

(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2016-502274
(P2016-502274A)

(43) 公表日 平成28年1月21日(2016.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 G 11/50 (2013.01)	HO 1 G 11/50	5 E 0 7 8
HO 1 G 11/86 (2013.01)	HO 1 G 11/86	
HO 1 G 11/06 (2013.01)	HO 1 G 11/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2015-544149 (P2015-544149)	(71) 出願人 397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント プ ラザ 1
(86) (22) 出願日 平成25年11月22日 (2013.11.22)	
(85) 翻訳文提出日 平成27年7月21日 (2015.7.21)	
(86) 国際出願番号 PCT/US2013/071422	
(87) 国際公開番号 W02014/085233	
(87) 国際公開日 平成26年6月5日 (2014.6.5)	(74) 代理人 100073184 弁理士 柳田 征史
(31) 優先権主張番号 13/687, 161	(74) 代理人 100090468 弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日 平成24年11月28日 (2012.11.28)	(72) 発明者 ガドカリー, キショアー プルショタム アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 70 ペインテッド ポスト ウェストン レイン 120
(33) 優先権主張国 米国 (US)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム - イオンキャパシタ及び製造方法

(57) 【要約】

リチウム - イオンキャパシタは、カソード、アノード、該カソードと該アノードとの間に配置されたセパレータ、リチウム複合材料、及び電解液を含んでよい。カソード及びアノードは非多孔性であってよい。リチウム複合材料は、リチウム金属のコアと、該コアを被包するリチウム錯塩のコーティングとを備える。使用時、リチウム錯塩は電解液に溶解し、電解液の一部を構成してよい。

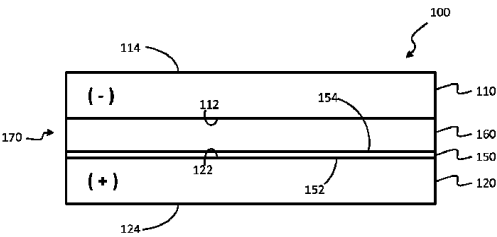


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

非多孔性カソード、非多孔性アノード、前記カソードと前記アノードとの間に配置されたセパレータ、前記アノードと前記セパレータとの間に配置されたりチウム複合粒子、及び電解液を備える、リチウム - イオンキャパシタであって、

前記電解液は、溶媒中に溶解された電解質材料を含み、

前記リチウム複合粒子は、リチウム金属コア及び前記コアを被包するリチウム錯塩の層を含む、リチウム - イオンキャパシタ。

【請求項 2】

前記カソードは活性炭を含み、前記アノードはグラファイト又は硬質炭素を含み、請求項 1 に記載のリチウム - イオンキャパシタ。 10

【請求項 3】

前記アノードは、グラファイト、カーボンブラック、硬質炭素、コークス又はこれらの組合せから構成される、請求項 1 又は 2 に記載のリチウム - イオンキャパシタ。

【請求項 4】

前記リチウム複合粒子は、前記アノードのセパレータ側表面上に隣接層として提供される、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム - イオンキャパシタ。

【請求項 5】

リチウム - イオンキャパシタの製造方法であって、

非多孔性カソード、非多孔性アノード、セパレータ、溶媒、並びにリチウム金属コアと前記コアを被包するリチウム錯塩の層とを備えたりチウム複合材料を提供するステップ、 20

前記セパレータを前記カソードと前記アノードとの間に配置するステップ、

前記リチウム複合材料を前記アノードと前記セパレータとの間に配置して、電極セットを形成するステップ、および

前記電極セットを前記溶媒に接触させるステップ、
を有してなる方法。

【発明の詳細な説明】**【関連出願の相互参照】****【0001】**

本出願は、米国特許法第 120 条の下で、2012 年 11 月 28 日出願の米国特許出願第 13 / 687161 号の優先権を主張するものであり、上記出願の全体の内容は参照により本出願に援用される。 30

【技術分野】**【0002】**

本開示は、概して電気化学蓄電デバイス、より具体的にはリチウム - イオンキャパシタ及びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0003】**

二重層キャパシタを含むキャパシタは、電力のパルスが要求される多くの電氣的用途に利用されてきた。いくつかのリチウム - イオンキャパシタは、標準的なウルトラキャパシタよりも著しく高い電力密度を有することがある。しかしながら、多くのウルトラキャパシタは、選択された目的のために、比較的低いエネルギー密度を有する。 40

【0004】

リチウム - イオンキャパシタは、ファラデー電極（アノード）と、ファラデー反応が生じない活性炭電極（カソード）とを含む。これらのキャパシタは、（キャパシタの高エネルギー密度に関して）バッテリー及び（キャパシタの高出力性能に関して）キャパシタに関連する利点を有する。例えば、リチウム - イオンキャパシタは、2.5 ~ 2.7 V の E D L C デバイスの電圧と比較して、より高い作動電圧（約 3.8 ~ 4 V）を提供できる。

【0005】

リチウム - イオンキャパシタは、ウルトラキャパシタ及び他の標準的なキャパシタにお 50

ける不十分なエネルギー密度に対処するために提案されてきた。リチウム - イオン系のキャパシタに関して、現在提案されているモデルでは、カソード及びアノードに加えてリチウム金属電極をデバイスに組み込む必要がある。結果として、3つの電極（カソード、アノード及びリチウム金属電極）を備えた電気化学蓄電デバイスが得られる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

このような3電極デバイスでは、セルへの及びセル内でのリチウムの移動を容易にするために、メッシュ状の集電体と組み合わせて多孔性カソードを使用する必要がある。多孔性電極の製造及び3電極キャパシタ全体の設計の構造は複雑になり得、このようなセルの製造は高価となり得る。また、リチウム金属は空気の存在下で潜在的に可燃性であるため、キャパシタ内にリチウム金属電極を存在させるには設計上の困難が生じる。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示の実施形態によると、リチウム - イオンキャパシタは、非多孔性カソード、非多孔性アノード、該カソードと該アノードとの間に配置されたセパレータ、該アノードと該セパレータとの間に配置されたリチウム複合材料、及び電解液を備える。電解液は、溶媒中に溶解された電解質材料（溶質）を含む。リチウム複合材料は、リチウム金属コアと該コアを被包するリチウム錯塩の層とを備える。

20

【0008】

組み立て済みの構造内で、溶媒はリチウム錯塩を溶解してよく、これにより電解質材料は、リチウム錯塩を含むか、又はリチウム錯塩から実質的になる。リチウム複合材料は、キャパシタ用の電解質材料及びリチウムの両方の供給源、例えばリチウムの唯一の供給源であってよい。

