

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2023-546283
(P2023-546283A)

(43)公表日 令和5年11月1日(2023.11.1)

(51)国際特許分類

H 01 G	11/86 (2013.01)	F I	H 01 G	11/86
H 01 G	11/36 (2013.01)		H 01 G	11/36
H 01 G	11/68 (2013.01)		H 01 G	11/68
H 01 G	11/48 (2013.01)		H 01 G	11/48
H 01 G	11/30 (2013.01)		H 01 G	11/30

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全22頁)

(21)出願番号	特願2023-547743(P2023-547743)
(86)(22)出願日	令和3年9月29日(2021.9.29)
(85)翻訳文提出日	令和5年6月13日(2023.6.13)
(86)国際出願番号	PCT/EP2021/076796
(87)国際公開番号	WO2022/078759
(87)国際公開日	令和4年4月21日(2022.4.21)
(31)優先権主張番号	20201116
(32)優先日	令和2年10月15日(2020.10.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関	ノルウェー(NO)
(81)指定国・地域	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,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く

(71)出願人	523140429 ユニバーシティ オブ サウス - イースタ ン ノルウェー UNIVERSITY OF SOUTH - EASTERN NORWAY ノルウェー国, 3603 コングスベル グ, ポストボックス 235 Postboks 235, 3603 Kongsberg, Norway
(74)代理人	110002066 弁理士法人筒井国際特許事務所
(72)発明者	ドゥー, カン ノルウェー国, 3184 ボア, キルケ バッケン 18
(72)発明者	チェン, シューユアン 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スーパーキャパシタ用途向けの微細構造を有する金属基板上での架橋型カーボンナノチューブの直接成長

(57)【要約】

本発明は、電極およびキャパシタの作製方法、ならびにそのようにして得られた電極およびキャパシタに関する。該方法は、

- ・ 金属膜基板の表面に、所定の粗さを有する微細構造をエッチングするステップと、
- ・ 微細構造内に金属層または金属化合物層を堆積させるステップと、
- ・ 金属層または金属化合物層を、触媒を構成する金属ナノ粒子に変換するステップと、
- ・ 触媒として作用する金属ナノ粒子における微細構造内で、架橋型ナノチューブを成長させるステップと、を含む。

【選択図】図1

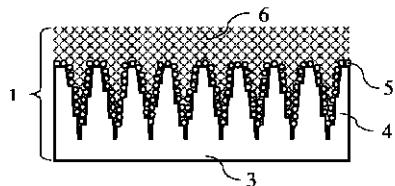


FIG. 1

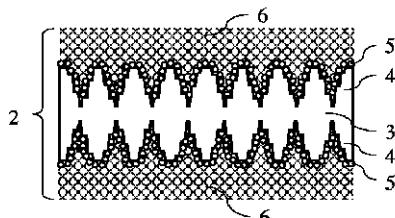


FIG. 2

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- スーパーキャパシタ用の電極を作製するための方法であって、
- ・ 金属膜基板の表面に、所定の粗さを有する微細構造をエッチングするステップと、
 - ・ 前記微細構造内に金属層または金属化合物層を堆積させるステップと、
 - ・ 前記金属層または前記金属化合物層を、触媒を構成する金属ナノ粒子に変換するステップと、
 - ・ 前記触媒として作用する前記金属ナノ粒子における前記微細構造内で、架橋型カーボンナノチューブを成長させるステップと、
- を含む、方法。

10

【請求項 2】

前記金属膜基板は、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、クロム、またはステンレス鋼、好ましくはアルミニウムなどの任意のタイプの金属を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記金属層を用いた堆積は、電子ビーム蒸発、熱蒸発、またはスパッタリングによって実現される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属層は、ニッケル、鉄、コバルト、またはそのいずれかの混合物を含む、請求項 3 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記金属化合物層の堆積は、金属化合物前駆体を用いたディップコーティングまたはスプレーコーティングによって実現される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記金属化合物は、ニッケル化合物、鉄化合物、コバルト化合物、またはそのいずれかの混合物を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記金属化合物前駆体は、前記金属化合物を、水、メタノール、エタノール、アセトン、ジエチルエーテル、または酢酸エチルなどの可溶性溶媒に溶解させて調製される、請求項 5 に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記金属層または前記金属化合物層を前記金属ナノ粒子に変換する前記ステップは、水素雰囲気中、100 ~ 400 の温度で行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

形成された前記金属ナノ粒子は、ニッケルナノ粒子、鉄ナノ粒子、コバルトナノ粒子、またはそのいずれかの混合物を含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記架橋型カーボンナノチューブを成長させる前記ステップは、A P C V D による炭素含有ガスの触媒熱分解反応によって、400 ~ 600 で行われる、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記炭素含有ガスは、アセチレン、メタン、エチレン、プロパン、ブタン、またはそのいずれかの混合物を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記金属膜基板は、平坦な金属箔、または多孔質の金属箔など、任意の構造タイプの金属製品を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記微細構造を有する金属膜基板は、物理的または化学的な方法によって作製される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記架橋型カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ (S W C N T) 、およ

50

び多層カーボンナノチューブ（MWCNT）のうちの少なくとも1つを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項15】

前記架橋型カーボンナノチューブは、疑似容量性材料を担持するための足場構造として作用し、疑似容量性電極を形成する、請求項1に記載の方法。

【請求項16】

前記疑似容量性材料は、遷移金属酸化物または導電性ポリマーを含む、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記遷移金属酸化物は、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト、および酸化ルテニウムのうちの少なくとも1つを含む、請求項15に記載の方法。 10

【請求項18】

前記導電性ポリマーは、ポリアニリン、ポリピロール、およびポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）：ポリ（4-スチレンスルホン酸）（PEDOT：PSS）のうちの少なくとも1つを含む、請求項15に記載の方法。

【請求項19】

スーパーキャパシタ要素用の電極であって、前記電極は、請求項1～18のいずれか1項に記載の方法に従って作製され、少なくとも1つの表面に微細構造を有する金属膜基板から構成され、前記微細構造は、架橋型カーボンナノチューブを含む、電極。

【請求項20】

前記微細構造は、深さが数サブミクロンから数十ミクロンで前記基板まで一軸に開いた状態であり、その上部が数サブミクロンから数ミクロン幅が広くなっている、前記金属膜基板の厚さに応じて深さが0.5ミクロン～50ミクロン、幅が0.4ミクロン～5ミクロンの範囲である、請求項19に記載の電極。 20

【請求項21】

少なくとも対向する電極を含むスーパーキャパシタであって、前記電極の少なくとも一方は、請求項19または20に記載の電極から構成される、スーパーキャパシタ。

【請求項22】

対向する面に架橋型カーボンナノチューブを含む前記微細構造をそれぞれ有する2つの電極と、セパレータと、それらを分離する空間内の電解質と、を含む、請求項21に記載のスーパーキャパシタ。 30

【請求項23】

1つの両側電極によって分離され、且つ前記微細構造およびナノチューブを有する、対向する2つの片側電極を備え、前記片側電極および前記両側電極は、セパレータおよび電解質によって分離されている、請求項21に記載のスーパーキャパシタ。

【請求項24】

電気エネルギー貯蔵用の請求項21に記載のスーパーキャパシタの使用であって、前記スーパーキャパシタは、対向する少なくとも2つの電極と、任意の2つの前記電極の間のセパレータと、前記電極および前記セパレータに浸透した電解質と、を備える、スーパーキャパシタの使用。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、電気エネルギー貯蔵装置の分野に関する。より詳細には、本発明は、微細構造を有する金属基板上の架橋型カーボンナノチューブの直接成長による電極、およびこれらの電極から形成されたスーパーキャパシタに関する。

