる。一例では、 $100$ マイクロメートル程度である。プレートの穴は種々の形状、例えば円筒形、矩形又は他の任意の形状とすることができる。穴の半径は、 $10 \text{ nm}$ から $2 \text{ cm}$ とすることができる。一例では $50$ マイクロメートルである。ロッドは、穴より小さい半径を有する、穴に類似の種々の形状とすることができる。プレートは、 $20 \text{ nm}$ から $20 \text{ m}$ の長さ/幅とすることができる。任意の二つのプレート間の距離は、 $10 \text{ nm}$ から $5 \text{ cm}$ とすることができる。一例では $10$ マイクロメートルである。

20

30

#### 【0148】

カソードの可能な選択肢は多く存在する。最も一般的なのは、リチウム二酸化マンガン、リチウムコバルト及び $\text{FeS}_2$ である。本明細書において提案された構造/形状は、リチウム空気化学を含むいかなる電池化学にも有効である。

#### 【0149】

セルの温度も、電池の安全性及びサイクル性において、重要な役割を果たす。ここで、新規な手法が提案される。電流コレクタが必要であるとき、カソード電流コレクタは、ロッドのコアの中にあり、アノード電流コレクタは、必要に応じて、プレート上でグリッドを形成できる。各電流コレクタが、セル全体を通過しているので、熱伝導材料として電流コレクタを使用することで、セルの温度を安価で効率的に設定することができる。

40

#### 【0150】

##### 実施例4：鉛酸蓄電池

鉛酸セルは、二つの電極用のシート状鉛プレートを使用して、実証することができる。しかしながら、そのような構造では、葉書ほどの大きさのプレートを用いて、 $1$ アンペアの電流を、数分間発生するに過ぎない。プレートの寸法は、通常、約 $50 \times 50 \times 1.5 \text{ mm}$ である。鉛酸蓄電池の容量は、電解質と接触する電極の表面積に比例するため、単体積又は重量当たりの電極の表面積を増やすため、様々な手段が採られている。電極には、表面積を増やすために、溝が彫られ、又は穴が開けられる。フォーレのペーストプレー

50



ト構造は、自動車用電池を代表するものである。プレートの各々は、機械的特性を改善するため、アンチモン又はカルシウムと合金された矩形鉛格子からなる。プレートの各々は、機械的特性を改善するため、アンチモン又はカルシウムと合金された矩形鉛格子からなる。

【0151】

格子の穴は、鉛丹及び33%希硫酸のペースト（製造者により混合が異なる）で満たされる。ペーストをよく保持しておくために、ペーストは、両側にわずかに先細にした格子の穴に圧入される。この多孔質ペーストにより、酸がプレート内部の鉛と反応し、表面積が多数倍に増加する。この段階においては、正極及び負極は類似している。しかしながら、拡張剤及び添加剤が、動作を助けるためにそれらの内部化学反応を変化させる。

10

【0152】

本設計により、より高いエネルギー密度が得られ、また、電極の体積変化による問題がより少なくなっている。本設計は、より均質なセルの設計のためにより高いサイクル性をもたらし、正極を互いに且つ地面に平行にすることで、活性材料が上層から下層へ移動するが、失われることはない。これは、ショートの高危険性を減らし、セルに安全性を増している。

【0153】

実施例の構造は、正極として、400×400×5mmの20個のプレートであって、直径5.5mmの穴を有し、穴の壁面同士の距離が5mmである格子状のプレートを備え、負極として、直径5mmのロッドを備える。ロッドは水平に配置され、所望により、ロッドを機械的に支持するために鋼心のような金属を使用する。

20

【0154】

実施例5：サンプル電気化学セル

本実施例では、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ カソード（厚さ0.2mmで、両面の中間に15マイクロメートルのアルミニウム電流コレクタを有する）、黒鉛アノード（厚さ0.2mmで、両面の中間に15マイクロメートルの銅電流コレクタを有する）、及び1モルの $\text{LiClO}_4$ -PC電解質を利用したものが記載され、以下のような新規な設計がされている。

【0155】

この設計では、従来のアノード及びカソードの二つの平行プレートに相当する、同一量の活性材料（カソード及びアノード）を有し、それぞれ表面積は $48.5\text{mm} \times 48.5\text{mm} = 2350\text{mm}^2$ 、厚さは0.1mmである。この活性材料の体積は、 $235\text{mm}^3$ である。要約すれば、表面積は $2350\text{mm}^2$ であり、体積は $235\text{mm}^3$ である。

30

【0156】

このサンプル電気化学セルは体積 $1\text{cm}^3$ の立方体である。材料は、それぞれ $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ で、均等に分布された $10 \times 10$ 個の孔の配列を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ カソードの40個の有孔プレートと、直径0.65mmの銅製ワイヤ（コア）と、その周囲の、長さ10mm、厚さ0.1mmの黒鉛のロッド（内側シェル）とを含む。ロッドは、その周囲に、厚さ0.05mmの外側シェル、即ちセパレータ、例えばセルガード社からのPP又はPEも有する。

【0157】

プレートの穴は、それぞれ直径0.95mmである。穴同士の距離は、壁面間で0.05mmである。

40

【0158】

ここで、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ カソードの活性表面積は、穴の間の表面（40個の両面有孔プレート）が $2350\text{mm}^2$ であり、かつ、穴の壁面が $2390\text{mm}^2$ である。これは、新規設計においては、 $4740\text{mm}^2$ の表面積を有することを示しており、従来の、同量のカソード材料を有する平行プレート設計の表面積と比較すると、約2倍である。

【0159】

黒鉛アノードの活性表面積は、 $2665\text{mm}^2$ であり、従来の設計と比較して、わずかに大きい。

50

## 【0160】

これは、材料の半分がカソードプレートに使用されるため、電池の最も高価な部分のコストが抑えられる一方、貯蔵システムにおいて同量のエネルギー密度に達することを示す。これは説明用の実施例に過ぎないが、以下のパラメータ及び形状、すなわち、穴の数、プレートの個数、穴の大きさは最適化することができる。本実施例は、黒鉛の有孔プレート及び $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ロッドに適用することもできることに留意されたい。

## 【0161】

## 実施例6：金属空気電池

必要に応じ、ポンプのような、セル内部の空気流を加速させる手段を使用する。必要に応じ、少なくとも最上層及び最下層において、平行プレート間の空間を、有孔プレートで満たす。例えば、これは、シリカゲル、活性炭、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、モンモリロナイト粘土及び分子篩材料のような、乾燥剤でできている。その材料は、 $0.01\text{mm}$ のPTFEのような、非常に薄い不活性コーティングで覆うことができる。これは、Li電池、特にLi空気電池の安全性、性能及び寿命を向上するのに役立つ。乾燥剤層は、水を吸収した後、取り外すことができる。

10

## 【0162】

本設計に有用な化学電池には、アルカリ電池、 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 一次電池、 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 二次電池、 $\text{Zn}$ -空気電池、 $\text{Zn}-\text{AgO}$ 電池、 $\text{Ni}-\text{Zn}$ 電池、 $\text{Cd}-\text{AgO}$ 電池、 $\text{Zn}-\text{HgO}$ 電池、 $\text{Cd}-\text{HgO}$ 電池、 $\text{Ni}-\text{Cd}$ 電池、 $\text{Ni}$ -金属水酸化物電池又は $\text{Ni}-\text{H}_2$ 電池が含まれる。

20

## 【0163】

所望により、ロッドの各々とそれに対応するプレートの穴の壁面間、及び、有孔プレート間に異なる電解質を使用するとき、薄膜が有用である。例えば、この薄膜は厚さ約数十マイクロメートルで、二種類の電解質系の間を分離し、両電解質が液体のような流体のときには、一例では薄いリングに類似する。所望により、セルから不要生成物を取り除き、又は、セルに補強材料を加えるために、薄膜を使用する。取り除くべきセルからの不要生成物の例には、セル内の化学反応によって発生する気相、例えばフロー電池又は鉛酸蓄電池（特に開放形鉛酸蓄電池）で発生する水素ガスを含む。ここで所望により使用される薄膜は、PTFE若しくはPEなどの不活性材料、又は、望ましい細孔径若しくは化学的性質又は望ましい表面挙動を有する他の薄膜製品である。

30

## 【0164】

## 実施例7：亜鉛空気電池

本実施例は、亜鉛空気電池の実施形態について記載するものである。ロッドの各々は、ニッケルスクリーン上にマンガン系の触媒を設けた炭素層を備える（ニッケルメッシュ炭素層）チューブである。電解質は $\text{KOH}$ で、例えば、水に $5\text{M}$ 含まれる。アノードは、有孔プレートとしての亜鉛金属であり、例えばサンドペーパーをかけたような粗い表面を有する。空気カソードは、疎水性のテフロン層（例えば酸素を通すが蒸気を通さない多孔質のチューブ内部）と、電流コレクタとして作用するとともに構造的な支持をもたらす薄いニッケルメッシュ層（チューブの中間層）と、炭素触媒層（チューブ外部）とを有する。

40

## 【0165】

マンガン系の触媒を設けた炭素層は、例えば厚さ $0.5\text{mm}$ である。チューブの内部半径は、例えば $1\text{mm}$ である。ロッドの各々及びそれに対応する穴の間には、 $0.02\text{mm}$ のセパレータがある。セパレータは、例えば、PVAとすることができる。亜鉛プレートの厚さは、例えば $2\text{mm}$ である。セルの寸法は、例えば、高さ $1\text{cm}$ 、直径 $1\text{cm}$ の円筒である。

## 【0166】

本実施例では、4つの亜鉛プレートが平行になっている。亜鉛プレート間の空間は、所望により、ここでは $\text{KOH}$ 水溶液の電解質で部分的に、 $0.2\text{mm}$ の有孔鋼鉄プレートで部分的に、及び空気でも部分的に満たされる。液体電解質及び空気でも部分的に満たされた空間は、電池の寿命に役立つ。

50

## 【0167】

所望により、亜鉛プレート間の空間はゼロとし、各2mm厚の平行な5つの亜鉛プレートを用いて一つの厚さ1cmの亜鉛プレートにする。

## 【0168】

セル全体は、鋼鉄製の容器内に置かれ、PTFE製の膜で覆われる。容器は、平行な二つの側面、例えば上面及び底面に開口部を有し、空気を通す。新しい設計の利点は、チューブの両端が開口であるため、セルは多くの空気を取り入れられるということにある。