【0009】

更なる実施形態では、リチウム複合材料の溶解の後、リチウム - イオンキャパシタは、非多孔性カソード、非多孔性アノード、該カソードと該アノードとの間に配置されたセパレータ、及び電解液を備える。

【0010】

以下の詳細な説明において、本開示の主題の更なる特徴及び利点について述べるが、その一部は当業者には本説明から容易に明らかとなり、又は以下の詳細な説明、請求項及び添付の図面を含む本出願において説明されているように本開示の主題を実施することにより、当業者には容易に理解されるだろう。

30

【0011】

前述の概要の説明及び以下の詳細な説明の両方は、本開示の主題の実施形態を提示していること、並びに本開示の主題の本質及び特徴を本出願で請求されている通りに理解するための概観又は枠組みを提供することを意図したものであることを理解されたい。添付の図面は、本開示の主題の更なる理解を提供するために含まれているものであり、本明細書に援用され、本明細書の一部を構成する。これら図面は本開示の主題の様々な実施形態を図示しており、説明と併せて本開示の主題の原理及び動作を説明する役割を果たす。また、図面及び説明は、単なる例示を意図したものであり、いずれの様式においても請求の範囲を制限することを意図したのではない。

40

【0012】

本開示の特定の実施形態の以下の詳細な説明は、以下の図面と併せて読むと最も良好に理解できる。図中、同様の構造は同様の参照番号で示す。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】いくつかの実施形態によるリチウム - イオンキャパシタの概略図

【図2】リチウム複合粒子の断面図

【図3】一実施形態による例示的なリチウム - イオンキャパシタに関する定電流放電曲線

50

のグラフ

【図４】例示的なリチウム - イオンキャパシタに関する一連のラゴンプロット

【図５】更なる実施形態による例示的なリチウム - イオンキャパシタに関する一連の定電流放電曲線

【図６】例示的なリチウム - イオンキャパシタのサイクリックボルタモグラム

【図７Ａ】一実施形態による LiPF_6 で被覆されたリチウム金属粒子の SEM 顕微鏡写真

【図７Ｂ】一実施形態による LiPF_6 で被覆されたリチウム金属粒子の SEM 顕微鏡写真

【図８】更なる実施形態による LiPF_6 で被覆されたリチウム金属粒子の SEM 顕微鏡写真

【発明を実施するための形態】

【００１４】

ここで、本開示の主題の様々な実施形態について更に詳細に言及する。これらのうちのいくつかの実施形態を、添付の図面に示す。可能な場合、同一の又は同様の部分について言及する際、複数の図面を通して同一の参照番号を使用する。

【００１５】

本明細書に開示されるリチウム - イオンキャパシタは、非多孔性カソード、非多孔性アノード、該カソードと該アノードとの間に配置されたセパレータ、該アノードと該セパレータとの間に配置されたリチウム複合材料、及び電解液を備えてよい。電解液は、溶媒中に溶解された電解質材料（溶質）を含む。リチウム複合材料は、リチウム金属コアと該コアを被包するリチウム錯塩の層とを備える。

【００１６】

一実施形態では、リチウム複合材料は、それぞれがコアと該コアを取り囲んで被包するリチウム錯塩のコーティング材料とを有する、複数の安定化されたリチウム複合粒子を含んでよい。リチウム複合材料をキャパシタに組み込むことにより、別個のリチウム金属電極が不要となる。いくつかの実施形態では、リチウム金属電極が存在せず、これに伴ってセル全体の体積及び重量が削減されることにより、キャパシタの電気化学性能を改善できる。

【００１７】

リチウム - イオンキャパシタを構成する際、セルが使用する電解質材料の少なくとも一部及びリチウム金属の少なくとも一部の供給源としてリチウム複合材料を用いてよい。例えば、複合粒子のリチウム金属コアを被包するリチウム錯塩は、組み立て済みのセルの電解質溶媒中に溶解し、電解液中の電解質材料の一部又は実質的に全てを構成してよい。本開示のリチウム - イオンキャパシタのこれらの利点及び他の利点を、本明細書中で詳細に説明する。

【００１８】

ここで図１を参照すると、一実施形態によるリチウム - イオンキャパシタ１００は、カソード１２０、アノード１１０及びセパレータ１５０を積層構造で備える。カソード１２０は、外側表面１２４及びセパレータ側表面１２２を備えてよく、アノード１１０は、外側表面１１４及びセパレータ側表面１１２を備えてよい。図示するように、セパレータ１５０はカソード１２０とアノード１１０との間に配置され、これによりセパレータはカソード側表面１５２及びアノード側表面１５４を備えることになる。

【００１９】

セパレータ１５０は、カソード１２０とアノード１１０との間に配置されるよう構成された、アノードとカソードとが互いに接触しないよう維持するリチウムイオン透過膜であってよい。

【００２０】

カソード１２０としては、活性炭、又はリチウム - イオンキャパシタにとって好適な他のいずれのカソード材料を含んでよいカソード材料が挙げられる。本明細書で使用する活

10

20

30

40

50

性炭材料は、約 $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超の比表面積を有する。

【0021】

アノード110としては、グラファイト、カーボンブラック、硬質炭素、コークス又はこれらの組合せを含んでよいアノード材料が挙げられる。本明細書で使用する硬質炭素材料は、約 $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の比表面積を有する。いくつかの実施形態では、カソード120及びアノード110は、非多孔性であってよく、かつ電解液の形成に使用される溶媒を含む液体に対して非透過性であってよい。カソード120及びアノード110を、それぞれ正極及び負極の集電体（図示せず）に取り付けてよい。

【0022】

カソード120、アノード110及び集電体を組み立てた場合、これらをまとめて電極セットと呼んでよい。従来のリチウム・イオンキャパシタでは、電極セットはリチウム金属電極を更に備えることがある。本開示によると、リチウム・イオンキャパシタ100はリチウム金属電極を含有しない。いくつかの実施形態では、電極セットを基本的に、カソード120及びアノード110で構成してよく、又は基本的に、カソード120、アノード110及びそれぞれの集電体で構成してよい。

