

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-545123

(P2009-545123A)

(43) 公表日 平成21年12月17日 (2009. 12. 17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01M 6/16 (2006.01)</b>	H01M 6/16 D	5H011
<b>H01M 2/02 (2006.01)</b>	H01M 2/02 F	5H017
<b>H01M 4/58 (2006.01)</b>	H01M 4/58 1O1	5H024
<b>H01M 2/04 (2006.01)</b>	H01M 2/04 F	5H043
<b>H01M 2/22 (2006.01)</b>	H01M 2/22 B	5H050
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-521821 (P2009-521821)  
 (86) (22) 出願日 平成19年7月25日 (2007. 7. 25)  
 (85) 翻訳文提出日 平成21年3月26日 (2009. 3. 26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/016733  
 (87) 国際公開番号 W02008/013854  
 (87) 国際公開日 平成20年1月31日 (2008. 1. 31)  
 (31) 優先権主張番号 11/493, 314  
 (32) 優先日 平成18年7月26日 (2006. 7. 26)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 397043422  
 エバレディ バッテリ カンパニー イン  
 コーポレーテッド  
 アメリカ合衆国 ミズーリ州 63141  
 セントルイス メアリービル ユニバー  
 シテイ ドライブ 533  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 禎男  
 (74) 代理人 100067013  
 弁理士 大塚 文昭  
 (74) 代理人 100086771  
 弁理士 西島 孝喜  
 (74) 代理人 100109070  
 弁理士 須田 洋之

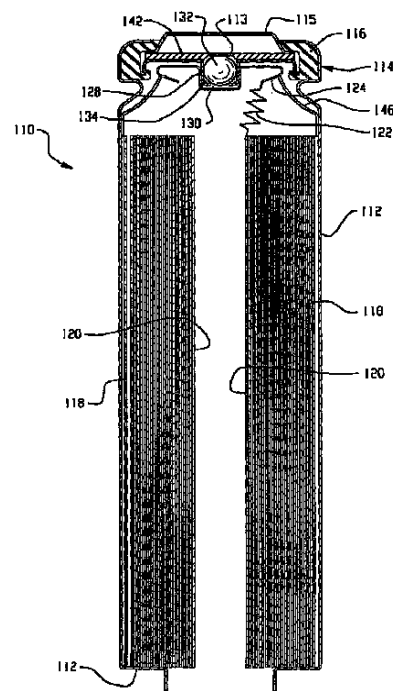
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極容器を備えた電気化学セル

## (57) 【要約】

電気化学セル、詳細には正極性の容器を有する電気化学セルである。1つの実施形態では、セルは、リチウム負電極と好ましくは二硫化鉄を含む正電極とを有する電極組立体を備えた一次セルである。このセルには、正電極の一部が容器に接触する螺旋巻き電極組立体を設ける。1つの実施形態では、正電極の集電子が容器に接触する。負電極は、セルカバーに電氣的に接触し、カバーに負極性を付与する導電性部材を含む。好ましい実施形態では、導電性部材は、セルカバーの一部と圧力接触する。このようなセルを製造する方法も提供される。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

開放端部を有する容器と、  
二硫化鉄を含む正電極と、  
リチウムを含む負電極と、  
非水性電解質と、  
前記正電極と前記負電極との間に配置され、前記電解質、前記正電極及び前記負電極と共に前記容器内に配置されるセパレータと、  
前記容器の前記開放端部を密閉し、前記容器とは電氣的に接触しないカバーと、  
を備え、  
前記正電極が前記容器と電氣的に接触し、前記負電極が前記カバーの一部と電氣的に接触する、  
ことを特徴とする電気化学セル。

10

**【請求項 2】**

前記カバーが、前記カバーを前記容器にシールする非導電性部分を更に含む、  
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

**【請求項 3】**

前記カバーが、前記負電極と前記カバーとの間に配向される導電性部材を更に含む、  
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

**【請求項 4】**

前記導電性部材が、前記負電極と前記カバーとの間に圧縮可能に保持される、  
ことを特徴とする請求項 3 に記載の電気化学セル。

20

**【請求項 5】**

前記導電性部材が、前記カバー及び前記容器を通過する軸線と少なくとも 2 つの別個の点に沿って交差するような形状にされる、  
ことを特徴とする請求項 4 に記載の電気化学セル。

**【請求項 6】**

前記導電性部材が、コイル及びアコーディオンからなる群から選択される形状を有する、  
ことを特徴とする請求項 4 に記載の電気化学セル。

30

**【請求項 7】**

前記正電極、前記負電極及び前記セパレータがゼリーロール構成で巻かれる、  
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

**【請求項 8】**

前記二硫化鉄がフォイル担体上にコーティングされ、前記フォイル担体が、前記容器と直接電氣的に接触する、  
ことを特徴とする請求項 7 に記載の電気化学セル。

**【請求項 9】**

前記二硫化鉄がフォイル担体上にコーティングされ、前記フォイル担体が、前記容器と直接電氣的に接触する、  
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

40

**【請求項 10】**

前記容器が、開放端部を有するシリンダを含む、  
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

**【請求項 11】**

開放端部を有する円筒形容器と、  
少なくとも部分的に集電体にコーティングされた二硫化鉄を含む正電極と、リチウムベース負電極と、電解質と、前記電極間に配置されたセパレータとを有し、前記容器内に配置された一次電気化学セル用の螺旋巻き電極組立体と、  
正極性を有する前記容器の開放端部を密閉するような大きさにされ、負極性である端子

50

カバーを含む端部キャップと、  
を備え、

前記円筒形容器が前記端部キャップよりも大きい内部容積を有する、  
ことを特徴とする電気化学セル。

【請求項 1 2】

前記二硫化鉄が前記集電子の対向する両側部にコーティングされる、  
ことを特徴とする請求項 1 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 3】

前記集電子が金属フォイルである、  
ことを特徴とする請求項 1 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 4】

前記端部キャップが、前記容器との間にシールを形成する非導電性ガスケットを含む、  
ことを特徴とする請求項 1 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 5】

前記電極組立体と前記端部キャップとの間に位置決めされたアノードタブを更に含む、  
ことを特徴とする請求項 1 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 6】

前記アノードタブが、前記端部キャップへの固定接続を含まない、  
ことを特徴とする請求項 1 5 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 7】

前記円筒形容器の側壁が、前記側壁に実質的に平行な軸線を定め、前記アノードタブが、  
前記軸線を少なくとも 2 つの別個の点で長手方向に交差する、  
ことを特徴とする請求項 1 5 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 8】

前記アノードタブが、コイル及びアコーディオンからなる群から選択される形状を有する、  
ことを特徴とする請求項 1 5 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 9】

前記アノードタブが電氣的に絶縁される、  
ことを特徴とする請求項 1 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 0】

前記容器がアルミニウムを含む、  
ことを特徴とする請求項 1 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 1】

前記端部キャップが、前記電極組立体と電氣的に接触する接触ばねを含む、  
ことを特徴とする請求項 1 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 2】

前記端部キャップが、電氣的絶縁円錐体を含む、  
ことを特徴とする請求項 1 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 3】

開放端部を有する円筒形容器と、  
前記開放端部にわたって取り付けられるが前記容器との電氣的接触を絶縁するカバーと、  
、

前記容器と正の電氣的接触をする正電極と、前記カバーと負の電氣的接触をする負電極  
と、電解質と、前記正電極と前記負電極との間に配置されたセパレータとを有し、前記容  
器内に位置決めされた螺旋巻き電極組立体と、

前記カバーと前記電極組立体との間に配置され、前記負電極と電氣的に接触する接触組  
立体と、  
を備えることを特徴とする電気化学セル。

【請求項 2 4】

10

20

30

40

50

前記正電極が、前記容器と電氣的に接触するフォイル担体上にコーティングされる、ことを特徴とする請求項 2 3 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 5】

前記接触組立体が、前記カバーと非固定的電氣的接続をする、ことを特徴とする請求項 2 3 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 6】

前記正電極及び前記負電極が各々、半径方向巻き解き長さを有し、前記正電極の長さ対前記負電極の長さの比が 1 . 0 を超える、ことを特徴とする請求項 2 3 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 7】

前記容器がアルミニウムを含む、ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 8】

電気化学セルを製造する方法であって、開放端部を有する円筒形容器を準備する段階と、正電極と、リチウムを含む負電極と、前記正電極と前記負電極との間に配置されたセパレータとを含む電極組立体を螺旋状に巻き、前記正電極が前記電極組立体の最外層を形成するようにする段階と、

前記容器が前記電極組立体と正の電氣的接触をするように前記電極組立体を前記容器内に位置決めする段階と、

前記カバーが前記電極組立体と負の電氣的接触をするように前記容器をカバーでシールする段階と、を含む方法。

【請求項 2 9】

前記正電極が二硫化鉄を含む、ことを特徴とする請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 0】

前記正電極及び前記負電極が各々、半径方向に巻き解き長さを有し、前記正電極の長さ対前記負電極の長さの比が 1 . 0 を超える、ことを特徴とする請求項 2 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、電気化学セルに関し、詳細には、正極性を備えた容器を有する電気化学セルに関する。1 つの実施形態では、セルは、リチウム負電極と、好ましくは二硫化鉄を含む正電極とを有する電極組立体を含む一次セルである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

