

(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2019-510352

(P2019-510352A)

(43) 公表日 平成31年4月11日 (2019.4.11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/26 (2006.01)	HO 1 M 10/26	5 G 3 0 1
HO 1 M 10/05 (2010.01)	HO 1 M 10/05	5 H 0 2 8
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/04 (2006.01)	HO 1 M 10/04 Z	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/24 (2006.01)	HO 1 M 4/24 J	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く		

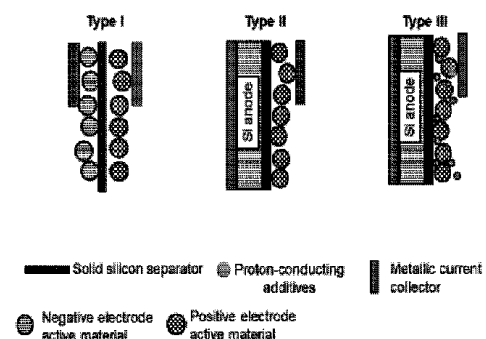
(21) 出願番号	特願2018-550741 (P2018-550741)	(71) 出願人	505470786
(86) (22) 出願日	平成29年3月7日 (2017.3.7)		ビーエーエスエフ コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成30年11月19日 (2018.11.19)		アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/021023		7 9 3 2、フローラム パーク、パーク
(87) 国際公開番号	W02017/172290		アヴェニュー、1 0 0
(87) 国際公開日	平成29年10月5日 (2017.10.5)	(74) 代理人	100114890
(31) 優先権主張番号	62/313, 835		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
(32) 優先日	平成28年3月28日 (2016.3.28)		ンハルト
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100098501
			弁理士 森田 拓
		(74) 代理人	100116403
			弁理士 前川 純一
		(74) 代理人	100135633
			弁理士 二宮 浩康
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 充電式電池用のシリコンに基づく固体電解質

(57) 【要約】

本願は、水素貯蔵負極（アノード）と、正極（カソード）と、前記電極と接触する固体のプロトン伝導性電解質とを含む、電気化学セル（電池）を開示する。前記固体のプロトン伝導性電解質は、少なくとも35原子%のシリコンを含むシリコン材料を含む。

Fig. 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

1) アノードと、
2) カソードと、
3) 前記カソードと前記アノードとの間に配置された、シリコン材料を含む固体電解質材料であって、前記シリコン材料が少なくとも 35 原子%のシリコン、例えば少なくとも 40 原子%のシリコン、または少なくとも 45 原子%のシリコンである、前記固体電解質材料とを含む、充電式電気化学セル。

【請求項 2】

前記固体電解質が、液体またはゲルをさらに含まない、請求項 1 に記載の充電式電気化学セル。

【請求項 3】

前記シリコン材料が、真性シリコン（ノンドープのシリコン）、結晶シリコン、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、ナノ結晶シリコン、単結晶シリコン、プロトクリスタルシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化ケイ素および多孔質シリコンからなる材料の群から選択される、請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 4】

前記固体電解質が電気絶縁性であり、且つ、セルの充電の間にカソードからアノードにプロトン伝導または輸送でき、且つ、セルの放電の間にアノードからカソードにプロトン伝導または輸送できる、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の電気化学セル。

【請求項 5】

前記固体電解質が、 $10\text{ k}\Omega\text{ cm}$ を上回る電気抵抗率を有する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の電気化学セル。

【請求項 6】

前記シリコン材料が、真性シリコン（ノンドープのシリコン）、結晶シリコン、アモルファスシリコン、多結晶シリコンまたは結晶シリコンである、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の電気化学セル。

【請求項 7】

前記シリコン材料が、アモルファスシリコンまたは多結晶シリコンであり、且つ前記アモルファスシリコンまたは多結晶シリコンは、飽和されて未結合手が除去されている、請求項 6 に記載の電気化学セル。

【請求項 8】

前記シリコン材料が、H、Li、F、N、B および C からなる群から選択される原子で飽和されている、請求項 6 または 7 に記載の電気化学セル。

【請求項 9】

前記シリコン材料が、H、Li または F 原子、例えば H 原子で飽和されている、請求項 8 に記載の電気化学セル。

【請求項 10】

前記固体電解質が、厚さ $1 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の薄膜である、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の電気化学セル。

【請求項 11】

化学気相堆積、プラズマ援用化学気相堆積技術（PECVD）、溶液からの析出、またはゾルゲル法によって、前記アノードまたは前記カソードが前記固体電解質上に堆積されるか、または前記固体電解質が前記アノードまたは前記カソード上に堆積される、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の電気化学セル。

【請求項 12】

前記アノードが、金属水素化物、または金属水素化物の合金を含む、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の電気化学セル。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記アノードの材料は、標準の水素参照電極に対して - 0 . 5 V 未満の電位で水素を可逆的に貯蔵できる、請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項に記載の電気化学セル。

【請求項 1 4】

前記アノードが、シリコンに基づく、カーボンに基づく、ゲルマニウムに基づく、またはスズに基づくか、またはそれらの混合物であり、例えば p 型シリコン、n 型シリコンまたはグラファイトである、請求項 1 から 1 1 まで、および請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載の電気化学セル。

【請求項 1 5】

前記アノードがシリコンに基づく、請求項 1 4 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 6】

前記シリコンに基づくアノードが、アノードの総質量に対して 2 7 質量 % を上回るシリコンを含む、請求項 1 5 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 7】

前記アノードがシリコンであり、且つ p 型シリコン、n 型シリコンまたは水素化シリコンである、請求項 1 5 または 1 6 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 8】

前記アノードが p 型シリコンまたは n 型シリコンであり、且つ、アルミナ、ホスフィン、ホウ素およびそれらの混合物からなる群から選択される原子でドーピングされている、請求項 1 7 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 9】

前記カソードの活物質が、遷移金属、遷移金属酸化物、遷移金属水酸化物、遷移金属酸化 / 水酸化物、および遷移金属フッ化物からなる群から選択される、請求項 1 から 1 8 までのいずれか 1 項に記載の電気化学セル。

【請求項 2 0】

前記カソードが、結合剤、ポリマー結合剤または他の機能性添加剤、例えば、伝導性添加剤、およびプロトン性および非プロトン性のイオン性液体を含むプロトン伝導性添加剤をさらに含む、請求項 1 9 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 1】

前記カソード活物質が、標準水素参照電極に対して 0 . 1 ~ 3 . 0 V の電位窓内で酸化状態を変えることができる遷移金属の酸化 / 水酸化物である、請求項 1 9 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 2】

前記アノードが、例えば金属、ガラス、無機物およびプラスチックから選択される基材に付着した膜で構成されるか、または、前記カソードが、例えば金属、ガラス、無機物およびプラスチックから選択される基材に付着した膜で構成される、請求項 1 から 2 1 までのいずれか 1 項に記載の電気化学セル。

【請求項 2 3】

請求項 1 から 2 2 までのいずれかに記載の電気化学セルを含む電池であって、アノードおよびカソードに隣接する電気伝導性の下部および上部の電池端子層をさらに含む、前記電池。

【請求項 2 4】

前記電池が固体電池である、請求項 2 3 に記載の電池。

【請求項 2 5】

前記電気伝導性の下部および上部の電池端子層が、アルミニウム、ニッケル、銅およびそれらの合金、混合物または複合体からなる群から選択される電気伝導性の金属から独立して形成される、請求項 2 3 に記載の電池。

【請求項 2 6】

前記電気伝導性の下部および上部の電池端子層が、アルミニウムから形成される、請求項 2 5 に記載の電池。

【請求項 2 7】

10

20

30

40

50

前記電池が、請求項 1 から 22 までのいずれかに記載の電気化学セルを 1 つより多く含む、請求項 23 から 26 までのいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 28】

前記電池が電気化学セルのスタックを含み、且つパイボラ型の設計である、請求項 27 に記載の電池。

【請求項 29】

請求項 1 から 22 までのいずれか 1 項に記載の電気化学セルの製造方法であって、前記セルの製造は、カソードとアノードとの間に固体電解質を組み込む段階を含み、前記固体電解質は、少なくとも 35 原子%のシリコン、例えば少なくとも 40 原子%のシリコンまたは少なくとも 45 原子%のシリコンであるシリコン材料を含む、前記方法。

