

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月13日(13.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/162092 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/40 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
H01G 11/30 (2013.01) *H01G 4/08* (2006.01)
H01G 11/56 (2013.01) *H01G 4/33* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/000333

(22) 国際出願日: 2020年1月8日(08.01.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-022129 2019年2月8日(08.02.2019) JP

(71) 出願人: クニミネ工業株式会社 (**KUNIMINE INDUSTRIES CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1010032 東京都千代田区岩本町一丁目10番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 後藤 佑太 (**GOTO, Yuta**); 〒9728312 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23番5号 クニミネ工業株式会社内 Fukushima (JP). 篠木 進 (**SHINOKI, Susumu**); 〒9728312 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23番5号 クニミネ工業株式会社内 Fukushima (JP). 土屋 温知 (**TSUCHIYA, Atsutomo**); 〒9728312 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23番5号 クニミネ工業株式会社内 Fukushima (JP). 伊藤 智博 (**ITO, Tomohiro**); 〒9920057 山形県米沢市成島町2丁目2番100-6号 アリビオ22 成島南館301号室 Yamagata (JP). 立花 和宏 (**TACHIBANA, Kazuhiro**); 〒9920026 山形県

米沢市東2丁目7番139号 山形大学職員庁舎11-111 Yamagata (JP).

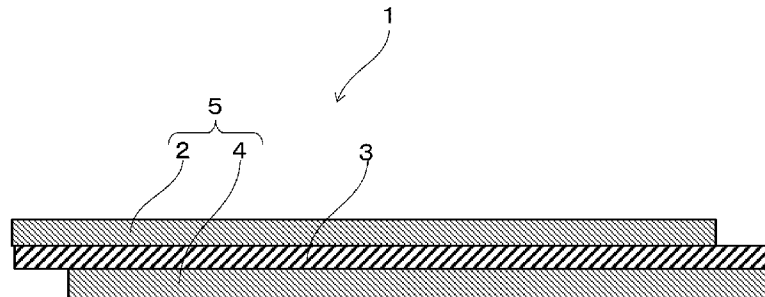
(74) 代理人: 特許業務法人イイダアンドパートナーズ, 外 (**IIDA & PARTNERS et al.**); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス



(57) Abstract: The present invention provides a power storage device having two electrodes and a smectite-based clay film with a plate crystal structure between the electrodes.

(57) 要約: 電極を2極有し、この電極間に板状結晶構造スメクタイト系粘土膜を有する蓄電デバイス。

[続葉有]



WO 2020/162092 A1

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、粘土鉱物を誘電体として使用した蓄電デバイスに関し、さらに詳しくは電極間に粘土鉱物からなる薄膜等を誘電体として介在させた蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 蓄電デバイスの具体例の一つにデジタル機器用コンデンサがある。デジタル機器用コンデンサは用途・目的によって要求特性は異なるが、近年では周波数特性に優れ、耐久性も高い積層セラミックコンデンサが主流となっている。この種の積層セラミックコンデンサを構成する誘電体は、微細化・高耐久化による技術進化によって価値が高められている。しかし、こうした微細化技術は加工技術がコスト的にも高くなる。そのため、安価にナノ領域での加工を実現できる新素材の開発が求められている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 現在広く使用されている蓄電体の誘電体は、高容量化を目指してナノ単位での微細加工がなされている。しかし、高い誘電率を有するが安価であるという誘電体およびその製造方法を提供するという観点から従来のナノメーター単位での微細加工コンデンサ等はまだ満足できるものとはいえない。

本発明は高容量で、廉価な微細加工誘電体を用いた蓄電デバイス及びその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明らは種々検討を重ねた結果、スメクタイト系粘土に見られる特有の厚さ1 nm程度の繰り返し単位が積層した超微細積層構造を誘電体とすると、比誘電率が高い値を示し、そのため従来の誘電体の微細加工による積層枚数（密度）が数百倍となり、既存の誘電体に比べて小型大容量を可能とする

