

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6839738号
(P6839738)

(45) 発行日 令和3年3月10日(2021.3.10)

(24) 登録日 令和3年2月17日(2021.2.17)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/134	(2010.01) HO 1 M 4/134
HO 1 M 4/46	(2006.01) HO 1 M 4/46
HO 1 M 4/66	(2006.01) HO 1 M 4/66 A

請求項の数 12 外国語出願 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2019-152228 (P2019-152228)
(22) 出願日	令和1年8月22日(2019.8.22)
(65) 公開番号	特開2020-31059 (P2020-31059A)
(43) 公開日	令和2年2月27日(2020.2.27)
審査請求日	令和2年4月27日(2020.4.27)
(31) 優先権主張番号	16/111,366
(32) 優先日	平成30年8月24日(2018.8.24)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	507342261 トヨタ モーター エンジニアリング ア ンド マニュファクチャリング ノース アメリカ、インコーポレイティド アメリカ合衆国、75024 テキサス州 、プレイノ、ダブリュ1-3シー・ヘッド ウォーターズ・ドライブ、6565
(74) 代理人	110001195 特許業務法人深見特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3Dマグネシウムバッテリ用の電解重合保護層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マグネシウムアノードを保護するための方法であって、

前記マグネシウムアノードは3Dマグネシウムアノードを含み、

前記マグネシウムアノードのすべての露出表面を、

メタクリル酸グリシル(GMA)と

メタクリル酸3-スルホプロピル(SPA)の塩とからなる群より選択される少なくとも1種のモノマーを含有するモノマー溶液と接触させる工程と、

前記モノマー溶液中の前記少なくとも1種のモノマーを電解重合させることによって、前記マグネシウムアノードのすべての露出表面上にポリマー保護層を形成する工程とを含む、方法。 10

【請求項 2】

前記マグネシウムアノードを電気化学セル中に組み込み、前記マグネシウムアノードを1つ以上の電位窓内において電位サイクリングに露出させることによって、前記電解重合工程を行なう、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記1つ以上の電位窓は、Ag / Ag⁺基準で-2V~-4Vまたはそれより狭い電位窓を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記1つ以上の電位窓は、Ag / Ag⁺基準で約-2.0V~-2.5Vまたはそれよ

り狭い電位窓を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記マグネシウムアノードはマグネシウムフォームアノードを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記マグネシウムフォームアノードは、マグネシウム元素のみで形成されるアノードを含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記マグネシウムフォームアノードは、金属フォーム基材上にめっきされたマグネシウムで形成されるアノードを含む、請求項 5 に記載の方法。 10

【請求項 8】

前記金属フォーム基材は銅フォームを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 種のモノマーは GMA を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 種のモノマーはメタクリル酸 3 - スルホプロピルの塩を含む、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 11】

前記メタクリル酸 3 - スルホプロピルの塩は(メタクリル酸 3 - スルホプロピル)カリウムである、請求項 10 に記載の方法。 20

【請求項 12】

前記少なくとも 1 種のモノマーは、GMA とメタクリル酸 3 - スルホプロピルの塩との混合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

技術分野

本開示は、概して、マグネシウムアノード用の保護被膜、より具体的には、三次元マグネシウムバッテリに備わるマグネシウムフォームアノード用の保護被膜に関する。

【背景技術】

【0002】

背景

本明細書中に記載される背景説明は、本開示の背景にある状況の総体的な提示を目的とするものである。本発明者らの研究成果が当該背景説明部分に記載されていた場合にはその記載内容と、その記載内容に記載されいて出願時に先行技術であるとみなされ得ない態様とは、いずれも、明示または黙示を問わず、本発明に係る技術に対する先行技術とは認められない。

【0003】

バッテリ性能の改善は、保護被膜をアノード上に形成することによって実現できる。こうした保護被膜は短絡を防止できるため、バッテリの安定性を改善でき、バッテリの有効寿命を延長できる。この保護被膜はセルサイクリングの間に形成されることが多く、たとえば、固体電解質界面 (SEI) は、アノード表面上で電解質の構成要素とアノードとが結合してアノード上に形成される保護被膜である。しかしながら、SEI 中ではイオン伝導の発生が必須であるため、SEI を形成させる場合には、電解質とアノードの組み合わせが制限され得る。さらに、従来から SEI は in situ においてセルの作動中に形成されるため、保護被膜の十分な形成を確実に確認することは不可能である。 40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

