

(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2010-525549

(P2010-525549A)

(43) 公表日 平成22年7月22日 (2010.7.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/38 (2006.01)	H01M 4/38 Z	4G146
C01B 31/02 (2006.01)	C01B 31/02 1O1Z	4K030
C01B 31/04 (2006.01)	C01B 31/04 1O1Z	5H050
C23C 16/24 (2006.01)	C01B 31/02 1O1F	
H01M 4/587 (2010.01)	C23C 16/24	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-506437 (P2010-506437)
 (86) (22) 出願日 平成20年4月23日 (2008.4.23)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年12月21日 (2009.12.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/061197
 (87) 国際公開番号 W02009/009206
 (87) 国際公開日 平成21年1月15日 (2009.1.15)
 (31) 優先権主張番号 60/913, 321
 (32) 優先日 平成19年4月23日 (2007.4.23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 12/107, 254
 (32) 優先日 平成20年4月22日 (2008.4.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 594060369
 アプライド・サイエンス・インコーポレ
 ーテッド
 Applied Sciences In
 c
 アメリカ合衆国オハイオ州45314-0
 579, シダーヴィル, ウェスト・ゼニア
 ・アベニュー 141
 141 West Xenia Aven
 ue Cedarville Ohio
 45314-0579 United S
 tates of America

(74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ素を炭素材料へ蒸着しリチウムイオン電池用アノードを形成する方法

(57) 【要約】

本発明は、蒸気成長カーボンナノファイバーのような炭素材料の表面を改質する方法を提供するものであり、その方法では、ケイ素は化学蒸着法を用いて蒸気成長カーボンナノファイバー上に蒸着される。得られるケイ素-炭素合金は再充電可能なリチウムイオン電池のアノードとして用いる。

【選択図】 図 1 A

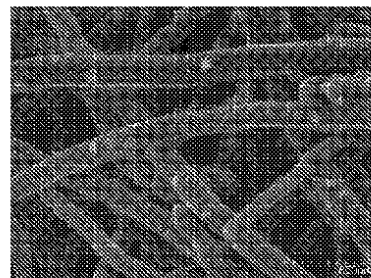


Fig. 1A

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ケイ素を炭素材料へ蒸着してリチウムイオン電池に使用するための合金を形成する方法であって、

蒸気成長炭素繊維、蒸気成長カーボンナノファイバー、PAN又はピッチ誘導炭素繊維、グラファイトフレーク、グラフェン小板、カーボンナノチューブから選択される炭素材料を用意すること；

炭素材料を約 1 0 0 ~ 1 2 0 0 の温度で加熱すること；

ケイ素含有前駆体ガスを炭素材料と接触させて、ガスが分解し且つ被覆を炭素材料の少なくとも表面に形成するのに十分な時間流すこと

を含む方法。

10

【請求項 2】

前駆体ガスは、シラン、シランと水素のブレンド、又はシランと不活性ガスのブレンドを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

炭素材料が蒸気成長カーボンナノファイバーを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

蒸気成長カーボンナノファイバーが 7 0 0 より上の温度で加熱処理されている、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

ケイ素被覆が結晶質ケイ素、非晶質ケイ素又はケイ素化合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

炭素材料が、金属炭化物、炭化ケイ素及び酸化ケイ素から選択される炭化物材料をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

炭素材料が、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、剥脱グラファイトフレーク、グラファイト小板、グラフェン粒子、カーボンブラック、及びメソカーボンマイクロビーズから選択される炭素又はグラファイト添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 8】

炭素材料が、直径約 5 0 0 n m ~ 1 0 マイクロメートルの巨視的蒸気成長カーボンナノファイバーを含む導電性添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

炭素材料の長さが約 1 ~ 約 5 0 0 マイクロメートルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 0】

炭素材料が低密度複合材又はプレフォームの形である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1】

ケイ素が、炭素材料上に約 0 . 0 0 1 ~ 1 0 0 ミクロンの厚さで被覆される、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 1 2】

ケイ素が、炭素材料上に約 2 ~ 1 0 0 n m の厚さで被覆される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

ケイ素で被覆された炭素材料が傾斜的界面を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

結合剤をケイ素で被覆された炭素材料へ加えることによってアノードを形成することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

結合剤が、ポリビニリデンジフルオリド、EPDM及びポリスチレンから選択される、

50

請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

リチウムイオン電池に用いるための請求項 14 に記載の方法によって形成されたアノード。

【請求項 17】

約 0.01 ~ 約 0.5 オーム / cm の導電率を有する、請求項 16 に記載のアノード。

【請求項 18】

総容量の 5 ~ 40 % の非可逆的容量を有する、請求項 16 に記載のアノード。

【請求項 19】

少なくとも 350 mAh / g の可逆的容量を有する、請求項 16 に記載のアノード。

10

【請求項 20】

少なくとも 1000 mAh / g の可逆的容量を有する、請求項 16 に記載のアノード。

【請求項 21】

少なくとも 50 W / m - K 乃至 1000 W / m - K までの熱伝導率を有する、請求項 16 に記載のアノード。

【請求項 22】

蒸気成長炭素繊維、蒸気成長カーボンナノファイバー、PAN 又はピッチ誘導炭素繊維、グラファイトフレーク、グラフェン小板、及びカーボンナノチューブから選択される炭素材料を用意すること；