## 【0169】

## 実施例8：補助流付き亜鉛空気電池

本実施例は、補助流を有する亜鉛空気電池について記載するものである。ロッドの各々は、ニッケルスクリーン上に、マンガン系の触媒を設けた炭素層を備える（ニッケルメッシュ炭素層）チューブである。電解質はKOHである。アノードは、有孔プレートとしての亜鉛金属であり、例えばサンドペーパーをかけたような粗い表面を有する。空気カソードは、疎水性のテフロン層（例えば酸素を通すが蒸気を通さない多孔質のチューブ内部）と、電流コレクタとして作用するとともに構造的な支持をもたらす薄いニッケルメッシュ層（チューブの中間層）と、炭素触媒層（チューブ外部）とを有する。

## 【0170】

ここで、例えば亜鉛の有孔プレートなどの金属電極プレートの穴は、プレートの各々では同じ大きさであるが、異なるプレートでは異なる大きさである。

## 【0171】

マンガン系の触媒を設けた炭素層は、厚さ0.5mmである。チューブの内径は可変であり、例えば、一端0.5mmから他端2mmまで線形に変化する。穴の内径は、孔を通るカソード電極（ここでは空気）の効率的な流動のため、密度、温度、粘度及び流動の他のパラメータに基づき、流体力学の原理を使用して、最適化することができる。さらに補助流は、例えば空気が入るセルの両端で、ポンプを使用することで発生され、カソード材料（ここでは空気）の流れを促進することができる。

## 【0172】

ロッドの各々及びそれに対応する穴の間には、0.02mmのセパレータがある。セパレータは、例えばPVAとすることができる。亜鉛プレートの厚さは、例えば2mmである。セルの寸法は、例えば、高さ1cm、直径1cmの円筒である。

## 【0173】

本実施例では、4つの平行な亜鉛プレートがある。亜鉛プレート間の空間は、所望により、ここではKOH水溶液の電解質で部分的に、0.2mmの有孔鋼鉄プレートで部分的に、及び空気で部分的に満たされている。液体電解質及び空気で部分的に満たされた空間は、電池の寿命に役立つ。

## 【0174】

所望により、亜鉛プレート間の空間をゼロとし、各2mm厚の平行な5つの亜鉛プレートを用いて一つの厚さ1cmの亜鉛プレートにする。

## 【0175】

セル全体は、鋼鉄製の容器内に置かれ、PTFE製の膜で覆われる。容器は、例えば平行な二つの側面、例えば上面及び底面に開口部を有し、空気を通す。

## 【0176】

## 実施例9：リチウム空気電池

本実施例は、リチウム空気電池について記載するものである。セルの構成は、アノードとしての金属リチウム、三つの薄膜層（二つのPC層及び一つのLAGP層）及びカソードを含む。薄膜は、厚さ1.5mmで、PC(BN)/LAGP/PC(BN)の構造であり、PCの各層は、約200~300マイクロメートルの厚さである。プレートは20mm×20mm×0.4mmである。カソードは、ニッケルメッシュチューブ上の、25%のC\*+75%のLAGPである。カソードチューブは、直径1mmの内部開口を有する。その厚さは0.5mmである。C\*は、60%のPWA活性炭素+40%のケッチェ

10

20

30

40

50

ンカーボンブラックである。

【0177】

空気カソードは、内側サイズが厚さ0.01（チューブ内部は、例えば酸素を通すが蒸気を通さない多孔質）の疎水性テフロン層と、電流コレクタとしての機能を有し、また、構造的な支持（チューブの中間層）を提供する薄いニッケルメッシュ層と、炭素触媒層（チューブ外部）とを有する。

【0178】

セルは、平行な有孔リチウムプレートを4つ含む。プレート間の空間は、例えば、1MのLiPF<sub>6</sub>/PC/EC/DMC（1：1：3）などの液体非水電解質により、及び0.2mmの有孔鋼鉄プレートにより、所望により部分的に満たされており、部分的に乾燥酸素で満たすこともできる。

10

【0179】

所要に応じ、プレート間の空間をゼロとし、各0.4mm厚の平行な5つのプレートを含み、一つの厚さ1mmの垂鉛プレートにする。

【0180】

セル全体は、鋼鉄製の容器内にあり、PTFE製の膜で覆われる。容器は、平行な二つの側面、例えば上面及び底面に開口部を有し、空気を通す。

【0181】

注記として、補助流、穴の大きさの変化及びポンプの概念は、前述の実施例では垂鉛空気電池の補助流について記載されているが、本実施例におけるリチウム空気電池においても有用である。

20

【0182】

実施例10：フロー電池

本実施例は、フロー電池について記載するものである。フロー電池に有用な電極には、バナジウム、臭素、鉄、H<sub>2</sub>-垂鉛、セリウム、B<sub>2</sub>、クロム、多硫化物及びこれらの任意の組合せが含まれるが、これらに限定されるものではない。

【0183】

二種類の電解質が使用され、一方はアノードの周囲を覆い、他方はカソードの周囲を覆う。有用な電解質には、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、VCl<sub>3</sub>-HCl、NaBr-HCl、NaS<sub>2</sub>、NaBr、HCL、ポリマー電解質薄膜-HBR、ZnBr<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H及びこれらの任意の組合せが含まれるが、これらに限定されるものではない。

30

【0184】

有孔セルのスタック及び一群のロッド（アスペクト比は任意；円形横断面から非常に多くの矩形横断面まで；断面自体は、例えば大きさが異なるものとする）を有するレドックスフロー電池は、イオン選択性で導電性のセパレータで互いに分離された正極電解質隔室及び負極電解質隔室を備え、各隔室はそれぞれ電極を有する。本電池は、それぞれポンプ及び配管を備える正極電解質タンク及び負極電解質タンクを有する。使用中、ポンプは電解質をタンクから極電解質隔室へ、そしてタンクへ戻るように循環させる。電気は、負荷側へ流れる。電解質管路には、正極電解質及び負極電解質用に、新しい電解質を加えることができるタップ及び使用済み電解質を除去できるタップが設けられる。再充電時に、通常は、全てのタップへの管路の結合を通して、遠隔ポンプが遠隔貯蔵槽から新しい正極電解質及び新しい負極電解質を送り込み、使用済み電解質を他の遠隔貯蔵槽へくみ出す。

40

【0185】

実施形態において、セルは、負極電解質隔室中のアノードと、正極電解質隔室中のカソードと、電解質隔室間のイオン選択薄膜セパレータと、一方を正極電解質用、他方を負極電解質用とする一対の電解質貯蔵槽と、正極電解質をその貯蔵槽からセル中の正極電解質隔室へ、そしてその貯蔵槽へ戻すように循環させる電解質供給手段と、負極電解質用の同様な循環手段と、使用済み電解質をくみ出し新しい電解質と入れ替えることにより、再充電しうる電池となるようにするための、電解質貯蔵槽及び/又は電解質供給手段との連結

50

部と、を備える。

【0186】

本設計において、電解質の仕切板又は薄膜は、所望により、ロッドの各々及び対応する穴の各壁面間の隔膜とすることができる。電解質の仕切板又は薄膜は、所望により、内径及び外径が、ロッド及び対応する壁面間に合うよう選択される細管形状とすることができる。また、電解質の仕切板又は薄膜は、ロッドの各々と同じ長さ、又は各有孔プレートの厚さと同じ長さの細管形状とすることができる。

【0187】

実施例11：フロー電池の第一実施例

本実施例は、フロー電池の実施形態について記載するものである。電解質1及び2は、本実施例においては同一である。ロッドと穴の壁面間及びプレート間は、2Mの $H_2SO_4$ 中の2Mの $VO_2SO_4$ である。温度は、摂氏25度である。

10

【0188】

負極は、直径1mmの銅製ワイヤ上の、長さ100mm、厚さ1mmの黒鉛ロッドである。ワイヤは、直線状となるよう、セル外部の上部及び下部から張力がかかっている。電解質1は、セル外部の一端、すなわちロッドとプレートの穴の壁面との間の隙間からセル内部に入り、他端から出る。電解質1を流すために、任意でポンプシステムを使用する。

【0189】

正極は、 $100 \times 100 \times 3$ mmの10個の有孔白金めっきチタンプレートである。穴は平板に周期的に開けられており、直径5mm、壁面間隔が5mmである。有孔プレート間には、5mmのすき間がある。電解質2は、セル外部から、この空間を通過してセル内部に入り、他端から出る。電解質2を流すために、所望によりポンプシステムを使用する。

20

【0190】

薄膜は、CMVポリスチレンスルホン酸の陽イオン選択型薄膜であり、プレートの壁面に隣接して位置する。薄膜は、細管形状であり、外径5mm、厚さ0.02mmである。

【0191】

実施例12：フロー電池の第二実施例

本実施例は、フロー電池の実施形態について記載するものである。

【0192】

電解質1及び2は、ロッドと穴の壁面との間にある。正極の電解質は、4.0モル $dm^{-3}$ のメタンスルホン酸中における、0.8モル $dm^{-3}$ のメタンスルホン酸セリウム(III)である。負極の電解質隔室は、1.0モル $dm^{-3}$ のメタンスルホン酸中に、1.5モル $dm^{-3}$ のメタンスルホン酸亜鉛(II)を含む。

30

【0193】

電解質は、セルの一面に高圧管(コール・パーマー製、内径6mm)を有する二台の蠕動ポンプを使用して、 $4\text{ cm/s}$ でセルを循環される。

【0194】

電解質(それぞれ $200\text{ cm}^3$ )は、別々のタンクに入れられている。

【0195】

カーボンポリビニルエステル合成体が、負極として使用される。

40

【0196】

白金めっきチタンメッシュ(荷重 $70\text{ g Pt/m}^2$ )が、正極として使用される。

【0197】

負極は、直径3mm、長さ100mmのロッドである。1mmの銅製ワイヤ上に、厚さ1mmの負極材料(ここではカーボンポリビニルエステル)のシェルがある。ワイヤは、直線状となるよう、セル外部の上部及び下部から張力がかかっている。

【0198】

正極は、 $100 \times 100 \times 4$ mmの有孔白金めっきチタンプレートである。穴は平板に周期的に開けられており、直径10mm、壁面間隔が10mmである。各二つの平行プレート間の空間の5%は、プレートと同一の材料のスペーサであって、厚さ5mm及び数ミ