【背景技術】

【0002】

電気化学キャパシタ（EC）または電気二重層キャパシタ（EDLC）とも呼ばれるスーパーキャパシタは、優れた電気エネルギー貯蔵装置である。電池と比較して、スーパー 50

キャパシタは、より高い電力密度、より速い充放電、より長い寿命、およびより広い動作温度範囲という利点を有する。

【0003】

通常、スーパーキャパシタは、電池よりもエネルギー密度が低いので、中級のエネルギー貯蔵の分野で使用される可能性がある。スーパーキャパシタは、電極の表面に電荷を物理的に蓄え、電極表面と電解質との界面においてヘルムホルツ二重層で電荷の分離を実現するものである。シリコン基板に基づくこのようなスーパーキャパシタの一例が国際公開第2018/162580号に示されている。このため、スーパーキャパシタの対応する静電容量およびエネルギー密度は、電極材料の表面積に比例する。スーパーキャパシタのエネルギー密度を高めるには、活物質には、(1)充放電時にチャージャが迅速に流れるようにするための前提条件である優れた電気伝導性、および(2)チャージャの付着性について十分な位置を提供するための必須条件である大きな有効表面積という2つの要件が提示される。10

【0004】

ナノサイエンスおよびナノテクノロジーの発展から生まれたカーボンナノチューブ(CNT)は、優れた機械的特性、優れた電気伝導性、およびナノスケールのサイズなどの優れた特性を有し、エネルギー貯蔵の分野での有望な用途に適している。化学気相堆積法(CVD)で合成されたCNT層の典型的な実現方法は、Feナノ粒子を触媒として用いて、Al₂O₃またはSiO₂のバリア層上に堆積させるものである(参考文献: Kenji Hataら、Science 306, 1362 (2004)、およびO. Pitkänenら、Scientific Reports 7.1 (2017) : 1-7)。また、金属箔上でナノチューブを使用する他の例が、米国特許第7553341号、Fabien Nassoyらによる「Single step synthesis of a vertically aligned carbon nanotube forest on aluminum foils」(Nanomaterials, 2019, 9, 1590)、およびItir Bakis Dogruらによる「Flexible supercapacitor electrodes with vertically aligned nanotubes grown on aluminum foils」(Progress in Natural Science: Materials International 26 (2016), 232-236)に記載されている。しかしながら、このようなスーパーキャパシタ用途におけるCNT層には、いくつかの欠点がある。第1に、バリアの存在により、CNT層と集電体との間の接触抵抗が増加することが挙げられる。第2に、このCNT層は、基板に対して垂直であり、スーパーキャパシタのエネルギー密度を向上させるのに有益でない、小さい質量密度を有する緩い構造であることが挙げられる。2030

【0005】

先行技術の他の例が、国際公開第2008/048347号に記載されている。ここでは、整列したナノ構造が表面に設けられ、表面にはパターンが付けられてナノチューブが成長する触媒の島が設けられている。国際公開第2005/065425号には、加熱プロセス前の触媒を抗体上に堆積させ、ナノ構造成長を開始する方法が記載されている。中国特許出願第108217628号には、例えば貫通孔を介して、硫酸ニッケル粒子を含むアルミナテンプレートからナノチューブの3次元ネットワークを作製する方法が記載されている。ここでは、ナノチューブは、表面に対して直立しており、直立したナノチューブをつなぐさらなるナノチューブが設けられる。40

【0006】

また、CNTインクまたはCNTナノコンポジットを用いて集電体上に電極を形成する方法が複数提供されている(参考文献: Bolin Chenら、「Fully packaged carbon nanotube supercapacitors by direct ink writing on flexible substrates」(ACS applied materials & interfaces 9, no 50

. 3 4 (2 0 1 7) : 2 8 4 3 3 - 2 8 4 4 0)、および Wei Gong ら、「Carbon nanotubes and manganese oxide hybrid nanostructures as high-performance fiber supercapacitors」(Communications Chemistry 1, no. 1 (2018) : 1 - 8)。このような電極を用いて組み立てられたスーパーキャパシタは、集電体上の CNT 層を保持するためにバインダが使用されることが多い。そのため、等価直列抵抗 (ESR) が低減し、接触抵抗が増加し、スーパーキャパシタの電力密度がさらに制限される。さらに、一般に、並列の CNT を横切る電荷移動は、相互接続された CNT の内管路を経由する電荷移動よりも抵抗が大きい (国際公開第 2005 / 065425 号)。

10

【 0 0 0 7 】

Pai Lu らは、オンチップスーパーキャパシタ用のエッティングされたシリコン上にカーボンナノチューブ膜を合成する方法を提示している (米国特許出願公開第 2020 / 001356A1 号、および Pai Lu 「Taper silicon nano-scaffold regulated compact integration of 1D nanocarbons for improved on-chip supercapacitor」(Nano Energy 41 (2017) : 618 - 625))。シリコンは、集積回路チップ製造との互換性があるため、オンチップスーパーキャパシタを開発するための良い候補基板である。しかしながら、シリコン基板は、金属膜の基板と比較して、柔軟性がなく、より高価であり、導電性が劣る。

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

したがって、本発明の目的は、上述した問題を有さない、高性能なスーパーキャパシタ電極を作製する方法を提供することである。

【 0 0 0 9 】

また、本発明のさらなる目的は、大量生産が可能で、エネルギー貯蔵装置に使用できる電極を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、添付の特許請求の範囲で定義されている方法、電極、およびスーパーキャパシタを提供することで解決される。

30

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、バインダまたはバリア層を用いることなく、金属集電体膜上に架橋型カーボンナノチューブを直接成長させるための方法が提供される。また、相互接続構造と高い質量負荷を有する高密度の架橋型カーボンナノチューブを合成するための方法が提供される。

【 0 0 1 2 】

より詳細には、本発明は、集電体としても機能する、微細構造を有する金属基板上での架橋型カーボンナノチューブの直接成長を利用して電極を作製するためのプロセスを提供する。より具体的には、該プロセスは、金属膜基板の表面上に微細構造を形成するステップから開始する。次いで、微細構造基板を金属層または金属化合物でコーティングし、その後、還元ガス雰囲気中で熱処理することで金属ナノ粒子に変換することができる。最後に、常圧化学気相堆積法 (APCVD) を用いて、金属ナノ粒子の触媒作用の下で、架橋型カーボンナノチューブを微細構造基板上に成長させる。このような電極を用いたスーパーキャパシタは、非常に高い静電容量と優れた等価直列抵抗 (ESR) を示す。

40

【 0 0 1 3 】

本発明は、微細構造を有する金属膜基板 (集電体) 、金属ナノ粒子、および集電体上に直接成長した架橋型カーボンナノチューブから構成された電極を作製するためのプロセス、ならびにそのようにして得られた電極、およびそのような電極を利用したスーパーキャ

50

パシタを提供する。該プロセスは、(a)表面利得を達成し、架橋型C N Tの成長を可能にするために、金属膜基板上に微細構造を形成するステップと、(b)微細構造の表面に金属層または金属化合物層を堆積させるステップと、(c)金属層または金属化合物層を触媒としての金属ナノ粒子に変換するステップと、(d)触媒の存在下で、微細構造上に架橋型カーボンナノチューブを成長させるステップと、を含む。具体的には、微細構造を有する金属膜基板の表面積が拡大されることで、平坦な金属膜基板よりも広い空間を確保することができ、C N Tを成長させる触媒としての金属ナノ粒子を大量に堆積させることができる。同時に、凹凸のある表面は、C N Tを様々な方向に成長させる足場テンプレートを提供して、C N T同士の編み合せを実現し、最終的に微細構造を有する金属膜基板上にコーティングされた高い質量負荷を有する高密度の架橋型カーボンナノチューブを形成することができる。より詳細には、高密度の架橋型カーボンナノチューブは、バインダまたはバリア層を介することなく集電体上に直接成長するので、架橋型カーボンナノチューブと集電体との間の接触抵抗を効果的に低減することができる。このような電極を用いたスーパーキャパシタは、高い静電容量と低い等価直列抵抗(E S R)を示すことができる。また、架橋型カーボンナノチューブは、疑似容量性材料を担持して疑似容量性電極を形成するための足場構造として優れている。典型的には、疑似容量性材料の例として、遷移金属酸化物(酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化ルテニウム)および導電性ポリマー(ポリアニリン、ポリピロール、およびポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリ(4-スチレンスルホン酸)(P E D O T : P S S))が挙げられる。