炭素材料を約 100 ~ 1200 の温度で加熱すること；

20

ケイ素含有前駆体ガスを炭素材料と接触させて、前記ガスが分解し且つ被覆を炭素材料の少なくとも表面に形成するのに十分な時間流すこと；そして

リチウムをケイ素で被覆された炭素材料上で蒸発させること

によって形成されるリチウム吸蔵炭素 - ケイ素合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノファイバー又はカーボンナノファイバーから形成される複合材のような炭素材料へケイ素を蒸着して、リチウム吸蔵 / リチウム放出 (lithiation/delithiation) を行うことができ、且つリチウムイオン電池のアノードとして用いることができる合金を形成する方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池の再充電可能な電源としての使用は、該リチウムイオン電池が鉛 - 酸、ニッケル金属水素化物、ニッケル - カドミウム及びニッケル水素化物電池のような伝統的な水性電池に取って代わることができるので、電子機器及び電気自動車の開発のための有望な技術となる。

【0003】

現在のリチウムイオン電池は、一般的に、リチウムコバルト酸化物をカソードとして、また、炭素又はグラファイトをアノードとして用いる。リチウムイオン電池におけるアノードのエネルギー密度及び出力特性を高めて、電気及び / 又はハイブリッドタイプ自動車、コードレス電動工具及び電子機器の操作特性を改善する努力がなされてきた。例えば、最近の研究は、ナノカーボン材料から形成されるアノードがエネルギー貯蔵及び出力特性を共に高め得ることを示している。いくつかの単層及び多層カーボンナノチューブは LiC₆ を上回るインターカレーション容量を示している。

40

【0004】

近年関心がもたれているもう一つの分野は、リチウムと合金を形成する金属又は合金の研究であり、そのような材料は炭素単独で作られた現在のカソードよりも 11 倍ものエネルギーを貯蔵することが知られているためである。4200 mAh / g までの理論容量を有するケイ素はそのような材料の一つである。炭素 - ケイ素合金は様々な粉碎工程及びシ

50

ロキサンのグラファイトへの溶液蒸着により形成されてきた。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、そのような炭素 - ケイ素合金の使用は、該合金が充電及び放電の際にリチウムの組み込み及び放出を行うにつれて、かなりの体積変化を生じさせるので、リチウム電池に用いる場合は限られてきた。十分に充電したとき、ケイ素は約 3 0 0 % 体積膨張するので、体積変化の結果、ケイ素を含有する合金はばらばらになり、アノードとの電気的接触を失う。この現象は活性材料が粒状であるとき特に破壊的であり、サイクル時の容量をしばしば急速に失うことになる。

【 0 0 0 6 】

さらに、高い充電 / 放電速度となるように設計された電池の開発では、電池セルに熱が保持されることが明らかであり、これは電池の性能を最終的に悪化させることになる。複合材により熱伝達を容易にする高熱伝導性複合材が製造されている。例えば、米国特許第 5 , 8 3 7 , 0 8 1 号を参照。これは蒸気成長炭素繊維を用いて高熱伝導性複合材を製造することを教示している。アノードの製造における高熱伝導性複合材の使用は、高い充電及び放電速度にさらされる時に電池内の熱保持又は熱増大を除去するのに役立つ。

【 0 0 0 7 】

さらに最近では、炭素繊維の表面の改質は、ケイ素のような材料で被覆して高熱伝導性ネットワークを提供し、且つ、繰り返される熱サイクルに耐える能力を提供することによって実施されてきた。例えば、米国特許第 6 , 9 8 8 , 3 0 4 号を参照。該特許は、航空機のブレーキに使用される相変化材料含有複合材構造を形成するための蒸気成長炭素繊維の改質を教示している。リチウムイオン電池に使用するために炭素支持体又は複合材プレフォームに表面改質工程を用いることは望ましいであろう。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

従って、本技術分野では、リチウムイオン電池に使用するための改良されたアノードの製造に用いることができる炭素材料を改質する方法が依然として求められている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明は、耐久性のケイ素被覆又は層を炭素材料、例えば蒸気成長炭素繊維、蒸気成長カーボンナノファイバー、一般的な炭素繊維、グラファイトフレーク、グラフェン小板、カーボンナノチューブ、又はこれらの材料から形成された複合材に蒸着する方法を提供することによって上記の要求を満足させるものである。得られる合金はリチウムイオン電池のアノードとして用いることができる。

【 0 0 1 0 】

本発明の 1 つの側面では、ケイ素を炭素材料に蒸着して、リチウムイオン電池に用いるための合金を形成する方法を提供する。ケイ素被覆は、結晶質ケイ素、非晶質ケイ素、又はケイ素化合物、例えば炭化ケイ素及び酸化ケイ素を含みうる。

【 0 0 1 1 】

本方法は、化学蒸着法を利用して、蒸気成長炭素繊維、蒸気成長カーボンナノファイバー、PAN又はピッチ誘導炭素繊維、グラファイトフレーク、グラフェン小板、カーボンナノチューブから選択される炭素材料を用意すること；炭素材料を約 1 0 0 ~ 1 2 0 0 の温度で加熱すること、及びケイ素含有前駆体ガスを炭素材料と接触させて、ガスが分解し且つ被覆を炭素材料の少なくとも表面に形成するのに十分な時間流すことを含む。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 2 】

【 図 1 A 】 図 1 A は、本発明の態様に従って蒸着されたケイ素被覆を含むカーボンナノファイバーの電子顕微鏡画像である。

【 図 1 B 】 図 1 B は、本発明の別の態様に従って蒸着されたケイ素被覆を含むカーボンナノファイバーの電子顕微鏡画像である。

10

20

30

40

50

【図 1 C】図 1 C は、ケイ素の付着に有用な傾斜ナノ構造を有するカーボンナノファイバーの透過電子顕微鏡画像である。

【図 2】図 2 は、熱サイクル後の炭素 - ケイ素アノードの容量を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