三次元バッテリ構造は、カソードがアノードを全方向において取り囲んだ、かつ / また 50

は多孔質カソードを含浸させる構造であり、この構造によれば、セルから「デッドスペース」を排除してエネルギー密度および電力密度を改善できる。しかしながら、こうした構造は、不均一多孔質であるアノードの孔の中にカソード材料を含浸させる例にみられるよう、カソードとアノードとを意図的に非常に近接させ、時には複雑に入り組んだ形態的に不均一な配置としている傾向がある。こうした用途においては、セル組立て前に、イオン伝導率が既知で信頼できる保護被膜をアノード上に形成することが望ましいであろう。したがって、3Dマグネシウムアノード用にあらかじめ形成される保護被膜およびその調製方法を開発することが望ましいであろう。

【課題を解決するための手段】

【0005】

概要

この節では、本開示の概括的な概要が示されるが、これは、本開示の範囲のすべてまたは特徴のすべてを総括的に開示するものではない。

【0006】

多様な態様において、本発明に係る教示によって、保護されたフォームマグネシウムアノードが提供される。保護されたマグネシウムは、マグネシウムフォームアノードと、マグネシウムフォームアノードの実質的にすべての露出表面に接触しているポリマー層とを含む。ポリマー層は、ポリメタクリル酸グリシジル、ポリ(メタクリル酸3-スルホプロピル)、またはメタクリル酸グリシジル/メタクリル酸3-スルホプロピルコポリマーで形成される。

【0007】

他の態様において、本発明に係る教示によって、マグネシウムアノードを保護するための方法が提供される。この方法は、マグネシウムアノードのすべての露出表面をモノマー溶液と接触させる工程を含む。モノマー溶液は、メタクリル酸グリシジル(GMA)、メタクリル酸3-スルホプロピル(SPA)の塩、またはこれら2種の組み合わせを含む少なくとも1種のポリマーを含有する。この方法は、さらに、モノマー溶液中の少なくとも1種のモノマーを電解重合させることによって、マグネシウムアノードのすべての露出表面上にポリマー保護層を形成する工程を含む。

【0008】

上述される結合技術のさらなる利用可能範囲、および上述される結合技術を拡充する多様な方法が、本明細書中の記載から明らかとなるであろう。本概要の記載内容および本概要において示される具体例は、例示のみを意図するものであって、本開示の範囲を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0009】

図面の簡単な説明

本発明に係る教示内容に対する理解は、詳細な説明と添付の図面とにより、さらに完全となるであろう。

【図1】マグネシウムフォームアノードの斜視図である。

【図2A】メタクリル酸グリシジル(GMA)の線図である。

【図2B】(メタクリル酸3-スルホプロピル)カリウム(KSPA)の線図である。

【図2C】図2Aおよび図2Bのエステル型メタクリレートの電解重合の機構を示す線図である。

【図3A】GMAの電気化学的重合を10サイクル行なった際のサイクリックボルタモグラムである。

【図3B】KSPAの電気化学的重合を10サイクル行なった際のサイクリックボルタモグラムである。

【図4A】保護されていないマグネシウムフォームアノード、および電解重合GMA表面層を有するアノードの、Mgの2p領域におけるX線光電子分光分析(XPS)スペクトルである。

10

20

30

40

50

【図4B】保護されていないマグネシウムフォームアノード、および電解重合KSPA表面層を有するアノードの、カリウムの2p領域におけるXPSスペクトルである。

【図4C】保護されていないマグネシウムフォームアノード、および電解重合KSPA表面層を有するアノードの、Mgの2p領域におけるXPSスペクトルである。

【図5】ポリ(メタクリル酸3-スルホプロピル)の保護層を有するマグネシウムアノードを備えたマグネシウムセル、および保護されていないマグネシウムアノードを備えた比較用のセルについて、ガルバニー電流サイクリングのデータをプロットしたものである。

【図6A】図5の、保護されたマグネシウムアノードを備えたセルおよび保護なしマグネシウムアノードを備えたセルについて行なった電気化学インピーダンス分光分析(EIS)のプロットである。

【図6B】保護層を有するマグネシウムアノードを備えたセルについてのデータを見られるよう、図6Aのプロットを拡大したものである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本明細書中において上述される図面は、具体的な態様について説明するという目的のもとで、本発明に係る技術の全般的な特徴のうち本発明に係る方法、アルゴリズム、およびデバイスの全般的な特徴の例を示すことを意図するものである。これらの図面は、任意の態様の特徴を正確に反映したものではない場合があり、必ずしも、具体的な実施形態を本技術の範囲内に定義または限定することを意図するものではない。さらには、図面を組み合わせたものに由来する特徴を組み込んだ態様もあり得る。