10

【0023】

液体の電解液170をカソード120とアノード110との間に組み込むことにより、電解液をセパレータ150に浸透させてよい。電解液170は、好適な溶媒中に溶解された電解質材料（溶質）を含む。電解質材料は、電気化学デバイス内で機能できるいずれの材料であってよい。いくつかの実施形態では、電解質材料は、リチウム塩、即ち LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 又は LiF_3SO_3 及びこれらの混合物等のリチウム錯塩であってよい。電解液を形成するための例示的な溶媒としては、ジメチルカーボネート、プロピオン酸メチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート等の有機溶媒又は有機溶媒の混合物、及びリチウム・イオンが電荷担体となる電解質中での使用に好適な他の溶媒が挙げられる。いくつかの実施形態では、溶媒は、リチウム複合材料の電解質材料を溶解可能であってよい。

20

【0024】

リチウム錯塩は、リチウムと、それ自体はイオン化しない追加の金属、半金属又は非金属原子とを含む、有機溶媒中に溶解可能ないずれのイオン化合物である。例えば LiPF_6 は、金属原子としてリチウムとリンとを含有するが、リンは単独ではイオン化しない。むしろ、リンは PF_6^- イオンとしてイオン化する。更なる例では、 LiBF_4 はリチウム金属及び半金属ホウ素を含有する。リチウムはイオン化する（ Li^+ ）が、ホウ素は単独ではイオン化せず、 BF_4^- イオンとしてイオン化する。また更なる例では、 LiClO_4 はリチウム金属と、非金属原子である塩素及び酸素とを含有する。非金属原子は、過塩素酸イオン（ ClO_4^- ）としてイオン化する。溶媒は、電気化学蓄電デバイスでの使用に好適ないずれの溶媒であってよい。

30

【0025】

複合リチウム粒子160を、カソード120とアノード110との間に配置してよい。図示した実施形態では、複合リチウム粒子160は、アノード110のセパレータ側表面112上に配置される。関連する実施形態では、複合リチウム粒子160は、セパレータ150のアノード側表面154上に配置される。複合リチウム粒子は、アノードの表面若しくはセパレータの表面又はこれらの両方に隣接する層としてデバイスに組み込んでよい。

40

【0026】

デバイスに組み込まれる複合リチウム粒子の量は、（複合粒子のコアから）所望の量のリチウム金属、（コアを被包するリチウム錯塩層から）所望の量の電解質材料又はこれらの両方を提供できるよう選択してよい。

【0027】

アノードに対するリチウム金属の重量比（例えばリチウム：グラファイト）は、約1：2～1：10の範囲、例えば1：2、1：3、1：4、1：5、1：6、1：7、1：8

50

、 1 : 9 若しくは 1 : 10、又はここで開示したいずれの 2 つの比率の間のいずれの範囲であってよい。一実施形態では、アノード（例えばグラファイト）に対するリチウム金属の重量比は、約 1 : 3 ~ 1 : 6 の範囲であってよい。

【0028】

いくつかの実施形態による組み立て済みのリチウム - イオンキャパシタは、アノード、カソード、該アノードと該カソードとの間に配置されたセパレータ、及び該アノードと該セパレータとの間に配置されたリチウム複合粒子を含む。この系に液体の電解質（又は電解質溶媒）を添加すると、リチウム複合粒子を被覆するリチウム塩が溶解して電解液成分を形成する。電解質溶媒は、リチウム複合材料 160 のリチウム塩のいくらか又は実質的に全ての錯体と接触する及びこれを溶解するために十分な量を選択及び提供してよい。

10

【0029】

リチウム - イオンキャパシタを形成する 1 つの方法は、アノード、カソード、該アノードと該カソードとの間に配置されたセパレータ、及び該アノードと該セパレータとの間に配置されたリチウム複合粒子を備える電極セットを組み立てるステップと、その後この組立体に電解液を添加するステップとを含む。リチウム - イオンキャパシタを形成する更なる方法は、前述の電極セットを組み立てるステップと、この組立体に電解質溶媒を添加するステップとを含む。

【0030】

使用中、即ちセルの充電及び放電の結果として、リチウム複合粒子を被覆するリチウム錯塩は、完全に溶解して電解液の成分を形成する。

20

【0031】

本明細書に記載のリチウム複合粒子は一般に、コア及び該コアを被包するコーティングを備える。コアは、リチウム金属又はリチウム金属合金を含んでよい。リチウム塩を含むコーティングは、コアを取り囲んで被包する。コーティングは密閉性であってよく、これにより酸素を含む水又は空気がコアと接触及び反応することを回避又は実質的に阻止できる。安定化されたリチウム複合材料は、周囲環境等の空気、酸素又は水に曝露された場合にも実質的に非反応性又は非燃焼性であってよい。従っていくつかの実施形態では、複合粒子は周囲への曝露に対して安定化されている。

【0032】

単一の、安定化されたリチウム複合粒子 300 を、図 2 に断面で概略的に示す。粒子 300 は、コア 310 と、該コアを完全に取り囲んで被包するコーティング 320 とを含む。コア 310 は、外側表面 312 を画定する単一体であってよい。コーティング 320 は、コーティング 320 の内側表面 324 に沿ってコア 310 の外側表面 312 と直接物理的に接触している。コーティングは無機性であり、鉱油等の有機種を含有しない。

30

【0033】

いくつかの実施形態におけるコア 310 はリチウム金属を含み、これは単体リチウムと呼ばれる場合もある。更なるいくつかの実施形態では、コアはリチウムの合金を含んでよい。このような合金の例は、リチウムと、Al、Si、Ge、Sn、Pb 及び Bi のうちの 1 つ又は複数とからなる。コーティング 320 は、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆ 又は LiF₃SO₃ 及びこれらの混合物等のリチウム錯塩を含んでよい。このような塩は、ジメチルカーボネート、プロピオン酸メチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びジエチルカーボネート等の標準的な有機溶媒に溶解可能である。

40

【0034】

図 2 に示すように、コア 310 は粒度 336 を有し、安定化されたリチウム粒子 300 は粒度 334 を有する。用語「粒度 (particle size)」は、粒子に関する最大直線寸法を説明するために使用される。例えば球形の粒子の場合、粒度は直径である。楕円形の粒子の場合、粒度は粒子の「長さ (length)」である。複数の複合粒子 300 に関する例示的な平均粒度は、約 5 マイクロメートル ~ 500 マイクロメートルの範囲、例えば 5、10、20、50、300、150、200、300、400 又は 50

