

(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2018-525533

(P2018-525533A)

(43) 公表日 平成30年9月6日 (2018. 9. 6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 5 C</b> 3/02 (2006. 01)	C 2 5 C 3/02 A	4 K 0 2 1
<b>C 2 5 C</b> 7/04 (2006. 01)	C 2 5 C 7/04 3 0 2	4 K 0 5 8
<b>H 0 1 M</b> 4/134 (2010. 01)	H 0 1 M 4/134	5 H 0 5 0
<b>H 0 1 M</b> 4/40 (2006. 01)	H 0 1 M 4/40	
<b>C 2 2 C</b> 24/00 (2006. 01)	C 2 2 C 24/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 55 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-513724 (P2018-513724)	(71) 出願人	517007253
(86) (22) 出願日	平成28年5月20日 (2016. 5. 20)		クリーン リチウム コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成30年1月29日 (2018. 1. 29)		アメリカ合衆国 1 0 5 9 1 ニューヨー
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/033445		ク州 タリータウン ホワイトブレインズ
(87) 国際公開番号	W02016/196037		ロード 1 2 0 スイート 4 2 5
(87) 国際公開日	平成28年12月8日 (2016. 12. 8)	(74) 代理人	100095407
(31) 優先権主張番号	62/168, 770		弁理士 木村 満
(32) 優先日	平成27年5月30日 (2015. 5. 30)	(74) 代理人	100109449
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 毛受 隆典
(31) 優先権主張番号	62/183, 300	(74) 代理人	100132883
(32) 優先日	平成27年6月23日 (2015. 6. 23)		弁理士 森川 泰司
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100148633
(31) 優先権主張番号	62/284, 812		弁理士 桜田 圭
(32) 優先日	平成27年10月9日 (2015. 10. 9)	(74) 代理人	100147924
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 美恵 英樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度リチウム、関連する生成物、及び方法

## (57) 【要約】

高純度リチウム及び関連生成物が提供される。一般的な実施形態では、本開示は、選択的リチウムイオン伝導層を用いてリチウム金属が得られるリチウム金属生成物を提供する。選択的リチウムイオン伝導層は、リチウムイオンのみを伝導する活性金属イオン伝導性ガラス又はガラス-セラミックを含む。選択的リチウムイオン伝導層を使用して製造された本リチウム金属生成物は、商業的リチウム金属と比較した場合、リチウム純度が向上するという利点がある。本開示によれば、金属基準で少なくとも99.96重量%の純度を有するリチウム金属を得ることができる。

【選択図】 図 1

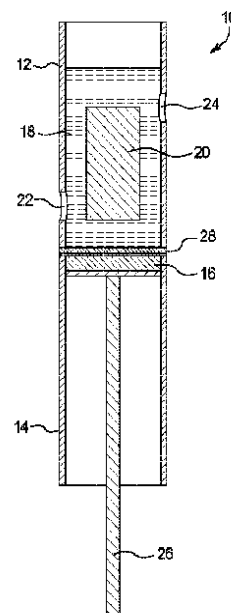


FIG. 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

選択的リチウムイオン伝導層を用いて得られるリチウム金属生成物であって、金属基準で 99.96 重量%より高い純度を有するリチウム金属を含む、リチウム金属生成物。

**【請求項 2】**

前記選択的リチウムイオン伝導層が、活性金属イオン伝導性ガラス又はガラス - セラミックを含む、請求項 1 に記載のリチウム金属生成物。

**【請求項 3】**

前記選択的リチウムイオン伝導層が、リチウムイオン伝導性バリアフィルムを含む、請求項 2 に記載のリチウム金属生成物。

**【請求項 4】**

前記リチウム金属生成物が、前記選択的イオン伝導層を用いてリチウム塩から前記リチウム金属を抽出することにより得られる、請求項 1 に記載のリチウム金属生成物。

**【請求項 5】**

前記リチウム金属がストリップ材料上に被覆される、請求項 1 に記載のリチウム金属生成物。

**【請求項 6】**

少なくとも 1 つの固体電解質中間層を含む、請求項 1 に記載のリチウム金属生成物。

**【請求項 7】**

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、請求項 1 に記載のリチウム金属生成物。

**【請求項 8】**

前記リチウム金属が、水銀、ホウ素、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、クロム、マンガン及びニッケルからなる群から選択される少なくとも 1 つの不純物を含まない、請求項 1 に記載のリチウム金属生成物。

**【請求項 9】**

金属基準で少なくとも 99.99 重量%の純度を有するリチウム金属を含む、リチウム金属電極。

**【請求項 10】**

前記リチウム金属が水銀を含まない、請求項 9 に記載のリチウム金属電極。

**【請求項 11】**

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、請求項 9 に記載のリチウム金属電極。

**【請求項 12】**

前記リチウム金属が、制御された固体電解質中間層の意図的な生成物であるものを除いて、他の金属を含まない、請求項 9 に記載のリチウム金属電極。

**【請求項 13】**

前記リチウム金属が、金属基準で少なくとも 99.998 重量%の純度を有する、請求項 9 に記載のリチウム金属電極。

**【請求項 14】**

陰極と、陽極と、電解質と、を含み、

前記陽極及び前記陰極の少なくとも一方は、金属基準で少なくとも 99.99 重量%の純度を有するリチウム金属を含む、電池。

**【請求項 15】**

前記電池は、リチウム一次電池、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、薄膜リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、リン酸鉄リチウム電池、リチウム硫黄電池、固体リチウム電池、リチウム空気電池、及びナノワイヤ電池からなる群から選択される、請求項 14 に記載の電池。

**【請求項 16】**

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、請求項 14 に記載の電池。

**【請求項 17】**

10

20

30

40

50

陰極、陽極及び電解質を含む電池を備えるセンサであって、

前記陽極及び前記陰極の少なくとも一方が、金属基準で少なくとも 99.99 重量 % の純度を有するリチウム金属を含む、センサ。

【請求項 18】

陰極、陽極及び電解質を含む電池を備える装置であって、

前記陽極及び前記陰極の少なくとも一方は、金属基準で少なくとも 99.99 重量 % の純度を有するリチウム金属を含み、

当該装置が、カメラ、ビデオカメラ、コンピュータ、携帯電話、パーソナルデジタルアシスタント、置時計、携帯時計、リモートカーロック、センサ、及びリモコンであってオーディオ装置、オーディオビジュアル装置、海洋装置、キャパシタ、及びメタキャパシタのうち少なくとも 1 つに用いられるリモコン、からなる群から選択される、装置。

10

【請求項 19】

前記オーディオ装置及び前記オーディオビジュアル装置の少なくとも一方は、テレビ、DVD プレーヤ、コンパクトディスクプレーヤ、及びメディアストリーマからなる群から選択される、請求項 18 に記載の装置。

【請求項 20】

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、請求項 18 に記載の装置。

【請求項 21】

陰極、陽極、及び電解質を含む電池を備える電気自動車であって、

前記陽極は、金属基準で少なくとも 99.99 重量 % の純度を有するリチウム金属を含む、電気自動車。

20

【請求項 22】

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、請求項 21 に記載の電気自動車。

【請求項 23】

電気自動車、飛行機、無人機 (drone)、宇宙船、及び衛星からなる群から選択される物品であって、

陰極、陽極、及び電解質を含み、前記陽極と前記電解質の少なくとも一方は、金属基準で少なくとも 99.99 重量 % の純度を有するリチウム金属を含む電池と、

金属基準で少なくとも 99.99 重量 % の純度を有するリチウム金属を含むリチウム合金を含む本体と、

30

を含む物品。

【請求項 24】

陰極、陽極、及び電解質を含む電池を備える移植可能な医療装置であって、

前記陽極は、金属基準で少なくとも 99.99 重量 % の純度を有するリチウム金属を含む電池を備える、

移植可能な医療装置。

【請求項 25】

心臓ペースメーカー、薬物送達装置、神経刺激器、心臓細動除去器、心室補助装置、聴覚補助装置、心臓再構成装置、骨成長発生器及び人工心臓、睡眠時無呼吸用移植装置、人工内耳及びコンタクトレンズからなる群から選択される、請求項 24 に記載の移植可能な医療装置。

40

【請求項 26】

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、請求項 24 に記載の移植可能な医療装置。

【請求項 27】

金属基準で少なくとも 99.99 重量 % の純度を有するリチウム金属から生成される、医薬化合物。

【請求項 28】

炭酸リチウム、クエン酸リチウム及びオロチン酸リチウムからなる群から選択されるリチウム塩を含む、請求項 27 に記載の医薬化合物。

【請求項 29】

50

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、請求項 28 に記載の医薬化合物。

【請求項 30】

金属基準で少なくとも 99.99 重量%の純度を有するリチウム金属から生成されるリチウム金属化合物であって、

水酸化リチウム、ステアリン酸リチウム、リチウムグリース、酸化リチウム、フッ化リチウム、有機リチウム化合物、有機リチウム化合物を含むポリマー、及び水素化リチウムからなる群から選択される、リチウム金属化合物。

【請求項 31】

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、請求項 30 に記載のリチウム金属化合物。

【請求項 32】

金属基準で少なくとも 99.99 重量%の純度を有するリチウム金属から生成される、リチウム金属合金。

【請求項 33】

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、請求項 32 に記載のリチウム金属合金。

【請求項 34】

選択的リチウムイオン伝導層を用いてリチウム塩からリチウム金属を抽出する工程と、前記リチウム金属を脱イオン水で処理して、水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物を生成する工程と、

を備える水酸化リチウムを製造する方法。

【請求項 35】

水酸化リチウム一水和物を備える電極であって、

前記水酸化リチウム一水和物は、

選択的リチウムイオン伝導層を用いてリチウム塩からリチウム金属を抽出し、前記リチウム金属を脱イオン水で処理して水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物を生成させることによって得られる、電極。

【請求項 36】

水酸化リチウムを含む電極を備える電池であって、

前記水酸化リチウムは、選択的リチウムイオン伝導層を用いてリチウム塩からリチウム金属を抽出し、前記リチウム金属を脱イオン水で処理して水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物を生成させることによって得られる、電池。

【請求項 37】

水酸化リチウム一水和物を含む電極を備える電池であって、

前記水酸化リチウム一水和物は、選択的リチウムイオン伝導層を用いてリチウム塩からリチウム金属を抽出し、前記リチウム金属を脱イオン水で処理して水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物を生成させた後、真空脱水又は不活性条件下で水酸化リチウム一水和物を生成させる他の方法を施すことによって得られる、電池。

【請求項 38】

水酸化リチウムを含む電極を備える電池であって、

前記水酸化リチウムは、選択的リチウムイオン伝導層を用いてリチウム塩からリチウム金属を抽出し、前記リチウム金属を脱イオン水で処理して水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物を生成させることによって得られる、電池。

【請求項 39】

リチウム金属からリチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体を分離する方法であって、

有機水溶液と、非水性電解質と、選択的リチウムイオン伝導膜とを含む電解セルを提供する工程と、

前記リチウム金属中のリチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体を、異なる速度で前記膜を通過させる工程と、

リチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体の少なくとも一方を捕捉する工程と、

を備える方法。

【請求項 40】

10

20

30

40

50

18 - クラウン - 6、2, 2, 2 - クリブテート、及びポリエチレングリコールからなる群から選択される電解質を用いて、少なくとも2回実施される、請求項39に記載の方法。

【請求項41】

有機水溶液と、非水性電解質と、選択的リチウムイオン伝導膜とを含む電解セルを提供する工程と、

リチウム金属中のリチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体を、異なる速度で前記膜を通過させる工程と、

リチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体の少なくとも一方を捕捉する工程と、を備える方法により、リチウム金属から得られる富化リチウム - 6 同位体。

10

【請求項42】

前記方法は、18 - クラウン - 6、2, 2, 2 - クリブテート、及びポリエチレングリコールからなる群から選択される電解質を用いて2回実施される、請求項41に記載の富化リチウム - 6 同位体。

【請求項43】

有機水溶液と、非水性電解質と、選択的リチウムイオン伝導膜とを含む電解セルを提供する工程と、

リチウム金属中のリチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体を、異なる速度で前記膜を通過させる工程と、

リチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体の少なくとも一方を捕捉する工程と、を備える方法により、リチウム金属から得られる富化リチウム - 7 同位体。

20

【請求項44】

前記方法は、18 - クラウン - 6、2, 2, 2 - クリブテート、及びポリエチレングリコールからなる群から選択される電解質を用いて2回実行される、請求項43に記載の方法。

【請求項45】

セル本体と、

前記セル本体内の、リチウムイオンと陰イオンとを含有する硫酸溶液と、

前記セル本体内の陽極と、

前記セル本体内で移動可能な対向し調整可能な陰極と、

前記セルの陰極側の陰極液と、

前記陰極と前記電解質水溶液との間に介在する (intercalated) 伝導性ガラス - セラミック複合層と、を備えるリチウム生成セル。

30

【請求項46】

前記複合層が、リチウム金属イオンの伝導率が少なくとも  $10^{-4} \text{ S/cm}$  である非反応性ガラス - セラミック複合層から本質的になる、請求項45に記載のリチウム生成セル。

【請求項47】

前記複合層までの間隔内に挿入可能な陰極を備える、請求項45に記載のリチウム生成セル。

40

【請求項48】

前記陰極を調整可能に制御するために前記陰極に接続された挿入 / 引戻モジュールを含む、請求項45に記載のリチウム生成セル。

【請求項49】

前記リチウムイオン伝導性ガラス - セラミックは、イオン伝導性ガラス - セラミックであり、当該イオン伝導性ガラス - セラミックは、 $\text{mol\%}$  で 26 ~ 55 % の  $\text{P}_2\text{O}_5$  ; 0 ~ 15 % の  $\text{SiO}_2$  ; 25 ~ 50 % の  $\text{GeO}_2 + \text{TiO}_2$  ; 0 ~ 50 % の  $\text{GeO}_2$  ; 0 ~ 50 % の  $\text{TiO}_2$  ; 0 ~ 10 % の  $\text{ZrO}_2$  ; 0 ~ 10 % の  $\text{M}_2\text{O}_3$  ; 0 ~ 15 % の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; 0 ~ 15 % の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ; 3 - 25 % の  $\text{Li}_2\text{O}$  を有し、当該イオン伝導性ガラス - セラミックは、 $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_2-x(\text{PO}_4$

50

)<sub>3</sub> (ここで式中、 $x = 0.8$ 、 $y = 1.0$ であり、Mは、Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 及びYbからなる群から選択される元素)、及び/又は $Li_{1+x+y}Q_xTi_2-xSi_3P_3-yO_{12}$  (ここで式中、 $0 < x = 0.4$ 、 $0 < y = 0.6$ 、Qは、AlとGaからなる群から選択される。)を、備える主結晶相を含む、請求項45に記載のリチウム生成セル。

【請求項50】

前記陰極液は非水性電解質である、請求項45に記載のリチウム生成セル。

【請求項51】

前記陰極が、固体、液体及び気体の酸化剤からなる群から選択される電気化学的に活性な物質である、請求項45に記載のリチウム生成セル。

10

【請求項52】

前記陰極が前記セルの軸に沿って移動可能である、請求項45に記載のリチウム生成セル。

【請求項53】

リチウム生成セルを含む電池であって、少なくとも1つのセルを含み、前記セルは、セル本体と、前記セル本体内の、リチウムイオン及び陰イオンを含有する硫酸溶液と、前記セル本体内の陽極と、前記セル本体内で移動可能な対向し調整可能な陰極と、前記セルの陰極側の陰極液と、前記陰極と前記電解質水溶液との間に介在する伝導性ガラス-セラミック複合層と、を備える少なくとも1つのセルを備える、複数のリチウム生成セルを含む電池。

20

【請求項54】

リチウムにおける不純物を低減する方法であって、  
リチウム陰イオンが硫酸溶媒に溶解されてリチウム供給溶液を生成する当該溶媒中に、リチウムイオン源を提供する工程と、  
陽極を前記溶液と接触させて提供する工程と、  
リチウムイオンガラス-セラミックを含む複合層をセル本体の軸を横断するように提供する工程と、  
前記セル本体内で移動可能に調整可能な陰極を、リチウムの電気分解に適した、複合層の接触から離れた位置に提供する工程と、  
陰極液を電解セルの陰極側に供給する工程と、  
前記電解セルにイオン化電流を供給して、それにより前記陰極にリチウム金属を生成する工程と、を備える方法。

30

【請求項55】

前記陰極を、陰極で生成したリチウムを前記複合層から分離する間隔まで挿入する工程を含む、請求項54に記載の方法。

【請求項56】

前記陰極を、陰極で生成したリチウムを前記複合層から分離する間隔まで挿入する工程を含む、請求項54に記載の方法。

【請求項57】

前記複合層が、リチウム金属イオン伝導率が高く、リチウム金属及びLi-GC材料の双方に対して非反応性である、請求項54に記載のリチウムの製造方法。

40

【請求項58】

前記陰極は、リチウム金属が前記陰極上に堆積されると、前記陽極から離れてセル軸に沿って駆動可能である、請求項54に記載のリチウムの製造方法。

【請求項59】

前記セルは、リチウム金属が前記陰極上に堆積されると、前記複合イオン伝導層から離れて前記陰極を駆動するために、上部に移動陰極及び下部にセル含有電解質を有する配置をとる、請求項54に記載のリチウムの製造方法。

【請求項60】

前記リチウムイオン源が炭酸リチウムである、請求項54に記載の方法。

50

## 【請求項 6 1】

前記リチウムイオン源が、リチウム塩であり、前記リチウム塩は、酸性溶媒中で解離して、リチウムイオンを溶液中に置き、前記塩の非リチウム部分をガスとして放出する、請求項 5 4 に記載の方法。

## 【請求項 6 2】

酸がリチウム源を同様に解離させ、リチウムイオンを溶液中に置きながら、非リチウム部分をガスとして放出する、請求項 5 4 に記載の方法。

## 【請求項 6 3】

リチウム金属を備える装置であって、

前記リチウム金属は、100 万分の 1 単位の重量部で、0.6 未満の銀 (Ag)、2 未満のアルミニウム (Al)、0.2 未満のヒ素 (As)、0.1 未満の金 (Au)、0.4 未満のホウ素 (B)、0.4 未満のバリウム (Ba)、0.5 未満のベリリウム (Be)、0.1 未満のビスマス (Bi)、4 未満のカルシウム (Ca)、0.5 未満のカドミウム (Cd)、0.4 未満のセリウム (Ce)、0.4 未満のコバルト (Co)、0.4 未満のクロム (Cr)、0.4 未満のセシウム (Cs)、0.4 未満の銅 (Cu)、0.4 未満のジスプロシウム (Dy)、0.4 未満のエルビウム (Er)、0.5 未満のユーロピウム (Eu)、0.7 未満の鉄 (Fe)、0.4 未満のガリウム (Ga)、0.4 未満のガドリニウム (Gd)、0.3 未満のゲルマニウム (Ge)、0.2 未満のハフニウム (Hf)、0.3 未満の水銀 (Hg)、0.3 未満のホルミウム (Ho)、0.5 未満のインジウム (In)、0.2 未満のイリジウム (Ir)、0.5 未満のカリウム (K)、0.4 未満のランタン (La)、0.1 未満のルテチウム (Lu)、5 未満のマグネシウム (Mg)、0.3 未満のマンガン (Mn)、0.4 未満のモリブデン (Mo)、0.3 未満のニオブ (Nb)、0.4 未満のネオジム (Nd)、0.9 未満のニッケル (Ni)、0.4 未満のオスミウム (Os)、10 未満のリン (P)、0.1 未満の鉛 (Pb)、0.5 未満のパラジウム (Pd)、0.4 未満のプラセオジム (Pr)、0.2 未満の白金 (Pt)、0.4 未満のルビジウム (Rb)、0.1 未満のレニウム (Re)、0.3 未満のロジウム (Rh)、0.4 未満のルテニウム (Ru)、13 未満のナトリウム (Na)、19 未満の硫黄 (S)、0.3 未満のアンチモン (Sb)、0.5 未満のスカンジウム (Sc)、1 未満のセレン (Se)、69 未満のケイ素 (Si)、0.5 未満のサマリウム (Sm)、0.7 未満のスズ (Sn)、0.5 未満のストロンチウム (Sr)、0.1 未満のタンタル (Ta)、0.3 未満のテルビウム (Tb)、0.4 未満のテルル (Te)、0.1 未満のトリウム (Th)、0.4 未満のチタン (Ti)、0.1 未満のタリウム (Tl)、0.2 未満のツリウム (Tm)、0.1 未満のウラン (U)、0.5 未満のパナジウム (V)、0.2 未満のタングステン (W)、0.4 未満のイットリウム (Y)、0.2 未満のイッテルビウム (Yb)、1 未満の亜鉛 (Zn)、及び 0.3 未満のジルコニウム (Zr) を含む、装置。

## 【請求項 6 4】

カメラ、ビデオカメラ、コンピュータ、携帯電話、パーソナルデジタルアシスタント、置時計、携帯時計、車のキー、センサ、リモコン、オーディオ装置、オーディオビジュアル装置、海洋装置、キャパシタ、メタキャパシタ、自動車、飛行機、無人機、宇宙船、衛星、移植可能な医療装置、消費者製品、及び電池を含む群から選択される、請求項 6 3 に記載の装置。