リチウムを含む負電極を有する電気化学セルは、多くの異なる電子装置において電源として利用される。リチウムを組み込んだセルは、そのエネルギー密度及び高ドレイン率性能特性の理由から、特に好ましい。

【0 0 0 3】

電子装置を収容するために、製造業者、とりわけ電気化学セル生産者は、これらの装置設計において製造業者が依存することができる幾つかの従来のセルサイズを採用しており、これによってこのようなセルに組み込むことができる電気化学的活物質の量が制限される。また種々の政府規制により、電気化学セル生産者には、特定の従来のセルサイズに含めることができるリチウムのような特定の化合物の最大量に関して制約が課せられている。従って、形状、サイズ、及び場合によっては 1 つ又はそれ以上の成分の量が制限されることが多いので、電気化学セルの生産者は、性能を高めるためにセルの他の態様を修正する必要がある。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 4 】

リチウム負電極を含む一次電気化学セルは、恐らくは陽極保護容器による長期保存安定性が向上する理由から、典型的には缶型又は容器型負極である。正電極電圧が高くなる程、長期保存安定性がより大きな問題となり、より高い電圧の電気化学セルである程、相対的に電圧が低いセルシステムに比べて容器腐食速度がより速くなる。従って、容器の極性の選択は、セルの化学的性質、電圧及び同様のことを含む幾つかの異なる因子に左右される。

## 【 0 0 0 5 】

正極容器を用いることを可能にするための提案される1つの解決策は、ステンレス鋼のようなより安定した金属を用いることである。しかしながら、ステンレス鋼を用いるとセルのコストが増大し、ステンレス鋼が比較的不良導電体であるので内部抵抗が増大する。その結果、殆どの電気化学セル生産者は、容器が負極性であるセルを設計するように選択する。

10

## 【 0 0 0 6 】

容器が負極性を有するリチウム電気化学セルを設計すると、幾つかの付加的な望ましくない結果がもたらされる。容器に負極性を与えるために、螺旋巻き電極組立体のような電極組立体では通常、負電極のリチウムが外側電極巻きとして巻かれる。リチウムは、極めて柔らかい材料であるので、電極組立体を容器内に入れるときにセパレータの層により保護されることが多い。その結果、各セル中のリチウム及びセパレータの量が増大し、リチウム含有電気化学セルにおいてはリチウム及びセパレータ材料が通常は最も有意な費用であるので、これによりコストが増大することになる。

20

## 【 0 0 0 7 】

セル当たりのリチウムの最大許容質量（現在のところ、特定の輸送ガイドラインによれば最大1gのリチウム）を規定する規制により、セル容器内の容量利用率を最適化することが更に奨励されているので、容積問題は、リチウム電極を組み込む電気化学システムでは特に関心がもたれている。同様に、消費者が購入する一次セルは、標準寸法の大きさにする必要があるので、より小さな標準サイズ（例えば、「AAA」サイズ、又はANSI命名法によればR3サイズ容器及びそれよりも小さい容器）内の電気化学的反応物質を容積的に最大にする能力により、内部アノード及びカソード材料の利用率を最適化することができれば、相当に有効性を改善することが可能になる。

30

## 【 0 0 0 8 】

加えて、リチウム系で用いられる特定のカソード材料、とりわけ二硫化鉄は、セルの放電中にかなり膨張（放電中にリチウムが対応して収縮する割合よりも2～3倍大きな割合で）し、これによって、各電極に対する集電子を最初にセルの内部構成要素に電気的に接続される方法に関して問題となる。このようなカソードの膨張で、膨張するカソードにより作用される半径方向外向きの力に起因してセル寿命全体を通じて電気的接続をどのように維持できるかについて更に複雑になり、放電中に良好な電気的接触を維持することは、このような膨張を生じるリチウム - 二硫化鉄のような系に固有の更に別の問題である。

## 【 0 0 0 9 】

従って、正極性を備えた容器を有する一次電気化学セルを提供するために、種々の異なる手法がとられてきた。Goebelらに付与された米国特許第4,565,752号は、コイル状に巻かれてシール缶に挿入された要素を有するタイプの電気化学セルに関する。1つの要素は、複数の穴を持つ金属基層を有する。金属基層は、多孔性炭素のような電極材料の層を支持する。基層の両縁部及び1つの端部には、材料を付加しない状態にしておく。基層の露出端部は、コイルの外側にある。基層は、コイルの他の要素よりも幅広であり、コイルが缶内に挿入されるときに、基層が缶の全ての内部表面と接触するようにする。

40

## 【 0 0 1 0 】

Goebelらに付与された米国特許第4,565,753号は、コイル状に巻かれてシール缶に挿入された2つの電極構造要素を有するタイプの電気化学セルに関する。電極

50

構造は、多孔性絶縁シートにより分離される。１つの電極構造は、複数の穴を持つ金属基層を有する。金属基層は、多孔性炭素のような電極材料の層を支持する。基層の両縁部及び１つの端部には、材料を付加しない状態にしておく。基層の露出端部は、コイルの外側にある。基層及び多孔性絶縁シートは、他の電極構造体よりも幅広であり、コイルが缶内に挿入されるときに、基層及び多孔性絶縁シートが缶の上部及び底部内部表面に接触するようにする。

【００１１】

S m i l a n i c h らに付与された米国特許第４，６６３，２４７号は、容器と該容器内に配置されたコイル電極組立体を有するカバーとを含むシールガルバニセルに関する。コイル電極組立体は、一方の極性の内側露出電極と、反対の極性の外側露出電極とを有する。カバーに固定された可撓性の導電性部材は、外側露出電極が容器の壁と電氣的に接触している間、内側露出電極と電氣的に接触して、これに半径方向外向きの力を作用する。

10

【００１２】

G a n に付与された米国特許第６，６４５，６７０号は、二重スクリーンサンドイッチカソード電極設計と呼ばれ、サンドイッチカソード電極を用いて、これを角型プレート又は蛇行電極組立体の何れかにおける２つの半二重スクリーンサンドイッチカソード電極間に挟装されるサンドイッチカソード設計に基づいた電極組立体を提供することに関する。ゼリーロール電極組立体では、セルは正極ケース設計で提供され、電極組立体の外側円形部は、半二重スクリーンサンドイッチカソード電極である。

20

【００１３】

松下電器産業株式会社に付与された特開昭５８－０２６４６２は、正極及び負極プレートストリップがセパレータ全体を通して巻かれた螺旋状電極構造を改良する報告に関連し、ここでは、最外周セクションに配置された正極プレートのような１つの平面の巻き終わり部分で露出された集電子の端部コーナセクションを切断し、テーパ形状とすることによりセルを構成するときの工程不具合を低減する。

【００１４】

三洋電機株式会社に付与された特開昭６０－１４８０５８は、負極プレートが負集電子内にプレス接着されたときに、負極プレートの巻き始め端部で集電子の一部を露出させることにより、巻取が完了後に巻取電極から巻取ピンを容易に引き出すことができると報告されていることに関する。

30

【００１５】

富士電気化学株式会社に付与された特開平０１－３１１５６９は、アルミニウム又はその合金で正電極集電子を構成し、集電子の最外周セクションが露出している間にケースに内部周囲と接触する正電極端子セクションに電氣的に接続することにより、導電性を向上させて安定化させると報告されていることに関する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１６】

【特許文献１】米国特許第４，５６５，７５２号公報

【特許文献２】米国特許第４，５６５，７５３号公報

40

【特許文献３】米国特許第４，６６３，２４７号公報

【特許文献４】米国特許第６，６４５，６７０号公報

【特許文献５】特開昭５８－０２６４６２公報

【特許文献６】特開昭６０－１４８０５８公報

【特許文献７】特開平０１－３１１５６９公報

【特許文献８】米国特許出願公開第２００６／００４６１５４号公報

【特許文献９】米国特許出願公開第２００５／０２４４７０６号公報

【特許文献１０】米国特許出願番号第１１／０２０，３３９号公報

【特許文献１１】米国特許出願番号第１１／１５５，３５２号公報

【特許文献１２】米国特許第５，２９０，４１４号公報

50

【特許文献 13】米国特許出願番号第 10 / 719 , 425 号公報

【特許文献 14】米国特許出願番号第 11 / 020 , 339 号公報

【特許文献 15】米国特許出願番号第 11 / 155 , 352 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

上記の問題及び考慮事項の観点から、セル性能を向上させ、セルで利用される活物質を最適化する正極性容器を有する一次電気化学セル、並びにこのようなセルを作成するための方法が依然として必要とされている。

【0018】

10

従って、本発明の目的の 1 つは、典型的な作動及び温度条件下で良好に性能を発揮し、複数の温度で保管寿命が長い、正極性を有する容器を備えた一次電気化学セルを提供することである。また、このようなセルは、カバーに負極性を与えるために、セルのカバーの一部と圧力接触する接触組立体を含むことができる。