50

0 マイクロメートルであってよく、所定のバッチ材料について、上述の値のうちのいずれの2つの間の範囲に亘って定義してよい。

【0035】

コーティング320は、コーティングの内側表面324とコーティングの外側表面322との間の平均最短距離として定義された厚さ332を有する。いくつかの実施形態では、コーティングは、例えばコーティングを形成するために使用される方法に応じて、実質的に均一な厚さ又は可変の厚さを有してよい。コーティング320の例示的な平均厚さは、約10nm~300マイクロメートルの範囲、例えば0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50又は300マイクロメートルであってよく、所定のバッチ材料について、上述の値のうちのいずれの2つの間の範囲に亘って定義してよい。

10

【0036】

いくつかの実施形態では、安定化されたりチウム複合粒子300は、実質的に球形の形状であってよい。しかしながら、限定するものではないが対称形又は回転楕円体状といった、他の形状も本明細書では考えられる。

【0037】

安定化されたりチウム複合粒子300は、空気、酸素又は水に曝露された場合にも実質的に非反応性又は非燃焼性であってよい。コーティング320は、リチウムコア310を被包し、周囲の気体又は液体に対するリチウムの曝露及びリチウムと周囲の気体又は液体との反応を実質的に阻止又は防止する。安定化されたりチウム複合粒子300は、例えば周囲への曝露又は空気、酸素若しくは水蒸気への昇温状態（例えば50、300、150若しくは更には200）での曝露に対して実質的に化学的に不活性であってよい。安定化されたりチウム複合粒子は、少なくとも1週間、2週間、1か月又は更には1年間に亘って、実質的な化学的劣化及び/又は燃焼なしに空气中で保管できるよう、十分に安定してよい。

20

【0038】

安定化されたりチウム複合粒子は、リチウム金属粒子を提供して、該リチウム金属粒子を、溶媒に溶解されたコーティング材料を含むコーティング液に接触させることにより、生成してよい。コーティング材料は、上述のようなリチウム塩又はリチウム錯塩を含んでよい。上記接触は、粒子を溶液に浸漬することにより、又はスプレーコーティング等の他の方法により実施してよい。粒子を被覆した後、溶媒を除去して、リチウム金属粒子を覆うコーティング材料の層を形成する。コーティング溶媒の除去は、蒸発により実施してよい。

30

【0039】

リチウム金属は、その高い反応性及び可燃性のために、鉱油等の粘性炭化水素の被覆下で貯蔵されることが多い。鉱油被包剤はリチウム金属の劣化を阻止するが、一般にほとんどのソリッドステートデバイスには不適合である。本安定化アプローチを用いると、リチウム粒子は安全に処理及び保管でき、安定化された形態でリチウム-イオンデバイスに直接組み込むことができる。

【0040】

ある実施形態では、安定化されたりチウム複合粒子は、まず鉱油に浸漬されたりチウム金属粒子又はリチウム金属含有粒子を提供することにより生成してよい。粒子上に無機コーティングを形成する前に、鉱油を粒子から除去する。例として、鉱油はシリコン油であってよい。シリコン油中に懸濁されたりチウム金属粒子は、ミズーリ州セントルイスのSigma-Aldrich社から市販されている。

40

【0041】

シリコン油等の鉱油は、テトラヒドロフラン（THF）又は塩化メチレン等の好適な洗浄溶媒で洗浄することによりリチウム粒子から除去してよい。例えば真空ろ過機を用いてリチウム粒子を洗浄してよい。リチウムの揮発性のために、有機被包剤を除去するための洗浄と、リチウム金属塩を含むコーティング液にリチウム金属粒子を接触させて無機被

50

包剤を形成する作業との両方を、酸素及び水を含まない又は実質的に含まないクローブボックス等の制御雰囲気内で実施してよい。コーティング液にリチウム金属粒子を接触させる前に、洗浄したリチウム粒子を乾燥させてよい。洗浄した粒子は、例えば約300の乾燥温度まで粒子を加熱して溶媒を蒸発させることにより、乾燥させることができる。

【0042】

無機コーティングを形成するために、リチウム塩をまずコーティング溶媒中に溶解させてコーティング液を形成する。好適な溶媒は、リチウム塩を溶解可能である。例示的なコーティング溶媒としては、THF、n-メチルピロリドン(NMP)、塩化メチレン又はこれらの組合せが挙げられる。

【0043】

リチウム粒子をコーティング液に接触させた後、コーティング溶媒を除去して、粒子を覆うリチウム塩のコーティングを形成できる。溶媒は蒸発により除去してよく、この蒸発は、調製プロセスの環境条件下で自然に発生させてもよいし、又は真空技術を含む様々な技術による強制的なものであってもよい。例えば、THFは、室温において真空を用いることなく遊離させてよい。更なる例では、NMPは真空を任意で印加しながら加熱することにより除去してよい。様々な実施形態では、コーティング溶媒の除去は、室温で、又は最大約150、例えば約30、50、75若しくは300の温度まで加熱することにより、実施してよい。

【0044】

コーティング320の厚さ332は、コーティング液中のリチウム塩の濃度を制御することによって決定してよい。一般に、溶液中の塩の含有量が多いほど厚いコーティングが生成される。コーティング液中のリチウム塩の濃度は、約0.1~4Mの範囲、例えば0.1、0.2、0.5、1、2、3又は4Mであってよい。いくつかの実施形態では、コーティング液は、リチウム塩の飽和溶液を含む。

【0045】

得られた安定化されたリチウム複合粒子では、リチウム塩コーティングは粒子の総質量の約1~50重量%を含んでよい。例えばコーティングは、総質量の1、2、5、10、20、30、40又は50重量%を含んでよい。このコーティングの厚さは、その組成と共に、空気、酸素及び水の拡散に対する効果的なバリアを提供できるように選択される。

【実施例】

【0046】

実施例 1

試料1~4に、グラファイト(アノード材料)に対するリチウム金属を様々な比率としてリチウム-イオンボタン電池キャパシタを調製した。

【0047】

アノードを形成するために、100gのグラファイト粉末(Aldrich社製)、2gのカーボンブラック(Cabot Corporation社製)、10gのポリフッ化ビニリデン(PVDF)(Alfa Aesar社製)及び190gのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶媒(Sigma-Aldrich社製)を混合して滑らかなスラリーを形成することにより、グラファイトスラリーを調製した。このスラリーを、銅箔の上に約1mm厚までドクターブレードを用いて分散させた。グラファイトスラリーで被覆された銅箔を、まずドラフトチャンパ内で乾燥させ、120のオーブンで真空乾燥させ、続いて直径1.4cmの電極にダイスカットした。グラファイト電極(グラファイト+銅の集電体)の典型的な厚さは、約17mmであった。