## 【請求項 6 5】

金属基準で少なくとも 99.998 重量 % の純度を有するリチウム金属を含み、

カメラ、ビデオカメラ、コンピュータ、携帯電話、パーソナルデジタルアシスタント、置時計、携帯時計、車のキー、センサ、リモコン、オーディオ装置、オーディオビジュアル装置、海洋装置、キャパシタ、メタキャパシタ、自動車、飛行機、無人機、宇宙船、衛星、移植可能な医療装置、消費者製品、及び電池からなる群から選択される装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 1 】

本開示は、概して、高純度リチウムと、関連する生成物に関する。より詳細には、例えば、本開示は、高度に純化されたりチウムと、高度に純化されたりチウム金属を含む生成物を生成するために、リチウムイオンのみを選択的に伝導する電解質と膜により構成されるセルにより促進される、室温での電解方法を使用して製造される高度に純化されたりチウム金属に関する。一実施形態では、開示されたりチウム金属は、金属基準で 99.96 重量%よりも高い純度を有する。さらに、本開示は、上記方法を実行するためのリチウム金属とセルを取得する連続方法にも関連する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

リチウムは、化学元素のアルカリ金属族に属する、軟らかい銀白の金属である。リチウムは、50以上の化合物の中に存在し、2つの安定同位体、リチウム-6、リチウム-7を有する。リチウムは、最も軽い金属であり、最小密度の固体元素である。リチウムは、アルカリ金属の中では最も反応性が低い、反応性、可燃性が高い。リチウムは、陽イオンを形成することを容易にやめる一価の電子のみを有するので、熱や電気のよい伝導体となる。リチウムは、更に、全ての金属の中で、最も高い電気化学的ポテンシャルを有する。

## 【 0 0 0 3 】

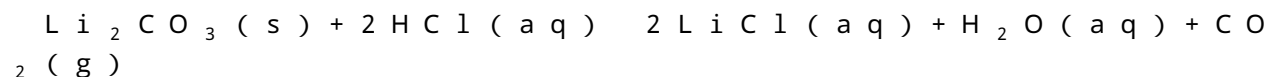
高い反応性があるので、リチウムは自然界では自由に生成しない。その代わり、組成物の中に自然に出現する。通常は、イオンの状態、例えば炭酸リチウムの状態で出現する。したがって、リチウム金属は、リチウムを含む化合物からリチウムを抽出することによってのみ、取得することができる。

## 【 0 0 0 4 】

リチウムを取得する最も一般的な方法の2つは、現在のところ、リシア輝石又は塩水の存在のもと、炭酸塩を生成することで、リチウムを抽出する。そして、リチウムは、炭酸リチウムから2つの段階により取得できる。2つの段階は(1)炭酸リチウムを塩化リチウムへ変換し、(2)高温の溶解塩、例えばLiClを用いて塩化リチウムを電気分解する。

## 【 0 0 0 5 】

炭酸リチウムを塩化リチウムに変換するために、攪拌容器の中で炭酸リチウムを加熱し、塩酸(典型的には、31%のHCl)と混合し、以下に示すように、塩化リチウム、二酸化炭素、及び水を生成する。



## 【 0 0 0 6 】

生成された二酸化炭素は、反応溶液から排出される。少量の塩化バリウムを添加して硝酸塩を沈殿させる。濾過した後、溶液を蒸発させて、販売可能な40%のLiClの液体生成物とする。塩化カリウムを添加して、融点が低下した(614 から約420)乾燥塩化リチウム-塩化カリウム(45%のLiCl; 55%のKCl)を得ることができる。次いで、溶解し純粋で乾燥した状態の塩化リチウム-塩化カリウム(45%のLiCl; 55%のKCl)が、以下の反応式に示すように、鋼製の反応セルの中で電気分解を利用してリチウム金属を生成するために用いられる。

陰極:  $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li metal}$

陽極:  $\text{Cl}^- \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2 + \text{e}^-$

全体:  $2\text{LiCl} \rightarrow 2\text{Li} + \text{Cl}_2$

## 【 0 0 0 7 】

従来の鋼製の反応セルは、外部セラミック絶縁体と、陰極として容器の底にある鋼棒を備える。陽極は、グラファイトで構成され、処理中にゆっくりと滑り落ちる。セルが過熱されると、リチウム金属はセルの壁面に堆積し、その後インゴットに注ぎ込まれる。反応により生成された塩素ガスは、遠ざけられる。典型的には、電解処理は、セル電圧を6.

10

20

30

40

50



7 V ~ 7 . 5 V で実行され、典型的なセルの電流は、30 k A ~ 60 k A の範囲である。電解処理では、約 30 k W h ~ 35 k W h の電気エネルギーと、約 6 . 2 ~ 約 6 . 4 k g の  $\text{LiCl}$  を消費し、約 20 % ~ 40 % のエネルギー効率で 1 キログラムのリチウム金属を生成する。溶解塩の電気分解処理の改良は、相違する電解溶解塩の選択を含み、選択により処理温度を低減することができる。

#### 【0008】

例えば、Cooper らの米国特許第 4156635 号明細書（特許文献 1）には、リチウム - アマルガム電極を使用してリチウムを生成する電解処理が記載されている。リチウムは、少なくとも 2 種のアルカリ金属ハロゲン化物の混合物からなる溶融塩の溶解電解質を使用して、その溶解アマルガンから回収される。金属ハロゲン化物は、ヨウ化リチウム、塩化リチウム、ヨウ化カリウム、塩化カリウムを含む。特許文献 1 は、リチウムアマルガムが、水銀の陰極の存在のもと、リチウム塩、例えばリチウム水酸化物の水溶液を電気分解することで、生成されることを教示している。次いで、リチウムアマルガムは、リチウム塩溶液を含む水性のセルと、溶解電解を含む溶解塩のセルとの間を循環され、リチウムアマルガムはパイポーラ電極として機能する。

10

#### 【0009】

他の低温技術には、塩水を電気分解して、陽極では塩素を、一連の陰極での反応を介して、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを生成することを含む。これらの水酸化物のいずれかの生成は、液体水銀陰極で  $\text{Li}^+$  を金属への還元した後、形成された水銀アマルガンを水と反応させることを含むことができる。この処理は、室温近くで、溶解塩システムに要求されるより低い電圧で実行される。

20

#### 【0010】

Amendola らの米国特許第 8715482 号明細書（特許文献 2）は、水銀電極なしでリチウムを製造するシステム及び方法を提供する。特許文献 2 の液体金属合金電極システムは、以下を含む。電解セルは、液体金属陰極と水溶液を含み、水溶液は、リチウムイオンと、少なくとも、硫酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、フルオロスルホン酸塩、トリフルオロホウ酸塩、トリフルオロ酢酸塩、動力学的に排除された酸性陰イオンから選択された陰イオンを含み、リチウムイオンは、炭酸リチウムから生成される。加熱システムは、セルと液体金属循環システムの温度を、液体金属陰極の融点より高く、水溶液の沸点より低く維持する。電解セルからの還元リチウムは、リチウム金属を隔離する適切な抽出溶液とリチウム金属を分離するための蒸留システムとを用いて、液体金属陰極から抽出される。このシステムは、室温では固体であり、従来のシステムより有毒性が低い。

30

#### 【0011】

Putter らの米国特許第 6770187 号明細書（特許文献 3）は、従来の処理における高エネルギー消費と高温要件のいくつかを克服する他の方法を開示している。この方法は、水溶性アルカリ金属の廃棄物からアルカリ金属、特に、水溶性リチウム廃棄物からリチウムをリサイクルすることができる方法である。特許文献 3 は、電解セルを提供し、電解セルは、少なくとも一つのアルカリ金属塩の水溶液を含む陽極室と、陰極室と、陽極室と陰極室とを互いに分離するイオン伝導性固体複合体と、を備える。陽極室と接触する固体電解質複合体の表面の部分、及び / 又は、陰極室と接触する固体電解質の表面の部分は、更に少なくとも一つのイオン伝導層を備える。特許文献 3 で使用される電解質は、水又は有機溶媒を含む水である。

40

#### 【0012】

リチウム金属は、容易に水と反応して、水素ガスと水酸化リチウムを生成する。その反応性のため、リチウム金属は、一旦、リチウム化合物から抽出されると、通常は、炭化水素、しばしば石油ゼリーに被覆されて保管される。より重いアルカリ金属は、より高密度の物質、例えば鉱油の中に保管できるが、リチウム金属は、これらの液体の中に完全に沈むほど高密度ではない。湿った空気の中では、リチウム金属はすぐに変色して、水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、窒化リチウム ( $\text{LiN}$ )、及び炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) を生成する。

50

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) の黒い被覆を形成する。

【0013】

リチウムの高い電気化学的電位のため、それは、電池の電解質と電極の重要な構成要素である。例えば、リチウム金属は、通常は、リチウム一次電池の陽極材料として使用される。リチウム金属は、現在、2つの二次電池、Si on Power 社により開発されたリチウム硫黄電池と、Boll ore Group により使用されたリチウム金属ポリマー電池、の陽極材料として使用されている。しかしながら、上述したリチウム硫黄電池は、陽極の上に防護カバーを必要とし、リチウム金属ポリマー電池の技術は、具体的には、電気自動車と一体化した低容量セルシステムを用いる。樹枝状結晶を生成するという問題のため、二次電池におけるリチウム金属陽極に多く適用することは、まだ実現されていない。

10

【0014】

グラファイト又は他の従来の非リチウム陽極材料を使用する電池より、はるかに高いエネルギー密度を有するので、リチウム金属陽極を電池に使用することが特に望ましい。リチウム金属陽極は、もっとも高い比容量値  $3.86 \text{ Ah/g}$  と、エネルギー密度  $1470 \text{ Wh/Kg}$  を有する。

【0015】

しかしながら、従来のリチウム生成方法によって生成されたリチウム金属は、リチウム金属を二次電池の陽極として使用した場合、望ましくない樹枝状結晶の生成を引き起こす不純物を含む。従来の方法は、表面の欠陥、亀裂となるリチウム箔を生成し、それは、樹枝状結晶を成長させる核生成部分として寄与する。例えば、電池の充電及び放電のサイクルの間、リチウム金属の中の不純物により、リチウム結晶(すなわち、樹枝状結晶)が、陽極の表面に付着し、電解質を横切って広がる。リチウムポリマーシステムでは、電解質と接触する前に、ポリマー/電極界面の下の電極に、樹枝状結晶が生成し始める。同じシステムにおいて、非循環リチウム陽極の上にも、樹枝状結晶が観察できる。樹枝状結晶が生成されると、電池が短絡し、それにより電池の温度が潜在的に安全でないレベルまで上昇し、結果的に熱暴走さらには機能停止を引き起こす。したがって、従来のリチウム製造方法により生成される不純物を含まない、安定で均一な固体電解質界面(SEI)膜を備える高純度のリチウム金属が望ましい。そして、樹枝状結晶の抑制努力により2倍の減少をもたらすであろう。第1は、核生成領域を除去することであり、第2は、不純物による副反応を除去することである。

20

30

【0016】

金属リチウムは、溶接や半田づけのフラックスとして使用され、金属の溶融を促進し、不純物が吸収されることにより酸化物生成を除去することもできる。その溶融の品質は、セラミック、エナメル、ガラスを生成するためのフラックスとして重要である。金属リチウムも、冶金工業において、リチウムを含む合金を生成するのに使用される。高純度リチウム金属は、合金を形成する際に、合金中の不純度レベル全体を低減するのに望ましい。そのような高純度金属を含む高純度リチウム金属及び合金は、現在利用される一次リチウム電池の改良において、望ましい。更に、合金、例えばリチウムアルミニウム合金、の中のリチウム金属の濃度を増加させると、一次リチウム電池の性能、寿命が向上する。

40

【0017】

リチウム金属は、特定のリチウム化合物を製造するために使用される。例えば、酸化リチウムは、低熱膨張係数の釉薬にシリカ処理をするフラックスとして使用され、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )は、耐熱食器の成分として使用され、水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )は、ステアリン酸リチウム石鹸を製造するために、油脂とともに加熱される強塩基として使用される。水酸化リチウム一水和物は、円筒セルの中で使用される陽極材料、例えば、パナソニック18650のリチウムイオン二次電池を製造する原料として使用することができる。特に、円筒セルに使用されるニッケルコバルトアルミニウム(NCA)の陽極は、高純度の $\text{LiOH}$ であることが必要とされることがある。円筒セルは、電池パックに使用されることがある。リチウム石鹸は、油を増粘し、潤滑油を製造することに使用できる

50

。リチウム金属は、フッ化リチウムを生成するために使用することもできる。フッ化リチウムは、その紫外線（「UV」）透過のため、特別なUV光学における材料として使用される。リチウム化合物は、様々なリチウム電池の電解液、例えば、一般的ナリチウムイオン電池電解質であるLiPF<sub>6</sub>に使用される。リチウム塩、例えば、炭酸リチウム、クエン酸リチウム、オロチン酸リチウムも、うつ病及び双極性障害などの精神障害を治療するための精神安定剤として、製薬業界において使用される。得られる化合物の全体の不純物レベルを低減するために、これらのリチウム化合物を製造する場合、高純度リチウムが望ましい。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0018】

【特許文献1】米国特許第4156635号明細書

【特許文献2】米国特許第8715482号明細書

【特許文献3】米国特許第6770187号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

従来の方法により製造されたリチウム金属に典型的に存在する不純物、を含まない高純度リチウム金属が必要である。従来のリチウム製造システムは、多くの資本と、運転資金を伴い、水銀を含む有害物質の使用、放出を行ってきた。したがって、効果的にリチウム金属を直接生産するシステムにおいて、資本と運転資金を減少することが求められる、直接的、かつ改良した電解システムの必要性も存在する。

20

【課題を解決するための手段】

【0020】

ひとつの非限定的な観点において、本開示は、従来のリチウム製造方法に伴う不純物を含まない高純度のリチウム金属に関する。一実施形態では、本開示は、選択的リチウムイオン伝導層を使用して得られるリチウム金属生成物を提供する。リチウム金属生成物は、金属基準で99.96重量%より高い純度を有するリチウム金属を含む。高純度リチウム金属は、従来のプロセスにより生成されたリチウムには存在する、水銀や他の非伝導不純物を含まないことが可能である。

30

【0021】

一実施形態では、リチウム金属は、いかなる金属不純物も含まない。

【0022】

一実施形態では、リチウム金属は、固体電解質界面（SEI）層のない、100重量%の純度を有する。

【0023】

一実施形態では、リチウム金属は、厚さ4μm未満の表皮深さを有する安定した均一の固体電解質界面（SEI）層を有し、電解質を改質することにより特定の電池技術に合わせてカスタマイズすることができる。

【0024】

一実施形態では、リチウム金属フィルムは、滑らかで、樹枝状結晶がなく、走査型電子顕微鏡（SEM）の、0.4μm画像で、均質である。

40

【0025】

一実施形態では、選択的リチウムイオン伝導層は、活性金属イオン伝導ガラス、ガラス-セラミック、又はガラス-セラミック-ポリマーを含む。このような実施形態では、選択的リチウムイオン伝導層は、リチウムイオン伝導バリアフィルムを含んでもよい。

【0026】

一実施形態では、リチウム金属は、連続ストリップ被覆工程において、ストリップ材料の上に被覆される。リチウム被覆ストリップは、水酸化リチウム等のリチウム化合物を生成するシステムに、連続して供給することができる。

50

## 【0027】

一実施形態では、リチウム金属は、脱イオン水で処理され、水酸化リチウム及び水素、又は水酸化リチウム一水和物を生成することができる。

## 【0028】

一実施形態では、リチウム金属は、選択的イオン伝導層を使用して、リチウム塩からリチウム金属を抽出することにより取得される。

## 【0029】

一実施形態では、リチウム金属電極が提供される。リチウム金属電極は、選択的イオン伝導層を使用して、リチウム塩からリチウム金属を抽出して取得されるリチウム金属を含む。

10

## 【0030】

一実施形態では、電池が提供され、電池は、陰極、陽極、及び電解質を含む。陽極は、選択的リチウムイオン伝導層を使用して取得されたリチウム金属を含む。

## 【0031】

一実施形態では、リチウム金属化合物が提供される。リチウム金属化合物は、選択的リチウムイオン伝導層を使用して取得されたリチウム金属を含む。

## 【0032】

一実施形態では、リチウム金属合金が提供される。リチウム金属合金は、選択的イオン伝導層を使用して取得されたリチウム金属を含む。

## 【0033】

20

一実施形態では、本開示は、水酸化リチウムを生成する方法を提供する。この方法は、選択的リチウムイオン伝導層を使用して、リチウム塩からリチウム金属を抽出することを含む。リチウム金属は、脱イオン水で処理されて、水酸化リチウムと水酸化リチウム一水和物を生成する。

## 【0034】

一実施形態では、本開示は、リチウム生成セルを提供し、リチウム生成セルは、セル本体と、セル本体内の硫酸溶液と、セル本体内の陽極と、セル本体内で移動可能な対向し調整可能な陰極と、セルの陰極側の陰極液と、陰極と電解質水溶液との間に介在する (intercalated) 伝導性ガラス - セラミック複合層と、を含む。硫酸溶液は、リチウムイオンと陰イオンを含む。セルは、陰極を調整可能に制御するため、陰極と接続された挿入 / 引戻モジュールを含むことができる。

30

## 【0035】

一実施形態では、本開示は、リチウム中の不純物を低減する方法を提供する。この方法は、硫酸溶媒中にリチウムイオン源を提供することを含み、リチウム陰イオンが、溶媒に溶解されてリチウム供給溶液を生成する。陽極は、溶液と接触して提供される。複合層は、セル本体の軸を横断するように提供され、複合層は、リチウムイオンガラス - セラミックを含む。調整可能な陰極は、セル本体内で、複合層の接触から離れた位置で、リチウムの電気分解に適した位置に移動可能である。陰極液は、電解セルの陰極側に供給される。電解セルに電離電流を流すことにより、陰極にリチウム金属を生成させる。

## 【0036】

40

一実施形態では、本開示は、リチウム金属からリチウム - 6、リチウム - 7 の同位体を分離する方法を提供する。この方法は、有機水溶液を含む電解セルを提供することを含む。非水性電解質と選択的リチウムイオン伝導膜が提供される。リチウム金属中のリチウム - 6 とリチウム - 7 同位体は、異なる速度で膜を通過する。リチウム - 6 とリチウム - 7 同位体の少なくとも 1 つが捕捉される。

## 【0037】

一実施形態では、富化リチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体が提供される。富化同位体は、有機水溶液、非水性電解質、リチウム同位体を分離する選択的リチウムイオン伝導膜、を含む電解セルを用いて取得される。

## 【0038】

50

一実施形態では、リチウム金属を含有する製品が提供される。リチウム金属は、100万分の1単位の重量部で示すと、0.6未満の銀(Ag)、2未満のアルミニウム(Al)、0.2未満のヒ素(As)、0.1未満の金(Au)、0.4未満のホウ素(B)、0.4未満のバリウム(Ba)、0.5未満のベリリウム(Be)、0.1未満のビスマス(Bi)、4未満のカルシウム(Ca)、0.5未満のカドミウム(Cd)、0.4未満のセリウム(Ce)、0.4未満のコバルト(Co)、0.4未満のクロム(Cr)、0.4未満のセシウム(Cs)、0.4未満の銅(Cu)、0.4未満のジスプロシウム(Dy)、0.4未満のエルビウム(Er)、0.5未満のユーロピウム(Eu)、0.7未満の鉄(Fe)、0.4未満のガリウム(Ga)、0.4未満のガドリニウム(Gd)、0.3未満のゲルマニウム(Ge)、0.2未満のハフニウム(Hf)、0.3未満の水銀(Hg)、0.3未満のホルミウム(Ho)、0.5未満のインジウム(In)、0.2未満のイリジウム(Ir)、0.5未満のカリウム(K)、0.4未満のランタン(La)、0.1未満のルテチウム(Lu)、5未満のマグネシウム(Mg)、0.3未満のマンガン(Mn)、0.4未満のモリブデン(Mo)、0.3未満のニオブ(Nb)、0.4未満のネオジム(Nd)、0.9未満のニッケル(Ni)、0.4未満のオスミウム(Os)、10未満のリン(P)、0.1未満の鉛(Pb)、0.5未満のパラジウム(Pd)、0.4未満のプラセオジム(Pr)、0.2未満の白金(Pt)、0.4未満のルビジウム(Rb)、0.1未満のレニウム(Re)、0.3未満のロジウム(Rh)、0.4未満のルテニウム(Ru)、13未満のナトリウム(Na)、19未満の硫黄(S)、0.3未満のアンチモン(Sb)、0.5未満のスカンジウム(Sc)、1未満のセレン(Se)、69未満のケイ素(Si)、0.5未満のサマリウム(Sm)、0.7未満の錫(Sn)、0.5未満のストロンチウム(Sr)、0.1未満のタンタル(Ta)、0.3未満のテルビウム(Tb)、0.4未満のテルル(Te)、0.1未満のトリウム(Th)、0.4未満のチタン(Ti)、0.1未満のタリウム(Tl)、0.2未満のツリウム(Tm)、0.1未満のウラン(U)、0.5未満のバナジウム(V)、0.2未満のタングステン(W)、0.4未満のイットリウム(Y)、0.2未満のイッテルビウム(Yb)、1未満の亜鉛(Zn)、及び0.3未満のジルコニウム(Zr)を含む。したがって、リチウム金属内の全不純物は、0.002重量%未満である。

【0039】

一実施形態では、開示されたリチウム金属は、金属基準で99.998重量%より高い純度を有する。一実施形態では、高純度リチウム金属は、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法の最小検出限界を超える不純物を有さない。一実施形態では、高純度リチウム金属は、不純物を有さない。