【0011】

詳細な説明

本教示によって、電気伝導性が低くマグネシウムイオン伝導性が高い、マグネシウムアノード用のポリマー保護層と、保護されたマグネシウムアノードを形成するための方法とが提供される。保護層は、セル組立て前にマグネシウムアノード表面上に容易に形成され、組立て後のセル中における短絡を防止できる。本発明の教示に係る保護層は、三次元マグネシウムセルについて特に有用であり得る。

【0012】

本発明の教示に係る保護された3Dマグネシウムアノードは、カソードに三次元的に囲まれるよう設計された特殊な3D構造を有する。そして、特に特定のエステル型メタクリレートのポリマーを含む、保護的な電解重合ポリマー層で被覆される。このような保護されたアノードを形成するための方法は、アノードをモノマー溶液で被覆する工程と、モノマーを電解重合させる工程とを含む。

【0013】

図1は、三次元(3D)マグネシウムアノード、マグネシウムフォームアノード100の一例を示す斜視図である。図1のマグネシウムフォームアノード100は、分枝状マグネシウム構造を有し、マグネシウム元素110が巻きひげのようになっているところに孔120が散在している。この構造は、連続気泡多孔構造を有しており、すべての孔がつながっている。マグネシウムフォームアノード100は、マグネシウムのみで形成されてもよい、または、基材上に電気めっきもしくは蒸着などによりめっきされたマグネシウムを有していてもよい。

【0014】

マグネシウムフォームは、三次元方向において多孔質であって典型的には多孔度が0.5より大きく平均孔サイズが1mm未満であり、かつ、マグネシウム金属から構成された、または少なくとも一部充電状態において少なくとも表面がマグネシウム金属により被覆された構造である。異なる実装形態において、マグネシウムフォームの多孔度は0.6より大きくてよい、または0.7より大きくてよい、または0.8より大きくてよい、または0.9より大きくてよい。いくつかの実装形態において、マグネシウムフォーム中の平均孔サイズは、900μm未満、または800μm未満、または700μm未満、または600μm未満、または500μm未満、または400μm未満であってよい。多様な実

装形態において、マグネシウムフォームは3D印刷（すなわち、CAD制御による付加製造）により、または銅フォームなどの好適な基材上へのマグネシウムの電気めっきにより形成されたものであってよい。以下に詳細に記載するように、特定の具体的な実装形態において、マグネシウムフォームは、銅フォーム上にマグネシウムをパルス電着することによって形成されたものであってよい。

【0015】

本発明の教示に係る保護されたマグネシウムアノードは、そのすべての露出表面がポリマー層で被覆されている。ポリマー層は、電解重合性モノマーまたはモノマー混合物で形成される。特定の実装形態において、ポリマー層は、ポリ(メタクリル酸グリシジル)およびポリ(メタクリル酸3-スルホプロピル)を含むがこれらに限定されない、メタクリル酸エステルのポリマーまたはコポリマーを含み得る。

【0016】

参考までに、図2Aおよび図2Bは、それぞれ、メタクリル酸グリシジル(GMA)および(メタクリル酸3-スルホプロピル)カリウム(KSPA)の線図である。図2Cは、GMAまたはKSPAなどの一般的なメタクリレートエステルの電解重合反応を示す線図である。

【0017】

図3Aは、マグネシウムアノード上へのGMAの電解重合を10サイクル行なった際のサイクリックボルタモグラムである。図3Bは、マグネシウムアノード上へのKSPAの電解重合を行なった際の、同種のデータである。ここで、重合開始のための最大電流値を見つける目的で第1のサイクルが広い電位窓にわたって実施されるということが理解される。一般的に言って、拡散律速を回避するために、これより広い電位窓にわたる電解重合の実施は避けることが望ましいであろう。セル組立てを簡単にするために、かつ電解重合状態を示すために、図3Aおよび図3Bにおいてポリマーを電解重合させる対象となるアノードは、マグネシウム箔である。しかしながら、この手順は、マグネシウムフォームアノードまたは任意の他のマグネシウムアノード構造を用いて同等の条件下において実施できることが理解される。