【0014】

本発明で使用する金属膜基板は、任意の金属であり得る。ここで、対応する作製方法を用いて微細構造を有する表面が作製され得る。微細構造を有する表面は、触媒としての金属ナノ粒子を支持すると同時に、金属膜基板上に架橋型カーボンナノチューブを直接成長させるための足場テンプレートを提供することができる。金属膜基板は、任意のタイプの金属を含むことができ、例として、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、クロム、またはステンレス鋼が挙げられる。金属膜基板は、リーク電流の最適化のために不純物が制御されている必要がある。金属膜基板は、電解質と安定した電気化学系を形成する必要がある。これらの金属膜基板上に微細構造を形成するために、化学エッチング、機械的ラッピング、またはレーザエッチングなどの物理的または化学的手段によって、ドライエッティングおよびウェットエッティングの両方を適用することができる。これらの構造は、深さが数サブミクロンから数十ミクロン程度で基板まで一軸に開いた状態であり、上部が数サブミクロン~数ミクロン幅が広くなっている。好ましくは、金属膜基板の厚さに応じて深さが0.5ミクロン~50ミクロン、幅が0.4ミクロン~5ミクロンの範囲である。

【0015】

本発明によれば、金属としては、アルミニウム(A1)が好ましいが、その特性からA1に限定されるものではない。

(1) A1は、銀、銅、および金と比較して導電性に優れており、スーパーキャパシタのE S R低減が容易である。

(2) A1は、密度が比較的低い軽金属であり、スーパーキャパシタのエネルギー密度(W h / K g)および電力密度(W / K g)を向上させる。

(3) A1は、延性を有しており、その延性により、スーパーキャパシタの構造は、円筒型、積層型、または巻かれた平板セルにパッケージされ得る。

(4) A1は、化学的方法(酸エッチング)または物理的方法(機械的ラッピング、レーザエッティングなど)により、表面に不規則な構造を有するように作製することが容易である。

(5) A1は、スーパーキャパシタに使用される有機電解質に対して良好な化学的安定性を有する。

(6) A1は、地球上に最も多く存在する金属である。これは、安価なスーパーキャパシタを開発するのに有益である。

【0016】

10

20

30

40

50

したがって、本発明における金属膜基板は、架橋型カーボンナノチューブを直接成長させるために、アルミニウム箔を例として使用することが好ましい。このため、アルミニウム箔は、一部の実施形態において金属基板の1つとして含まれる。

【0017】

一部の実施形態において、金属膜基板は、平坦な金属箔、または多孔質の金属箔など、任意の構造タイプの金属製品を含む。

【0018】

本発明によれば、物理蒸着（PVD）または金属化合物前駆体を用いたコーティングにより、微細構造を有する金属膜基板上に金属層または金属化合物層を堆積させる方法が提供される。

10

【0019】

一部の実施形態において、物理蒸着（PVD）による金属層の堆積は、電子ビーム蒸発、熱蒸発、またはスパッタリングによって実現されてもよい。

【0020】

一部の実施形態において、前駆体による金属化合物層の堆積は、ディップコーティングまたはスプレーコーティングによって実現されてもよい。

【0021】

一部の実施形態において、金属層の元素は、ニッケル、鉄、コバルト、またはそのいずれかの混合物を含む。金属化合物は、ニッケル化合物、鉄化合物、コバルト化合物、またはそのいずれかの組み合わせを有する。

20

【0022】

一部の実施形態において、金属化合物前駆体は、金属化合物を可溶性溶媒（典型的には水または有機溶媒）に溶解させることで調製される。

【0023】

本発明によれば、既知のプロセスを用いて還元性雰囲気（典型的には水素）中で熱処理することで微細構造を有する金属膜基板上に金属ナノ粒子を形成する方法が提供される。好ましくは、該方法は、（a）酸化金属層を金属層に還元させ、さらに金属ナノ粒子に形成するステップ、または（b）熱分解反応および還元反応の同時作用により、金属化合物から金属ナノ粒子を形成するステップを含む。熱処理中、表面エネルギーは、核生成プロセスにおいて重要な役割を果たす。金属ナノ粒子のサイズと数は、金属層の厚さまたは金属化合物の濃度、加熱速度、および保持温度に依存する。

30

【0024】

一部の実施形態において、ニッケルナノ粒子のサイズは、約5nm～約100nmであり、ニッケルクラスターは、水素雰囲気中で100～400の熱処理中に0.5μm～2μmという大きなサイズを有する。

【0025】

本発明によれば、微細構造を有する金属膜基板上に架橋型カーボンナノチューブを成長させる方法が提供される。該方法は、当業者にはよく知られているAPCVD技術によって炭素材料を製造するための典型的な触媒プロセスである。炭素含有ガスを炭素原子に分解し、さらに金属触媒の存在下で、400～600の温度でCNT（より具体的には、多層カーボンナノチューブ（MWNT））を形成するために整然と集合させる。最終的には、多量のCNTが絡み合い、高密度の架橋型カーボンナノチューブが形成される。

40

【0026】

一部の実施形態において、炭素含有ガスは、アセチレン、メタン、エチレン、プロパン、ブタン、またはそのいずれかの混合物を含む。

【0027】

一部の実施形態において、架橋型カーボンナノチューブの厚さは、最大1200μmに達してもよい（質量負荷：最大60mg/cm²）。

【0028】

本発明の一実施形態において、電気エネルギー貯蔵用のスーパーキャパシタを組み立て

50

るための電極が提供される。ここで、そのスーパーキャパシタ構造は、対向する少なくとも2つの電極と、任意の2つの電極間のセパレータと、電極およびセパレータに浸透した電解質と、を備える。さらに、スーパーキャパシタ構造は、円筒型、積層型、または巻かれた平板セル、または表面実装装置にパッケージされ得る。

【0029】

本実施形態の変形例において、電気エネルギー貯蔵装置で用いられる電極は、キャパシタ、電池、またはハイブリッドキャパシタを含む。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】微細構造を有する金属膜基板上に堆積させた架橋型カーボンナノチューブから形成された片側電極を示す図である。
10

【図2】微細構造を有する金属膜基板上に堆積させた架橋型カーボンナノチューブから形成された両側電極を示す図である。

【図3】図3A～図3Dは、本発明によるスーパーキャパシタに用いられる片側電極を作製するプロセスを示す図である。

【図4】図4A～図4Dは、本発明によるスーパーキャパシタに用いられる両側電極を作製するプロセスを示す図である。

【図5】本発明の一実施形態による片側電極に基づく典型的且つ基本的なスーパーキャパシタ構造を示す図である。

【図6】本発明の一実施形態による片側電極および両側電極に基づく典型的な多層スーパーキャパシタ構造を示す図である。
20

【図7A】化学酸エッティングにより作製した、微細構造を有するアルミニウム箔（金属基板の例として）の表面形態を、走査電子顕微鏡による特性評価技術で示した図である。

【図7B】電気化学酸エッティングにより作製した、微細構造を有するアルミニウム箔（金属基板の例として）の表面形態を、走査電子顕微鏡による特性評価技術で示した図である。
30