【0048】

カソードを形成するために、重量比90:10の活性炭粉末及びPTFEバインダを350rpmの速度で粉碎して混合物を形成し、これを薄型のシートに圧延することにより、活性炭フィルムを作製した。活性炭層の典型的な厚さは、約13mmであった。この活性炭を、(1ミリ厚の)アルミニウム箔の上にカーボンインクを用いて積層し、得られた積層物を直径1.4cmの電極に切り出した。

10

20

30

40

50

【0049】

リチウム金属コア及び該コアを被包するLiPF₆層を有するリチウム複合粒子を提供した。まずTHFを用いて市販のシリコン油中のリチウム金属粒子を洗浄し、制御雰囲気下で過して、シリコン油を除去した。粒子を乾燥させて、THF中に溶解したLiPF₆の2Mのコーティング液を含有するシャーレへと移動させた。溶媒は周囲条件下で蒸発し、これにより、安定化されかつLiPF₆で被覆されたリチウム複合粒子が生成された。コーティング液の量及び濃度は、乾燥時にリチウム金属(コア)に対するLiPF₆の重量比が約20:80となるような複合粒子を生成できるように制御した。

【0050】

試料1. リチウム-イオンキャパシタは、68.0mgのグラファイト、35.1mgの活性炭及び6.8mgの(LiPF₆を20%含む)リチウム複合粒子を含んでいた。グラファイトに対するリチウム複合粒子の質量比は1:10であった。

10

【0051】

試料2. リチウム-イオンキャパシタは、73.3mgのグラファイト、34.4mgの活性炭及び13.9mgの(LiPF₆を20%含む)リチウム複合粒子を含んでいた。グラファイトに対するリチウム複合粒子の質量比は1:5.27であった。

【0052】

試料3. リチウム-イオンキャパシタは、66.6mgのグラファイト、32.9mgの活性炭及び22.1mgの(LiPF₆を20%含む)リチウム複合粒子を含んでいた。グラファイトに対するリチウム複合粒子の質量比は1:3であった。

20

【0053】

試料4. リチウム-イオンキャパシタは、66.5mgのグラファイト、35.2mgの活性炭及び31.6mgの(LiPF₆を20%含む)リチウム複合粒子を含んでいた。グラファイトに対するリチウム複合粒子の質量比は1:2.1であった。

【0054】

Al-clad(MTI Corporation社製)のパッケージを用いたCR2032ボタン電池ケースを用いてリチウム-イオンキャパシタを組み立てた。積層電極セットは、アルミニウム集電体/活性炭カソード/紙セパレータ/リチウム複合粒子/グラファイトアノード/銅集電体をこの順で含んでいた。電解液(1つのボタン電池当たり0.3g以下の電解質)を、エチレンカーボネート(EC)溶媒及びジメチルカーボネート(DMC)溶媒の体積比1:1の混合物中に、1MのLiPF₆溶液を加えて調製した。

30

【0055】

初めにリチウム-イオンボタン電池キャパシタを、スキャン速度1mV/秒、2.2V~3.8Vの範囲の作動電圧でサイクリックボルタンメトリーを用いて試験した。リチウム-イオンキャパシタの容量を、3.8Vで2時間保持した後の定電流放電(1mA)において決定した。出力性能を、3.8Vで1時間保持した後の様々な電流において測定した。電極及びセパレータの体積に基づくエネルギー密度及び電力密度は、放電曲線を積分して計算した。

【0056】

表1に、リチウム-イオンキャパシタ試料1~4に関するエネルギー密度及び電力密度のデータがまとめられている。試料2及び3について比較的高いエネルギー密度が得られたことがわかる。劇的に低いエネルギー密度は試料4について得られた。試料4の高担持比率では、リチウム金属をグラファイトアノードに完全に取り込むことができず、これにより取り込まれなかったリチウムがLi⁺の挿入-脱離に影響を及ぼし、エネルギー密度がより低くなり得る。1:10の比率(試料1)において、リチウム-イオンキャパシタのエネルギー密度は試料2及び3のエネルギー密度よりも僅かに低い。しかしながら、試料1の電力密度は、試料2及び3の電力密度よりも僅かに大きい。

40

【0057】

これらのデータに基づくと、グラファイト負極を備えるリチウム-イオンキャパシタは、例えば約1:3~1:10の範囲の幅広い質量比を有し得る。図3は、試料1、3及び

50

4 に関する定電流 (1 m A) 放電曲線を示す。図 3 のデータの線形挙動は、より高い電圧における良好な容量挙動と一致している。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

表 1. リチウム：グラファイトの質量比が異なるボタン電池電極に関する
エネルギー密度及び電力密度のデータ

試料番号	1	2	3	4
リチウム複合粒子：グラファイト電極の重量比	1:10	1:5.27	1:3	1:2.1
エネルギー密度(Wh/l)	35.8	37.9	38.5	31.5
電力密度(W/l)	23.3	21.2	22.8	23.8
図 3 の参照番号	410	なし	408	406

10

【 0 0 5 9 】

実施例 2

リチウム - イオンボタン電池キャパシタを、アノード材料として硬質炭素を用いて調製した。

【 0 0 6 0 】

20

試料 5 . 粉砕したフェノール樹脂を加熱速度 2 0 0 / 時間で 6 6 0 まで加熱し、6 6 0 で 2 時間保持して該樹脂を炭化させ、続いて室温まで冷却した。ガス流量 6 . 1 8 1 / 分の N_2 雰囲気下で熱サイクルを実施した。得られた炭素を 3 7 % の HCl に一晩浸漬し、脱イオン水ですすいで微量不純物を除去した。試料を 2 9 % の NH_4OH 水溶液に更に一晩浸漬し、その後脱イオン水ですすいだ。1 0 0 g の得られた炭素、1 0 g のポリフッ化ビニリデン (P V D F)、2 g のカーボンブラック及び 1 9 0 g の N M P 溶媒を用いて、炭素スラリーを調製した。

【 0 0 6 1 】

試料 5 のリチウム - イオンキャパシタは、3 5 m g の活性炭 (カソード)、4 8 m g の上述の硬質炭素 (アノード) 及び 1 3 . 2 m g の ($LiPF_6$ を 2 0 % 含む) リチウム複

