

(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2018-501644

(P2018-501644A)

(43) 公表日 平成30年1月18日 (2018.1.18)

| (51) Int.Cl.                   | F I           | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------------|-------------|
| <b>H O 1 G 11/02 (2013.01)</b> | H O 1 G 11/02 | 4 G O 4 8   |
| <b>H O 1 G 11/46 (2013.01)</b> | H O 1 G 11/46 | 5 E O 7 8   |
| <b>H O 1 G 11/32 (2013.01)</b> | H O 1 G 11/32 |             |
| <b>H O 1 G 11/04 (2013.01)</b> | H O 1 G 11/04 |             |
| <b>C O 1 G 45/02 (2006.01)</b> | C O 1 G 45/02 |             |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁)   |               |             |

(21) 出願番号 特願2017-526533 (P2017-526533)  
 (86) (22) 出願日 平成27年11月18日 (2015.11.18)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年6月1日 (2017.6.1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/061400  
 (87) 国際公開番号 W02016/081638  
 (87) 国際公開日 平成28年5月26日 (2016.5.26)  
 (31) 優先権主張番号 62/081,237  
 (32) 優先日 平成26年11月18日 (2014.11.18)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 506115514  
 ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシ  
 ティ オブ カリフォルニア  
 アメリカ合衆国, カリフォルニア州 94  
 607-5200, オークランド, フラン  
 クリン ストリート 1111, 12番  
 フロア  
 (74) 代理人 100140109  
 弁理士 小野 新次郎  
 (74) 代理人 100118902  
 弁理士 山本 修  
 (74) 代理人 100106208  
 弁理士 宮前 徹  
 (74) 代理人 100120112  
 弁理士 中西 基晴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性の相互接続された波状カーボンベースネットワーク (I C C N) 複合材料

## (57) 【要約】

多孔性の相互接続された波状カーボンベースネットワーク (I C C N) 複合材料、及びこの材料を形成するための方法を開示する。多孔性 I C C N 複合材料は、複数の孔を形成するように、相互接続され、相互に離れるように拡張した、複数のカーボン層で形成される。複数の孔内に、金属ナノ粒子が配置される。一実施形態では、光に曝すことのみに基づく、多孔性 I C C N 複合材料の製造方法が開示される。別の実施形態では、光に曝すことと、電着することとの、多孔性 I C C N 複合材料の製造方法が開示される。さらに別の例示的实施形態では、第1の電極と、この第1の電極から誘電体によって離間した第2の電極を有し、第1の電極と第2の電極との少なくとも一方が多孔性 I C C N 複合材料で形成されている、コンデンサが開示される。

【選択図】 図 4

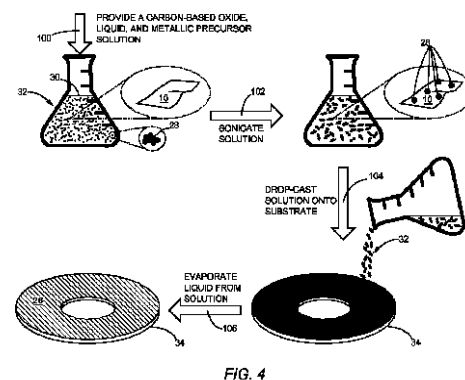


FIG. 4

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多孔性の相互接続された波状カーボンベースネットワーク（I C C N）複合材料であって、

複数の孔を形成するように、相互接続され、相互に離れるように拡張した、複数のカーボン層と、

前記複数の孔内に配置された金属ナノ粒子と、を備えた、前記多孔性 I C C N 複合材料。

## 【請求項 2】

前記複数の孔の平均短軸直径が、約 2 ナノメートルから約 50 ナノメートルの範囲である、請求項 1 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。 10

## 【請求項 3】

前記複数の孔の平均短軸直径が、約 50 ナノメートルから約 500 ナノメートルの範囲である、請求項 1 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

## 【請求項 4】

前記金属ナノ粒子がナノフラワ形状を有している、請求項 1 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

## 【請求項 5】

前記金属ナノ粒子が、金属粒子である、請求項 1 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

## 【請求項 6】

前記金属ナノ粒子が、金属酸化物粒子である、請求項 1 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。 20

## 【請求項 7】

前記金属ナノ粒子が、二酸化マンガン（ $MnO_2$ ）の粒子である、請求項 6 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

## 【請求項 8】

前記金属ナノ粒子が、二酸化ルテニウム（ $RuO_2$ ）の粒子である、請求項 6 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

## 【請求項 9】

前記金属ナノ粒子が、酸化コバルト（ $Co_3O_4$ ）の粒子である、請求項 6 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。 30

## 【請求項 10】

前記金属ナノ粒子が、酸化ニッケル（ $NiO$ ）の粒子である、請求項 6 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

## 【請求項 11】

前記金属ナノ粒子が、酸化鉄（ $Fe_2O_3$ ）の粒子である、請求項 6 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

## 【請求項 12】

前記金属ナノ粒子が、酸化銅（ $CuO$ ）の粒子である、請求項 6 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。 40

## 【請求項 13】

前記金属ナノ粒子が、三酸化モリブデン（ $MoO_3$ ）の粒子である、請求項 6 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

## 【請求項 14】

前記金属ナノ粒子が、五酸化バナジウム（ $V_2O_5$ ）の粒子である、請求項 6 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

## 【請求項 15】

前記金属ナノ粒子が、水酸化ニッケル（ $Ni(OH)_2$ ）の粒子である、請求項 6 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

## 【請求項 16】

前記複数のカーボン層の電気伝導性が約 0.1 ジーメンス/メートルより大である、請求項 1 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

【請求項 17】

前記多孔性 I C C N 複合材料が、約 900 ジーメンス/メートルから約 1750 ジーメンス/メートルの範囲の電気伝導性を有している、請求項 1 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

【請求項 18】

前記複数のカーボン層の単位質量あたりの総表面積が、少なくとも 1 グラムあたり 1500 平方メートルである、請求項 1 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

【請求項 19】

前記複数のカーボン層上の前記金属ナノ粒子がカバーする表面積の割合が、約 10% から約 95% の範囲である、請求項 1 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

【請求項 20】

前記多孔性 I C C N 複合材料が、約 2 ワット時/リットルから約 41 ワット時/リットルの範囲のエネルギー密度を提供する、請求項 1 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

【請求項 21】

金属前駆体とカーボンベースの酸化物との混合物を含むフィルムを提供することと、前記フィルムの少なくとも一部を光に曝して、

複数の孔を形成するように、相互接続され、相互に離れるように拡張した、複数のカーボン層と、

前記複数の孔内に配置された金属ナノ粒子であって、前記光が前記金属前駆体を前記金属ナノ粒子に変換する、前記金属ナノ粒子と、

を含む、多孔性の相互接続された波状カーボンベースネットワーク (I C C N) 複合材料を形成することと、を含む、多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 22】

前記金属前駆体と前記カーボンベースの酸化物との前記混合物で形成された前記フィルムを提供することが、

液体、前記金属前駆体、及び前記カーボンベースの酸化物を含む溶液を提供することと、

前記液体、前記金属前駆体、及び前記カーボンベースの酸化物を含む前記溶液を基板上に分配することと、

前記液体を前記溶液から蒸発させて前記フィルムを形成することと、を含む、請求項 21 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 23】

前記カーボンベースの酸化物が酸化黒鉛である、請求項 21 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 24】

前記金属ナノ粒子が、酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ ) の粒子である、請求項 21 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 25】

前記金属ナノ粒子が、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) の粒子である、請求項 21 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 26】

前記金属ナノ粒子が、酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) の粒子である、請求項 21 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 27】

前記金属ナノ粒子が、五酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) の粒子である、請求項 21 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 28】

前記金属ナノ粒子が、酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の粒子である、請求項 21 に記載の多孔性

10

20

30

40

50

ＩＣＣＮ複合材料の製造方法。

【請求項 29】

前記金属ナノ粒子が、酸化銅（ $\text{CuO}$ ）の粒子である、請求項 21 に記載の多孔性ＩＣＣＮ複合材料の製造方法。

【請求項 30】

前記金属ナノ粒子が、三酸化モリブデン（ $\text{MoO}_3$ ）の粒子である、請求項 21 に記載の多孔性ＩＣＣＮ複合材料の製造方法。

【請求項 31】

前記複数のカーボン層の電気伝導性が、約 0.1 ジーメンズ/メートルより大である、請求項 21 に記載の多孔性ＩＣＣＮ複合材料。

【請求項 32】

前記多孔性ＩＣＣＮ複合材料が、約 900 ジーメンズ/メートルから約 1750 ジーメンズ/メートルの範囲の電気伝導性を有している、請求項 21 に記載の多孔性ＩＣＣＮ複合材料。

【請求項 33】

第 1 の電極と、  
誘電体と、

前記第 1 の電極から前記誘電体によって離間した第 2 の電極であって、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との少なくとも一方が、多孔性の相互接続された波状カーボンベースネットワーク（ＩＣＣＮ）複合材料であって、

複数の孔を形成するように、相互接続され、相互に離れるように拡張した、複数のカーボン層と、

前記複数の孔内に配置された金属ナノ粒子と、

を備えた、多孔性ＩＣＣＮ複合材料を含む、前記第 2 の電極と、を備えた、コンデンサ。

【請求項 34】

前記複数の孔の平均短軸直径が、約 2 ナノメートルから約 550 ナノメートルの範囲である、請求項 33 に記載の多孔性ＩＣＣＮ複合材料。

【請求項 35】

前記複数の孔の平均短軸直径が、約 50 ナノメートルから約 500 ナノメートルの範囲である、請求項 33 に記載の多孔性ＩＣＣＮ複合材料。

【請求項 36】

前記金属ナノ粒子がナノフラワ形状を有している、請求項 33 に記載の多孔性ＩＣＣＮ複合材料。

【請求項 37】

前記金属ナノ粒子が、金属粒子である、請求項 33 に記載の多孔性ＩＣＣＮ複合材料。

【請求項 38】

前記金属ナノ粒子が、金属酸化物粒子である、請求項 33 に記載の多孔性ＩＣＣＮ複合材料。

【請求項 39】

前記金属ナノ粒子が、二酸化マンガン（ $\text{MnO}_2$ ）の粒子である、請求項 38 に記載の多孔性ＩＣＣＮ複合材料。

【請求項 40】

前記金属ナノ粒子が、二酸化ルテニウム（ $\text{RuO}_2$ ）の粒子である、請求項 38 に記載の多孔性ＩＣＣＮ複合材料。

【請求項 41】

前記金属ナノ粒子が、酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）の粒子である、請求項 38 に記載の多孔性ＩＣＣＮ複合材料。

