

(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
2019年2月7日(07.02.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/027002 A1

(51) 国際特許分類:

H01G 11/00 (2013.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01G 11/56 (2013.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/029042

(22) 国際出願日: 2018年8月2日(02.08.2018)

(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 2017-151014 2017年8月3日(03.08.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社 (TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 Kanagawa (JP).

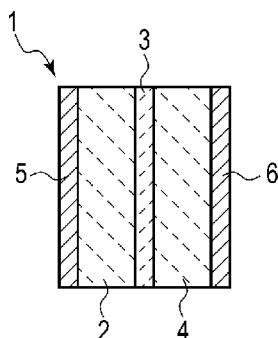
(72) 発明者: 角嶋 邦之 (KAKUSHIMA, Kuniyuki);

〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人 東京工業大学内 Tokyo (JP). 佐々木 敦也 (SASAKI, Atsuya); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 佐々木 亮人 (SASAKI, Akito); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 平林 英明 (HIRABAYASHI, Hideaki); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 片岡 好則 (KATAOKA, Yoshinori); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 蔵田 昌俊, 外 (KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050014 東京都港区芝三丁目23番1

(54) Title: SUPERCAPACITOR

(54) 発明の名称: スーパーキャパシタ



(57) Abstract: This supercapacitor is characterized by having a three-layer structure composed of: a metal oxide layer capable of storing oxygen ions between lattices; a metal oxide layer which is oxygen-conductive; and a metal oxide layer serving as an oxygen supply source. Furthermore, it is preferable that the metal oxide layer capable of storing oxygen ions between lattices is one selected from among lanthanum oxide (La_2O_3), hafnium oxide (HfO_2), and zirconium oxide (ZrO_2). In addition, it is preferable that the metal oxide layer, which is oxygen-conductive, is one selected from among cerium oxide (CeO_2) and yttrium-stabilized zirconia (YSZ).

(57) 要約: スーパーキャパシタは、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層と、酸素導電する金属酸化物層と、酸素供給源となる金属酸化物層の3層構造を有することを特徴とする。また、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層が、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化ハフニウム (HfO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) から選ばれる1種であることが好ましい。また、酸素導電する金属酸化物層が、酸化セリウム (CeO_2)、イットリウム安定化ジルコニア (YSZ) から選ばれる1種であることが好ましい。



号 セレスティン芝三井ビルディング 1 1 階
鈴榮特許綜合事務所内 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, 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, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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).

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：スーパーキャパシタ

技術分野

[0001] 実施形態は、概ね、スーパーキャパシタに関する。

背景技術

[0002] 近年、電気機器の普及、省エネルギーの観点から電気を効率的に活用することが求められている。これに伴い、電気を充放電できる二次電池の開発が進められている。二次電池としては、Ｌｉイオン二次電池、鉛蓄電池、ニッケル水素蓄電池など様々なものが開発されている。例えば、特開２００１－３３８６４９（特許文献１）にはＬｉ複合酸化物を正極活物質に使ったＬｉイオン二次電池が開示されている。Ｌｉイオン二次電池は、小型化も可能であることから電気機器の電池として活用されている。

[0003] 一方、Ｌｉイオン二次電池は、電解液を介してＬｉイオンを出し入れする構造を有する電池である。そのため、電解液を必須とした電池である。鉛蓄電池やニッケル水素蓄電池も同様に電解液を必須とした電池である。電解液が漏れると火災や爆発の原因となる。このため、Ｌｉイオン二次電池では、液漏れを起こさないように密閉構造をとっている。しかしながら、長期使用による劣化、電気機器の使い方、使用環境によって液漏れが発生してしまうといった問題が生じていた。

[0004] また、特開２００３－１２３７３７号公報（特許文献２）には、Ｌｉイオン電池やスーパーキャパシタ用の電極材料が開示されている。Ｌｉイオン電池は電極での化学反応によって電気エネルギーを蓄えるものである。それに対し、キャパシタはイオン分子が電荷を蓄える構造である。このため、キャパシタは充放電時の劣化がＬｉイオン電池よりも低いため長寿命にできると考えられている。その一方で、特許文献２ではスーパーキャパシタであっても電解液を使用していた。このため、液漏れの問題が生じていた。

[0005] このような液漏れによる不具合を無くすために固体電解質電池の開発が進

められている。例えば、特開2007-48653号公報（特許文献3）には、酸化セリウム（ CeO_2 ）を使った固体電解質を用いた燃料電池セルが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-338649号公報

特許文献2：特開2003-123737号公報

特許文献3：特開2007-48653号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 酸化セリウムは酸化物イオン導電特性を有することから、固体電解質電池の電極材料に適している。その一方で、固体電解質電池として更なる向上を求める要望があった。

[0008] 本発明に係る実施形態は、このような課題を解決するためのものであり、高容量化をなしえたスーパーキャパシタを提供するためのものである。

課題を解決するための手段

[0009] 実施形態にかかるスーパーキャパシタは、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層と、酸素導電する金属酸化物層と、酸素供給源となる金属酸化物層との3層構造を有する。

発明の効果

[0010] 実施形態にかかるスーパーキャパシタは、目的とする金属酸化物層の3層構造を有していることから高容量化できる。また、電解液を使わないで済むので液漏れの心配もない。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、実施形態にかかるスーパーキャパシタの一例を示す図である。

[図2]図2は、実施形態にかかるスーパーキャパシタの性能を測定するための回路図である。

[図3]図3は、実施形態にかかる一例のスーパーキャパシタの充電の動作を表す概念図である。

[図4]図4は、実施形態にかかる一例のスーパーキャパシタの放電の動作を表す概念図である。

[図5]図5は、実施形態にかかるスーパーキャパシタの他の一例を示す図である。

実施形態

[0012] 実施形態にかかるスーパーキャパシタは、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層と、酸素導電する金属酸化物層と、酸素供給源となる金属酸化物層の3層構造を有する。

[0013] 以降、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層を第1金属酸化物層と呼ぶことがある。また、酸素導電する金属酸化物層を第2金属酸化物層と呼ぶことがある。同様に、酸素供給源となる金属酸化物層を第3金属酸化物層と呼ぶことがある。

[0014] なお、スーパーキャパシタとは、電気二重層コンデンサ (Electric Double Layer Condenser ; EDLC) の機能を利用したものである。

[0015] 図1に実施形態にかかるスーパーキャパシタの一例を示した。図中、1はスーパーキャパシタ、2は格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層、3は酸素導電する金属酸化物層、4は酸素供給源となる金属酸化物層、5は電極、6は電極、である。