【0019】

本発明の別の目的は、特に、セル内の活物質（例えばリチウム）の量に関する規制限度を超えることなく、低出力及び高出力の両方でのセル容量のような望ましいセル性能特性を示す電気化学セルを提供することである。

【0020】

20

本発明の更に別の目的は、リチウム利用効率を改善し、負電極と正電極との間の界面接触を改善した電気化学セルを提供することである。このようなセルは、セル性能を改善してセル容量を増大するような正及び負電極を有する電極組立体を含むことができる。

【0021】

本発明の更に別の目的は、相対的な負極性容器電気化学セルと比べたときに、利用されるセパレータ及びリチウムの量を低減することにより材料コストが削減された、正極性容器を備えた電気化学セルを提供することである。詳細には、セパレータが負電極の端部で終端し、正電極の一部が更に延びて容器の側壁と接触するようにすることで、この領域でのセパレータの必要性を排除することによって節減を達成することができる。

【0022】

30

前述の目的は単に例証に過ぎない点に留意されたい。当業者であれば、以下の実施形態、及びそのあらゆる種々の派生物及び均等物の説明に従って組み込むことができる多数の利点及び代替形態が容易に理解され、これらの全ては、本開示事項の一部として明確に企図される。

【課題を解決するための手段】

【0023】

従って、本発明の 1 つの態様は、開放端部を有する容器と、二硫化鉄を含む正電極と、リチウムを含む負電極と、非水性電解質と、正電極と負電極との間に配置されたセパレータと、容器の開放端部を密封するカバーとを含み、セパレータ、電解質、正電極及び負電極が容器内に配置され、カバーが容器と電気的に接触せず、正電極が容器と電気的に接触し、負電極がカバーの一部と電気的に接触する電気化学セルである。

40

【0024】

本発明の別の側面は、開放端部を有する円筒形容器と、正電極、リチウムベースの負電極、電解質及び電極間に配置されたセパレータを有して容器内に配置される一次電気化学セル用の螺旋巻き電極組立体と、正極性を有する容器の開放端部を密封するような大きさにされ且つ負極性である端子カバーを含む端部キャップと、を備え、円筒形容器が端部キャップよりも大きい内部容積を有し、正電極が集電子を含み、正電極が集電子上にコーティングされた二硫化鉄を含み、集電子が容器と電気的に接触することを特徴とする電気化学セルである。

【0025】

本発明の更に別の側面は、開放端部を有する円筒形容器と、容器の開放端部にわたって

50

取り付けられるが該容器と電氣的に接触しないカバーと、正電極、負電極、電解質及び電極間に配置されたセパレータを有し、正電極が容器と正の電氣的接触を生成し、負電極がカバーと負の電氣的接触を生成し、且つ容器内に位置決めされた螺旋巻き電極組立体と、カバーと電極組立体との間に配置され、負電極と電氣的に接触し且つカバーと圧力接触する接触組立体とを備えた電気化学セルである。

【 0 0 2 6 】

本発明の更に別の側面は、電気化学セルを作成する方法に関する。ここでは、正及び負電極が、これらの間に位置付けられるセパレータと共に螺旋状に巻き付けられ、電極組立体を形成するようにする。負電極はリチウムを含む必要があり、正電極は二硫化鉄であることが好ましい。結果として得られる電極組立体は、容器が正極性を有するように開放端部にされた円筒形容器内に配置される。次に、容器は、カバーが負極性を有し、容器の残りの部分が正極性を有するようにシールされる。

本発明は、図面と共に本発明の詳細な説明を読むことでより理解され、他の特徴及び利点が明らかになるであろう。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 7 】

【 図 1 】セル容器が正極性を有する本発明の電気化学セルの実施形態の断面立面図である。

【 図 2 】負電極とカバーの一部との間の固定接触の 1 つの実施形態の立面図である。

【 図 3 】導電性部材がアコーディオン形である負電極の導電性部材とカバーの一部との間の非固定接触の 1 つの実施形態の立面図である。

【 図 4 】導電性部材がコイル形である負電極の導電性部材とカバーの一部との間の非固定接触の別の実施形態の立面図である。

【 図 5 A 】従来技術によるゼリーロール構成を有する電極に関して図 1 ~ 図 4 と比べた垂直面の断面立面図である。

【 図 5 B 】対照的なゼリーロール構成を有する電極の 1 つの実施形態に関して図 1 ~ 図 4 と比べた垂直面の断面立面図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 8 】

本発明の電気化学セルは、好ましくは、セルの容器と電氣的に接触することによって容器に正極性を与える正電極と、カバーの一部と電氣的に接触することによってカバーに負極性を与える負電極とを各々が含み、容器がカバーと電氣的に接触しない一次セルである。1 つの実施形態では、負電極は、負電極活物質としてリチウムを含み、好ましくは、正電極は二硫化鉄 ( $\text{FeS}_2$ ) を含む。正電極及び負電極は、ストリップの形で提供することができ、これらをセパレータと共に接合して電極組立体、好ましくはゼリーロール又は螺旋巻き構成にして、正電極が容器と電氣的に接触するように容器内に配置する。

【 0 0 2 9 】

本発明の電気化学セルは、通常は円筒形状であり、好ましくは、最大高さが最大直径よりも大きく、円筒形容器の内部容積容量が、カバー又は端部キャップよりも大きい。好ましくは、セルの寸法は、限定ではないが「A A」、「A A A」及び「A A A A」サイズを含む I E C 標準サイズに一致することになる。しかしながら、本発明はまた、他のセルサイズ及び形状、並びに代替の電極組立体、ハウジング、シール及び圧力除去通気口設計その他を備えたセルにも適合させることができる。

【 0 0 3 0 】

本発明の好ましい実施形態は、一次電気化学セル 1 1 0 を示す図 1 を参照すると更に理解されることになる。セル 1 1 0 は、ゼリーロール構成で電極 1 1 8、1 2 0 が設けられた A A サイズリチウム二硫化鉄円筒形電気化学セル (I E C 命名法で F R 6 と呼ばれる) である。セル 1 1 0 は、容器 1 1 2 を含むハウジングを有し、容器は閉鎖底部及び開放上端部を含む。米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 0 4 6 1 5 4 号は、一般に本発明と共通した円筒形リチウム二硫化鉄電気化学セルの特徴の一部 (限定ではないが容器の例示的な



構成及び材料並びにセルの例示的な活性成分を含む)を記載しており、これは引用により本明細書に組み込まれる。

【0031】

セル閉鎖部114は、幾つかの公知の機構の何れかに従う容器112の開放端部を覆って固定される。好ましい実施形態では、セル閉鎖部114は、圧力除去通気口113、負端子カバー115、ガスケット116及びPTC142を含む。負端子カバー115は、容器112の内方圧着上縁部及びガスケット116により所定位置に保持することができる。好ましい実施形態では、容器112は、上端部近くにビード又は直径が減少したステップ部を有することができ、これが軸方向及び/又は半径方向に容器112及びセル閉鎖部114を圧迫することにより、本質的に漏れ防止シールが形成される。セル閉鎖部114(及び更に詳細且つ好ましい実施形態では、ガスケット116)は、セル110の望ましくない短絡を避けるために、容器112と端子カバー115との間に電氣的絶縁を設ける必要がある点に留意されたい。セル閉鎖部114及び容器110は、電極118、120及び非水性電解質(図1には示さず)を含むセル内部構造物用の漏れ防止シールを形成するよう協働して機能する。

10

【0032】

セル容器112は、一体化閉鎖底部を備えた金属缶であるのが好ましいが、幾つかの実施形態では、缶の代わりに、最初は両端部が開放されている金属管を用いることができる。容器112は、あらゆる好適な材料とすることができ、非限定的な実施例には、ステンレス鋼、ニッケルめっきステンレス鋼、ニッケル被覆又はニッケルめっき鋼鉄、アルミニウム及びその合金が含まれる。例えば、本発明の1つの実施形態では、粒径がASTM 9~11で、僅かに細長い粒形状に等軸にされた拡散焼鈍し低炭素アルミニウムキルドのSAE2006又は同等の鋼鉄が好ましい。容器材料の選択は、限定ではないが、導電性、耐食性、セル内の内部活物質との適合性、並びにコストを含む因子によって決まる。セル110の容器112は正極性を有する必要があるので、セルの底部は、消費者が、市販の電池に通常見られる正接触端子として区別することができる図1に示すような形状を有する必要がある。また、正極性容器112は、缶の深絞り避けるために疑似カバーを有することもできる。

20

【0033】

容器のための一次材料としてアルミニウム又はアルミニウム合金を利用することにより、セル110の全体重量をかなり低減することができる。例えば、アルミニウムをセル容器として用いると、容器の重量を67%、及び全体的なセル重量を20%低減することができる。アルミニウムは、アノード電位で機械的強度が低いリチウムアルミニウム合金を形成する可能性があるので、アルミニウムを用いて負極性容器を有するセルを構成することは不可能である点に留意されたい。アルミニウム及び/又は軽量金属もしくは合金を用いることで、セル構成全体のエネルギー密度を特にWh/kgに関して有意に改善することができ、これは、このような電気化学セルの多くの消費者及び使用者にとって第一の関心事である。