【請求項 42】

前記金属ナノ粒子が、酸化ニッケル（ $\text{NiO}$ ）の粒子である、請求項 38 に記載の多孔

10

20

30

40

50

性 I C C N 複合材料。

【請求項 4 3】

前記金属ナノ粒子が、酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の粒子である、請求項 3 8 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

【請求項 4 4】

前記金属ナノ粒子が、酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) の粒子である、請求項 3 8 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

【請求項 4 5】

前記金属ナノ粒子が、三酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) の粒子である、請求項 3 8 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

10

【請求項 4 6】

前記金属ナノ粒子が、五酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) の粒子である、請求項 3 8 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

【請求項 4 7】

前記金属ナノ粒子が、水酸化ニッケル ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) の粒子である、請求項 3 8 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

【請求項 4 8】

前記複数のカーボン層の電気伝導性が約 0 . 1 ジーメンス / メートルより大である、請求項 3 3 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

【請求項 4 9】

前記多孔性 I C C N 複合材料が、約 9 0 0 ジーメンス / メートルから約 1 7 5 0 ジーメンス / メートルの範囲の電気伝導性を有している、請求項 3 3 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

20

【請求項 5 0】

前記複数のカーボン層の単位質量あたりの総表面積が、1 グラムあたり約 1 5 0 0 平方メートルから、1 グラムあたり約 1 6 2 0 メートルの範囲である、請求項 3 3 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

【請求項 5 1】

前記複数のカーボン層上の前記金属ナノ粒子がカバーする表面積の割合が、約 1 0 % から約 9 5 % の範囲である、請求項 3 3 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

30

【請求項 5 2】

前記多孔性 I C C N 複合材料が、約 2 ワット時 / リットルから約 4 1 ワット時 / リットルの範囲のエネルギー密度を提供する、請求項 3 3 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

【請求項 5 3】

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との少なくとも一方により、約 4 0 0 ファラッド / グラムから約 1 4 0 0 ファラッド / グラムの範囲の固有の静電容量が提供される、請求項 3 3 に記載のコンデンサ。

【請求項 5 4】

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との少なくとも一方により、約 2 ワット時 / リットルから約 4 1 ワット時 / リットルの範囲のエネルギー密度を提供する、請求項 3 3 に記載のコンデンサ。

40

【請求項 5 5】

前記第 1 の電極が複数の第 1 の延びた電極指を備え、前記第 2 の電極が、前記第 1 の延びた電極指とかみ合う複数の第 2 の延びた電極指を備えている、請求項 3 3 に記載のコンデンサ。

【請求項 5 6】

前記誘電体が酸化黒鉛 ( $\text{GO}$ ) を備えている、請求項 5 5 に記載のコンデンサ。

【請求項 5 7】

多孔性の相互接続された波状カーボンベースネットワーク (I C C N) 複合材料の製造方法であって、

50

複数の孔を形成するように、相互接続され、相互に離れるように拡張した、複数のカーボン層を含む多孔性 I C C N を形成することと、

前記複数の孔内に金属ナノ粒子を電着させることと、を含む、前記多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 58】

金属前駆体とカーボンベースの酸化物との混合物で形成されたフィルムを提供することであって、

液体、前記金属前駆体、及び前記カーボンベースの酸化物を含む溶液を提供することと、

前記液体、前記金属前駆体、及び前記カーボンベースの酸化物を含む前記溶液を基板上に分配することと、

前記液体を前記溶液から蒸発させて前記フィルムを形成することと、

を含む、提供することを含む、請求項 57 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 59】

前記カーボンベースの酸化物が酸化黒鉛である、請求項 58 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 60】

前記金属ナノ粒子が、酸化ルテニウム ( $RuO_2$ ) の粒子である、請求項 58 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 61】

前記金属ナノ粒子が、酸化コバルト ( $Co_3O_4$ ) の粒子である、請求項 58 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 62】

前記金属ナノ粒子が、酸化ニッケル ( $NiO$ ) の粒子である、請求項 58 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 63】

前記金属ナノ粒子が、五酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) の粒子である、請求項 58 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 64】

前記金属ナノ粒子が、酸化鉄 ( $Fe_2O_3$ ) の粒子である、請求項 58 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 65】

前記金属ナノ粒子が、酸化銅 ( $CuO$ ) の粒子である、請求項 58 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 66】

前記金属ナノ粒子が、三酸化モリブデン ( $MoO_3$ ) の粒子である、請求項 58 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 67】

前記複数のカーボン層の電気伝導性が、約 0.1 ジーメンス/メートルより大である、請求項 58 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

【請求項 68】

前記多孔性 I C C N 複合材料が、約 900 ジーメンス/メートルから約 1750 ジーメンス/メートルの範囲の電気伝導性を有している、請求項 58 に記載の多孔性 I C C N 複合材料。

【請求項 69】

前記複数の孔内に前記金属ナノ粒子を電着させることが、

前記多孔性 I C C N を、金属前駆体を有する水溶液に浸すことと、

前記多孔性 I C C N を通して電流を印加して、前記金属ナノ粒子を前記複数の孔内に電着させることと、

10

20

30

40

50

を含む、請求項 5 7 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【請求項 7 0】

前記電流は、1 平方センチメートルあたり少なくとも 2 5 0 マイクロアンペアの電流密度を有する、請求項 6 9 に記載の多孔性 I C C N 複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願の相互参照

本出願は、2 0 1 4 年 1 1 月 1 8 日に出願された、米国仮特許出願第 6 2 / 0 8 1 , 2 3 7 号の優先権を主張する。この開示は参照することにより、その全体が、本明細書に組み込まれる。

10

【0 0 0 2】

本開示は、エネルギー密度が増大するとともに、出力密度が増大した、多孔性の相互接続された波状カーボンベースネットワーク ( I C C N ) 複合材料に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

電気化学コンデンサにより、電池及びコンデンサなどの慣習的な貯蔵媒体に比べて顕著な利点を与えられ、慣習的なコンデンサよりも著しく高いエネルギー密度が提供され、また、電池に比べてより高い出力及び長いサイクル寿命が示される。電気化学コンデンサは、2 つの一般的なカテゴリ、すなわち、電気二層コンデンサ ( E D L C ) と擬似コンデンサとに分けることができる。E D L C は、電極と電解質との間の界面に静電荷を貯蔵し、ここで、電荷が電極表面に蓄積される。E D L C 電極の最も重要な性質は、蓄積された電荷量が露出した表面積に関連することから、表面積が大きく、多孔率が高いことである。

20

【0 0 0 4】

カーボンナノチューブ、2 次元単原子の密なカーボンシート、及び活性炭 ( A C ) などの、近年のカーボン材料の発展により、E D L C における活性材料としてのそれらの使用に繋がってきている。2 次元単原子の密なカーボンシートは、その著しく大きい表面積、優れた電気伝導性及び熱伝導性、電気化学的安定性、ならびに機械的特性により、そのような用途に最も魅力的な材料の 1 つである。カーボンベースの E D L C により、1 グラムあたり 5 5 0 ファラッドもの理論上の静電容量が提供され得るが、この静電容量は、特に電気化学電池に比べ、多くの実際の用途については不足している。電極材料の酸化還元反応に基づく擬似コンデンサは、E D L C よりも静電容量が 1 0 倍高くなり得るが、出力密度が低く、サイクルの安定性が低いことに起因して、その広範囲にわたる用途が制限されてきていた。

30

【0 0 0 5】

擬似コンデンサでは、表面、及び表面に近い位置のみが、酸化還元反応を介して電荷の貯蔵に寄与することができる。ここでは、電極材料は、一般的に使用される金属酸化物が導電性ポリマである。金属酸化物の内、酸化ルテニウム (  $RuO_2$  ) は、その著しく高い特有の静電容量 ( 1 グラムあたり 1 3 0 0 ~ 2 2 0 0 ファラッド )、高度に可逆性の蓄電・放電特性、広い電位窓、及び高い電気伝導性 ( 1 センチメートルあたり  $10^5$  ジーメンズ ) に起因して、擬似コンデンサの用途のための材料として広く研究されてきた。擬似コンデンサの電極としての  $RuO_2$  の実際の用途のために、出力密度及びサイクル寿命を向上させなければならない。

40

【発明の概要】

【0 0 0 6】

多孔性の相互接続された波状カーボンベースネットワーク ( I C C N ) 複合材料、及びこの材料を形成するための方法を開示する。多孔性 I C C N 複合材料は、複数の孔を形成するように、相互接続され、相互に離れるように拡張した、複数のカーボン層で形成されている。複数の孔内には、金属ナノ粒子が配置される。

【0 0 0 7】

50

本発明者らは、EDLCのメリットと擬似コンデンサのメリットとが合わせられ、各々の個別の技術の欠点を克服した、ハイブリッドシステムを開発することに集中してきた。本明細書に開示されるそのようなハイブリッド電気化学コンデンサにより、エネルギー密度及び出力密度が向上し、また、サイクルの安定性が向上する。本発明者らは、高い電気伝導性のカーボン-金属酸化物ナノコンポジットが、カーボンの電気伝導性及び金属酸化物の高い静電容量から利益が得られ、こうして、高いエネルギー密度と高い出力密度との両方を有するシステムを提供する見込みがある、ハイブリッド電気化学コンデンサのための電極として注目されるものと識別した。

#### 【0008】

本発明者らは、たとえば、必要な前処理ステップ数を制限することを含み、それにより、産業における実際の拡大用途のためのこれら方法の可能性を最大化する、電気化学コンデンサの準備のためのステップ数を最小にするための方法をも識別してきた。

10

#### 【0009】

マイクロ超コンデンサと呼ばれる小スケールの超コンデンサは、微小電子機器に給電するための見込みのあるエネルギー源として出現した。本発明者らは、たとえば、小型のかみ合った超コンデンサ用途における、カーボンベース/ $\text{RuO}_2$ 電極などのカーボンベースの電極の使用の、慣習的な平行板超コンデンサを超える、カーボンベース/ $\text{RuO}_2$ 電極のマイクロ超コンデンサにおける用途を識別した。この顕著な利点により、ハイブリッド材料をパターン形成された微小電極に形成及び処理することの困難性の特性が回避される。