【図8A】化学酸エッティングされたアルミニウム箔（金属基板の例として）上に溶液前駆体スプレー技術によって形成されたニッケル触媒の表面形態を示す図である。

【図8B】電気化学酸エッティングされたアルミニウム箔（金属基板の例として）上に溶液前駆体スプレー技術によって形成されたニッケル触媒の表面形態を示す図である。
30

【図8C】化学酸エッティングされたアルミニウム箔（金属基板の例として）上に電子ビーム蒸発技術によって堆積されたニッケル触媒の表面形態を示す図である。

【図8D】電気化学酸エッティングされたアルミニウム箔（金属基板の例として）上に電子ビーム蒸発技術によって堆積されたニッケル触媒の表面形態を示す図である。

【図9A】常圧化学気相堆積法（APCVD）技術によってエッティングされたアルミニウム箔上の架橋型カーボンナノチューブの表面形態を示す図である。

【図9B】常圧化学気相堆積法（APCVD）アプローチによってエッティングされたアルミニウム箔上の架橋型カーボンナノチューブの断面を示す図である。

【図10A】本発明による、0～2.7Vの電圧で200mV/s～10mV/sの範囲の様々な走査速度における組み立てられたスーパーキャパシタのサイクリックボルタントリートリー（CV）特性を示す図である。
40

【図10B】本発明による、組み立てられたスーパーキャパシタの架橋型カーボンナノチューブの面積および質量負荷に正規化された、計算された静電容量を示す図である。

【図11】電気化学的インピーダンス分光法（EIS）測定により得られた、組み立てられたスーパーキャパシタの100kHz～100MHzの範囲のナイキストプロットを示す図である。

【図12】本発明の一実施形態による、組み立てられたスーパーキャパシタの容量保持率を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

[スーパーキャパシタ電極]

図1は、本発明によるスーパーキャパシタの片側電極を示している。片側電極1は、金属膜基板3、すなわち「集電体」3の片側に形成された金属微細構造4と、堆積した金属ナノ粒子5と、架橋型カーボンナノチューブ6と、を備える。図2は、本発明によるスーパーキャパシタの両側電極を示している。両側電極2は、金属膜基板3、すなわち「集電体」3の両側に形成された金属微細構造4と、堆積した金属ナノ粒子5と、架橋型カーボンナノチューブ6と、から構成される。

【 0 0 3 2 】

当業者には、図1および図2が模式的な図にすぎないことは明確であろう。ここで、層の厚さ、アスペクト比、および形状などは必ずしも正確であるとは言えない。

10

【 0 0 3 3 】

図3A～図3Dは、本発明の一実施形態による、金属ナノ粒子5を堆積させた金属微細構造4、および架橋型カーボンナノチューブ6を片側電極1上に作製するプロセスを主に示している。

【 0 0 3 4 】

図4A～図4Dは、金属ナノ粒子5を堆積させた金属微細構造4、および架橋型カーボンナノチューブ6を両側電極2上に作製するプロセスを主に示している。

【 0 0 3 5 】

片側電極1および両側電極2は、作製プロセスが同じである。片側電極1は、金属膜基板3の片側のみに、金属ナノ粒子5を堆積させて架橋型カーボンナノチューブ6でコーティングした金属微細構造4で作製されている。両側電極2は、金属膜基板3の両側に、金属ナノ粒子5を堆積させて架橋型カーボンナノチューブ6でコーティングした金属微細構造4で作製されている。

20

【 0 0 3 6 】

[スーパーキャパシタ電極の準備]

本発明におけるスーパーキャパシタ電極の準備は、(1)金属膜基板3上に金属微細構造4を形成するステップと、(2)金属微細構造4の表面上に金属層または金属化合物層を堆積させるステップと、(3)金属層または金属化合物層を触媒として金属ナノ粒子5に変換するステップと、(4)触媒の存在下で、金属微細構造5上に架橋型カーボンナノチューブ6を成長させるステップと、を含む。典型的な金属膜基板の1つであるアルミニウム箔は、スーパーキャパシタの集電体として用いられる。このため、金属膜基板の一例としてアルミニウム箔を用いて作製プロセスの詳細を示す。

30

【 0 0 3 7 】

[微細構造を有するアルミニウム箔の作製]

エッチング前に、アルミニウム箔を脱イオン水、アセトン、およびイソプロパノールで順次洗浄する。次いで、アルミニウム箔をNaOH溶液(1 mol/L)により50～60で2分～3分間表面アルカリ処理を行う。典型的な化学酸エッチングの場合、アルミニウム箔は、1 mol/LのHClと3 mol/LのH₂SO₄の混合酸溶液によって、40～50の温度で3時間～6時間のエッチング時間でエッチングされる。エッチング時間は、アルミニウム箔上のアルミニウム微細構造の形状サイズおよびアスペクト比を制御するパラメータの1つである。化学酸エッチングでは、以下のような反応が行われる。

40

- 2 Al + 6 HCl → 2 AlCl₃ + 3 H₂
- 2 Al + 3 H₂SO₄ → Al₂(SO₄)₃ + 3 H₂

典型的な電気化学酸エッチングでは、アルミニウム箔を作用電極として電気化学セルで行い、白金箔を対極として使用する。アルミニウム箔は、1 mol/LのHClと3 mol/LのH₂SO₄の混合溶液中で、100 mA/cm²～400 mA/cm²の一定の電流密度で、70～80の温度で30秒～60秒のエッチング時間でエッチングされる。同様に、アルミニウム微細構造の形状サイズとアスペクト比は、一定の電流密度とエッチング時間によって制御される。片面アルミニウム微細構造をエッチングする場合、

50

アルミニウム箔の一方の側をテープで保護し、他方の側を混合溶液に曝す。両面アルミニウム微細構造をエッティングする場合、アルミニウム箔の両側を保護することなく、混合溶液と接触および反応させる。電気化学酸エッティングでは、以下のような式が成り立つ。

- ・ アノード（アルミニウム箔）： $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$
- ・ カソード（白金箔）： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

その結果、上述したように、深さがサブミクロンから数十ミクロンの範囲で基板まで一軸に開いた状態で、上部がサブミクロンから数ミクロン幅が広い表面特徴を含む微細構造表面が得られる。これは、好ましくは、金属膜基板の厚さに応じて深さが0.5ミクロン～50ミクロン、幅が0.4ミクロン～5ミクロンの範囲である。

【0038】

10

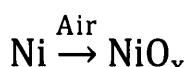
[微細構造を有するアルミニウム箔上へのニッケルナノ粒子の堆積]

アルミニウム箔をエッティングした後、図3Cおよび図4Cに示すように、アルミニウム微細構造を堆積してニッケルナノ粒子でコーティングする。典型的には、アルミニウム微細構造4上にニッケルナノ粒子5を持持する方法として、ニッケル電子ビーム蒸発法と、ニッケル化合物熱分解反応法がある。ニッケル電子ビーム蒸発は、物理蒸着である。具体的には、アルミニウム微細構造をエッティングしたアルミニウム箔を、 $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torrの圧力をもつ真空チャンバに固定する。ニッケル源から70mA～90mAの一定の電流でニッケル原子を堆積時間40分～200分でシミュレートする。電子ビーム堆積を、 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ Torrの圧力下で、10sccmのアルゴン流で、室温20～25の条件下で行う。微細構造を有するアルミニウム箔上に堆積したニッケルを、真空チャンバから取り出した後、大気中に曝露し、アルミニウム微細構造上に酸化ニッケルが形成される。