10

【請求項 30】

前記シリコン材料が、真性シリコン（ノンドープのシリコン）、結晶シリコン、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、ナノ結晶シリコン、単結晶シリコン、プロトクリスタルシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素または酸化ケイ素または多孔質シリコンからなる群から選択される、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

電池のカソードとアノードとの間に配置された固体電解質の使用であって、前記固体電解質が、少なくとも 35 原子%のシリコン、例えば 40 原子%のシリコンまたは 45 原子%のシリコンであるシリコン材料を含む、前記使用。

20

【請求項 32】

前記シリコン材料が、真性シリコン（ノンドープのシリコン）、結晶シリコン、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、ナノ結晶シリコン、単結晶シリコン、プロトクリスタルシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素または酸化ケイ素または多孔質シリコンからなる群から選択される、請求項 31 に記載の固体電解質の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は充電式電池内の固体電解質を目的としている。

【背景技術】

【0002】

30

以下の米国特許出願、米国公開出願および米国特許は、参照をもって本願内に組み込まれる： 62/156464号（2015年5月4日出願）； 14/614838号（2015年2月5日出願）； 14/614753号（2015年2月5日出願）； 14/619388号（2015年2月11日出願）； 14/619455号（2015年2月11日出願）； 14/619703号（2015年2月11日出願）； 4111689号； 4160014号； 4551400号； 4623597号； 4728586号； 5096667号； 5536591号； 5554456号； 5840440号； 6270719号； 6830725号； 6536487号； 7829220号； 8053114号； 8124281号； 8257862号； 8409753号； 2013/0277607号； 5506069号； 5616432号； 6193929号； 2013/0277607号； 5366831号； 5451475号； 5455125号； 5466543号； 5498403号； 5489314号； 5506070号； 5571636号； 6177213号； 6228535号； 6617072号； 7396379号；および 14/540537号（2014年11月13日出願）明細書。

40

【0003】

水素貯蔵負極（アノード）、正極（カソード）および前記電極と接触する固体のプロトン伝導性電解質を含む電気化学セル（電池）が開示される。当該電気化学セルは、例えば、「固体プロトン電池」と称されることもできる。放電の際、電子はアノードを出て外部の回路を通り、プロトンはアノードを出て固体電解質組成物を通る。

50

【0004】

当該電気化学セルは充電式である。

【0005】

本発明の概要

本発明は以下を包含する：

1) アノードと、2) カソードと、3) 前記カソードと前記アノードとの間に配置された、少なくとも35原子%のシリコン材料、例えば少なくとも40原子%のシリコン材料または少なくとも45原子%のシリコン材料を含む、シリコン材料を含む固体電解質とを含む、充電式の電気化学セル。

【0006】

充電式セルの固体電解質は、典型的には液体またはゲルをさらに含まない。該固体電解質の主たる利点の1つは、液体もしくはゲルの存在または侵入なく、それがプロトン伝導体として良好に機能することである。

【0007】

シリコン材料は、例えば、真性シリコン（ノンドープのシリコン）、結晶シリコン、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、ナノ結晶シリコン、単結晶シリコン、プロトクリスタルシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素または酸化ケイ素、または多孔質シリコンの形態であってよい。

【0008】

例えば、固体電解質組成物は、真性シリコンであるシリコン材料を含み得る。

【0009】

本発明はさらに、上述の電気化学セルを含む電池、例えば固体電池であって、アノードおよびカソードに隣接する電気伝導性の下部および上部電池端子をさらに含む前記電池を包含する。

【0010】

本発明は、上述の電気化学セルの製造方法であって、前記セルの製造は、カソードとアノードとの間に固体電解質を組み込む段階を含み、ここで、前記固体電解質が少なくとも35原子%のシリコン材料、例えば少なくとも40原子%のシリコン材料または少なくとも45原子%のシリコン材料を含む、前記方法も包含する。

【0011】

さらに、本発明は、電気化学セルのカソードとアノードとの間に配置されるプロトン伝導体としての固体電解質の使用であって、その際、前記固体電解質が少なくとも35原子%のシリコン材料、例えば少なくとも40原子%のシリコン材料または少なくとも45原子%のシリコン材料を含む、前記使用を具体化する。

【0012】

本発明の固体電解質は、プロトンを伝導する固体電解質として機能する。電解質が固体であり、且つ液体ではないので、従来の液体の電解質を電極から分離する固体のセパレータが存在する必要がなくなる。固体のセパレータの必要性がなくなるという利点の他に、本発明の固体電解質は、従来の液体またはゲル電解質よりも高い稼働温度により適しており、その物理的状態ゆえにより高いパッキング密度を有し、パッキングが容易であり、例えば電極活物質との寄生化学反応がなく、且つ電池の稼働温度での化学的な分解がない。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、提案される電池セル構造I、IIおよびIIIを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

発明の詳細な説明

定義

真性シリコン

真性シリコンとは、本質的に純粋なシリコン、つまり、意図的に他の原子、例えばV族

10

20

30

40

50

またはⅢⅢⅢ族元素でドーピングされていないシリコンである。固体電解質は、本質的に純粋なシリコンである真性シリコンを含み得る。

【0015】

固体電解質

固体電解質はプロトンの良好な伝導体として機能し、且つ無視できるほどの電気伝導性しか有さない。「固体電解質」との用語は、その電解質が電池の稼働温度、例えば室温から100、200、300、500または1000までの温度で固体であることを意味する。

【0016】

「固体電解質」との用語は、その電解質が固体であり、且つ液体またはゲル材料をさらに含まないことも意味する。固体電解質はアノードおよびカソード表面に当たっていることがある。アノードおよびカソードは、電極活物質および液体の添加剤を含み得る。それらの液体の添加剤は固体電解質に直接隣接し得るが、しかし、侵入している、または固体の電解質の一部としてみなすことはできない。

【0017】

典型的には、例えば高いイオン（プロトン）透過を確実にする液体またはゲルである電解質がカソードとアノードとの間に挟まれる。液体またはゲルの電解質が使用される場合、アノードとカソードとの間の直接的な接触（短絡）を防ぐために固体のセパレータも用いられる。公知のセパレータ材料は、ガラス繊維、コットン、ナイロン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレンおよびクラフト紙を含む材料を含む、シートまたは不織布を含む。

【0018】

本発明の充電式電気化学セルは、1)アノードと、2)カソードと、3)前記カソードと前記アノードとの間に配置された、シリコン材料を含む固体電解質材料であって、前記シリコン材料が、前記シリコン材料の全原子量に対して少なくとも35原子%のシリコン、例えば少なくとも40原子%のシリコンまたは少なくとも45原子%のシリコン、少なくとも50原子%のシリコン、少なくとも55原子%のシリコン、少なくとも60原子%のシリコンまたは少なくとも65原子%のシリコンである、前記固体電解質材料とを含む。

【0019】

固体電解質材料は、少なくとも45質量%のシリコン材料を含有する必要がある、前記質量%は固体電解質の総質量に対する。固体電解質材料は、シリコン材料以外に、他の成分も含み得る。例えば、そのような成分として考慮されるものは、不活性な結合剤のポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、電子伝導性グレイン（Ni、Co）、水素貯蔵合金（LaNi₅、TiMn₂）および水素輸送強化物質、例えば白金族金属（例えばPd、Pt）である。

【0020】

固体電解質は、少なくとも45質量%のシリコン材料、例えば少なくとも45の窒化ケイ素を含有できる。この場合、シリコン材料中のシリコンの原子%は約58原子%である。

【0021】

シリコン材料は、真性シリコン（ノンドーピングのシリコン）、結晶シリコン、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、ナノ結晶シリコン、単結晶シリコン、プロトクリсталシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化ケイ素および多孔質シリコンからなる群から選択され得る。

【0022】

本発明者らは、シリコン材料（アモルファスシリコン、微結晶シリコン、ナノ結晶シリコン、単結晶シリコン、多結晶シリコン、プロトクリсталシリコンおよび多孔質シリコン）または特定のシリコン含有化合物を含む固体電解質が、有効な固体電解質として機能できることを発見した。アノードとカソードとの間に配置される場合、本発明の固体電解