電子デバイスとなり得ることを見出し、この知見に基づき、研究を重ね、本発明をなすにいたった。

本発明の上記の課題は以下の手段により解決された。

< 1 >

電極を 2 極有し、この電極間に板状結晶構造スメクタイト系粘土膜を有する蓄電デバイス。

< 2 >

電気伝導性を有する集電体の両方あるいは片方の粘土膜に接続する面に金属酸化被膜を形成することを特徴とする< 1 >記載の蓄電デバイス。

< 3 >

板状結晶構造スメクタイト系粘土膜がベントナイトまたはスメクタイトの層間イオンがナトリウムイオン、リチウムイオン、トリメチルステアリルアンモニウムイオンから選ばれたことを特徴とする< 1 >および< 2 >記載の蓄電デバイス。

< 4 >

上下電極間にセパレータを有する< 1 >～< 3 >のいずれか 1 に記載の蓄電デバイス。

本発明の蓄電デバイスの電極はリードとオーミックコンタクト可能な電気伝導性を有する。

発明の効果

[0005] 本発明の蓄電デバイスは、スメクタイト系粘土に見られる特有の厚さ 1 nm 程度、通常は最小 1 nm～最大で形成される膜厚に至るまでの、繰り返し単位が積層した超微細積層構造を誘電体とする。従来の誘電体の微細加工による積層枚数（密度）が数百倍となり、既存の誘電体に比べて小型大容量を可能とする電子デバイスを製造できる。さらに、用いるベントナイトは天然に産出するスメクタイト又はその合成品若しくは層間イオン置換体を部材として用いるものであり、安全性に優れ、誘電体、さらに蓄電デバイスの調製の観点から容易に比較的廉価に加工、提供することが可能となる。

本発明の上記および他の特徴および利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]図1は、本発明に係る蓄電デバイスの好ましい一実施形態の概略を示した断面図である。

[図2]図2は、蓄電デバイスによる比誘電率計測の一例を模式的に示した構成図である。

[図3]図3は、セパレータを使用した蓄電デバイスの概略模式図である。

発明を実施するための形態

[0007] 次に本発明の好ましい一実施形態を、図1～3を参照して説明する。

図1に示すように、蓄電デバイス1は、上部電極2と下部電極4とその間の粘土誘電体3とを有している。粘土誘電体3は板状結晶構造をなしている上述のケイ酸塩化合物またはスメクタイト系粘土鉱物をいう。スメクタイト系粘土鉱物には、モンモリロナイト、ヘクトライト、スチブンスイト、サポナイトが含まれる。薄膜もしくは粉末の粘土鉱物を挟み込んだ上部電極2および下部電極4には金属集電体が用いられる。上部電極2と下部電極4とは粘土誘電体3と接触していれば良い。

誘電体の厚さは0.01～1mmが好ましいが、これに制限されるものではない。

この蓄電デバイスは、粘土の微細構造により蓄電する。

[0008] 上記の蓄電デバイス1は、粘土誘電体3の含水率を制御するために、防水性、ガスバリア材料で密閉することが好ましい。例えば、金属ケースを用いて密閉する方法や、ラミネーション法を用いて、フィルムの外装により水分の蒸発を防ぐ方法を用いてもよい。このとき用いられるフィルムは、耐水性、水蒸気バリア性、ガスバリア性に優れていることが好ましい。粘土誘電体3の含水率は、好ましくは1～20質量%、より好ましくは5～15質量%である。

[0009] 上記の粘土鉱物は、天然もしくは合成の粘土から選ばれた少なくとも1種

類の粘土が用いられる。このような粘土としては、未変性のものでも変性したものでよいが、ベントナイトおよびヘクトライト等スメクタイト系粘土から選ばれた少なくとも１種が好ましい。このうち、ベントナイトは天然に産出する無機系の粘土であるため安全性に優れている。また土中の微生物によって分解されることがなく長期的に安定であり、さらに低価格である。このため、特に好ましい粘土鉱物である。上記の粘土鉱物は、ベントナイトおよびスメクタイトから選ばれた１種の粘土を単独で用いることも、または２種の粘土を用いることもできる。ベントナイトおよびスメクタイトの層間イオンは特に限定はない。