20

【0039】

【化1】



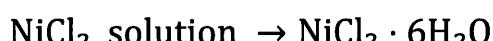
【0040】

ニッケル化合物熱分解反応法の場合、ニッケル化合物（ NiCl_2 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、または $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ など）を水、メタノール、またはエタノールに溶解させることで、様々なニッケル前駆体を調製することができる。次いで、これらのニッケル前駆体を、微細構造を有するアルミニウム箔上にスプレーする。片側電極の場合、ニッケル前駆体は微細構造を有するアルミニウム箔の片側にのみスプレーされ、両側電極の場合は両側にスプレーされる。ニッケル化合物は、溶媒の蒸発に伴ってアルミニウム微細構造体の表面に良好にコーティングされる。以下の式は、ニッケル化合物の形成を示している。

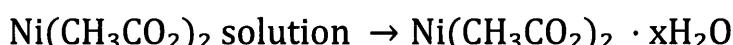
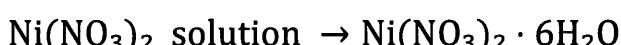
30

【0041】

【化2】



40



ここで、xは、0、2、および4であり得る。

【0042】

[微細構造を有するアルミニウム箔上の架橋型カーボンナノチューブの成長]

架橋型カーボンナノチューブは、電気二重層キャパシタ（EDLC）の主要な活性化材料である。図3Dおよび図4Dは、常圧化学気相堆積法（APCVD）技術により、ニッケルナノ粒子5の触媒作用下でアルミニウム微細構造4上に形成された架橋型カーボンナノチューブの成長を示す。

50

ノチューブ 6 を示している。APCVD プロセスの形成機構は、当業者に知られている。

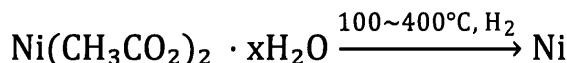
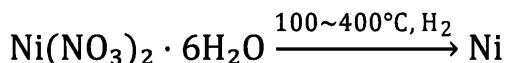
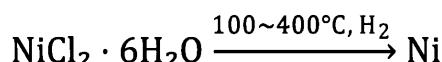
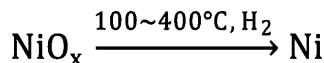
【0043】

典型的なプロセスにおいて、ニッケルまたはニッケル化合物を堆積した微細構造を有するアルミニウム箔を、管状炉の中央に配置する。管状炉内の空気を排出した後に、アルゴンガスを数回充填して酸素含有量を低減させる。次いで、300 sccm ~ 500 sccm の Ar と 50 sccm ~ 150 sccm の H₂ を管内に導入して常圧を維持する。管状炉を 10 の加熱速度で 400 ~ 600 まで加熱する。温度が 400 ~ 600 に達したら、5 sccm ~ 20 sccm の C₂H₂ 炭素含有ガスを管内に導入し、400 ~ 600 の温度で 10 分 ~ 2 時間保持する。その後、C₂H₂、H₂、および Ar の供給を停止し、流量 400 sccm の窒素雰囲気において管状炉を室温(25)まで冷却する。APCVD プロセスの終了時に、微細構造を有するアルミニウム箔上に架橋型カーボンナノチューブが生成される。APCVD プロセスにおいて、以下の反応が生じて、架橋型カーボンナノチューブが微細構造を有するアルミニウム箔上に形成される。

- ・ Ni ナノ粒子の形成

【0044】

【化3】

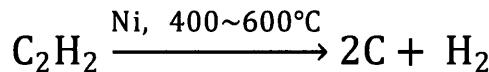


ここで、x は、0、2、および 4 であり得る。

- ・ 炭素材料の形成

【0045】

【化4】



【0046】

[スーパー キャパシタ]

図 5 は、本発明の一実施形態による、片側電極に基づく典型的且つ基本的なスーパー キャパシタ構造を示している。スーパー キャパシタは、2 つの片側電極 1 を備える。片側電極 1 の各々は、金属膜基板 3、すなわち「集電体」3 の片側に作製された金属微細構造 4 と、堆積したニッケルナノ粒子 5 と、架橋型カーボンナノチューブ 6 と、から構成される。2 つの片側電極 1 は、典型的には、固体セパレータ 7 によって分離される。これは、2 つの電極の間に物理的バリアを提供して短絡を防止する。セパレータ 7 は、充放電のための電解質 8 の流れを可能にするために、高い多孔性を有するイオン透過性膜である。スーパー キャパシタに用いられる典型的なセパレータは、化学的安定性からセルロースやガラス繊維からなる。電解質 8 は、架橋型カーボンナノチューブ 6 の隙間、金属微細構造 4 間の隙間、およびセパレータ 7 の細孔に充填され得る。なお、電解質 8 は、中性(Na₂S₀₄)、有機電解質、またはイオン電解質であり得る。スーパー キャパシタの正端子または負端子として、任意の片側電極 1 を選択することもできる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

図 6 は、本発明の一実施形態による、片側電極および両側電極に基づく典型的な多層スーパーイヤパシタ構造を示している。スーパーイヤパシタは、2つの片側電極 1 と 1 つの両側電極 2 を備える。片側電極 1 および両側電極 2 は同じ作製ステップを有する。この作製ステップは、金属微細構造 4 を形成するステップと、ニッケルナノ粒子 5 を堆積させるステップと、架橋型カーボンナノチューブ 6 を成長させるステップと、を含む。電極層は、セパレータ 7 によって物理的に分離されている。電解質 8 は、架橋型カーボンナノチューブ 6 の隙間、金属微細構造 4 間の隙間、およびセパレータ 7 の細孔に浸透することができる。多層スーパーイヤパシタ構造は、基本的なスーパーイヤパシタ構造と同じ動作原理を有する。基本的なスーパーイヤパシタ構造で用いられるセパレータ 7 および電解質 8 は、多層スーパーイヤパシタ構造でも用いることができる。当業者であれば、多層スーパーイヤパシタ構造は、円筒型、積層型、または巻かれた平板セルにさらにパッケージされ得ることが理解できるであろう。

【 0 0 4 8 】

[電極材料の特性評価]

図 7 A は、 1 mol/L の HCl と 3 mol/L の H_2SO_4 の混合酸溶液中で、温度 40 ~ 50 、エッティング時間 5 時間の化学エッティング法で得られた微細構造を有するアルミニウム箔の表面形態を示している。典型的な化学酸エッティングにおいて、アルミニウム箔の表面は、不規則なピットやプラトーが粗く、これらは表面全体に一貫して分布している。一部の実施形態において、プラトーの典型的なサイズは、 $1 \times 2 \mu\text{m}$ であり、ピットの詳細な深さは $15 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 4 9 】

図 7 B は、 1 mol/L の HCl と 3 mol/L の H_2SO_4 の混合溶液中で、温度 75 、エッティング時間 300 秒、一定の電流密度 200 mA/cm^2 の電気化学酸エッティング法を適用して作製された微細構造を有するアルミニウム箔の表面形態を示している。電気化学酸エッティングを実施した後、アルミニウム箔は、ピット、プラトー、およびトンネルが完全にエッティングされた状態になっている。ピットおよびプラトーのサイズは、図 7 A に示す化学酸エッティングでエッティングされたものよりも小さい。一部の実施形態において、トンネルは、 $0.5 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ の大きさの矩形形状として示される。トンネルの典型的な深さは、最大 $50 \mu\text{m}$ に達することができる。

【 0 0 5 0 】

図 8 A および図 8 B は、溶液前駆体スプレー技術によってエッティングされたアルミニウム箔上に形成されたニッケル触媒の表面形態を示している。ニッケルナノ粒子またはクラスターは、水素雰囲気中で 100 ~ 400 の熱処理後に微細構造を有するアルミニウム箔上に形成される。一部の実施形態において、ニッケルナノ粒子のサイズは、 $5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 程度であり、ニッケルクラスターは、 $0.5 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ と大きいサイズを有する。なお、ニッケル溶液前駆体がアルミニウム微細構造のすべての隙間に浸透することができるので、ニッケルナノ粒子またはクラスターは、微細構造を有するアルミニウム箔の表面上に完全に形成され得ることに留意されたい。