30

【0034】

また、セル閉鎖部114は、端子カバー115を含めて金属、金属合金又は好適な導電性プラスチックのような導電性材料で作る必要がある。好適な実施例には、限定ではないが、容器の構成(上に検討したもの)に用いられるもの又は本明細書で検討した別の性質を有する他の公知の材料が含まれる。前の段落で識別された考慮事項に加えて、カバー形状の複雑さ、成形/機械加工/キャスト/押し出しの容易さ、及びセル内部構造物との適合性は全て、考慮事項の因子である。セルカバー114及び/又は負端子カバー115は、厚い平坦なディスクのような単純な形状を有することができ、或いは図1に示すカバーのようなより複雑な形状を有することもでき、消費者用電池で可視である場合には、魅力的な外観を有するように設計してもよい。端子カバー115又はセルカバー114が圧力除去通気口113を覆って配置される限り、それぞれのカバーは一般に、セル通気を容易にする1つ又はそれ以上の穴を有する。

40

50

## 【 0 0 3 5 】

ガスケット 1 1 6 は、セルカバーの非導電性部分であり、缶 1 1 2 とカバー 1 1 4 との間に圧迫されてこれらの構成要素の周縁部をシールし、腐食を防止し、更にこれらの構成要素を通過する、又はその周囲の、或いはこれらの間での電解質の漏れを抑制する。ガスケット 1 1 6 は、ポリマー組成物、例えば、熱可塑性又は熱硬化性ポリマーで作ることができ、その組成は、セル 1 1 0 に用いられる電極 1 1 8、1 2 0 及び電解質の化学的適合性に部分的に基づく。ガスケット 1 1 6 に用いることができる材料の実施例には、限定ではないが、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、テトラフルオロ - パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、ポリブチレンテレフタレート ( P B T )、エチレンテトラフルオロエチレン、ポリフタルアミド、及びそのブレンドが含まれる。使用可能な好適なポリプロピレンは、米国デラウェア州ウィルミントン所在の B a s e l l P o l y o l e p h i n s が提供する P R O - F A X ( 登録商標 ) 6 5 2 4 である。好適なポリフェニレンスルフィドは、T E C H T R O N ( 登録商標 ) P P S として米国テキサス州シャイナー所在の B o e d e k e r P l a s t i c s , I n c . から入手可能である。好適なポリフタルイミドは、A m o d e l ( 登録商標 ) E T 1 0 0 1 L としてジョージア州アルファレッタ所在の S o l v a y A d v a n c e d P o l y m e r s から入手可能である。また、ポリマーは、ガラス繊維等のようなベース樹脂に加えて補強無機充填剤及び有機化合物を含むことができる。重要なことには、電解質に対する蒸気透過率が低い材料が好ましい。

10

## 【 0 0 3 6 】

20

ガスケット 1 1 6 は、シーラントでコーティングして更に良好なシールを形成することができる。エチレンプロピレンジエンターポリマー ( E P D M ) は好適なシーラント材料であるが、他の好適な材料を用いることもできる。

## 【 0 0 3 7 】

また、正の温度係数 ( P T C ) 装置 1 4 2 を端子カバー 1 1 5 の周囲フランジとセルカバー 1 1 4 との間に配置することもできる。P T C 1 4 2 は、電気酷使状態で電流の流れを実質的に制限する。セル 1 1 0 が正常に作動する間は、電流は P T C 素子 1 4 2 を通って流れる。セル 1 1 0 の温度が異常に高いレベルになると、P T C 素子 1 4 2 の電気抵抗が増大して電流の流れが減少させ、これによって P T C 素子 1 4 2 は、外部短絡、異常充電、及び強制過放電のような電気酷使により生じるセルの継続的内部発熱及び圧力蓄積を遅延又は防止することができる。それでも尚、内部圧力が予め設定された解放圧力値まで蓄積し続けた場合には、圧力除去通気口 1 1 3 を作動させて内部圧力を解放することができる。

30

## 【 0 0 3 8 】

セル閉鎖部 1 1 4 は、内部圧力蓄積を回避して酷使状態でセルの分解を防止する安全機構として圧力除去通気口 1 1 3 を含む。1 つの実施形態では、セルカバー 1 1 4 は、底部に通気口穴 1 3 0 を有した内向きに突出する中心通気口ウェル 1 2 8 と共にアパーチャを有するボール通気口を含む。アパーチャは、通気口ボール 1 3 2 と薄肉熱可塑性ブッシュ 1 3 4 とによりシールされ、該ブッシュは、通気口ウェル 1 2 8 の垂直壁と通気口ボール 1 3 2 の周囲との間で圧縮される。セル内部圧力が予め設定されたレベルを超えると、通気口ボール 1 3 2、又はボール 1 3 2 及びブッシュ 1 3 4 の両方がアパーチャから強制的に押し出され、加圧ガスをセル 1 1 0 から放出させる。

40

## 【 0 0 3 9 】

通気口ブッシュ 1 3 4 は、高温 ( 例えば 7 5 ° C ) で低温フローに耐性がある熱可塑性材料で作られる。熱可塑性材料は、エチレン - テトラフルオロエチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフタルアミド、エチレンクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシアルカン、フッ化パーフルオロエチレンポリプロピレン及びポリエーテルエーテルケトンのようなベース樹脂を含む。エチレン - テトラフルオロエチレンコポリマー ( E T F E )、ポリフェニレンスルフィド ( P P S )、ポリブチレンテレフタレート ( P B T ) 及びポリフタルアミドが好ま

50

しい。樹脂は、熱安定化充填剤を加えることにより修正され、高温で望ましいシール及び通気特性を備えた通気口ブッシュを形成することができる。ブッシュは、熱可塑性材料で射出成形することができる。TEFZEL（登録商標）HT2004（25重量パーセントのチョップドガラス充填剤を備えたETFE樹脂）が好ましい熱可塑性材料である。

#### 【0040】

通気口ボール132は、セル内容物と接触した状態で安定で且つ望ましいセルシール及び通気口特性をもたらすあらゆる好適な材料で作ることができる。ガラス又はステンレス鋼のような金属を用いてもよい。

#### 【0041】

別の実施形態では、通気口113は、単層又は層状フォイル通気口を含むことができる。このようなフォイル通気口は、蒸気透過を防ぎ、電極118、120及び電解質の化学的適合性を有する必要がある。任意選択的に、このようなフォイル通気口はまた、シールを更に完全にするために、圧力、超音波エネルギー及び/又は熱により活性化される接着剤成分を含むこともできる。好ましい実施形態では、配向ポリプロピレン、ポリエチレン、アルミニウム及び低密度ポリエチレンからなる4層の通気口を用いることができるが、他の材料も可能であり、積層の層数を変えることもできる。通気口は、セル閉鎖部114のアパーチャを覆って所定位置に圧着、ヒートシール、及び/又は機械的保持をすることができる。このような通気口を用いると、電気化学的活物質に利用可能なセル110の内部容積が増大する点に留意されたい。詳細には、好適な材料を用いる必要があり、電気的接続を維持する必要があることが認識されると、引用により本明細書に組み込まれる米国特許出願公開第2005/0244706号に開示されているものに類似したフォイル通気口を用いることができる。

10

20

#### 【0042】

セル110は、ゼリーロール構成で螺旋状に共巻きした正電極118及び負電極120を含み、正電極118と負電極120の間にはセパレータが配置されている。負電極120は、電極120の導電性、延性、加工性又は機械的強度を高めるように選択された純リチウム又はリチウム合金のフォイル又はシートを含む。好ましい実施形態では、リチウムは、重量で0.1%~2.0%のアルミニウムで合金化することができ、最も好ましい合金は、重量で0.5%のアルミニウムを有する。この最も好ましい材料は、米国ノースカロライナ州キングスマウンテン所在のChemetal Foot Co.から入手可能である。負電極118は、上部端子縁部において軸方向で超過して設けられ、接触ばね124によりカバー114の内側表面と電気的に接続するようにすることができる。好ましい実施形態では、導電性部材122は、負電極120自体に固定することができる。最も有利には、部材122は、負電極120の最内側表面に沿って固定されて正電極118との望ましくない接触を回避するようにされるが、部材122が負電極120と電気的に接触し、更に好ましくはセパレータ（図1には示さず）を用いることにより正電極118から電気的に分離される限り、部材122と負電極120との間の何れの位置又は接続でも十分であることになる。加えて、絶縁円錐体146（図1に示す）をカラー部材122（及び/又はその端子縁部）に用いて、絶縁円錐体146を電極118、120の上部の周辺部付近に配置して、導電性部材122が容器112と接触しないようにすることができる。絶縁円錐体146の直径は、内部短絡を防止するための望ましい配列にするようにその長手方向長さに沿って変えることができる。或いは、アノードタブが適切に絶縁されるか、或いは保護包装又はテープ内に封入されている場合には、セル110の全体的な信頼性を維持又は場合によっては更に改善しながら、絶縁円錐体146を完全に排除することができる。