[0016] 格子間に酸素イオンを貯蔵できる第1金属酸化物層2と、酸素導電する第2金属酸化物層3と、酸素供給源となる第3金属酸化物層4とは、この順で配置されて3層構造を成している。第1金属酸化物層2における一つの主面が第2金属酸化物層3における一つの主面に接している。第2金属酸化物層3における他の主面が第3金属酸化物層4における一つの主面に接している。

[0017] 電極5及び電極6は、第2金属酸化物層3を間に挟んでいる第1金属酸化物層2及び第3金属酸化物層4の外側にそれぞれ設けられている。電極5は

、第1金属酸化物層2における他の主面に接している。電極6は、第3金属酸化物層4における他の主面に接している。電極5及び電極6の平面方向への大きさは、各金属酸化物層から成る3層構造の平面方向への大きさより小さくてもよい。ここでいう平面方向とは、3層構造における積層方向に直交する面の面内方向を指す。

[0018] 格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層は、その結晶格子の間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物からなっている。このような金属酸化物は、価数が増減し難いものである。第1金属酸化物層に含むことができるこのような金属酸化物としては、例えば、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化ハフニウム (HfO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。

[0019] また、酸化ランタンとしては La_2O_3 が好ましい。また、酸化ハフニウムは HfO_2 が好ましい。また、酸化ジルコニウムは ZrO_2 が好ましい。これらの金属酸化物は価数変化が起きにくい安定した酸化物である。このような金属酸化物は、金属酸化物層中に酸素イオンを貯蔵することができる。

[0020] 格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層は膜密度が高い方が好ましい。また、膜密度は95%以上が好ましい。また、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層は膜厚が厚い方が酸素イオンを貯め込める量が増える。これによりキャパシタの容量を増やすことができる。また、酸素欠損はないものが好ましい。

[0021] キャパシタの容量を多くすることを鑑みて、格子間に酸素イオンを貯蔵できる第1金属酸化物層の膜厚は1 μm 以上、さらには30 μm 以上が好ましい。

[0022] また、酸素導電する金属酸化物層に含む金属酸化物は、酸化セリウム (CeO_2)、イットリウム安定化ジルコニア (YSZ) からなる群より選ばれる1種以上であることが好ましい。酸素導電は、金属酸化物の価数変化に伴い、酸素イオン (O^{2-}) を行き来させることができる。これにより、酸素イオンを移動させて、キャパシタとしての能力を持たせるものである。例えば、

酸化セリウムは、 $Ce^{4+} + e^{-} \rightarrow Ce^{3+}$ に価数変化する。

[0023] 酸化セリウムは、酸素イオンの移動により3価と4価との間で変化する。

このため、酸素導電する第2金属酸化物層が酸化セリウムを含む場合、第2金属酸化物層に4価のセリウムと3価のセリウムが存在することが好ましい。4価のセリウム(Ce^{4+})と3価のセリウム(Ce^{3+})が存在することにより酸素導電を活発に行うことができる。4価のセリウム(Ce^{4+})と3価のセリウム(Ce^{3+})の存在は、X線回折(X-Ray Diffraction; XRD)法にて分析することで確認できる。なお、4価のセリウムであれば CeO_2 のピークが検出される。また、3価のセリウムであれば Ce_2O_3 のピークが検出される。

[0024] また、酸化セリウムは、 CeO_2 が好ましい。また、酸化セリウム(CeO_2)、イットリウム安定化ジルコニア(YSZ)は、結晶構造が蛍石構造である。蛍石構造を有するものは酸素導電性を示す。また、 CeO_2 およびYSZに、希土類元素をドーピングしてもよい。ドーピングする希土類元素としては、セリウム以外の希土類元素が好ましい。具体的には、Y(イットリウム)、La(ランタン)、Gd(ガドリニウム)、Yb(イッテルビウム)、Nd(ネオジム)、Ho(ホルミウム)、Sm(サマリウム)、Dy(ディスプロシウム)が挙げられる。

[0025] セリウム以外の希土類元素の含有量は、15at%以下が好ましい。15at%以下の含有量であれば、蛍石構造を維持できる。セリウム以外の希土類元素を含有させることにより、結晶構造に欠損ができ、酸素イオンが移動し易くなる。セリウム以外の希土類元素は、一つ以上含有することができる。セリウム以外の希土類元素を二つ以上含有する場合、合計の含有量が15at%以下であることが望ましい。含有量は1at%以上15at%以下が好ましい。さらに好ましい含有量は、3at%以上10at%以下である。1at%未満の含有量では、添加の効果が薄い。含有量が15at%を超えると、蛍石構造を維持できなくなるおそれがある。

[0026] また、酸素導電する第2金属酸化物層は酸素欠損を有することが好ましい

。酸素欠損は、結晶格子を構成する酸素の一部が存在しないことを指す。酸素欠損量に関しても、結晶構造が蛍石構造を維持できる量とする。例えば、酸化セリウムの場合、 CeO_{2-x} で表したときの添字 x が $0 \leq x \leq 0.9$ の範囲内にあることが好ましい。酸素欠損を設けることにより、酸素イオンが移動し易くなり酸素導電を行い易くなる。酸素欠損量が15 at %以下であることが好ましく、酸素欠損量が1 at %以上15 at %以下であることがより好ましい。なお、酸素欠損量の測定は、X線光電分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS) 法により行うことができる。例えば、XPSにて3価の酸化セリウムのピークと4価の酸化セリウムのピークとの間のピーク面積比を求めることにより上記 CeO_{2-x} における x 値を求めることができる。

[0027] セリウム以外の希土類元素を含有させること及び酸素欠損を設けることは、組合せても良い。両方用いる場合であっても、蛍石構造を維持できるように留意する。結晶構造として蛍石構造を維持した上で、希土類元素の含有または酸素欠損の付与を行うことにより、結晶中で酸素イオンが動き易くなる。これにより酸素導電性能が向上する。

[0028] また、酸素導電する金属酸化物層は薄い方がよい。酸素導電する金属酸化物層が厚いと、酸素イオンの行き来が難しくなり、キャパシタとしての性能がでなくなる恐れがある。酸素導電する金属酸化物層の厚さは10 μm 以下が好ましい。