10

20

30

40

50

質は電気絶縁性であり、且つ、電池の充電の間にカソードからアノードにプロトンを伝導または輸送でき、且つ、電池の放電の間にアノードからカソードにプロトンを伝導または輸送できる。

【0023】

前記シリコン材料は、シリコン化合物、例えば SiO 、 SiN および SiC であってよい。

【0024】

前記固体電解質は少なくとも35原子%のシリコン、例えば40原子%のシリコン、45原子%のシリコン、50原子%のシリコン、55原子%のシリコン、60原子%のシリコンまたは65原子%のシリコンである、シリコン材料を含む。

10

【0025】

原子%は、シリコン材料中のシリコンの量を定義するために使用される。原子%は、固体のシリコン材料または固体のシリコン化合物の全原子量に対するものである。例えば、 SiN が固体電解質である場合、シリコンは SiN の約58原子%を構成する。水素化アモルファスシリコンが固体電解質を形成する場合、シリコンの原子%は、例えば、その水素化アモルファスシリコン（シリコンと、シリコンの未結合手を飽和させる組み込まれた水素）の全原子量に対するものである。

【0026】

アモルファスまたは多結晶シリコンは、多くの場合、未結合の飽和していない結合手を含有し、それが電子の伝導経路をもたらす。シリコンが固体電解質として、アノードとカソードとの間に配置されて使用される場合、電子のそれらの伝導経路は望ましくない。しかしながら、それらの未結合手を、原子/イオン、例えば H 、 Li 、 F 、 N 、 B および C で飽和させることができ、そのことにより、伝導経路が除去されるので、アモルファスおよび多結晶シリコン層の絶縁特性が改善される。例えば、水素化前後でのアモルファスシリコンのバンドギャップは、それぞれ1.1および1.8 eVである。エネルギーギャップの増加は、アモルファスシリコン中で飽和されていない未結合手の数が低減したことを裏付ける。従って、飽和した後のシリコンの同素体、例えばアモルファスシリコンおよび多結晶シリコンは、固体電解質の有望な候補である。

20

【0027】

未結合手を含むシリコン材料を、原子/イオン、例えば H 、 Li 、 F 、 N 、 B および C で飽和させることができ、そのことにより、アノードまたはカソード活物質上でのシリコン層の堆積前または堆積後に伝導経路がなくなる。

30

【0028】

シリコン材料を構成するシリコンの原子%での上限の範囲は、約100原子%、約98原子%、95原子%、92原子%、90原子%、85原子%、80原子%である。従って、固体電解質は、例えば少なくとも35原子%のシリコン～約100原子%のシリコン、少なくとも40原子%のシリコン～約98原子%のシリコン、少なくとも45原子%のシリコン～約95原子%のシリコンまたは少なくとも50原子%のシリコン～約95原子%のシリコンを含む、シリコン材料を含む。

【0029】

固体電解質は典型的には、電気抵抗率 $> 10 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ 、 $> 11 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ 、 $> 11 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ または $> 12 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ を有する。

40

【0030】

固体電解質は例えば、厚さ1～50 μm 、例えば1.5 μm ～約45 μm 、または2 μm ～約40 μm にわたる薄膜シリコンウェハであってよい。例えば、1～10 μm 厚の結晶シリコンウェハが市販されている。

【0031】

電極活物質（カソードおよび/またはアノード）を、固体電解質上に直接的に堆積してもよいし、固体電解質を電極活物質上に直接的に堆積してもよい。固体電解質上への堆積、または固体電解質の堆積を、化学気相堆積（CVD）、物理気相堆積（PVD）、プラ

50

ズマ援用化学気相堆積技術 (P E C V D)、溶液からの析出、またはゾルゲル法によって行うことができる。電極活物質は、結合剤の伝導性添加剤または他の添加剤を有する、または有さないことがある。

【 0 0 3 2 】

固体電池

固体電池とは、固体の電極と固体の電解質との両方を有する電池である (この場合の固体電解質は、良好なイオン伝導性を有する電解質として機能する) 。

【 0 0 3 3 】

例えば、固体電池は、 1) 充電および放電の間にプロトンを吸着および脱着できる負極材料の固体層と、 2) 充電および放電の間にプロトンを脱着および吸着できる正極材料の固体層と、 3) 前記正極材料の層と前記負極材料の層との間に配置された固体電解質材料とを含む、少なくとも 1 つの多層電池セルを有する電池であって、前記正極材料の層と前記負極材料との間に配置された材料は、電気絶縁性であり、且つ、電池の充電の間に正極材料の層から負極材料の層へとプロトンを容易に伝導または輸送でき、且つ電池の放電の間に負極材料の層から正極材料の層へとプロトンを容易に伝導または輸送できる、前記電池である。

10

【 0 0 3 4 】

本発明は、上記で定義された固体電池を包含するが、負極および / または正極が固体、例えば固体膜である電池も、負極および / または正極が液体またはゲルの形態である電池も包含する。例えば、正極活物質、例えば MnO_2 、 Mn_2O_3 、 NiO_2 を液体膜またはゲル中に懸濁させることもでき、その際、前記ゲルまたは液体は、イオン性液体、イオン性ゲルまたは追加的なプロトン伝導性液体またはゲル添加剤を含み、それが前記固体電解質への接触表面を増加させる。

20

【 0 0 3 5 】

アノード

アノードは、水素貯蔵材料を含む。アノードまたは負極材料は、充電および放電の間に、プロトンを吸着および脱着することができる。

【 0 0 3 6 】

アノード活物質は、標準の水素参照電極に対して - 0 . 5 V 未満の電位で水素を可逆的に貯蔵できる元素、合金、化合物または混合物であってよい。

30

【 0 0 3 7 】

例えばシリコン、カーボン、ゲルマニウムまたはスズ、例えば p 型シリコンまたはグラファイトを含むアノードであって、高い水素貯蔵能力 (水素対金属の比 > 2) を有するものが特に興味深い。p 型シリコンは例えば、A 1 でドーブされたシリコン、例えば公開された P C T 出願である国際公開第 2 0 1 6 / 1 7 8 9 5 7 に記載されるシリコンアノードであり、前記文献は参照をもってその全文が本願内に組み込まれるものとする。

【 0 0 3 8 】

アノードがシリコンで構成される場合、固体電解質とアノードとは、主に電気伝導性において識別される。電極材料が電気伝導性でなければならない一方で、固体電解質材料は電氣的に非伝導性または絶縁性でなければならない。例えば、シリコン含有アノードは、水素化されたアモルファスシリコンおよび A 1 でドーブされていてよい。固体電解質も水素化されたアモルファスシリコンであり得るが、しかし外来原子でドーブされてはいない。

40

【 0 0 3 9 】

当該技術分野でよく知られている他の群のアノード活物質は、 AB_x 型の金属水素化物 (M H) である水素貯蔵合金も含み得る。「A」は、水素化物を形成する元素として定義され、且つ「B」は弱く水素化物を形成するかまたは水素化物を形成しない元素として定義される。「A」は一般に、4 以下の価電子を有する大きい方の金属原子であり、「B」は一般に 5 以上の価電子を有する小さい方の金属原子である。適した AB_x 合金は、x が約 0 . 5 ~ 約 5 であるものを含む。それらの合金は、可逆的に水素を吸収 (充電) および

50

脱着（放電）できる。例えば、該合金は、周囲条件（25℃、1気圧）で電気化学的に、水素を可逆的に吸収および脱着できる。

【0040】

AB_x型の合金は、例えば、（単純な例で）AB（HfNi、TiFe、TiNi）、AB₂（ZrMn₂、TiFe₂）、A₂B（Hf₂Fe、Mg₂Ni）、AB₃（NdCo₃、GdFe₃）、A₂B₇（Pr₂Ni₇、Ce₂Co₇）およびAB₅（LaNi₅、CeNi₅）の分類のものである。

【0041】

電気化学セルにおいて有用な公知の金属水素化物材料の広範なレビューは、米国特許第5096667号明細書内に示され、その開示は参照をもって本願内に組み込まれるものとする。