前駆体ガスは、シラン、シランと水素のブレンド、又はシランと不活性ガスのブレンドから選択される。

【0014】

炭素材料は蒸気成長カーボンナノファイバーを含むのが好ましい。蒸気成長カーボンナノファイバーは化学蒸着法で用いる前に、700 より高い温度で加熱処理されることが好ましい。

10

【0015】

得られるアノードの導電率を高め且つ追加的な容量をもたらすために、炭素又はグラファイト添加剤を蒸着プロセスの前に炭素材料に加えてもよい。そのような添加剤は、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、剥脱グラファイトフレーク、グラファイト小板、グラフェン粒子、カーボンブラック、及びメソカーボンマイクロビーズから選択することができる。

【0016】

得られるアノードに熱伝導性及び機械的強化をもたらすために、導電性添加剤を炭素材料に加えてもよい。好ましい添加剤は直径約 500 nm ~ 10 マイクロメートルの巨視的蒸気成長炭素繊維である。

20

【0017】

炭素材料は、金属炭化物、炭化ケイ素又は酸化ケイ素から選択される炭化物材料又はケイ素化合物をさらに含んでもよい。

【0018】

炭素材料は、添加剤と共に、ケイ素蒸着の前に複合材又はプレフォームの形に製造されるのが好ましい。

【0019】

得られるケイ素被覆は、結晶質ケイ素、非晶質ケイ素、又はケイ素化合物、例えば炭化ケイ素又は酸化ケイ素を含みうる。ケイ素は炭素支持体に約 0.001 ~ 100 ミクロン、より好ましくは約 2 ~ 100 nm、最も好ましくは約 10 ~ 30 nm の厚さで被覆される。

30

【0020】

本方法はさらに、結合剤をケイ素で被覆された炭素ナノ材料へ加えることによってアノードを形成することを含む。結合剤は、ポリビニリデンジフルオリド、EPDM 及びポリスチレンから選択されることが好ましい。

【0021】

得られるアノードの導電率は 0.01 ~ 0.5 オーム / cm であり、熱伝導率は少なくとも 50 W / m - K 乃至 ~ 1000 W / m - K までである。アノードの非可逆的容量は総容量の約 5 % 未満乃至 40 % であり、可逆的容量は少なくとも 350 ミリアンペア時 / g (mAh / g) である。

40

【0022】

本発明の方法から製造されるアノードは多くの用途に用いられるリチウムイオン電池に組み込みうる。例えば、本発明のアノードを含むリチウムイオン電池はハイブリッド自動車及び電気自動車の走行距離をより実用的な 150 マイルまで延長することができる。

【0023】

本発明の別の態様では、リチウム吸蔵 (lithiated) 炭素 - ケイ素合金が提供され、該合金は、蒸気成長炭素繊維、蒸気成長カーボンナノファイバー、PAN 又はピッチ誘導炭素繊維、グラファイトフレーク、グラフェン小板、カーボンナノチューブから選択される炭素材料を用意すること；炭素材料を約 100 ~ 1200 の温度で加熱すること；ケイ

50

素含有前駆体ガスを炭素材料と接触させて、ガスが分解しそして被覆が炭素材料の少なくとも表面に形成するのに十分な時間流すこと；そしてリチウムを炭素 - ケイ素合金上で蒸発させることによって形成される。

【0024】

従って、本発明の特徴は、ケイ素をカーボンナノファイバーのような炭素材料の表面に蒸着させる方法、及びそのような改質ナノファイバーから製造されたアノードを提供することである。本発明の他の特徴及び利点は以下の記載、添付図面及び請求の範囲から明らかであろう。

【0025】

我々は、ケイ素の蒸気成長カーボンナノファイバーのような炭素材料への蒸着により、カーボンナノファイバーが挿入ホストとして、並びにケイ素のための高表面積支持体として機能することが可能となり、炭素及びケイ素を電氣的に接続し、そして得られた合金をアノードとして用いるときには、リチウム吸蔵 - リチウム放出プロセスから生じる体積変化に順応することを見出した。

10

【0026】

ケイ素合金材料は、合金材料と炭素で構成される中間相領域を経て炭素ナノ材料へ結合される。「中間相」とは、純粋な炭素と純粋なケイ素との間の転移領域を意味し、これはこれら2つの相の間の接着を強める。1つの態様では、中間相は炭化ケイ素のようなケイ素 - 炭素化合物を含む。

20

【0027】

得られるケイ素 - 炭素合金は、リチウムイオン電池においてアノードとして使用された場合に、高エネルギー容量及び高い出力特性を示す。得られるアノードは1000 mAh / gまでのエネルギー容量の著しい増加又は100を越えるより高い充電 - 放電サイクルを提供する。そのようなアノードを用いるとサイクル時の非可逆的容量損失が低くなる。

【0028】

理論によって束縛されることは望まないが、高サイクル数で容量の保持に成功することは、ケイ素被覆が破損せず及び／又はカーボンナノファイバーへの接着が失われないことを示すものと考えられる。このことはさらに、C / 2の割合（2時間の割合での電池の充電又は放電）で20サイクルを越える場合の半電池構造における容量保持において99.4%を越える効率を得た事実によって示される。