【0040】

本開示の利点は、改良されたリチウム金属の純度を有するリチウム金属生成物を提供することである。選択的リチウムイオン伝導膜を使用してリチウム塩からリチウム金属を抽出することにより、従来のリチウム製造方法において存在していた不純物が、最終的なリチウム金属生成物に通されない。

【0041】

他の本開示の利点は、改良されたリチウム純度を有するリチウム金属陽極を含む電極と、そのような電極を含む電池を提供することである。高純度のリチウム金属陽極を備えることにより、活物質の濃度が高くなり、容量が大きくなり、サイクル寿命が長くなり、エネルギー密度が高くなる。陽極は、樹枝状結晶の生成を引き起こすことなく、又はそれに寄与することなく電池に使用することができ、したがって、致命的結果を低減することができる。

【0042】

さらに他の本開示の利点は、改良された純度を有するリチウム金属を含むリチウム合金、及びリチウム化合物を提供することである。高純度のリチウム金属化合物、又は合金を提供することにより、最終合金又は化合物は、望ましくは、全体的に改良された純度を有することができる。

## 【 0 0 4 3 】

他の本開示の利点は、より少ないエネルギーを消費する方法を提供することである。従来の電解処理は、約 3 0 k W h ~ 3 5 k W h の電気エネルギーを消費して、約 2 0 ~ 4 0 % のエネルギー効率で、1 キログラムのリチウム金属を製造する。現在開示されている方法は、たった 8 k W の電気エネルギーで、9 0 ~ 1 0 0 % のエネルギー効率をもって、1 キログラムのリチウム金属を生成する。

## 【 0 0 4 4 】

他の本開示の利点は、本開示のリチウム金属を含むことができる多くの製品を製造する。例として、カメラ、ビデオカメラ、コンピュータ、携帯電話、パーソナルデジタルアシスタント、置時計、携帯時計、車のキー、センサ、リモコン、オーディオ装置、オーディオビジュアル装置、海洋装置、キャパシタ、メタキャパシタ、高コンデンサ、自動車、飛行機、無人機 ( d r o n e )、宇宙船、衛星、移植可能な医療装置、消費者製品、一次電池、二次電池がある。

10

## 【 0 0 4 5 】

さらなる特徴及び利点は、本明細書に記載される。そして、以下の詳細な説明、図面から明らかになる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 4 6 】

【図 1】本開示の一実施形態において高純度リチウム金属生成物を生成するために使用されるリチウム生成セル構造の概略立面図を示す。

20

【図 2】図 1 のリチウム生成セル構造の拡大部分図である。

【図 3 A】本開示の別の実施形態において高純度リチウム金属生成物を生成するために使用されるリチウム生成セルの概略立面図である。

【図 3 B】図 3 A のリチウム生成セルの側面図である。

【図 3 C】図 3 A の E - E に沿った断面図である。

【図 3 D】図 3 C のリチウム生成セルの拡大部分図である。

【図 3 E】図 3 A のリチウム生成セルの背面斜視図である。

【図 4】実施例 1 のリチウム生成セルの概略分解図を示す。

【図 5】挿入 / 引戻モジュールに適合したセルの概略図を示す。

【図 6】本開示の一実施形態によるストリップ被覆システムの概略図を示す。

30

【図 7】本開示の別の実施形態による連続ストリップ被覆システムの概略図を示す。

【図 8】本開示の別の実施形態による小規模ストリップ被覆システムを示す。

【図 9】本開示の別の実施形態によるリチウム生成セルの断面図である。

【図 1 0 A】本開示の別の実施形態によるリチウム生成セルの概略立面図である。

【図 1 0 B】図 1 0 A のリチウム生成セルの断面図である。

【図 1 1 A】従来技術のリチウム箔と比較した、C u 上の本開示によるリチウムフィルムの一連の顕微鏡写真 ( 金属基準で 9 9 . 9 9 8 % ; 1 0 0 μ m の厚さ ) を示す。

【図 1 1 B】本開示によるリチウム膜の表面図及びエッジ図の一連の顕微鏡写真 ( 金属基準で 9 9 . 9 9 8 % ; 1 0 0 μ m の厚さ ) を C u 上に示す。

【図 1 2】本開示によるリチウムフィルムの銅試料に関する 2 つの光学顕微鏡写真を示す。

40

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 4 7 】

本開示は、概して、高純度リチウム及び関連生成物に関する。さらに、本開示は、方法を実施するためのリチウム金属及びセルを得るための連続方法にも関する。

## 【 0 0 4 8 】

特定の非限定的な実施形態によれば、本開示は、選択的透過性のあるバリア複合材によって富化リチウムイオン溶液から分離された抽出可能 / 挿入可能な陰極を提供する。複合材は、リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック ( L i C - G C ) 層を含む。リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック ( L i C - G C ) 複合材は、追加の抽出プロセスを必要と

50

せずに、溶液からのリチウム金属の直接的な生成及び清潔な陰極へのリチウム金属の直接的な堆積を可能にする。

【0049】

特定の非限定的な実施形態によれば、本開示は、リチウムイオン富化電解質を電解セルに提供する電解質供給システムと、リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 膜を透過して、水系リチウムイオン溶液からリチウム金属を移動させる電解セルと、を含むシステムを提供する。

【0050】

特定の非限定的な実施形態によれば、本開示は、セルからリチウム金属を除去し、次いでそのセルでの生成を継続する方法、及びリチウム金属を包装する方法を提供する。この方法は、連続リチウム金属生成処理の一部又はバッチ処理とすることができる。

10

【0051】

特定の非限定的な実施形態によれば、本開示は、選択的リチウムイオン伝導層及び高純度リチウム金属を含有する生成物を使用して得られる高純度リチウム金属を提供する。高純度リチウム金属は、炭酸リチウム又は天然に存在する他のリチウム源から抽出することができる。リチウム金属は、リチウムイオン伝導層に亘る選択的なリチウムイオンの伝導のために、金属基準で高純度を有する。高純度リチウム金属を用いて水酸化リチウムを生成し、次いで蒸発させて水酸化リチウム一水和物を生成することができる。

【0052】

一実施形態による高純度リチウム金属は、図1及び図2に示すようなセルを使用して生成することができる。図1及び図2において、電解セル10は、上部12及び下部14を含む。リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック - バリアフィルム (LiC - GC - BF) 複合層28を介して、陰極16がセル10の軸を移動して、陰極16の上の電解質18内で生じる電解反応を進行させる。システムに電位が印加されると、複合層28の下で移動する陰極16の上にリチウム金属が蓄積される。陽極20はセルの上部12に設けられている。陰極10の上方のセル部分12には、電解質18が入口22を介して装填され、電解が進行し、使用済み電解質は出口24を介して排出される。陰極16は、陰極16と電解質18との間に介在する複合層28を介して、電解質18と接触している。

20

【0053】

複合層28は、電解質18に隣接するリチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 層30と、セラミック層30と陰極16との間に挿入されたりチウムイオン伝導性バリアフィルム (Li - BF) 32を含む。バリア層32とガラス - セラミック層30との複合層28は、電解質18から陰極16に形成されたりチウムを隔離する。シャフト26は、陰極16を前進させ、リチウム金属としての複合層28を形成して、複合層28を介して前進する陰極16の上に蓄積させる。固体陰極16で生成されたりチウム金属を、純金属相として引き抜き、高純度のリチウム生成物を形成することができる。

30

【0054】

あるいは、非限定的な実施形態では、陰極16で生成されたりチウム金属は、いくつかの電池製造業者の製造プロセスに容易に組み込むことができる無数の異なる基板上への柔軟な堆積を可能にし、それによりプロセスを合理化する。例としては、原子層堆積 (ALD) によるCuの上、3D電流収集部 / 基板の上、Cu又は適切な基板の溝付き片の上の、銅箔、グラファイト被覆銅箔 (キャパシタ)、 $(Li_7La_3Zr^{2}O_2)(LLZO)$  (ガーネット) を含み、又は回転する陰極は、安定した均一な固体電解質界面 (SEI) 層を有するミクロンサイズのリチウム棒を、連続するシステムのマイクロバッテリーに使用される基板上に堆積させることができる。

40

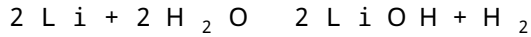
【0055】

あるいは、陰極16で生成されたりチウム金属は、堆積されたりチウムではなく、高純度のリチウムによりリチオ化された炭素陽極などのリチオ化された基板を製造するために使用されてもよい。

【0056】

50

あるいは、陰極 16 で生成されたリチウム金属は、連続するストリップ被覆プロセスにおいて、ストリップ材料の上に直接被覆されてもよい。次いで、リチウム被覆ストリップを、水酸化リチウム一水和物などのリチウム化合物を生成するためのシステムに連続的に供給してもよい。具体的には、高純度リチウム金属を脱イオン水と混合して、以下の反応に従って水酸化リチウム及び水素を形成することができる。



【0057】

この水酸化リチウム形成プロセスで生成された水素は、排気され、燃焼され、又は貯蔵され得る。例えば、水素は、空气中で燃焼して水を生成するか、又は単純に大気に放出されて酸素と結合して水蒸気を形成する。あるいは、水素をカプセル又はカートリッジに捕捉してもよい。水素を含むカプセル又はカートリッジは、家庭用電化製品のための燃料電池内の再充電可能なカートリッジとして使用することができる。

10

【0058】

あるいは、水酸化リチウム一水和物を製造するために、セルを 2 つ（又は 3 つ）のチャンバ電解セルとして使用するように改善できる。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を解離させる単純なメタセシス反応により、水溶液は  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及び硫酸を残す。リチウムイオンは、複合層 28 を通過して陰極液 18 に入り、次いで処理されて  $\text{LiOH}$  溶液になる。あるいは、取得された  $\text{LiOH}$  溶液は、蒸発段階に搬送される。 $\text{LiOH}$  一水和物を生成するための脱水は、高純度  $\text{LiOH}$  溶液を真空中又は不活性ガスで覆われた中で、ほぼ周囲温度又は周囲温度よりわずかに高い温度で加熱することによって達成することができる。そして、乾燥した結晶質水酸化リチウム一水和物 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) は、不活性雰囲気中にパッケージされる。

20

【0059】

別の実施形態では、水酸化リチウム溶液が陰極液である。リチウムが膜を通して処理されるとき、水酸化リチウムの濃度と溶液の pH の両方が増加する。 $\text{LiOH}$  電解質溶液の一部を定期的に流出させ、脱水して水酸化リチウム一水和物にし、除去した溶液を脱イオン水で置き換えて、元の濃度に戻すことができる。循環陰極液中を特定の濃度を維持する連続的な制御も使用することができる。このような場合、操作温度を上昇させて（しかし、 $\text{LiOH}$  電解質の沸点未満に留める。）、膜の伝導性を高めることができる。

30

【0060】

セルの膜の両面に水性電解質を使用する場合、極めて低い透湿性を示さない膜を使用することができる。このように、ポリエチレンオキシド複合体、ガーネット、又は他の適切な膜を、水酸化リチウム処理のために、又は他の任意の水性陰極液 - 水性陽極液システムのために使用することができる。

【0061】

より高純度の  $\text{LiOH}$  溶液を有することの利点は、蒸発におけるエネルギー節約又は  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  の生成における  $\text{LiOH}$  の変換溶液を生じる精製工程の数を減らすことにに関して有利である。

【0062】

水酸化リチウム一水和物は、リチウムイオン電池の陰極材料として使用できる。高純度水酸化リチウムは、ニッケルコバルトアルミニウム (NCA) 陰極に使用されている。水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物は、伝熱媒体、蓄電池電解質、セラミックスの材料、又はセメント配合物の材料として使用することもできる。水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物はまた、宇宙船、潜水艦及び再呼吸器のための呼吸ガス浄化システムにおいて、呼気から二酸化炭素を除去して、以下の反応の 1 つに従って炭酸リチウム及び水を生成するために使用される。

40



【0063】

高純度リチウム金属を使用して生成された水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物

50



は、有利に、従来のリチウム金属を使用して製造された水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物よりも少ない不純物を含む。例えば、水酸化リチウムは、高純度リチウム金属及び脱イオン水を用いて生成されるため、水酸化リチウムは、従来のプロセスを用いて生成されたリチウム金属に伴う水銀、非伝導性の不純物を含まない。さらに、高純度リチウム金属を用いて製造された水酸化リチウムは、現在市販されている水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物よりも高いリチウム濃度を有する。したがって、高純度リチウム金属を用いて製造された水酸化リチウムを、リチウムイオン電池の陽極材料の原料として使用すると、活物質が増加し、リチウムイオン電池のエネルギー密度及び性能が向上する。

【0064】

水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物を生成する従来の方法は、複雑で費用がかかり、多数の精製工程を必要とし、得られる純度レベルは低い。したがって、高純度リチウム金属を用いて水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物を生成することにより、プロセス費用が低下し、水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物の供給量が増加する可能性がある。

【0065】

セルへの適切な供給は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ （炭酸リチウム）及び $\text{LiCl}$ を含むがこれらに限定されない水溶性リチウム塩を含む。炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）は、最も容易に入手できるリチウム塩であり、比較的安価であり、好ましいリチウム源である。溶解性を改善するために、リチウム塩は、硫酸などの水和酸に溶解され、電解セル内で電解質18として使用される。

【0066】

一実施形態において、リチウム電池からのリチウム供給原料のリサイクルは、例えば、硫酸の添加によって達成することができる。リサイクルされたリチウム電池供給原料のスラリーは、電解液11中に入れられ、硫酸により処理されて、溶液が解離される。電流がセルに印加され、リチウムイオンは、元のプロセスとまったく同じように、陰極で回収される高純度リチウム金属用のリチウムイオン伝導性ガラス-セラミック（ $\text{LiC-GC}$ ）層を通過して、陰極液に入る。

【0067】

具体的には、硫酸電解液は炭酸リチウムを解離させるために使用され、炭酸塩部分を溶液中に入ることなく、炭酸塩部分を処理して排気するためにリチウムイオンを溶液中に入れる。炭酸リチウムを解離させ、リチウムイオンを溶液中に入れるだけで、電解質溶液を安定に保ち、供給原料の非リチウムイオン部分の濃度を上昇させない。炭酸リチウムは、電解セルの外部のタンクに連続的に供給され、硫酸電解質によって放出された $\text{CO}_2$ ガスを排出できる。酸性電解液を処分又は補充する必要はなく、炭酸リチウムを連続的に供給タンクに加え、 $\text{CO}_2$ を排気して陰極からリチウム金属を回収できる。これは連続的に操作することも、バッチ処理として行うこともできる。

【0068】

陰極16は、介在された複合リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック（ $\text{LiC-GC}$ ）/リチウムイオン伝導バリアフィルム（ $\text{Li-BF}$ ）28により、特徴づけられる。例えば複合体28が、陰極16と電解質18との間に挿入又は介在されている場合である。陰極液と陽極液の両方が水性である場合、膜は、 $\text{LiC-GC}$ である必要はない。膜は、ポリエチレンオキッド複合体、ガーネット、又は透湿を可能にする他の適切な膜であってもよい。陰極16は、「転移」として特徴づけられる。すなわち、陰極がセル10の軸に沿って前進して、生成されたリチウムを複合体28を通して放出し、陰極に堆積されたリチウムを分離することを意味する。陰極は、リチウム金属及び複合層と非反応性の適切な材料を含む。リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック（ $\text{LiC-GC}$ ）/リチウムイオン伝導性バリアフィルム（ $\text{Li-BF}$ ）複合層は、陽極室と陰極上に生成されるリチウム金属との間の固定されたバリアである。陰極は、陰極上のリチウム金属の連続的に厚くなる層を収容するように移動する。

【0069】

10

20

30

40

50

実質的に不浸透性の選択的リチウムイオン伝導 (LiC - GC) 層 30 は、活性金属イオン伝導性ガラス又はガラス - セラミック (例えば、リチウムイオン伝導性ガラス - セラミックであり、積極的な電解質及びリチウム金属と激しく反応する、水を含む化合物に対し、高い活性金属イオン伝導性、及び安定性を有する。) であり得る。適切な材料は、実質的に不浸透性、イオン伝導性、水性電解質又は他の電解質 (陰極液) と化学的に相溶である材料、及び / 又はリチウム金属と逆に反応するであろう陰極材料である。このようなガラス又はガラス - セラミック材料は、実質的にギャップがなく、非膨潤性、本質的にイオン伝導性がある (すなわち、液体電解質、又はそのイオン伝導特性のための他の剤の存在に依存しない)。適切なガラス又はガラス - セラミック材料はまた、少なくとも  $10^{-7} \text{ S/cm}$ 、一般に少なくとも  $10^{-6} \text{ S/cm}$ 、例えば少なくとも  $10^{-5} \text{ S/cm} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$  の、高いイオン伝導率を有する。高い場合には、 $10^{-3} \text{ S/cm}$  以上であり、多層保護構造の全体的なイオン伝導率は、少なくとも  $10^{-7} \text{ S/cm}$  であり、高い場合には、 $10^{-3} \text{ S/cm}$  以上である。層の厚さは、好ましくは、約  $0.1 \sim 1000$  ミクロンであり、すなわち、層のイオン伝導率が約  $10^{-7} \text{ S/cm}$  である場合、約  $0.25 \sim 1$  ミクロンであり、又は層のイオン伝導率が約  $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$  の場合、約  $10 \sim 1000$  ミクロンであり、好ましくは  $1$  と  $500$  ミクロンの間、より好ましくは  $50$  と  $250$  ミクロンの間、例えば約  $150$  ミクロンである。

10

【0070】

セルの膜の両面に水性電解質を使用するプロセスでは、透過性膜が適している。

20

【0071】

リチウムイオン伝導性ガラス - セラミックス (LiC - GC) 層 30 の例は、ガラス質、又は非晶質金属イオン伝導体を含み、例えば、リン系ガラス、酸化物系ガラス、リン酸窒化物系ガラス、硫黄系ガラス、酸化物 / 硫化物系ガラス、セレン系ガラス、ガリウム系ガラス、ゲルマニウム系ガラス、ボラサイトガラス (例えば、D. P. Butt on 他、Solid State Ionics, Vols. 9 - 10, Part 1, 585 - 592, 1973 年 12 月に掲載される。)、セラミック活性金属イオン伝導体、例えば、リチウムベータアルミナ、ナトリウムベータアルミナ、Li 超イオン伝導体 (LOSI CON)、Na 超イオン伝導体 (NASI CON)、その他、あるいは、ガラス - セラミック活性金属イオン伝導体を含む。特別な例として、LiPON (窒化リン酸リチウム)、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  等が挙げられる。セルの両側に水性電解質を用いる方法に適した透過膜の例としては、ポリエチレンオキシド複合体及びガーネットが含まれる。

30

【0072】

適切なリチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 材料は、モル % で以下の組成を有するリチウムイオン伝導性ガラス - セラミックを含む。 $\text{P}_2\text{O}_5$  26 ~ 55 % ;  $\text{SiO}_2$  0 ~ 15 % ;  $\text{GeO}_2 + \text{TiO}_2$  25 ~ 50 % ( 其中で  $\text{GeO}_2$  0 ~ 50 % ;  $\text{TiO}_2$  0 ~ 50 % ) ;  $\text{ZrO}_2$  0 ~ 10 % ;  $\text{M}_2\text{O}_3$  0 ~ 10 % ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0 ~ 15 % ;  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  0 ~ 15 % ;  $\text{Li}_2\text{O}_3$  0 ~ 25 % ; 式中、 $x$  0.8 及び 0  $y$  1.0 において、 $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  を含む主結晶相を含み、式中、 $\text{M}$  は、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$  及び  $\text{Yb}$ 、及び / 又は  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Q}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_3\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 、式中、 $0 < x$  0.4 及び  $0 < y$  0.6 であり、式中、 $\text{Q}$  は、 $\text{Al}$  又は  $\text{Ga}$  である。他の例として、 $\text{Li}_2\text{O} - 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O} - 11\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Na}, \text{Li}$ ) $_i + x\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0.6 < x < 0.9$ ) であり、結晶学的に関連する構造として、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_2$  (LLZO)、及びこれらの組み合わせを含み、任意に焼結又は溶融される。適切なセラミックイオン活性金属イオン伝導体は、例えば、Adachi らの米国特許第 4985317 号明細書に記載されている。好適な材料には、上記の

40

50

ポリマー複合体も含まれる。適切な材料には、ポリエチレンオキシド複合体及びガーネットを含む、透湿性を可能にする膜も含まれる。

#### 【0073】

好適なリチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)の材料には、Ohara社(日本国、神奈川)の製品であり、商標名、LIC-GC<sup>TM</sup>, LISICON, Li<sub>2</sub>--Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>--SiO<sub>2</sub>--P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>--TiO<sub>2</sub>(LATP)で市販されている。同様に高いリチウム金属イオン伝導率及び環境/耐薬品性を有する適切な材料は、Ohara社及び他社によって製造される。例えば、Indaの米国意匠登録出願第20100113243号、現在の米国特許第8476174号明細書を参照されたい。米国特許第8476174号明細書は、LiTi<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>構造を有する結晶質を少なくとも含むガラス-セラミックを開示しており、結晶質は $1 < I_{A113} / I_{A104} < 2$ を満たし、 $I_{A104}$ は、X線回折法により決定された平面指数104( $2\theta = 20 \sim 21^\circ$ )に割り当てられたピーク強度であり、 $I_{A113}$ は、X線回折法により決定された平面指数113( $2\theta = 24 \sim 25^\circ$ )に割り当てられたピーク強度である。適切な材料には、ポリエチレンオキシド複合材料及びガーネットを含む、透湿を可能にする膜も含まれる。