[0029] また、酸素導電する金属酸化物層は膜密度が高い方がよい。また、酸素導電する金属酸化物層は、結晶粒径が大きい方が好ましい。結晶粒径が小さいと酸化物層中での粒界が増える。粒界は酸素イオンが移動する際の抵抗体となり、酸素導電を阻害する恐れがある。このため、平均粒径は1 μm 以上のものが好ましい。また、膜密度は95 %以上のものが好ましい。

[0030] また酸素イオンの移動は結晶内で起きることも、結晶粒径が大きい方が好ましい理由である。更には、酸素導電する第2金属酸化物層の厚み方向に対し、結晶粒径が同じであることが好ましい。この場合、酸化物層中の粒界を

少なくできる。例えば、膜厚が $1\ \mu\text{m}$ である場合、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0031] なお平均粒径は、第2金属酸化物層の厚み方向の断面を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope ; SEM) で撮影したSEM写真から求めることができる。SEM写真に写る結晶子の粒径の最も長い対角線を長径とし、長径の中心から垂直に延ばした対角線を短径とする。下記式(1)に基づいて10粒の結晶子の結晶粒径を求め、その平均値を平均粒径とする。

[0032] [数1]

$$\text{粒径} = (\text{長径} + \text{短径}) \div 2 \quad (1)$$

[0033] 膜密度は、ラザフォード後方散乱分析 (Rutherford Backscattering Spectrometry ; RBS) 法により測定できる。RBS法により求めた密度を実測値とする。また、理論密度として真密度を用いる。膜密度は、下記式(2)により求めるものとする。

[0034] [数2]

$$\text{膜密度}(\%) = (\text{実測値} / \text{理論密度}) \times 100 \quad (2)$$

[0035] RBS法による測定を行う装置としては、National Electrostatics Corporation製 Pelletron 3SDHを用いることができる。測定条件は、下記のとおりとする：

入射イオン	:	$^4\text{He}^{++}$
入射エネルギー	:	2300 keV
入射角	:	0 deg
散乱角	:	160 deg
試料電流	:	25 nA
ビーム径	:	2 mm ϕ
面内回転	:	無
照射量	:	80 μC 。

[0036] また、酸素供給源となる金属酸化物層が価数揺動系である金属酸化物を含むことが好ましい。価数揺動とは、価数が変化して安定した酸化物を形成す

ることである。キャパシタの場合は、電気を流すことにより、価数が変化していく性能を示すものである。このような金属酸化物としては、酸化プラセオジム、酸化テルビウムからなる群より選ばれる１種以上が好ましい。

[0037] 酸化プラセオジムは、 PrO_2 、 Pr_2O_3 、 Pr_6O_9 、 Pr_6O_{11} で安定する。また、酸化テルビウムは Tb_2O_3 、 Tb_4O_7 で安定する。これらは電気を流すことにより、酸素イオンが抜けていき価数の異なる酸化物として安定していく。どちらも３価または４価で安定させることができる。

[0038] 酸素供給源となる金属酸化物層は、膜密度が高い方が好ましい。また、膜厚が厚い方が高容量化することができる。また、膜密度は９５％以上のものであることが好ましい。

[0039] 第３金属酸化物層の膜厚は１μm以上、さらには３０μm以上が好ましい。

[0040] 格子間に酸素イオンを貯蔵できる第１金属酸化物層の酸素分圧が－７eV以上－５eV以下の範囲内にあることが好ましい。

[0041] また、酸素導電する第２金属酸化物層の価数が変わる酸素分圧が－５eV以上－３eV以下の範囲内にあることが好ましい。

[0042] また、酸素供給源となる第３金属酸化物層の価数が変わる酸素分圧が－３eV以上－１eV以下の範囲内にあることが好ましい。

[0043] 加えて、それぞれの金属酸化物層についての上記酸素分圧は、第１金属酸化物層の酸素分圧＜第２金属酸化物層の価数が変わる酸素分圧＜第３金属酸化物層の価数が変わる酸素分圧、の関係を満たすことが好ましい。

[0044] 図２に、実施形態にかかるスーパーキャパシタの性能を測定するための一例の回路図を示す。図中、１はスーパーキャパシタ、７は第１のスイッチ、８は電源、９は第２のスイッチ、１０は抵抗、１１は制御部である。

[0045] 電源８は、例えば、商用電源、発電機、又は電池であり得る。抵抗１０は、電流や電圧を測定する装置、又は電気機器などの負荷である。

[0046] 第１のスイッチ７を含んだ回路と第２のスイッチ９を含んだ回路とが電氣的に並列に接続されている。制御部１１が第１のスイッチ７及び第２のスイ

ッチ 9 を操作することで回路が切り替わる。第 1 のスイッチ 7 側の回路を閉じることで、第 1 のスイッチ 7 を含む回路上にある電源 8 とスーパーキャパシタ 1 とが電氣的に接続される。電源 8 から供給される電流によってスーパーキャパシタ 1 が充電され得る。第 2 のスイッチ 9 側の回路を閉じることで、第 2 のスイッチ 9 を含む回路上にある抵抗 10 とスーパーキャパシタ 1 とが電氣的に接続される。スーパーキャパシタ 1 から電流が放電されて、抵抗 10 に供給され得る。抵抗 10 として測定機器を用いることで、スーパーキャパシタ 1 の性能を測定できる。

[0047] スーパーキャパシタを充放電する際の、各金属酸化物層の役割を説明する。以下に説明するとおりスーパーキャパシタでは、電気二重層の原理に基づいて充放電が行われる。

[0048] 実施形態にかかるスーパーキャパシタ 1 は、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層 2 と、酸素導電する金属酸化物層 3 と、酸素供給源となる金属酸化物層 4 との 3 層構造を有している。電気を流すことにより、酸素供給源となる金属酸化物層 4 で酸素イオンを発生する。酸素導電する金属酸化物層 3 で酸素イオンを酸素導電させ、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層 2 に酸素イオンを貯める。これにより、充電状態となる。

[0049] また、放電時は、電気を流すことを止めることにより、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層 2 から酸素イオンが酸素供給源となる金属酸化物層 4 に移動する。間に、酸素導電する金属酸化物層 3 を設けることにより、充放電の機能を持たせることができる。充電時は、酸素供給源となる金属酸化物層 4 で発生した酸素イオン (O^{2-}) を酸素導電する金属酸化物層 3 を介して、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層 2 に貯め込むことができる。放電時は、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層 2 に貯めた酸素イオン (O^{2-}) を酸素導電する金属酸化物層 3 を介して、酸素供給源となる金属酸化物層 4 に戻すことができる。これにより、充放電ができる。