30

【0029】

本発明の方法はまた、グラファイト材料単独使用で観察される以上の可逆的、全充電容量の増加を結果的にもたらす。ケイ素合金成分の存在は、裸のカーボンナノファイバーの使用に伴う非可逆的容量を減少させることによって早期リチウム吸蔵を促進する。「早期リチウム吸蔵」とは、単極構造において炭素材料がLiで充電され、そして不活性雰囲気条件下に移されて最終リチウム - イオン電池に組み込まれるプロセスを意味する。このプロセスは、電池サイクルに関与しない、しっかり結合したLiの表面層（固体電解質界面（SEI）層）をすでに適所に有する電極を作り出し、アノードの非可逆的容量を補う過剰のLiを必要としない。

【0030】

本発明の方法で用いられるケイ素は、様々な気相ケイ素含有化合物、例えば、（以下のものに限定されないが、）メチルトリクロロシラン及びSiH₄から生じさせることができる。好ましい前駆体ガスは、シラン、シランと水素のブレンド、又はシランと不活性ガス、例えばヘリウム、窒素もしくはアルゴンのブレンドである。ケイ素蒸着は、蒸着されたケイ素の割合及び性質を調節するために、大気圧、減圧、又は大気圧よりも高い圧力で行うことができる。得られるケイ素被覆は、結晶質ケイ素、非晶質ケイ素又はケイ素化合物、例えば炭化ケイ素もしくは酸化ケイ素を含みうる。非晶質ケイ素のナノスケール粒子は炭素対SiC又はSiO_xの傾斜的界面に組み込まれ、それによってそれらが繊維表面に機械的に結合されるように、ナノスケール領域で蒸着されると考えられるので、非晶質ケイ素が好ましい。さらに、そのような粒子は、電池セルの充電 / 放電サイクルにかける

40

50

と、膨張及び収縮の際に炭素／Si化合物層界面で引き起こされる歪みによってケイ素粒子が繊維表面から分離しないぐらいに十分小さい。そのような傾斜的界面は、含有物及び小さい粒子の捕捉を可能にし、より耐久性の被覆又は層を結果として生じる。ケイ素は炭素支持体上に、約0.001～100ミクロン、より好ましくは約10～200nm、最も好ましくは約10～30nmの厚さで被覆される。被覆の性質は、ケイ素の非接続孤立部分から連続被覆まで変化させることができることは理解されるはずである。小さすぎるケイ素はアノード容量を十分に高めることがない一方、ケイ素の厚い層は充電／放電サイクルによって引き起こされる膨張及び収縮に対する歪み限度を越え、電池サイクルの間に脆くなり、耐久性を欠く。

【0031】

図1Aは、本発明によるケイ素被覆を含むカーボンナノファイバーの電子顕微鏡画像である。図1Aでは、ケイ素は、ケイ素がナノファイバー表面に小さい孤立部分又はノジュールとして蒸着されるように少ない配合量で蒸着された。図1Bに示すようなより多い配合量では、ケイ素は、高出力特性用高速リチウム吸蔵／リチウム放出のための高表面積被覆を生じるように蒸着される。

【0032】

図1Cは、コアにおけるグラファイト構造の炭素(D)からケイ素化合物(C)及び(B)のブレンドへ及び表面における非晶質ケイ素の層(A)へ転移する傾斜的界面の特徴を示す透過電子顕微鏡画像である。(EDS分析は、A：ケイ素；B：炭化ケイ素；C：少量のケイ素を含む炭素；及びD：炭素の存在を示した)。我々は、ケイ素被覆のこの傾斜的界面が100を越える充電／放電サイクル後のアノード充電容量の保持に寄与しており、すなわち、フェイディングがほとんど又は全く生じないと考える。これは、高充電／放電サイクルを実行不可能にするほど高くなり得る充電容量のフェイディングが生じる従来のケイ素被覆法とは対照的である。

【0033】

本発明で用いるのに好ましいナノファイバーは、グラファイトの性質を有する長いフィラメントよりなる蒸気成長カーボンナノファイバーである。好適なナノファイバーには、アプライド・サイエンシーズ社及びピログラフ・プロダクツ社から商業的に入手しうるPyrograf(登録商標)IIIが含まれる。好ましいカーボンナノファイバーは、カーボンナノファイバーの触媒相と呼ばれ、そしてナノファイバー表面にターボストラティックな又は不規則な炭素を本質的に有していないグラファイト中空管より本質的になる。この種のナノファイバーは、非常に高導電性であり、そして高い表面積及び表面エネルギーを有するので好ましい。カーボンナノファイバーの長さは、十分にからみ合った且つ耐久性のアノードをもたらすために、約1～約500マイクロメートルであるのが好ましい。

【0034】

あるいは、蒸気成長炭素繊維、蒸気成長カーボンナノファイバー及びグラフェン小板よりなるグラファイト複合材も用いることができる。

【0035】

蒸気成長カーボンナノファイバーは、鉄を除去するために使用前に熱処理することが好ましい。熱処理は不活性雰囲気中で、好ましくは700より上の温度、より好ましくは約1500～3000で行う。

【0036】

炭素及びグラファイト添加剤はCVDケイ素被覆段階の前に炭素材料へ加えて、得られるアノードの導電性及び容量を高めてもよい。そのような添加剤は、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、剥脱グラファイトフレーク、グラファイト小板、グラフェン粒子、カーボンブラック、及びメソカーボンマイクロビーズから選択しうる。添加剤は乾燥粉末として又はスラリーを形成する溶媒と共に組み入れることによって加えてもよい。そのような添加剤は、固体を液体溶液に組み込む一般的な技術(例えば遊星型ミキサー及び羽根車型ミキサー)によって加えることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