本発明において板状結晶構造スメクタイトとは、例えば厚さ１ｎｍ程度で幅／厚さのアスペクト比が好ましくは２０～２０００、より好ましくは約３０～３００の平板状の粘土結晶をいう。代表的なスメクタイト系製品（クミネ工業社製）のアスペクト比を＜表１＞に示したが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0010] [表1]

表 1	
	アスペクト比 (AFM観察結果)
クニピアF (クミネ工業製・モンモリロナイト精製品)	300
スメクトンSA (クミネ工業製・サボナイト合成品)	80
スメクトンST (クミネ工業製・スティブンスイト合成品)	30
スメクトンSWN (クミネ工業製・ヘクトライト合成品)	50

[0011] 上記粘土鉱物を配するには、上部電極２及び下部電極４の表面に分散液として塗布し自然乾燥させ（通常含水率１０質量％）、再び同様の粘土分散液を塗布した上部電極２または下部電極４に再び分散液を塗布し貼り合わせて自然乾燥させることが望ましい。

[0012] 粘土鉱物を上部電極２または下部電極４に塗布する際には水などの溶媒に粘土鉱物を分散してから塗工することが望ましい。分散媒は、粘土の特性によって溶解・分散可能なものを使用することができる。粉末状態で上部電極２と下部電極４との間に粘土鉱物の層を形成することも可能であるが、飛散対策や塗工厚の制御、欠損部が発生しないように留意する必要がある。短絡防止のために、バインダーを使用し粘土鉱物を電極間に固定させてもよい。

バインダーにはスチレンーブタジエンゴム系、アクリルポリマー系、ポリフッ化ビニリデン系、ポリテトラフルオロエチレン系などが挙げられる。

また、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じ、粘土誘電体に種々の添加成分を任意成分として配合することができる。

[0013] 上部電極 2 または下部電極 4 は例えば、Pt、Au、Ti、Ag、Cu、Pb、Fe、Cd、Al、Zn、Mg、Li などの金属および、ステンレス鋼、真鍮（Cu-Zn）、鋳鉄、鋼、アルミニウム合金などの合金、または、グラファイト、導電性高分子などの集電体で構成するのが好ましい。

[0014] 電極 2、4、7 は、いずれかに表面処理を施し、機能化した電極としてもよい。表面処理法としては、金属薄膜によるコーティングによるめっき、無電解めっきや、気相めっき（CVD 法）、アノード処理によるエッチング法やアノード酸化化成、電解研磨、化学修飾や電鍍、炭素コーティング、カーバイド処理などがある。特にアルミニウムのアノード酸化被膜は耐食性、耐摩耗性にも優れており好ましい電極である。

[0015] 短絡防止のために、上下電極間にセパレータを使用することができる。セパレータ 11 を使用した蓄電デバイス 6 を図 3 に示した。

セパレータ 11 は、上部電極 8 と下部電極 9 間で誘電体 10、12 を隔離し、上下電極の接触と電流の短絡を防止しつつ、金属イオンや電子を通過させるものである。このセパレータ 11 の種類は特に制限がなく、例えば、オレフィン系樹脂、PDF 系樹脂、PAN 系樹脂、PMMA 系樹脂などからなるものがある。具体的には、ポリアクリロニトリル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、アクリル樹脂及びウレタン系樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどよりなる合成樹脂性の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されているものや、これらの 2 種以上の多孔質膜を積層した構成でもよい。

[0016] セパレータ 11 には誘電体となる粘土の分散液が含浸され自然乾燥されていることが好ましい。

実施例

[0017] 次に、本発明を下記の実施例に基づいて更に詳細に説明する。本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0018] 実施例 1 ～ 4

図 1 に示したように、上部電極 2 厚さ 0.1 mm × 面積 S (mm^2) および下部電極 1 V 厚さ 0.1 mm × 面積 $S + 2$ (mm^2) の上に、下記粘土の水分散液を塗工して自然乾燥させた（塗布粘土の含水率 10 質量%）。この上部電極 2 と下部電極 4 とへさらに上記と同様の粘土水分散液をバインダーとして塗布し空隙なく挟み込んだものを同様に自然乾燥させ粘土誘電体 3（厚さ $d = 0.07$ mm）とし、蓄電デバイス 1 を形成した。電極 2、4 からなる集電体 5 として SUS 430 を使用した。電極 2、4 の厚さはそれぞれ 0.1 mm である。