10

【0042】

負極活物質の金属水素化物を、ガス噴霧法によって製造できる。そのような方法により、サイズ1～2μmほどの小ささのMH粉末を製造できる（米国特許第7131597号明細書参照、その開示は参照をもって本願内に組み込まれるものとする）。それらの粉末は、電極を製造するための大面積印刷技術、つまりスクリーン印刷、ジェット印刷等のために適している。例えば、微細な粉末を、1パーセント未満の伝導性結合剤を用いて基材上にスクリーン印刷して、50μm厚の負極を形成できる。

【0043】

水素貯蔵材料の他に、アノードはさらに、結合剤、伝導性材料および/または他の添加剤を含み得る。アノード集合体は、それらの混合物（水素貯蔵材料、結合剤、伝導性材料および他の添加剤）を含むことができ、基材、例えば金属、ガラス、無機物およびプラスチックに付着する。

20

【0044】

結合剤は、水素貯蔵材料および伝導性材料およびその混合物が集電体に結合するのを援助する。結合剤は、ポリ（テトラフルオロエチレン）（PTFE）、アクリロニトリルとブタジエン（NBR）とのコポリマー、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース（CMC）、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンポリマー（EPD）、スルホン化EPDM、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム、それらのコポリマーおよびそれらの混合物を含む。結合剤を、アノード電極集合体の総質量に対して約1～約50質量%で用いることができる。

30

【0045】

伝導性材料は、アノード電極集合体の総質量に対して約1～約20質量%を構成し得る。伝導性材料は、グラファイト材料、例えば天然グラファイト、人造グラファイト、カーボンブラック、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラックまたはランプブラック、伝導性繊維、例えばカーボン繊維または金属繊維、金属粉末、例えばフッ化炭素、アルミニウムまたはニッケル粉末、伝導性金属酸化物、例えば酸化亜鉛、チタン酸カリウムまたは酸化チタン、または他の伝導性材料、例えばポリフェニレン誘導体を含む。

40

【0046】

アノードの膨張を制御するための成分としてフィラーを用いることができる。フィラーは、オレフィン系ポリマー、例えばポリエチレンまたはポリプロピレン、および繊維材料、例えばガラス繊維またはカーボン繊維を含む。

【0047】

アノードは水素貯蔵材料からなるか、または本質的にそれからなることができ、または選択的に、アノードは水素貯蔵材料と基材とを含み得る。例えば、水素貯蔵材料を基材、例えば金属、ガラス、プラスチックまたは無機の基材上に吸着させることができる。無機の基材はグラファイトを含む。

50

【 0 0 4 8 】

アノードまたは負極活物質を、結合剤および添加剤と共に、固体電解質上にペースト付けすることができる。化学気相堆積 (CVD)、物理気相堆積 (PVD)、プラズマ援用化学気相堆積技術 (PECVD)、溶液からの析出、またはゾルゲル法によって、正極材料を固体電解質上に直接的に堆積してもよいし、または固体電解質を、正極材料上に直接的に堆積してもよい。選択的に、固体電解質をアノード上にペースト付けするか、または直接的に堆積してもよい。

【 0 0 4 9 】

カソード

カソードは活物質で構成され、結合剤、伝導性添加剤、プロトン伝導性添加剤および他の添加剤を有する、または有さない。前記活物質は典型的には、SHE (標準水素電極) に対して 0.1 ~ 3.0 V の電位窓において酸化状態を変えることができる、酸化 / 水酸化物 (oxide/hydroxide) または遷移金属、例えば、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiOOH 、 NiO_2 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 MMnO_4 (M はカチオンである) であるが、以下に列挙されたとおり、当該技術分野において記載された多くの他のカソード材料がある。

10

【 0 0 5 0 】

カソード活物質の例は、少なくとも 1 つの改質剤を有する多相の不規則な水酸化ニッケル材料を含み得る。前記少なくとも 1 つの改質剤は、例えば金属、金属酸化物、金属酸化物合金、金属水素化物および / または金属水素化物合金である。例えば、改質剤は、Al、Ba、Ca、F、K、Li、Mg、Na、Sr、Bi、Co、Cr、Cu、Fe、In、 LaH_3 、Mn、Ru、Sb、Sn、 TiH_2 、TiO および Zn からなる群から選択される 1 つまたはそれより多くの成分である。そのような材料は、米国特許第 5348822 号明細書内で教示されている。

20

【 0 0 5 1 】

適したカソード材料は、F、Li、Na、K、Mg、Ba、Ln、Se、Nd、Pr、Y、Co、Zn、Al、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Sc、Sn、Sb、Te、Bi、Ru および Pb から選択される少なくとも 1 つの改質材、例えば 3 つの改質剤を含む不規則な多相水酸化ニッケルマトリックスを含み得る。適したカソード材料は、例えば米国特許第 5637423 号明細書内に教示されている。

30

【 0 0 5 2 】

カソード材料は、固溶体状態において、1 つまたはそれより多くの II 族元素および Co で改質された水酸化ニッケルを含み得る。そのような材料は、米国特許第 5366831 号明細書内で教示されている。

【 0 0 5 3 】

カソード活物質は、水酸化ニッケルと、コバルト、水酸化コバルトおよび酸化コバルトおよびカーボン粉末からなる群から選択される 1 つまたはそれより多くの成分とを含み得る。カソード材料はさらに、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag または Y の化合物、例えば $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 、 CaF_2 、 CaS 、 CaSO_4 、 CaSi_2O_5 、 CaC_2O_4 、 CaWO_4 、 SrCO_3 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 BaO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ または Y_2O_3 を含み得る。適したカソード材料は、例えば米国特許第 5451475 号明細書内に教示されている。

40

【 0 0 5 4 】

カソード活物質は、金属酸化物と、Co、Ca、Ag、Mn、Zn、V、Sb、Cd、Y、Sr、Ba、および Ca、Sr、Ba、Sb、Y または Zn の酸化物の 1 つまたはそれより多くとを含み得る。前記金属酸化物は例えば、酸化ニッケルまたは酸化マンガンである。そのような活物質は、米国特許第 5455125 号明細書内で教示されている。

【 0 0 5 5 】

カソード材料は、水酸化ニッケルと、Y、In、Sb、Ba および Be および Co および / または Ca からなる群から選択されるさらなる成分とを含有し得る。そのような材料は、米国特許第 5486543 号明細書内で開示されている。

50

【 0 0 5 6 】

硫酸ニッケルと水酸化アンモニウムとを反応させて、ニッケルアンモニウム錯体を形成し、その錯体を次に、水酸化ナトリウムと反応させて、水酸化ニッケルを形成することによって、カソード材料を製造できる。前記の方法は、C o、Z nおよびC dの1つまたはそれより多くを含む水酸化ニッケルをもたらすことができる。

【 0 0 5 7 】

それらの材料は、米国特許第5498403号明細書内で教示されている。カソード活物質は、米国特許第5489314号明細書内で教示されるとおり、水酸化ニッケルと、コバルトのオキシ水酸化物とを含み得る。

【 0 0 5 8 】

カソード材料は、米国特許第5506070号明細書内で教示されるとおり、水酸化ニッケル、一酸化コバルトおよび元素亜鉛を含み得る。

【 0 0 5 9 】

カソード材料は、水酸化ニッケル、ニッケル粉末、第二の粉末、およびコバルト、水酸化コバルトおよび酸化コバルトの少なくとも1つを含有し得る。前記第二の粉末は、C a、S r、B a、C u、A gおよびYの1つまたはそれより多くを含有する。そのような材料は、米国特許第5571636号明細書内で教示されている。

【 0 0 6 0 】

カソード活物質は、少なくとも部分的に埋め込まれた伝導性材料を有する水酸化ニッケルまたは水酸化マンガンの粒子を含み得る。前記伝導性材料は、例えば、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金、金属酸化物、窒化物、炭化物、ケイ化物またはホウ化物、またはカーボン（グラファイト）であってよい。それらの材料は、米国特許第6177213号明細書内で開示されている。

【 0 0 6 1 】

カソード材料は、A l、B i、C a、C o、C r、C u、F e、I n、L a、希土類、M g、M n、R u、S b、S n、T i、B a、S i、S rおよびZ nからなる群から選択される少なくとも3つの改質剤を含有する水酸化ニッケル粒子を含み得る。例えば、水酸化ニッケル粒子は、少なくとも4つの改質剤、例えばC a、C o、M gおよびZ nを含有し得る。そのような材料は、米国特許第6228535号明細書内で開示されている。