30

【 0 0 6 2 】

試料 6 . 粉砕したフェノール樹脂を加熱速度 2 0 0 / 時間で 1 0 0 0 まで加熱し、1 0 0 0 で 2 時間保持して該樹脂を炭化させ、続いて室温まで冷却した。ガス流量 6 . 1 8 1 / 分の N_2 雰囲気下で熱サイクルを実施した。得られた炭素を 3 7 % の HCl に一晩浸漬し、脱イオン水ですすいで微量不純物を除去した。試料を 2 9 % の NH_4OH 水溶液に更に一晩浸漬し、その後脱イオン水ですすいだ。精製された炭素を N_2 雰囲気下において 1 0 0 0 で 2 時間加熱した。4 2 . 5 g の得られた炭素、5 g の P V D F、2 . 5 g のカーボンブラック及び 1 2 0 m l の N M P 溶媒を用いて、炭素スラリーを調製した。

40

【 0 0 6 3 】

試料 6 のリチウム - イオンキャパシタは、3 4 m g の活性炭 (カソード)、4 3 m g の上述の硬質炭素 (アノード) 及び 1 3 . 4 m g の ($LiPF_6$ を 2 0 % 含む) リチウム複

【 0 0 6 4 】

試料 7 . 粉砕したフェノール樹脂を加熱速度 2 0 0 / 時間で 6 6 0 まで加熱し、6 6 0 で 2 時間保持して該樹脂を炭化させ、続いて室温まで冷却した。ガス流量 6 . 1 8 1 / 分の N_2 雰囲気下で熱サイクルを実施した。4 2 . 5 g の得られた炭素、5 g の P V D F、2 . 5 g のカーボンブラック及び 1 5 0 m l の N M P 溶媒を用いて、炭素スラリーを調製した。

50

【 0 0 6 5 】

試料 7 のリチウム - イオンキャパシタは、36 mg の活性炭（カソード）、52 mg の上述の硬質炭素（アノード）及び 12.4 mg の（LiPF₆ を 20 % 含む）リチウム複合粒子を含んでいた。

【 0 0 6 6 】

試料 8 . 小麦粉を加熱速度 200 / 時間で 1000 まで加熱し、1000 で 2 時間保持して該小麦粉を炭化させ、続いて室温まで冷却した。ガス流量 6.18 l / 分の N₂ 雰囲気下で熱サイクルを実施した。得られた炭素を 37 % の HCl に一晚浸漬し、脱イオン水ですすいで微量不純物を除去した。試料を 29 % の NH₄OH 水溶液に更に一晚浸漬し、その後脱イオン水ですすいだ。精製された炭素を N₂ 雰囲気下において 1000 で 2 時間処理した。42.5 g の上記炭素試料、5 g の PVDF、2.5 g のカーボンブラック及び 150 ml の NMP 溶媒を用いて、炭素スラリーを調製した。

【 0 0 6 7 】

試料 8 のリチウム - イオンキャパシタは、35 mg の活性炭（カソード）、42 mg の上述の小麦粉由来の硬質炭素（アノード）及び 14.2 mg の（LiPF₆ を 20 % 含む）リチウム複合粒子を含んでいた。

【 0 0 6 8 】

硬質炭素系のキャパシタの性能を、サイクリックボルタンメトリー及び定電流放電を用いてまず測定した。電極及びセパレータの体積に基づくリチウム - イオンキャパシタのエネルギー密度及び電力密度を、積分法により計算した。報告されたエネルギー密度及び電力密度は、2 つのリチウム - イオンキャパシタの平均結果である。

【 0 0 6 9 】

表 2 は、放電電流に対するリチウム - イオンキャパシタの平均のエネルギー密度及び電力密度をまとめている。試料 5、6 及び 8 に関する 0.001 A におけるエネルギー密度は、34.8 Wh/l ~ 36.2 Wh/l の範囲であり、一方、試料 7 のリチウム - イオンキャパシタに関するエネルギー密度は、わずか 25.3 Wh/l であることがわかる。

【 0 0 7 0 】

【表 2】

表 2. 放電電流に対する硬質炭素含有ボタン電池電極に関するエネルギー密度及び電力密度のデータ

	試料 5-樹脂 660°C、 洗浄あり		試料 6-樹脂 1000°C、洗浄あり		試料 7-樹脂 660°C、 洗浄なし		試料 8-小麦粉 1000°C、洗浄あり	
電流(A)	エネルギー密度 (Wh/l)	電力密度 (W/l)	エネルギー密度 (Wh/l)	電力密度 (W/l)	エネルギー密度 (Wh/l)	電力密度 (W/l)	エネルギー密度 (Wh/l)	電力密度 (W/l)
0.001	35.9	22.8	36.2	23.6	25.3	22.5	34.8	25.0
0.005	33.1	112.2	34.2	117.1	18.7	111.1	32.7	124.1
0.01	29.1	219.5	31.0	230.5	14.0	214.9	28.0	243.7
0.02	21.4	420.4	25.3	446.3	8.7	405.2	19.6	470.6
0.05	6.4	961.4	12.3	1033.6	1.9	928.7	6.0	1103.2
0.1	なし	なし	2.8	1938.4	なし	なし	1.0	2043.4

【 0 0 7 1 】

試料 5 のデータと試料 7 のデータとの比較は、洗浄ステップの有益な効果を示している。試料 5 のデータと試料 6 のデータとの比較は、660 から 1000 への処理温度の

上昇により、比較的高い放電率（例えば高電力用途に関連するものである 0.05 アンペア）のためにエネルギー密度が上昇することを示している。試料 6 のデータと試料 8 のデータとの比較は、合成樹脂系炭素が小麦粉系炭素より優れていることを示している。

【0072】

ある実施形態では、キャパシタは硬質炭素系アノードからなり、該硬質炭素は、高温（～1000）で炭化させてアンモニア及び塩酸で更に洗浄した合成材料（フェノール樹脂）由来のものであり、即ち試料 6 である。

【0073】

図 4 は試料 5～8 に関するラゴンプロット（電力密度対エネルギー密度）、図 5 は試料 5～8 に関する 1 mA における定電流放電曲線を示している。図 4 及び 5 における試料 5～8 を識別する参照番号は表 3 にまとめられている。