[0050] 図 3 に、一例のスーパーキャパシタの充電の動作を表す。図中、1 はスーパーキャパシタ、2 は格子間に酸素イオンを貯蔵できる第 1 金属酸化物層、

3は酸素導電する第2金属酸化物層、4は酸素供給源となる第3金属酸化物層、5は電極、6は電極、8は電源、12は酸素イオン、13は酸素欠損である。

[0051] 電源8から電流を流すと、酸素供給源となる第3金属酸化物層4側の電極6に電子(e⁻)が供給されると共に、第3金属酸化物層4において酸素イオン12と酸素欠損13が生じる。酸素イオン12はドリフトして酸素導電する第2金属酸化物層3へと移動し、格子間に酸素イオンを貯蔵できる第1金属酸化物層2へと誘導される。こうして第1金属酸化物層2に酸素イオン12が蓄積する。また、電極6に電子が蓄積する。第3金属酸化物層4内で酸素イオンがドリフトして再配置することで酸素欠損13が電極6の近方に集中し得る。このように、充電中に酸素イオンがドリフトして移動することで、スーパーキャパシタ1における各金属酸化物層の積層方向の両端に電荷が蓄積される。

[0052] 図4に、一例のスーパーキャパシタの放電の動作を表す。図中、1はスーパーキャパシタ、2は格子間に酸素イオンを貯蔵できる第1金属酸化物層、3は酸素導電する第2金属酸化物層、4は酸素供給源となる第3金属酸化物層、5は電極、6は電極、10は抵抗、12は酸素イオン、13は酸素欠損である。

[0053] 抵抗10に電流が流れる際、酸素供給源となる第3金属酸化物層4側の電極6に蓄積していた電子が抵抗10を含む外部回路に供給されると共に、格子間に酸素イオンを貯蔵できる第1金属酸化物層2に蓄積されていた酸素イオン12が第3金属酸化物層4へとドリフトする。酸素イオン12は、第1金属酸化物層2から第2金属酸化物層3を経由して第3金属酸化物層4へと移動し、酸素欠損13を補填する。

[0054] また、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層または酸素供給源となる金属酸化物層は酸素欠損を有していないことが好ましい。酸素欠損があると、酸素イオン(O²⁻)を貯めたり、発生させたりする効果が低下する。

[0055] また、酸素導電する金属酸化物層3の厚さは、格子間に酸素イオンを貯蔵

できる金属酸化物層 2 の厚さおよび酸素供給源となる金属酸化物層 4 の厚さよりも薄いことが好ましい。前述のように、酸素導電する金属酸化物層 3 は薄い方が酸素導電させ易い。金属酸化物層 2 および金属酸化物層 4 が金属酸化物層 3 よりも薄いと、金属酸化物層 3 で酸素導電した酸素イオンを金属酸化物層 2 中に十分ため込めなくなる。

[0056] 上述の各金属酸化物層の厚さは、3層構造における金属酸化物層の積層方向への厚さを指す。また、各金属酸化物層の合計厚さ（3層構造の厚さ）は、スーパーキャパシタが適用される電圧によって決めることが好ましい。印加される電界としては 0.001 MV/cm 以上、 10 MV/cm 以下が好ましい。例えば、印加電圧 100 V の場合、合計の厚さは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10000\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい範囲となる。後述するバリア層を用いる場合は、合計の厚さは、各金属酸化物層の合計厚さと後述するバリア層の厚さとを合わせた厚さになる。

[0057] また、電極 5 および電極 6 は導電性を示す材料で形成される。電極 5 および電極 6 はタングステンを主成分とすることが好ましい。電極 5 は格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層に設けられた電極である。また、電極 6 は酸素供給源となる金属酸化物層に設けられた電極である。タングステンを主成分とするとは、電極中にタングステンを $50\text{ wt}\%$ ～ $100\text{ wt}\%$ 以下含む材料である。タングステンは、上記金属酸化物中に含まれる不要な酸素を吸着する効果がある。このため、電気を流す前に金属酸化物中に含まれる余分な酸素を取り除くことができる。

[0058] また、タングステンは、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層 2 および酸素供給源となる金属酸化物層 4 とは反応し難い材料である。このため、金属酸化物層 2 と金属酸化物層 4 の性能を劣化させることがない。

[0059] スーパーキャパシタが、格子間に酸素イオンを貯蔵できる第 1 金属酸化物層の表面および酸素供給源となる第 3 金属酸化物層の表面にバリア層を有することが好ましい。図 5 にバリア層を設けたセル構造の一例を示した。図中、1 はスーパーキャパシタ、2 は格子間に酸素イオンを貯蔵できる第 1 金属

酸化物層、3は酸素導電する第2金属酸化物層、4は酸素供給源となる第3金属酸化物層、5は電極、6は電極、14はバリア層、である。

[0060] 二つあるバリア層14の一方は、格子間に酸素イオンを貯蔵できる第1金属酸化物層2の表面のうち、第1金属酸化物層2が第2金属酸化物層3と接する面とは反対側の表面に設けられている。つまり、第1金属酸化物層2と電極5との間にバリア層14が設けられている。

[0061] また、他方のバリア層14は、酸素供給源となる第3金属酸化物層4の表面のうち、第3金属酸化物層4が第2金属酸化物層3と接する面とは反対側の表面に設けられている。つまり、第3金属酸化物層4と電極6との間にバリア層14が設けられている。バリア層14の平面方向への大きさは、バリア層14が接している電極（電極5又は電極6）の平面方向への大きさ以上であればよい。

[0062] バリア層を設けることにより、充電時に蓄積されずに流れ出てしまう電流を抑制することができる。また前述したように、実施形態にかかるスーパーキャパシタは酸素イオンの移動により充放電を行うものである。共有結合性を有するバリア層を設けることにより、酸素イオンの移動を3層構造内に抑えることができる。これにより、スーパーキャパシタの容量をさらに向上させることができる。バリア層を設けることにより、容量が10%以上大きくなり得る。

[0063] また、バリア層は共有結合性かつバンドギャップの大きな材料を含むことが好ましい。このような材料としては、酸化珪素（ SiO_2 ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、酸化ゲルマニウム（ Ge_2O_3 ）が挙げられる。この中では、酸化珪素（ SiO_2 ）および酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）が安価な材料である。このため、バリア層14は酸化珪素（ SiO_2 ）又は酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）からなるものであることが好ましい。