50

リメートルの表面積を有する立方体又は円筒形などの任意の形状をした、周期的に配置されたスペースで満たされている。残りの部分は、負極の電解質で満たされている。

【0199】

薄膜は、CMVポリスチレンスルホン酸の陽イオン選択型薄膜であり、プレートの壁面に隣接して位置する。薄膜は、細管形状であり、外径5mm、厚さ0.02mmである。薄膜は、長さ100mmである。

【0200】

正極電解質は、セルの一面から、ロッド及びプレートの穴の壁面間の隙間に流入し、他端から出る。正極電解質は、セルの一面から入り、プレートの面と平行に流れ、反対側の面から出る。ロッド及び穴の壁面は、二つのシリコンガスケットに挟まれた薄膜で分離される。ガスケットは、それぞれ長さ100mm、厚さ1mmのチューブである。内部ガスケットは、内径6mmである（すなわち、厚さ1.5mmのシェルが、正極電解質の流れのために残される）。外部ガスケットは、外径10mmである。内部ガスケットは、プレートの穴の壁面の近傍に大きな開口部を有している。内部ガスケットの円筒状の横断面は、少なくとも80%の開口を有するが、平行プレート間よりは開口部は少ない。

10

【0201】

外側から内側へ向けて、ロッドの構造は次のようになっている。シリコンガスケット（内径8.04mm、外径10mm）（セパレータ）、薄膜（内径8mm、外径8.04mm）、シリコンガスケット（内径6mm、外径8mm）（セパレータ）、負極ロッド（厚さ1mmのカーボンポリビニルエステル）及び銅製ワイヤ（直径3mm）、銅製ワイヤ（直径1mm）（電流コレクタ）。

20

【0202】

実施例13：燃料セル

三次元電極設計は、アルカリ形燃料セル（AFC）、高分子電解質膜燃料セル（PEMFC）、リン酸形燃料セル（PAFC）、熔融炭酸塩形燃料セル（MCFC）及び固体電解質形燃料セル（SOFC）に適用される。

【0203】

いくつかの燃料セル又は金属空気電池における、新しい設計の主な利点は、熔融炭酸塩形燃料セルで特に必要とされ、アノード排出部からカソード入力部へのCO<sub>2</sub>の再循環が容易になることである。これは、二つの空間、すなわち、ロッドと穴の壁面との間の空間及び平行プレート間の空間に、特別な薄膜を使用することにより達成される。

30

【0204】

いくつかの燃料セル又は金属空気電池における他の利点は、特に高分子電解質膜燃料セルにおいて、より具体的には、メタノール酸化のためのみならず改質電極のために、吸収したCO種を取り除くことである。これは、二つの空間、すなわち、ロッドと穴の壁面との間の空間及び平行プレート間の空間に、特別な薄膜を使用することにより達成される。

【0205】

新しい設計の利点は、従来の燃料セルでは必須であったバイポーラプレート（高価な材料でできていない場合には、腐食の問題を有する）を、新しい設計では、所望により除外しうることである。新しい設計では、全くの三次元設計であるため、バイポーラプレートは、セル内部ではなく、所望により、セルの表面に配置される。これは、燃料セルの寿命及びコストに役立ち、新しい設計においては、電流コレクタがプレート及びロッドの中央に配置できるために、プレート及びロッドが電解質と接しないという、主要な利点をもたらす。これらの電流コレクタは、所望によりセルに所望の構造強度ももたらす。これは、構造的な完全性に加えて、ロッド及び穴の壁面間が密着した高密度バックのシステムによるものである。

40

【0206】

新しい設計の主な利点は、熱衝撃に対処できるということで、特に燃料セルにおいては、従来システムと比較して、大きく改善される。これにより、システムの寿命が増す。

【0207】

50

水素の他、バイオガス（収穫される単位ヘクター当たりのエネルギー供給量が最も高い）、天然ガス、プロパン、エタノール、ディーゼル又はバイオディーゼルで稼動することも可能である。これは、新しい設計によりもたらされた、セル内における燃料解離の追加の能力によるものである。

【0208】

通常の平面燃料セルの設計においては、個々のセルのプレートが外れた場合、セルとスタック内のバイポーラ配線との間の接続が永久的性質を有しているため、セルのプレートの交換は困難である。そのため、多数のセルプレート及びセル以外の多数の関連構成要素からなるサブスタック全体を、通常通り交換しなければならない。セルを含むパッケージ自体を、セル以外の構成要素の最小限の交換のみで交換できる燃料セルのスタック設計が提供されれば、経済上大きな利点を有する。

10

【0209】

新しい設計の利点の一つは、反応による生成物に係る気相及び液相が、ロッド並びにプレート間に、プレートの始端及び終端にて、薄膜（気体を透過し、液体を透過しない薄膜、例えば、PP若しくはPE又は他の不活性材料製で、望ましい孔径を有する）を設けることで分離可能であるということである。すなわち、薄膜間の距離が、有孔プレートの厚さに等しく、薄膜は、例えば厚さ0.01mmで、幅数マイクロメートルから数ミリメートルの（ロッド及びプレート間の空間を埋めるための）薄いドーナツ形状である。これは、従来設計では臭素ガスを取り除くのが難しい水素及び臭素のフロー電池の実施例として、非常に有用である。新しい設計では、気体がプレート間の空間に拡散し、ここで液体に溶解され、又は、他の気体と部分的に混合され、システムから拡散させることにより、又は、例えばポンプによる補助流によって、セルから取り除かれる。

20

【0210】

電解質は、所望により、アルカリ性水溶液又はアルカリ性水溶液、ポリマー膜（イオンマ）、ポリマー膜又はフミン酸、溶融リン酸（ $H_3PO_4$ ）又は溶融炭酸アルカリ又は $O_2$ 誘導セラミック酸化物又は塩水又は $H^+$ 誘導セラミック酸化物又はイットリア安定化ジルコニア（YSZ）又はリチウム炭酸カリウム塩又はセリアである。

【0211】

一般に、対応するマルチセルシート構造の構築に使用される電解質シートは、厚さ45ミクロン以下、望ましくは厚さ30ミクロン以下、より望ましくは厚さ5~20ミクロンの範囲内に維持される。可撓性多結晶セラミック電解質シートは、熱衝撃抵抗及び電気化学的性質の両方を向上させる。この種のシートの例は、Ketcham他に付与された米国特許第5089455号明細書に開示されており、この特許明細書は参照により本明細書に含まれる。この種の電解質の適切な構成の実施例は、部分安定化ジルコニア、又は、Y、Ce、Ca、Mg、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、In、Ti、Sn、Nb、Ta、Mo及びW並びにこれらの混合物の酸化物からなる群から選択される安定化添加物がドーパされた安定化ジルコニアを含む。

30

【0212】

予備焼結した電解質との組合せで有用な電極材料は、ニッケル/イットリア安定化ジルコニア、貴金属/イットリア安定化ジルコニアのようなサーメット材料であり、これらはアノード材料として特に有用であるが、これらに限定されるものではない。有用なカソード電極は、貴金属/イットリア安定化ジルコニアサーメットに加えて、ストロンチウムドープランタン亜マンガン酸塩、その他のアルカリ土属ドープ輝コバルト鉍及び亜マンガン酸塩などのセラミック及びサーメット材料を含む。前述の実施例は、多様な電極及び有用な相互接続材料の単なる例示であり、これに制限することを意図したものでないことはもちろんである。

40

【0213】

燃料セル構造に有用なカソード及びアノード材料は、貴金属及び、例えば銀合金などの貴金属合金のように、望ましくは導電性が高く、比較的耐火性の金属合金が含まれる。この種の具体的な合金電極構成の実施例は、銀パラジウム、銀プラチナ、銀金及び銀ニッケ

50

ルからなる群から選択される銀合金を含み、最も望ましい合金は銀パラジウム合金である。代替の電極材料は、これらの金属または金属合金と多結晶セラミックフィラー充填相との混合物からなるサーメット電極を含む。本用途の望ましい多結晶セラミックフィラーは、安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア、安定化ハフニア、部分安定化ハフニア、ジルコニア及びハフニアの混合物、ジルコニアを含むセリア、ジルコニアを含むビスマス、ガドリニウム及びゲルマニウムを含む。加えて、いずれの電極として、所望によりグラフェンを使用してもよい。

【0214】

S O F Cにおける三つの最も一般的な電解質材料は、ドープセリア ( $CeO_2$ )、ドープランタンガレート ( $LaGaO_3$ ) (両方とも酸素イオン導電体)、及びドープジルコニウム酸バリウム ( $BaZrO_3$ ) (プロトン導電体) である。

10

【0215】

燃料セルにおいて、アノードは、通常水素又は炭化水素燃料であり、ディーゼル、メタノール及び化学水素化物を含む。

【0216】

薄膜は、所望により、ナフィオン、ポリアリーレン、又はリン酸を有するポリベンゾイミダゾール (PBI) である。

【0217】

従来の燃料セルは、一般に、反応速度が遅いため、電流及び電力が弱い。新しい設計では、活性表面積を増やすことにより、また、反応生成物の流れをより適切に行うことにより、また、セルを均質化することにより、反応速度がはるかに速くなる。

20

【0218】

実施例14：S O F C燃料セル

本実施例は、最高摂氏700度までの温度で動作する単一の酸化物燃料セルについて記載するものである。形状は、本例ではロッドは、中空で、正方形の横断面を有する。ロッドの各々は、長さ100mmであり、外寸14.95mm×14.95mmである。ロッドの各々の外層は、厚さ0.2mm、低空隙率かつ小さい平均孔径(1µm以下)を有するカソード活性材料 ( $LaMnO_3$  ドープ) である。内部層は、厚さ1mm、空隙率がより高く、より大きい孔径(2µm以上)を有する支持材料である。

【0219】

30

電解質は、中実の細管状であり、長さ100mm、厚さ0.05mmである。ロッドは、ロッド及びプレートの穴の壁面との間の空間を満たす電解質で覆われている。電解質材料は、YSZである。

【0220】

プレートは、厚さ2mmである。プレートは、その中央に、各側面が厚さ0.1mmのアノード材料 ( $Ni/YSZ$ ) で覆われた、1.8mmの鋼鉄を有する。プレートは、幅及び長さが100mm×100mmである。プレートは、15mm×15mmの大きさの正方形の穴を有する。穴は周期的に分布される。穴同士の最小の距離は、壁面間が10mmである。平行プレート間の距離は、10mmである。