【 0 0 5 1 】

図 8 C および図 8 D は、電子ビーム蒸発技術によってエッティングされたアルミニウム箔上に堆積したニッケルナノ粒子の表面形態を示している。ニッケルナノ粒子は、微細構造を有するアルミニウム箔の露出した表面に均一に堆積している。なお、ニッケルナノ粒子は、陰影効果により、露出していない表面には堆積されないことに留意されたい。

【 0 0 5 2 】

図 9 A は、常圧化学気相堆積法 (APCVD) 技術による微細構造を有するアルミニウム箔上の架橋型カーボンナノチューブの表面形態を示している。本発明の一実施形態において、架橋型カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブ (CNT) 、より具体的には単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) 、またはそのいずれかの混合物である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

図 9 B は、常圧化学気相堆積法 (A P C V D) 技術によってエッティングされたアルミニウム箔上の架橋型カーボンナノチューブの断面を示している。架橋型カーボンナノチューブは、微細構造を有するアルミニウム箔（集電体）上に直接成長して相互接続構造を形成する。これは、集電体上に良好に取り付けられる。

【 0 0 5 4 】

本発明の一実施形態において、架橋型カーボンナノチューブの厚さは、最大 1 2 0 0 μ m (質量負荷 : 最大 6 0 m g / c m²) に達することができる。これは、ニッケルナノ粒子の数と A P C V D 時間によって調整される。このような電極を用いたスーパー・キャパシタは、優れたインピーダンス特性を有する。すなわち、(1) 集電体上に C N T 層を直接成長させるので、炭素層を固定するためのバインダが不要であり、接触抵抗が低減され、(2) C N T の優れた電気伝導性と炭素層の編み合わせ構造により、電荷移動抵抗が低減する。

【 0 0 5 5 】**[電気化学的静電容量性能]**

架橋型カーボンナノチューブ電極の静電容量性能を調べるために、スーパー・キャパシタを組み立てる。デジタル圧力制御の電動クリンパー (M S K - 1 6 0 E) を用いて、2 つ の電極（それぞれ 1 c m × 1 c m のサイズ、質量負荷 3 2 m g ）をステンレス製のボタン電池 (C R 2 0 3 2) にパッケージする。電解質にはテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (E t₄ N B F₄ 、アセトニトリル中 1 m o l / L) を用いて、セパレータにはガラス纖維フィルタを用いている。

【 0 0 5 6 】

サイクリックボルタントリー (C V) および電気化学的インピーダンス分光法 (E I S) は、電気化学ポテンショスタット (B i o L o g i c V S P - 3 0 0) を用いて実施される。試験中は、接触抵抗の影響を排除するため、ケルビン接続クリップを使用する。

【 0 0 5 7 】

図 1 0 A は、本発明による、0 ~ 2 . 7 V の電圧で 2 0 0 m V / s ~ 1 0 m V / s の範囲の様々な走査速度における組み立てられたスーパー・キャパシタのサイクリックボルタントリー特性を示している。C V 曲線の囲まれた領域がキャパシタの性能を提示することはよく知られている。

【 0 0 5 8 】

図 1 0 B は、本発明による、組み立てられたスーパー・キャパシタの架橋型カーボンナノチューブの面積および質量負荷に正規化された、計算された静電容量を示している。面積容量および重量容量は、1 0 m V / s の走査速度で、それぞれ 1 4 6 9 m F / c m² および 4 5 . 9 F / g である。

【 0 0 5 9 】

図 1 1 は、電気化学的インピーダンス分光法 (E I S) 測定により得られた、組み立てられたスーパー・キャパシタの 1 0 0 k H z ~ 1 0 0 m H z の範囲のナイキストプロットを示している。ここで、組み立てられたスーパー・キャパシタの $R_{c o n}$ (接触抵抗) 、 R_c (電荷移動抵抗) 、および $R_{i d f}$ (イオン拡散抵抗) は、それぞれ 0 . 6 3 、 0 . 0 8 、および 0 . 6 6 である。

【 0 0 6 0 】

図 1 2 は、本発明の一実施形態による、組み立てられたスーパー・キャパシタの容量保持率を示している。スーパー・キャパシタは、5 0 0 0 回の充放電サイクルの後に 9 5 % の容量保持率という優れたサイクル安定性を示している。

【 実施例 】**【 0 0 6 1 】**

A P C V D 技術により、様々な電極を作製した。作製した電極を、ニッケルナノ粒子の数と A P C V D 時間 (2 0 分 ~ 6 0 分) によって制御し、1 2 . 7 m g ~ 5 2 . 2 m g の

10

20

30

40

50

異なる炭素質量で担持した。いくつかのスーパーキャパシタをステンレス鋼製のボタン電池（C R 2 0 3 2）にパッケージした。ここでは、実施例1～7として示されているテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（E t₄N B F₄、アセトニトリル中1m o l / L）およびガラス纖維を電解質およびセパレータとしてそれぞれ用いた。実施例の対応するC VおよびE I Sを、電気化学的ボテンショスタット（B i o L o g i c V S P - 3 0 0）で試験した。架橋型カーボンナノチューブの面積に正規化された計算された静電容量を表1に示す。これらの実施例の面積容量は、12.7 m g ~ 52.2 m gの炭素質量負荷の関数として、550 m F / c m² ~ 2009 m F / c m²まで増加した。また、対応する重量容量も、32.7 F / g ~ 43.3 F / gで計算した。

【0062】

10

【表1】

	質量負荷 (mg)	面積容量 (mF/cm ²)	重量容量 (F/g)	R _{con} (Ω)	R _{cht} (Ω)	R _{idr} (Ω)
実施例1	12.7	550	43.3	0.54	0.09	0.63
実施例2	23.5	1031	43.9	0.85	0.15	0.64
実施例3	30.5	1181	38.7	0.62	0.09	0.65
実施例4	32.6	1217	37.3	0.77	0.13	0.59
実施例5	38.7	1266	32.7	0.65	0.12	0.66
実施例6	42.2	1425	33.8	0.66	0.16	0.58
実施例7	52.2	2009	38.5	0.75	0.37	0.82

【0063】

要約すると、本発明は、カーボンナノチューブに基づくスーパーキャパシタ用電極の作製方法に関する。電極は、微細構造を有する金属膜基板（集電体）と、集電体上に成長した架橋型カーボンナノチューブと、を備える。該方法は、

- ・ 金属基板の表面に、好ましくはサブミクロンから数ミクロン、特に0.4ミクロン～5ミクロンの範囲で上部が広い、好ましくはサブミクロンから数十ミクロンの範囲、特に0.5ミクロン～50ミクロンの範囲で深さが変化する表面粗さを構成する微細構造をエッチングするプロセスと、
 - ・ 金属微細構造の表面に、堆積技術または溶液を用いて金属層または金属化合物を堆積させるプロセスと、
 - ・ 金属層または金属化合物を、例えば熱処理によって金属ナノ粒子に変換し、触媒を提供するプロセスと、
 - ・ 触媒の存在下で、金属微細構造上に架橋型カーボンナノチューブを成長させるプロセスと、
- を含む。

【0064】

このようにして、金属膜基板の片側または両側に形成され得る金属微細構造、金属触媒、および架橋型カーボンナノチューブから構成された電極を、上述した方法で作製することができる。