粘土水分散液は、粘土鉱物のクニピア F（商品名、クニミネ工業社製）（実施例 1）、スメクトン ST（商品名、クニミネ工業社製）（実施例 2）、スメクトン SA（商品名、クニミネ工業社製）（実施例 3）、スメクトン SWN（商品名、クニミネ工業社製）（実施例 4）を用いた。

クニピア F はモンモリロナイトを主成分とする天然物であるベントナイトを精製した粘土鉱物である（層間に Na イオンをインターカレート）。スメクトン ST は、スチブンサイトを主成分とした合成粘土である（層間に Na イオンをインターカレート）。スメクトン SA はサポナイトを主成分とした合成粘土である（層間に Na イオンをインターカレート）。スメクトン SWN はヘクトライトを主成分とした合成粘土である（層間に Na イオンをインターカレート）。各々の実施例で使用了粘土の陽イオン交換容量 CEC [$\text{meq}/100\text{g}$] を表 2 に示す。

[0019] [表 2]

表 2	CEC [$\text{meq}/100\text{g}$]
クニピア F（クニミネ工業製・モンモリロナイト精製品）	109
スメクトン SA（クニミネ工業製・サポナイト合成品）	70
スメクトン ST（クニミネ工業製・スチブンサイト合成品）	34
スメクトン SWN（クニミネ工業製・ヘクトライト合成品）	48

[0020] <蓄電デバイス1を用いた比誘電率の計測>

図2に示したように、蓄電デバイスのインピーダンス Z [Ω] 及び位相角 θ をLCRメータ：HIOKI-3522-50 LCR Hi TESTER（日置電機株式会社製）を用いてlevel 100mVで測定し、比誘電率を計測した。

[0021] 実施例1は、上記蓄電デバイスの作製方法において、 $S=450\text{mm}^2$ 、 $SUS430$ を電極5として使用し、クニピアFを誘電体として使用した。

実施例2は、上記蓄電デバイスの作製方法において、 $S=450\text{mm}^2$ 、 $SUS430$ を電極5として使用し、スメクトンSTを誘電体として使用した。

実施例3は、上記蓄電デバイスの作製方法において、 $S=450\text{mm}^2$ 、 $SUS430$ を電極5として使用し、スメクトンSAを集電体として使用した。

実施例4は、上記蓄電デバイスの作製方法において、 $S=450\text{mm}^2$ 、 $SUS430$ を電極5として使用し、スメクトンSWNを集電体として使用した。

[0022] 実施例1～4の100Hzおよび10kHzにおける比誘電率を計測した結果を表3に示した。

[0023] [表3]

表 3				
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
100Hz	2213	5920	360015	378807
10kHz	90	94	79432	89406

[0024] 表3に示したように、実施例1～4は、スメクトン系粘土鉱物を誘電体として用いた蓄電デバイスにおいて高い比誘電率を得ることが分かった。これは廉価で高誘電率の蓄電デバイスを作製することができることを示す。スメクトンSWNを用いた蓄電デバイスで最も高い比誘電率を得ることができ、蓄電デバイスとして最も好ましい。

[0025] 実施例5～8

＜集電体を変えた蓄電デバイスの比誘電率の計測＞

実施例 5 ～ 8 は、上記蓄電デバイスの作製において、集電体金属をアルミニウムまたは真鍮に変え、クニピア F またはスメクトン S T を誘電体として使用した。

実施例 5 は、上記蓄電デバイスの作製方法において、 $S = 95 \text{ mm}^2$ 、 $d = 0.01 \text{ mm}$ とし、粘土誘電体 3 にクニピア F、電極に真鍮を使用した。

実施例 6 は、上記蓄電デバイスの作製方法において、 $S = 95 \text{ mm}^2$ 、 $d = 0.01 \text{ mm}$ とし、粘土誘電体 3 にスメクトン S T、電極に真鍮を使用した。