30

40

#### 【0043】

上記に示すように、導電性部材122は、電気リード線又はタブとして働き、負電極120をセル閉鎖部114の一部に電気的に接続し、その結果、該閉鎖部114に、更に詳細には端子カバー115に負極性が与えられるようになる。導電性部材122は、その延性、機械的強度、導電性、及び電解質を含むセル110内部の電気化学的活物質との適合

50

性を求めて選択された材料、好ましくは金属又は金属合金で作られることになる。導電性部材は、好ましくは、セル閉鎖部 1 1 4 の特定の寸法に適合するような大きさ、好ましくは厚さ 0 . 0 2 5 ~ 0 . 1 2 5 mm、幅 4 . 5 ~ 6 . 5 mm で、長さが、利用される特定の形状（下を参照）を収容しながら電極 1 1 8 とセル閉鎖部 1 1 4 との間の空間に架橋するのに十分である金属のストリップで形成される。好ましい材料の 1 つは、ニッケルめっき冷延鋼鉄であるが、鋼鉄、ニッケル、銅及び他の同様の材料も可能とすることができる。

#### 【 0 0 4 4 】

導電性部材 1 2 2 は、電極 1 1 8 の少なくとも 1 つの部分に沿って負電極 1 1 8 に固定的に接続される。リチウムの特性により、この接続は、導電性部材 1 2 2 の 1 つの端部を負電極の一部に埋め込む単なる圧力接触により、又は部材の端部をリチウムフォイルの表面に押し付けることにより達成することができる。好ましい実施形態では、導電性部材 1 2 2 は、螺旋巻きの中心又はコア近傍の負電極に接続されるが、部材は、電極 1 1 8 の他の位置及び / 又は複数の位置に接続することもできる。

10

#### 【 0 0 4 5 】

導電性部材の第 2 の部分、好ましくはその対向する端部は、固定接続又は非固定接続によりセルカバーの一部に接続される。固定接続の実施例には、導電性部材をセルカバーにリベット、圧着、又は溶接することが含まれ、非固定接続は、圧力接触、締め込み、或いは接着剤媒体（例えばウェルドメルト）又は導電性部材及びセルカバー（例えば圧着）の両方の他の曲げ / 他の金属加工も必要としない他の工学的解決により達成することができる。

20

#### 【 0 0 4 6 】

固定接続は、例えば図 2 に示すように、導電性部材 2 2 2 の端子末端部分をセルカバー 2 1 4 又は図 2 に詳細には示さない構成部品の何れか（例えば、接触ばね、P T C、その他）に溶接することによって行われる。部材 2 2 2 の対向する端子端部は、上述のように負電極 2 1 8 に接続される（図 2 に正電極 2 2 0 は示されていない点に留意されたい）。また、各図全体を通じて、共通の構成要素を互いに対応させるように参照番号の下二桁を用いる点に留意されたい（例えば、図 1 の参照番号 1 2 2 は、図 2 の 2 2 2、図 3 の 3 2 2、その他に対応する）。

#### 【 0 0 4 7 】

図 3 で分かるように、非固定接続は、圧力接触を介して導電性部材 3 2 2 とセルカバー 3 1 4 の一部との間を接続することができ、ばね及び / 又は圧縮力を用いて電氣的接続が維持される。力は、ばね 3 2 4 のようなセルカバー 3 1 4 の構成要素によるか、カバー 3 1 4 に向かうセルの上端部に向けて付勢することができる導電性部材 3 2 2 によるか、或いはその両方により作用させることができる。部材 3 2 2 は、上に記載するように電極 3 1 8 に固定され、電極 3 2 0 は図示していない。このような圧力接触を用いると、上に述べた溶接段階で利用されるような処理段階及び機器を省略することができ（製造コスト及び複雑さに関して相当な節減に対応する）、閉鎖真空又は開放真空充填を用いてセルを充填するための可撓性が提供される。圧力接触の別の利点は、電極組立体が、圧力接触により缶内の望ましい位置に堅固に保持されることである。圧力接触の付加的な利点には、正電極と容器底部との間を良好に接触させること、並びに衝撃及び振動が激しい間に電極組立体を所定位置に保持することが含まれ、後者によって、幾つかの実施形態では、円錐体（図 3 には示さず）を小さくするか又は排除することが可能になる。アコーディオン形の導電性部材 3 2 2 が示されているが、上に述べた目的を達成するために、ばね 3 2 4 がこのような非固定接触のために十分な付勢力を提供する限りは、導電性部材 3 2 2 は特定の形状を有する必要はない。

30

40

#### 【 0 0 4 8 】

非固定圧力接触の別の実施例が図 4 に示される。ここでは、導電性部材 4 2 2 は、圧力を介してカバー 4 1 4 に接触するコイル形の端部部分 4 2 4 を備える。導電性部材 4 2 2 は負電極 4 1 8 に接続される。コイルは、弾性があり、セル 4 1 0 内に組み付けられたと

50

きにカバー 4 1 4 の一部に向かって付勢力又はばね様力を作用させるように、曲げ加工などのあらゆる好適な方法で形成することができる。

#### 【 0 0 4 9 】

図 3 及び図 4 に示す好ましい実施形態では、部材 3 2 2、4 2 2 は、これらの非固定接続に必要な圧縮力に寄与する点に留意されたい。詳細には、導電性部材 3 2 2、4 2 2 は、少なくとも 2 つの異なる点に沿った線 A - A 及び線 B - B により定められる別個の長手方向軸線と交差する。この構成では、部材 3 2 2、4 2 2 にばね様性質が付与される。しかしながら、同様のばね様性質は、好適な材料を選択することによって、及び / 又は部材 3 2 2、4 2 2 が少なくとも 2 つの異なる点に沿った単一の軸線と交差するように成形することによってもたらすことができる。詳細には、導電性部材は一般に、電極組立体の負電極と、好ましい実施形態では非線形である付勢部材を備えたセルカバーとの間の軸線に沿って配向され、該付勢部材は、軸線と異なる点で複数回交差し、該軸線は実質的に容器の長手方向軸線に平行であるのが好ましい。しかしながら、使用される場合には、部材 3 2 2、4 2 2 の特別な設計を必要とせず、ばね 1 2 4 との接触だけで非固定接続を維持するのに十分な軸方向力を作用させることができる。

#### 【 0 0 5 0 】

正電極 1 1 8 は、電気化学的活物質を付着させるのに好適なレオロジー特性を可能にするアルミニウム又は他の好適な材料のような、導電性フォイルの片方の側部又は両側部に固定される電気化学的活物質を含むことができる。電気化学的活物質は、好ましくは二硫化鉄である。正電極 1 1 8 は、軸方向側壁に沿って及び / 又は缶の底部との接触を通して容器 1 1 2 に電氣的に接続する点に留意されたい。以下で更に詳細に検討するように、電気化学的活物質は、正電極 1 1 8 と容器 1 1 2 との間の電氣的接続を向上させるようにフォイルに固定される。また、絶縁材料（図 1 には示さず）を用いて、正電極 1 1 8 の導電性部材 1 2 2 が負極性のセル閉鎖部 1 1 4 と接触して内部短絡するのを防ぐこともできる。また、1 つ又はそれ以上の導電性コレクタタブ（これも図 1 には示さず）を正電極 1 1 8 に固定して位置決め又は撓ませて、セル寿命全体でこの正の電氣的接触を更に維持し増強することができる。好ましい 1 つの実施形態では、銅、ニッケル又はニッケルめっき冷延鋼鉄のような導電性材料で作られたコレクタタブは、電極 1 1 8 の軸方向縁部又はその近傍に固定されて、ゼリーロールの外周部を超えてコレクタタブが後方に撓むように配向され、その結果、容器 1 1 2 の軸方向側壁との電氣的接触が形成され維持されるようになる。このコレクタタブと容器との間には、他の接続も可能であり、これには、限定ではないが、容器 1 1 2 の底部での接続及び / 又は 1 つ又はそれ以上のコレクタタブを介した複数のこのような接続が含まれる。しかしながら、コレクタタブを用いることに関して、セル内の内部抵抗が増大する可能性、製造の複雑さの増大、材料コストの増大及び同様のものなどの妥協点が存在する。従って、このようなコレクタタブを必要としない設計を実施することが最も好ましい。

#### 【 0 0 5 1 】

図 5 A 及び図 5 B は、正極性缶の好ましいゼリーロール構成が、従来利用可能な負極性構成のものとのように異なるかに関する比較図である。図 5 A の従来技術のセル 1 0 では、電極組立体 1 9 は、共に螺旋状に巻かれて容器 1 2 内に配置された正電極 1 8 及び負電極 2 0 を含む。セパレータ（図示せず）は、正電極 1 8 と負電極 2 0 との間に配置される。負電極は組立体 1 9 の最外層を形成するので、負電極は、正電極と比較して過剰な長さを用いる必要がある点に留意されたい。リチウムを含む負電極及び二硫化鉄を有する正電極を用いた典型的な A A サイズ容器では、負電極の長さ（即ち、コアの周りで半径方向に巻かれた部分）は、完全に巻き解いたときに最適には 3 0 . 6 c m であり、正電極の長さは最適には 2 8 . 8 c m である。従って、図 5 A の従来技術のセル 1 0 では、負電極 2 0 の長さは、半径方向に巻き解いた正電極対負電極の比率が常に 1 . 0 又はそれ未満であるように超過して設けられ、電極組立体 1 9 の最外層に沿ったリチウムが不完全に利用されることになり、この場合、正電極 1 8 内の二硫化鉄の対応する層と反応することができない。