20

#### 【0010】

本明細書に記載の用途に有用であるカーボン材料の特定の所望の特徴には、広い表面積、制御された多孔率、及び、電極への処理の容易性が含まれている。カーボンと金属酸化物との組合せにより、現在商業利用可能である、超コンデンサのエネルギー密度をこれまで制限してきた純粋なカーボン電極に比べ、高い固有の静電容量を有するハイブリッド電極となる。本明細書に記載の主題は、慣習的な準備及び製造プロセスの責務である多くの問題を避ける方式で、カーボン/金属酸化物電極の、異なる構造及び構成、特に、小型化した電子機器の超コンデンサへの準備及びプロセスをも提供する。本発明者らは、エネルギー密度が増大し、出力密度が増大したエネルギー貯蔵デバイスのための電極を形成するのに有用である複合材料、及び、商業上スケーラブルな、複合材料の製造方法を識別し、本明細書に記載した。

30

#### 【0011】

一態様では、複数の孔を形成するように、相互接続され、相互に離れるように拡張した、複数のカーボン層と、複数の孔に配置された金属ナノ粒子と、を備えた、多孔性の相互接続された波状カーボンベースネットワーク(ICCN)複合材料が本明細書に記載されている。いくつかの実施形態では、多孔性ICCNは、約2ナノメートルから約550ナノメートルの範囲の、複数の孔の平均短軸直径を有している。いくつかの実施形態では、多孔性ICCNは、約10ナノメートルから約450ナノメートル、約25ナノメートルから約400ナノメートル、約50ナノメートルから約350ナノメートル、約75ナノメートルから約300ナノメートル、または、約100ナノメートルから約250ナノメートルの範囲の、複数の孔の平均短軸直径を有している。いくつかの実施形態では、この範囲は、約50ナノメートルから約500ナノメートルである。

40

#### 【0012】

いくつかの実施形態では、金属ナノ粒子がナノフラワ形状を有している、多孔性ICCN複合材料が提供される。特定の用途では、金属ナノ粒子は、金属粒子である。さらなる、または追加の実施形態では、金属ナノ粒子は金属酸化物粒子である。いくつかの実施形態では、金属ナノ粒子は、二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )、二酸化ルテニウム( $\text{RuO}_2$ )、酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )、酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化銅( $\text{CuO}$ )、三酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )、五酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、水酸化ニッケル( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )、またはそれらの1つまたは複数の組合せの粒子である。

50



## 【 0 0 1 3 】

別の態様では、複数のカーボン層の電気伝導性が約 0.1 ジーメンズ/メートルより大である多孔性 ICCN 複合材料が提供される。いくつかの実施形態では、多孔性 ICCN 複合材料は、約 900 ジーメンズ/メートルから約 1750 ジーメンズ/メートルの範囲の電気伝導性を有している。いくつかの実施形態では、約 0.5 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 1 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 5 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 10 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 15 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 25 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 50 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 100 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 200 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 300 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 400 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 500 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 600 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 700 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 800 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 900 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 1,000 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 1,100 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 1,200 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 1,300 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 1,400 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 1,500 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 1,600 ジーメンズ/メートルより大であるか、約 1,700 ジーメンズ/メートルより大である電気伝導性を有する多孔性 ICCN 複合材料が提供される。

10

## 【 0 0 1 4 】

20

本明細書に記載の主題の別の態様は、複数のカーボン層の単位質量あたりの総表面積が、少なくとも 1 グラムあたり約 1,500 平方メートルであるか、少なくとも 1 グラムあたり約 2,000 平方メートルであるか、少なくとも 1 グラムあたり約 3,000 平方メートルであるか、少なくとも 1 グラムあたり約 4,000 平方メートルであるか、少なくとも 1 グラムあたり約 5,000 平方メートルであるか、少なくとも 1 グラムあたり約 10,000 平方メートルであるか、少なくとも 1 グラムあたり約 15,000 平方メートルであるか、少なくとも 1 グラムあたり約 25,000 平方メートルである、多孔性 ICCN 複合材料である。

## 【 0 0 1 5 】

30

本明細書に記載の主題のさらに別の態様は、複数のカーボン層上の金属ナノ粒子がカバーする表面積の割合が、約 10% から約 95% の範囲である、多孔性 ICCN 複合材料である。いくつかの実施形態では、複数のカーボン層上の金属ナノ粒子がカバーする表面積の割合は、少なくとも約 15% であるか、少なくとも約 20% であるか、少なくとも約 25% であるか、少なくとも約 30% であるか、少なくとも約 35% であるか、少なくとも約 40% であるか、少なくとも約 45% であるか、少なくとも約 50% であるか、少なくとも約 60% であるか、少なくとも約 70% であるか、少なくとも約 80% であるか、少なくとも約 90% であるか、少なくとも約 95% である。

## 【 0 0 1 6 】

40

本明細書に記載の主題の別の態様は、多孔性 ICCN 複合材料であって、この多孔性 ICCN 複合材料が、約 2 ワット時/リットルから約 41 ワット時/リットルの範囲のエネルギー密度を提供する、多孔性 ICCN 複合材料である。特定の実施形態では、多孔性 ICCN 複合材料は、少なくとも約 2 ワット時/リットルであるか、少なくとも約 5 ワット時/リットルであるか、少なくとも約 10 ワット時/リットルであるか、少なくとも約 15 ワット時/リットルであるか、少なくとも約 20 ワット時/リットルであるか、少なくとも約 25 ワット時/リットルであるか、少なくとも約 30 ワット時/リットルであるか、少なくとも約 35 ワット時/リットルであるか、少なくとも約 40 ワット時/リットルである、エネルギー密度を提供する。

## 【 0 0 1 7 】

記載の主題の追加の態様は、多孔性 ICCN 複合材料の製造方法である。たとえば、一実施態様では、本方法は、金属前駆体とカーボンベースの酸化物との混合物を含むフィル

50

ムを提供することと、このフィルムの少なくとも一部を光に曝して、複数の孔を形成するように、相互接続され、相互に離れるように拡張した、複数のカーボン層と、複数の孔に配置された金属ナノ粒子であって、光が金属前駆体を金属ナノ粒子に変換する、金属ナノ粒子と、を含む、多孔性の相互接続された波状カーボンベースネットワーク（ＩＣＣＮ）複合材料を形成することと、を含んでいる。さらに、または追加の実施形態では、多孔性ＩＣＣＮ複合材料の製造方法であって、金属前駆体とカーボンベースの酸化物との混合物で形成されたフィルムを提供することには、液体、金属前駆体、及びカーボンベースの酸化物を含む溶液を提供することと、液体、金属前駆体、及びカーボンベースの酸化物を含む溶液を基板上に分配することと、液体を溶液から蒸発させてフィルムを形成することと、が含まれる、方法が提供される。一実施形態では、多孔性の相互接続された波状カーボンベースネットワーク（ＩＣＣＮ）複合材料の製造方法であって、複数の孔を形成するために、相互接続され、相互に離れるように拡張した、複数のカーボン層を含む多孔性ＩＣＣＮを形成することと、複数の孔内に金属ナノ粒子を電着させることと、を含む、方法が提供される。別の実施形態では、本方法には、金属前駆体とカーボンベースの酸化物との混合物で形成されたフィルムを提供することであって、液体、金属前駆体、及びカーボンベースの酸化物を含む溶液を提供することと、液体、金属前駆体、及びカーボンベースの酸化物を含む溶液を基板上に分配することと、液体を溶液から蒸発させてフィルムを形成することと、を含む、提供することが含まれる。特定の用途では、カーボンベースの酸化物は酸化黒鉛である。

10

20

30

40

50

#### 【 0 0 1 8 】

別の態様では、金属ナノ粒子の複数の孔内への電着方法には、多孔性ＩＣＣＮを、金属前駆体を有する水溶液に浸すことと、多孔性ＩＣＣＮを通して電流を印加して、金属ナノ粒子を複数の孔内に電着させることと、が含まれる。いくつかの実施形態では、電流は、１平方センチメートルあたり少なくとも約２５０マイクロアンペアの電流密度を有する。いくつかの実施形態では、電流は、１平方センチメートルあたり少なくとも約３５０マイクロアンペア、１平方センチメートルあたり少なくとも約４５０マイクロアンペア、１平方センチメートルあたり少なくとも約５５０マイクロアンペア、１平方センチメートルあたり少なくとも約６５０マイクロアンペア、１平方センチメートルあたり少なくとも約７５０マイクロアンペア、または、１平方センチメートルあたり少なくとも約１０００マイクロアンペアの電流密度を有する。

#### 【 0 0 1 9 】

例示的实施形態では、光に曝することのみの、多孔性ＩＣＣＮ複合材料の製造方法が開示される。別の例示的实施形態では、光に曝することと、電着することとの、多孔性ＩＣＣＮ複合材料の製造方法が開示される。さらに別の例示的实施形態では、第１の電極と、この第１の電極から誘電体によって離間した第２の電極とを有し、第１の電極と第２の電極との少なくとも一方が多孔性ＩＣＣＮ複合材料で形成されている、コンデンサが開示されている。

#### 【 0 0 2 0 】

当業者であれば、添付図面と関連して、以下の詳細な説明を読んだ後に、本開示の範囲を理解し、また、本開示のさらなる態様を認識するであろう。

#### 【 0 0 2 1 】

本明細書に組み込まれるとともに、本明細書の一部を形成する添付図面は、本開示のいくつかの態様を示しており、記載とともに、本開示の原理を説明する役割を果たす。

#### 【 図面の簡単な説明 】

#### 【 0 0 2 2 】

【 図 １ 】 カーボンベースの酸化物の破片の断面図を示す。

【 図 ２ 】 図 １ のカーボンベースの酸化物の破片から酸素を分離して得られた多孔性の相互接続された波状カーボンベースネットワーク（ＩＣＣＮ）の断面図を示す。

【 図 ３ 】 図 ２ の多孔性ＩＣＣＮの孔内に分配された金属ナノ粒子を含む多孔性ＩＣＣＮ複合材料の断面図を示す。

【図4】カーボンベースの酸化物の破片及び金属前駆体を含むカーボンベースフィルム複合材料の製造プロセスを示す。

【図5】図5Aは図4のカーボンベースフィルム複合材料の部分を低減して、図3の多孔性ICCN複合材料で形成された電極パターンとする、コンピュータによる指向性レーザーを使用して形成された、かみ合うような電極を示す。図5Bは図5Aに形成されて示された、かみ合った電極を使用して形成されたマイクロ超コンデンサの分解図である。図5B'は図5Aに示した、かみ合った電極を示す上面図である。図5Cは完全に組み立てられた図5Bのマイクロ超コンデンサを示す等角図である。