【 0 0 6 2 】

カソード活物質は、例えば、水酸化ニッケルおよびカーボン材料、例えばグラファイトを含む。

【 0 0 6 3 】

カソード活物質は、米国特許第7396379号明細書内で教示されるとおり、水酸化ニッケルと、ニッケルのオキシ水酸化物とを含有し得る。

【 0 0 6 4 】

一般に、カソード活物質粒子は、焼結またはペースト電極中で形成される。前記ペースト電極は、材料を様々な添加剤および/または結合剤と混合し、そのペーストを伝導性の支持体に塗布することによって製造できる。好ましくは、1つまたはそれより多くのコバルト添加剤を、ペースト電極に添加する。前記コバルト添加剤は、C oおよび/またはC o Oを含んで、伝導性を強化し、有用性を改善し且つ正極の電気抵抗を低減できる。

【 0 0 6 5 】

改質水酸化ニッケルは、1つまたはそれより多くの改質剤、例えばC o、C d、A g、V、S b、C a、M g、A l、B i、C r、C u、F e、I n、希土類、M n、R u、S n、T i、B a、S i、S rまたはZ nを含有し得る。適した改質水酸化ニッケルは、(N i, C o, Z n)(O H)₂であり、例えば球状の粉末の形態である。改質水酸化ニッケル中で、ニッケルは一般に、金属に対して80原子パーセント、例えば90原子パーセントの水準で存在する。

【 0 0 6 6 】

本発明によれば、さらなるカソード活物質が可能である。さらなるカソード活物質は、

10

20

30

40

50

遷移金属およびそれらの酸化物、水酸化物、酸化／水酸化物、およびフッ化物を含む。例えば、さらなるカソード活物質は、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、PtおよびAu、およびそれらの酸化物、水酸化物、酸化／水酸化物およびフッ化物を含む。

【0067】

例えば、さらなるカソード活物質は、

Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt
またはAu；

Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt
またはAuの酸化物；

Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt
またはAuの水酸化物；

Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt
またはAuの酸化／水酸化物、および

Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt
またはAuのフッ化物、からなる群から選択される。

【0068】

金属酸化物、金属水酸化物および金属酸化／水酸化物からなる群から選択されるさらなるカソード活物質は、前記金属酸化物、金属水酸化物、および金属酸化／水酸化物の全金属に対して、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80または85原子パーセント、例えば90原子パーセントの水準でニッケルが存在できる。

【0069】

正極材料を、化学気相堆積(CVD)、物理気相堆積(PVD)、プラズマ援用化学気相堆積技術(PECVD)、溶液からの析出、またはゾルゲル法によって、固体電解質上に直接的に堆積できる。選択的に、正極材料を、固体電解質、例えばシリコンウェハなどの固体電解質上に直接的にペースト付けすることができる。

【0070】

前記カソード活物質は、結合剤、ポリマー結合剤または他の機能性添加剤、例えば、伝導性添加剤、およびプロトン性および非プロトン性のイオン性液体を含むプロトン伝導性添加剤も含み得る。

【0071】

前記ポリマー結合剤は、例えば熱可塑性の有機ポリマーであり、例えばポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、フッ素化エチレンプロピレン(FEP)、ペルフルオロアルコキシ(PFA)、ポリビニルアセテート、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルメタクリレート、アリルアセテート、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、多環式チオエーテル、ポリジメチルシロキサン、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートおよびポリアミドからなる群から選択される。上記のブ

レンドおよびコポリマーも適している。前記ポリマー結合剤は、エラストマーまたはゴム、例えばスチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-イソプレンブロックコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-スチレン-ブタジエンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、またはスチレン-アクリロニトリル-ブタジエン-メチルアクリレートコポリマーであってもよい。適した活物質は、例えば米国特許第6617072号明細書内に教示されている。

【0072】

前記プロトン伝導性添加剤を、正極活物質と混合して、固体電解質への接触表面を増加することができる。それらの添加剤は、乾燥した固体の粉末または展性のあるプラスチック粒子の形態であってよい。例は、水素化されたドーブされたアモルファスシリコン、水素化されたドーブされた多結晶Si、プロトン伝導性ポリマー、例えばNAFION、スルホン化PBI、リン酸ドーブされたポリベンズイミダゾール(PBI)、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、 $M_xH_y(AO_4)_z$ の形の固体酸(前記 $M=Li$ 、 K 、 Rb 、 Cs および NH_4 、且つ $A=S$ 、 Se 、 P および As)を含む。プロトン性の有機イオン性柔粘性結晶(POIPC s)、例えばイミダゾリウムメタンスルホネート、1,2,4-トリアゾリウムメタンスルホネート、1,2,4-トリアゾリウムペルフルオロブタンスルホネート、グアニジニウムノナフラートを、添加剤として正極活物質と共に使用できる。さらには、酸化物およびそれらの複合体、例えば SiO_2 およびその複合体、 Al_2O_3 およびその複合体、 Fe_2O_3 およびその複合体、 TiO_2 およびその複合体、 ZrO_2 およびその複合体、 MgO およびその複合体、 WO_3 およびその複合体、 MoO_3 およびその複合体、 $NaHWO_6$ およびその複合体、および上述の項目の2つまたはそれより多くの任意の組み合わせを、正極活物質と組み合わせることができる。

【0073】

イオン性化合物などのプロトン伝導性添加剤が特に興味深い。それらのイオン性化合物はプロトン性のイオン性化合物、または非プロトン性のイオン性化合物またはイオン性液体であってよい。

【0074】

前記プロトン性のイオン性化合物は、プロトン性のイオン性液体、例えば硝酸エチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジエチルメチルアンモニウム(DEMATfO)、メタンスルホン酸トリエチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸2-メチルピリジニウム、フッ化アンモニウム、硝酸メチルアンモニウム、硝酸ヒドロキシエチルアンモニウム、硝酸エチルアンモニウム、硝酸ジメチルアンモニウム、硝酸1-メチルイミダゾリウム、硝酸1-エチルイミダゾリウム、テトラフルオロホウ酸t-ブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸ヒドロキシエチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸メチルブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸イミダゾリウム、テトラフルオロホウ酸1-メチルイミダゾリウム、テトラフルオロホウ酸1,2-ジメチルイミダゾリウム、トリフル酸(triflate)t-ブチルアンモニウム、トリフル酸2-フルオロピリジニウム、トリフル酸ヒドロキシエチルアンモニウム、トリフル酸1,2-ジメチルイミダゾリウム、トリフル酸イミダゾリウム、硫酸水素1-メチルイミダゾリウム、塩化1-メチルイミダゾリウム、トリフル酸1-メチルイミダゾリウム、トリフル酸ヒドロニウム、メシル酸メチルアンモニウム、メシル酸エチルアンモニウム、メシル酸ブチルアンモニウム、メシル酸メトキシエチルアンモニウム、メシル酸ジメチルアンモニウム、メシル酸ジブチルアンモニウム、メシル酸トリエチルアンモニウム、メシル酸ジメチルエチルアンモニウム、硫酸水素ヒドロニウム、硫酸水素アンモニウム、硫酸水素メチルアンモニウム、硫酸水素エチルアンモニウム、硫酸水素プロピルアンモニウム、硫酸水素n-ブチルアンモニウム、硫酸水素t-ブチルアンモニウム、硫酸水素ジメチルアンモニウム、硫酸水素ジエチルアンモニウム、硫酸水素ジ-n-ブチルアンモニウム、硫酸水素メチルブチルアンモニウム、硫酸水素エチルブチルアンモニウム、硫酸水素トリメチルアンモニウム、硫酸水素トリエチルアンモニウム、硫酸水素トリ

ブチルアンモニウム、硫酸水素ジメチルエチルアンモニウム、フルオロリン酸水素(fluorohydrogen phosphate)ジブチルアンモニウム、フルオロリン酸水素トリエチルアンモニウム、フルオロリン酸水素トリブチルアンモニウム、リン酸二水素ヒドロニウム、リン酸二水素メチルアンモニウム、リン酸二水素エチルアンモニウム、リン酸二水素プロピルアンモニウム、リン酸二水素 n - ブチルアンモニウム、リン酸二水素メトキシエチルアンモニウム、リン酸二水素ジメチルアンモニウム、リン酸二水素ジブチルアンモニウム、リン酸二水素メチルブチルアンモニウム、ニフッ化水素(bifluoride)アンモニウム、ニフッ化水素メチルアンモニウム、ニフッ化水素エチルアンモニウムまたはニフッ化水素ジメチルアンモニウムであってよい。