10

#### 【0074】

リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)層30は、リチウムイオンのみを選択的に流す。従って、電解セル10を用いて生成されて得られたリチウム金属は、純度が高い。本発明者は、得られたリチウム金属は、金属基準でほぼ100%及び少なくとも99.9%より高い純度を有すると考えている。

20

#### 【0075】

リチウムイオン伝導性バリアフィルム(Li-BF)32は、リチウム金属イオン伝導性の高いリチウム金属イオン伝導性フィルム又はコーティングである。リチウムイオン伝導性バリアフィルム(Li-BF)32は、リチウム金属イオン伝導性の高い、典型的には $1.0 \text{ mS/cm} \sim 100 \text{ mS/cm}$ の、リチウム金属イオン伝導性フィルム又はコーティングである。高いリチウムイオン移動数( $t_+$ )が好ましい。低 $t_+$  Li<sup>+</sup>電解質は、セル内のイオン濃度勾配を許容することにより性能を低下させ、セル寿命及び減少率を制限する可能性のある高い内部抵抗をもたらす。 $t_+ = 0.70$ と $t_+ = 1.0$ の間の移動番号が好ましい。リチウムイオン伝導性バリアフィルムは、リチウム金属及びリチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)材料の双方に対して非反応性である。

30

#### 【0076】

リチウムイオン伝導性バリアフィルム(Li-BF)32は、活性金属複合体であってもよい。ここで、“活性金属”とは、電池の活物質として用いられる、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムなどのことである。好適なリチウムイオン伝導性バリアフィルム(Li-BF)材料は、活性金属のCu<sub>3</sub>Nとの複合反応生成物、活性金属窒化物、活性金属リン化物、活性金属ハロゲン化物、活性金属リン硫化物ガラス及び活性金属リン酸窒化物ガラス(Cu<sub>3</sub>N、L<sub>3</sub>N、Li<sub>3</sub>P、LiI、LiF、LiBr、LiCl、LiPON)を含む。リチウムイオン伝導性バリアフィルム(Li-BF)材料は、また、陰極上に形成された樹枝状結晶が、リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)材料と接触することを防止しなければならない。これは、陰極とリチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)との間に物理的距離を作り、及び/又は樹枝状結晶が容易に浸透しない物理的バリアを提供することによって達成される。ひとつの好ましいリチウムイオン伝導性バリアフィルム(Li-BF)は、KimらがScientific Reports(記事番号:1917 doi:10.1038/srep01917)に記載したように、その場での熱不可逆的ゲル化及び単一イオン優勢伝導によって生成される物理的な有機ゲル電解質である。この電解質は、室温で、 $t_+ = 0.84$ 、 $8.63 \text{ mS/cm}$ の伝導率を有する。この有機ゲル電解質は、樹枝状結晶の浸透に対する付加的な構造及び耐性を提供するために、多孔質膜内に設置できる。典型的な多孔質膜の厚さは、 $1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 、例えば $20 \mu\text{m}$ である。許容で

40

50

きる多孔質膜には、Asahi Kasei E-materials社のHipore<sup>TM</sup>ポリオレフィン平膜が含まれる。

【0077】

別の実施形態における高純度リチウム金属は、図3A～図3Eに示すセルを使用して生成することができる。リチウム金属を生成する場合、膜は、湿気に対して実質的に不浸透性でなければならない。図3A～図3Eのセルは、高純度のリチウム金属がリチウムイオン含有電解質11から抽出される、製造システム及びプロセスを示す。図3Dの電解セルは、スリーブ1及びセル本体3を示す。一実施形態では、セル本体3は、ポリプロピレンのような適切な剛性材料で作ることができる。本明細書に記載される高純度リチウム及び関連する生成物及びプロセスは、この例に限定されない。セルは、セル本体3の軸を転位し、リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)膜2上の可変高さに配置されることができる、可動陰極5を含む。陰極5を、リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)膜2の上の、陰極液10の中に配置することにより、リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)複合層を介して、陰極5上へのイオン移動が起こる。本実施形態における陽極20'は、セル本体3の低部にあり、また、耐硫酸性のステンレス鋼により製造することができる。あるいは、陽極20'は、白金、金又はルテニウムで被覆されたチタン又はニオブから製造することができる。リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)膜2の下のセル本体3の部分は、入口20を介してリチウムイオン含有電解質が装填され、電解が進行し、使用済み電解質は出口21を介して排出される。リチウムイオンは、リチウムイオン含有電解質11から、リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)膜2及びリチウムイオン伝導性陰極液10を介して陰極5に導入される。

10

20

【0078】

陰極5は、陰極5と電解質11との間に介在するリチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)膜2から離間している。複合層は、リチウムイオン含有電解質11とリチウムイオン伝導陰極液10との間に挟まれたリチウムイオン伝導性ガラス-セラミック層(LiC-GC)2を備える。ガラス-セラミック層2及び陰極間隔は、陰極5で形成されたリチウムを電解液11から隔離する。陰極支持体6は、サーボモータによって駆動され、陰極に形成されたリチウム金属とリチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)膜2との間の間隔を維持しながら陰極5を必要に応じて前進させ、またリチウム金属除去のために陰極を引き戻す。固体陰極5において生成されたリチウム金属は、純粋な金属相として引き抜くことができる。

30

【0079】

図3のセルに適したセル構成要素には、図1と関連して上述したリチウム生成セル構造の実施形態、及び米国特許出願公開第2013/0004852号明細書に記載されたセル構成要素、と同じ多くの構成要素が含まれる。図3のセルへの適切な供給は、図1に関連して上述したリチウム生成セル構造の実施形態について開示されたものと同じ材料、具体的には $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (炭酸リチウム) 及び $\text{LiCl}$ を含むがこれらに限定されない水溶性リチウム塩を含む。溶解性を改善するために、図1に関連して上述したリチウム生成セル構造の実施形態と同様に、リチウム塩を硫酸などの水和酸に溶解させ、図3のセルに電解質11として用いる。酸電解質の廃棄又は補充する必要がない場合、炭酸リチウムを連続的に供給タンクに添加し、 $\text{CO}_2$ を排出し、陰極からリチウム金属を回収することができる。これは連続的に操作することも、バッチ処理として行うこともできる。

40

【0080】

陰極5は、陰極5と電解質11との間に挿入又は差し込まれた、介在されたリチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)膜2により特徴づけられる。陰極5は、"転位"することを特徴とし、"転位"とは、陰極5がセル本体3の軸に沿って前進し、生成されたリチウムを、陰極液10を通して排出させ、陰極に堆積したリチウムを分離させることである。陰極は、リチウム金属及び複合層と反応しない適切な材料を含む。リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)膜2は、陽極室内の電解質11と

50

セルの陰極側の陰極液 10 との間の固定バリアであり、膜を介してリチウムイオン伝導のみを可能にする。陰極 5 は、堆積中にリチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 膜 2 から適切な距離に陰極を配置するように移動し、後退して、堆積したリチウム金属を回収できるようにする。

#### 【0081】

選択的リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 膜 2 は、リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック層である。ガラス - セラミック層に適した材料には、図 1 に関連して上述したリチウム生成セル構造の実施形態のリチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 層 30 と同じ材料が含まれる。

#### 【0082】

例えば、ガラス - セラミック層に適した材料は、電氣的に絶縁性があり、実質的に不浸透性があり、イオン伝導性があり、水性電解質又は他の電解質 (陰極液) と化学的に相溶である材料、及び / 又はリチウム金属と逆に反応するであろう陰極材料である。このような材料はまた、少なくとも  $10^{-7} \text{ S/cm}$ 、一般的には少なくとも  $10^{-6} \text{ S/cm}$ 、例えば少なくとも  $10^{-5} \text{ S/cm} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、高い場合には、 $10^{-3} \text{ S/cm}$  以上のイオン伝導率があり、多層保護構造体全体のイオン伝導率が少なくとも  $10^{-7} \text{ S/cm}$  以上、高い場合には、 $10^{-3} \text{ S/cm}$  以上であることが好ましい。層の厚さは、好ましくは、約  $0.1 \sim 1000$  ミクロンであり、又は層のイオン伝導率が、約  $10^{-7} \text{ S/cm}$  の場合、約  $0.25 \sim 1$  ミクロン、層のイオン伝導率が約  $10^{-4} \text{ S/cm} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$  である場合は、約  $10 \sim 1000$ 、好ましくは  $1 \sim 500$  ミクロンの間、より好ましくは  $50 \sim 250$  ミクロンの間、例えば約  $150$  ミクロンである。

#### 【0083】

電解液 11 からリチウムイオンを陰極 5 に伝導させるために、陰極 5 とリチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 膜 2 との間にリチウムイオン伝導陰極液 10 が存在しなければならない。これは、単純なリチウム電池電解質、例えばエチレンカーボネート (「EC」) と、ジメチルカーボネート (「DMC」) と、電解質塩、例えばリチウムヘキサフルオロホスフェート (LiPF<sub>6</sub>) との混合物、ジメチルカーボネートと、ヘキサフルオロリン酸リチウムとの混合物 (DMC - LiPF<sub>6</sub>) などである。イオン液体 TFSI (トリフルオロメタンスルホニル - イミド) 系電解質、例えば、N - ブチル - N - メチルピロリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (Py<sub>14</sub>TFSI)、1,3 - ジオキソランエチレングリコールメチレンエーテル、ホルムアルデヒドエチレンアセタール、LLZO (Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) とイオン液体トリフルオロメタンスルホニル - イミドとの溶液、1 エチル - 3 メチルイミダゾリウム - ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド (EMI - TFSI) 中の Li ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (LiTFSI)、エーテル系電解質、少量の BHT (ブチル化ヒドロキシトルエン) をともなう無水ジオキソランである。一実施形態では、1,3 - ジオキソラン及び 1,2 - ジメトキシエタン (体積比 1 : 1) 中の 1 M リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (LiTFSI) を、1 % の硝酸リチウム (LiNO<sub>3</sub>) と、電解質としての添加剤である 100 mM の Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub> と共に使用することができる。LiNO<sub>3</sub> 及び Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub> の存在は、リチウム金属収集陰極上に安定した固体電解質界面 (SEI) の形成を助ける。テトラグリム及びジオキソランの組み合わせも候補である。より複雑なリチウムイオン伝導性バリアフィルム (Li - BF) もまた候補である。リチウム金属と相溶である単純な液体電解質を使用することで、米国特許出願第 14 / 328613 号に開示された方法と比較して、セルの組立及び堆積リチウムの回収を大幅に単純化する。適切に構成されたセル (陰極 5 が上を向いている) を用いて、液体電解質を、セルの陰極側のリチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 膜 2 の上の空間に注ぐことができ、堆積を実行するため陰極が単に電解質に下降され、あるいは堆積した金属を回収するために電解液から引き戻される。

#### 【0084】

電解質は、所望の固体電解質界面 (SEI) 層を生成するために、陰極液中で改質され

てもよく、又は全く改質されなくてもよい。

【0085】

リチウムイオン伝導性フィルム (Li-BF) 32 が存在してもよい。しかしながら、本開示の陰極空間の観点では、この要素を排除することができる。存在する場合、伝導性バリアフィルムは、高いリチウム金属イオン伝導性を有するリチウム金属イオン伝導性フィルムである。適切なリチウムイオン伝導性バリアフィルム (Li-BF) は、図1に関連して上述したリチウム生成セル構造の実施形態のリチウムイオン伝導性バリアフィルム (Li-BF) 32 について開示された材料と同じ材料を含む。

【0086】

図3のセルを使用するプロセスでは、より高い電圧での水の電気分解を防ぐために、陽極室と陰極室が電氣的に絶縁されている。唯一のイオンの移動は、リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック (LiC-GC) 膜を通るものであり、選択的にリチウムイオンのみを流すことを可能とする。従って、得られるリチウム金属は高純度である。本発明者は、リチウム金属が金属基準でほぼ100重量%、金属基準で少なくとも99.99重量%よりも高い純度を有すると考えている。

【0087】

陰極支持体は、z軸 (上下) のリニアスライドとすることができる。これは、移動を制御するエンドストップを備える空気圧シリンダ (最低コスト)、又は正確に位置決めするサーボドライブ (コストはより高いが、より正確) である。シリンダーが引き戻されると、電気分解は起きない。シリンダーが伸長すると、(陰極とリチウムイオン伝導性ガラス-セラミック (LiC-GC) プレートとの間に電解質が充填された空間を維持しながら) 陰極を電解質に降下させる。陰極上でリチウムイオンをリチウム金属に還元するために電圧が供給される。いずれの時点においても、シリンダーを引っ込めることによって陰極を引き出すことができ、その時点で電解が停止され、陰極からリチウム金属が回収される。

【0088】

別の実施形態では、リチウムイオン含有電解質から生成されたリチウム金属は、図6に示すストリップ被覆システムを用いて、ストリップ材料の上に直接被覆される。具体的には、高純度リチウム金属を、このストリップ被覆システムを使用して、アルミニウム、銅又はニッケルのようなストリップ箔基板に被覆する。ストリップ箔基板は、メッキ電源に接続され、ストリップ被覆タンク内の陰極液に浸漬されたときに陰極として機能する。リチウムイオン含有電解質は、リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック (LiC-GC) 膜によって、陰極液から分離される。リチウムイオン含有電解質は、ストリップ被覆タンクの底部を通して流れ、リチウムイオンは、陰極液及びリチウムイオン伝導性ガラス-セラミック (LiC-GC) 膜を介して、電解質から選択的に伝導され、リチウム金属はストリップ箔基板に堆積される。

【0089】

図6の陰極液は、図3に関連して上述した陰極液10と同じ組成を有することができる。例えば、陰極液は、単純なリチウム電池電解質、例えば、エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、リチウムヘキサフルオロホスフェート (LiPF<sub>6</sub>) などの電解質塩の混合物、ジメチルカーボネート、リチウムヘキサフルオロホスフェート (DMC-LiPF<sub>6</sub>) の混合物、又は、より複雑なリチウムイオン伝導性バリアフィルムであってもよい。

【0090】

選択的リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック (LiC-GC) 膜は、リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック層である。ガラス-セラミック層に適した材料には、図1又は図3に関連して上述したリチウム生成セル構造の実施形態のリチウムイオン伝導性ガラス-セラミック (LiC-GC) 層30と同じ材料が含まれる。

【0091】

リチウムイオン含有電解質は、リチウムイオンを含む電解質であり、図1に関連して上

述した実施形態の電解質 18、又は図 3 に関連して上述した実施形態の電解質 11 と同じ組成を有し得る。例えば、リチウムイオン含有電解質は、硫酸などの水和酸に溶解された炭酸リチウムなどのリチウム塩を含むことができる。好ましい電解質は、リチウムイオンを含む硫酸電解質である。

#### 【0092】

別の実施形態では、リチウムイオン含有電解質から生成されたリチウム金属を、ストリップ材料上に直接被覆し、次いで、図 7 に示す連続ストリップ被覆システムを用いてリチウム化合物に変換する。高純度リチウム金属が、このストリップ被覆システムを使用して、アルミニウム、銅、グラファイト被覆銅又はニッケルなどの連続ストリップ材料上にコーティングされる。連続ストリップ材料は、メッキ電源に接続され、ストリップ被覆タンク内の陰極液に浸漬されたときに陰極として作用する。リチウムイオン含有電解質は、リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 膜によって陰極液から分離される。リチウムイオン含有電解質はストリップ被覆タンクの底部を通して流れ、リチウムイオンは、陰極液及びリチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 膜を介して電解液から選択的に伝導され、リチウム金属は、連続ストリップ材料に堆積される。

#### 【0093】

図 7 に示すように、リチウム被覆ストリップ材料は、その後、水酸化リチウムのようなリチウム化合物を生成するためのシステムに、連続的に供給されてもよい。具体的には、高純度リチウム金属を脱イオン水で処理して、以下の反応に従って水酸化リチウム及び水素を形成することができる。



#### 【0094】

この水酸化リチウム生成プロセスで生成された水素は、排気され、燃焼され、又は貯蔵され得る。例えば、水素は、空气中で燃焼して水を生成するか、又は単純に大気に放出されて酸素と結合して水蒸気を形成する。あるいは、水素をカプセル又はカートリッジに捕捉してもよい。水素を含むカプセル又はカートリッジは、家庭用電化製品のための燃料電池内の再充電可能なカートリッジとして使用することができる。

#### 【0095】

別の実施形態による高純度リチウム金属は、図 9 に示すようなセルを使用して生成することができる。図 9 のセルのための適切なセル構成要素には、リチウム生成セル構造の先の実施形態に記載されたセル構造とほとんど同一であり、特に米国特許出願公開第 20130004852 号明細書に記載されたセル構成要素の大部分とほとんど同一の構造を含む。この実施形態は、分離した陽極構造を排除し、陽極への電気的接続及び電気的接続のシールを単純化した。図 9 に示すように、分離した陽極構造は、伝導性のセル本体 3' に置き換えられ、今度は陽極として機能する。この実施形態のセル本体 3' は、耐硫酸性のため 904L のステンレス鋼で製造することができる。さらなる実施形態では、セル本体 3' は、金、白金、酸化ルテニウム、又は良好な伝導特性を有し耐硫酸性である他の伝導性材料でメッキされた内側フロー表面、を有する 904L ステンレス鋼で製造することができる。リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 膜 2 は、非伝導性のセルスリーブ 1 に結合され、陰極液 5 と陽極液との間にバリアを提供する。この実施形態における陰極液 5 は、基材上への直接的な堆積のために非流動的である。正方形のリング 4 は、セル本体 3' をセルスリーブ 1 に密封する。

#### 【0096】

図 9 のセルへの適切な供給は、リチウム生成セル構造の先の実施形態において開示した材料と同じ材料、具体的には  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (炭酸リチウム) 及び  $\text{LiCl}$  を含むがこれに限定されない水溶性リチウム塩を含む。溶解性を改善するために、先の実施形態の場合と同様に、リチウム塩は硫酸などの水和酸に溶解され、電解質として図 9 のセルに使用される。

#### 【0097】

選択的リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 膜 2 は、リチウムイ

オン伝導性ガラス - セラミック層である。ガラス - セラミック層に適した材料には、リチウム生成セル構造の先の実施形態のリチウムイオン伝導層と同じ材料が含まれる。電解質は、陰極液中で改質されて、所望の固体電解質界面 ( S E I ) 層を生成され得るか、又は全く生成されなくてもよい。

【 0 0 9 8 】

図 9 の電池を使用するプロセスでは、より高い電圧での水の電気分解を防止するために、陽極室と陰極室が電氣的に絶縁されている。唯一のイオンの移動は、リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック ( L i C - G C ) 膜を通るものであり、選択的にリチウムイオンのみを流すことを可能とする。従って、得られるリチウム金属は高純度である。

【 0 0 9 9 】

別の実施形態による高純度リチウム金属は、図 1 0 A ~ 図 1 0 B に示すセルを使用して生成することができる。図 1 0 A ~ 図 1 0 B のセル用のガラス - セラミック層、セル部品、供給材料、及び電解質、に適した材料には、図 9 のセルについて開示されたガラス - セラミック層、セル部品、供給材料、及び電解質のための材料と同じ材料が含まれる。図 9 のセルのように、この実施形態では、分離した陽極構造を排除し、陽極への電氣的接続及び電氣的接続のシールを単純化する。図 9 のセルとは異なり、図 1 0 A - 1 0 B は、セルの上半分を通して流れる陰極液を有する閉じた上部を有するセルを示す。次に、流動陰極液を処理して L i O H を形成する。

【 0 1 0 0 】

特定の実施形態に従って生成されたリチウム金属は、リチウム含有電解質からリチウムイオンを選択的に伝導するために、高純度を有する。本発明者は、特定の実施形態に従って生成されたリチウム金属は、選択的リチウムイオン伝導層を使用するため、金属基準でほぼ 1 0 0 重量 %、少なくとも 9 9 . 9 9 重量 % より高い、又は少なくとも 9 9 . 9 9 8 重量 % より高い純度を有すると考えている。以下にさらに説明するように、一実施形態では、誘導結合プラズマ質量分析 ( I C P - M S ) 解析では、共通の不純物又は卑金属、例えば、ナトリウム、カルシウム、カリウム、ホウ素、マグネシウム、銅、鉄、塩素、アルミニウム、窒素又はケイ素の存在は、示されなかった。得られた高純度リチウム金属は、リチウム金属生成物及びリチウム金属を含有する他の生成物を製造するために使用できる。

【 0 1 0 1 】

別の実施形態では、リチウムイオン含有電解質から生成されたリチウム金属を、ストリップ材料上に直接コーティングし、次に図 8 に示す連続ストリップ被覆システムを用いてリチウム化合物に変換する。被覆されるフィルムのロールは、テンションクラッチ 9 を用いてペイオフリール 4 6 上に装填される。フィルムは、ストリップガイド 4 0 の下で巻取りリール 9 6 上に通される。フィルムの各層を分離することが望ましい場合には、ポリプロピレンフィルム 9 5 を巻取りリール 9 6 に通すこともできる。テンションクラッチ 9 2 は張力を制御する。陰極液 3 3 は、リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック ( L i C - G C ) プレート 3 9 の上の空洞に充填される。ブラットフォーム 4 7 は、上昇され、陰極液 3 3 中の浸漬ガイド / フィルム 4 0 / 4 6 に浸漬される。可変速度駆動部 2 は、バスを通してフィルム速度を制御する。セルベース 3 2 の伝導性ハウジング及び回転接触器 7 1 に、ペイオフ及び巻取りリール位置で、直流電圧が印加される。励起されたストリップは陰極であり、セルベース 3 2 は陽極である。所望の厚さ及び形態で、高純度のリチウム金属によりフィルムを被覆するために、フィルムを制御された速度及び電圧プロファイルで、バスを通して処理する。