【0065】

電極は、2つの片側電極、セパレータ、および電解質を備えるスーパーキャパシタ構造を組み立てるために使用されてもよい。また、スーパーキャパシタは、両側電極を含んで

20

30

40

50

もよく、スーパーキャパシタ構造は、2つの片側電極と、1つの両側電極と、セパレータと、電解質と、を備えてもよい。さらに、金属膜基板が柔軟であるため、スーパーキャパシタ構造は、円筒型、積層型、または巻かれた平板セル、または表面実装装置にパッケージされ得る。

【0066】

金属膜基板は、任意の構造タイプの金属製品を含む。これは、例えば、平坦な金属箔、またはカーボンナノチューブと相互作用する触媒粒子を受け入れ、維持するのに適合した適切なサイズ範囲内の微細構造を備えるのに適した多孔性金属箔を含む。

【0067】

金属膜基板は、好ましくはアルミニウム、銅、ニッケル、チタン、クロム、またはステンレス鋼のうちの1つまたは複数を含む金属層または化合物を受容して含むことができる任意のタイプの材料から構成されてもよく、それを含んでもよい。金属膜基板における微細構造は、物理的または化学的方法によって作製することができる。

【0068】

基板上の金属層の堆積は、電子ビーム蒸発、熱蒸発、またはスパッタリングによって達成することができ、ニッケル、鉄、コバルト、またはそのいずれかの混合物を含んでもよい。

【0069】

金属化合物層の堆積は、金属化合物前駆体を用いたディップコーティングまたはスプレーコーティングによって達成することができ、ニッケル化合物、鉄化合物、コバルト化合物、またはそのいずれかの混合物を含んでもよい。金属化合物前駆体は、金属化合物を、水、メタノール、エタノール、アセトン、ジエチルエーテル、または酢酸エチルなどの可溶性溶媒に溶解させることによって調製され得る。

【0070】

金属層または金属化合物層を金属ナノ粒子に変換するプロセスは、水素雰囲気中、100～400で行われる。ここで、形成された金属ナノ粒子は、ニッケルナノ粒子、鉄ナノ粒子、コバルトナノ粒子、またはそのいずれかの混合物を含む。

【0071】

架橋型カーボンナノチューブの成長は、APCVDによる炭素含有ガスの触媒熱分解反応によって、400～600で行われてもよい。ここで、炭素含有ガスは、アセチレン、メタン、エチレン、プロパン、ブタン、またはそのいずれかの混合物を含む。

【0072】

架橋型カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)、および単層カーボンナノチューブ(MWCNT)のうちの少なくとも1つを含んでもよい。

【0073】

架橋型カーボンナノチューブは、疑似容量性材料を担持するための足場構造として作用し、疑似容量性電極を形成することができる。疑似容量性電極は、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト、および酸化ルテニウムのうちの少なくとも1つなどの遷移金属酸化物を含んでもよく、導電性ポリマーは、ポリアニリン、ポリピロール、およびポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)：ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)のうちの少なくとも1つを含んでもよい。疑似キャパシタは、対向する少なくとも2つの疑似容量性電極と、任意の2つの疑似容量性電極間のセパレータと、疑似容量性電極およびセパレータに浸透した電解質と、を備えてよい。

【0074】

電気エネルギー貯蔵用の本発明によるスーパーキャパシタは、好ましくは、対向する少なくとも2つの電極と、任意の2つの電極間のセパレータと、電極およびセパレータに浸透した電解質と、を備える。また、遷移金属酸化物または導電性ポリマーを含む疑似容量性材料を含んでもよい。