[0064] バリア層の厚さが5nm以上100nm以下であることが好ましい。

[0065] バリア層による高容量化の有無はLCRメーターを使った微分容量で測定することができる。例えば、一定電圧を印加し、定常状態となったときの容

量を求める方法が挙げられる。実施形態にかかるスーパーキャパシタであれば、4 V印加で1分後には定常状態となる。そのため、4 V印加で1分後にLCRメーターで測定するものとする。なおLCRメーターの名称における文字L、C、Rは、それぞれインダクタンス (L)、キャパシタンス(C)及び抵抗(R)を意味する。

[0066] 以上のようなスーパーキャパシタは、酸素イオンを発生させること、酸素導電させること、酸素イオンを貯め込むことが効率的に行える。そのため、高容量化を成しえることができる。また、金属酸化物層で各層が構成されていることから、電解液を使用することもない。このため、液漏れの心配もない。

[0067] 次に、実施形態にかかるスーパーキャパシタの製造方法について説明する。実施形態にかかるスーパーキャパシタは、上記構成を有していればその製造方法は特に限定されるものではないが歩留まりよく得るための方法として次のものが挙げられる。

[0068] 基材上に電極を設ける。電極は金属からなるものであることが好ましい。また、金属はタングステンを主成分とするものであることが好ましい。また、金属電極の場合、スパッタリング、メッキなどの成膜技術で形成することができる。

[0069] 次に、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層2、酸素導電する金属酸化物層3、酸素供給源となる金属酸化物層4を順次積層していく。

[0070] 各酸化物層は、スパッタ、化学蒸着 (Chemical Vapor Deposition ; CVD)、スピコート、電子ビーム蒸着、粉末塗布のいずれかで成膜できる。スパッタ、CVD、スピコート、電子ビーム蒸着は直接的に金属酸化物層を成膜していく方法である。また、粉末塗布は、目的とする金属酸化物をペーストとして塗布、乾燥させる方法である。また、金属酸化物層は、必要に応じ、500℃以上で熱処理するものとする。熱処理により、金属酸化物層中のOH基をなくすことができる。OH基が存在すると、酸素イオンと反応して酸素導電のじゃまとなる。

- [0071] また、熱処理には、酸素導電する第2金属酸化物層の金属酸化物を粒成長させ、平均粒径を大きくする効果もある。その他、金属酸化物粉末をバインダと混合してペーストを塗布する方法を用いる場合は、熱処理によりバインダを除去することが望ましい。
- [0072] また、各酸化物層中の不純物は5 w t %以下にすることが好ましい。
- [0073] 第1乃至第3金属酸化物層を積層させて3層構造を得た後、その上にもう一方の電極を設ける。電極、第1乃至第3金属酸化物層、及びもう一方の電極を形成する順番は、上記説明とは逆であってもよい。即ち、基材上に電極を設けた後、第3金属酸化物層、第2金属酸化物層、及び第1金属酸化物層を順次積層して3層構造を形成し、続いて電極を設けてもよい。
- [0074] バリア層を設ける場合は各金属酸化物層を設ける前に、電極の上にバリア層を設ける。また、3層構造を得た後、その上にバリア層を設ける。バリア層の形成には、各金属酸化物層と同様の成膜方法を用いることができる。
- [0075] 上述したとおり、酸素導電する第2金属酸化物層に、セリウム以外の希土類元素を含有させることができる。セリウム以外の希土類元素を第2金属酸化物層に含有させる方法としては、(1) 第2金属酸化物層を成膜してから注入する方法(イオン注入など)、(2) スパッタ等の成膜雰囲気中にセリウム以外の希土類元素を分散させる方法、(3) セリウム以外の希土類元素を含有した金属酸化物粉末を原料として使うこと、などが挙げられる。
- [0076] また、上述したとおり、第2金属酸化物層に酸素欠損を設けることができる。酸素欠損を設ける方法としては、(1) 第2金属酸化物層を非酸化性雰囲気中で熱処理する方法が挙げられる。非酸化性雰囲気としては、不活性雰囲気(窒素、アルゴンなど)、還元性雰囲気(水素など)が挙げられる。また、(11) 予め酸素欠損を設けた金属酸化物を原料として使う方法が挙げられる。他、(111) スパッタ等の成膜雰囲気中の酸素量を減らす方法が挙げられる。例えば、反応性スパッタを行うとき、スパッタ雰囲気中の酸素量を減らすことにより、酸素欠損を有する金属酸化物層を形成することができる。

[0077] 上記実施形態によれば、格子間に酸素イオンを貯蔵できる第1金属酸化物層と、酸素導電する第2金属酸化物層と、酸素供給源となる第3金属酸化物層とを含むスーパーキャパシタが提供される。第1金属酸化物層と第2金属酸化物層と第3金属酸化物層とは、3層構造を形成している。このスーパーキャパシタは、高い容量を示すことができる。また、このスーパーキャパシタでは、液漏れの心配がない。

[0078] (実施例)

(実施例1-9)

格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層、酸素導電する金属酸化物層、酸素供給源となる金属酸化物層として、表1及び表2のものを用意した。また、電極はタングステン電極（タングステン100wt%）とした。また、各金属酸化物層を形成した後、500℃以上の熱処理を行った。また、各金属酸化物層の膜密度は95%以上のものとした。また、実施例1-5及び実施例7-9にかかる酸素導電する金属酸化物層は平均粒径1μm以上のものとした。

[0079] 実施例1-5および実施例7-9では、金属酸化物粉末をペースト状にして塗布し、焼成することで各金属酸化物層を形成した。実施例6では、電子ビーム蒸着により、酸素導電する第2金属酸化物層を形成した。第1金属酸化物層および第3金属酸化物層については、実施例6においても金属酸化物粉末のペーストを塗布および焼成して形成した。

[0080] 実施例6-9では、各金属酸化物層の3層構造と電極との間にバリア層を設けた。また、実施例6および実施例8では、第2金属酸化物層に酸素欠損を設けた。ここで、酸化セリウムを CeO_{2-x} で表したとき、 $x=0.3$ となる欠損量が得られた。実施例7では、 CeO_2 にGdを7at%の含有量で含有させた金属酸化物粉末を用いて第2金属酸化物層を形成し、当該第2金属酸化物層に酸素欠損をさらに設けた。ここで、酸化セリウムを CeO_{2-x} で表したとき、 $x=0.1$ となる欠損量が得られた。また、実施例9では、 CeO_2 にGdを7at%の含有量で含有させた金属酸化物粉末を用いて第2金属