【0221】

40

プレート間の空間を燃料が流れる。酸素ガスのような酸化流体が中空ロッドの内部空間を流れる。

【0222】

実施例15：スーパーキャパシタ、第一実施例

本実施例は、電気化学スーパーキャパシタについて記載するものである。本装置の形状は、1×1×1cmの箱状である。本実施例においては、ロッド電極は、直径0.02mmで、長さ10mmである。10個の平行プレート電極があり、それぞれ10×10×0.02mmである。プレート電極は、直径0.03mmの穴を周期的に有し、穴の壁面間の距離は、0.02mmである。平行プレート間の距離は、0.08mmである。平行プレート間及びロッドの各々に対応する穴の壁面との間の空間は、電解質で満たされている

50



## 【0223】

全てのロッドは、直径0.01mmの銅のコアを有する。活性材料はシェルであり、ロッドの半分は $MnO_2$ で、残りの半分は活性炭でできている。これらは互いに隣り合うようにして組み立てられる。すなわち、各 $MnO_2$ ロッドは、近傍に四つの炭素を有し、各炭素は、近傍に四つの $MnO_2$ を有する。

## 【0224】

全てのプレートは、厚さ0.01mmの銅のコアを有する。活性材料はシェルであり、プレートの半分は活性炭でできている。残りの半分は $MnO_2$ でできている。各炭素プレートは、二つの $MnO_2$ と隣接しており(上部及び下部)、各 $MnO_2$ プレートは、二つの炭素プレートと隣接している。

10

## 【0225】

電解質は、水中の0.5Mの $H_2SO_4$ である。ロッドは正に帯電され、プレートは負に帯電される。

## 【0226】

プレート間の空間を燃料が流れる。酸素を有する気体のような酸化流体が、中空電極の内部空間を流れる。

## 【0227】

実施例16：スーパーキャパシタ、第二実施例

本実施例は、スーパーキャパシタについて記載するものである。形状は、 $1 \times 1 \times 1$  cmの箱状である。本実施例においては、ロッド電極は、直径0.02mmで、長さ10mmである。プレート電極は、 $10 \times 10 \times 0.02$  mmであり、直径0.03mmの穴を周期的に有する。穴の壁面間の距離は、0.02mmである。平行プレート間の距離は、0.08mmである。平行プレートは10個である。平行プレート間及びロッドの各々に対応する穴の壁面との間の空間は、電解質で満たされている。本実施例においては、電解質は、プロピレンカーボネート中の1Mの $LiClO_4$ である。

20

## 【0228】

全てのロッドは、直径0.01mmの銅のコアを有する。活性物質はシェルであり、ロッドの半分は $MnO_2$ で、残りの半分は活性炭でできている。これらは互いに隣り合うようにして組み立てられる。すなわち、各 $MnO_2$ ロッドは、近傍に四つの炭素を有し、各炭素は、近傍に四つの $MnO_2$ を有する。

30

## 【0229】

全てのプレートは、厚さ0.01mmの銅のコアを有する。活性物質はシェルであり、プレートの半分は活性炭でできている。残りの半分は $MnO_2$ でできている。各炭素プレートは、二つの $MnO_2$ と隣接しており(上部及び下部)、各 $MnO_2$ プレートは、二つの炭素プレートと隣接している。

## 【0230】

$MnO_2$ ロッド及びプレートは、正に帯電され、カーボンロッド及びプレートは、負に帯電される。

## 【0231】

$MnO_2$ ロッド及びプレートは、セルの下部及び左側から正に帯電され、カーボンロッド及びプレートは、セルの上部及び右側から負に帯電される。

40

## 【0232】

実施例17：スーパーキャパシタ、第三実施例

本実施例は、小型設計のスーパーキャパシタについて記載するものである。本装置の形状は、内側寸法が $0.1 \times 0.1 \times 0.1$  mmの箱状である。ロッド電極は直径0.01mmである。ロッド電極の長さは、0.1mmである。プレート電極は、 $0.1 \times 0.1 \times 0.005$  mmであり、周期的に直径0.015mmの穴を有し、穴の壁面間の距離は0.01mmである。平行プレート間の距離は0.005mmである。平行プレートは10個である。平行プレート間及びロッドの各々に対応する穴の壁面との間の空間は、電解

50

質で満たされている。本実施例における電解質は、プロピレンカーボネート中の 1 M の  $\text{LiClO}_4$  である。

【0233】

ロッドの半分は  $\text{MnO}_2$  で、残りの半分は活性炭でできている。これらは互いに隣り合うようにして組み立てられる。すなわち、各  $\text{MnO}_2$  ロッドは、近傍に四つの炭素有し、各炭素ロッドは、近傍に四つの  $\text{MnO}_2$  を有する。

【0234】

プレートの半分は活性炭でできている。残りの半分は  $\text{MnO}_2$  でできている。各炭素プレートは、二つの  $\text{MnO}_2$  と隣接しており（上部及び下部）、各  $\text{MnO}_2$  プレートは、二つの炭素プレートと隣接している。

10

【0235】

$\text{MnO}_2$  ロッド及びプレートは、正に帯電され、カーボンロッド及びプレートは、負に帯電される。

【0236】

実施例 18：ハーフ半固体電池

本実施例は、半固体電池について記載するものである。本装置の形状は、内側寸法が  $100 \times 100 \times 100$  mm の箱状である。ロッド電極は直径 5 mm であり、長さは 100 mm である。プレート電極は、 $100 \times 100 \times 2$  mm であり、周期的に直径 6 mm の穴を有し、穴の壁面間の距離は 2 mm である。平行プレート間の距離は 0.5 mm である。平行プレートは、本実施例では 40 個である。

20

【0237】

平行プレート間及びロッドの各々に対応する穴の壁面との間の空間は、電解質及びカソード粒子で満たされている。電解質及びカソード粒子は、ロッドと穴の壁面との間の開口空間を通過して、セル外部から入る。本目的のために、一台又は数台のポンプが、使用される。

【0238】

カソード粒子は、カーボンブラック粉末（ナノメートルサイズからマイクロメートルサイズ）と混合された  $\text{LiCoO}_2$  粉末（ナノメートルサイズからマイクロメートルサイズ）であり、重量比は 10% 対 90% である。電解質は、アルキル炭酸塩混合剤中の 1 M の  $\text{LiPF}_6$  である。

30

【0239】

ロッドは銅でできている。プレートは三つのシリコン（アノード）層からできており、各層は、厚さ 0.010 mm の二つの有孔銅プレートで分離されている。銅プレート間の距離は 1 mm である。

【0240】

穴の壁面の端を含め、プレートの表面は、不活性の細孔性材料で覆われ、ここでは 0.1 mm の PE セパレータで覆われる。

【0241】

実施例 19：フル半固体電池

本実施例は、半固体電池について記載するものである。本装置の形状は、内側寸法が  $100 \times 100 \times 100$  mm の箱状である。ロッド電極は直径 5 mm であり、長さ 100 mm である。

40

【0242】

プレートは、 $100 \times 100 \times 2$  mm であり、周期的に直径 6 mm の穴を有し、穴の壁面間の距離は 2 mm である。平行プレート間の距離は 0.5 mm である。平行プレートは、本実施例では 40 個である。

【0243】

平行プレート間及びロッドの各々に対応する穴の壁面との間の空間は、電解質及びカソード粒子で満たされている。

【0244】

50

電解質 1 及びカソード粒子は、ロッドと穴の壁面との間の開口空間を通過して、セル外部から入る。

【0245】

電解質 2 及びアノード粒子は、プレート間の開口空間を通過して、セル外部から入る。本目的のために、一台又は数台のポンプが、使用されうる。

【0246】

カソード粒子は、カーボンブラック粉末（ナノメートルサイズからマイクロメートルサイズ）と混合された  $\text{LiFePO}_4$  粉末（ナノメートルサイズからマイクロメートルサイズ）であり、重量比は 10% 対 90% である。

【0247】

電解質 1 は、アルキル炭酸塩混合剤中の 1 M の  $\text{LiPF}_6$  である。

【0248】

アノード粒子は、カーボンブラック粉末（ナノメートルサイズからマイクロメートルサイズ）と混合された  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉末（ナノメートルサイズからマイクロメートルサイズ）であり、重量比は 10% 対 90% である。

【0249】

電解質 2 は、70 : 30（重量）の 1, 3 - ジオキソラン及び  $\text{LiBETI}$  である。

【0250】

ロッドは銅でできており、プレートは銅でできている。

【0251】

ロッドの各々及びプレートの穴の壁面との間には、厚さ 0.05 mm、長さはロッドと同じ 100 mm、外径 6 mm の PE セパレータのチューブがある。

【0252】

本設計の電極アレイを構築するために、チューブは、全プレートが配列された後であって、ロッドが穴に通される前に、配置される。その後、チューブに両端から張力を外部から加えながら、チューブにヘキサン又はカソード電解質などの流体を両端から（又は他端を閉じたまま一端から）注入することにより、チューブを膨張させる。所望により、この膨張を助けるためにチューブ内にバルーンを配置し、バルーンを膨らませることで、チューブはプレートの穴の壁面に密封される。バルーンは、不活性なチューブが穴の壁面に嵌着された後、取り除かれる。所望により、全てのプレートを互いに取り付け、その後、チューブを上記いずれかの方法で膨らませたまま、プレート間の距離を調整することができる。

【0253】

実施例 20 : 小型半固体電池

本実施例は、小型 / ナノスケールの電池について記載するものである。本装置の形状は、内側寸法が  $0.01 \times 0.01 \times 0.01$  mm の箱状である。ロッド電極は直径 0.001 mm であり、長さは 0.01 mm である。プレート電極は、 $0.01 \times 0.01 \times 0.0005$  mm であり、周期的に直径 0.0015 mm の穴を有し、穴の壁面間の距離は 0.001 mm である。平行プレート間の距離は 0.0005 mm である。平行プレートは、本実施例では 10 個である。

【0254】

平行プレート間及びロッドの各々と対応する穴の壁面との間の空間は、電解質で満たされている。ここでは、電解質は、プロピレンカーボネート中の 1 M の  $\text{LiClO}_4$  である。