10

20

30

40

50

## 【0052】

図5Bは、本発明の1つの実施形態によるセル110を示す。ここでは、正電極118が電極組立体119の最外層を形成する。従って、負電極120の方が長さが短くなる。例えば、リチウム及び二硫化鉄を用いたAAサイズ容器では、負電極120は、二硫化鉄ベースの正電極118の長さが33.1cmであるのと比べて、半径方向に巻き解いた長さを29.9cmまで短くすることができる。従って、セル110は、半径方向に巻き解いた正電極対負電極の比が1.0を超えることになる。セル110に供給されるリチウムの量が(セル10と比べて)このように5%減少するにもかかわらず、放電の間にセル110内のリチウムが完全に利用されるため、有効寿命は同等か又は改善される。

## 【0053】

正電極118が電極118、120のゼリーロール構成の最外巻きを形成すると、容器112は、上述のように、容器の軸方向側壁及び/又は底部の何れかに沿った電気化学セル110の正端子として働くことになる。電極118、120は、容器112の長手方向長さを実質的に平行にそのほぼ中心軸に沿って延びる軸方向長さを有する。正電極118及び負電極120の上側端部は、同一の広がりをもつことが好ましく、正電極集電子は、利用されるセパレータの上側軸方向端部高さに実質的に等しい上側軸方向端部を有し、その上方には延びない。或いは、セル閉鎖部114又は容器112の底部との電氣的接続を有利に強化できるように、電極の一方は、他方よりも意図的に大きくすることができる。

## 【0054】

セル110の正電極118は、通常は微粒子の形態で1つ又はそれ以上の活物質を含むことができる。あらゆる好適なカソード活物質を用いることができ、例えば $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{CF}_x$ 及び $(\text{CF})_n$ を含むことができるが、独占的な電気化学的活物質でない場合でも主材料として二硫化鉄( $\text{FeS}_2$ )が好ましい。他のカソード材料も可能であるが、カソード材料の選択は、化学的適合性及び全体的なセル性能の両方の観点で最適な電解質に直接影響を及ぼすことになるので、ヘッダ組立体は、選択された材料に対して特別に設計される必要がある。

## 【0055】

正電極118は、通常は微粒子の形態の化学的活物質でコーティングされたアルミニウムのようなフォイル担体の形態が好ましい。二硫化鉄が好ましい活物質である。 $\text{Li}/\text{FeS}_2$ セルでは、活物質は、50重量パーセントを超える $\text{FeS}_2$ を含む。また、正電極118は、望ましいセルの電気及び放電特性に応じて1つ又はそれ以上の付加的な活物質を含むこともできる。付加的な正電極活物質は、あらゆる好適な正電極活物質とすることができる。実施例には、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_x$ 、 $(\text{CF})_n$ 、 $\text{CoS}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{FeCuS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 及びSが含まれる。

## 【0056】

更に好ましくは、 $\text{Li}/\text{FeS}_2$ セル正電極の活物質は一般に、少なくとも95重量パーセントの $\text{FeS}_2$ 、望ましくは少なくとも99重量パーセントの $\text{FeS}_2$ を含み、 $\text{FeS}_2$ が単一の正電極活物質であるのが好ましい。純度レベルが少なくとも95重量パーセントの電池グレード $\text{FeS}_2$ は、米国ニュージャージー州カムデン所在のAmerican Minerals, Inc.、オーストリア国ウィーン所在のChemetall GmbH、マサチューセッツ州ノースグラフトン所在のWashington Mills、米国バージニア州ディルウィン所在のKyanite Mining Corp.から入手可能である。

## 【0057】

活物質に加えて、正電極混合物は他の材料を含む。結合剤は、一般に、粒子材料を共に保持して、この混合物を集電子に付着させるのに用いられる。金属、グラファイト及びカーボンブラック粉末のような1つ又はそれ以上の導電性材料を付加し、混合物の導電性を改善することができる。使用される導電性材料の量は、活物質及び結合剤の導電性、集電子上の混合物の厚さ、及び集電子の設計などの因子に左右される可能性がある。また、少

10

20

30

40

50

量の種々の添加剤を用いて、正電極製造及びセル性能を強化することができる。以下は、 $\text{Li} / \text{FeS}_2$ セル正電極用の活物質混合物の実施例である。グラファイト：米国オハイオ州ウエストレイク所在の Timcal America から提供される KS-6 及び TIMREX（登録商標）MX15 グレード合成グラファイト。カーボンブラック：米国テキサス州ヒューストン所在の Chevron Phillips Company LP から提供されるグレード C55 アセチレンブラック。結合剤：Polymont Plastics Corp.（旧 Polysar, Inc.）製であり、米国オハイオ州アクロン所在の Harwick Standard Distribution Corp. から入手可能なエチレン/プロピレンコポリマー（PEPP）；非イオン水溶性ポリエチレンオキシド（PEO）：米国ミシガン州ミッドランド所在の Dow Chemical Company から提供される POLYOX（登録商標）；及びテキサス州ヒューストン所在の Kraton Polymers から提供される G1651 グレードスチレン-エチレン/ブチレン-スチレン（SEBS）ブロックコポリマー。添加剤：米国ニューヨーク州タリタウン所在の Micro Powders Inc. 製の FLUO HT（登録商標）微粉化ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）（米国オハイオ州クリーブランド所在の Dar-Tech Inc. から市販されている）及びニュージャージー州リッジフィールド所在の Degussa Corporation Pigment Group から提供される AEROSIL（登録商標）200 グレードヒュームドシリカ。

10

**【0058】**

$\text{FeS}_2$ 正電極を作る好ましい方法は、高揮発性有機溶媒（例えば、トリクロロエチレン）に入れた活物質混合物材料のスラリーをアルミニウムフォイルのシートの両側部にロールコーティングし、コーティングを乾燥させて溶媒を除去し、コーティングフォイルをカレンダー加工してコーティングを圧縮成形し、コーティングフォイルを所望の幅のスリットを入れ、スリットを入れた正電極材料のストリップを所望の長さに切断することである。セパレータが破裂するリスクを最小限にするために、粒径が小さい正電極材料を用いることが望ましい。例えば、 $\text{FeS}_2$ は、使用する前に230メッシュ（ $63\mu\text{m}$ ）スクリーンを通して篩いをかけることが好ましい。コーティングの厚さは、一般的には $100\mu\text{m}$ 以下である。

20

**【0059】**

別の実施形態では、正電極は、媒体ミルのような湿式磨砕法又はジェットミルのような非機械的磨砕装置を用いる乾式磨砕法により生成された予め設定された平均粒径の $\text{FeS}_2$ 粒子を含む。平均粒径を小さくした $\text{FeS}_2$ 粒子で調製した電気化学セルは、セルの大きさに関係なく、あらゆる所与の放電深度でセル電圧が増大する。また、 $\text{FeS}_2$ 粒子が小さいほど、集電子上の正電極材料のコーティングをより薄くすることができ、例えば、約 $10\mu\text{m}$ 程の薄さのコーティングを用いることができる。好ましい $\text{FeS}_2$ 材料及びこれを調製する方法は、米国特許出願番号第11/020,339号及び第11/155,352号に開示されており、これら両方は引用により本明細書に完全に組み込まれる。

30

**【0060】**

フォイル担体は、正電極の集電子として機能することができ、或いは集電子は、正電極表面内に配置するか内部に埋め込むことができる。フォイル担体を用いる限り、正電極混合物は、薄い金属ストリップ又はフォイルの片側又は両側にコーティングすることができ、アルミニウムが好ましい材料である。フォイルのみの露出部分は、正電極混合物がコーティングされた部分を超えて延びて、本明細書に記載するように容器12の種々の部分との電氣的接触を良好にすることができる（例えば、容器の軸方向側壁、容器の底部、その他）。

40

**【0061】**

リチウムセル、詳細にはリチウム二硫化鉄セル用の電解質は非水性電解質であり、不純物として極めて少量（例えば、重量で約500ppm未満）しか水を含まない。好適な非水性電解質は、有機溶媒に溶解された1つ又はそれ以上の電解質塩を含む。アノード及びカソード活物質及び望ましいセル性能に応じてあらゆる好適な塩を用いることができる。

50

実施例には、臭化リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム、ヘキサフルオロアルソン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム及びヨウ化リチウムが含まれる。好適な有機溶媒には、次の1つ又はそれ以上が含まれ、即ち、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸メチルエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸1,2-ブチレン、炭酸2,3-ブチレン、メタホルメート(methaformate)、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、3,5-ジメチルイソキソゾール、*n,n*-ジメチルホルムアミド、及びエーテルである。塩及び溶媒の組み合わせは、望ましい温度範囲にわたってセル放電要件を満たすために十分な電解及び導電性を提供する必要がある。エーテルを溶媒中で用いると、一般に低粘性、良好な湿潤性、良好な低温放電性、及び高速放電性能をもたらす。好適なエーテルには、限定ではないが、1,2-ジメトキシエタン(DME); 1,2-ジエトキシエタン; ジ(メトキシエチル)エーテル; トリグリム、テトラグリム及びジエチルエーテル; のような非環状エーテル、1,3-ジオキソラン(DIOX)、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン及び3-メチル-2-オキサゾリジノンのような環状エーテル; 及びその混合物が含まれる。