酸化物層を形成した。実施例 9 では、酸素欠損を設けていない。

[0081] これにより、実施例 1－9 にかかるスーパーキャパシタを作製した。

[0082] [表1]

[表 1]	格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層		酸素導電する金属酸化物層		酸素供給源となる金属酸化物層	
	材質	厚さ (μm)	材質	厚さ (μm)	材質	厚さ (μm)
実施例 1	La ₂ O ₃	1 0 0	CeO ₂	2	Pr ₆ O ₁₁	1 0 0
実施例 2	La ₂ O ₃	8 0	YSZ	3	Pr ₆ O ₁₁	8 0
実施例 3	HfO ₂	2 0 0	CeO ₂	5	Pr ₆ O ₁₁	1 2 0
実施例 4	HfO ₂	1 5 0	CeO ₂	3	Pr ₆ O ₁₁	1 5 0
実施例 5	ZrO ₂	5 0	CeO ₂	4	Tb ₂ O ₃	5 0

[0083] [表2]

[表 2]	格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層		酸素導電する金属酸化物層		酸素供給源となる金属酸化物層		バリア層	
	材質	厚さ (μm)	材質	厚さ (μm)	材質	厚さ (μm)	材質	厚さ (nm)
実施例 6	HfO ₂	1	CeO _{1.7}	0. 0 2	Pr ₆ O ₁₁	1	SiO ₂	5
実施例 7	HfO ₂	8 0	CeO _{1.9} + Gd	2	Pr ₆ O ₁₁	8 0	SiO ₂	1 5
実施例 8	HfO ₂	1 0 0	CeO _{1.7}	3	Pr ₆ O ₁₁	1 0 0	Al ₂ O ₃	1 0
実施例 9	HfO ₂	1 0 0	CeO ₂ + Gd	3	Pr ₆ O ₁₁	1 0 0	Al ₂ O ₃	8 0

[0084] 次に、各実施例にかかるスーパーキャパシタに対して、エネルギー密度およびパワー密度を測定した。

[0085] エネルギー密度を測定するため、充放電装置を用いて 0 V から電界 0. 0 1 MV / cm 相当の電圧までの電圧範囲で充放電試験を実施した。充電は初めに定電流モードで行い電界 0. 0 1 MV / cm 相当の電圧に到達した時点で同充電電圧の定電圧モードに移行し、電流量が一定の値に減少するまで充電を継続した。充電終了後に一定電流で放電を行い、放電時の電気容量からスーパーキャパシタのエネルギー密度（電気容量）を求めた。

[0086] また、パワー密度 (W / kg) は、 $0. 25 \times (V_2 - V_1) / R$ / セル重量の計算式で求めた。V₂ は放電開始電圧であり、V₁ は放電終了電圧であり、R はセル抵抗 (セル電極面積 2 0 0 cm²) である。

[0087] また、エネルギー密度およびパワー密度を計算する際のセル重量には、格子間に酸素イオンを貯蔵できる第1金属酸化物層と、酸素導電する第2金属酸化物層と、酸素供給源となる第3金属酸化物層との合計重量、つまりこれら金属酸化物層の3層構造の重量をセル重量とした。

[0088] また、容量についても測定した。容量はLCRメーターで測定し、4V印加で1分後の容量を微分容量として求めた。

[0089] その結果を表3に示す。

[0090] [表3]

[表3]	エネルギー密度 (Wh/kg)	パワー密度 (W/kg)	容量 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
実施例1	150	700	3310
実施例2	110	600	3000
実施例3	240	1000	4280
実施例4	200	800	3650
実施例5	80	400	3580
実施例6	2.5	900	6850
実施例7	210	500	7170
実施例8	250	600	6810
実施例9	230	300	6270

[0091] 表から分かる通り、実施例にかかるスーパーキャパシタはエネルギー密度およびパワー密度が向上した。電解液を使わない固体型であっても、優れた性能を示すことがわかった。また、いずれの実施例にかかるスーパーキャパシタも、酸素導電していることが確認された。

[0092] 第2金属酸化物層にYSZを用いた実施例2のスーパーキャパシタよりも酸化セリウムを用いた他の実施例のスーパーキャパシタの方が、容量が向上していた。酸素導電する第2金属酸化物層に酸化セリウムを用いたものに対しXRD分析をしたところ、4価と3価のセリウムが確認された。4価のセリウムと3価のセリウムの存在により、酸化セリウムを用いた場合の容量が向上したと推察される。

[0093] また、バリア層を設けたり、第2金属酸化物層に欠損を設けたりすることにより、さらに性能が向上することが確認できた。

[0094] 以上に説明した少なくとも1つの実施形態及び実施例によると、格子間に

酸素イオンを貯蔵できる第1金属酸化物層と、酸素導電する第2金属酸化物層と、酸素供給源となる第3金属酸化物層の3層構造を有するスーパーキャパシタが提供される。このスーパーキャパシタは、高い容量を示すことができる。また、このスーパーキャパシタでは、液漏れの心配がない。

[0095] 当初の請求項を、以下に付記する。

[0096] [1] 格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層と、酸素導電する金属酸化物層と、酸素供給源となる金属酸化物層の3層構造を有することを特徴とするスーパーキャパシタ。

[0097] [2] 格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層が、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化ハフニウム (HfO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) から選ばれる1種であることを特徴とする[1]記載のスーパーキャパシタ。

[0098] [3] 酸素導電する金属酸化物層が、酸化セリウム (CeO_2)、イットリウム安定化ジルコニア (YSZ) から選ばれる1種であることを特徴とする[1]ないし[2]のいずれか1項に記載のスーパーキャパシタ。

[0099] [4] 酸素供給源となる金属酸化物層が価数揺動系であることを特徴とする[1]ないし[3]のいずれか1項に記載のスーパーキャパシタ。

[0100] [5] 酸素供給源となる金属酸化物層が、酸化プラセオジウム、酸化テルビウムから選ばれる1種であることを特徴とする[1]ないし[4]のいずれか1項に記載のスーパーキャパシタ。

[0101] [6] 格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層または酸素供給源となる金属酸化物層に設けられる電極がタングステンを主成分とすることを特徴とする[1]ないし[5]のいずれか1項に記載のスーパーキャパシタ。

[0102] [7] 格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層または酸素供給源となる金属酸化物層は酸素欠損を有していないことを特徴とする[1]ないし[6]のいずれか1項に記載のスーパーキャパシタ。