【図6】金属ナノ粒子を図2の多孔性ICCNに付加して、図3の多孔性ICCN複合材料を形成するための電着プロセスを示すフローチャートである。

【図7A】多孔性ICCN複合材料を含む電極の一部のSEM画像である。

【図7B】図7AのSEM画像をより拡大した図である。

【図7C】電着した $MnO_2$ のナノフラワ形態構造のSEM画像である。

【図7D】多孔性ICCN複合材料の断面のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下に説明する実施形態により、当業者が本開示を実施することが可能になる。添付図面に照らして以下の記載を読むことで、当業者は、本開示のコンセプトを理解し、本明細書に具体的には示されていない、それらコンセプトの用途を認知するであろう。これらコンセプト及び用途は、本開示及び添付の特許請求の範囲の範囲内にあることを理解されたい。

【0024】

層、領域、または基板などの要素が、別の要素に対し「over」、「on」、「in」であるか、「上」(「onto」)に延びているものと言及された場合、他の要素を直接覆っている(over)、他の要素の直上にある(on)、直接他の要素内にある(in)、もしくは、他の要素上に延びている(onto)場合があり、または、介在要素も存在し得る場合があることを理解されたい。対照的に、ある要素が別の要素に対し「directly over」、「directly on」、「directly in」、または「directly onto」で延びているものと言及された場合、介在要素は存在しない。ある要素が別の要素に対し、「connected」または「coupled」とされていると言及された場合、ある要素は、他の要素に直接接続されているか結合している場合があるか、介在要素が存在する場合がある。対照的に、ある要素が別の要素に対し「directly connected」または「directly coupled」されているものと言及された場合、介在要素は存在しない。

【0025】

「below(の下)」、「above(の上)」、「upper(上の)」、「lower(下の)」、「horizontal(水平な)」、または「vertical(垂直の)」

などの相対的用語は、本明細書において、図に示すように、1つの要素、層、または領域の、別の要素、層、または領域に対する関係を記載するのに使用され得る。これら用語及び、上述した用語は、図に示す向きに加え、デバイスの様々な向きを包含することが意図されていることを理解されたい。

【0026】

本開示の目的に関し、特定の実施形態では、複数のカーボン層に関して、相互に離れるように拡張する、拡張との用語は、カーボン層の隣接する層の一部は、少なくとも2ナノメートル離間していることを意味している。さらに、本開示の目的に関し、特定の実施形態では、複数のカーボン層も、約0.1ジーメンズ/メートルより大である電気伝導性を有するものとして規定される。さらにまた、複数のカーボン層の各々は、ただ1つの炭素原子の厚みを有する2次元材料であるものとして規定される。

【0027】

10

20

30

40

50

図 1 は、単原子の厚みの複数のカーボンシート 12 を有する、カーボンベースの酸化物 10 の破片の断面図を示している。酸素原子 14 は、単原子の厚みの複数のカーボンシート 12 の各々の間に位置している。カーボンベースの酸化物 10 に適切な材料は、通常、酸化黒鉛と呼ばれる。約 5 ミリワットから約 350 ミリワットの範囲の出力を有する指向性ライトにより、酸素原子がいくつかの炭素原子と合わさって、単原子の厚みの複数のカーボンシート 12 を各位置で分離させる二酸化炭素ガスを形成する。二酸化炭素ガスは、カーボンベースの酸化物 10 から離脱し、それにより、カーボンベースの酸化物 10 から酸素を分離する。

#### 【0028】

図 2 は、図 1 のカーボンベースの酸化物 10 から酸素を分離して得られた、多孔性の相互接続された波状カーボンベースネットワーク (ICCN) 16 の断面図を示している。多孔性 ICCN 16 は、複数の孔 20 を形成するように、相互接続され、相互に離れるように拡張した、拡張され、相互接続された複数のカーボン層 18 を備えている。複数の孔 20 の平均短軸直径は、2 ナノメートルから 550 ナノメートルの範囲である。例示的实施形態では、平均短軸直径は、50 ナノメートルから 500 ナノメートルの範囲である。

#### 【0029】

図 3 は、複数の孔 20 内に分配された金属ナノ粒子 24 を含む多孔性 ICCN 複合材料 22 の断面図を示している。金属ナノ粒子 24 は、限定ではないが、二酸化マンガン ( $MnO_2$ )、二酸化ルテニウム ( $RuO_2$ )、酸化コバルト ( $Co_3O_4$ )、酸化ニッケル ( $NiO$ )、酸化鉄 ( $Fe_2O_3$ )、酸化銅 ( $CuO$ )、三酸化モリブデン ( $MoO_3$ )、五酸化バナジウム ( $V_2O_5$ )、水酸化ニッケル ( $Ni(OH)_2$ )、またはそれらの組合せの粒子とすることができる。さらに他の実施形態では、金属ナノ粒子は、限定ではないが、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、金 (Au)、及びそれらの組合せを含む金属粒子である。さらに、少なくともいくつかの実施形態では、金属ナノ粒子は、限定ではないが、ナノフラワ形状、破片形状、及びそれらの組合せを含む形状を有している。

#### 【0030】

少なくとも 1 つの実施形態では、多孔性 ICCN 複合材料 22 は、900 ジーメンス/メートルより大である電気伝導性を有している。さらに、拡張され、相互接続された複数のカーボン層 18 の単位質量あたりの総表面積は、1 グラムあたり 1500 平方メートルから、1 グラムあたり 1620 平方メートルの範囲である。さらにまた、拡張され、相互接続された複数のカーボン層 18 上の金属ナノ粒子 24 がカバーする表面積の割合は、約 50% から約 95% の範囲である。

#### 【0031】

多孔性 ICCN 複合材料 22 は、コンデンサ構成内で充電される場合、2 ワット時/リットルから 41 ワット時/リットルの範囲のエネルギー密度を提供する。少なくともいくつかの実施形態では、多孔性 ICCN 複合材料 22 は、コンデンサ構成内で充電される場合、2 ワット時/リットルから 20 ワット時/リットルの範囲のエネルギー密度を提供する。さらに他の実施形態では、多孔性 ICCN 複合材料 22 は、コンデンサ構成内で充電される場合、20 ワット時/リットルから 41 ワット時/リットルの範囲のエネルギー密度を提供する。

#### 【0032】

図 4 は、カーボンベースの酸化物 10 (図 1) 及び金属前駆体 28 を含むカーボンベースの複合材料のフィルム 26 の製造プロセスを示す図である。金属前駆体 28 は、限定ではないが、塩化ルテニウム水和物 ( $RuCl_3$ )、塩化コバルト ( $CoCl_2$ )、塩化ニッケル ( $NiCl_2$ )、塩化バナジウム ( $VCl_3$ )、塩化鉄 ( $FeCl_3$ )、塩化銅 ( $CuCl_2$ )、塩化モリブデン ( $MoCl_3$ )、ヘキサクロロ白金酸 ( $H_2PtCl_6$ )、ヘキサクロロパラジウム ( $H_2PdCl_6$ )、テトラクロロ金酸 ( $HAuCl_4$ )、及びそれらの組合せとすることができる。

#### 【0033】

10

20

30

40

50

このプロセスは、溶液 32 内のカーボンベースの酸化物 10、液体 30、及び金属前駆体 28 を提供することで開始される（ステップ 100）。このプロセスは、溶液 32 を超音波処理して、金属前駆体 28 及びカーボンベースの酸化物 10 の分散及び懸濁を増大させることによって継続される（ステップ 102）。超音波処理の後に、金属前駆体 28 は、カーボンベースの酸化物 10 上に直接分散される。このプロセスは、溶液を基板 34 上にドロップキャストリングすることによって継続される（ステップ 104）。次に、液体 30 を溶液 32 から蒸発させるステップが開始される（ステップ 106）。液体 30 の蒸発は、熱とエアフローを使用して強制的に乾燥させるか、比較的湿度の低い環境で自然乾燥させることができる。少なくとも 1 つの実施形態では、液体 30 は、イオンが除去された水である。

10

#### 【0034】

図 5A ~ 図 5C は、図 3 の多孔性 ICCN 複合材料 22 で形成された第 1 の電極 38 及び第 2 の電極 40 を有するマイクロ超コンデンサ 36 を形成するための例示的プロセスを示している。コンピュータ 44 上で設計された電極パターン 42 は、ライトを使用してカーボンベースの複合材料のフィルム 26 の一部を低減して、第 1 の電極 38 と第 2 の電極 40 とにすることにより、基板 34 上のカーボンベースの複合材料のフィルム 26 にパターン形成することができる。例示的プロセスは、コンピュータ 44 が、フィルム 26 の一部がライト 46 を吸収し、多孔性 ICCN 複合材料（複数可）に変換されて、第 1 の電極 38 と第 2 の電極 40 とを実現するように、光源 48 から出力されるライト 46 の位置及び出力を制御する際に開始される（ステップ 200）。

20

#### 【0035】

この例示的实施形態では、光源 48 は、径方向のバス R 及び弧状のバス に沿って径方向に、コンピュータ 44 によって位置決めされたレーザダイオードである。レーザの正確さを使用することにより、電極パターン 42 などのコンピュータで設計されたパターンをカーボンベースの複合材料のフィルム 26 に再現して、第 1 の電極 38 及び第 2 の電極 40 を提供するのに、ディスクに直接ラベリングするドライブが使用可能である。コンピュータ 44 によって与えられた光源 48 の精密制御により、第 1 の電極 38 と第 2 の電極 40 とをかみ合わせることができる。第 1 の電極 38 及び第 2 の電極 40 は、図 5B に示すように、パッケージ基板 50 に移される。

#### 【0036】

図 5B' の上面図にもっともよく見られるように、カーボンベースの酸化物 10 は、電極指 38D を有する第 1 の電極 38 と、電極指 40D を有する第 2 の電極 40 との間の良好な絶縁体としての役割を果たす。電極指 38D 及び 40D の例示的な長さ L は、約 4800 マイクロメートルである。電極指 38D 及び 40D の例示的な幅 W は、約 1770 マイクロメートルである。しかし、第 1 の電極 38 及び第 2 の電極 40 の寸法は拡張可能であり、カーボンベースの酸化物 10 を剥離するのに使用される光の波長により、ナノスケールに限定されるのみである。