【 0 1 0 2 】

一実施形態では、高純度リチウム金属は、誘導結合プラズマ質量分析 ( I C P - M S ) 法を用いて解析した場合、金属基準で少なくとも 9 9 . 9 9 重量 % のリチウム純度を有する。残りの重量の代表的なものは、陰極液の分解から生成される結果として生じる固体電解質界面 ( S E I ) 層である。一実施形態では、陰極液に入ると 1 0 0 % 重量のリチウムを生成することができる。これは、誘導結合プラズマ質量分析 ( I C P - M S ) 法によっ

10

20

30

40

50



て確認された。ここで、高純度リチウム金属を、誘導結合プラズマでイオン化した後、質量分析を行い、高純度リチウム金属中のイオンを分離定量する。誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）法では、リチウム金属は、 $0.45\mu\text{m}$ 超の粒径を有さず、2%未満の有機材料を含む、5%未満の硝酸溶液中に置くことができる。誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）測定のために希釈した場合、溶液中の全溶解固形分（「TDS」）は、0.1%未満でなければならない。誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）解析は、適切な誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）機器を用いて実施することができる。

#### 【0103】

誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）法によって解析される本開示の高純度リチウム金属の実施形態は、百万分の一の重量部で、0.6未満の銀（Ag）、2未満のアルミニウム（Al）、0.2未満のヒ素（As）、0.1未満の金（Au）、0.4未満のホウ素（B）、0.4未満のバリウム（Ba）、0.5未満のベリリウム（Be）、0.1未満のビスマス（Bi）、4未満のカルシウム（Ca）、0.5未満のカドミウム（Cd）、0.4未満のセリウム（Ce）、0.4未満のコバルト（Co）、0.4未満のクロム（Cr）、0.4未満のセシウム（Cs）、0.4未満の銅（Cu）、0.4未満のジスプロシウム（Dy）、0.4未満のエルビウム（Er）、0.5未満のユーロピウム（Eu）、0.7未満の鉄（Fe）、0.4未満のガリウム（Ga）、0.4未満のガドリニウム（Gd）、0.3未満のゲルマニウム（Ge）、0.2未満のハフニウム（Hf）、0.3未満の水銀（Hg）、0.3未満のホルミウム（Ho）、0.5未満のインジウム（In）、0.2未満のイリジウム（Ir）、0.5未満のカリウム（K）、0.4未満のランタン（La）、0.1未満のルテチウム（Lu）、5未満のマグネシウム（Mg）、0.3未満のマンガン（Mn）、0.4未満のモリブデン（Mo）、0.3未満のニオブ（Nb）、0.4未満のネオジム（Nd）、0.9未満のニッケル（Ni）、0.4未満のオスミウム（Os）、10未満のリン（P）、0.1未満の鉛（Pb）、0.5未満のパラジウム（Pd）、0.4未満のプラセオジム（Pr）、0.2未満の白金（Pt）、0.4未満のルビジウム（Rb）、0.1未満のレニウム（Re）、0.3未満のロジウム（Rh）、0.4未満のルテニウム（Ru）、13未満のナトリウム（Na）、19未満の硫黄（S）、0.3未満のアンチモン（Sb）、0.5未満のスカンジウム（Sc）、1未満のセレン（Se）、69未満のケイ素（Si）、0.5未満のサマリウム（Sm）、0.7未満の錫（Sn）、0.5未満のストロンチウム（Sr）、0.1未満のタンタル（Ta）、0.3未満のテルビウム（Tb）、0.4未満のテルル（Te）、0.1未満のトリウム（Th）、0.4未満のチタン（Ti）、0.1未満のタリウム（Tl）、0.2未満のツリウム（Tm）、0.1未満のウラン（U）、0.5未満のパナジウム（V）、0.2未満のタングステン（W）、0.4未満のイットリウム（Y）、0.2未満のイッテルビウム（Yb）、1未満の亜鉛（Zn）、及び0.3未満のジルコニウム（Zr）を含む。従って、リチウム金属中の全不純物は0.002重量%未満である。

#### 【0104】

一実施形態では、高純度リチウム金属は、金属基準で少なくとも99.998重量%のリチウム純度を有する。一実施形態では、高純度リチウム金属は、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）法の最小検出限界を超える不純物を有しない。一実施形態では、高純度リチウム金属は不純物を有さない。

#### 【0105】

印加される電流及び電圧のようなパラメータに応じて、本開示の一実施形態によって得られるリチウムは、ナノロッドの形態をとることができる。従来の方法によって得られたリチウム箔とは対照的に、自己整列ナノロッドは、より低いインピーダンスと増加したレート容量のために、より高い表面積を提供する。ナノロッド形態はまた、非常に望ましい拡散係数及び柔軟な堆積という利点を有する。さらに、リチウムは、望ましくない副反応を引き起こす可能性のある、様々な非伝導性汚染物質及び不純物を含まない。図11A～

1 1 B の顕微鏡写真は、従来技術の方法によって得られたリチウム箔と、本開示によって得られたリチウムナノロッドとの差異を示す。図 1 1 A の右側において、3 つの異なる顕微鏡写真は、電気堆積リチウム金属の予想外の自己整列ナノロッド形態（直径 3 0 0 n m × 長さ 1 0 0 μ m ）を有する銅の上に、本開示によるリチウム膜（9 9 . 9 9 9 8 % 金属基準；厚さ 1 0 0 μ m ）を示す。特に、このナノロッド構成は、樹枝状結晶を含まないより滑らかな表面を有する。対照的に、従来技術のリチウム箔（9 9 . 9 % の金属基準；厚さ 7 5 0 μ m ）の 3 つの異なる顕微鏡写真は、樹枝状結晶のアームを有する表面、及びさらなる樹枝状結晶が成長のための核形成部位として働く表面欠陥及び亀裂を示す。

#### 【0 1 0 6】

図 1 2 は、銅の上の本開示におけるリチウム試料の 2 つの光学顕微鏡写真を示す。リチウム金属フィルムの重量は 5 0 m g である。銅箔基板の寸法は、3 c m × 3 c m （面積）× 1 2 5 μ m の厚さである。図 1 2 の右側の試料に関しては、フィルムの青色が観察され、これはフィルムの純度及び平滑性の肯定的な指標である。青色の外観は構造的着色効果によるものであり、微細な微視的な表面は、薄いフィルムの 2 つの又は表面によって散乱された光波の干渉によって構造的な色を生成する。

#### 【0 1 0 7】

一実施形態では、本開示は、リチウム金属からリチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体を分離する方法であって、方法は、有機水溶液、非水性電解質及び選択的リチウムイオン伝導膜を備える電解セルを供給する工程と、リチウム金属中のリチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体を異なる速度で膜を通過させる工程と、リチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体の少なくとも 1 つを捕捉する工程を含む。この方法は、例えば、特定の電解質を用いて少なくとも 2 回行うことができる。適切な電解質には、1 8 - クラウン - 6 [ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O ] <sub>6</sub>、及び 2 , 2 , 2 - クリプテートなどのクラウンエーテルを含み、どちらも気体相及び溶液相の両方で非常に安定な複合体を形成し、陽イオンに対して高い親和性を有する。他の適切な溶媒には、ジメチルホルムアミド（D M F ）（C H <sub>3</sub> ）<sub>2</sub> N C （O ） H 、及びジメチルスルホキシド（D M S O ）（C H <sub>3</sub> ）<sub>2</sub> S O 、両極性非プロトン性溶媒、及びジメチルアセトアミド（D M A ）C H <sub>3</sub> C （O ） N （C H <sub>3</sub> ）<sub>2</sub> を含む。硫酸アンモニウム（N H <sub>4</sub> ）<sub>2</sub> S O <sub>4</sub> と混合させたポリエチレングリコール（P E G ）及び、2 つの水相においてリチウムイオンの異なる溶媒和状態を生成する溶媒は、有用な分離要因を生成する。大環状ポリエーテルは、P E G リッチ相中の水分子による陽イオンの溶媒和を相殺する。

#### 【0 1 0 8】

L i - 6 及び L i - 7 同位体の分離のために、最終的な金属堆積段階まで、膜の両面に水性電解質を使用することができる。非水性電解質を使用して、複数の水性 - 水性段階を、最終堆積段階を富化するために使用することができる。水性 - 水性段階では、L i C - G C 膜を使用し、又はポリエチレン複合体又はガーネットなどの別の膜を使用することができ、プロトン移動を可能にする。非水性電解質を使用する最終堆積段階では、L i C - G C 膜のような極めて低い透湿性を有する膜が必要となる。

#### 【0 1 0 9】

一実施形態では、本開示は、リチウム金属から富化リチウム - 6 同位体及び / 又は富化リチウム - 7 同位体を得る方法を提供する。富化プロセスは、図 3 のセルを用いて実施される。L i <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> （供給原料）の試料と、得られた 2 つのリチウム金属生成物の試料の同位体比について分析した。一例では、リチウム - 7 分率が約 1 . 0 4 減少し、リチウム - 6 分率が約 1 . 1 7 % 増加したことが観察された。

#### 【0 1 1 0】

高純度リチウム - 7 及びリチウム - 6 は、原子力の用途に使用することができる。例えば、リチウム - 7 水酸化物は、p H 安定剤として加圧水型原子炉冷却システムにおける添加剤として使用され、リチウム - 6 は核融合用のトリチウム源である。

#### 【0 1 1 1】

高純度のリチウムは、以下の生成物に有利に使用される。リチウム金属電極、好ましくはリチウム金属陽極；リチウム金属電極を含む電池、好ましくはリチウム一次電池又はリ

10

20

30

40

50

チウム金属陽極を有する二次電池である。電池のリチウム金属電極に高純度のリチウムを含めることによって、（不純物の少ないために）充放電サイクルを受けるとき、電極は樹枝状結晶の形成を誘発すべきではないので、高純度リチウム金属電極を含む電池は、高いエネルギー密度を有利に達成すると同時に、樹枝状結晶の形成による短絡を減少させて良好な安全性を達成する。

#### 【0112】

別の実施形態において、本開示は、高純度のリチウムを含有する改良リチウム電池を提供する。改良されたリチウム電池は、高純度リチウムを含むリチウム金属電極を含むことができる。高純度のリチウムを含むリチウム金属電極は、改良されたリチウム電池の陽極として使用することが好ましい。改良されたリチウム電池は、リチウム純度がより低い（すなわち、99.9%以下）リチウム金属電極を有する電池よりも、サイクル中の樹枝状結晶の成長に寄与しないので有利である。したがって、改良されたリチウム金属電池は、著しい樹枝状結晶の形成なしに、一次電池又は繰り返し充電及び放電サイクルを受ける二次電池であってもよい。改良されたリチウム金属電池は、原子層堆積（ALD）を介して保護層で生成する電極、及び陰極液によって制御される特定の固体電解質界面（SEI）を使用することができる。改良されたリチウム金属電池は、高いエネルギー密度、サイクル寿命、レート容量及び低インピーダンスを有利に達成し、樹枝状結晶の形成によって引き起こされる短絡による電池の安全性を犠牲にすることなくパルスを維持することができる。

10

#### 【0113】

あるいは、改良されたリチウム電池は、高純度リチウムを用いて生成されたリチウム化合物を含む電極を備えていてもよい。リチウム化合物は、リチウム電池の電極として使用される如何なる既知のリチウム化合物であってもよい。限定するものではないが、コバルト、ニッケル、アルミニウム、マンガン又はこれらの混合物を含むリチウム酸化物、例えば、リチウムコバルト酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）又はニッケル酸リチウム（ $\text{LiNiO}_2$ ）；リン酸リチウム、例えば、リン酸コバルトリチウム（ $\text{LiCoPO}_4$ ）、リン酸鉄リチウム（ $\text{LiFePO}_4$ ）又はリン酸マンガンリチウム（ $\text{LiMnPO}_4$ ）；リチウムカルコゲニド、例えば、 $\text{LiTiS}_2$  又は  $\text{LiVSe}_2$ ；リチウム層状酸化物；リチウム合金を含む。高純度リチウム金属を用いて電極にリチウム化合物を生成させる場合、リチウム化合物全体が高純度であり、典型的には、リチウム金属に伴う不純物を含まず、活物質の濃度が高くなるので、サイクル寿命、充放電レート容量、インピーダンス等の電池特性を向上させることができる。

20

30

#### 【0114】

改良されたリチウム電池は、限定はされないが、携帯型家電製品、軍用電池、マイクロ電池、リチウムイオン電池、宇宙（ウェアラブル アンド クラフト）及び衛星用電池、無人機用電池、フレキシブル電池、パルスに耐性のあるセンサ電池、医療機器、玩具、置き時計、カメラ、海洋機器、又は「バッテリーオンボード（車載用）」を使用する機器、製品の寿命を超えることを意味する電池、を含む製品に有利に使用することができる。例えば、改良されたリチウム電池は、デジタルカメラのようなカメラに使用されてもよい。デジタルカメラや無人機は、LCD画面（リチウムを含む。）とカメラの機械部品を動かすモータによる高いエネルギー消費のために、電池寿命を低下させることで有名だ。したがって、写真を撮ろうとするときの望ましくない時間にカメラがシャットダウンしないように、より高いエネルギー密度とより長い電池寿命を有するデジタルカメラであることが望ましい。従来のリチウム金属一次電池は、エネルギー密度が高いため、リチウムイオン電池と比較してよりコンパクトになり、電池寿命が長くなる。しかしながら、このような一次電池は、リチウム金属陽極中の不純物によって樹枝状結晶が形成され、電気化学的パルスをうまく扱うことができず、著しく純度の低いリチウムを使用している。上述のような高純度リチウムを有する陽極を含むリチウム金属電池を使用することにより、活物質（リチウム金属）が増加し、大幅に長い寿命、容量、より低いインピーダンスを達成でき、樹枝状結晶の形成が低減又は排除される。それにより、デジタルカメラは、従来のリチウ

40

50

ム金属電池と比較して電池寿命が長く、安全性が高い。あるいは、高純度リチウムを用いて形成されたりチウム化合物を含む電極を有するリチウム電池を用いることにより、電極材料中の不純物を低減することができる。それにより、サイクル寿命が改善され、デジタルカメラは、より長い電池寿命を備える。

【0115】

改良されたりチウム電池は、ビデオカメラに使用することもできる。ビデオカメラにとって、バッテリーを頻繁に交換又は再充電する必要なく、より長い時間の事象又はより短い一連の事象を記録できるように、電池の寿命を長くすることが望ましい。また、ビデオカメラをよりコンパクトにするために、高エネルギー密度の電池であることが望ましい。従って、記録の際に持ち運び保持するのがより容易となる。上述したように高純度リチウムを含む陽極を備えるリチウム金属電池を使用することにより、樹枝状結晶の生成を減少させると同時に高エネルギー密度を達成することができる。それにより、不必要に嵩高くすることなく、ビデオカメラの電池の寿命を延ばすことができ、高い安全性を達成できる。あるいは、高純度リチウムを用いて形成されたりチウム化合物を含む電極を備えたりチウム電池を用いることにより、電極材料中の不純物を低減することができ、それにより、ビデオカメラの電池寿命を延ばすことができる。

10

【0116】

改良されたりチウム電池は、ラップトップコンピュータ又はタブレットコンピュータなどのコンピュータに使用することもできる。ラップトップやタブレットなどのポータブルコンピュータに使用される最も一般的なタイプの電池は、リチウムイオン二次電池である。上述した高純度リチウムを用いて形成されたりチウム化合物を含む電極を含むリチウム電池、例えばリチウムイオン電池を使用することにより、コンピュータのサイクル寿命が長くなる。したがって、コンピュータは、従来のリチウムイオン電池のように頻繁に再充電する必要がなくなる。その結果、コンピュータをプラグインや再充電することなく、長時間使用することができる。上述したように高純度リチウムを含むリチウム金属陽極を有するリチウム金属電池を使用することにより、従来のリチウムイオン電池に比べて、コンピュータの安全性を損なうことなく、コンピュータの電池の寿命及びエネルギー密度をさらに向上させることができる。したがって、コンピュータをよりコンパクトにすることができ、電池寿命を長くすることができる。さらに、電池は「膨潤」する傾向がより少なくなり、従って、コンピュータは使用中に加熱する傾向がより少なくなる。

20

30

【0117】

また、改良されたりチウム電池は、スマートフォンのような携帯電話に使用されてもよい。携帯電話を小型化し、より簡単に携帯できるようにするため、携帯電話はコンパクトな電池を必要とする。しかしながら、多くのそのような電話はLCD画面（リチウムを含む）、カメラ、ビデオレコーダーが搭載されているため、スマートフォンなどの携帯電話は多くの電力を使用している。したがって、コンパクト化するだけでなく、高いエネルギー密度を有する携帯電話を提供することが望ましい。上述のような高純度リチウムを含むリチウム金属陽極を有するリチウム金属電池を使用することにより、リチウム金属の高いエネルギー密度を利用して、より小さな電池でより多くの電力を提供することができる。同様に、携帯電話に使用される従来のリチウムイオン電池と比較して、電池の寿命がより長い。高純度リチウム金属を用いてリチウムイオン電池の中にリチウム化合物を生成させたとしても、そのようなリチウムイオン電池を含む携帯電話は、電極の中のリチウム化合物の純度を改善し、従来の方法により生成されたりチウムに伴う不純物がないことにより、従来のリチウムイオン電池に比べて、サイクル寿命が長くなる。

40

【0118】

改善されたりチウム電池は、パーソナルデジタルアシスタントにおいても使用され得る。携帯電話と同様に、パーソナルデジタルアシスタント（「PDA s」）は携帯できるが、大量のデータを格納するためには高電力が必要である。したがって、高エネルギー密度を達成しつつ、パーソナルデジタルアシスタントを可能な限りコンパクトにすることが望ましい。上述のように高純度リチウムを含むリチウム金属陽極を有するリチウム金属電池

50

を使用することにより、パーソナルデジタルアシスタントは、大きな電力を有しながら、リチウム金属の高エネルギー密度を利用して、よりコンパクトな設計を提供することができる。加えて、リチウム金属陽極中の不純物の量が減少するので、樹枝状結晶の形成が阻害される。したがって、パーソナルデジタルアシスタントは、高い安全性及び高いエネルギー密度の両方を有する。あるいは、パーソナルデジタルアシスタントが、上述したような高純度リチウムを含むリチウム化合物電極材料を使用するリチウム電池、例えばリチウムイオン電池を含む場合、パーソナルデジタルアシスタントはより長いサイクル寿命を有することができ、したがって、従来のリチウムイオン電池を使用するパーソナルデジタルアシスタントのように頻繁に再充電する必要がない。

#### 【0119】

また、改良されたリチウム電池は、小さい装置にも使用できる。例えば、置き時計、携帯時計、遠隔車ロック、テレビのようなオーディオ又はオーディオビジュアル装置用のリモコン、スマートホーム装置用のリモコン、センサ、無人機、DVDプレーヤ、コンパクトディスクプレーヤ、又はメディアストリームを含むことができる。これらの装置のサイズが小さいため、高エネルギー密度を提供する非常にコンパクトな電池が必要とされる。したがって、これらの装置は、望ましくは、上述したような高純度リチウムを含む陽極を使用するリチウム金属電池を含むことができる。このようなりチウム金属電池を使用することにより、小型のリモコン装置は、ほとんどのリチウム金属電池における樹枝状結晶形成に関連する問題を回避しながら、リチウム金属の高エネルギー密度を利用して、よりコンパクトな設計を提供することができる。あるいは、装置が高純度リチウム金属を含むリチウムイオン電池（例えば、高純度リチウム金属が電極に使用されるリチウム化合物を形成するために使用される。）を含む場合、リモコン装置は、従来のリチウムイオン電池を用いる装置より長いサイクル寿命を有する。

#### 【0120】

改良されたリチウム電池は、電気自動車に使用することもできる。リチウムイオン電池は、小型で軽量で、充電効率が高いことから、電気自動車での使用が望ましい。しかし、高純度リチウム金属（例えば、高純度リチウム金属が電極に使用されるリチウム化合物を形成するために使用される。）を用いたリチウムイオン電池を備える電気自動車は、従来のリチウムイオン電池に比べてエネルギー密度が高く、したがって、電気自動車は、電池の大きさを大きくすることなく、より多くの電力を供給することができる。高純度リチウム金属を陽極、陰極又は電解質材料として含むリチウム金属電池を使用することによって、電気自動車をさらに改善することができる。リチウム金属陽極は不純物がより少ないので、樹枝状結晶の形成が阻害される。したがって、電気自動車は、樹枝状結晶の形成に伴う安全性の問題を生じることなく、リチウム金属の高エネルギー密度を利用することができる。その結果、電気自動車は、電池の大きさを大きくすることなく、より多くの電力及びより長い電池寿命を提供することができる。一実施形態では、電気自動車はまた、改善されたリチウム金属純度のために、火災を起こしにくい。