伝導性添加剤をCVD被覆段階の前に炭素材料へ加えて、得られるアノードを熱伝導性にし、かつ機械的に補強してもよい。伝導性添加剤は、乾燥粉末としてブレンドすることによって又はスラリーを形成する溶媒と共に組み入れることによって加えてもよい。好ましい添加剤は、直径約500nm～10マイクロメートルの巨視的蒸気成長炭素繊維である。そのような蒸気成長炭素繊維は高度にグラファイト化され、約1～90重量%、より好ましくは10～30重量%の選択された割合で添加すると、望ましい補強及び熱伝導性をもたらす。

【 0 0 3 8 】

炭素ナノ材料は、金属炭化物、炭化ケイ素又は酸化ケイ素から選択される炭化物材料又はケイ素化合物をさらに含んでもよい。そのような添加剤はケイ素化学蒸着段階の前に、遊星混合及び羽根車混合のような一般的な技術によって組み込まれる。そのような炭化物材料の添加は、炭素ナノ材料の中に含まれる及び表面にあるナノスケールケイ素粒子の蒸着で、下地となるグラファイト成分（例えば、蒸気成長カーボンナノファイバー）との強力な界面をつくりだし、従って、ケイ素被覆の耐久性を改善する。

【 0 0 3 9 】

炭素材料は、上記のいずれかの添加剤と共に、化学蒸着プロセスの前に低密度複合材又はプレフォームの形に製造されるのが好ましい。「複合材」又は「プレフォーム」とは、炭素材料が、カーボンナノファイバー・ペーパーの使用を除く形態で提供されることを意味する。ケイ素が繊維に均一に蒸着されるように使用される炭素材料形の厚さは約250マイクロメートル未満であるのが好ましい。炭素材料がプレフォームの形である場合、プレフォームはエロゲル、フォーム又は複合材構造物から製造しうる。繊維状炭素及びグラファイト材料が複合材として形成されるならば、ケイ素のプレフォーム全体への均一な蒸着を可能にするために、化学結合剤又はマトリックス含有量は極めて少なく、全複合材の20重量%未満である。

【 0 0 4 0 】

蒸気成長カーボンナノファイバーを炭素材料として用いる場合、そのようなナノファイバーは成長した状態のままからプレフォームに組み込むことが好ましく、このことは、必要な高温アニリング処理の数を減少させ、繊維が「未処理の」非グラファイト化状態の間にある間にプレフォームの製造を可能にし、取り扱いを通じての繊維の損失をより少なくする。あるいは、炭素材料はプレフォームの製造前に熱処理してもよく、その結果、さらなる熱処理は必要とされない。これは、複合材プレフォームの製造に用いられる熱処理を生き延びないであろうエラストマー結合剤又は他の結合剤の複合材プレフォーム製造への使用を可能にする。

【 0 0 4 1 】

硬質プレフォームは、複合材プレフォームの適所に繊維を保持する化学結合剤を用いて製造することができる。あるいは、さらなる熱処理が必要でないならば、エラストマー結合剤を用いて柔軟性を付与してもよく、あるいは重合フルフリルアルコールのようなグラファイト化可能な結合剤をカーボンナノファイバー蒸着に適した溶媒として用いてもよい。例えば、蒸気成長カーボンナノファイバーの適切な長さは、圧縮モールドに基づいて望ましい繊維レイアップに手で延してもよい。次に、配列された繊維の薄い層は、結合剤が染み込んだ状態で、モールドに置かれる。成形は、特定の時間-温度-圧力サイクルについてプログラムされる。プレフォームの繊維体積は、成形停止装置を用いて所定体積に圧縮することによって調節される。成形後、得られたパネルは切り揃えられ、測定され、そして計量される。圧縮及び熱処理の後、パネルはさらなる処理のための試料サイズに機械にかけられる。次に、パネルの炭化が、パネルをグラファイトプレートの間でフレイミングし、そしてパネルを精製アルゴン雰囲気中で1000（1832°F）にてゆっくり加熱することによって行われる。このプロセスは一般的には3～4日間かけて行われる。

【 0 0 4 2 】

主にカーボンナノファイバーを含むプレフォームを形成する別の方法では、カーボンナ

10

20

30

40

50

ノファイバーは（添加剤と共に）、音波処理及び他のせん断ノ高エネルギー法を利用して懸濁液を混合及び分散することによって溶液に組み込まれる。分散後、炭素材料懸濁液は真空濾過システムに注がれる。プレフォームはシステム内で乾燥され、次いで、集められる。プレフォームが結合剤と共に製造される場合、硬化又は圧縮成形のような追加的処理が必要であるかもしれない。

【 0 0 4 3 】

ナノファイバーのような炭素材料をケイ素で被覆するCVD法では、ナノファイバー（繊維の形又はプレフォームの形）は、添加剤と共に、少なくとも1つのガス送入口及び1つのガス送出口を含む容器へ入れられる。容器は、次に加熱チャンバーへ挿入され、不活性雰囲気中又は真空下、約100～約1200 で加熱される。シランガス又はシランガスと水素のブレンド又はシランガスと不活性ガス、例えば窒素又はアルゴンとのブレンドが、次に炭素材料上に及びこれを通して約15秒～約60分間送られ、その結果、シランガスが分解し、ナノ材料の少なくとも外面上にシリコン系の被覆を残す。繊維又はプレフォーム上の被覆の蒸着割合及び性質を調節するために、蒸着は大気圧、減圧又は加圧下で行われる。次に、シランガスは容器から窒素又はアルゴンのような不活性ガスでパージされ、冷却される。

10

【 0 0 4 4 】

蒸着温度が使用ガス源により変わることは理解されるはずである。例えば、シランが用いられるとき、約410 又はそれ以上の蒸着温度を用いるとシランガスの水素及びケイ素成分への分解が可能となる。短時間で結晶質ケイ素及び炭化ケイ素が形成される温度付近の温度範囲での操作は、繊維表面で非晶質ケイ素へ転移するそのようなケイ素化合物被覆の形成を可能にするであろう。