30

#### 【0037】

具体的には、図 5B は、電気伝導性である拡張及び相互接続された複数のカーボン層 18（図 3）を含む、多孔性 ICCN 複合材料 22（図 3）で形成された第 1 の電極 38 及び第 2 の電極 40 を備えたマイクロ超コンデンサ 36 の分解図である。多孔性 ICCN 複合材料 22 は、900 ジーメンス/メートルから約 1738 ジーメンス/メートルの範囲の電気伝導性を有している。さらに、第 1 の電極 38 と第 2 の電極 40 との少なくとも一方により、1100 ファラッド/グラムから 1400 ファラッド/グラムの範囲の固有の静電容量が提供される。任意選択的に、第 1 の電極 38 と第 2 の電極 40 との一方は金属で形成することができるが、第 1 の電極 38 と第 2 の電極 40 との残りの一方は、多孔性 ICCN 複合材料 22 で形成されることを理解されたい。しかし、第 1 の電極 38 及び第 2 の電極 40 は、通常は、二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）層などの絶縁層 52 を有する、ポリエチレンテレフタレート（PET）またはシリコン（Si）などの基板 50 上に移されたフィルム 26 からレーザで削られる。

40

50

## 【 0 0 3 8 】

第 1 の導電性ストリップ 5 4 と第 2 の導電性ストリップ 5 6 とは、第 1 の電極 3 8 と第 2 の電極 4 0 と相互作用して、外部の回路（図示せず）と結合するための電気伝導性端子を提供している。マイクロ超コンデンサ 3 6 によって給電される例示的な外部の回路は、限定ではないが、集積回路、及び、電力が供給される他のマイクロスケールのデバイスとすることができる。電氣的に非伝導性であるライナ 5 8 は、第 1 の導電性ストリップ 5 4 及び第 2 の導電性ストリップ 5 6 と相互作用する第 1 の電極 3 8 の一部及び第 2 の電極 4 0 の一部を覆っている。ライナ 5 8 は中心窓を含んでおり、この窓を通して、電解質 6 0 が第 1 の電極 3 8 及び第 2 の電極 4 0 と接触して配置される。ポリイミドのテープをライナ 5 8 として使用することができる。電解質は、イオン液体と混合された熱分解法シリカ（F S）のナノパウダーなどの、ゲル状の電解質とすることができる。例示的イオン液体は、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドである。別の適切なゲル状の電解質は、ポリ（ビニルアルコール）（P V A）- H<sub>2</sub> S O<sub>4</sub> などのヒドロゲルである。他の電解質も適切であるが、開示の電解質により、約 2 . 5 V の最大帯電電圧と最小放電電圧との間の電圧窓が提供される。

10

## 【 0 0 3 9 】

図 5 C は、完全に組み立てられたマイクロ超コンデンサ 3 6 を示している。この例示的図では、第 1 の導電性ストリップ 5 4 が正の端子になり、第 2 の導電性ストリップ 5 6 が負の端子になっている。第 1 の導電性ストリップ 5 4 と第 2 の導電性ストリップ 5 6 とは、銅（C u）、アルミニウム（A l）、及び / または、多孔性 I C C N 複合材料 2 2 に含まれる追加の構造などの導電体から形成することができることを理解されたい。

20

## 【 0 0 4 0 】

第 1 の電極 3 8 及び第 2 の電極 4 0 は、こうして、図 5 B 及び図 5 C に示すように、電解質のオーバーコートを受領した後に、平坦なマイクロ超コンデンサのための構成要素として直接使用することができる。慣習的な微小形成方法とは異なり、図 5 A に示す指向性レーザのスクライビング技術は、マスク、高額な材料、前処理、またはクリーンルームの操作を必要としない。さらに、指向性レーザのスクライビング技術は費用効果が高く、容易に拡張することができる。

## 【 0 0 4 1 】

マクロスケールとナノスケールとの間には、電力集積回路に給電するのに使用可能であるマイクロ超コンデンサの範囲を含むサブミクロンスケールである。それとして、これらマイクロ超コンデンサは、集積回路とマイクロ超コンデンサが単一の集積回路パッケージに形成することができるように、集積回路に組み込むことができる。

30

## 【 0 0 4 2 】

本開示の多孔性 I C C N 複合材料 2 2 も、乗用車のサイズの電気自動車に給電するのに十分な電荷蓄積容量を提供する、電解質によって分けられた比較的大きい第 1 の電極と第 2 の電極とを形成するのに使用可能である。さらに、本開示に従って形成された超コンデンサも、電力需要がピークである間に産業上の電力網に電力を供給するのに使用することができる。たとえば、本開示に係る超コンデンサの第 1 の電極 3 8 及び第 2 の電極 4 0 は、メガワットの容量の電力網にピーク電力を供給するサイズとすることができる。

40

## 【 0 0 4 3 】

図 6 は、金属ナノ粒子を多孔性 I C C N 1 6（図 2）に付加して、図 3 の多孔性 I C C N 複合材料 2 2 を形成するための例示的電着プロセスを示すフローチャートである。電着プロセスは、多孔性 I C C N 1 6 の形成で開始される（ステップ 3 0 0）。多孔性 I C C N 1 6 は、カーボンベースの酸化物 1 0（図 1）を、光源 4 8 からの光に曝すことによって形成され得る（図 5 A）。少なくとも 1 つの実施形態では光源 4 8 にレーザを使用するが、フラッシュランプ及び他の同等に高輝度の光源が、カーボンベースの酸化物を低減して多孔性 I C C N 1 6 とするのに使用可能であることを理解されたい。電着プロセスは、多孔性 I C C N 1 6 を、金属前駆体 2 8 を有する水溶液に浸すことで継続される（ステップ 3 0 2）。多孔性 I C C N 1 6 は、作動電極として使用され、複数の孔 2 0 への金属ナ

50

ノ粒子24の電着(図2及び図3)は、多孔性ICCN16を通して電流を印加することによって達成される(ステップ304)。電着は、所定の時間に達するまで継続され(ステップ306)、この時間に達すると、電着が終了する(ステップ308)。

#### 【0044】

少なくとも1つの実施形態では、電着ステップ304において電着された金属粒子は、二酸化マンガ(  $\text{MnO}_2$  )粒子である。この場合、金属前駆体は、0.1モルの硝酸ナトリウム(  $\text{NaNO}_3$  )溶液内の0.02モルの硝酸マンガ(  $\text{Mn(NO}_3)_2$  )である。

#### 【0045】

例示的实施形態では、標準的な3電極の電着セットアップが、金属ナノ粒子の電着に使用可能である。たとえば、多孔性ICCN16は作動電極として使用され、銀(  $\text{Ag}$  )または塩化銀(  $\text{AgCl}$  )は基準電極として使用され、白金フォイルは対電極として使用される。多孔性ICCN16を通して印加される例示的電流は、1平方センチメートルあたり約250マイクロアンペアの電流密度を有する。電着ステップ(304)に電流を印加するための所定の時間は、所望の金属ナノ粒子の堆積の量に比例する。所定の時間は、約3分から約960分の範囲である。一実施形態では、所定の時間は、30分から240分の範囲である。別の実施形態では、所定の時間は、240分から480分の範囲である。さらに別の実施形態では、所定の時間は、480分から960分の範囲である。電着ステップ304のためのこれら所定の時間の範囲内で、孔20内の、拡張され、相互接続された複数のカーボン層18(図3)上に電着した金属ナノ粒子がカバーする表面積の割合は、約10%から約95%の範囲である。

#### 【0046】

3Dマクロ多孔性ICCN/ $\text{MnO}_2$ 電極の合成及び特徴付け

高エネルギー密度及び高電力の超コンデンサ電極を実験的に実現するために、相互接続された波状カーボンベースネットワーク(ICCN)の一形態である、高度に導電性で広い表面積の3Dレーザによって削られたグラフェン(LSG)のフレームワークを、図3に概略的に示すように $\text{MnO}_2$ と結合した。ICCNは、我々が以前に報告した方法の後にGOフィルムをレーザスクライビングすることで提供した。この際、色が黄褐色から黒に変化する。ICCNは次いで、以下の方法セクションにおいて記載した電気化学的堆積技術を使用して、もとの位置において $\text{MnO}_2$ でコートした。ICCN電極は、電着、 $\text{MnO}_2$ の負荷の可視指示の後に、色が暗くなることに留意されたい。作用物質の導電性及び質量負荷が、超コンデンサ電極の電気化学的作用に顕著な影響があることは、よく受け入れられている。ここで、 $\text{MnO}_2$ の質量負荷は、堆積電流及び堆積時間を調整することによって制御される。 $\text{MnO}_2$ の負荷は、印加電流0.25mA/cm<sup>2</sup>かつ、~6µg/分と見積もられる平均堆積率において、堆積時間に対してほぼ線形に変化する。

#### 【0047】

興味深い電気的特性に加え、ICCN/ $\text{MnO}_2$ 電極は、モノリスティックであり、大きい機械的変形の下で、優れた機械的完全性を示す。ICCN/ $\text{MnO}_2$ 電極は、損傷なしで著しく曲げることができる。ICCN/ $\text{MnO}_2$ 電極の折曲げ性は、連続した折曲げサイクル下でその電気抵抗を測定することによって評価した。抵抗は、曲げ半径5.0mmまではわずかにだけ変化した。曲げが正(凸)であるか負(凹)であるかに関わらず、直線状にした後は、抵抗は完全に回復することができる。とりわけ、凹状に、曲げ半径5.0mmで、曲げと直線状に戻すことの1000サイクルの後に、抵抗値は約2.8%のみ増大した。

#### 【0048】

様々な堆積時間に対応する形態構造の評価は、走査型電子顕微鏡によって図7A~図7Dに示すように試験した。図7Aは、多孔性ICCN複合材料を含む電極の一部のSEM画像を示す図である。図7Bは、図7AのSEM画像をより拡大した図である。図7Cは、電着した $\text{MnO}_2$ のナノフラワのSEM画像を示す図である。図7Dは、多孔性ICCN複合材料の断面のSEM画像を示す図である。