[0103] [8] 酸素導電する金属酸化物層の厚さは、格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層の厚さおよび酸素供給源となる金属酸化物層の厚さよりも薄いことを特徴とする[1]ないし[7]のいずれか1項に記載のスーパー

キャパシタ。

[0104] 以上、本発明のいくつかの実施形態を例示したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更などを行うことができる。これら実施形態やその変形例は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。また、前述の各実施形態は、相互に組み合わせて実施することができる。

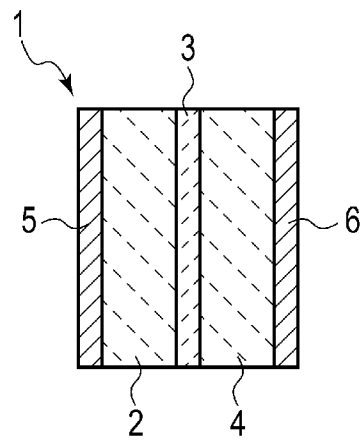
請求の範囲

- [請求項1] 格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層と、酸素導電する金属酸化物層と、酸素供給源となる金属酸化物層との3層構造を有する、スーパーキャパシタ。
- [請求項2] 前記格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層が含む金属酸化物は、酸化ランタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウムからなる群より選ばれる1種以上である、請求項1記載のスーパーキャパシタ。
- [請求項3] 前記酸素導電する金属酸化物層が含む金属酸化物は、酸化セリウム、イットリウム安定化ジルコニアからなる群より選ばれる1種以上である、請求項1ないし請求項2のいずれか1項に記載のスーパーキャパシタ。
- [請求項4] 前記酸素供給源となる金属酸化物層が価数揺動系である金属酸化物を含む、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のスーパーキャパシタ。
- [請求項5] 前記酸素供給源となる金属酸化物層が含む金属酸化物は、酸化プラセオジム、酸化テルビウムからなる群より選ばれる1種以上である、請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のスーパーキャパシタ。
- [請求項6] 前記格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層および前記酸素供給源となる金属酸化物層にそれぞれ設けられる電極をさらに具備し、前記電極がタングステンを主成分とする、請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載のスーパーキャパシタ。
- [請求項7] 前記格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層または前記酸素供給源となる金属酸化物層は酸素欠損を有していない、請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載のスーパーキャパシタ。
- [請求項8] 前記酸素導電する金属酸化物層の厚さは、前記格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層の厚さおよび前記酸素供給源となる金属酸化物層の厚さよりも薄い、請求項1ないし請求項7のいずれか1項に

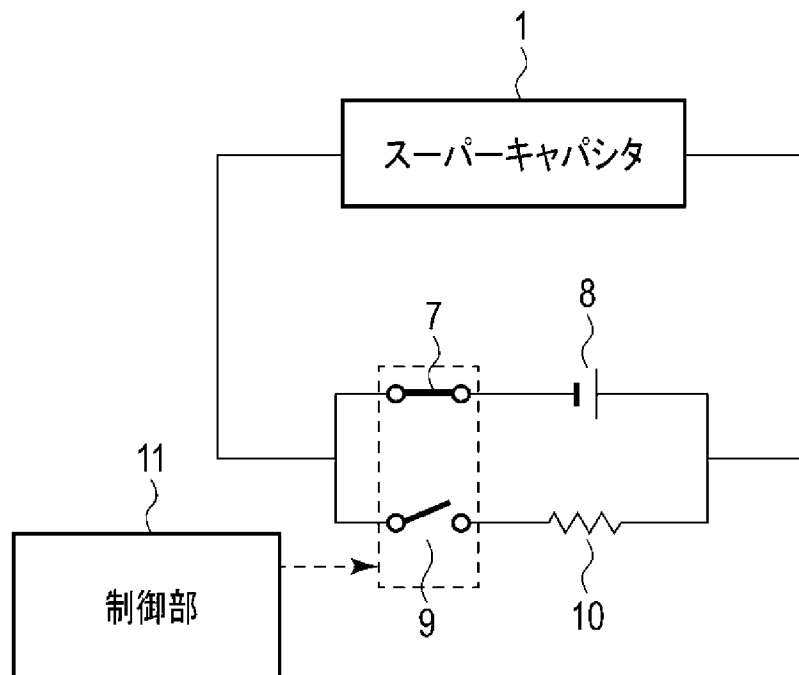
記載のスーパーキャパシタ。

- [請求項9] 前記酸素導電する金属酸化物層は酸化セリウムを含み、前記酸素導電する金属酸化物層には4価のセリウムと3価のセリウムとが存在する、請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載のスーパーキャパシタ。
- [請求項10] 前記酸素導電する金属酸化物層は酸素欠損を有している、請求項1ないし請求項9のいずれか1項に記載のスーパーキャパシタ。
- [請求項11] 前記酸素導電する金属酸化物層は、セリウム以外の希土類元素を含有している、請求項1ないし請求項10のいずれか1項に記載のスーパーキャパシタ。
- [請求項12] 前記格子間に酸素イオンを貯蔵できる金属酸化物層の表面および前記酸素供給源となる金属酸化物層の表面にバリア層をそれぞれ有する、請求項1ないし請求項11のいずれか1項に記載のスーパーキャパシタ。
- [請求項13] 前記バリア層が、酸化珪素または酸化アルミニウムを含む、請求項12記載のスーパーキャパシタ。

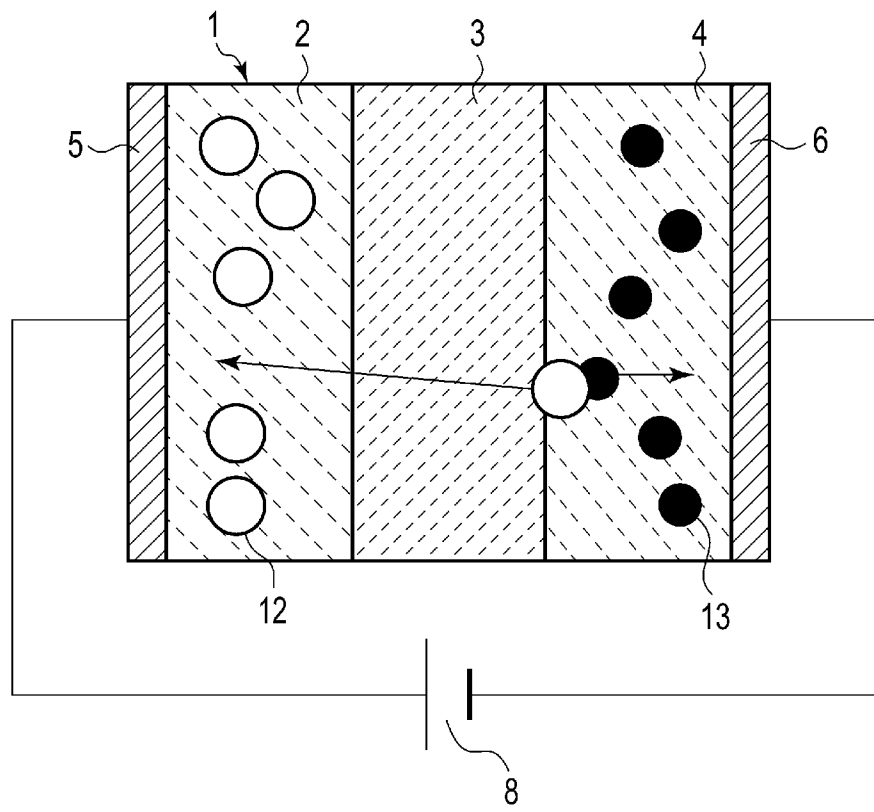
[図1]