20

【 0 0 4 5 】

炭素ナノ材料を被覆する別の方法では、粉末状の自由流動性の炭素ナノ材料が流動床へ入れられ、窒素中で流動化され、約100～1200 で加熱される。シランガス又はそのブレンドが不活性ガスの補助により又は補助なしで流動床へ通される。流動床は次にシランを除去するために窒素でパージされ、炭素ナノ材料は熱いまま、あるいは流動床が室温に冷却した後、流動床から取り出される。

【 0 0 4 6 】

さらに別の方法では、炭素ナノ材料は、結合剤と共にチョップト炭素繊維のベールを含んでいてもよいプレフォームとして提供される。プレフォームは、約100～1200 のシランの連続流を含むボックス又はベルト炉中の加熱チャンバーへ通される。炭素ナノ材料プレフォームはシラン流と約10秒～約60分の時間接触し続けて望ましい被覆を実現する。

30

【 0 0 4 7 】

ケイ素を蒸着するための別の好適な方法は米国特許第6,988,304号（参照により本明細書中に援用されるものとする）に記載されている。多孔質ナノファイバー複合材の内面は薬剤蒸気侵入によって被覆しうる。水素は液体メチルトリクロロシラン（MTS）に通されて気泡となり被覆前駆体を形成し、該前駆体は気化し、そして900～1100 に加熱された被覆チャンバーへ移される。被覆される複合材は、被覆の蒸着割合を最大にするために、前駆体入り口から離れた位置で且つ被覆炉に一定の配向に並ぶように配置される。MTSは複合材の内面で熱分解されて、液相変化材料（PCM）を湿らせ且つ引きつけるのに十分な表面エネルギーを有するケイ素系被覆を生成させる。被覆炉内部の温度及び圧力、全体ガス流量及び水素対MTSの比率を調整して被覆の組成を調節する。被覆の組成は被覆の性質、例えば、熱膨張係数（CTE）、密度、強度、表面エネルギー、熱伝導率、熱容量及び他の性質に最終的に影響を及ぼす。被覆の唯一の機能は、繊維の表面エネルギーを高めることであるので、ポイド容量を最大にし、繊維とPCMとの間の熱抵抗を減少させ、そして重量を減少させるために、被覆の体積を最小限にすべきである。被覆の厚さは1～1000nmでもよいが、被覆の厚さは約10～250nmであることが好ましい。

40

50

【0048】

リチウム吸蔵炭素 - ケイ素合金の形成法では、炭素 - ケイ素合金は上記の方法を用いて形成され、リチウムはその後、炭素 - ケイ素合金上で蒸発させる。様々な蒸発技術、例えば、電子銃蒸発又はスパッターリング技術が用いられる。例えば、 Li_xSi 合金は炭素 - ケイ素合金上でスパッターすると、リチウム吸蔵ケイ素をカーボンナノファイバー上に蒸着することができる。これはより好ましい技術である。

【0049】

アノードは、ケイ素で被覆されたナノファイバーから多くの方法によって形成することができる。1つの方法では、アノードは、結合剤をケイ素で被覆された炭素ナノ材料へ加えることによって形成される。好適な結合剤には、フッ素化ポリマー、例えばポリビニリデンジフルオリド (PVdF)、非フッ素化結合剤、例えば、エチレンプロピレンジエンモノマー (EPDM) 及びポリスチレンが含まれる。好ましい方法では、ポリマー結合剤はポリビニリデンジフルオリドを含み、有機溶媒に5重量%濃度で溶解される。次に、C - Si 複合材繊維が結合剤及び導電性炭素粒子と混合される。ナノサイズのケイ素で被覆された炭素繊維は次に、有機溶媒中のPVdFのような予め溶解されたエラストマー結合剤と混合されてインクタイプのスラリーを形成する。混合は、C - Si 複合材及び予め溶解されたエラストマー結合剤を、セラミックボールを含むセラミックジャーに入れ、約10 ~ 60分間回転させる粉碎プロセスによって行われることが好ましい。

10

【0050】

他の混合技術を用いて、例えば、それぞれ約60 ~ 90重量% C - Si 複合材、約2 ~ 10重量% 結合剤；及び約5 ~ 20重量% 導電性炭素の割合でインクタイプスラリーを製造することができる。混合物は次に、約5 ~ 10分間粉碎すると均質なスラリーが形成される。スラリーペーストは次に、ブレード技術を用いて銅箔のような銅基板に被覆される。配合は5 ~ 50 mg/cm^2 で調節しうる。被覆試料は真空下、約100 で約2 ~ 4時間乾燥される。次に、電極が被覆箔からカットされ、金属リチウム電極に対してボトムセルに置かれる。電解液 (1M LiPF_6 塩を含有するエチレンカーボネート：ジメチルカーボネート50 : 50) に浸された多孔質ポリプロピレン - ポリエチレンセパレーターは、C - Si 電極を分離してLi電極を形成し且つリチウムイオン伝導のための電解液として作用するために用いられる。

20

【0051】

アノードを形成する別の方法では、C - Si 複合材は薄いプレフォームの形であり、そして電流コレクター (すなわち、厚さが10 ~ 15ミクロンの銅箔のような金属箔。電流コレクターは電池からの電流を運ぶプレートとして、又セルの中の活性材料を保持する支持体としても働く) を使用することなくアノードとして用いられる。電極はプレフォームからカットされ、ボトムセルにリチウム電極に対して置かれ、次いで、セルは上記のようにして作製される。