【0018】

図4Aは、GMA電解重合を10サイクル実施した後の図3Aのマグネシウムアノード(実線)、または保護層を有さないこと以外は同等であるマグネシウムアノード(点線)の、マグネシウムの2p領域におけるX線光電子分光分析(XPS)スペクトルである。保護されたアノードのXPSスペクトルにおいても約48eVに中心を有するマグネシウムのピークがはっきりと表れており、この結果から、アノードのすべての露出表面にわたってGMA重合が均一に生じたわけではなくアノード上に保護されていない部分が残っていることが示唆される。この結果から、GMAのみをモノマーとして含有する電解重合溶液を用いてマグネシウムアノードの表面を完全に覆うのは困難である可能性のあることが示唆される。

【0019】

図4Bは、KSPA電解重合を10サイクル実施した後の図3Bのマグネシウムアノード(実線)、または保護層を有さないこと以外は同等であるマグネシウムアノード(点線)の、カリウムの2p領域におけるXPSスペクトルである。図4Cは、同じアノードについての、マグネシウムの2p領域におけるXPSスペクトルである。図4Bの結果は、保護されたアノードについては相当量のカリウムのピークを示すが、保護されていないアノードについては、予測された通り、カリウムのピークを示していない。図4Cの結果では、保護されたアノードについてはマグネシウムのピークが検出されておらず、このことから、電解重合中に使用されるモノマー溶液がKSPA溶液である場合にはアノードのすべての露出表面がポリマー層で覆われることが示唆される。したがって、多くの実装形態において、本発明の教示に係る電解重合保護層は、メタクリル酸3-スルホプロピルをカリウム塩または別の塩のいずれかとして含み得る。

【0020】

10

20

30

40

50

図5は、(i) 上述された種類の保護されていないマグネシウム電極(点線)、または(ii) 図3Bに示される種類の電解重合によって形成されたポリ(KSPA)保護層を有するアノードを備えたマグネシウムセル(実線)のいずれかを有する、マグネシウムセルのガルバニー電流サイクリングを示す。図5のガルバニー電流サイクリングは、電解質として溶媒ジメトキサンまたはアセトニトリル中の0.5Mビス(トリフルオロメタン)スルホンアミドマグネシウム[Mg(TFSI)₂]を用いた対称セルにおいて実施される。

【0021】

図5中のY軸は、保護されたアノードについての結果を見られるよう、電位-0.5~0.5Vの範囲のみを示す。したがって、この図では、ガルバニー電流サイクリングについてのデータの大部分が省略されている。保護されていない電極は真っすぐに限界電位に達するが、これはおそらく、保護されていないアノード表面が、Mg(TFSI)₂電解質溶液から形成される不動態化層によって急速に被覆されるためであると考えられる。不動態化層は、イオン伝導率が非常に小さい。対照的に、電解重合KSPAポリマーの保護層を有するマグネシウムアノードを備えたセルは、予測された約+/-0.08Vの電位窓内でのサイクルを示し、このことから、電解重合保護層が不動態化層の形成を十分に防止しており、同時に、電解質溶液とマグネシウムアノードとの間におけるMg²⁺マイグレーションを可能としていることが示される。

【0022】

図6Aは、図4A~図4Cおよび図5を参照して上述された、保護されていない(点線)および保護された(実線)マグネシウムアノードを備えたマグネシウムセルについて実施された電気化学インピーダンス分光分析(EIS)のプロットである。図6Bは、保護された電極についてのデータをより良好に図示するために、図6Aのプロットを拡大したものである。結果から、本発明の教示に係る電解重合保護層を有するアノードにおけるインピーダンスよりも、保護されていないアノードにおけるインピーダンスの方が劇的に大きいことが示される。

【0023】

さらに、マグネシウムアノード上に保護層を形成するための方法も開示される。この方法に使用するのに好適なマグネシウムアノードは、上述されるフォームマグネシウムアノードなどの3Dマグネシウムアノード、または突起状のマグネシウムロッドもしくはプレートからなる二次元アレイを含み得る。いくつかの実装形態において、この方法に使用するのに好適なマグネシウムアノードは、平面状マグネシウムアノード(たとえば、箔またはディスク状アノード)、シングルロッドもしくはワイヤアノード、または任意の他の構成といった、任意の二次元のマグネシウムアノード構成を含み得る。この方法は、マグネシウムアノードのすべての露出表面を、メタクリル酸グリシジル(GMA)と(メタクリル酸3-スルホプロピル)(SPA)の塩とからなる群より選択される少なくとも1種のモノマーを含有するモノマー溶液と接触させる工程を含む。いくつかの実装形態において、上記少なくとも1種のモノマーは、GMAと(メタクリル酸3-スルホプロピル)の塩とを含み得る。いくつかの実装形態において、上記少なくとも1種のモノマーは、(メタクリル酸3-スルホプロピル)の塩であり得る。