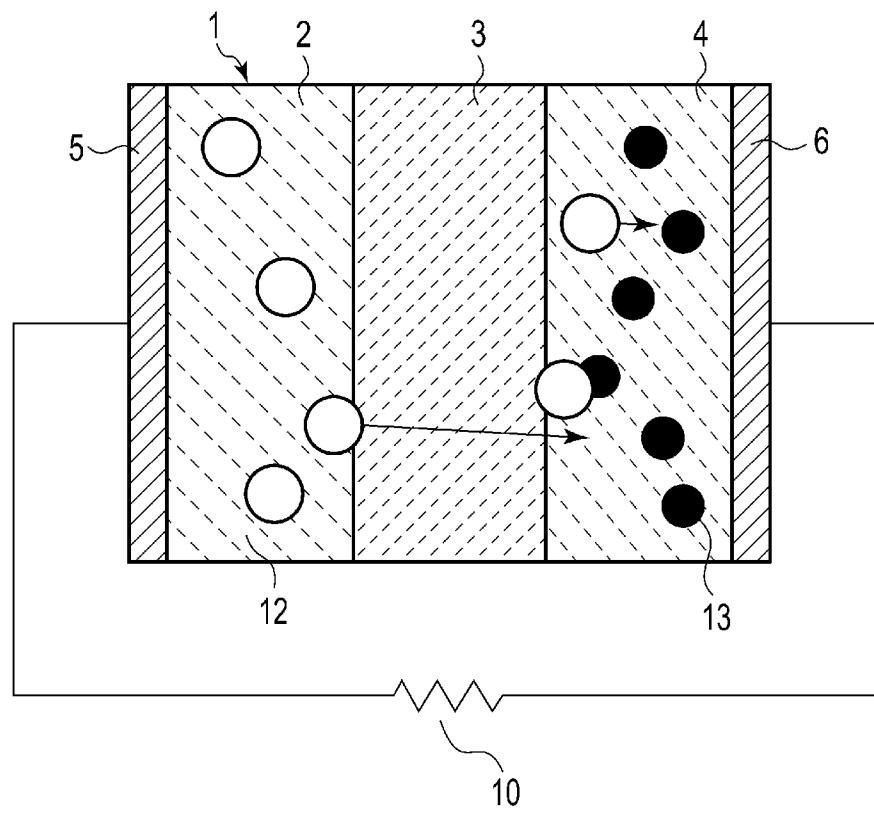
[図2]



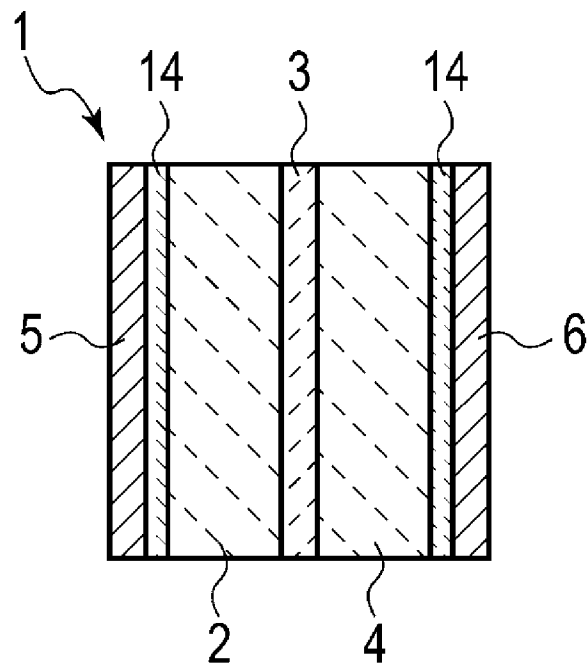
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/029042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01G11/00(2013.01)i, H01G11/56(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i,
H01M4/48(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)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)

Int.Cl. H01G11/00, H01G11/56, H01M4/13, H01M4/48, H01M10/0562, H01M10/0585

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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	JP 06-349503 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 22	1-5, 7-11
Y	December 1994, paragraphs [0006]-[0013] (Family: none)	6, 12-13
Y	JP 2017-059455 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 23	6, 12-13
Y	March 2017, paragraph [0020] (Family: none)	
Y	JP 2008-084708 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 10 April 2008,	12-13
	claims, paragraph [0015] (Family: none)	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐ See patent family annex.
---	---

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 10 October 2018 (10.10.2018)	Date of mailing of the international search report 23 October 2018 (23.10.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01G11/00(2013.01)i, H01G11/56(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/48(2010.01)i,
H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

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))

Int.Cl. H01G11/00, H01G11/56, H01M4/13, H01M4/48, H01M10/0562, H01M10/0585

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 Y	JP 06-349503 A (三菱重工業株式会社) 1994. 12. 22, 段落 [0006] - [0013] (ファミリーなし)	1-5, 7-11 6, 12-13
Y	JP 2017-059455 A (パナソニック IPマネジメント株式会社) 2017. 03. 23, 段落 [0020] (ファミリーなし)	6, 12-13
Y	JP 2008-084708 A (日産自動車株式会社) 2008. 04. 10, 特許請求の範囲, 段落 [0015] (ファミリーなし)	12-13

❏ 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矛盾するものではなく、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

10. 10. 2018

国際調査報告の発送日

23. 10. 2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 晃洋

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

5D

3800