#### 【0121】

改善されたリチウム電池は、移植可能な医療装置、例えば、心臓ペースメーカー、インスリンポンプなどの薬物送達システム、神経刺激装置、移植可能な睡眠時無呼吸装置、深部脳神経刺激器、胃刺激器、心臓除細動器、心室補助装置、人工内耳のような聴覚補助装置、涙のグルコースを測定し医師にデータを無線で送信するコンタクトレンズ、心臓再同期化装置、骨成長発生器、及び人工心臓、に使用される。移植可能な医療機器は、通常、患者の健康にとって不可欠であるため、電池を充電する責任を患者に負わせることは望ましくない。移植可能な医療機器はまた、侵襲的な医療処置を介在させて、頻繁に交換する必要がないように、長い電池寿命を必要とする。したがって、これらの医療機器は、リチウム金属陽極を有するリチウム一次電池を一般に使用する。上述のような高純度リチウム金属で形成された陽極を含むリチウム金属電池を使用することによって、樹枝状結晶の形成を減少させることができる。従って、リチウム金属陽極に伴う高いエネルギー密度及び長いバッテリー寿命を利用して、従来のリチウム一次電池に関連する短絡及び安全性の問題

なしに、長い電池寿命を有する移植可能な装置を提供することができる。改良された薄いフィルムのリチウム固体電池は、外部医療機器にも使用することができる。

【0122】

改良されたリチウム電池は、海洋機器においても使用することができる。海洋学者は、旅行するのが困難で高価な遠隔地で働くことが多い。したがって、海洋機器は頻繁に修理する必要はないように、海洋学者は、長い寿命を有する電池パックを必要とする。上述のような高純度リチウムを含む陽極を有するリチウム金属電池を使用することにより、海洋機器は、従来のリチウム一次電池に関連する安全/樹枝状結晶の形成の問題を伴わずに、より長い電池寿命を有することができる。特定の固体電解質界面 (SEI) 層を有する改善されたリチウム電池は、水上無人機及び他の装置のような海洋用途に使用される電池の安全性及び性能を改善する。

10

【0123】

改良されたリチウム電池は、リチウム一次電池、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、薄フィルムリチウムイオン電池、マイクロ電池、可撓性薄フィルム電池、リチウムイオンポリマー電池、リチウム鉄リン酸塩電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池又は金属空気電池、固体二次電池、又はナノワイヤ電池であってもよい。改良されたリチウム電池が、高純度リチウムを含有するリチウム金属電極、陽極又は電解質を含む場合、電池は、樹枝状結晶の形成による短絡による電池の安全性を犠牲にすることなく、有利に高いエネルギー密度を達成する。改良されたリチウム電池が、高純度リチウムを用いて形成されたリチウム化合物を含む電極を含む場合、リチウム化合物全体の純度が向上し、サイクル寿命や充放電率などの電池特性が向上する。

20

【0124】

高純度リチウムは、不純物を吸収し、それにより金属の溶融を促進するための、溶接又ははんだ付け用途のためのフラックスとして有利に使用することができる。リチウム金属は、現在市販されているリチウム金属よりも高い純度を有するので、フラックスはより多くの不純物を吸収することができ、溶融金属の酸化を防止することにより金属の溶融をより良好に促進することができる。

【0125】

高純度リチウムは、また、リチウムを含有する合金又は化合物において有利に使用され得る。例えば、炭酸リチウム、クエン酸リチウム及びオロチン酸リチウムのような高純度のリチウムを含むリチウム塩は、うつ病及び双極性障害のような精神障害を治療する精神安定剤として製薬業界で使用され得る。純度は、ヒト又は他の動物によるそれらの使用のため、医薬品において特に重要である。上述した高純度リチウム金属を含有する医薬化合物を提供することにより、従来の方法で生成されたリチウム金属を用いて生成されたリチウム化合物に比べて、化合物全体の純度を向上させることができる。他のリチウム合金の例として、Alcoa は、機体の軽量化のために航空機の本体に、リチウムアルミニウム合金を使用する。より高純度のリチウムを使用すると、合金中の不純物が減少し、性能が改善され、間隙欠陥が減少する。電気自動車 (EV) のフレームに改良された合金を使用することで、重量を軽くし、より長く継続する走行距離を得ることができる。

30

【0126】

高純度リチウムは、リチウム石けん、例えば、ステアリン酸リチウム；リチウム石鹸を含有するグリース；酸化リチウム；酸化リチウムを含む耐熱食器；フッ化リチウム；フッ化リチウムを含む光学材料；リチウム化合物を含む光学材料；有機リチウム化合物；有機リチウム化合物を含むポリマー；水素化リチウム；リチウム金属を含む合金に、使用される。リチウム金属は、現在市販されているリチウム金属よりも高い純度を有するので、高純度リチウムを用いて生成されたリチウム化合物又は合金は、望ましく全体の不純物レベルが低い。

40

【0127】

一実施形態では、電解セルは、フローセル、バルク陰極液を有するセル、又は独立型フロー電池であってもよい。セルの陽極液側は、先の実施形態と同じ方法で動作する。炭酸

50

リチウムを分離させ、リチウムイオンを溶液にイれて $\text{CO}_2$ を排出する硫酸溶液が、好ましい陽極液システムであるが、これまでに提案された代替案も許容される。セルの陰極液側は、100%の揮発性電解質を含む流動システム又はバルク流体システムである。あるいは、 $\text{LiOH}$ は電解質とすることができ、不揮発性部分のみが、生成された $\text{LiOH}$ と同じである。水酸化リチウム－水和物を生成する目的のために、水酸化アンモニウム、 $\text{NH}_3(\text{aq})$ (アンモニア水)、又は $\text{LiOH}$ 溶液のような他の適切な電解質のような弱い電解質を使用することができる。このシステムは、 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 電解質の沸点(27)未満の大気圧で稼働される。又は封止されたシステム(リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック( $\text{LiC}-\text{GC}$ )膜に亘る圧力勾配を最小限にする。)は、システムの両側で圧力を均等にして少し上昇させ、 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 溶液の沸点を上昇させる。他の100%揮発性陰極液を使用することもできる。より高い伝導率を有する100%揮発性陰極液が望ましい場合がある。

10

#### 【0128】

電解質として水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )を用いる場合、リチウムが膜を介して処理されるので、処理中に $\text{LiOH}$ の濃度が増加する。 $\text{LiOH}$ の濃度が増加し、溶液の $\text{pH}$ が増加するので、 $\text{LiOH}$ 電解質の一部を定期的に流出させ脱水し、脱イオン水により置換して溶液の $\text{pH}$ を下げて、所望の操作範囲に戻す。循環陰極液中で特定の濃度を維持する連続的な制御も使用することができる。そのような場合、 $\text{LiC}-\text{GC}$ 膜の伝導性を高めるために、動作温度を上昇させることができる(ただし、 $\text{LiOH}$ 電解質の沸点未満に留める)。

20

#### 【0129】

リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック( $\text{LiC}-\text{GC}$ )プレートの伝導率は、室温で、約 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 又は $0.3 \text{ mS/cm}$ である。 $5 \sim 10\%$ の $\text{NH}_3(\text{aq})$ の伝導率は、室温で約 $1115 \text{ mS/cm}$ である。セルに印加される電圧により、膜に亘りリチウムイオンが陰極液に移行する。リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック( $\text{LiC}-\text{GC}$ )プレートを通る $\text{Li}^+$ イオン流速に対する正確な電圧を決定する必要がある。リチウムイオンをリチウム金属に変換するのに必要な電位未満に電圧が保持されると、リチウムイオンは陰極液中の溶液中に残るであろう。理論に束縛されることを望むものではないが、電流が流れるまで(陰極での $\text{Li}-\text{M}$ 生成を示す。)電圧が上昇し、その後、電流がゼロになるまで低下させると、 $\text{Li}^+$ が依然としてリチウムイオン伝導性ガラス-セラミック( $\text{LiC}-\text{GC}$ )プレートを通過する、と考えられている。膜に亘って許容可能なリチウムの移行速度をもたらすのに必要な電圧により、陰極でのリチウム金属がメッキされる結果となった場合、リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック( $\text{LiC}-\text{GC}$ )膜上にシャッターを使用することによって、リチウム金属を陰極液に再溶解させることができる。非伝導性(ポリプロピレンなど)が所定の位置にあれば、リチウム金属は陰極溶液と反応して陰極溶液に溶解するはずである。

30

#### 【0130】

次いで、陰極液は、バルク陰極液のバルク処理又は流動陰極液の連続蒸留法のいずれかによって、水酸化リチウム－水和物に変換することができる。バルク処理では、バルク陰極液を真空チャンバに移し、陰極液を加熱して揮発性電解液を排出し、純粋なリチウム金属又は水酸化リチウムを残す(水が蒸発する最後の成分である場合)。陰極液として $\text{NH}_3(\text{aq})$ を使用する場合、 $\text{NH}_3$ は最初に蒸発し、凝縮器で再生できる。そして水が蒸発し、再生される。その結果、乾燥レベルに応じて、水酸化リチウム(無水)又は水酸化リチウム－水和物が得られる。

40

#### 【0131】

限定ではなく一例として、以下の実施例は、本開示の高純度リチウム金属を生成する様々な方法を例示するものである。以下のプロセスは、例示のみのために提供され、それらは、所望される特別な特徴に応じて、必要な程度まで当業者によって変更され得る。

#### 【0132】

(実施例1)

50

実施例 1 で使用されるセルが、図 4 において模式的に示される。セル 110 は、セルカパー 116、リテーナ 118、白金 (Pt) 陽極 112、陰極 124、及び多孔性のポリオレフィンフラットフィルム膜 122 に組み込まれたリチウムイオン伝導性バリアフィルム 120 を備えるリチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 114 を含む。支持されたリチウムイオン伝導性ガラス - セラミックバリアフィルム (LiC - GC - BF) 多層は、陰極 124 とリチウムイオン富化電解質 18 との間に介在する (図 1 及び図 2 に示す。)。セルはさらに、ガスケット 128 を有する Teflon (登録商標) スリーブ支持構造 126 を含む。1つのガスケットは、電解質が陽極室から陰極室に漏れないように、リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) とハウジングとの間をシールする。他のガスケットは、リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) プレートの破損を防ぐために、Teflon (登録商標) スリーブによるリチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) の均一な圧縮を可能にする。

10

#### 【0133】

セル 110 は、白金処理され、1' x 4' で、ロジウムとパラジウムのジュエリーメッキを施されたチタン陽極である陽極 112 を含む。陰極は、1.4 インチの円形の、社内製造されたパラジウム陰極ディスクである。リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 114 材料は、Ohara 社、23141 Arroyo Vista、Rancho Santa Margarita、California 92699 から提供された、LICGC (登録商標) G71-3 N33 であり、DIA2 IN x 150  $\mu$ m のテープキャスト、厚さ 150  $\mu$ m、2 インチの円形である。

20

#### 【0134】

リチウムイオン伝導性バリアフィルム (Li - BF) 120 は、韓国のウルサンにあるウルサン国家科学技術院、Dr. Hyun - Kon Song により供給され、Alfa Aesar から調達した在庫番号 H61502 の、シアノエチルポリビニルアルコール (PVA - CN) ポリマー；98% の LiPF<sub>6</sub> (ヘキサフルオロリン酸リチウム)；製品番号 754935、Sigma Aldrich から提供の 98% の EMC (エチルメチルカーボネート)；製品番号 676802S、Sigma Aldrich、から提供の EC (エチレンカーボネート)、無水物；及び Asahi 社からの ND420 ポリオレフィンフラットフィルム膜である多孔膜、から製造される。

30

#### 【0135】

リチウムイオン伝導性バリアフィルム (Li - BF) 120 は、アルゴンでバージされたグローブバッグ中で製造される。グローブバッグには、電解質製造プロセスの開始前に、すべての材料、精密スケール、シリンジ、及び他のセル構成要素が装填され、そして充填され、4 回排気される。

#### 【0136】

有機ゲル電解質を、以下のように混合する：バイアルに 4.0 ml のエチルメチルカーボネート (EMC) を入れる。エチレンカーボネート (EC) は、約 140 °F に加熱することによって液化され、2.0 ml のエチレンカーボネート (EC) がバイアルに添加される。0.133 g (2 重量%) のシアノエチルポリビニルアルコール (PVA - CN) ポリマーをバイアルに加え、混合物を 1 時間攪拌してシアノエチルポリビニルアルコール (PVA - CN) を溶解させる。次いで、固体電解質界面 (SEI) 形成添加剤として 0.133 g (2 重量%) のフルオロエチレンカーボネート (FEC) を添加し、0.972 g (1 M) の LiPF<sub>6</sub> を加えて混合して、有機ゲル電解質混合物を完成させる。あるいは、電解質は、107.3 g のジメチルカーボネート中に 15.2 g の LiPF<sub>6</sub> を含む 1.0 M の DMC - LiPF<sub>6</sub> 溶液であってもよい。次に、電解セルをグローブバッグ内で組み立てる。リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 及びガスケットを所定の位置に配置して、陽極室と陰極室は互いに密閉される。有機ゲル電解質混合物を用いてリチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) の陰極側を湿らせ、Hipore<sup>TM</sup> 膜をリチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) の陰極側に置き、再び有機ゲル電解質混合物で湿らせた。次いで、陰極ディスクを有機ゲル

40

50



混合物の上に置く。セルを Mylar (登録商標) バッグに入れ、アルゴンバージ下で密封する。組み立てたセルを備えた密閉された Mylar (登録商標) バッグを、60 のオープンに24時間入れて電解液をゲル化させる。

#### 【0137】

電解セルをオープンから取り出し、アルゴンでバージされたグローブバッグに入れ、室温まで冷却させる。クリアポリプロテプを使用して、陰極ディスクの上の空の空間を密閉し、電極ワイヤを固定する。電解セルは、使用の準備ができており、グローブバックから取り外され、電解液循環システムに接続される。

#### 【0138】

電解質 18 は、200 ml の脱イオン水と 500 ml の 20 重量% 硫酸の中に、120 g の炭酸リチウムを入れて調製される。硫酸をゆっくりと炭酸リチウム懸濁液に添加し、よく混合する。未溶解の炭酸リチウムを沈殿させる。上清は、18 重量% のリチウムストック溶液から収集される。18 重量% のリチウム溶液は、pH 9 の測定値を有する。溶液の pH は、20 重量% の硫酸の添加によって低下する。再び、硫酸をゆっくりと添加して、発泡を最小にする。18 重量% のリチウムストック溶液を pH 4.5 に調整する。好ましい pH は pH 3.0 と pH 4.5 の間であり、最も好ましくは pH 3.0 と pH 4.0 の間であるが、この方法は pH 7.0 以下で行うことができる。pH が 7.0 を超えると、溶液中に炭酸塩が生じる。

#### 【0139】

次に、電解質混合物を循環システムに注ぐ。循環ポンプを準備し、溶液を30分間循環させて漏れをチェックする。

#### 【0140】

リチウムイオン富化電解質 18 は、リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック - バリアフィルム (LiC - GC - BF) 多層 114 / 120 及び陽極 112 を過ぎて、セル 110 の上半分を流れる。電位がシステムに印加されると、リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック - バリアフィルム (LiC - GC - BF) 多層 114 / 120 システムの下、移動する陰極の上にリチウム金属が蓄積する。

#### 【0141】

Gamry Reference 3000 Potentiostat / Galvanostat / ZRA が、セル 110 に取り付けられている。パルスは、80 又は 60 mA h で開始し2秒間持続し、次に約 3 V から約 3.6 V の電圧となる。3 ~ 6 ボルトの電圧では、重要な活性はない。電圧が 10 V まで上昇すると、システムが応答する。電圧を 11 vdc まで上げると、アンペア数が増加する。セルの陽極側のガス発生は 11 vdc で認められなかった。Gamry Reference 3000 は 11 vdc を超えない。11 vdc でガス発生が起こらなかったため、電圧が増加していたとすると、減少率は非常に高くなる可能性がかなり高い。陽極での酸素生成を無視して達成するならば、さらに高い電圧及び低下率が好ましい。時間ゼロでの電解質の pH は 4.46 である。溶液の pH は、35 分後に 4.29 に減少し、実験の最後では 4.05 である。pH の低下は、電解液からのリチウムイオン除去を示す。

#### 【0142】

実験の開始時には、20 mA のアンペア数が示されている。アンペア数は30分後に徐々に 60 mA に増加する。アンペア数はこの値で保持され次の30分間かなり安定している。実験のタイマーとグラフを30分間停止して、実験を延長する (電圧は 11 vdc で保持される)。約 65 分の運転時間後に、大きなアンペア数のスパイクと急激な活発なガス発生が、セルの陽極側でみられる。これは、リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック - バリアフィルム (LiC - GC - BF) 114 / 120 膜の破壊の兆候である。

#### 【0143】

セル 110 が開放され、陰極 124 が、リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック - バリアフィルム (LiC - GC - BF) 114 / 120 を通って漏れる電解液にさらされると、急速なガス発生と明るい白炎が観察され、リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック

10

20

30

40

50

- バリアフィルム (LiC - GC - BF) 114 / 120 膜システムを介して、セルが、硫酸水溶液中のリチウムイオンを電気分解することにより、リチウム金属を生成することの証明となる。

【0144】

(実施例2)

実施例2で使用したセルを、図3Dに模式的に示す。セルは、スリーブ1、セル本体3、陰極5、陽極9、リチウムイオン伝導性陰極液10を有するリチウムイオン伝導性ガラスセラミックス (LiC - GC) 膜2、リチウムイオン含有電解質11、及びを2つの室の間の液体シールとしてリング4、を備える。電解質11と陰極液10との間には、支持されたリチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 膜2が介在する。セルはさらに、堆積中に陰極液10と接触する支持陰極5と、電解質11の中の陽極9を含む。陽極室から陰極室への電解液の漏れを防止するために、セル本体とスリーブとの間をひとつのリング4でシールする。

10

【0145】

セルは、強い硫酸に相溶である陽極9を含む。1" x 4" ロジウムとパラジウムのジュエリーでメッキされた白金処理されたチタン陽極を、試験セルに使用したが、セルの陽極側に水を電気分解するための電気経路がないため、高過電位陽極は必要ないかもしれない。使用した陰極は、社内で製造された1.4インチの円形のパラジウム陰極ディスクであった。しかしこれは、陰極液10及びリチウム金属と相溶である異なる材料とすることができる。リチウムイオン伝導性ガラス - セラミック (LiC - GC) 材料は、Ohara社、23141 Arroyo Vista, Rancho Santa Margarita, California 92699から提供された、LICGC (登録商標) G71-3 N33であり、DIA2 IN x 150  $\mu$ mのテープキャスト、厚さ150  $\mu$ m、2インチの円形である。

20

【0146】

陰極液10にはいくつかの電解質を用いることができ、電解質は、単純なリチウム電池電解質である、例えば、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート中のリチウムヘキサフルオロホスフェート溶液 (EC - DMC - LiPF<sub>6</sub>)、ジメチルカーボネートとリチウムヘキサフルオロホスフェート (DMC - LiPF<sub>6</sub>) との混合物、トリフルオロメタンスルホンイルイミド (TFSI) イオン性液体系電解質、例えば、N - ブチル - N - メチルピロリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホンイル) イミド (Py<sub>14</sub>TFSI)、又はエーテル系電解質、例えば1,3 - ジオキソラン (エチレングリコールメチレンエーテル)、又はスルホン系電解質、例えば、スルホンのようなスルホン系エチルメチルスルホン (EMS)、例えば、メトキシメチルスルホン (MEMS) 又はテトラメチルスルホン (TMS) は、高電圧で動作する電気自動車電池用の固体電解質界面 (SEI) 層を有するリチウムを生成するのに適した候補であり、より複雑なリチウムイオン伝導性バリアフィルム (Li - BF)、を含む。

30

【0147】

電解質11は、200mlの脱イオン水と500mlの20重量%硫酸の中に120gの炭酸リチウムを入れて調製される。硫酸をゆっくりと炭酸リチウム懸濁液に添加し、よく混合する。未溶解の炭酸リチウムを沈殿させる。上清を、18重量%のリチウムストック溶液であるストック溶液から回収する。18重量%のリチウム溶液は、pH9の測定値を有する。溶液のpHは、20重量%の硫酸の添加によって低下する。再び、硫酸をゆっくりと添加して、発泡を最小にする。18重量%のリチウムストック溶液をpH4.5に調整する。好ましいpHはpH3.0とpH4.5の間であり、最も好ましくはpH3.0とpH4.0の間であるが、このプロセスはpH7.0以下で行うことができる。pHが7.0を超えると、溶液中に炭酸塩が生じる。

40

【0148】

次に、電解質混合物を循環システムに注ぐ。循環ポンプを準備し、溶液を30分間循環させて漏れをチェックする。

50

## 【0149】

リチウムイオン富化電解質11は、リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)膜2と陽極9を過ぎてセル本体3の下半分を流れる。システムに電位が印加されると、リチウム金属が、リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)膜上の陰極上に堆積する。

## 【0150】

Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRAが、陰極5及び陽極9に取り付けられている。パルスは、80又は60mA hで開始し2秒間持続し、次いで約3ボルトから約3.6ボルトとなる。3~6ボルトでは重要な活性はない。電圧が10Vに上昇すると、システムが応答する。電圧を11Vdcに上げると、アンペア数が増加する。電池の陽極側のガス発生は11Vdcで認められなかった。

10

## 【0151】

図3A~図3Eは、陰極の位置決めをする陰極支持体を含む挿入/引戻モジュールに適合したセルを示す。支持体は、リチウムを形成するために陰極を近づけたり離したりするサーボモータなどによって駆動することができる。非伝導性スリーブ1は、液体陰極液10を含み、陽極室と陰極室との間に電気絶縁を提供する。