【0024】

上記方法は、さらに、モノマー溶液中の少なくとも1種のモノマーを電解重合させることによって、マグネシウムアノードのすべての露出表面上にポリマー保護層を形成する工程を含む。特定の実装形態において、電解重合工程は、マグネシウムアノードを電気化学セル中に組み込み、アノードを1つ以上の電位窓内において電位サイクリングに露出されることによって行なうことができる。たとえば、図3Aのマグネシウムアノードは、2つの電位窓内において電位サイクリングに露出される。第1のサイクル窓はAg/Ag⁺基準で約-2.1V~-4.0Vであり、第2の電位窓(2~10サイクルに用いる)はAg/Ag⁺基準で約-2.1V~-3.2Vである。いくつかの実装形態において、上記少なくとも1つの電位窓は、Ag/Ag⁺基準で約-2V~-4Vまたはそれより狭い電

10

20

30

40

50

位窓を含み得る。いくつかの実装形態において、上記少なくとも1つの電位窓は、A g / A g⁺基準で約-2.0 V ~ -2.5 Vまたはそれより狭い電位窓を含み得る。特定の範囲内またはそれより狭い電位窓について記載される場合、この電位窓は、明示された電位窓より狭く、明示された電位窓内に完全に収まり得る任意の電位窓を含むことが理解される。

【0025】

本開示の多様な態様が、さらに、以下の実施例に関連して説明される。これらの実施例が本開示の具体的な実施形態を説明するために提供されること、および、これらの実施例が本開示の範囲を任意の具体的な態様に限定すると解釈されるべきではないことが理解される。

10

【0026】

実施例1：電気化学的重合（E P）

Mg金属作用極（8 cm²）と、A g / A g⁺（A g N O₃ 0.1 M）参照極と、Ptメッシュ対極とを備えた3電極セルを用い、Arを満たしたグローブボックス内において、電気化学的重合を行なう。GMAの電解重合は、T B A C 0.2 M含有D M F中ににおいてモノマー濃度2.0 Mにて行なう。K S P Aの電解重合は、D M F中ににおいてモノマー濃度2.0 Mにて行なう。各ポリマーについて、10サイクルずつ行なう。GMA電解重合は開放電位と-3.1 Vの間である。K P S A電解重合は開放電位と-2.4 Vの間である。

【0027】

20

実施例2：対称Mg-Mgセル

対称セル分析に用いるため、d = 1.5 cm (S A = 1.77 cm²) のMg箔試料を、Arを満たしたグローブボックス内においてカットする。箔試料は、ホウケイ酸塩セパレータおよび0.5 M Mg (T F S I)₂ / D M Eと共に2032コインセル中において使用する。E I S : V = 0 m V振幅、10 m H z ~ 100 k H z範囲。ガルバニー電流サイクリングは、+/-0.1 m A / cm²である。

【0028】

実施例3：X線光電子分光分析（X P S）：

P h i 5600分光計を用いてX P S分析を行なう。分析用に試料を調製し、Ar雰囲気下においてセットする。光線の直径は100 μmである。

30

【0029】

上述される説明は本質的に単なる例示であり、本開示または本開示の用途もしくは使用的の限定を意図するものではない。本明細書中で用いられる、A、B、およびCの少なくとも1種（1つ）という表現は、非排他的な論理「または」を使用した「AまたはBまたはC」という論理を意味すると解釈されるべきである。ある方法に含まれる多様な工程が異なる順序で行なわっても本開示の原理は変更されないことが理解される。範囲の開示は、範囲全体に含まれる個々の範囲と個々の細分された範囲とのすべてが開示されていることを含む。

【0030】

40

本明細書中において用いられる見出し（たとえば「背景」および「概要」など）および小見出しが、本開示の範囲に含まれるトピックを概括的に整理することのみを意図するものであって、本技術またはその任意の態様の開示内容を限定することを意図するものではない。説明された特徴を有する複数の実施形態についての記載は、さらなる特徴を有する他の実施形態、または説明された特徴の別の組み合わせを組み込んだ他の実施形態の除外を意図するものではない。