10

20

30

40

50

【図面】

【図1】

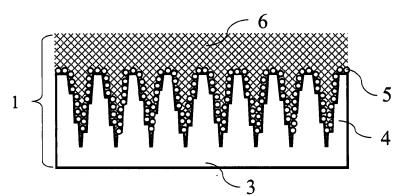


FIG. 1

【図2】

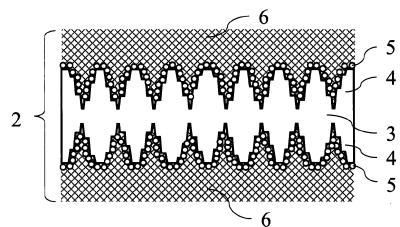


FIG. 2

10

【図3】

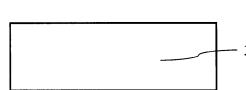


FIG. 3A

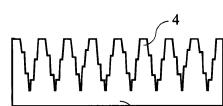


FIG. 3B

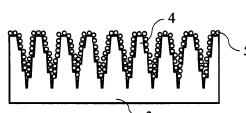


FIG. 3C

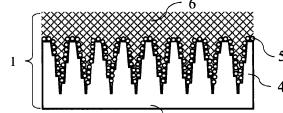


FIG. 3D

【図4】

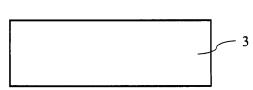


FIG. 4A

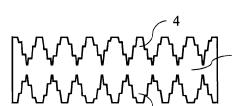


FIG. 4B

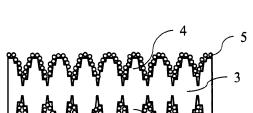


FIG. 4C

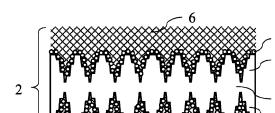


FIG. 4D

20

30

40

【図5】

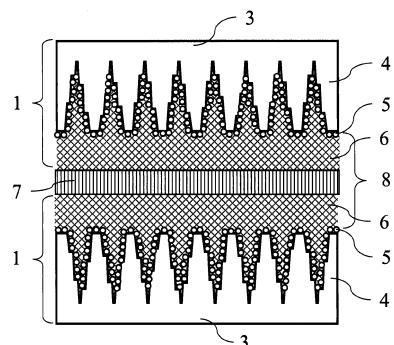


FIG. 5

【図6】

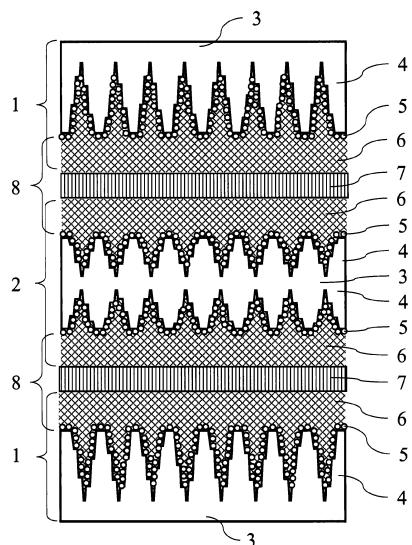


FIG. 6

50

【図 7 A】

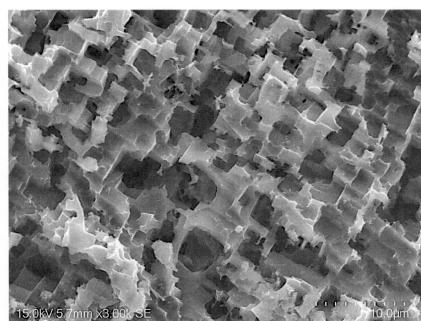


FIG. 7A

【図 7 B】

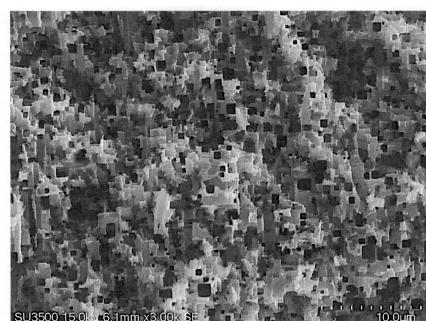


FIG. 7B

10

【図 8 A】

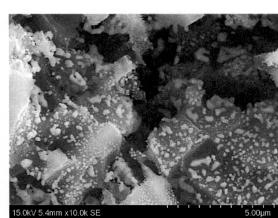


FIG. 8A

【図 8 B】

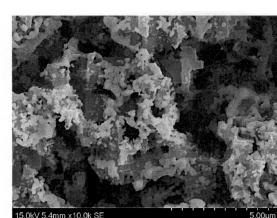


FIG. 8B

20

【図 8 C】

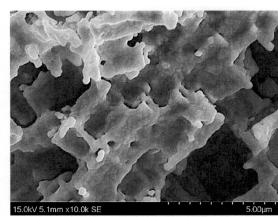


FIG. 8C

【図 8 D】

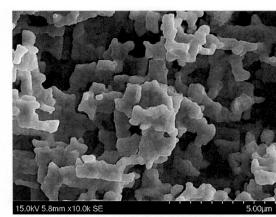


FIG. 8D

30

40

50

【図 9 A】

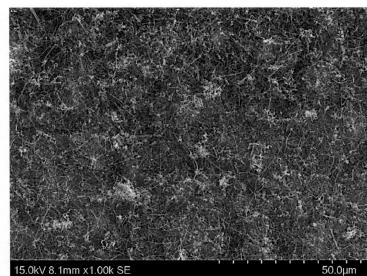


FIG. 9A

【図 9 B】

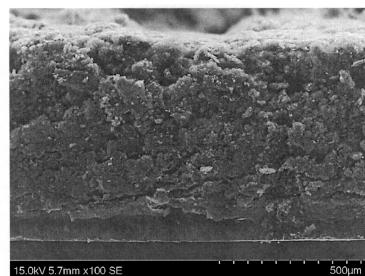


FIG. 9B

10

【図 10 A】

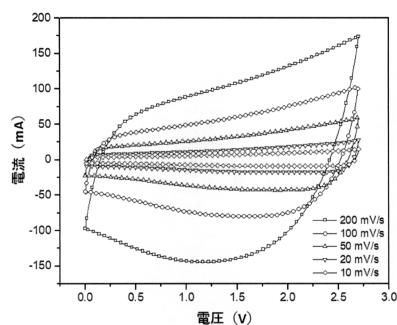


FIG. 10A

【図 10 B】

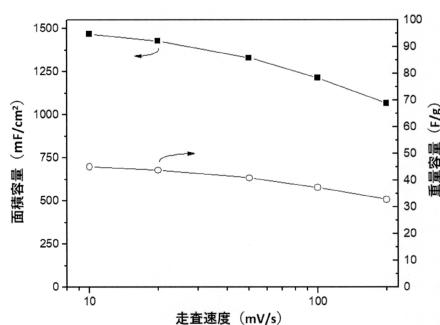


FIG. 10B

20

【図 11】

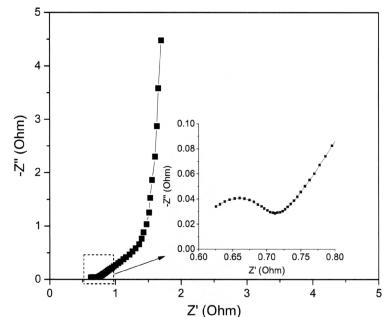


FIG. 11

【図 12】

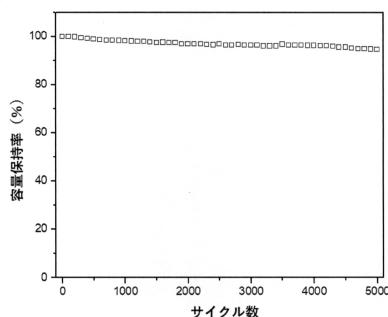


FIG. 12

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2021/076796												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01G11/28 H01G11/36 H01G11/70 H01G11/86 ADD. H01G11/46 H01G11/48														
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														
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 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 2010/178531 A1 (AMARATUNGA GEHAN [GB] ET AL) 15 July 2010 (2010-07-15) paragraph [0043] – paragraph [0052]; figures 3a,b -----</td> <td style="padding: 2px;">1-24</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">EP 1 061 043 A1 (ILJIN NANOTECH CO LTD [KR]; LEE CHEOL JIN [KR]) 20 December 2000 (2000-12-20) paragraph [0012] – paragraph [0030]; figures 1-5 -----</td> <td style="padding: 2px;">1-24</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">WO 2005/065425 A2 (UNIV CALIFORNIA [US]; LIN LIWEI [US] ET AL.) 21 July 2005 (2005-07-21) cited in the application claims 1-16 ----- -/-</td> <td style="padding: 2px;">1-24</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	US 2010/178531 A1 (AMARATUNGA GEHAN [GB] ET AL) 15 July 2010 (2010-07-15) paragraph [0043] – paragraph [0052]; figures 3a,b -----	1-24	A	EP 1 061 043 A1 (ILJIN NANOTECH CO LTD [KR]; LEE CHEOL JIN [KR]) 20 December 2000 (2000-12-20) paragraph [0012] – paragraph [0030]; figures 1-5 -----	1-24	A	WO 2005/065425 A2 (UNIV CALIFORNIA [US]; LIN LIWEI [US] ET AL.) 21 July 2005 (2005-07-21) cited in the application claims 1-16 ----- -/-	1-24
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	US 2010/178531 A1 (AMARATUNGA GEHAN [GB] ET AL) 15 July 2010 (2010-07-15) paragraph [0043] – paragraph [0052]; figures 3a,b -----	1-24												
A	EP 1 061 043 A1 (ILJIN NANOTECH CO LTD [KR]; LEE CHEOL JIN [KR]) 20 December 2000 (2000-12-20) paragraph [0012] – paragraph [0030]; figures 1-5 -----	1-24												
A	WO 2005/065425 A2 (UNIV CALIFORNIA [US]; LIN LIWEI [US] ET AL.) 21 July 2005 (2005-07-21) cited in the application claims 1-16 ----- -/-	1-24												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 13 January 2022		Date of mailing of the international search report 25/01/2022												
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												

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

page 1 of 2

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2021/076796
--

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>KUMAR SACHIN ET AL: "0D to 3D carbon-based networks combined with pseudocapacitive electrode material for high energy density supercapacitor: A review", CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 403, 22 July 2020 (2020-07-22), XP086299375, ISSN: 1385-8947, DOI: 10.1016/J.CEJ.2020.126352 [retrieved on 2020-07-22] the whole document</p> <p>-----</p>	1-24
1		10
		20
		30
		40

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2021/076796
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2010178531 A1 15-07-2010		CN 102282706 A		14-12-2011
		EP 2387806 A1		23-11-2011
		KR 20110104553 A		22-09-2011
		RU 2469442 C1		10-12-2012
		US 2010178531 A1		15-07-2010
		WO 2010081770 A1		22-07-2010
<hr/>				
EP 1061043 A1 20-12-2000		CN 1277147 A		20-12-2000
		EP 1061043 A1		20-12-2000
		JP 3442033 B2		02-09-2003
		JP 2001020072 A		23-01-2001
		KR 20010066816 A		11-07-2001
<hr/>				
WO 2005065425 A2 21-07-2005		US 2005253220 A1		17-11-2005
		US 2010181648 A1		22-07-2010
		WO 2005065425 A2		21-07-2005
<hr/>				

フロントページの続き

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,N
E,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,IT,JO,JP,K
E,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,N
G,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

ノルウェー国，1365 ブロンメンホルム，ノルウェー，ヘンリー レールス ヴェイ 27

(72)発明者 オルッカーズ，ペール アルフレッド

ノルウェー国，1394 ネスブル，グロンスンヴェイエン 150

F ターム（参考） 5E078 AA01 AA03 AA14 AB01 BA15 BA29 BA30 BB36 FA12 FA13