実施例 7 は、上記蓄電デバイスの作製方法において、 $S = 95 \text{ mm}^2$ 、 $d = 0.01 \text{ mm}$ とし、粘土誘電体 3 にクニピア F、電極にアルミニウムを使用した。

実施例 8 は、上記蓄電デバイスの作製方法において、 $S = 95 \text{ mm}^2$ 、 $d = 0.01 \text{ mm}$ とし、粘土誘電体 3 にスメクトン S T、電極にアルミニウムを使用した。

[0026] 実施例 5 ～ 8 の 100 Hz 、 10 kHz における比誘電率を計測した。実施例 5 ～ 8 の比誘電率の計測結果を表 4 に示した。

[0027] [表 4]

表 4				
	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
100 Hz	4709	144786	25067	11447
10 kHz	678	13528	4595	1335

[0028] 表 4 から明らかなように、実施例 1 で使用の電極以外の真鍮およびアルミニウムを集電体として用いた蓄電デバイスでも機能することが示され、高い比誘電率となった。

[0029] 参考例

上記蓄電デバイスの作製方法において、 $S = 95 \text{ mm}^2$ 、 $d = 0.3 \text{ mm}$ とし、誘電体 3 の代わりに、既存の誘電体として最も高い性能を示すと言われているチタン酸バリウム粉末（平均粒径 100 nm 純度 99.9% ）を用い

、電極を真鍮にした以外は実施例 1 と同様にして蓄電デバイスを作製した。

[0030] 実施例 1 と同様にして 100Hz、10kHz における比誘電率を計測し、その結果（比誘電率）を表 5 に示した。

[0031] [表5]

表 5	
	参考例
100Hz	230
10kHz	7

[0032] 表 3、4 の結果と表 5 の結果の対比より、スメクタイト系粘土を誘電体として用いた実施例 1 ～ 8 の蓄電デバイスが、チタン酸バリウム粉末を凌駕する数百～数千倍の比誘電率を示しており、性能の優れた蓄電デバイスであることが分かる。

[0033] 実施例 9 は、上記蓄電デバイスの作製方法において、SUS を電極 5 として使用し、クニピア RC-G（クミネ工業社製）を誘電体として使用した。クニピア RC-G はクニピア F の層間イオンがナトリウムイオンからリチウムイオンに置き換えられたスメクタイト系粘土である（CEC 40 [meq/100g]）。

実施例 10 は、上記蓄電デバイスの作製方法において、SUS を集電体として使用し、クニビス 110（クミネ工業社製）を誘電体として使用した。クニビス 110 は、クニピア F の層間イオンをナトリウムイオンからトリメチルステアリルアンモニウムイオン置き換えられた有機修飾スメクタイト系粘土である。

[0034] 実施例 9、10 の 100Hz、10kHz における比誘電率を計測した結果を表 6 に示した。

[0035] [表6]

表 6		
	実施例 9	実施例 10
100Hz	1019	482
10kHz	18	7

[0036] 表 6 から明らかなように、スメクタイト系粘土の層間イオンをイオン交換

した誘電体 3 を用いた蓄電デバイスにおいても高い比誘電率を得た。しかし、層間イオンとしてナトリウムイオンを主に有した方が高い比誘電率を得られる。

[0037] <蓄電デバイス 6 を用いた比誘電率の計測>

実施例 1 1、実施例 1 2

図 3 に示したように、上部電極 8 および下部電極 9 の上に、粘土分散液を塗工して上部誘電体 1 0 および下部誘電体 1 2 とした。上部誘電体 1 0 と下部誘電体 1 2 の間に粘土分散液を含侵させた粘土含侵セパレータ 1 1 を挟み込み、蓄電デバイス 6 を形成した。

実施例 1 1 は、上記蓄電デバイス 6 の作製方法において、誘電体としてクニピア F、電極に SUS 4 3 0 を使用した。

実施例 1 2 は、上記蓄電デバイス 6 の作製方法において、誘電体としてスメクトン S T、電極に SUS 4 3 0 を使用した。

[0038] 実施例 1 1、実施例 1 2 の 1 0 0 H z、1 0 k H z における比誘電率を計測した。実施例 1 1、実施例 1 2 の比誘電率の計測結果を表 7 に示した。