10

20

30

40

50

#### 【0062】

本発明の電池セルには、不純物として水を極めて少量(例えば、使用している電解質塩に依じて重量で約500ppm以下)しか含まない非水性電解質を用いる。リチウム及び正電極活物質と共に用いるのに好適なあらゆる非水性電解質を用いることができる。電解質は、有機溶媒に溶解された1つ又はそれ以上の電解質塩を含む。Li/Fes<sub>2</sub>セルでは、好適な塩の実施例には、臭化リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム、ヘキサフルオロアルソン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム及びヨウ化リチウムが含まれ、好適な有機溶媒には、次の1つ又はそれ以上が含まれ、即ち、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸1,2-ブチレン、炭酸2,3-ブチレン、ギ酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、3,5-ジメチルイソキソゾール、*n,n*-ジメチルホルムアミド、及びエーテルである。塩/溶媒の組み合わせは、望ましい温度範囲にわたってセル放電要件を満たすために十分な電解及び導電性を提供することになる。エーテルは、全体的に低粘性、良好な湿潤性、良好な低温放電性、及び高速放電性であるので、望ましいことが多い。このことは、Li/Fes<sub>2</sub>セルにおいては、MnO<sub>2</sub>正電極と用いるよりもエーテルがより安定しており、よって高レベルのエーテルを用いることができるので特に当てはまる。好適なエーテルには、限定ではないが、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジ(メトキシエチル)エーテル、トリグリム、テトラグリム及びジエチルエーテルのような非環状エーテル、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン及び3-メチル-2-オキサゾリジノンのような環状エーテルが含まれる。

#### 【0063】

従って、電解質塩及び有機溶媒の種々の組み合わせを用いて電気化学セル用の電解質を形成することができる。電解質塩のモル濃度を变化させ、電解質の導電性特性を修正することができる。有機溶媒に溶解した1つ又はそれ以上の電解質塩を含む好適な非水性電解質の実施例には、限定ではないが、導電性が2.5mS/cmである、1,3-ジオキソラン、1,2-ジエトキシエタン、及び3,5-ジメチルイソキサゾール(重量で24.80:60.40:0.20%)の溶媒ブレンドに入れた1モル/リットル溶媒濃度のトリフルオロメタンスルホン酸リチウム(重量で14.60%); 導電性が3.46mS/cmである、1,3-ジオキソラン、1,2-ジエトキシエタン、及び3,5-ジメチルイソキサゾール(重量で23.10:56.30:0.20%)の溶媒ブレンドに入れた1.5モル/リットル溶媒濃度のトリフルオロメタンスルホン酸リチウム(重量で20.40%); 及び導電性が7.02mS/cmである、1,3-ジオキソラン、1,2-ジエトキシエタン、及び3,5-ジメチルイソキサゾール(重量で63.10:27.60:0.20%)溶媒ブレンドに入れた0.75モル/リットルの溶媒濃度のヨウ化リチウ



ム（重量で 9.10%）が含まれる。本発明の電気化学セルに用いられる電解質の導電性は、一般に約 2.0 mS/cm より大きく、望ましくは約 2.5 又は約 3.0 mS/cm より大きく、好ましくは約 4、約 6、又は約 7 mS/cm より大きい。

#### 【0064】

好適なセパレータ材料は、イオン透過性で非導電性である。好適なセパレータの実施例には、ポリプロピレン、ポリエチレン及び超高分子量ポリエチレンのような材料で作られた微孔性膜を含む。Li/FeS<sub>2</sub>セルに好適なセパレータ材料は、米国ノースカロライナ州シャーロット所在の Celgard Inc. から入手可能な CELGARD（登録商標）2400 微孔性ポリプロピレン膜；及び米国ニューヨーク州マケドニア所在の Exxon Mobil Chemical Company から入手可能な Setella F20DHI 微孔性ポリエチレン膜である。セパレータとして固体電解質又はポリマー電解質の層を用いることもできる。

10

#### 【0065】

セパレータは、イオン透過性で非導電性の薄い微孔性膜である。これは、セパレータの孔の中に電解質の少なくとも一部を保持することができる。セパレータは、アノード及びカソードの隣接する表面間に配置されて、電極を互いに電氣的に絶縁する。また、セパレータの一部は、セル端子と電氣的に接触する他の構成要素を絶縁し、内部短絡を防止することもできる。セパレータの縁部は、多くの場合、少なくとも 1 つの電極の縁部を超えて延びて、アノード及びカソードが、互いに完全に位置合わせされていない場合でも電氣的に接触しないことを保証する。しかしながら、電極を超えて延びるセパレータの量は最小にすることが望ましい。

20

#### 【0066】

良好な高出力放電性能を提供するために、セパレータは、引用により本明細書に組み込まれる米国特許第 5,290,414 号で開示された特性（最小寸法が少なくとも 0.005 μm、最大寸法が直径 5 μm 以下であり、多孔率が 30～70 パーセントの範囲、面積比抵抗が 2～15 ohm-cm<sup>2</sup>、ねじれが 2.5 未満である細孔）を有することが望ましい。好適なセパレータ材料はまた、セル製造プロセスに耐えるだけでなく、結果として内部短絡を引き起こす可能性がある断裂、分裂、穴、又は他のギャップを生じることなく、セル放電中にセパレータに加わる可能性がある圧力に耐える程十分な強度を有する必要がある。別の好適なセパレータ材料は、米国特許出願番号第 10/719,425 号に

30

#### 【0067】

セル内の総セパレータ容積を最小にするために、セパレータは、できるだけ薄くされる必要があるが、少なくとも約 1 μm 又はそれ以上とし、内部短絡を防止するためカソードとアノードとの間には物理的障壁が存在するようにする。しかしながら、セパレータの厚さは、約 1～約 50 μm、望ましくは約 5～約 25 μm、好ましくは約 10～約 16 又は約 20 μm の範囲である。必要な厚さは、一部には、セパレータ材料の強度及び電氣的に絶縁するセパレータ上加わる可能性がある力の大きさ及び位置によって決まることになる。

40

#### 【0068】

リチウム電池に用いられるセパレータ膜は、ポリプロピレン、ポリエチレン又は超高分子量ポリエチレンで作られることが多いが、ポリエチレンが好ましい。セパレータは、単層の二軸延伸微孔性膜とすることもでき、或いは、2 つ又はそれ以上の層を共に積層して直交方向に望ましい引張強さを生じさせることもできる。コストを最小限にするためには単層が好ましい。好適な単層二軸延伸ポリエチレン微孔性セパレータは、東燃化学株式会社、及び米国ニューヨーク州マセドニア所在の EXXON Mobile Chemical Co. から入手可能である。Setella F20DHI グレードセパレータの公称厚さは 20 μm であり、Setella 16MMS グレードの公称厚さは 16 μm である。

50

## 【 0 0 6 9 】

セルは、あらゆる好適なプロセスを用いて閉鎖及びシールすることができる。このようなプロセスには、限定ではないが、圧着加工、再絞り、コレット及びその組み合わせを含むことができる。例えば、図 1 のセルでは、電極及び絶縁円錐体を挿入した後に缶にビードが形成され、ガスケット及びカバー組立体（セルカバー、接触ばね及び通気口ブッシュを含む）が缶の開放端部に配置される。セルはビードで支持され、ガスケット及びカバー組立体はビードに下向きに押し付けられる。ビード上の缶の上部の直径は、セグメント化コレットで低減され、ガスケット及びカバー組立体をセル内の所定位置に保持する。電解質が通気口ブッシュ及びカバーのアパーチャを通してセルに分配された後、通気口ボールがブッシュに挿入されてセルカバーのアパーチャをシールする。セルカバーを覆ってセル上に P T C 素子及び端子カバーを配置し、缶の上縁部を圧着ダイで内向きに曲げ、ガスケット、カバー組立体、P T C 素子及び端子カバーを保持し、ガスケットによる缶の開放端部のシールを完成する。

10

## 【 0 0 7 0 】

上記で特定したように電気化学セルに電極組立体を設けることにより、リチウム又はセパレータ、好ましくはその両方の量は、同じ大きさの負極容器型セルと比べて減少させることができ、セル容量を増大させることができる。必要とされるリチウムが少ない理由の 1 つは、負極容器型セルの螺旋状に巻いた電極の外巻き上のリチウムが、片側からのみ消費又は放電されることである。実際、A A サイズの正極容器型セルに必要とされるリチウムの量は、同様に設計された負極容器型セルと比較して、ほぼ 2 . 5 % 減少させることができ、これによって実質的に材料が節約されることになる。