30

【0052】

得られるアノード材料は、電池セルからの熱の除去を促進する高い熱伝導率を示し、それによって急速な充電 / 放電サイクルの際の過熱リスクを減少させる。アノードの熱伝導率は、カーボンナノファイバー、蒸気成長炭素繊維及び他のグラファイト強化材の選択及びそれぞれの配合量により、25 ~ 1000 $\text{W/m} \cdot \text{K}$ 、好ましくは1000 $\text{W/m} \cdot \text{K}$ を越える。

40

【0053】

図2では、電気化学的充電 - 放電サイクル後の炭素 - ケイ素アノードの容量を示す。電気化学的充電 - 放電サイクルは一定の電流の下で行われる。金属リチウム箔に対してC - Si 複合材電極を含むセルは、ジメチルカーボネート - エチレンカーボネート (50 : 50) 中に1Mの LiPF_6 を含む多孔質セパレーターによって2つの電極を分離し、そしてコインセルに置くことによって組み立てられる。C - Si 複合材へのリチウム挿入は、固定電流を適用してカウンター電極からリチウムを溶解し、そしてそれをC - Si 電極に蒸着することによって行われる。セルの電圧が5 mVに達したとき、電流信号は、C - S

50

i 電極から蒸着リチウムを引き出し、リチウムをLiカウンター電極へ再蒸着するよう切り換えられる。このプロセスを繰り返してサイクル結果を得る。結果は、電極上のC - Si複合材の重量で割った各半サイクルの際に集積された時間（時）を掛けた電流（mA）で示す。

【0054】

詳細に、好ましい態様を参照して本発明を説明してきたが、本発明の範囲から逸脱することなく様々な変更が可能なことは明らかである。

【図1A】

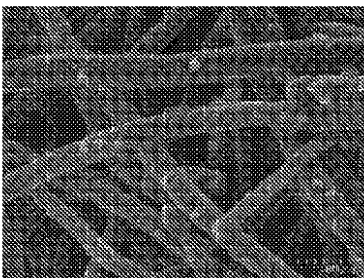


Fig. 1A

【図1B】

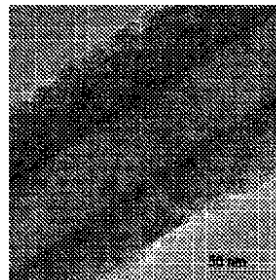


Fig. 1B

【図 1 C】

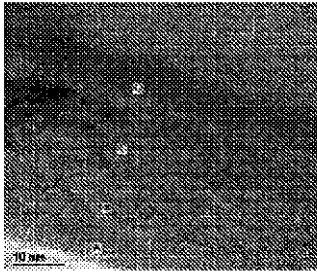
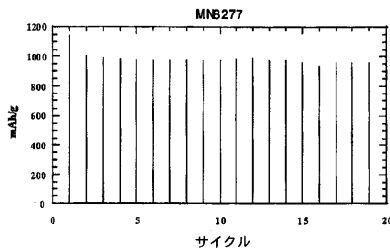


Fig. 1C

【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成21年12月24日(2009.12.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケイ素を炭素材料へ蒸着してリチウムイオン電池に使用するための合金を形成する方法であって、

蒸気成長炭素繊維、蒸気成長カーボンナノファイバー、PAN又はピッチ誘導炭素繊維、グラファイトフレーク、グラフェン小板、カーボンナノチューブから選択される炭素材料を用意すること；

炭素材料を約100～1200の温度で加熱すること；及び

ケイ素含有前駆体ガスを炭素材料と接触させて、ガスが分解し且つ被覆を炭素材料の少なくとも表面に形成するのに十分な時間流すことを含む方法。

【請求項 2】

前記前駆体ガスは、シラン、シランと水素のブレンド、又はシランと不活性ガスのブレンドを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記蒸気成長カーボンナノファイバーが700より高い温度で加熱処理されている、請求項3に記載の方法。

【請求項 4】

前記ケイ素被覆が結晶質ケイ素、非晶質ケイ素、炭化ケイ素又は酸化ケイ素を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記炭素材料が、金属炭化物、炭化ケイ素及び酸化ケイ素から選択される炭化物材料をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記炭素材料が、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、剥脱グラファイトフレイク、グラファイト小板、グラフェン粒子、カーボンブラック、及びメソカーボンマイクロビーズから選択される炭素又はグラファイト添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記炭素材料が、直径約 500 nm ~ 10 マイクロメートルの巨視的蒸気成長カーボンナノファイバーを含む導電性添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記炭素材料の長さが約 1 ~ 約 500 マイクロメートルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記炭素材料が低密度複合材又はプレフォームの形である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ケイ素が、炭素材料上に約 2 ~ 100 nm の厚さで被覆される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記ケイ素で被覆された炭素材料に結合剤を加えることによってアノードを形成することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

結合剤が、ポリビニリデンジフルオリド、EPDM 及びポリスチレンから選択される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 11 に記載の方法によって形成された、約 0.01 ~ 約 0.5 オーム / cm の導電率を有するリチウムイオン電池に使用されるアノード。