[0039] [表 7]

表 7		
	実施例 1 1	実施例 1 2
100 H z	83120	175196
10 k H z	5792	3230

[0040] 表 7 から明らかなように、セパレータを用いた蓄電デバイスでも機能し、高い比誘電率が得られた。

[0041] 実施例 1 3、1 4

<電極表面に化成処理を施した蓄電デバイスの比誘電率の計測>

実施例 1 3 は、上記蓄電デバイス 2 の作製方法において、 $S = 95 \text{ mm}^2$ 、 $d = 0.01 \text{ mm}$ とし、誘電体としてクニピア F、上部誘電体 1 0 および下部誘電体 1 2 に接触する電極 7 の面をアノード酸化化成した ($\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3$) を電極 7 として使用した。アノード酸化化成によって得られた Al_2O_3 酸化被膜は約 40 nm である。

実施例 1 4 は、上記蓄電デバイス 2 の作製方法において、 $S = 95 \text{ mm}^2$
 $d = 0.01 \text{ mm}$ とし、誘電体としてスメクトン ST、上部誘電体 1 0 およ
び下部誘電体 1 2 に接触する電極 7 の面をアノード酸化化成した ($\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$) を電極 7 として使用した。アノード酸化化成によって得られた Al_2O_3 酸化被膜は約 40 nm である。

[0042] 実施例 1 3 および実施例 1 4 の 100 Hz 、 10 kHz における比誘電率
を計測した。実施例 1 3、実施例 1 4 の比誘電率の計測結果を表 8 に示した
。

[0043] [表 8]

表 8		
	実施例 1 3	実施例 1 4
100 Hz	28133	61673
10 kHz	4917	16916

[0044] 表 8 から明らかなように、スメクタイト系粘土を用いた誘電体が酸化被膜
に接した蓄電デバイスにおいても高い比誘電率を得ることができ、優れた性
能の蓄電デバイスである。

[0045] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我
々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付
の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈される
べきであると考ええる。

[0046] 本願は、2019 年 2 月 8 日に日本国で特許出願された特願 2019-0
22129 に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してそ
の内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

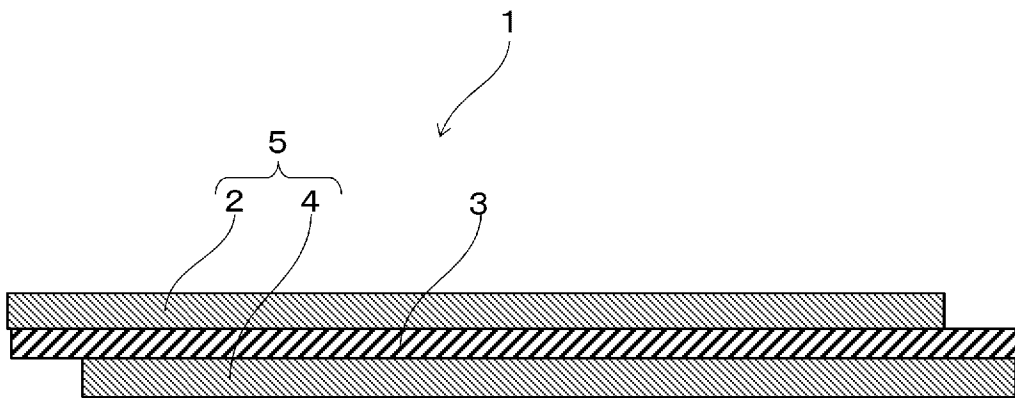
- [0047] 1 蓄電デバイス
2 上部電極
3 粘土誘電体
4 下部電極
5 集電体