【0255】

ロッドは  $\text{LiCoO}_2$  でできており、プレートはシリコンでできている。

【0256】

実施例 21 : 複合ロッド電極

本実施例は、複合電極であるロッド電極について記載するものである。例えば、図 14 に示された実施形態に関して、ロッド電極は、アルミニウムなどの電流コレクタ材料のコ

10

20

30

40

50

アを有する。電流コレクタの周囲は、 $\text{LiCoO}_2$ の、例えば厚さ0.1mmの層が覆っている。 $\text{LiCoO}_2$ 層の周囲は、PE若しくはPP又はセルガードの、例えば厚さ0.2mmの層が覆っている。この層の周囲は、Siの、例えば厚さ0.10mmの層が覆っている。Si層の周囲は、第二電流コレクタの、例えば0.01mmの銅の層が覆っている。第二電流コレクタの周囲は、Siの、例えば厚さ0.01mmの層が覆っている。

【0257】

本実施例では、三次元電極アレイは、それぞれ厚さ0.2mm(所望により、中央に厚さ0.01mmのAl電流コレクタを有する)、長さ及び幅7.5mm×7.5mmの、 $\text{LiCoO}_2$ の平行プレートを30個含む。

【0258】

本実施例の設置面積は、従来設計の41分の1であるため、小型電子装置、MEMS及び生物学装置の理想的なケースとなる。

【0259】

本実施例における設計の容積は、従来設計の約0.67倍であり、従来設計よりはるかに小さい。

【0260】

プレート電極及びロッド電極の表面積は、従来設計よりそれぞれ1.52倍及び1.02倍に増えている。

【0261】

参考文献

米国特許第7553584号明細書、同第528647号明細書、同第3168458号明細書、同第4346152号明細書、同第4871428号明細書、同第4981672号明細書、同第6781817号明細書、同第7618748号明細書、同第5089455号明細書、同第5510209号明細書、同第4786567号明細書、同第4041211号明細書。

【0262】

米国特許出願公開第2011/0171518号明細書、同第2003/0099884号明細書、同第2005/0095504号明細書、同第2002/0160263号明細書、同第2004/0018431号明細書、同第2004/0175626号明細書、同第2004/0241540号明細書、同第2005/0074671号明細書、同第2007/0059584号明細書、同第2008/0153000号明細書、同第2009/0035664号明細書、同第2009/0087730号明細書、同第2009/0197170号明細書、同第2009/0214956号明細書、同第2011/0104521号明細書、同第2003/0096147号明細書、同第2007/0117000号明細書、同第2010/0047671号明細書。

【0263】

国際特許出願公開第2008/019398号明細書、同第2010/0057579号明細書、同第1997/006569号明細書、同第2008/049040号明細書、同第2008/153749号明細書、同第2010/062391号明細書。

【0264】

<http://www.liquicel.com/uploads/documents/Membrane%20Contactors%20-%20An%20Introduction%20To%20The%20Technology.pdf>

【0265】

Journal of The Electrochemical Society, 157, 1, A50-A54 (2010)

【0266】

参照による援用及び変形例に関する説明

例えば、発行済み特許若しくは登録特許又は均等物を含む特許文献、特許出願公開、及び非特許文献若しくは他の資料などの、本出願中に援用されている全ての参考文献は、各参照が少なくとも本出願の開示と部分的に矛盾しない範囲において参照により個々に組み込まれる(例えば、部分的に矛盾する参照は、参照の部分的に矛盾する部分を除いて参照

10

20

30

40

50

により組み込まれる)ように、参照することによりそれらの全体が本明細書に組み込まれる。

【0267】

本明細書で言及された全ての特許及び刊行物は、本発明の属する技術分野における当業者の技術水準を示す。本明細書に引用された参考文献は、場合によってはそれらの出願日においてということになるが、最新技術を示すために、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれ、この情報は、必要があれば、本明細書において、従来技術に記載された具体的な実施形態を除外する(例えば、請求放棄する)ために利用されうる。例えば、化合物が請求されているとき、従来技術において知られた化合物は、本明細書で開示された参照(特に言及された特許文献)において開示された化合物を含め、特許請求の範囲に含まれることを意図しないと理解されるべきである。

10

【0268】

置換物の群が本明細書で開示される場合、これらの置換物を使用して形成される群、下位群及びクラスの全ての個々の要素は、別々に開示されたものと理解される。本明細書において、マーカッシュ群又は他の群分けが用いられた場合、群における全ての個々の要素及び考えられうる全ての組合せ及び部分組み合わせが本開示にふくまれることを意図する。本明細書において使用される「及び/又は」は、「及び/又は」で分けられたリストの項目の一つ、全て又はあらゆる組合せがそのリストに含まれるものとする。例えば、「1、2、及び/又は3」は、「『1』、『2』、『3』、『1及び2』、『1及び3』、『2及び3』、又は『1、2及び3』」と同等である。

20

【0269】

記載又は例示される構成要素についての全ての形成又は組合せは、特に明記しない限り、本発明の実施に使用されうる。材料の具体的な名称は、当業者が同一材料について異なって命名しうることが知られているので、典型例であることが意図される。当業者は、明確に例示されている以外の方法、装置要素、開始材料及び合成方法を、過度の実験を行うことなく本発明の実施に使用できることは理解されよう。このような方法、装置要素、開始材料及び合成方法のいずれにおいても、当該技術分野において公知となった全ての機能的等価物は、本発明に含まれることが意図される。例えば、温度範囲、時間範囲又は構成範囲など、本明細書中で与えられる範囲はいつでも、全ての個々の値と同様に、全ての中間範囲及び部分範囲が、本開示に含まれることが意図される。

30

【0270】

本明細書で使用されているように、「備える」は、「含む」、「有する」又は「を特徴とする」と同義であり、包括的又は無制限であり、記載されていない付加的要素又は方法のステップを排除するものではない。本明細書で使用されているように、「からなる」は、特許請求の範囲の要素として明記されていないあらゆる要素、ステップ又は構成要素を、排除するものである。本明細書で使用されているように、「から本質的になる」は、特許請求の範囲の基本的かつ新規な特徴に実質的に影響を与えない材料又はステップを排除するものではない。本明細書における「備える」という用語の引用は、特に組成物の成分の記載又は装置の要素の記載において、引用される成分又は要素から本質的になる、及び、からなるこれらの構成及び方法を含むものとして理解される。本明細書で例示的に記載される本発明は、本明細書に明確に開示されていない要素又は制限がない場合に、適切に実施されうる。

40

【0271】

使用される用語及び表現は、制限ではなく記載の用語として使用されており、このような用語及び表現は、示され及び記載された特徴又はその一部分のいかなる等価物も排除することを意図しておらず、種々の変更が特許請求の範囲における本発明の範囲内可能であることが認識される。そのため、本発明は望ましい実施形態及び任意選択特徴によって具体的に開示されているが、本明細書で開示された概念における修正及び変形が当業者に想到可能であり、このような修正及び変形も、添付の特許請求の範囲により特定される本発明の範囲内であると考えられることが理解されるべきである。