10

【0074】

【表 3】

表 3. 参照番号のまとめ

試料番号	5	6	7	8
図 4 の参照番号	510	512	514	516
図 5 の参照番号	610	612	614	616

20

【0075】

図 6 は、試料 6 のリチウム・イオンキャパシタの連続したサイクリックボルタモグラムの示す。第 1 のサイクルは線 710 で示され、第 2 のサイクルは線 712 で示される。ボルタモグラムは、矩形の形状を有することがわかる。これは、リチウム・イオンキャパシタが良好な容量挙動を有していたことを示唆している。

【0076】

実施例 3

まず THF を用いてシリコン油内のリチウム金属粒子を洗浄し、制御雰囲気下で過して、シリコン油を除去した。粒子を乾燥させて、THF 中に溶解した LiPF₆ の 2 M のコーティング液を含有するシャーレへと移動させた。溶媒は周囲条件下で蒸発し、これにより、安定化されかつ LiPF₆ で被覆されたリチウム複合粒子が生成された。コーティング液の量及び濃度は、乾燥時にリチウム金属（コア）に対する LiPF₆ の重量比が約 20:80 となるような複合粒子を生成できるよう制御した。

30

【0077】

被覆された粒子の SEM 顕微鏡画像は、図 7 A 及び 7 B にそれぞれ高倍率及び低倍率で示されている。被覆されていない粒子の顕微鏡画像は、これら粒子の高い自然発火性のため、入手不可能である。1 週間後の評価では、被覆された粒子は、空气中、室温において安定を保っていた。更なる評価では、被覆された粒子は、150 のオープン内での一晩の曝露後に、何ら反応を示さなかった。

40

【0078】

実施例 4

LiPF₆ の溶媒として NMP を用いる以外は、実施例 3 の実験を繰り返した。試料を真空オープン内において 320 で乾燥させ、NMP を除去した。得られた粉末は、実施例 3 に匹敵する空気安定性を示した。

【0079】

実施例 5

LiPF₆ の溶媒として塩化メチレンを用いて被覆実験を繰り返し、実施例 3 及び 4 と同様の結果が得られた。被覆された粒子の SEM 顕微鏡画像を図 8 に示す。

【0080】

50

一実施形態では、リチウム - イオンキャパシタは、約 0.05 A の電流において、少なくとも約 1000 W / l (ワット / リットル)、例えば少なくとも約 500、600、700、800、900 又は 1000 W / l の電力密度、及び少なくとも約 10 Wh / l (ワット時 / リットル)、例えば少なくとも約 10、20、30、40 又は 50 Wh / l のエネルギー密度を有してよい。一実施形態では、リチウム - イオンキャパシタは、約 0.05 A の電流において、少なくとも約 1033.6 W / l の電力密度及び少なくとも約 12.3 Wh / l のエネルギー密度を有してよい。

【0081】

そうでないことが明記されていない限り、本明細書で用いる名詞は、複数の対象物を含む。従って、そうでないことが明記されていない限り、例えば「ガラス (a glass)」と言及する場合、2 つ以上のこのような「ガラス (glasses)」を有する例を含む。

10

【0082】

本明細書中では、範囲は、「約 (about)」ある特定の値から及び / 又は「約 (about)」別の特定の値まで、のように表現している場合がある。このような範囲を表記する場合、このような例は、上記ある特定の値から及び / 又は別の特定の値までを含む。同様に、先行する語句「約 (about)」を用いて値を概算値で表記する場合、特定の値は別の態様を形成することを理解されたい。各範囲の終点は、他方の終点と関連した、及び他方の終点とは独立した意味を持つものであることも更に理解されたい。

【0083】

20

そうでないことが明記されていない限りにおいて、本明細書に記載したいずれの方法が、その複数のステップを特定の順序で実施することを必要とするものであると解釈されることは全く意図されていない。従って、複数のステップが取るべき順序が方法クレームに実際に詳述されていない場合、又はこれらステップが特定の順序に制限されるものであることがクレーム及び明細書において具体的に言及されていない場合、いずれの特定の順序を暗示することは全く意図されていない。

【0084】

また、本明細書中では、ある構成部品が特定の方法で機能するよう「構成される (configured)」又は「適合される (adapted to)」ことについて言及されていることに留意されたい。これに関して、このような構成部品は、特定の特性を具体化するよう、又は特定の様式で機能するよう「構成され (configured)」又は「適合され (adapted to)」、このような詳述は、目的とする使用に関する詳述とは対照的な、構造に関する詳述である。より具体的には、構成部品を「構成する」又は「適合させる」様式に関する本明細書における言及は、その構成部品の既存の物理的条件を表し、従って構成部品の構造的特徴の正確な詳述として解釈されるべきものである。

30

【0085】

本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、本発明に対して様々な修正例及び変形例を実施できることは、当業者には明らかであろう。当業者は、ここで開示する本発明の精神及び実体を組み込まれた実施形態の修正、組合せ、部分組合せ及び変形を行うことができるため、本発明は、添付のクレーム及びその均等物の範囲内の全てを含むものと解釈されるべきものである。

40

【符号の説明】

【0086】

- 100 リチウム - イオンキャパシタ
- 110 アノード
- 112 セパレータ側表面 (アノード)
- 114 外側表面 (アノード)
- 120 カソード
- 122 セパレータ側表面 (カソード)
- 124 外側表面 (カソード)

50

- 1 5 0 セパレータ
- 1 5 2 カソード側表面
- 1 5 4 アノード側表面
- 1 6 0 複合リチウム粒子 / 材料
- 1 7 0 電解液
- 3 0 0 リチウム複合粒子
- 3 1 0 コア
- 3 1 2 コアの外側表面
- 3 2 0 コーティング
- 3 2 4 コーティングの内側表面
- 3 3 2 コーティングの厚さ
- 3 3 4 リチウム粒子の粒度
- 3 3 6 コアの粒度
- 7 1 0 第 1 のサイクル
- 7 1 2 第 2 のサイクル