- 6 蓄電デバイス
- 7 電極
- 8 上部電極
- 9 下部電極
- 10 上部誘電体
- 11 粘土含侵セパレータ
- 12 下部誘電体

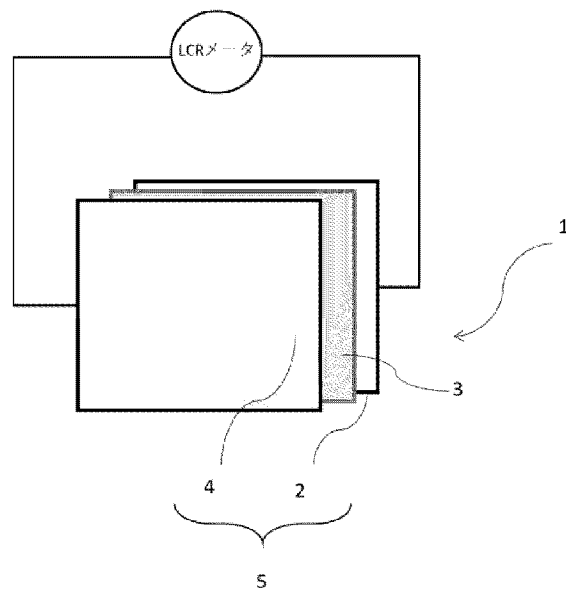
請求の範囲

- [請求項1] 電極を2極有し、この電極間に板状結晶構造スメクタイト系粘土膜を有する蓄電デバイス。
- [請求項2] 電気伝導性を有する集電体の両方あるいは片方の粘土膜に接続する面に金属酸化被膜を形成することを特徴とする請求項1記載の蓄電デバイス。
- [請求項3] 板状結晶構造スメクタイト系粘土膜がベントナイトまたはスメクタイトの層間イオンがナトリウムイオン、リチウムイオン、トリメチルステアリルアンモニウムイオンから選ばれたことを特徴とする請求項1又は2記載の蓄電デバイス。
- [請求項4] 上下電極間にセパレータを有する請求項1～3のいずれか1項に記載の蓄電デバイス。

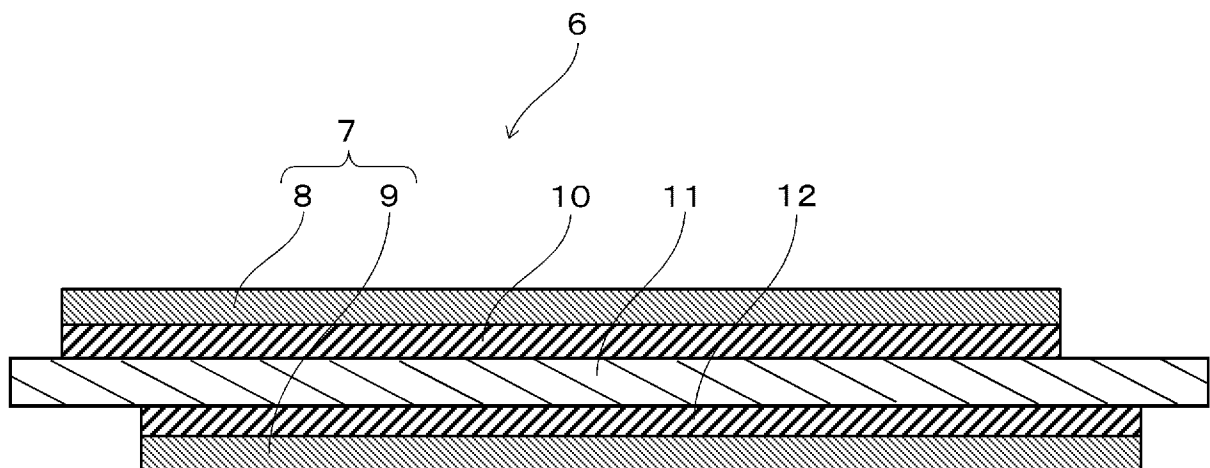
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/000333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C01B33/40 (2006.01) i, H01G11/30 (2013.01) i, H01G11/56 (2013.01) i, H01M2/16 (2006.01) i, H01G4/08 (2006.01) i, H01G4/33 (2006.01) i
FI: H01G4/33 101, H01G4/08 Z, H01G11/30, H01G11/56, H01M2/16 M, C01B33/40
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)