10

20

30

40

50

## 【0049】

SEM顕微鏡写真は、120分の堆積によって準備した一般的なサンプルの概略的な形態構造と詳細な微細構造を示している。 $\text{MnO}_2$ は、フィルム全体にわたり、グラフェン表面上に様にコーティングした。さらに、電着した $\text{MnO}_2$ 粒子により、 $\text{MnO}_2$ とグラフェン基板との間にクリアな界面を有するナノフラワ形状のヒエラルキ構造が示されている。このことは、以前の研究では安定していた。 $\text{MnO}_2$ ナノフラワの密な検査により、ナノフラワが、10~20nmの厚さの極薄の数百のナノ破片で形成されていることが示された。これらナノ破片は、一体に相互接続されて、アクセス可能な表面積が大である中間の多孔性の $\text{MnO}_2$ を形成し、こうして、電解質に利用可能な複数の電氣的に活性である場を提供し、これにより、迅速な表面の誘導電流反応を促す。

10

## 【0050】

ICCN/ $\text{MnO}_2$ 電極の3D構造を、図7Dの断面SEMを使用してさらに分析した。ICCNの3D多孔性構造は、凝集することなく、 $\text{MnO}_2$ を堆積させた後に維持される。ICCN表面は、断面全体にわたって $\text{MnO}_2$ で様にコーティングした。さらに、エネルギー分散性のX線分光法(EDS)により、C、O、及びMnの要素マップが提供される。これにより、3Dマクロ多孔性フレームワークを通しての $\text{MnO}_2$ の様なコーティングが形成されたことを確認する。

## 【0051】

XPSは首尾よく、ICCN/ $\text{MnO}_2$ 電極内のMnの化学組成及び酸化状態のよりよい理解のために使用された。 $\text{Mn}2p_{3/2}$ のピークと $\text{Mn}2p_{1/2}$ のピークは、11.6eVのスピンエネルギーの分離を伴って、642.1eVと653.9eVとにそれぞれ位置しており、このことは、前に報告された $\text{Mn}2p$ 状態に関するデータに良好に一致している。Toupin et al.は、 $\text{Mn}3s$ ダブレットのピークの分離は、酸化マンガンにおけるMnの酸化状態に関連しており、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、及び $\text{MnO}_2$ の参照サンプルが、それぞれ5.79eV、5.50eV、5.41eV、及び4.78eVの分離を示していることを示した。準備された状態のICCN/ $\text{MnO}_2$ により、 $\text{Mn}3s$ のダブレットに関する4.8eVのエネルギー分離が示され、酸化物が $\text{MnO}_2$ であることを示唆している。このことは、O1sのスペクトルからさらに確認された。

20

## 【0052】

対称的なICCN/ $\text{MnO}_2$ 超コンデンサのアセンブリ及び電気化学的性能

30

ICCN/ $\text{MnO}_2$ マクロ多孔性フレームワークの電気化学的性能をテストするために、超コンデンサのポーチセルを、Celgard M824のイオン多孔性セパレータによって分離し、1.0Mの $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 電解質で充填した、2つの対称的な電極から組み込んだ。セルは、1mV/s~1000mV/sの広範囲のスキャンレートにわたって、サイクルボルタンメトリ(CV)によってテストした。例として、堆積時間3分のICCN/ $\text{MnO}_2$ のサンプルを考慮すると、超コンデンサは、1000mV/sもの高さのスキャンレートの、ほぼ矩形のCVプロファイルを示し、優れた電荷貯蔵特性と、電極の超高速の反応を示している。様々な堆積時間で形成されたデバイスの静電容量は、CVプロファイルから計算した。静電容量は、単一の電極よりもむしろ、セルのスタックの総体積を使用して計算したことに留意されたい。これには、集電装置、作用物質、セパレータ、及び電解質の体積が含まれている。

40

## 【0053】

静電容量は、擬似容量性の $\text{MnO}_2$ の負荷量に大きく依存し、0~960分の堆積時間とともに著しく増大する。たとえば、約203F/cm<sup>3</sup>ものスタックの静電容量は、960分の堆積時間におけるサンプルで達成され得る。このことは、電極毎の作用物質の体積のみに基づいて計算される場合、1136.5F/cm<sup>3</sup>の体積比容量となる。この値は、活性炭(60~80F/cm<sup>3</sup>)、カーバイド誘導炭素(180F/cm<sup>3</sup>)、ペアICCN(12F/cm<sup>3</sup>)、活性MGO(60F/cm<sup>3</sup>)、及び、液体を媒介とする化学的に変換されたグラフェン(liquid mediated chemical

50



ly converted graphene) (CCG) フィルム ( $263.3 \text{ F/cm}^3$ ) の静電容量よりもかなり高く、カーボンベースの電極の体積比容量が、擬似容量性材料を組み込むことによって著しく増大し得ることを示している。さらに、この値は、 $\text{MnO}_2$  ベースの超コンデンサに関して前に報告された最適値のいくつか、 $\text{CNT/PPy/MnO}_2$  スポンジに関する  $16.1 \text{ F/cm}^3$ 、グラフェン/ $\text{MnO}_2$ / $\text{CNT}$  に関する  $130 \text{ F/cm}^3$ 、 $\text{CNT/MnO}_2$  に関する  $246 \text{ F/cm}^3$ 、中間多孔性カーボン/ $\text{MnO}_2$  に関する  $108 \text{ F/cm}^3$ 、及び過度に多孔性のカーボン/ $\text{MnO}_2$  に関する  $90 \text{ F/cm}^3$  よりも高い。さらに、堆積時間に応じて、デバイスのフットプリント毎の最大約  $0.8 \text{ F/cm}^2$  もの過度に高い面積あたりの静電容量が達成され得る。このことは、好都合に、通常は約  $0.3 \text{ F/cm}^2$  の静電容量を提供する、商業利用可能であるカーボン超コンデンサと比較する。

10

#### 【0054】

この前例のない性能は、 $\text{MnO}_2$  ナノフラワの寄与を  $\text{ICCN/MnO}_2$  電極の平均的な静電容量から分離することによって理解され得る。 $\text{MnO}_2$  のみによって寄与される固有の静電容量は、 $C_{s, \text{MnO}_2} = (Q_{\text{ICCN/MnO}_2} - Q_{\text{ICCN}}) / (V \times m_{\text{MnO}_2})$  の方程式に従って、ペア  $\text{ICCN}$  の電荷を減じることによって計算した。ここで、 $Q$  はボルタメトリの電荷であり、 $V$  は動作電位窓であり、 $m$  は質量である。 $\text{MnO}_2$  の固有の静電容量は、作用物質の質量に応じ、 $1145 \text{ F/g}$  の最大値に達する。この最大値は、 $\text{MnO}_2$  の  $13\%$  の質量負荷における理論上の静電容量の約  $83\%$  である。この驚くべき性能は、イオン及び電子の移送を促進し、電荷移行反応に十分な表面を提供する電極の微細構造に起因し得、作用物質のより高い利用を確実にする。

20

#### 【0055】

$\text{ICCN/MnO}_2$  マクロ多孔性電極の優れた特性を示すために、 $\text{MnO}_2$  を、同じ条件下において、化学的に変換されたグラフェン (CCG) と、金の基板との両方にも電着した。 $\text{CCG/MnO}_2$  がより低い静電容量を示すのみならず、その性能が、高い充電/放電の割合でかなり迅速に低下する。このことは、 $\text{CCG}$  電極の製造の際のグラフェンシートの再スタックに起因する場合があります、表面積が著しく低下することになり、最終的に、多孔の多くを塞ぐことになる。さらに、表面積及び構造的特性が制限されることから、 $\text{Au/MnO}_2$  超コンデンサにより、極めて低い静電容量が示される。一方、 $\text{ICCN/MnO}_2$  は、約  $50 \text{ F/cm}^3$  のスタックの静電容量を示す。この静電容量は、 $\text{CCG/MnO}_2$  の4倍より大であり、 $\text{Au/MnO}_2$  より約3桁高い。 $\text{ICCN/MnO}_2$  の向上した静電容量及びレート能力により、有効なイオンの移動と、電気的に活性である高い表面積との両方の効果を相乗作用させる最適な構造をさらに確認し、こうして、高く可逆性である静電作用を、高い充電/放電量においてさえも可能にする。 $\text{ICCN}$  ネットワークの最適化されたイオンの発散は、 $\text{CCG}$  電極に関する  $5952 \text{ ms}$  に比べ、 $\text{ICCN}$  に関する  $23 \text{ ms}$  の反応時間で、電気化学インピーダンス分光法から確認した。実際、 $\text{ICCN/MnO}_2$  超コンデンサにより、商業利用可能である活性炭超コンデンサ、擬似コンデンサ、及びリチウム・イオン・ハイブリッド・コンデンサに比べ、優れた体積比容量とレート能力が示されている。

30

#### 【0056】

40

#### 非対称超コンデンサの形成

非対称超コンデンサの形成。非対称超コンデンサ (ASC) は、同じ電解質で良好に分離した電位窓で充電/放電され得る、異なるタイプの正極材料と負極材料とを利用する。これら材料は、正極において誘導電流反応を介して高容量が与えられ、負極における EDL メカニズムに起因して迅速な充電/放電が維持されることから、注目されている。さらに、非対称な構成により、水性の電解質の作動電圧窓を、水の熱力学的な限度 (約  $1.2 \text{ V}$ ) を超えて拡大することができ、水性の電解質を使用する対称的な超コンデンサよりも固有のエネルギーが著しく高くなる。実際、水性の電解質を伴う、カーボン及び  $\text{Ni(OH)}_2$  電極をベースとする非対称の超コンデンサは、ここでは、ESMA-ELTON から商業利用可能である。しかし、この構成により、高い静電容量が確実になるが、セル電圧が低