20

## 【 0 0 7 1 】

上記で特定した好ましい材料で 3 つの組のセルを構成した。第 1 の組は、「標準的な」負極性缶を用いて作ったものであり、以下、対照群と呼ぶ。第 2 の組は、缶の底部だけに沿った正電極と缶との間の電氣的接続と併せて正極性缶を用いた。第 3 の組は、正電極と缶との間の軸方向側壁の電氣的接続と併せて正極性缶を有していた。

## 【 0 0 7 2 】

これらのセルは、次に、以下の表 1 に示すように連続ドレイン条件下で有効性を試験した。表 1 の結果は、全体的な有効性として報告されており、カッコ内の数は、対照群と比較して改善したパーセントを表すことに留意されたい。

30

表 1 . 連続ドレイン性能

試験	対照	底部接触	壁接触
5 0 0 m W ~ 1 . 0 V	5 0 6 分	5 2 9 分 ( 1 0 5 % )	5 4 3 分 ( 1 0 7 % )
1 0 0 0 m W ~ 1 . 0 V	2 3 0 分	2 4 4 分 ( 1 0 6 % )	2 5 2 分 ( 1 1 0 % )
1 5 0 0 m W ~ 1 . 0 V	1 3 2 分	1 4 3 分 ( 1 0 7 % )	1 4 8 分 ( 1 1 0 % )

## 【 0 0 7 3 】

明らかに、正極性容器で作ったセルは、対照群よりも 5 ~ 1 0 % の間の何れかの性能の向上を示した。また、低温での性能の向上、貯蔵寿命の改善、その他を含む他の利点も実現することができる。

40

## 【 0 0 7 4 】

開示された概念の精神から逸脱することなく、本発明に種々の修正及び改良を行うことができることは、本発明の実施者及び当業者には理解されるであろう。与えられる保護範囲は、請求項及び法的に許容される解釈の外延により決定されるものとする。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 7 5 】

1 1 0 一次電気化学セル

50

- 1 4 2 正の温度係数装置 ( P T C )
- 1 3 2 通気口ボール
- 1 1 3 圧力除去通気口
- 1 1 5 負端子カバー
- 1 1 6 ガスケット
- 1 1 4 セル閉鎖部
- 1 2 8 中心通気口ウェル
- 1 3 4 薄肉熱可塑ブッシュ
- 1 3 0 通気口穴
- 1 2 4 接触ばね
- 1 4 6 絶縁円錐体
- 1 2 2 導電性部材
- 1 1 2 容器
- 1 2 0 負電極
- 1 1 8 正電極

10

【 図 1 】

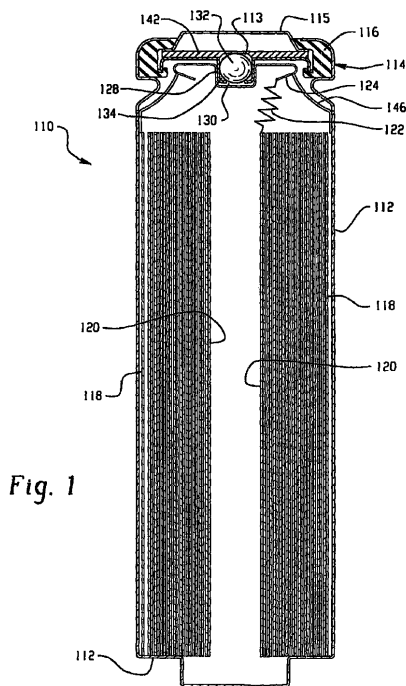


Fig. 1

【 図 2 】

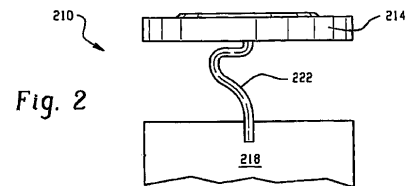


Fig. 2

【 図 3 】

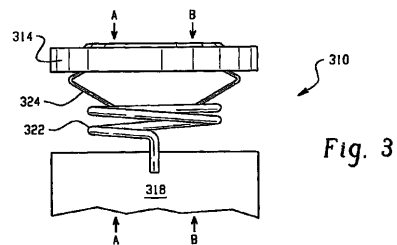


Fig. 3

【 図 4 】

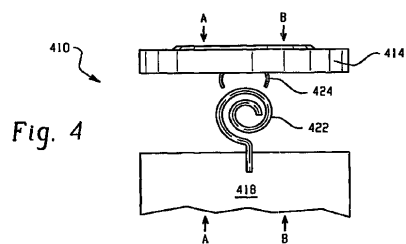
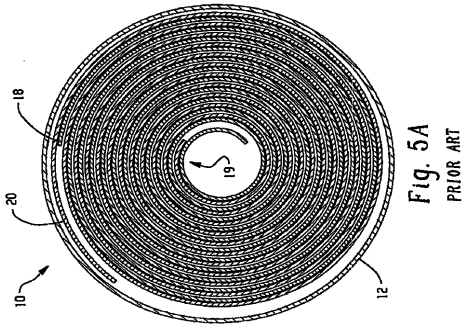
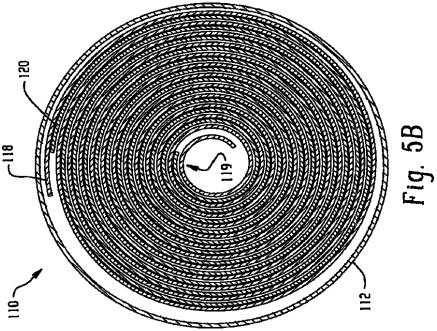


Fig. 4

【 図 5 A 】



【 図 5 B 】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2007/016733

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01M2/02 ADD. H01M2/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 663 247 A (SMILANICH NICHOLAS J [US] ET AL) 5 May 1987 (1987-05-05) cited in the application page 11, column 7, line 39 - page 11, column 8, line 29; figure 5	21
X	JP 01 311569 A (FUJI ELECTROCHEMICAL CO LTD) 15 December 1989 (1989-12-15) abstract page 1, paragraph 3 page 3, left-hand column, lines 24-26 figures 1,2  ----- -/-	23, 24, 26, 28, 30
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  13 December 2007		Date of mailing of the international search report  21/12/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  PANITZ, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2007/016733

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WO 2006/069011 A (EVEREADY BATTERY INC [US]; MARPLE JACK W [US]; WEMPLE MICHAEL W [US]) 29 June 2006 (2006-06-29)</p> <p>page 10, lines 6-23  page 11, line 26 - page 12, line 6  page 14, lines 17-19  figure 1</p>	<p>1-3,  7-14,  20-22,  27, 29</p>
Y	<p>EP 1 309 018 A (GREATBATCH W TECHNOLOGIES [US]) 7 May 2003 (2003-05-07)</p> <p>paragraphs [0004] - [0007]  paragraphs [0021], [0023]  paragraphs [0037] - [0040], [0045], [0048]; figure 8  paragraphs [0054], [0055]</p>	<p>1-3,  7-14, 20,  22, 27, 29</p>

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/016733

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4663247	A	05-05-1987	EP	0223322 A1	27-05-1987
			JP	62108449 A	19-05-1987
JP 1311569	A	15-12-1989	JP	6009140 B	02-02-1994
WO 2006069011	A	29-06-2006	AU	2005319348 A1	29-06-2006
			CA	2588586 A1	29-06-2006
			EP	1834368 A1	19-09-2007
			KR	20070091348 A	10-09-2007
EP 1309018	A	07-05-2003	CA	2408987 A1	19-04-2003
			JP	2003217601 A	31-07-2003

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード ( 参考 )		
<b>H 0 1 M 4/06 (2006.01)</b>	<b>H 0 1 M</b>	<b>4/06</b>		<b>K</b>		
<b>H 0 1 M 4/66 (2006.01)</b>	<b>H 0 1 M</b>	<b>4/66</b>		<b>A</b>		
<b>H 0 1 M 2/08 (2006.01)</b>	<b>H 0 1 M</b>	<b>2/08</b>		<b>N</b>		
<b>H 0 1 M 2/34 (2006.01)</b>	<b>H 0 1 M</b>	<b>2/34</b>		<b>B</b>		

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

(74)代理人 100109335

弁理士 上杉 浩

(72)発明者 マーブル ジャック ダブリュー

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 0 1 1 エイヴオン クリフトン ウェイ 2 1 5 4

(72)発明者 カプリン ディヴィッド エイ

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 2 4 メイフィールド ハイツ ボニー レーン 1 1 6 7

F ターム(参考) 5H011 AA03 AA09 CC06 DD15 EE04 FF03 GG02 HH02

5H017 AA03 AS06 AS10 CC01 EE05 HH05

5H024 AA07 AA12 BB09 CC02 CC12 DD02 DD04 DD12 DD15 EE01

HH13 HH15

5H043 AA03 AA11 AA19 BA07 CA02 CA12 CB02 CB03 CB09 CB10

DA03 DA13 EA02 EA13 EA15 EA18 EA19 GA24 GA25 GA26

HA07E HA16E JA06E KA06E KA07E KA08E LA01E LA21E

5H050 AA08 AA12 AA19 BA06 CA11 CB12 DA02 DA08 DA20 FA05

HA04 HA12