【0031】

本明細書で用いられる「備える」および「含む」という用語ならびにそれらの変形は非限定を意図しており、項目の連続的な記載または列記は、本技術のデバイスおよび方法において有用であってもよい他の類似の項目を除外するものではない。同様に、「できる（し得る）」「して（も）よい」という用語ならびにそれらの変形は非限定を意図しており

50

、ある実施形態が特定の要素または特徴を含み得るまたは含んでよいという記載は、こうした要素または特徴を含んでいない、本発明に係る技術の他の実施形態を除外しない。

【0032】

本開示の広範な教示内容は、多様な形態において実施することができる。したがって、本開示は具体例を含むが、当業者が明細書および下記の請求項を研究することにより他の改変が明らかとなるため、本開示の真の範囲は、本開示に含まれる具体例に限定されるべきではない。本明細書中において一態様または多様な態様に対する言及は、ある実施形態または特定のシステムに関連して記載される具体的な特徴、構造、または特性が、少なくとも1つの実施形態または態様に含まれることを意味する。「一態様において」という表現（またはその変形）が記載される場合、これは必ずしも同一の態様または実施形態を指すものではない。また、本明細書中に記載される多様な方法ステップは、記載される順序と同じ順序での実施が必須ということではないこと、および、方法ステップの各々が各態様または実施形態において必要だというわけではないことが理解されるべきである。

【0033】

上述される実施形態の説明は、例示および説明の目的で提供される。網羅的であること、本開示を限定することも意図していない。具体的な一実施形態の個々の要素または特徴は、一般的にはその具体的な実施形態に限定されず、適切な場合には、具体的な表記または記載がなくても、交換可能であり、かつ選択された実施形態において使用できる。また、具体的な一実施形態の個々の要素または特徴は、様々に変更されてもよい。このような変更は、本開示の範囲からの逸脱であるとみなされるべきではなく、このような改変はすべて、本開示の範囲内に含まれることが意図される。

10

20

【図1】

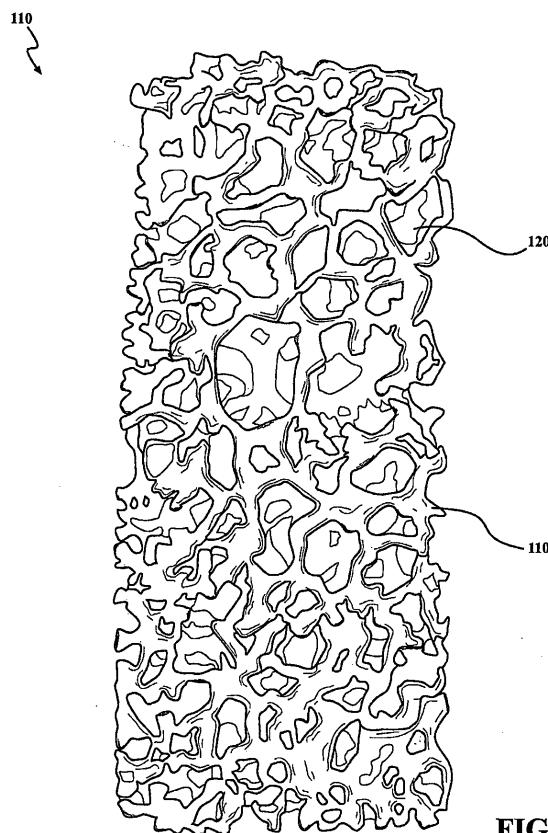
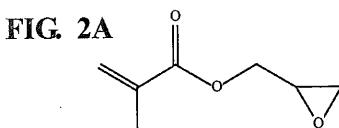
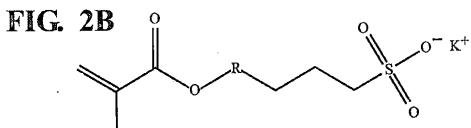