50

く ( $< 1.5 \text{ V}$ )、このことは、この構成のエネルギー及び出力性能に不利である。ICCN/MnO<sub>2</sub>電極の高い擬似静電容量、及び、ICCN電極の2層の静電容量の迅速な充電/放電を考慮して、非対称超コンデンサを、ICCN/MnO<sub>2</sub>を正極、ICCNを負極として使用して組み立てた。ここで、2つの電極間の充電バランスは、正極におけるMnO<sub>2</sub>の堆積時間と、負極におけるグラフェンフィルムの厚みとを制御することによって達成した。正極セルに関して、13%のMnO<sub>2</sub>の質量の負荷(3分の堆積時間)を伴うICCN/MnO<sub>2</sub>を使用する、非対称なセルの電気化学的性能により、ほぼ矩形のCVプロファイルで、高度に三角形形状のCCカーブの、理想的な静電容量の作用が示される。CVプロファイルは、10,000 mV/sの過度に高いレートにもなる、スキャンレートの増大を伴い、明らかな歪曲のない矩形形状を保持し、この非対称超コンデンサの高いレート能力を示している。興味深いことに、非対称セルにより、高いエネルギー密度を有するものとされる、水性の電解質における2.0 Vにもなる広く安定した作動電位窓が提供される。さらに、MnO<sub>2</sub>の堆積時間が3分から960分に増大するにつれて、スタックの静電容量は、約3 F/cm<sup>3</sup>から76 F/cm<sup>3</sup>に著しく増大する。このことは、貯蔵されたエネルギー及び電力が非対称の構造において大きく向上し得ることを意味している。これらセルは、より迅速な充電速度及び放電速度が必要とされる場合も、その高容量を保持することができる。形成された超コンデンサは柔軟性が高く、デバイスの構造的な完全性に影響することなく、折曲げ、ねじることができる。さらに、超コンデンサにより、高度に折り曲げられた条件下に置かれた場合であっても、ほぼ同じ容量を示し、可撓性の電子機器のための実際的なエネルギー貯蔵システムとして期待できる。

10

20

#### 【0057】

長いサイクル寿命は、商業上実用的な超コンデンサに関する別の重要な特徴である。むしろ、非対称超コンデンサは、1000 mV/sの高いスキャンレートで10,000回の充電/放電サイクルのテストをした後に、その元々の容量の96%を超える容量を維持することから、非常に安定している。超コンデンサの等価直列抵抗(ESR)を、サイクルの間、ナイキスト線図を使用して監視した。本デバイスは、最初の1000サイクルでわずかなESRの増大を示し、残りのサイクルにわたって微細に変化したのみである。

#### 【0058】

##### 3次元のかみ合ったマイクロ超コンデンサ

3次元のかみ合ったマイクロ超コンデンサ。スマートセンサ、インプラント可能な医療デバイス、及び微小電気機械システム(MEMS)などの小型化した電子システムの開発は、限られたスペースでの高いエネルギー密度の、微小スケールの超コンデンサに関する需要の増大に繋がってきた。この特性は、現代の電子用途のためのエネルギー貯蔵デバイスの小型化において極めて重要である。事前の調査では、活性炭、グラフェン、カーボンナノチューブ、ポリマ、及び金属酸化物などの様々な作用物質を使用することにより、マイクロ超コンデンサのエネルギー密度の増大に注目してきた。フットプリントエリア毎の容量が高いマイクロ超コンデンサの開発は、現代の電子用途のためのエネルギー貯蔵デバイスの小型化において極めて重要である。残念ながら、現在の最新技術のシステムは、依然として、カーボンに関する11.6 mF/cm<sup>2</sup>未満、導電性ポリマに関する78 mF/cm<sup>2</sup>未満、金属酸化物に関する56.3 mF/cm<sup>2</sup>未満の、面積あたりの容量が低いことに難点がある。新しいハイブリッドマイクロ超コンデンサを形成した。このコンデンサでは、正極と負極とが3Dのかみ合った構造に分割されている。この構造は、「トップダウン」の光スクライビングリソグラフィの技術と「ボトムアップ」の選択的電着を組み合わせることによって達成した。最初に、3Dのかみ合ったICCN微小電極を、消費者のグレードの光スクライビングのDVDバーナを使用した、グラフェンパターンのGOフィルム上への直接の書込によって製造した。形成されたデバイスは、ほぼ絶縁されたGOによって分割された平面内の16の微小電極(8つの正極と8つの負極)を備えており、微小電極間の距離は、イオン伝達路を短く維持するのに十分に近くなっている。したがって、MnO<sub>2</sub>ナノフラワを、基本的な3セルのセットアップを使用して、ICCN微小電極の1つのセット上に選択的に電着した。微小電極の幅は、微小デバイスの正極と負極との間の

30

40

50

電荷にマッチするように調整される。より明るい微小電極は、ペアグラフェン（負極）に対応し、一方、他方側は、 $\text{MnO}_2$  の電着の後に色が暗くなる（正極）。光学的な顕微鏡画像により、良好に規定されたパターン、及び、微小電極間のシャープな境界が示される。

#### 【0059】

電気化学的特性により、非対称な微小超コンデンサが、慣習的な挟み込むタイプの非対称超コンデンサに比べ、体積比容量及びレート能力を向上させたことが示された。対称なハイブリッドマイクロ超コンデンサは、 $400 \text{ mF} / \text{cm}^2$  に近づく面積あたりの静電容量と同様の作用を示す。このことは、電極間の短絡を避けるために、挟み込まれた構造に通常使用されるポリマセパレータの必要性を除去することにより、容量のパッキング効率がよりよくなる、微小デバイスの平坦な構造に起因すると考えられる。さらに、デバイスの微小スケールの構造は、2つの微小電極間の中間のイオンの発散経路が著しく低減されることになる。このことは、すべてのグラフェンのマイクロ超コンデンサの前の結果と一致している。このことは、かみ合ったマイクロ超コンデンサにおいて現在達成されているもっとも高い面積あたりの静電容量であると考えられている。スタックの静電容量は約  $250 \text{ F} / \text{cm}^3$ （電極毎の体積比容量は  $1197 \text{ F} / \text{cm}^3$ ）に著しく向上する。このことは、EDLC、擬似超コンデンサ、及びハイブリッドマイクロ超コンデンサに関して前に報告されていた値、カーボンオニオンに関する  $1.3 \text{ F} / \text{cm}^3$ 、グラフェンに関する  $2.35 \sim 3.05 \text{ F} / \text{cm}^3$ 、CNTに関する  $1.08 \text{ F} / \text{cm}^3$ 、グラフェン/CNTに関する  $3.1 \text{ F} / \text{cm}^3$ 、カーバイド誘導炭素に関する  $180 \text{ F} / \text{cm}^3$ （電極）、ポリアニリンナノファイバに関する  $588 \text{ F} / \text{cm}^3$ 、バナジウムの二硫化物のナノシートに関する  $317 \text{ F} / \text{cm}^3$ （電極）、モリブデンの二硫化物のナノシートに関する  $178 \text{ F} / \text{cm}^3$  よりもかなり高い。

#### 【0060】

##### 議論

ICCN/ $\text{MnO}_2$  ベースの超コンデンサのエネルギー及び出力密度は、現在の技術より優れている。これらの結果を現状の技術の見方に取り入れるために、商業利用可能である複数のカーボンベースの超コンデンサ、擬似コンデンサ、ハイブリッド超コンデンサ、及びLiイオン・ハイブリッド・コンデンサを特徴付けた。これらデバイスは、ICCN/ $\text{MnO}_2$  と同じ動的条件下でテストした。すべてのデバイスに関して、集電装置、作用物質、セパレータ、及び電解質を含むセル全体の体積に基づいて計算した。ハイブリッドICCN/ $\text{MnO}_2$  のエネルギー密度は、構成（対称、非対称、及び、挟みこまれているか、かみ合っている）ならびに $\text{MnO}_2$  の質量負荷に応じて、 $22 \text{ Wh} / \text{l}$  から  $42 \text{ Wh} / \text{l}$  の間で変化する。比較により、ICCN/ $\text{MnO}_2$  ハイブリッド超コンデンサは、現行の技術の商業利用可能であるEDLCカーボン超コンデンサの容量の約6倍を貯蔵する。これら超コンデンサはやはり、擬似コンデンサ、ハイブリッド超コンデンサ、及び超コンデンサ/リチウム・イオン・バッテリー・ハイブリッド（Liイオンコンデンサ）よりも優れている。さらに、ICCN/ $\text{MnO}_2$  超コンデンサは、約  $10 \text{ kW} / \text{l}$  もの出力密度を提供することができる。このことは、高出力鉛蓄電池の100倍速く、リチウム薄膜電池の1000倍速い。

#### 【0061】

高電圧の要請を満たすために、超コンデンサはしばしば、ともに直列に接続されたセル層に入れられる。これにより、いくつかの場合では適切である、大型の超コンデンサモジュールになるが、出力源の全体のサイズが重要である用途では、しばしば問題を生じる。本明細書に提案されているのは、別々の電気化学的セルのアレイが、同じ平面に1ステップで直接形成されている、異なる設計である。この構成により、電圧及び電流の出力にわたる非常に良好な制御が示される。さらに、このアレイは、有効な太陽エネルギーの収集及び貯蔵のための太陽電池に組み込むことができる。

#### 【0062】

まとめると、本開示により、コンパクトで、信頼性があり、エネルギー密度が高く、迅速

10

20

30

40

50

に充電され、寿命が長い、ハイブリッド ICCN /  $\text{MnO}_2$  3次元超コンデンサ及びマイクロ超コンデンサの製造のための、シンプルで拡張可能なアプローチが提供される。 $\text{MnO}_2$  がアルカリ電池に広く使用されている（毎年約100億ユニットを販売している（34））ことと、カーボンベースの材料の拡張性が考えられる。具体的には、ICCN /  $\text{MnO}_2$  ハイブリッド電極に、実際の世界の用途が見込まれる。

#### 【0063】

##### 材料及び方法

ICCN /  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Au} / \text{MnO}_2$ 、及び CCG /  $\text{MnO}_2$  電極の合成

ICCNは、光スクライビングDVDバーナからのレーザビームを酸化黒鉛でコーティングされたDVDディスク上に収束させることによって準備した。第1に、DVDディスクを、金でコーティングされたポリイミドのフィルム（Astral Technology Unlimited, Inc.）か、ポリエチレンテレフタレートのシートでカバーした。このディスクは、ドクターブレード技術を使用して水中に分散した2%のGOでコートし、周囲の条件下で5時間、乾燥させた。コンピュータでデザインした画像を酸化黒鉛上にプリントして、適切なICCNパターンを形成する。この後に、標準的な3電極のセットアップを使用して、0.1Mの $\text{NaNO}_3$ の水溶液内の0.02Mの $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ からの $\text{MnO}_2$ の電着を行った。ここで、ICCNのピース（ $1\text{cm}^2$ ）を作動電極として、 $\text{Ag} / \text{AgCl}$ を基準電極（BASi, Indiana, USA）として、白金フォイル（ $2\text{cm}^2$ 、Sigma-Aldrich）を対電極として使用した。堆積は、 $250\mu\text{A} / \text{cm}^2$ の一定の電流を、3分から960分の様々な時間だけ印加することによって達成した。電着の後に、作動電極をDI水で十分に洗浄し、余分な電解質を除去し、オープン内で、60℃で1時間乾燥させた。ICCN上に堆積した $\text{MnO}_2$ の量は、 $1\mu\text{g}$ の可読性の、高精度の微量天秤（Mettler Toledo, MX5）を使用して、電着の前後の電極の重量差から判定した。