50

【 図 1 A 】

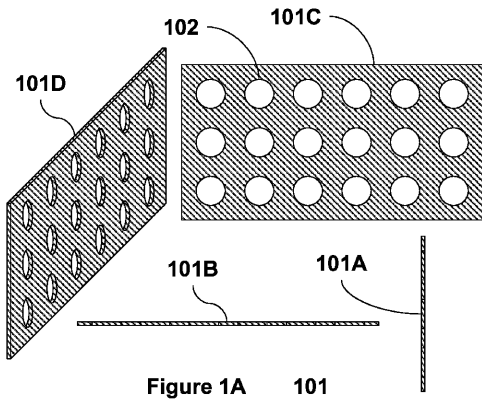


Figure 1A 101

【 図 1 B 】

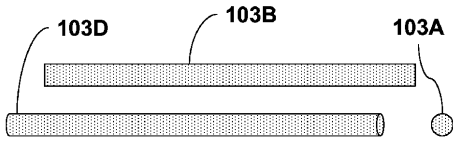


Figure 1B 103

【 図 2 A 】

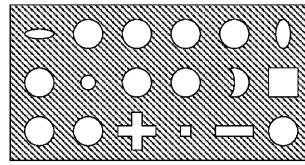


Figure 2A

【 図 2 B 】

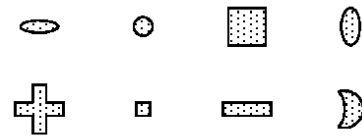


Figure 2B

【 図 3 A 】

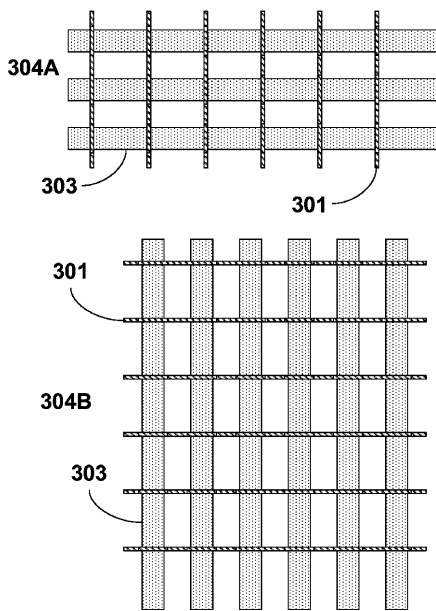


Figure 3A 304

【 図 3 B 】

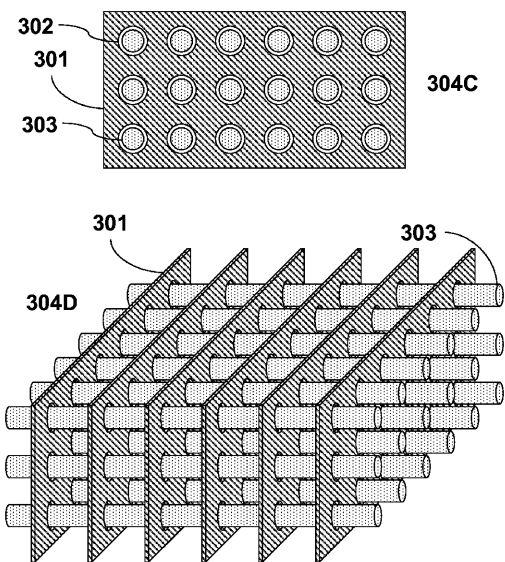


Figure 3B 304

【 4 A 】

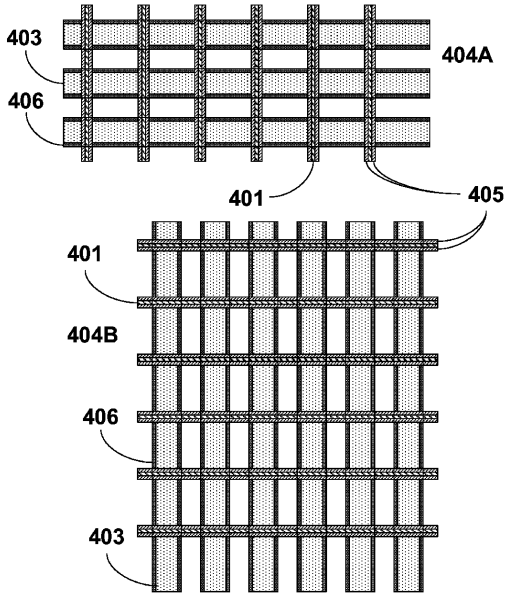


Figure 4A 404

【 4 B 】

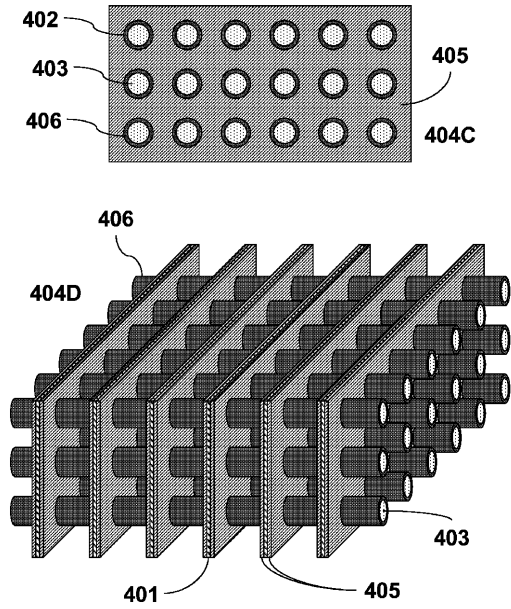


Figure 4B 404

【 5 A 】

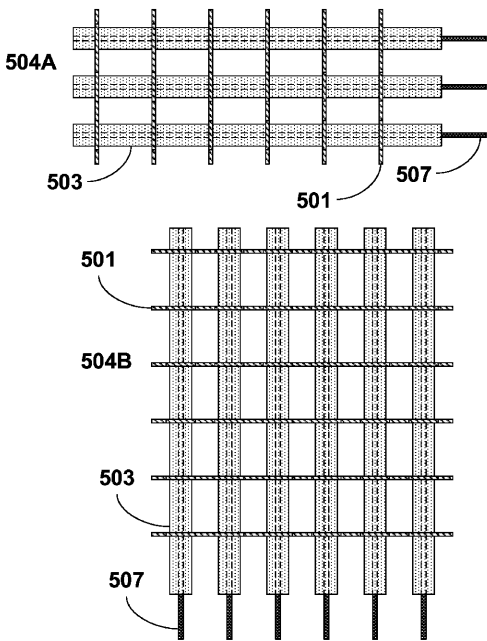


Figure 5A 504

【 5 B 】

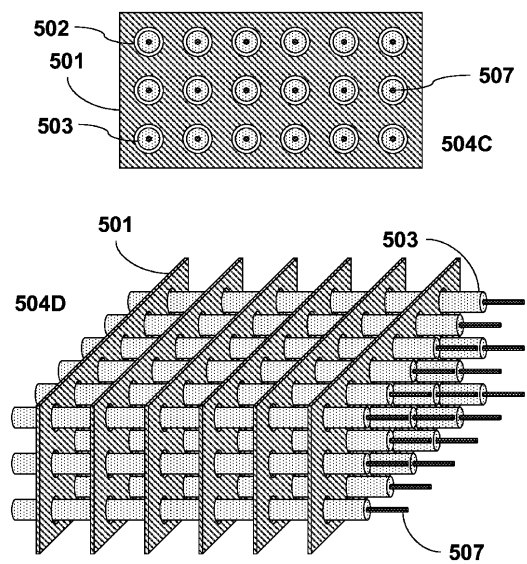


Figure 5B 504

【 図 6 】

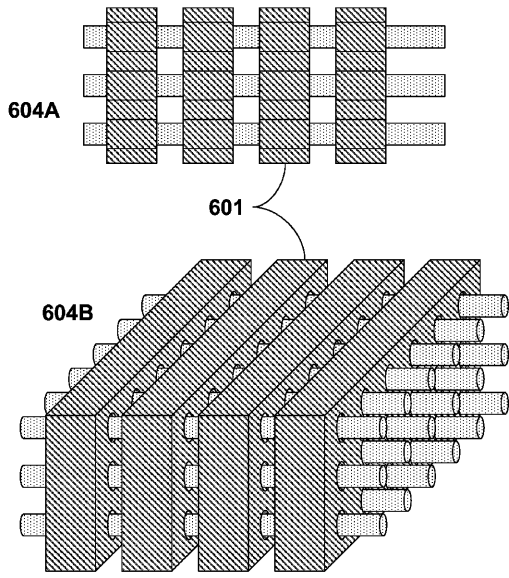


Figure 6 604

【 図 7 A 】

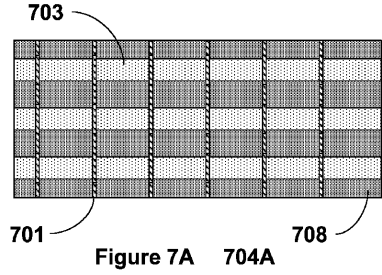


Figure 7A 704A

【 図 7 B 】

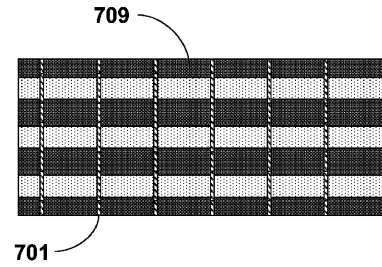


Figure 7B 704B

【 図 8 】

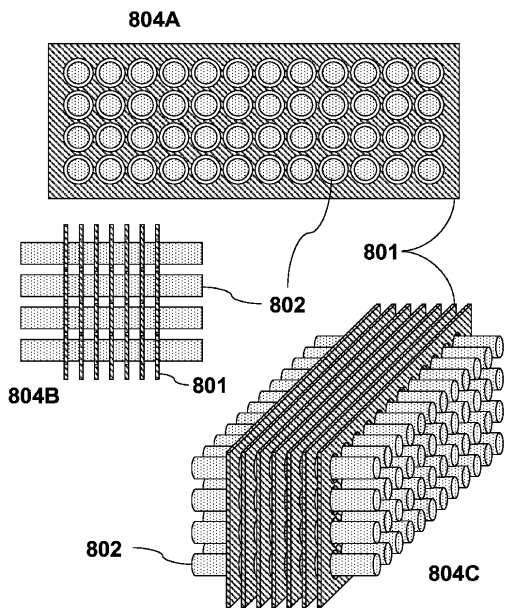


Figure 8 804

【 図 9 】

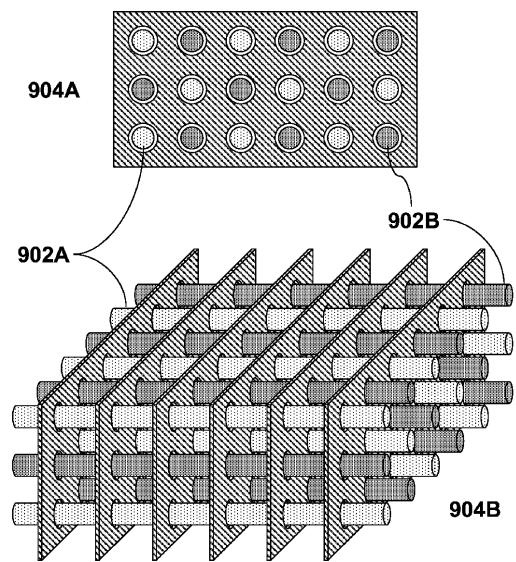


Figure 9 904



【 図 1 0 】

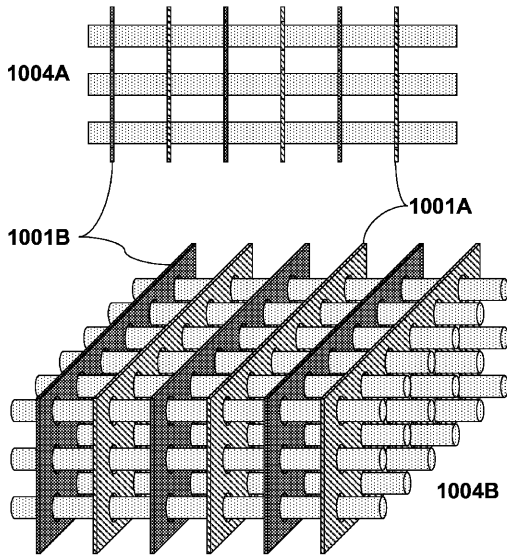


Figure 10 1004

【 図 1 1 】

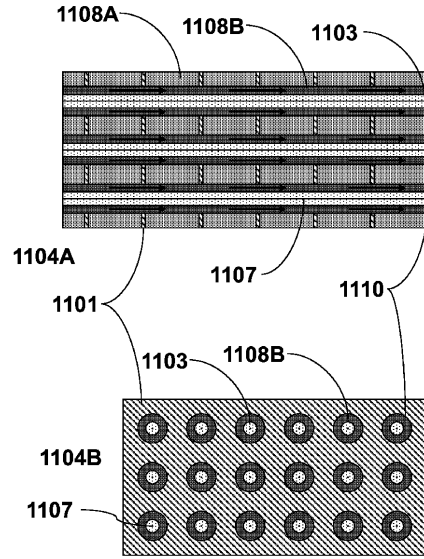


Figure 11 1104

【 図 1 2 】

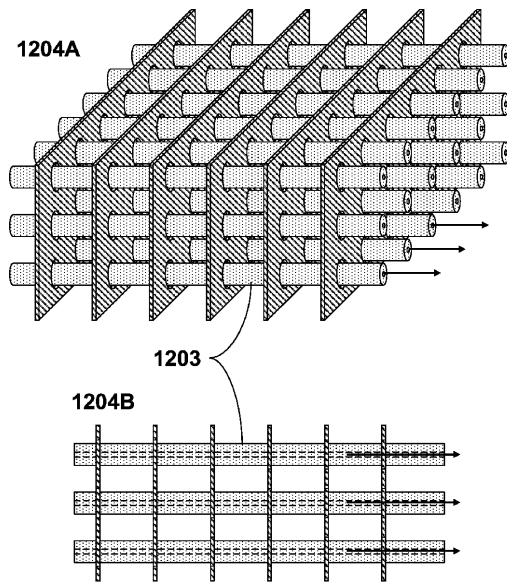


Figure 12 1204

【 図 1 3 A 】

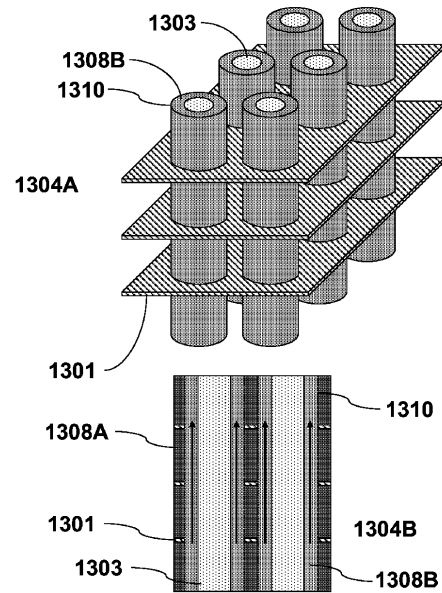


Figure 13A 1304

【 13 B 】

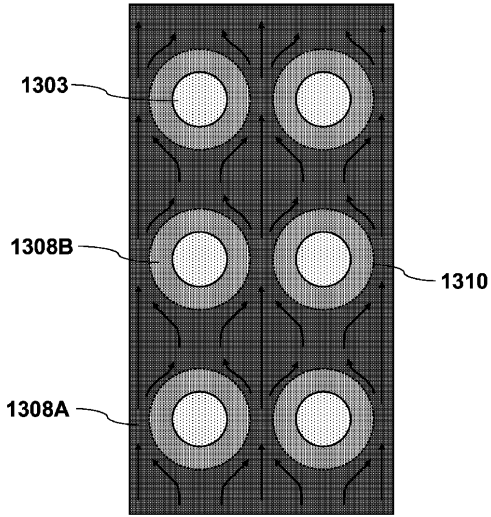


Figure 13B 1304C

【 14 】