FIG. 1

【図2A】



【図2B】



【図 2 C】

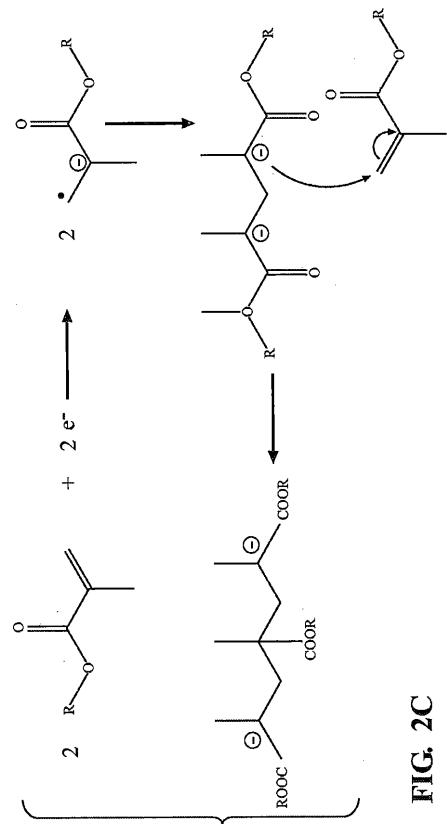


FIG. 2C

【図 3 A】

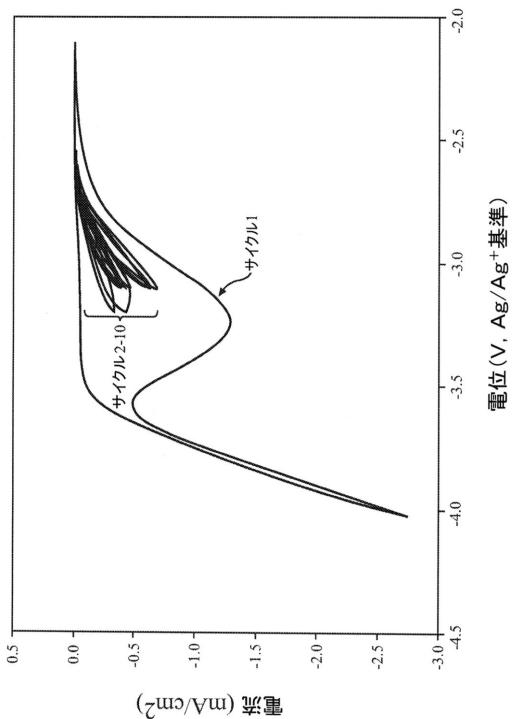


FIG. 3A

【図 3 B】

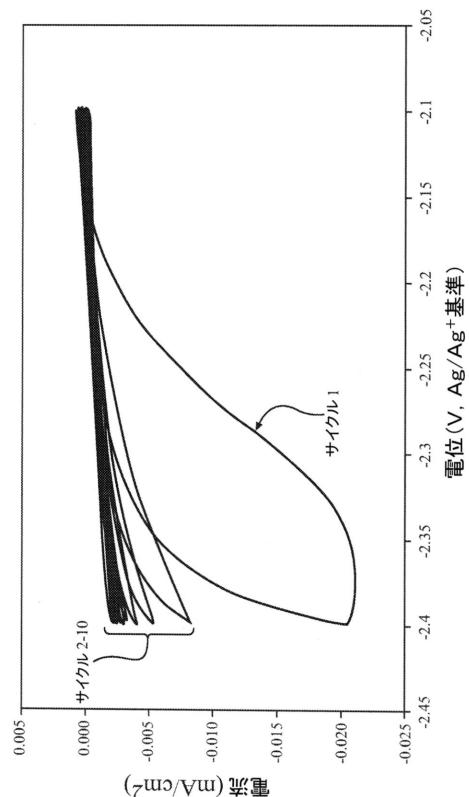
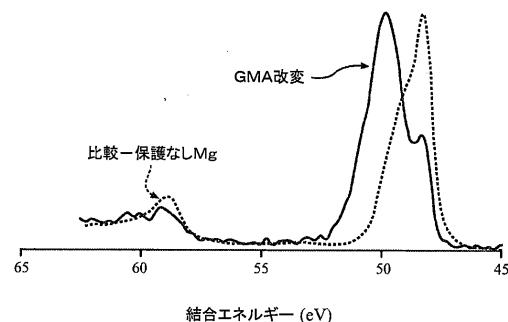