## 【0152】

リチウムを生成するために、リチウムイオン含有酸電解質は、セルの陽極側に導かれる。陰極側は適切な無水電解質で満たされ、次に陰極が電解液に挿入され、電位が印加されて電解プロセスが開始される。陰極は引き抜くことができ、形成されたリチウムは陰極のすぐ近くで回収され、陰極は再び挿入される。

20

## 【0153】

この方法は、完全にスケラブルで費用対効果の高い自動化生産方法を提供する。1つの態様では、各セルへの電流を監視するための制御装置がシステムに組み込まれている。リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)膜の破損に起因して、電流の急激な増加は、水電解を示す。このとき、陰極が引っ込められ、酸電解液からセルが分離され、他のセルが製造を続けることができる。その後、セル単位を変更して、そのセルで生産を再開することができる。

## 【0154】

炭酸リチウムはプロセス供給原料である。供給原料として、純度が90%と低い炭酸リチウムを使用することができる。炭酸リチウムは硫酸溶液に加えられ、これがCO<sub>2</sub>を放出し、リチウムイオンが溶液中に入る。炭酸リチウムからの酸素は、溶液と反応してヒドロニウムイオンを中和するか、又はヒドロキシルイオンを形成する(pHの上昇によって示される)。)。電解セルを横切って電位を印加すると、リチウムイオンは、リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)膜を通して移動し、陰極上にリチウム金属を形成する一方、ヒドロキシルイオンの変換、又は水をヒドロニウムイオンに戻すことによって、酸素が陽極で生成される(電解中のpHの低下によって示される)。)。この実施例によれば、陽極室と陰極室は電氣的に切り離され、唯一の電子流はリチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)膜を通るリチウムイオンの流れである。陰極には電子が供給され、リチウムイオンをリチウム金属に変換する。電子は、炭酸リチウムの添加中に生成された水又はヒドロキシルイオン(OH<sup>-</sup>)から、陽極で引き渡される。セルの陰極側の非水性電解質は、任意の適切な液体又はゲル電解質であり得る。例えば、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートにリチウムヘキサフルオロホスフェート溶液を加えた混合物(EC-DMC-LiPF<sub>6</sub>)、又はジメチルカーボネート(DMC-LiPF<sub>6</sub>)混合物中のリチウムヘキサフルオロホスフェート溶液が適している。

30

40

## 【0155】

実施例2のプロセスでは、陰極は、リチウムイオン伝導性ガラス-セラミック(LiC-GC)膜からの間隔で、セルに陰極を挿入し、それによって他のプロセスによって必要とされるバリア層を除去する。陰極及び陽極室は、他のプロセスで提案されているように

50

電氣的に結合されておらず、代わりに電氣的に絶縁されている。その結果、リチウムイオンのみが膜を通して流れる。陽極上の水の電氣分解は、関連する寄生電氣の水の電解による損失と同様に阻害される。これにより、より高い電圧を使用することが可能になる。

電解質： $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$   $\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

供給原料反応： $2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Li}^+ + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (pHを低下させる。)

$2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Li}^+ + 2\text{CO}_2 + 2\text{OH}^-$  (pHを低下させる。)

陽極反応： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$

$2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$

陰極反応： $4\text{Li}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{Li}(\text{s})$

ネット： $2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{電氣} \rightarrow 4\text{Li}(\text{s}) + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$   $2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{電氣} \rightarrow 4\text{Li}(\text{s}) + 2\text{CO}_2 + 2\text{OH}^-$

【0156】

(実施例3)

リチウム金属は、実施例2のセル及びプロセス条件を用いて取得した。但し、ステンレス鋼を陽極として使用し、銅ディスクを陰極として使用し、陰極を固定し、挿入/引戻モジュールを実装しなかったこと、を除く。

【0157】

陰極5上に形成されたりチウム金属は、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法を用いて解析した。具体的には、高純度リチウム金属を誘導結合プラズマでイオン化した後、質量分析を行い、高純度リチウム金属中のイオンを分離定量する。結果を以下の表1に示す。

【0158】

10

20

【表 1】

Li	99.9921 at % リンを含む。 99.9648 wt % リンを含む。 99.9997 wt % 金属基準(リンを排除)
B	0
Na	0
Mg	2.37 ppb
Al	0
P	781 ppb
K	0
Ca	0
Cr	0
Mn	0
Fe	1.8 ppb
Ni	0
Cu	試験せず
Zu	1.1 ppb
Sr	試験せず
Ba	試験せず

10

20

30

40

50

## 【0159】

リンの存在は、膜の陰極側に含まれる電解質  $\text{LiPF}_6$  に起因すると考えられる。特に、リンの含有の程度は、フィルム表面、すなわちフィルム電解質界面に限定される。X線光電子分光法(XPS)分析により、膜表面(10nmまで)にのみリンの存在が確認され、その深さより下により純粋なリチウム金属コアが確認された。一実施形態では、リンを除去するために後処理ステップを含めることができる。

## 【0160】

リチウム金属は、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)法で分析すると、リチウム、マグネシウム、リン、鉄、亜鉛以外のいかなるイオンも含まない。具体的には、リチウム金属は、以下の不純物、水銀、ホウ素、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、クロム、マンガン、ニッケルのいずれも含まない。

## 【0161】

表1に示すように、リチウム金属は、少なくとも99.96重量%(リンを含む。)のリチウム純度を有し、金属基準で(リンを除く。)少なくとも99.9997重量%のリ

チウム純度を有する。しかしながら、発明者は、鉄の存在は、試料を輸送するためのステンレス鋼容器の使用によるものであり、鉄不純物は実験室での処理の結果であり、実際のリチウム金属試料の含有量ではないと考えている。さらに、発明者は、亜鉛及びマグネシウムの存在は、試験環境において空気調和機の使用に起因する誤差に起因すると考えている。したがって、一実施形態では、リチウム金属は微量の不純物も含まない可能性もある。発明者はまた、リンの存在は、得られた固体電解質界面（SEI）層を形成するLiPF<sub>6</sub>を含む陰極液の使用によるものであると考えている。したがって、一実施形態では、リチウム金属の純度は、金属基準で99.998重量%より高く、固体電解質界面（SEI）層を形成しない陰極液10中の電解質を使用すると100%であり得る。リチウムイオンのみが陰極液10に入り、様々な電解液を陰極液10に使用することができ、結果として最適な固体電解質界面（SEI）層が形成されるか、全く形成されなくてもよいので、これらの値は異なる（制御することができる）。

10

**【0162】**

本明細書に記載された現在の好ましい実施形態に対する様々な変更及び改変は、当業者には明らかであると理解されるべきである。そのような変更及び修正は、本主題の精神及び範囲から逸脱することなく、かつ意図された利点を損なうことなく行うことができる。したがって、そのような変更及び修正は添付の特許請求の範囲によってカバーされることが意図される。

**【0163】**

（付記）

20

（付記1）

選択的リチウムイオン伝導層を用いて得られるリチウム金属生成物であって、金属基準で99.96重量%より高い純度を有するリチウム金属を含む、リチウム金属生成物。

**【0164】**

（付記2）

前記選択的リチウムイオン伝導層が、活性金属イオン伝導性ガラス又はガラス-セラミックを含む、付記1に記載のリチウム金属生成物。

**【0165】**

（付記3）

30

前記選択的リチウムイオン伝導層が、リチウムイオン伝導性バリアフィルムを含む、付記2に記載のリチウム金属生成物。

**【0166】**

（付記4）

前記リチウム金属生成物が、前記選択的イオン伝導層を用いてリチウム塩から前記リチウム金属を抽出することにより得られる、付記1に記載のリチウム金属生成物。

**【0167】**

（付記5）

前記リチウム金属がストリップ材料上に被覆される、付記1に記載のリチウム金属生成物。

40

**【0168】**

（付記6）

少なくとも1つの固体電解質中間層を含む、付記1に記載のリチウム金属生成物。

**【0169】**

（付記7）

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、付記1に記載のリチウム金属生成物。

**【0170】**

（付記8）

前記リチウム金属が、水銀、ホウ素、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、クロム、マンガン及びニッケルからなる群から選択される少なくとも1つの不純物を

50

含まない、付記 1 に記載のリチウム金属生成物。

【0171】

(付記 9)

金属基準で少なくとも 99.99 重量%の純度を有するリチウム金属を含む、リチウム金属電極。

【0172】

(付記 10)

前記リチウム金属が水銀を含まない、付記 9 に記載のリチウム金属電極。

【0173】

(付記 11)

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、付記 9 に記載のリチウム金属電極。

【0174】

(付記 12)

前記リチウム金属が、制御された固体電解質中間層の意図的な生成物であるものを除いて、他の金属を含まない、付記 9 に記載のリチウム金属電極。

【0175】

(付記 13)

前記リチウム金属が、金属基準で少なくとも 99.998 重量%の純度を有する、付記 9 に記載のリチウム金属電極。

【0176】

(付記 14)

陰極と、陽極と、電解質と、を含み、

前記陽極及び前記陰極の少なくとも一方は、金属基準で少なくとも 99.99 重量%の純度を有するリチウム金属を含む、電池。

【0177】

(付記 15)

前記電池は、リチウム一次電池、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、薄膜リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、リン酸鉄リチウム電池、リチウム硫黄電池、固体リチウム電池、リチウム空気電池、及びナノワイヤ電池からなる群から選択される、付記 14 に記載の電池。

【0178】

(付記 16)

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、付記 14 に記載の電池。

【0179】

(付記 17)

陰極、陽極及び電解質を含む電池を備えるセンサであって、

前記陽極及び前記陰極の少なくとも一方が、金属基準で少なくとも 99.99 重量%の純度を有するリチウム金属を含む、センサ。

【0180】

(付記 18)

陰極、陽極及び電解質を含む電池を備える装置であって、

前記陽極及び前記陰極の少なくとも一方は、金属基準で少なくとも 99.99 重量%の純度を有するリチウム金属を含み、

当該装置が、カメラ、ビデオカメラ、コンピュータ、携帯電話、パーソナルデジタルアシスタント、置時計、携帯時計、リモートカーロック、センサ、及びリモコンであってオーディオ装置、オーディオビジュアル装置、海洋装置、キャパシタ、及びメタキャパシタのうち少なくとも 1 つに用いられるリモコン、からなる群から選択される、装置。

【0181】

(付記 19)

前記オーディオ装置及び前記オーディオビジュアル装置の少なくとも一方は、テレビ、

10

20

30

40

50

DVDプレーヤ、コンパクトディスクプレーヤ、及びメディアストリーマからなる群から選択される、付記 18 に記載の装置。

【0182】

(付記 20)

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、付記 18 に記載の装置。

【0183】

(付記 21)

陰極、陽極、及び電解質を含む電池を備える電気自動車であって、

前記陽極は、金属基準で少なくとも 99.99 重量%の純度を有するリチウム金属を含む、電気自動車。

10

【0184】

(付記 22)

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、付記 21 に記載の電気自動車。

【0185】

(付記 23)

電気自動車、飛行機、無人機 (drone)、宇宙船、及び衛星からなる群から選択される物品であって、

陰極、陽極、及び電解質を含み、前記陽極と前記電解質の少なくとも一方は、金属基準で少なくとも 99.99 重量%の純度を有するリチウム金属を含む電池と、

金属基準で少なくとも 99.99 重量%の純度を有するリチウム金属を含むリチウム合金を含む本体と、

20

を含む物品。

【0186】

(付記 24)

陰極、陽極、及び電解質を含む電池を備える移植可能な医療装置であって、

前記陽極は、金属基準で少なくとも 99.99 重量%の純度を有するリチウム金属を含む電池を備える、

移植可能な医療装置。

【0187】

(付記 25)

心臓ペースメーカー、薬物送達装置、神経刺激器、心臓細動除去器、心室補助装置、聴覚補助装置、心臓再構成装置、骨成長発生器及び人工心臓、睡眠時無呼吸用移植装置、人工内耳及びコンタクトレンズからなる群から選択される、付記 24 に記載の移植可能な医療装置。

30

【0188】

(付記 26)

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、付記 24 に記載の移植可能な医療装置。

【0189】

(付記 27)

金属基準で少なくとも 99.99 重量%の純度を有するリチウム金属から生成される、医薬化合物。

40

【0190】

(付記 28)

炭酸リチウム、クエン酸リチウム及びオロチン酸リチウムからなる群から選択されるリチウム塩を含む、付記 27 に記載の医薬化合物。

【0191】

(付記 29)

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、付記 28 に記載の医薬化合物。

【0192】

(付記 30)

50



金属基準で少なくとも 99.99 重量 % の純度を有するリチウム金属から生成されるリチウム金属化合物であって、

水酸化リチウム、ステアリン酸リチウム、リチウムグリース、酸化リチウム、フッ化リチウム、有機リチウム化合物、有機リチウム化合物を含むポリマー、及び水素化リチウムからなる群から選択される、リチウム金属化合物。

【0193】

(付記 31)

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、付記 30 に記載のリチウム金属化合物。

【0194】

(付記 32)

金属基準で少なくとも 99.99 重量 % の純度を有するリチウム金属から生成される、リチウム金属合金。

【0195】

(付記 33)

前記リチウム金属が金属不純物を含まない、付記 32 に記載のリチウム金属合金。

【0196】

(付記 34)

選択的リチウムイオン伝導層を用いてリチウム塩からリチウム金属を抽出する工程と、前記リチウム金属を脱イオン水で処理して、水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物を生成する工程と、

を備える水酸化リチウムを製造する方法。

【0197】

(付記 35)

水酸化リチウム一水和物を備える電極であって、

前記水酸化リチウム一水和物は、

選択的リチウムイオン伝導層を用いてリチウム塩からリチウム金属を抽出し、前記リチウム金属を脱イオン水で処理して水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物を生成させることによって得られる、電極。

【0198】

(付記 36)

水酸化リチウムを含む電極を備える電池であって、

前記水酸化リチウムは、選択的リチウムイオン伝導層を用いてリチウム塩からリチウム金属を抽出し、前記リチウム金属を脱イオン水で処理して水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物を生成させることによって得られる、電池。

【0199】

(付記 37)

水酸化リチウム一水和物を含む電極を備える電池であって、

前記水酸化リチウム一水和物は、選択的リチウムイオン伝導層を用いてリチウム塩からリチウム金属を抽出し、前記リチウム金属を脱イオン水で処理して水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物を生成させた後、真空脱水又は不活性条件下で水酸化リチウム一水和物を生成させる他の方法を施すことによって得られる、電池。

【0200】

(付記 38)

水酸化リチウムを含む電極を備える電池であって、

前記水酸化リチウムは、選択的リチウムイオン伝導層を用いてリチウム塩からリチウム金属を抽出し、前記リチウム金属を脱イオン水で処理して水酸化リチウム及び水酸化リチウム一水和物を生成させることによって得られる、電池。

【0201】

(付記 39)

リチウム金属からリチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体を分離する方法であって、

10

20

30

40

50

有機水溶液と、非水性電解質と、選択的リチウムイオン伝導膜とを含む電解セルを提供する工程と、

前記リチウム金属中のリチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体を、異なる速度で前記膜を通過させる工程と、

リチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体の少なくとも一方を捕捉する工程と、  
を備える方法。

【0202】

(付記40)

18 - クラウン - 6、2, 2, 2 - クリプテート、及びポリエチレングリコールからなる群から選択される電解質を用いて、少なくとも2回実施される、付記39に記載の方法。

10

【0203】

(付記41)

有機水溶液と、非水性電解質と、選択的リチウムイオン伝導膜とを含む電解セルを提供する工程と、

リチウム金属中のリチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体を、異なる速度で前記膜を通過させる工程と、

リチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体の少なくとも一方を捕捉する工程と、を備える方法により、リチウム金属から得られる富化リチウム - 6 同位体。

20

【0204】

(付記42)

前記方法は、18 - クラウン - 6、2, 2, 2 - クリプテート、及びポリエチレングリコールからなる群から選択される電解質を用いて2回実施される、付記41に記載の富化リチウム - 6 同位体。

【0205】

(付記43)

有機水溶液と、非水性電解質と、選択的リチウムイオン伝導膜とを含む電解セルを提供する工程と、

リチウム金属中のリチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体を、異なる速度で前記膜を通過させる工程と、

30

リチウム - 6 及びリチウム - 7 同位体の少なくとも一方を捕捉する工程と、を備える方法により、リチウム金属から得られる富化リチウム - 7 同位体。

【0206】

(付記44)

前記方法は、18 - クラウン - 6、2, 2, 2 - クリプテート、及びポリエチレングリコールからなる群から選択される電解質を用いて2回実行される、付記43に記載の方法。

【0207】

(付記45)

セル本体と、

40

前記セル本体内の、リチウムイオンと陰イオンとを含有する硫酸溶液と、

前記セル本体内の陽極と、

前記セル本体内で移動可能な対向し調整可能な陰極と、

前記セルの陰極側の陰極液と、

前記陰極と前記電解質水溶液との間に介在する ( i n t e r c a l a t e d ) 伝導性ガラス - セラミック複合層と、を備えるリチウム生成セル。

【0208】

(付記46)

前記複合層が、リチウム金属イオンの伝導率が少なくとも  $10^{-4} \text{ S / cm}$  である非反応性ガラス - セラミック複合層から本質的になる、付記45に記載のリチウム生成セル。

50

## 【 0 2 0 9 】

( 付 記 4 7 )

前記複合層までの間隔内に挿入可能な陰極を備える、付記 4 5 に記載のリチウム生成セル。

## 【 0 2 1 0 】

( 付 記 4 8 )

前記陰極を調整可能に制御するために前記陰極に接続された挿入 / 引戻モジュールを含む、付記 4 5 に記載のリチウム生成セル。

## 【 0 2 1 1 】

( 付 記 4 9 )

前記リチウムイオン伝導性ガラス - セラミックは、イオン伝導性ガラス - セラミックであり、当該イオン伝導性ガラス - セラミックは、mol % で 2 6 ~ 5 5 % の  $P_2O_5$  ; 0 ~ 1 5 % の  $SiO_2$  ; 2 5 ~ 5 0 % の  $GeO_2 + TiO_2$  ; 0 ~ 5 0 % の  $GeO_2$  ; 0 ~ 5 0 % の  $TiO_2$  ; 0 ~ 1 0 % の  $ZrO_2$  ; 0 ~ 1 0 % の  $M_2O_3$  ; 0 ~ 1 5 % の  $Al_2O_3$  ; 0 ~ 1 5 % の  $Ga_2O_3$  ; 3 - 2 5 % の  $Li_2O$  を有し、当該イオン伝導性ガラス - セラミックは、 $Li_{1+x}(M, Al, Ga)_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}(PO_4)_3$  (ここで式中、 $x = 0.8$ 、 $y = 1.0$  であり、M は、Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 及び Yb からなる群から選択される元素)、及び / 又は  $Li_{1+x+y}Q_xTi_{2-x}Si_3P_{3-y}O_{12}$  (ここで式中、 $0 < x = 0.4$ 、 $0 < y = 0.6$ 、Q は、Al と Ga からなる群から選択される。) を、備える主結晶相を含む、付記 4 5 に記載のリチウム生成セル。

10

20

## 【 0 2 1 2 】

( 付 記 5 0 )

前記陰極液は非水性電解質である、付記 4 5 に記載のリチウム生成セル。

## 【 0 2 1 3 】

( 付 記 5 1 )

前記陰極が、固体、液体及び気体の酸化剤からなる群から選択される電気化学的に活性な物質である、付記 4 5 に記載のリチウム生成セル。

## 【 0 2 1 4 】

( 付 記 5 2 )

前記陰極が前記セルの軸に沿って移動可能である、付記 4 5 に記載のリチウム生成セル。

30

## 【 0 2 1 5 】

( 付 記 5 3 )

リチウム生成セルを含む電池であって、少なくとも 1 つのセルを含み、前記セルは、セル本体と、前記セル本体内の、リチウムイオン及び陰イオンを含有する硫酸溶液と、前記セル本体内の陽極と、前記セル本体内で移動可能な対向し調整可能な陰極と、前記セルの陰極側の陰極液と、前記陰極と前記電解質水溶液との間に介在する伝導性ガラス - セラミック複合層と、を備える少なくとも 1 つのセルを備える、複数のリチウム生成セルを含む電池。

40

## 【 0 2 1 6 】

( 付 記 5 4 )

リチウムにおける不純物を低減する方法であって、

リチウム陰イオンが硫酸溶媒に溶解されてリチウム供給溶液を生成する当該溶媒中に、リチウムイオン源を提供する工程と、

陽極を前記溶液と接触させて提供する工程と、

リチウムイオンガラス - セラミックを含む複合層をセル本体の軸を横断するように提供する工程と、

前記セル本体内で移動可能に調整可能な陰極を、リチウムの電気分解に適した、複合層の接触から離れた位置に提供する工程と、

50

陰極液を電解セルの陰極側に供給する工程と、

前記電解セルにイオン化電流を供給して、それにより前記陰極にリチウム金属を生成する工程と、を備える方法。

【0217】

(付記55)

前記陰極を、陰極で生成したリチウムを前記複合層から分離する間隔まで挿入する工程を含む、付記54に記載の方法。

【0218】

(付記56)

前記陰極を、陰極で生成したリチウムを前記複合層から分離する間隔まで挿入する工程を含む、付記54に記載の方法。

【0219】

(付記57)

前記複合層が、リチウム金属イオン伝導率が高く、リチウム金属及びLi-GC材料の双方に対して非反応性である、付記54に記載のリチウムの製造方法。

【0220】

(付記58)