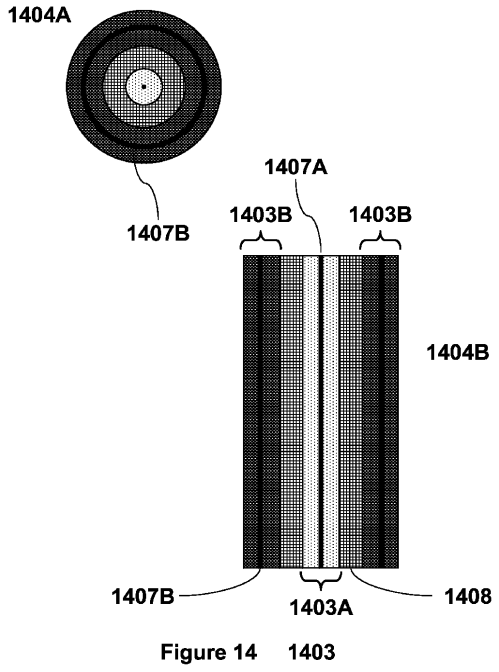


Figure 14 1403

【 15 A 】

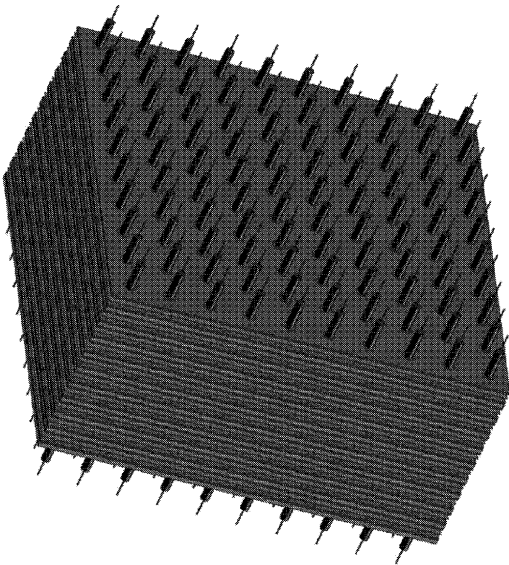


Figure 15A 1504

【 15 B 】

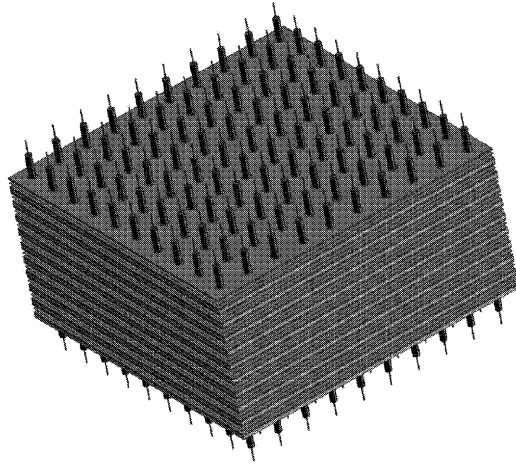


Figure 15B 1504

【 16 A 】

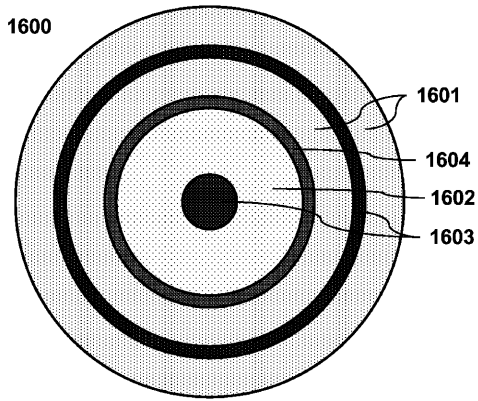


Figure 16A

【 16 B 】

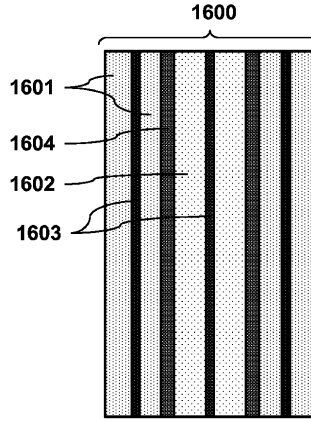


Figure 16B

【 17 A 】

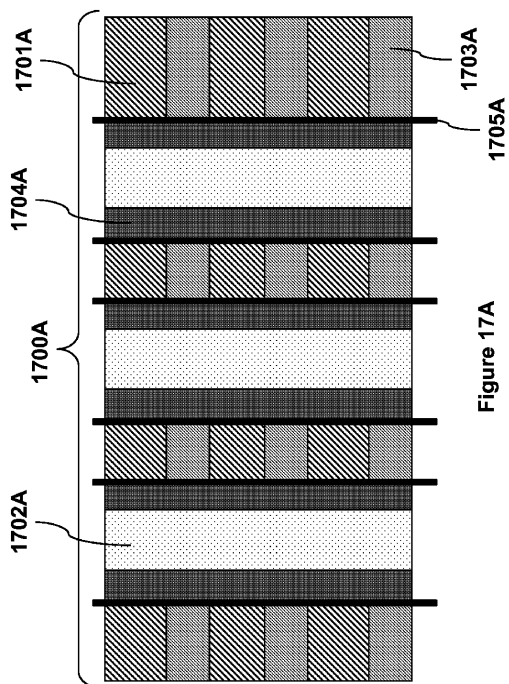


Figure 17A

【 17 B 】

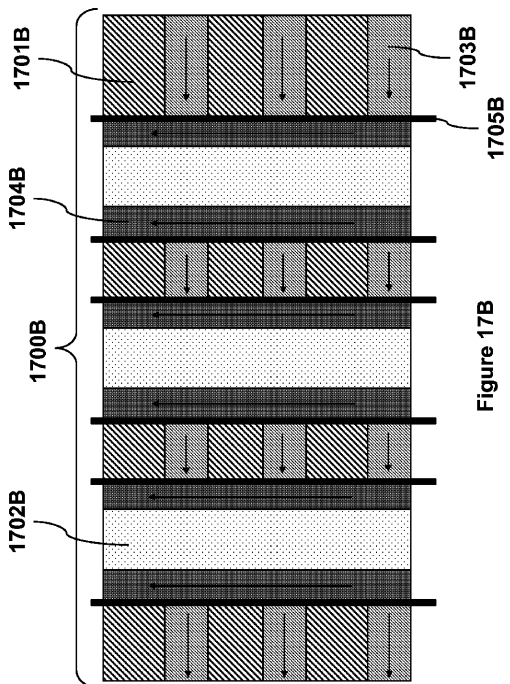


Figure 17B

【 17 C 】

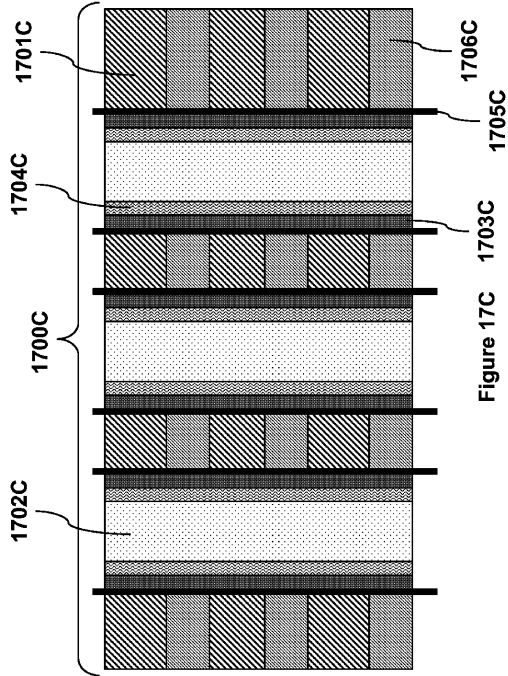


Figure 17C

【 17 D 】

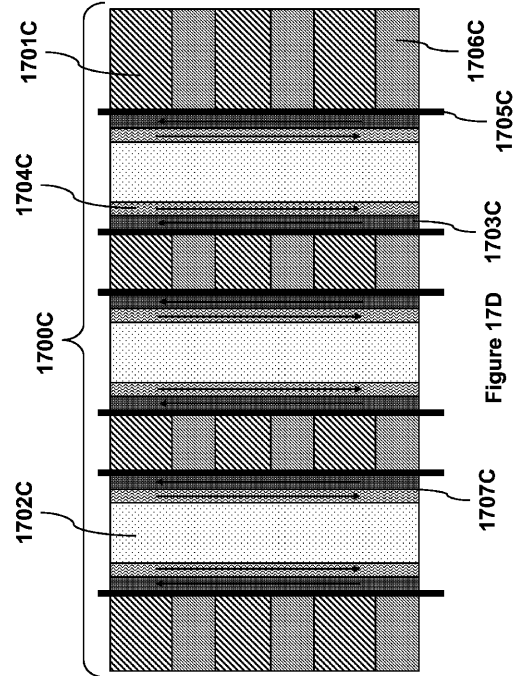


Figure 17D

【 17 E 】

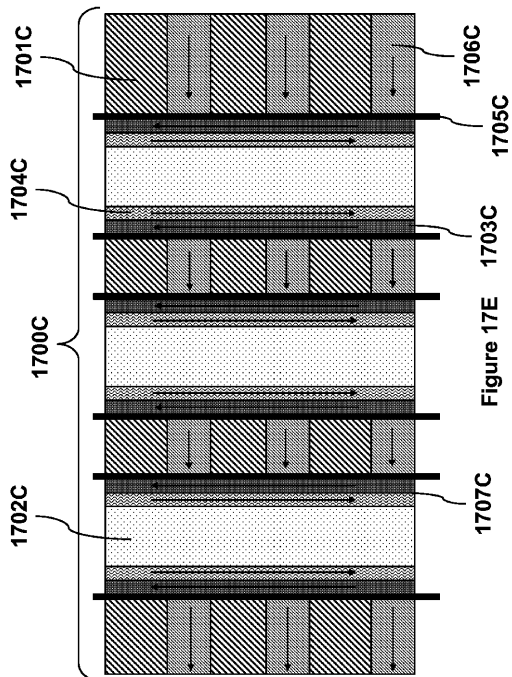


Figure 17E

【 18 A 】

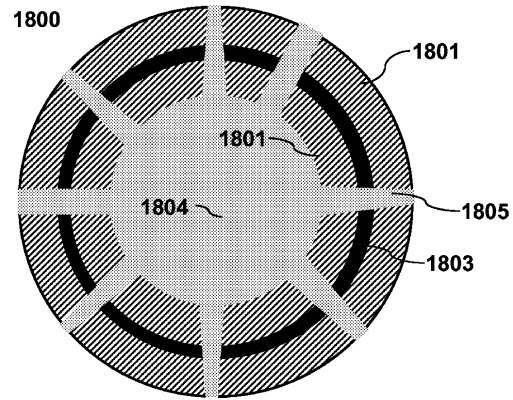


Figure 18A

【 18 B 】

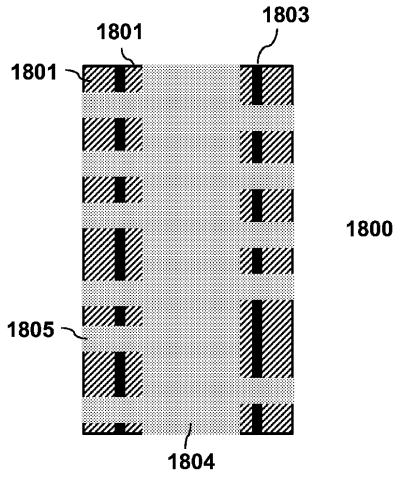


Figure 18B

【 19 】

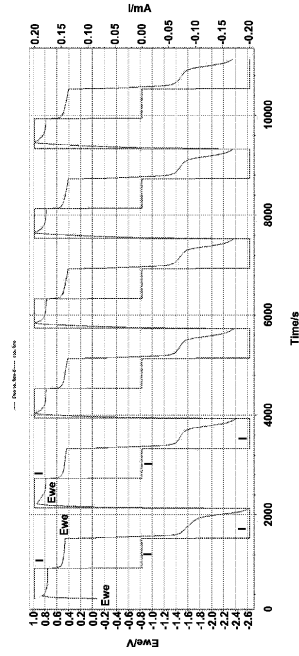


Figure 19

【 20 】

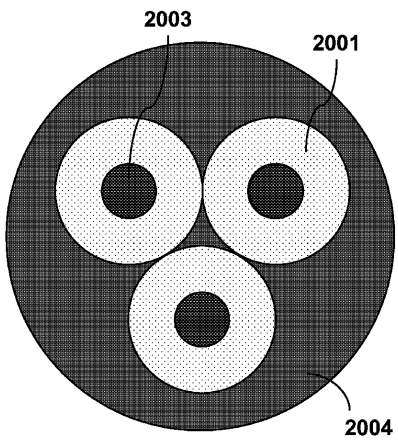


Figure 20

【 21 】

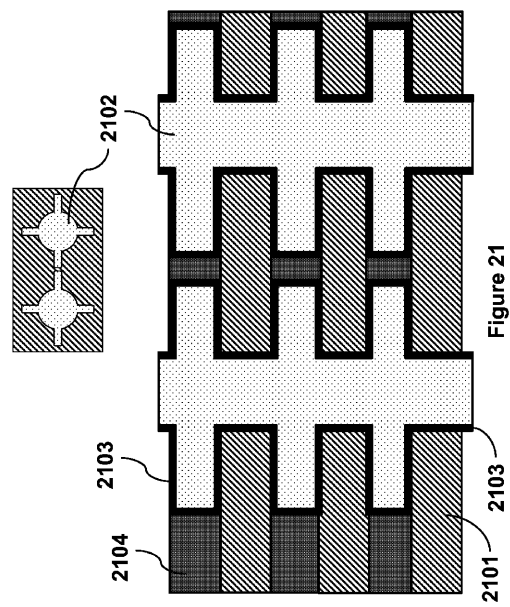


Figure 21

【 2 2 】

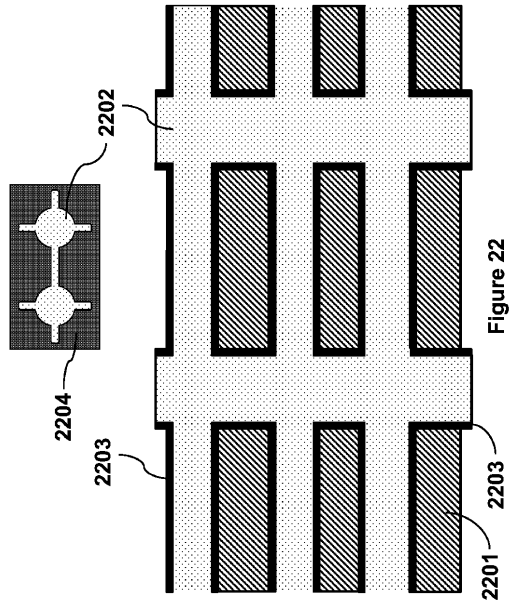


Figure 22

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	6/16	(2006.01)	H 0 1 M	6/16	C
H 0 1 M	6/18	(2006.01)	H 0 1 M	6/18	Z
H 0 1 M	10/04	(2006.01)	H 0 1 M	10/04	Z
H 0 1 M	10/0562	(2010.01)	H 0 1 M	10/0562	
H 0 1 M	10/0565	(2010.01)	H 0 1 M	10/0565	
H 0 1 M	10/052	(2010.01)	H 0 1 M	10/052	
H 0 1 M	10/12	(2006.01)	H 0 1 M	10/12	K
H 0 1 M	10/39	(2006.01)	H 0 1 M	10/39	B