【 0 0 7 5 】

前記非プロトン性のイオン性化合物は、非プロトン性のイオン性液体、例えばメチル硫酸トリ - n - ブチルメチルアンモニウム、エチル硫酸 1 - エチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウム、チオシアン酸 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、テトラクロロアルミン酸 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、メチル硫酸 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、メタンスルホン酸 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、炭酸水素 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、硫酸水素 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、塩化 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、メチル硫酸 1 , 2 , 3 - トリメチルイミダゾリウム、メチル硫酸トリス - (ヒドロキシエチル) メチルアンモニウム、メチル硫酸 1 , 2 , 4 - トリメチルピラゾリウム、炭酸水素 1 , 3 - ジメチルイミダゾリウム、炭酸水素 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、塩化 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、テトラクロロアルミン酸 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、チオシアン酸 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、メタンスルホン酸 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、硫酸水素 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、エチル硫酸 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、硝酸 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、塩化 1 - ブチルピリジニウム、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムジシアンアミド、テトラフルオロホウ酸 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、ヘキサフルオロリン酸 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、臭化 1 - ブチル - 3 , 5 - ジメチルピリジニウム、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、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド、メチル炭酸 1 - エチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウム、カルボキシメチル - トリブチルホスホニウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、N - カルボキシエチル - メチルピロリジニウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、N - カルボキシメチル - トリメチルアンモニウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、N - カルボキシメチル - メチルピリジニウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、ヘキシルトリメチルアンモニウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、メタンスルホン酸テトラブチルホスホニウム、メチル炭酸トリエチルメチルアンモニウム、メチル炭酸 1 - エチル - 1 - メチルピリジニウム、メチル炭酸 4 - エチル - 4 - メチルモルホリニウム、メチル炭酸 1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウム、ジブチルリン酸トリエチルメチルアンモニウム、ジブチルリン酸トリブチルメチルホスホニウム、ジブチルリン酸トリエチルメチルホスホニウム、テトラフルオロホウ酸テトラブチルホスホニウム、p - トルエンスルホン酸テトラブチルホスホニウム、メチル炭酸トリブチルメチルホスホニウム、炭酸水素 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、メチル炭酸トリブチルメチルアンモニウム、ジブチルリン酸トリブチルメチルアンモニウム、ジブチルリン酸 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、ジブチルリン酸 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、塩化 1 - (シアノメチル) - 3 - メチルイミダゾリウム、塩化 1 - (3 - シアノプロピル) - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - (3 - シアノプロピル) - 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、1 - (3 - シアノプロピル) - 3 - メチルイミダゾリウムジシアンアミド、塩化 1 - (3 - シアノプロピル) ピリジニウム、1 - (3 - シアノプロピル) ピリジニウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、塩化 1 , 3 - ビス (シアノメチル) イミダゾリウム、1 , 3 - ビス (シアノメチル) イミダゾリウムビス (トリフ

10

20

30

40

50

ルオロメチルスルホニル)イミド、塩化 1, 3 - ビス(シアノプロピル)イミダゾリウム、1, 3 - ビス(3 - シアノプロピル)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、ヘキサフルオロリン酸 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、テトラフルオロホウ酸 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、テトラフルオロホウ酸 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、塩化 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、臭化 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、臭化 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、塩化 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム、メチル硫酸トリブチルメチルホスホニウム、ジブチルリン酸トリエチルメチルホスホニウム、トリヘキシルテトラデシルホスホニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ホスフィン酸トリヘキシルテトラデシルホスホニウムビス(2, 4, 4 - トリメチルフェニル)、臭化トリヘキシルテトラデシルホスホニウム、塩化トリヘキシルテトラデシルホスホニウム、デカン酸トリヘキシルテトラデシルホスホニウム、トリヘキシルテトラデシルホスホニウムジシアンアミド、3 - (トリフェニルホスホニオ)プロパン - 1 - スルホネートまたは 3 - (トリフェニルホスホニオ)プロパン - 1 - スルホン酸トシレートであってよい。

【0076】

集電体

電極は、集電体を通じて、セルのケーシングの外側に位置する端子に接続されている。

【0077】

従って、本発明の多層電池セルは、1) アノードと、2) カソードと、3) 前記アノードとカソードとの間に配置された層である固体電解質であって、少なくとも 35 原子%、例えば 40 原子%のシリコンまたは 45 原子%のシリコンを含むシリコン材料を含み、前記シリコン材料が真性シリコン(ノンドープのシリコン)、結晶シリコン、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、ナノ結晶シリコン、単結晶シリコン、プロトクリスタルシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素または酸化ケイ素、多孔質シリコンおよびそれらの混合物からなる群から選択される、前記固体電解質とを含み、さらに、前記アノードおよびカソードに隣接する電気伝導性の下部および上部の電池端子層を含む。

【0078】

電気伝導性の下部および上部の電池端子層は、典型的には、アルミニウム、ニッケル、銅およびそれらの合金、混合物または複合体からなる群から選択される電気伝導性の金属、例えばアルミニウムから形成される。

【0079】

セルの構造

充電式電池のためのよく知られた電池セルの構造は、例えば、角型、円筒型およびボタン型である。パイボラ型の設計もよく知られており、特に固体シリコン電解質を含む本発明の電気化学セルに適用可能である。パイボラ型の設計は、コンタクト面、1つの正極、固体電解質および負極で構成される、個々の平坦なウェハセルを含む。例えば、同一のセルが重なり合って積層されて、1つのセルの正の面が隣接するセルの負の面と接触して、セルが直列に接続される。電池を完成させるために、電池の正極の端子および負極の端子として作用するための、電流を集めるコンタクトシートをセルの端に配置し、且つそのスタック全体を外側の電池ハウジング内に保持する。例えば、ニッケル/金属水素化物電池のセル構造に関する米国特許の包括的なレビューを提供する *Batteries* 2016, 2, 10 の 1 ~ 26 ページ参照。

【0080】

本発明は多数の実施態様を包含する。

【0081】

実施態様 1. 1) アノードと、2) カソードと、3) 前記カソードと前記アノードとの間に配置された、シリコン材料を含む固体電解質材料であって、前記シリコン材料が、前記シリコン材料の全原子量に対して少なくとも 35 原子%のシリコン、例えば少なくとも 40 原子%のシリコンまたは少なくとも 45 原子%のシリコン、少なくとも 50 原子%

のシリコン、少なくとも 55 原子%のシリコン、少なくとも 60 原子%のシリコンまたは少なくとも 65 原子%のシリコンである、前記固体電解質材料とを含む、充電式電気化学セル。

【0082】

実施態様 2 . 前記固体電解質が、液体またはゲルをさらに含まない、実施態様 1 に記載の充電式電気化学セル。

【0083】

実施態様 3 . 前記シリコン材料が、少なくとも 35 原子%のシリコン～約 100 原子%のシリコン、少なくとも 38 原子%のシリコン～約 99 原子%のシリコン、少なくとも約 40 原子%のシリコン～約 98 原子%のシリコン、少なくとも 45 原子%のシリコン～約 95 原子%のシリコン、または少なくとも 50 原子%のシリコン～約 95 原子%のシリコンの範囲である、実施態様 1 または 2 に記載の電気化学セル。

10

【0084】

実施態様 4 . 前記シリコン材料が、真性シリコン(ノンドープのシリコン)、結晶シリコン、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、ナノ結晶シリコン、単結晶シリコン、プロトクリスタルシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化ケイ素および多孔質シリコンからなる群から選択される、実施態様 1 から 3 までのいずれかに記載の電気化学セル。

【0085】

実施態様 5 . 前記固体電解質が電気絶縁性であり、且つ、セルの充電の間にカソードからアノードにプロトンを伝導または輸送でき、且つ、セルの放電の間にアノードからカソードにプロトンを伝導または輸送できる、実施態様 1 から 4 までのいずれかに記載の電気化学セル。