FIG. 3B

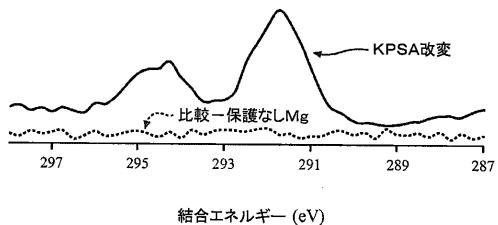
【図 4 A】

FIG. 4A



【図 4 B】

FIG. 4B



【図 4 C】

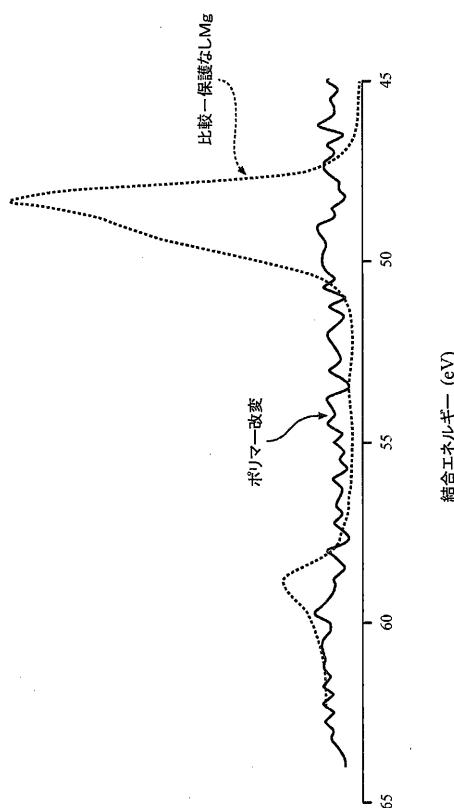
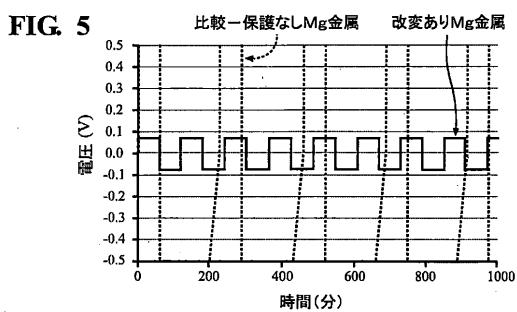


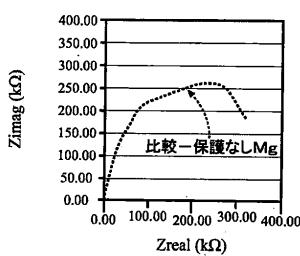
FIG. 4C

【図 5】



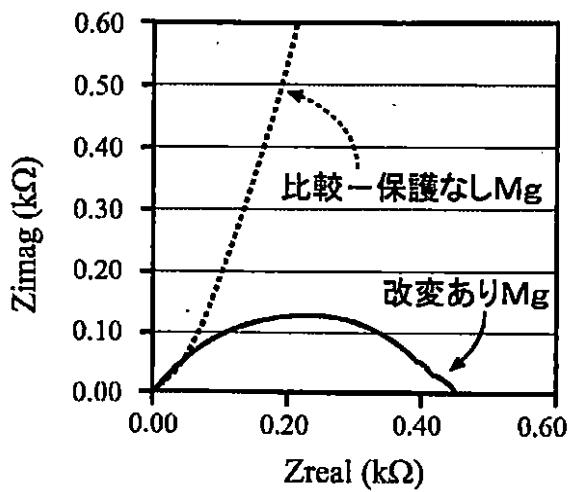
【図 6 A】

FIG. 6A



【図 6 B】

FIG. 6B



フロントページの続き

(72)発明者 ティモシー・エス・アーサー

アメリカ合衆国、75024 テキサス州、ブレイノ、ダブリュ1-3シー・ヘッドウォーターズ
・ドライブ、6565、トヨタ・モーター・エンジニアリング・アンド・マニュファクチャリング
・ノース・アメリカ・インコーポレイティド内

(72)発明者 ニクヒレンドラ・シン

アメリカ合衆国、75024 テキサス州、ブレイノ、ダブリュ1-3シー・ヘッドウォーターズ
・ドライブ、6565、トヨタ・モーター・エンジニアリング・アンド・マニュファクチャリング
・ノース・アメリカ・インコーポレイティド内

審査官 森 透

(56)参考文献 米国特許出願公開第2015/0041708(US, A1)

中国特許出願公開第101499528(CN, A)

特開2013-084351(JP, A)

特開2003-007337(JP, A)

特開2014-175055(JP, A)

特開2011-249175(JP, A)

特表2014-529876(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62

H01M 4/66

H01M 10/054