【請求項 14】

少なくとも 50 W / m · K の熱伝導率を有する、請求項 13 に記載のアノード。

【請求項 15】

リチウムをケイ素で被覆された炭素材料上で蒸発させて、リチウム吸蔵炭素 - ケイ素合金を形成させることをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/061197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C16/24 H01M4/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/097380 A (DEGUSSA [DE]; PETRAT FRANK-MARTIN [DE]; WIGGERS HARTMUT [DE]; REEKEN B) 21 September 2006 (2006-09-21)	1,2,5,7, 9,11,12, 14-19,22
Y	page 4, line 25 - line 30 page 7, line 22 - line 28 page 9, line 10 page 10, line 24 - line 28 page 14, line 1 - line 11 page 16 - page 17; example 1 page 14, line 20 figure 2 page 9, line 28 figure 1	1,3,4
Y	US 2003/165740 A1 (EDWARDS STEPHEN JOHN [GB] ET AL) 4 September 2003 (2003-09-04) paragraphs [0001], [0031]	3,4
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 2009

Date of mailing of the international search report

16/03/2009

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schuhmacher, Jörg

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/061197

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 7 189 476 B1 (MACKLIN WILLIAM JOHN [GB] ET AL) 13 March 2007 (2007-03-13) column 1, line 44 - line 49	1
Y	US 2007/059600 A1 (KIM GUE-SUNG [KR] ET AL) 15 March 2007 (2007-03-15) examples 1,2	1
A	US 6 988 304 B2 (MOSELEY DOUGLAS D [US] ET AL) 24 January 2006 (2006-01-24) cited in the application	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2008/061197**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 additional sheet

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 an additional fee, 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.:

(1,2,5,7-9,11,12,14-22) all partial, 3,4

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.

International Application No. PCT/US2008 /061197

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: (1, 2, 5, 7- 9, 11, 12, 14-22) all partial, 3, 4

Method of depositing silicon onto a carbon material as indicated in claim 1 and corresponding silicon coated anode as indicated in claim 16, wherein the provided carbon material is selected from vapor grown carbon fibers, vapor grown carbon nanofibers, PAN or pitch derived carbon fibers, or carbon nanotubes.

2. claims: (1, 2, 5, 7- 9, 11, 12, 14-22) all partial

Method of depositing silicon onto a carbon material as indicated in claim 1 and corresponding silicon coated anode as indicated in claim 16, wherein the provided carbon material is graphene platelets.

3. claim: 6

Method of depositing silicon onto a carbon material as indicated in claim 1 and corresponding silicon coated anode as indicated in claim 16, wherein the provided carbon material further includes a carbide material selected from metal carbides, silicon carbides and silicon oxides.

4. claim: 10

Method of depositing silicon onto a carbon material as indicated in claim 1 and corresponding silicon coated anode as indicated in claim 16, wherein the provided carbon materials in the form of a low density composite or preform.

5. claim: 13

Method of depositing silicon onto a carbon material as indicated in claim 1 and corresponding silicon coated anode as indicated in claim 16, wherein the silicon-coated carbon material has a graded interface.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/061197

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006097380	A	21-09-2006	CN 101137765 A DE 102005011940 A1 EP 1859073 A1 JP 2008532912 T KR 20070111521 A US 2008145761 A1	05-03-2008 21-09-2006 28-11-2007 21-08-2008 21-11-2007 19-06-2008
US 2003165740	A1	04-09-2003	AU 4854501 A CA 2405351 A1 EP 1275162 A2 WO 0180334 A2 JP 2004504688 T	30-10-2001 25-10-2001 15-01-2003 25-10-2001 12-02-2004
US 7189476	B1	13-03-2007	AU 6708600 A CN 1379916 A DE 60001967 D1 DE 60001967 T2 EP 1206806 A1 WO 0115251 A1 JP 2003514342 T TW 518786 B	19-03-2001 13-11-2002 08-05-2003 06-11-2003 22-05-2002 01-03-2001 15-04-2003 21-01-2003
US 2007059600	A1	15-03-2007	CN 1933214 A JP 2007080827 A	21-03-2007 29-03-2007
US 6988304	B2	24-01-2006	US 2003145447 A1	07-08-2003

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/58 1 0 3	
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/36 E	
H 0 1 M 4/1393 (2010.01)	H 0 1 M 4/36 C	
H 0 1 M 4/1395 (2010.01)	H 0 1 M 4/62 Z	
H 0 1 M 4/133 (2010.01)	H 0 1 M 4/02 1 1 1	
H 0 1 M 4/134 (2010.01)	H 0 1 M 4/02 1 1 2	
	H 0 1 M 4/02 1 0 4	
	H 0 1 M 4/02 1 0 5	

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

(74)代理人 100089705

弁理士 社本 一夫

(74)代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(74)代理人 100080137

弁理士 千葉 昭男

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100139642

弁理士 相馬 貴昌

(72)発明者 パートン, デヴィッド・ジェイ

アメリカ合衆国オハイオ州 4 5 0 6 8 , ウェーンズビル, ミカエラ・ドライブ 8 9 7 4

(72)発明者 レイク, マックス・エル

アメリカ合衆国オハイオ州 4 5 3 8 7 , イエロー・スプリングス, イースト・デイトン・イエロー・スプリングス・ロード 1 7 5

(72)発明者 ナズリ, マリアン

アメリカ合衆国ミシガン州 4 8 3 0 4 , ブルームフィールド・ヒルズ, ハディントン・レーン 4 6 9 1

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA02 AA11 AB01 AB06 AB08 AC03A AC19A AC20A AC26A
AD22 AD25 AD31 CB05 CB13 CB19 CB23 CB32 CB33 CB36
4K030 AA06 AA17 CA01 CA08 CA13 FA10 HA13 JA01 JA10 LA11
5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CB07 CB08 CB09 CB11 CB29 DA03
DA11 EA08 EA23 EA24 FA16 FA17 FA18 GA02 GA10 GA24
GA27 HA04 HA05 HA14 HA17 HA19