Int. Cl. C01B33/40, H01G11/30, H01G11/56, H01M2/16, H01G4/08, H01G4/33

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2018-41670 A (KUNIMINE IND CO., LTD.) 15 March 2018, paragraphs [0010], [0011], [0016], [0025], [0044], fig. 1, paragraphs [0010], [0011], [0016], [0025], [0044], fig. 1	1, 3-4 2-3
X Y	JP 10-269844 A (TDK CORP.) 09 October 1998, claims 2, 4-6, paragraphs [0012], [0015], [0022]-[0025], [0031], [0032], [0035], paragraphs [0012], [0015], [0022]-[0025], [0031], [0032], [0035]	1, 3-4 2-3
Y	WO 2018/096910 A1 (JXTG NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) 31 May 2018, paragraphs [0137], [0138]	3



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
12.02.2020

Date of mailing of the international search report
10.03.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/000333

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/138382 A1 (NEC ENERGY DEVICES, LTD.) 17 August 2017, paragraphs [0020], [0027]	2
X Y	US 2014/0254062 A1 (NAMDAR KHOJASTEH, Davood et al.) 11 September 2014, paragraphs [0007], [0034], fig. 2, paragraphs [0007], [0034], fig. 2	1, 3 2
A	JP 2008-130844 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 05 June 2008, fig. 1	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/000333

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-41670 A	15.03.2018	(Family: none)	
JP 10-269844 A	09.10.1998	(Family: none)	
WO 2018/096910 A1	31.05.2018	EP 3546526 A1 paragraphs [0119], [0120] CN 110234714 A	
WO 2017/138382 A1	17.08.2017	(Family: none)	
US 2014/0254062 A1	11.09.2014	(Family: none)	
JP 2008-130844 A	05.06.2008	US 2008/0117563 A1 fig. 1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 33/40(2006.01)i; H01G 11/30(2013.01)i; H01G 11/56(2013.01)i; H01M 2/16(2006.01)i; H01G 4/08(2006.01)i; H01G 4/33(2006.01)i FI: H01G4/33 101; H01G4/08 Z; H01G11/30; H01G11/56; H01M2/16 M; C01B33/40		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B33/40; H01G11/30; H01G11/56; H01M2/16; H01G4/08; H01G4/33		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2018-41670 A（クニミネ工業株式会社）15.03.2018（2018-03-15） 段落[0010]-[0011], [0016], [0025], [0044], 図1	1, 3-4
Y	段落[0010]-[0011], [0016], [0025], [0044], 図1	2-3
X	JP 10-269844 A（ティーディーケイ株式会社）09.10.1998（1998-10-09） 請求項2, 4-6, 段落[0012], [0015], [0022]-[0025], [0031]-[0032], [0035]	1, 3-4
Y	請求項2, 4-6, 段落[0012], [0015], [0022]-[0025], [0031]-[0032], [0035]	2-3
Y	WO 2018/096910 A1（JXTGエネルギー株式会社）31.05.2018（2018-05-31） 段落[0137]-[0138]	3
Y	WO 2017/138382 A1（NECエナジーデバイス株式会社）17.08.2017（2017-08-17） 段落[0020], [0027]	2
X	US 2014/0254062 A1（NAMDAR KHOJASTEH, Davood et al.）11.09.2014（2014-09-11） 段落[0007], [0034], 図2	1, 3
Y	段落[0007], [0034], 図2	2
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 12.02.2020		国際調査報告の発送日 10.03.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 多田 幸司 5D 4814 電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-130844 A (松下電器産業株式会社) 05.06.2008 (2008 - 06 - 05) 図1	1-4

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/000333

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-41670	A	15.03.2018	(ファミリーなし)	
JP	10-269844	A	09.10.1998	(ファミリーなし)	
WO	2018/096910	A1	31.05.2018	EP 3546526 A1	
				段落[0119]-[0120]	
				CN 110234714 A	
WO	2017/138382	A1	17.08.2017	(ファミリーなし)	
US	2014/0254062	A1	11.09.2014	(ファミリーなし)	
JP	2008-130844	A	05.06.2008	US 2008/0117563 A1	
				図1	