前記陰極は、リチウム金属が前記陰極上に堆積されると、前記陽極から離れてセル軸に沿って駆動可能である、付記54に記載のリチウムの製造方法。

【0221】

(付記59)

前記セルは、リチウム金属が前記陰極上に堆積されると、前記複合イオン伝導層から離れて前記陰極を駆動するために、上部に移動陰極及び下部にセル含有電解質を有する配置をとる、付記54に記載のリチウムの製造方法。

【0222】

(付記60)

前記リチウムイオン源が炭酸リチウムである、付記54に記載の方法。

【0223】

(付記61)

前記リチウムイオン源が、リチウム塩であり、前記リチウム塩は、酸性溶媒中で解離して、リチウムイオンを溶液中に置き、前記塩の非リチウム部分をガスとして放出する、付記54に記載の方法。

【0224】

(付記62)

酸がリチウム源を同様に解離させ、リチウムイオンを溶液中に置きながら、非リチウム部分をガスとして放出する、付記54に記載の方法。

【0225】

(付記63)

リチウム金属を備える装置であって、

前記リチウム金属は、100万分の1単位の重量部で、0.6未満の銀(Ag)、2未満のアルミニウム(Al)、0.2未満のヒ素(As)、0.1未満の金(Au)、0.4未満のホウ素(B)、0.4未満のバリウム(Ba)、0.5未満のベリリウム(Be)、0.1未満のビスマス(Bi)、4未満のカルシウム(Ca)、0.5未満のカドミウム(Cd)、0.4未満のセリウム(Ce)、0.4未満のコバルト(Co)、0.4未満のクロム(Cr)、0.4未満のセシウム(Cs)、0.4未満の銅(Cu)、0.4未満のジスプロシウム(Dy)、0.4未満のエルビウム(Er)、0.5未満のユーロピウム(Eu)、0.7未満の鉄(Fe)、0.4未満のガリウム(Ga)、0.4未満のガドリニウム(Gd)、0.3未満のゲルマニウム(Ge)、0.2未満のハフニウム(Hf)、0.3未満の水銀(Hg)、0.3未満のホルミウム(Ho)、0.5未満のインジウム(In)、0.2未満のイリジウム(Ir)、0.5未満のカリウム(K

10

20

30

40

50

)、0.4未満のランタン(La)、0.1未満のルテチウム(Lu)、5未満のマグネシウム(Mg)、0.3未満のマンガン(Mn)、0.4未満のモリブデン(Mo)、0.3未満のニオブ(Nb)、0.4未満のネオジム(Nd)、0.9未満のニッケル(Ni)、0.4未満のオスミウム(Os)、10未満のリン(P)、0.1未満の鉛(Pb)、0.5未満のパラジウム(Pd)、0.4未満のプラセオジム(Pr)、0.2未満の白金(Pt)、0.4未満のルビジウム(Rb)、0.1未満のレニウム(Re)、0.3未満のロジウム(Rh)、0.4未満のルテニウム(Ru)、13未満のナトリウム(Na)、19未満の硫黄(S)、0.3未満のアンチモン(Sb)、0.5未満のスカンジウム(Sc)、1未満のセレン(Se)、69未満のケイ素(Si)、0.5未満のサマリウム(Sm)、0.7未満のスズ(Sn)、0.5未満のストロンチウム(Sr)、0.1未満のタンタル(Ta)、0.3未満のテルビウム(Tb)、0.4未満のテルル(Te)、0.1未満のトリウム(Th)、0.4未満のチタン(Ti)、0.1未満のタリウム(Tl)、0.2未満のツリウム(Tm)、0.1未満のウラン(U)、0.5未満のパナジウム(V)、0.2未満のタングステン(W)、0.4未満のイットリウム(Y)、0.2未満のイッテルビウム(Yb)、1未満の亜鉛(Zn)、及び0.3未満のジルコニウム(Zr)を含む、装置。

10

## 【0226】

(付記64)

カメラ、ビデオカメラ、コンピュータ、携帯電話、パーソナルデジタルアシスタント、置時計、携帯時計、車のキー、センサ、リモコン、オーディオ装置、オーディオビジュアル装置、海洋装置、キャパシタ、メタキャパシタ、自動車、飛行機、無人機、宇宙船、衛星、移植可能な医療装置、消費者製品、及び電池を含む群から選択される、付記63に記載の装置。

20

## 【0227】

(付記65)

金属基準で少なくとも99.998重量%の純度を有するリチウム金属を含み、カメラ、ビデオカメラ、コンピュータ、携帯電話、パーソナルデジタルアシスタント、置時計、携帯時計、車のキー、センサ、リモコン、オーディオ装置、オーディオビジュアル装置、海洋装置、キャパシタ、メタキャパシタ、自動車、飛行機、無人機、宇宙船、衛星、移植可能な医療装置、消費者製品、及び電池からなる群から選択される装置。

30

【 図 1 】

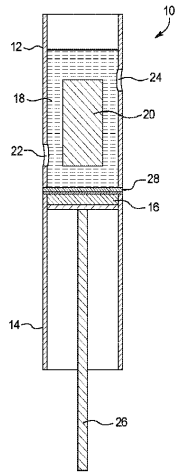


FIG. 1

【 図 2 】

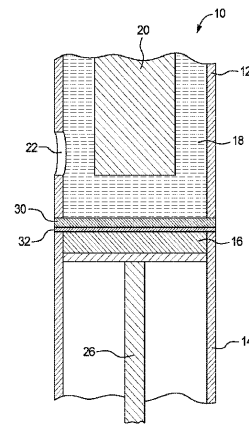


FIG. 2

【 図 3 A 】

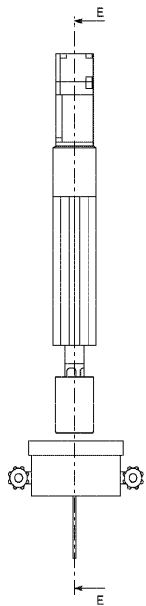


FIG. 3A

【 図 3 B 】

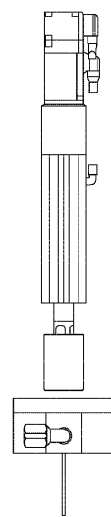


FIG. 3B

【図 3 C】

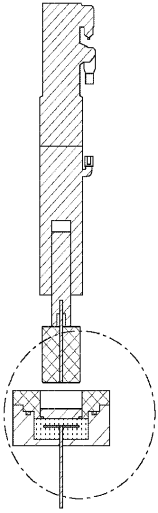
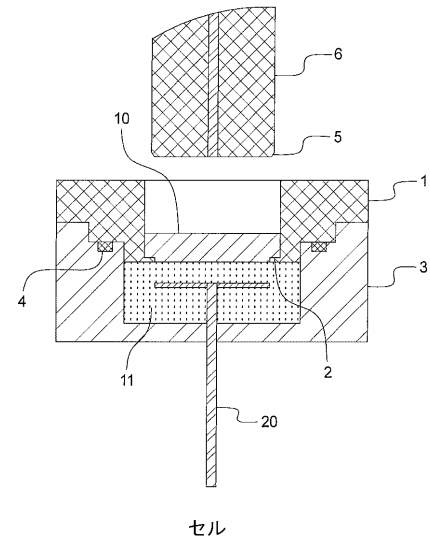


FIG. 3C

【図 3 D】



セル

【図 3 E】

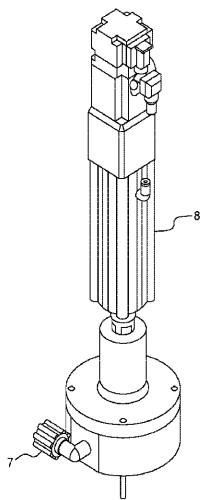


FIG. 3E

【図 4】

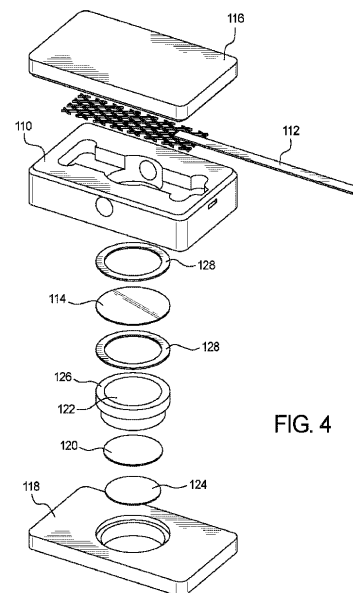


FIG. 4

【図 5】

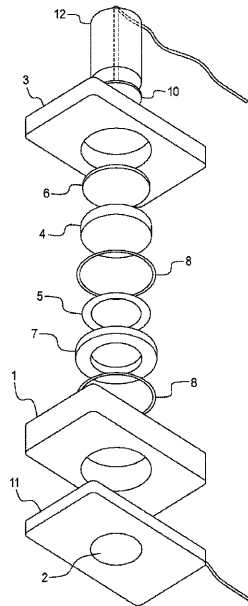
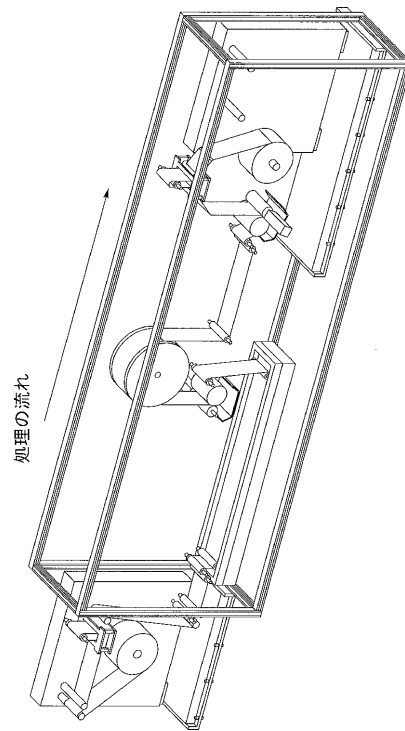
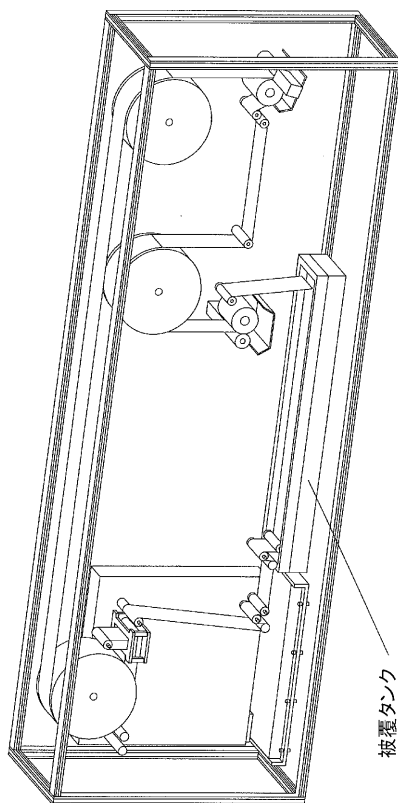


FIG. 5

【図 6】



【図 7】



【図 8】

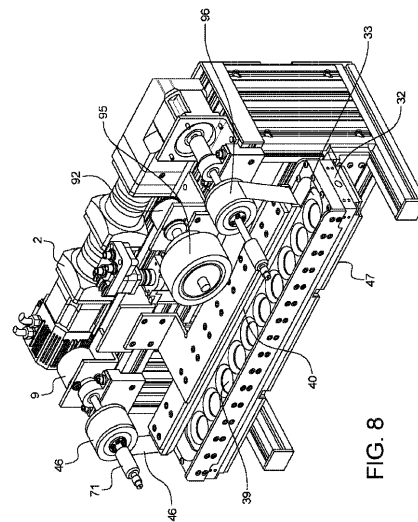
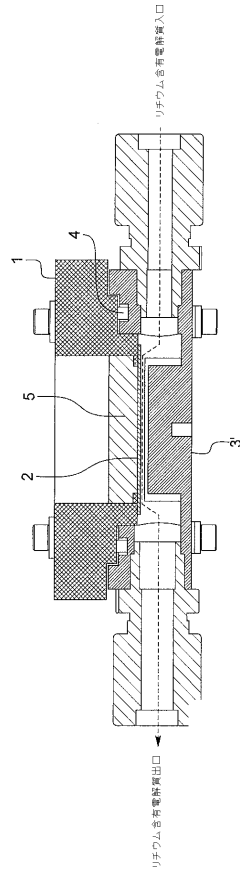


FIG. 8



【図 9】



【図 10 B】

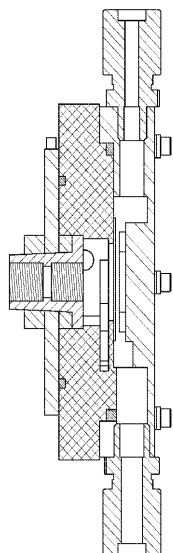
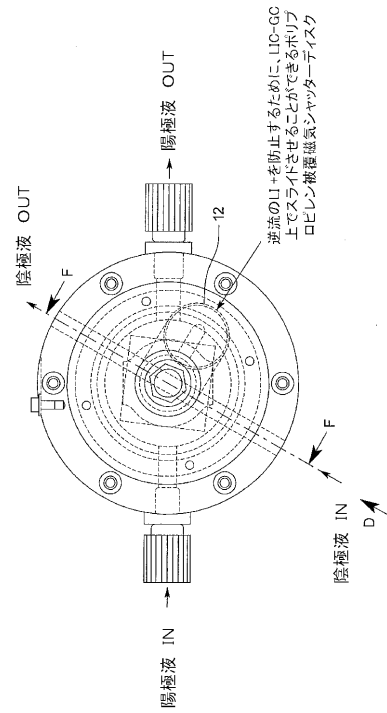


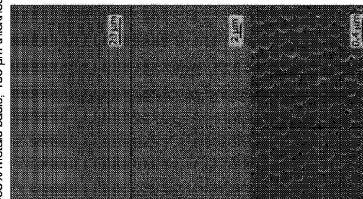
FIG. 10B

【図 10 A】



【図 11 A】

Present Disclosure  
Lithium Film on Cu  
(99.999% metals basis, 100  $\mu\text{m}$  thickness)



Prior Art  
(Li Foil, Alfa Aesar,  
99.9 wt % Li, 750  $\mu\text{m}$  thick)

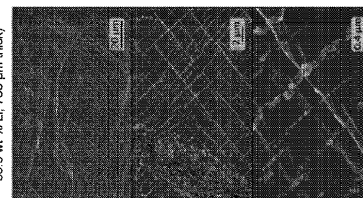


FIG. 11A

【図 1 1 B】

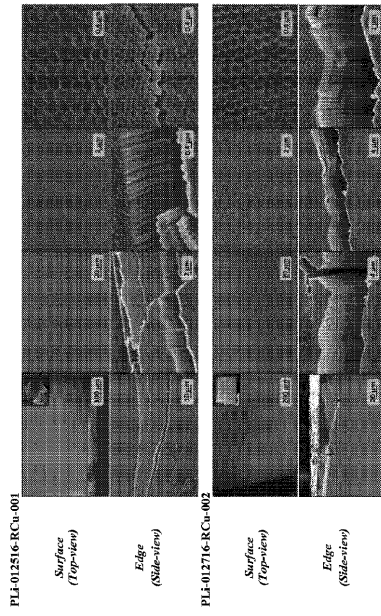


FIG. 11B

【図 1 2】

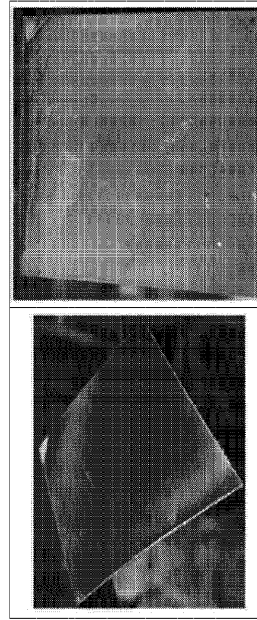


FIG. 12

## 【 国際調査報告 】

PCT/US2016/033445 05.10.2016

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2016/033445

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - C25C 3/02; C25C 5/00; H01M 4/02 (2016.01) CPC - C25C 3/02; C25C 3/12; H01M 4/525 (2016.08) 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) IPC - C25C 3/02; C25C 5/00; H01M 4/02 CPC - C25C 3/02; C25C 3/12; H01M 4/525 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC- 204/225, 242, 292; 205/59, 407 (keyword delimited) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit, Google Patents, Google Scholar Search terms used: lithium metal, weight, 99.99, purified, coated, strip, pure, solid electrolyte interphase, power, cathode, anode, alloy, airplane, body		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1299884 A (QINGHAI SALT LAKE INSTITUTE OF CHINA et al) 20 June 2001 (20.06.2001) entire document	9, 11, 13, 27-33, 65
Y	US 2015/0014184 A1 (SWONGER) 15 January 2015 (15.01.2015) entire document	1-8, 10, 12, 14-26
Y	US 5,318,600 A (SCHLAIKJER et al) 07 June 1994 (07.06.1994) entire document	1-8
Y	US 5,318,600 A (SCHLAIKJER et al) 07 June 1994 (07.06.1994) entire document	5
Y	US 2014/0125292 A1 (MONASH UNIVERSITY et al) 08 May 2014 (08.05.2014) entire document	6, 12, 14-16
Y	US 5,219,550 A (BROWN et al) 15 June 1993 (15.06.1993) entire document	8
Y	US 2004/0111874 A1 (SCHIERLE-ARNDT et al) 17 June 2004 (17.06.2004) entire document	10
Y	US 2011/0316484 A1 (DE WIT et al) 29 December 2011 (29.12.2011) entire document	17
Y	US 2011/0300444 A1 (NAKAMURA) 08 December 2011 (08.12.2011) entire document	18-20
Y	US 2014/0178774 A1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINE CORPORATION et al) 26 June 2014 (26.06.2014) entire document	21, 22
Y	US 2010/0323118 A1 (MOHANTY et al) 23 December 2010 (23.12.2010) entire document	23
Y	US 5,458,997 A (CRESPI et al) 17 October 1995 (17.10.1995) entire document	24-26
A	US 4,973,390 A (CHRISTINI et al) 27 November 1990 (27.11.1990) entire document	1-33, 65
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 September 2016		Date of mailing of the international search report 05 OCT 2016
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/0251891 A1 (Li et al) 04 October 2012 (04.10.2012) entire document	1-33, 65

**PCT/US2016/033445 05.10.2016****INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/US2016/033445

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental page

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
1-33, 65

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**PCT/US2016/033445 05.10.2016****INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/US2016/033445

Continued from Box No. III Observations where unity of invention is lacking

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I, claims 1-33,65, drawn to a lithium metal product.

Group II, claims 34-38, drawn to extracting lithium metal from a lithium salt.

Group III, claims 39-44, drawn to capturing at least one of the Lithium-6 and Lithium-7 isotope.

Group IV, claims 45-62, drawn to an opposing and adjustable cathode.

Group V, claims 63-64, drawn to a device comprising: a lithium metal comprising, in parts per million by weight,

The inventions listed as Groups I, II, III, IV, or V do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: the special technical feature of the Group I invention: a lithium metal having a purity of greater than 99.96 weight percent on a metals basis as claimed therein is not present in the invention of Groups II, III, IV, or V. The special technical feature of the Group II invention: extracting lithium metal from a lithium salt using a selective lithium ion conducting layer as claimed therein is not present in the invention of Groups I, III, IV, or V. The special technical feature of the Group III invention: causing the Lithium-6 and Lithium-7 isotopes in the lithium metal to pass through the membrane at different velocities, and capturing at least one of the Lithium-6 and Lithium-7 isotopes as claimed therein is not present in the invention of Groups I, II, IV, or V. The special technical feature of the Group IV invention: an opposing and adjustable cathode moveable within the cell body as claimed therein is not present in the invention of Groups I, II, III, or V. The special technical feature of the Group V invention: a lithium metal comprising, in parts per million by weight, less than 0.6 silver (Ag), less than 2 aluminum (Al), less than 0.2 arsenic (As), less than 0.1 gold (Au), less than 0.4 boron (B), less than 0.4 barium (Ba) as claimed therein is not present in the invention of Groups I, II, III, or IV.

Groups I, II, III, IV, and V lack unity of invention because even though the inventions of these groups require the technical feature of a lithium metal product obtained using a selective lithium ion conducting layer, this technical feature is not a special technical feature as it does not make a contribution over the prior art.

Specifically, US 2012/0251891 A1 (Li et al) 04 October 2012 (04.10.2012) teaches a lithium metal product obtained using a selective lithium ion conducting layer (Abstract).

Since none of the special technical features of the Group I, II, III, IV or V inventions are found in more than one of the inventions, unity of invention is lacking.

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 2 5 B 1/14 (2006.01) C 2 5 B 1/14

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

(72)発明者 スウォンガー、ローレンス ラルフ  
アメリカ合衆国 1 7 5 4 3 ペンシルベニア州 リティッツ バックウッドレーン 7 1 4

(72)発明者 ボドイン、エミリー  
アメリカ合衆国 1 0 5 0 7 ニューヨーク州 ベッドフォードヒルズ ウェストパテントロード  
1 4 5

F ターム(参考) 4K021 AB25 BA05  
4K058 AA12 BA02 BB04 BB05 CA01 CB04 DD05 DD13 DD23 FA03  
FC02 FC14  
5H050 AA07 AA08 AA19 BA05 BA16 CA01 CA08 CA09 CA11 CB12  
GA12 GA22 GA27 HA01