20

【0086】

実施態様 6 . 前記固体電解質が、 $> 10 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ 、 $> 11 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ 、 $> 11 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ または $> 12 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ の電気抵抗率を有する、実施態様 1 から 5 までのいずれかに記載の電気化学セル。

【0087】

実施態様 7 . 前記シリコン材料が、真性シリコン(ノンドープのシリコン)、結晶シリコン、アモルファスシリコン、多結晶シリコンまたは結晶シリコンである、実施態様 1 から 6 までのいずれかに記載の電気化学セル。

30

【0088】

実施態様 8 . 前記シリコン材料は、飽和されて未結合手が除去されている、実施態様 1 から 7 までのいずれかに記載の電気化学セル。

【0089】

実施態様 9 . 前記シリコン材料が、H、Li、F、N、B および C からなる群から選択される原子で飽和されている、実施態様 8 に記載の電気化学セル。

【0090】

実施態様 10 . 前記シリコン材料が、H、Li または F 原子、例えば H 原子で飽和されている、実施態様 9 に記載の電気化学セル。

40

【0091】

実施態様 11 . 前記固体電解質材料が、約 1 ～約 50 μm 、例えば約 1.5 μm ～約 45 μm 、約 2 μm ～約 40 μm の厚さの範囲の薄膜であり、例えば、約 1 ～約 10 μm 厚のシリコンウェハが市販である、実施態様 1 から 10 までのいずれかに記載の電気化学セル。

【0092】

実施態様 12 . 化学気相堆積、プラズマ援用化学気相堆積技術(PECVD)、溶液からの析出、またはゾルゲル法によって、前記アノードまたは前記カソードが前記固体電解質上に堆積されるか、または前記固体電解質が前記アノードまたは前記カソード上に堆積される、実施態様 1 から 11 までのいずれかに記載の電気化学セル。

50

【 0 0 9 3 】

実施態様 1 3 . 前記アノードが、金属水素化物、または金属水素化物の合金を含む、実施態様 1 から 1 2 までのいずれかに記載の電気化学セル。

【 0 0 9 4 】

実施態様 1 4 . 前記アノードの材料は、標準の水素参照電極に対して - 0 . 5 V 未満の電位で水素を可逆的に貯蔵できる、実施態様 1 から 1 3 までのいずれかに記載の電気化学セル。

【 0 0 9 5 】

実施態様 1 5 . 前記アノードが、シリコンに基づく、カーボンに基づく、ゲルマニウムに基づく、またはスズに基づくか、またはそれらの混合物であり、例えば p 型シリコンまたはグラファイトである、実施態様 1 から 1 2 までのいずれか、または実施態様 1 4 に記載の電気化学セル。

10

【 0 0 9 6 】

実施態様 1 6 . 前記アノードがシリコンに基づく、実施態様 1 5 に記載の電気化学セル。

【 0 0 9 7 】

実施態様 1 7 . 前記シリコンに基づくアノードが、アノードの総質量に対して 2 7 質量 % を上回るシリコンを含む、実施態様 1 6 に記載の電気化学セル。

【 0 0 9 8 】

実施態様 1 8 . 前記アノードがシリコンであり、且つ p 型シリコンまたは水素化シリコンである、実施態様 1 5 から 1 7 までのいずれかに記載の電気化学セル。

20

【 0 0 9 9 】

実施態様 1 9 . 前記アノードが p 型シリコンであり、且つ、アルミナ、ホスフィン、ホウ素およびそれらの混合物からなる群から選択される原子でドーピングされている、実施態様 1 8 に記載の電気化学セル。

【 0 1 0 0 】

実施態様 2 0 . 前記カソードの活物質が、遷移金属、遷移金属酸化物、遷移金属水酸化物、遷移金属酸化 / 水酸化物、および遷移金属フッ化物からなる群から選択される、実施態様 1 から 1 9 までのいずれかに記載の電気化学セル。

【 0 1 0 1 】

実施態様 2 1 . 前記カソードが、結合剤、ポリマー結合剤または他の機能性添加剤、例えば、伝導性添加剤、およびプロトン性および非プロトン性のイオン性液体を含むプロトン伝導性添加剤をさらに含む、実施態様 2 0 に記載の電気化学セル。

30

【 0 1 0 2 】

実施態様 2 2 . 前記カソード活物質が、標準水素参照電極に対して 0 . 1 ~ 3 . 0 V の電位窓内で酸化状態を変えることができる遷移金属の酸化 / 水酸化物である、実施態様 2 0 または 2 1 に記載の電気化学セル。

【 0 1 0 3 】

実施態様 2 3 . 前記アノードが、例えば金属、ガラス、無機物およびプラスチックから選択される基材に付着した膜で構成されるか、または、前記カソードが、例えば金属、ガラス、無機物およびプラスチックから選択される基材に付着した膜で構成される、実施態様 1 から 2 2 までのいずれかに記載の電気化学セル。

40

【 0 1 0 4 】

実施態様 2 4 . 実施態様 1 から 2 3 までのいずれかに記載の電気化学セルを含む電池であって、アノードおよびカソードに隣接する電気伝導性の下部および上部の電池端子層をさらに含む、前記電池。

【 0 1 0 5 】

実施態様 2 5 . 前記電池が固体電池である、実施態様 2 4 に記載の電池。

【 0 1 0 6 】

実施態様 2 6 . 前記電気伝導性の下部および上部の電池端子層が、アルミニウム、ニ

50

ッケル、銅およびそれらの合金、混合物または複合体からなる群から選択される電気伝導性の金属から形成される、実施態様 25 に記載の電池。

【0107】

実施態様 27 . 前記電気伝導性の下部および上部の電池端子層が、アルミニウムから形成される、実施態様 26 に記載の電池。

【0108】

実施態様 28 . 前記電池が、実施態様 1 から 23 までのいずれかに記載の電気化学セルを 1 つより多く含む、実施態様 24 から 27 までのいずれかに記載の電池。

【0109】

実施態様 29 . 前記電池が電気化学セルのスタックを含み、且つバイポーラ型の設計である、実施態様 28 に記載の電池。

10

【0110】

実施態様 30 . 実施態様 1 から 23 までのいずれかに記載の電気化学セルの製造方法であって、カソードとアノードとの間に固体電解質を組み込む段階を含み、ここで、前記固体電解質の材料はシリコン材料を含み、前記シリコン材料は、前記シリコン材料の全原子量に対して少なくとも 35 原子%のシリコン、例えば少なくとも 40 原子%のシリコン、少なくとも 45 原子%のシリコン、少なくとも 50 原子%のシリコン、少なくとも 55 原子%のシリコン、少なくとも 60 原子%のシリコンまたは少なくとも 65 原子%のシリコンであり、前記固体電解質はカソードとアノードとの間に配置される、前記方法。

【0111】

実施態様 31 . 前記固体電解質が、液体またはゲルをさらに含まない、実施態様 30 に記載の方法。

20

【0112】

実施態様 32 . 前記シリコン材料が、真性シリコン（ノンドープのシリコン）、結晶シリコン、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、ナノ結晶シリコン、単結晶シリコン、プロトクリスタルシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化ケイ素および多孔質シリコンからなる群から選択される、実施態様 31 に記載の方法。

【0113】

実施態様 33 . 電池のカソードとアノードとの間に配置された固体電解質の使用であって、前記固体電解質材料がシリコン材料を含み、前記シリコン材料が、前記シリコン材料の全原子量に対して少なくとも 35 原子%のシリコン、例えば少なくとも 40 原子%のシリコン、少なくとも 45 原子%のシリコン、少なくとも 50 原子%のシリコン、少なくとも 55 原子%のシリコン、少なくとも 60 原子%のシリコンまたは少なくとも 65 原子%のシリコンであり、前記固体電解質は前記カソードと前記アノードとの間に配置される、前記使用。

30

【0114】

実施態様 34 . 前記固体電解質が、液体またはゲルをさらに含まない、実施態様 33 に記載の使用。

【0115】

実施態様 35 . 前記シリコン材料が、真性シリコン（ノンドープのシリコン）、結晶シリコン、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、ナノ結晶シリコン、単結晶シリコン、プロトクリスタルシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化ケイ素および多孔質シリコンからなる群から選択される、実施態様 33 に記載の固体電解質の使用。