H 0 1 M	12/08	(2006.01)	H 0 1 M	12/08	K
H 0 1 M	12/06	(2006.01)	H 0 1 M	12/06	D
H 0 1 M	8/18	(2006.01)	H 0 1 M	12/06	F
H 0 1 G	11/26	(2013.01)	H 0 1 M	8/18	
H 0 1 G	11/70	(2013.01)	H 0 1 G	11/26	
H 0 1 G	11/86	(2013.01)	H 0 1 G	11/70	
H 0 1 M	8/04701	(2016.01)	H 0 1 G	11/86	
H 0 1 M	10/613	(2014.01)	H 0 1 M	8/04	T
H 0 1 M	10/615	(2014.01)	H 0 1 M	10/613	
H 0 1 M	10/655	(2014.01)	H 0 1 M	10/615	
H 0 1 M	10/6552	(2014.01)	H 0 1 M	10/655	
H 0 1 G	11/18	(2013.01)	H 0 1 M	10/6552	
			H 0 1 G	11/18	

(31)優先権主張番号 61/381,400

(32)優先日 平成22年9月9日(2010.9.9)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ファルシッド ルーミー

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 2 6 1 7 アーバイン ヴェラーノ ピー1 2 3 8

(72)発明者 ジャムシッド ルーミー

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 2 6 1 7 アーバイン ヴェラーノ ピー1 2 3 8

審査官 高橋 真由

(56)参考文献 特表2005-525674(JP,A)

国際公開第2010/007579(WO,A1)

特開2006-185917(JP,A)

特開2008-159589(JP,A)

特開平10-106521(JP,A)

特開2009-105063(JP,A)

米国特許出願公開第2011/0171518(US,A1)

特表2010-534389(JP,A)

特表2011-512010(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 0 2

H 0 1 M 4 / 0 4

H 0 1 M 4 / 6 6

H01M 4/86  
H01M 8/04701  
H01M 8/18  
H01M 10/052  
H01M 10/0562  
H01M 10/0565  
H01M 10/39  
H01M 10/12  
H01M 10/04  
H01M 6/12  
H01M 6/16  
H01M 6/18  
H01M 12/06  
H01M 12/08  
H01G 11/26  
H01G 11/70  
H01M 10/613  
H01M 10/615  
H01M 10/655  
H01G 11/18  
H01M 10/6552  
H01G 11/86