10

【 図 1 】

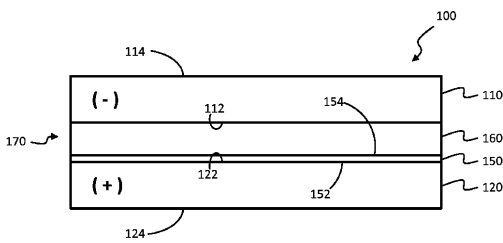


FIG. 1

【 図 2 】

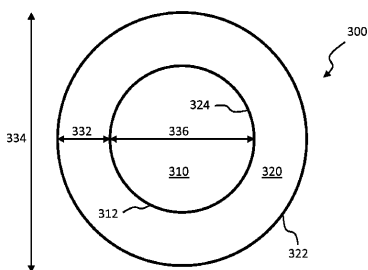
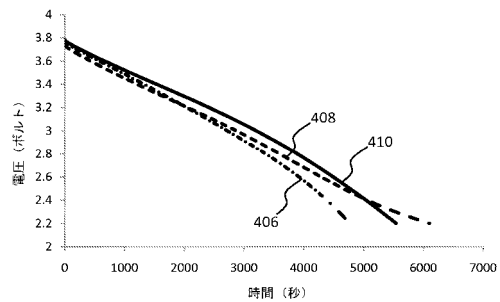
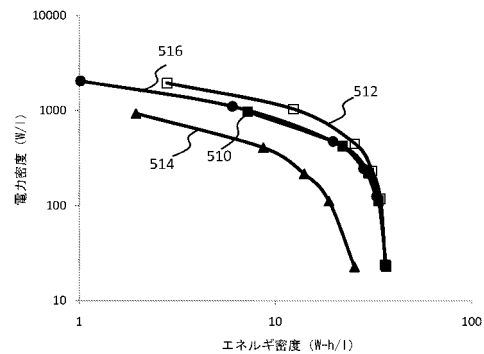


FIG. 2

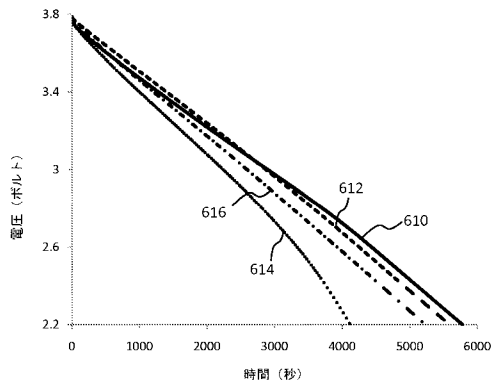
【 図 3 】



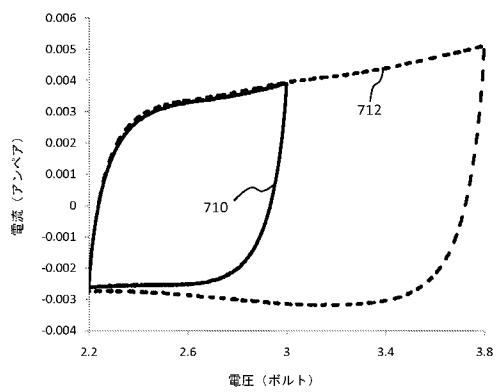
【 図 4 】



【図 5】



【図 6】



【図 8】

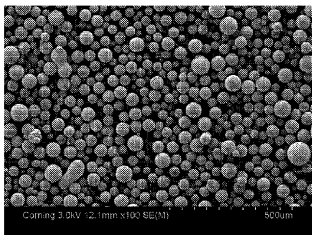


FIG. 8

【図 7 A】

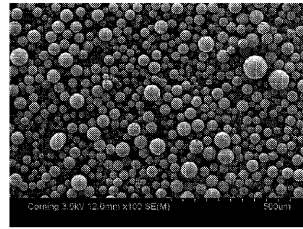


FIG. 7A

【図 7 B】

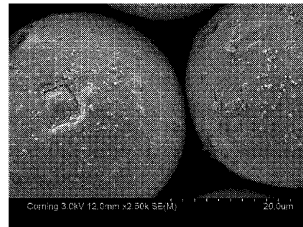


FIG. 7B

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2013/071422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01G11/06 H01G11/50 H01G11/62 H01M4/38
ADD.

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)

H01G 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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/212879 A1 (LI LINGHONG [US] ET AL) 23 August 2012 (2012-08-23)	8
A	page 1, paragraph 18 - page 3, paragraph 31; figures 1,2	1-7,9-16
A	----- WO 2004/109823 A1 (POLYPLUS BATTERY CO INC [US]; DE JONGHE LUTGARD [US]; NIMON YEVGENIY S) 16 December 2004 (2004-12-16) page 8, line 15 - page 18, line 30; claims 1-4	1-16
A	----- WO 2009/029270 A1 (FMC CORP LITHIUM DIVISION [US]; YAKOVLEVA MARINA [US]; GAO YUAN [US];) 5 March 2009 (2009-03-05) claims 1-9	1-16
	----- -/--	

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 2014

Date of mailing of the international search report

02/06/2014

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

Frias Rebelo, Artur

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/071422

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	W0 2011/073324 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]; WIETELMANN ULRICH [DE]) 23 June 2011 (2011-06-23) page 3, line 9 - page 8, line 12 -----	1-16
A	W0 94/19100 A1 (FMC CORP [US]) 1 September 1994 (1994-09-01) abstract; claims 1-7 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/071422

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012212879 A1	23-08-2012	NONE	
WO 2004109823 A1	16-12-2004	EP 1629552 A1 US 2004253510 A1 WO 2004109823 A1	01-03-2006 16-12-2004 16-12-2004
WO 2009029270 A1	05-03-2009	CA 2696771 A1 CN 101790806 A DE 112008002212 T5 EP 2186151 A1 EP 2463940 A1 GB 2463217 A GB 2490433 A JP 2010538424 A KR 20100081304 A RU 2010112410 A US 2009061321 A1 WO 2009029270 A1	05-03-2009 28-07-2010 08-07-2010 19-05-2010 13-06-2012 10-03-2010 31-10-2012 09-12-2010 14-07-2010 10-10-2011 05-03-2009 05-03-2009
WO 2011073324 A1	23-06-2011	DE 102010063233 A1 EP 2512709 A1 JP 2013514459 A US 2013122318 A1 WO 2011073324 A1	22-06-2011 24-10-2012 25-04-2013 16-05-2013 23-06-2011
WO 9419100 A1	01-09-1994	AU 6128994 A DE 4491020 T1 GB 2290537 A JP 2699026 B2 JP H08505440 A US 5567474 A WO 9419100 A1	14-09-1994 21-12-1995 03-01-1996 19-01-1998 11-06-1996 22-10-1996 01-09-1994

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, LT, 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 リウ, シアオロン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 3 8 2 0 オネオンタ ウェスト エンド アヴェニュー
3 4

Fターム(参考) 5E078 AA11 AA14 AB06 BA13 BA17 BA26 BA30 BA52 BA53 BA67
BA75 CA11 DA02 DA05 DA06 DA20 FA02 FA03 FA12 FA13
LA07 LA08 ZA12