40

【0116】

実施態様の要素に関する単数形の用語は、「1つ」を意味することもあるし、「1つ以上」を意味することもある。

【0117】

「約」との用語は、例えば典型的な測定および取り扱い手順によって、それらの手順における偶然の誤差によって、製造、原料または使用される成分の純度における違いによ

50

て、使用される方法の違い、およびその種のものによって、生じ得るばらつきに関する。「約」との用語は、特定の出発混合物から生じる組成物についての種々の平衡条件に起因して異なる量も包含する。「約」との用語で修飾されているか否かには関わらず、実施態様および特許請求の範囲は、示された量についての均等物を含む。

【0118】

本願内の全ての数値は、明示的に示されているか否かには関わらず、「約」との用語によって修飾される。「約」との用語は一般に、当業者が示された値と均等である（つまり、同じ機能および／または結果を有する）とみなし得る数字の範囲に関する。多くの場合、「約」との用語は、最も近い有効数字に丸められる数を含み得る。

【0119】

「約」との用語によって修飾される値は当然、特定の値を含む。例えば、「約 5 . 0」は、5 . 0 を含まなければならない。

【0120】

「本質的に～からなる」との用語は、組成物、方法または構造が、追加的な成分、段階および／または部品を含み得るが、その追加的な成分、段階および／または部品が、特許請求される組成物、方法または構造の基本的且つ新規の特徴を著しく変更しない場合に限ることを意味する。

【実施例】

【0121】

アノードの形成

水素化アモルファス Si を、10 μ m 厚のアルミニウム箔上に、化学気相堆積によって堆積させる。詳細は、公開された PCT 国際出願第 2016 / 178957 号の具体的な実施例 1 ~ 3 が参照され、その全文は参照をもって本願内に組み込まれるものとする。

【0122】

固体電解質の堆積

形成されたシリコン含有アノードの上部に、2 μ m 厚の窒化ケイ素固体電解質層を、化学気相堆積によって堆積して、固体電解質層を形成する。

【0123】

カソードの形成

MnO₂ の球状粒子（平均直径 30 μ m）と、イオン性液体 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテートとのペーストを形成し、前記の窒化ケイ素固体電解質の上部にペースト付けする。

【0124】

上部のアルミニウム層（10 μ m 厚）を、前記カソードの上部に配置してセルを囲む。全体の工程を、ロール・ツー・ロール機において行うことができる。

【0125】

上記の例は、図 1 に示されるタイプ I I I の電池構造を形成する。

【0126】

図 1 に示すとおり、3 つのわずかに異なる電気化学セルの変化形がある。出願人は、それらの例示的な例に限定していない。タイプ I、I I および I I I は、アノードとカソード、それらの間に配置された固体電解質を図示する。前記のタイプの電気化学セルの間の違いは、アノードおよびカソード材料の組成において変化する。タイプ I I および I I I において、アノードは固体のシリコンを含む材料である（例えば公開された PCT 国際公開第 2018 / 178957 の実施例 1 ~ 3 に定義される）。タイプ I、I I および I I I におけるカソード材料は、任意の物理的形態、例えばペースト、ゲル、懸濁液、焼結された固体、粉末等の任意の公知の種類のカソード活物質であってよい。各々のセルの変化形のためのアノード活物質、カソード活物質、および固体電解質材料は、追加的な添加剤を含有し得る。

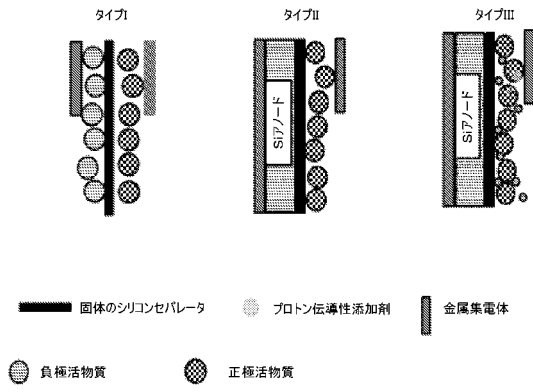
10

20

30

40

【図 1】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2017/021023
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/34(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i		
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) H01M 10/34; B05D 5/12; H01B 1/06; B05D 3/02; H01M 6/18; H01M 10/36; H01M 10/02; H01M 10/38; H01M 4/38		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & keywords: solid electrolyte, silicon, transporting proton, atomic%		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5552242 A (OVSHINSKY, STANFORD R. et al.) 03 September 1996 See claims 1, 9.	1-4,31-32
A	US 2002-0106456 A1 (KUGAI, HIROKAZU et al.) 08 August 2002 See claims 1, 11.	1-4,31-32
A	US 4404268 A (IMAI, ATSUO et al.) 13 September 1983 See claim 1.	1-4,31-32
A	JP 2004-146297 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 20 May 2004 See claims 1, 4.	1-4,31-32
A	JP 2015-191778 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 02 November 2015 See claims 1, 7.	1-4,31-32
☐ 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 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 29 June 2017 (29.06.2017)		Date of mailing of the international search report 29 June 2017 (29.06.2017)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer LEE, Dong Wook  Telephone No. +82-42-481-8163

International application No.
PCT/US2017/021023

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

- 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:

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 fees, this Authority did not invite payment of any 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.:

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 SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2017/021023

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5552242 A	03/09/1996	CA 2177056 A1	26/05/1995
		CA 2177056 C	03/08/1999
		EP 0728370 A1	07/01/1998
		EP 0728370 B1	04/10/2001
		EP 0867050 A1	30/09/1998
		US 5512387 A	30/04/1996
		US 5985485 A	16/11/1999
		WO 95-14311 A1	26/05/1995
		WO 97-19481 A1	29/05/1997
US 2002-0106456 A1	08/08/2002	CA 2360719 A1	13/06/2002
		CA 2360719 C	19/01/2010
		CN 100347890 C	07/11/2007
		CN 100359165 A	17/07/2002
		EP 1217682 A2	26/06/2002
		EP 1217682 A3	26/08/2009
		HK 1047194 A1	28/03/2008
		JP 2002-184455 A	28/06/2002
		JP 3407733 B2	19/05/2003
		KR 10-0748866 B1	13/08/2007
		KR 10-2002-0046961 A	21/06/2002
		TW 529194 B	21/04/2003
		US 6641863 B2	04/11/2003
US 4404268 A	13/09/1983	CA 1165809 A	17/04/1984
		DE 3171057 D1	25/07/1985
		EP 0052811 A2	02/06/1982
		EP 0052811 A3	01/12/1982
		EP 0052811 B1	19/06/1985
		JP 57-090865 A	05/06/1982
JP 2004-146297 A	20/05/2004	None	
JP 2015-191778 A	02/11/2015	None	

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 4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	C			
H 0 1 M 4/26 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z			
H 0 1 B 1/06 (2006.01)	H 0 1 M	4/26	E			
	H 0 1 M	4/26	J			
	H 0 1 B	1/06	A			

(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,DJ,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,KH,KN,KP,KR,KW,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

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 クォー ヤング

アメリカ合衆国 ミシガン トロイ モアヘッド ドライブ 4 1 3 1

(72)発明者 ティエジュン メン

アメリカ合衆国 ミシガン ノヴァイ デクラレイション ロード 2 8 3 1 9

(72)発明者 ジャン ネイ

アメリカ合衆国 ミシガン サウスゲイト ファースト アヴェニュー サウス 1 2 3 7 3

(72)発明者 ダイアナ ウォン

アメリカ合衆国 ミシガン スターリングハイツ ウォルター ドライブ 4 0 5 7 0

F ターム(参考) 5G301 CD01

5H028 BB03 BB17 EE01 EE04 EE05 FF09 HH01 HH02 HH05

5H029 AJ02 AK02 AK11 AL11 AM11 CJ21 CJ24 HJ01 HJ04 HJ17

HJ18

5H050 AA02 BA14 BA15 CA02 CA03 CA10 CA17 CB11 CB16 DA09

DA10 DA11 EA02 EA12 GA21 GA24 HA01 HA04 HA17 HA18