#### 【0064】

比較のために、 $\text{MnO}_2$ は、金でコーティングしたポリイミド及びグラフェン（CCG）紙などの他の基板の上に電着した。金でコーティングされたポリイミドは、Astral Technology Unlimited, Inc.（Minnesota, USA）から取得し、さらなる処理を施すことなく使用した。グラフェン紙は、我々が前に報告した方法に従って製造した。金でコーティングされたポリイミド及びグラフェン紙は、上述の条件と同じ条件下での $\text{MnO}_2$ のさらなる電着のために、 $1\text{cm}^2$ の矩形ストリップにカットした。

#### 【0065】

挟み込むタイプのハイブリッド超コンデンサの組立て

慣習的な挟み込む構造のハイブリッド超コンデンサは、前セクションで準備した電極を使用して組み立てた。対称的な超コンデンサと非対称の超コンデンサとの両方を形成した。対称的な超コンデンサは、1.0Mの $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液を電解質として使用して、2つの同一の電極間に、Celgard M824（Celgard, North Carolina, USA）セパレータを挟み込むことによって組み立てた。非対称構造では、ICCN /  $\text{MnO}_2$ を正極として使用し、ICCNを負極として使用した。ICCNベースの超コンデンサ及びCCGベースの超コンデンサに関し、ステンレス鋼（または銅）テープを、銀色ペイントを使用して、集電装置として電極に取り付けた。組立ての前に、適切な湿潤を確実にするために、電極を電解質内に1時間浸した。

#### 【0066】

かみ合ったハイブリッドマイクロ超コンデンサの形成

マイクロ超コンデンサの形成プロセスは、図5Bに示されており、また、以下に記載する。第1に、ICCNのかみ合った微小電極は、消費者のグレードのDVDバーナを使用して、金でコーティングされたポリイミド（またはポリエチレンテレフタレート）基板上に支持されたGOフィルム上に直接プリントした。第2に、上述の電着セットアップを使用して、 $\text{MnO}_2$ ナノフラワを、1つのセットのかみ合った電極の上に生成した。印加電

流を、 $250 \mu\text{A} / \text{cm}^2$  の電流密度で作動 I C C N の堆積エリアに対して標準化し、質量負荷を、堆積時間を調整することによって制御した。同様に、正極と負極との両方としての I C C N /  $\text{MnO}_2$  ベースの対称的なマイクロ超コンデンサも準備した。ここで、製造プロセスは、かみ合ったペア I C C N 電極の（1つのサイドの代わりに）2つのサイドが、銅テープを使用してともに接続され、電着の間、作動電極として使用したことを除き、同一である。

【0067】

本開示に実施されるハイブリッド電極により、後の参照リストに示された、特許されたか開示された方法のいずれのものよりも高いエネルギー及び電力を提供することができる。本開示の電極は、やはり、同じ条件下でテストされた、商業利用可能である、カーボンベ

10

【0068】

本開示は、これらハイブリッド超コンデンサを微小スケールに小型化するための容易な技術を記載している。これらマイクロ超コンデンサにより、 $400 \text{mF} / \text{cm}^2$  を超える、過度に高い面積あたりの静電容量が可能になる。この静電容量は、前の開示及び特許出願における、現在達成されているいずれの性能よりも高い。ハイブリッド超コンデンサは、リチウム薄フィルム電池の2倍よりも大きい  $22 \text{Wh} / \text{l}$  のエネルギー密度をも提供することができる。明らかに、ハイブリッド超コンデンサは、関連技術に比べて有利である。

【0069】

20

別の問題は、通常は3Vより低い、既存の超コンデンサの作動電圧である。一方、通常の電子装置の用途に使用されるコンデンサは、通常、数ボルトから1kVの範囲である。この問題を解決するために、本開示は、限定ではないが、電気化学的セルのアレイが、同じ平面に1ステップで直接形成されている、異なる設計である一実施形態を記載している。この構成により、6Vの作動電圧窓が提供される。さらに、本開示には、電圧をさらに増大させるための方針が記載されている。これらアレイは、有効な太陽エネルギーの収集及び貯蔵システムを製造するために、太陽電池に組み込むことができる。

【0070】

本開示に記載のハイブリッド超コンデンサの使用には、限定ではないが、以下の範囲が含まれる。

30

1. たとえば携帯電話、コンピュータ、カメラである、ポータブル電子装置。
2. ペースメーカ、除細動器、補聴器、苦痛除去デバイス、及び薬ポンプを含む、生命維持及び生命向上のための医療デバイスである、医療デバイス。
3. 電気自動車。耐用年数が長い高出力の電池が、電気自動車の産業の向上のために必要とされている。
4. 宇宙。耐用年数の長い高出力の電池を、探査機、着陸船、宇宙服、及び電子設備を含む宇宙システムに給電するために、宇宙で使用することができる。
5. 軍事用電池。軍は、大量の電子装置及び設備に給電するために、特別な電池を使用している。もちろん、質量/体積の低減がかなり好ましい。
6. 電気が太陽電池またはバッテリーから来る、内燃機関よりもむしろ電気モータで作動する航空機である、電気航空機。
7. グリッドスケールのエネルギー貯蔵装置。電池は、（発電所からの）生産が消費を超える際に電気エネルギーを貯蔵するのに使用され、貯蔵されたエネルギーは、消費が生産を超える際に、場合によって使用される。
8. 再生可能エネルギー。夜間には太陽によって照らされず、風は常に吹いているわけではないことから、電池は、日没後の時間の間、及び、風が吹いていない場合に使用するために、再生可能エネルギー源からの過剰の電力を貯蔵するための、電力システムではない電力システムに用途を見出した。もちろん、高出力の電池は、現行の最新技術の電池よりも高効率で太陽電池からエネルギーを収集する。
9. 電動工具。耐用年数の長い高出力電池により、ドリル、スクリュードライバ、ノコギ

40

50

リ、レンチ、及びグラインダなどの、コードレス電動工具の迅速な充電が可能になる。現行の電池の問題は、再充電時間が長いことである。

10 ．小型化した電子装置。微小スケールのハイブリッド超コンデンサは、フットプリント毎の高容量が重要である、微小電気機械システム（MEMS）、スマートセンサ、インプラント可能な医療デバイス、及び無線認識（RFID）タグなどのマイクロ電子デバイスに電力を提供するのに使用することができる。

#### 【0071】

超コンデンサは、ここでは、ハイブリッド自動車及び電気自動車、大衆消費電子製品、ならびに、軍事及び宇宙の用途での進展において、重要な役割を果たしている。現行の世  
10 代のカーボンベースの超コンデンサにおけるエネルギー密度の制限を克服するために、ハイブリッド超コンデンサシステムを開発することの要請が高まっている。ここで、我々は、合理的に電極の微細構造を設計し、作用物質を、高電圧で作動する電解質と組み合わせることにより、グラフェン及び $MnO_2$ をベースとする、3Dの高性能のハイブリッド超コンデンサ及びマイクロ超コンデンサを示す。このことは、 $1100F/cm^3$ を超える過  
20 度に高い体積比容量のハイブリッド電極の結果となった。このことは、 $1380F/g$ の理論値に近い、 $1145F/g$ を形成する $MnO_2$ の固有の静電容量に対応する。デバイス全体のエネルギー密度は、デバイスの構成に応じて、 $22Wh/l$ から $42Wh/l$ の間で変化する。このエネルギー密度は、同じ条件下でテストした、商業利用可能である2層の超コンデンサ、擬似コンデンサ、リチウム・イオン・コンデンサ、及びハイブリッド超コンデンサのエネルギー密度より優れており、鉛蓄電池のエネルギー密度に匹敵する。これらハイブリッド超コンデンサは、水性の電解質を使用し、今日の超コンデンサを構築するのに必要である、高価な「乾燥室」を必要とすることなく、空気中で組み立てられる。さらに、我々は、高電圧の用途のための超コンデンサアレイの製造のためのシンプルな技術を示す。これらアレイは、有効なエネルギーの収集及び貯蔵システムのために、太陽電池に組み込むことができる。

#### 【0072】

現代の生活の急速に増大するエネルギーの需要の結果として、高性能のエネルギー貯蔵デバイスの開発がかなり注目されてきている。超コンデンサは、これら電池と、慣習的なコンデンサとの間の中間の特性のエネルギー貯蔵デバイスが見込めるが、これらは今までより急速に向上している。過去数十年にわたり、超コンデンサは、ますます多くの用途において  
30 電池及びコンデンサと置き換わることにより、日々の製品の重要な構成要素となってきた。これらの高い出力密度及び優れた低温性能により、これら超コンデンサを、バックアップ動力、コールドスタート、フラッシュカメラ、回生制動、及びハイブリッド電気自動車のための技術の選択肢となってきた。この技術の将来における成長は、エネルギー密度、出力密度、カレンダー、及びサイクルライフ、ならびに製造コストに依存する。

#### 【0073】

これらの電荷貯蔵メカニズムによれば、超コンデンサは、電気2層コンデンサ（EDLC）または擬似コンデンサのいずれかに分類される。EDLCでは、電荷は、高表面積カーボン材料上の電解質イオンの急速な吸収／吐出を通して貯蔵される。一方、擬似コンデンサは、金属酸化物または導電性ポリマの表面の近位の、急速かつ可逆的な誘導電流反応  
40 を介して電荷を貯蔵する。市場において現在利用可能である超コンデンサの大多数は、 $2.7V$ （2）もの高さのセル電圧を提供する、活性炭電極及び有機電解質を特徴とする対称なEDLCである。商業利用可能であるEDLCが高出力密度及び優れたサイクル寿命を示すが、これらEDLCは、カーボンベースの電極の静電容量が制限されているために、エネルギー密度が低いことが欠点である。特定の誘導電流電極の擬似静電容量（通常は $300 \sim 1000F/g$ ）は、カーボンベースのEDLCの静電容量を超えるが、それらの性能は、繰返しによってすぐに低下する傾向にある（2 - 4）。

#### 【0074】

過去数年の間の研究により、ハイブリッドシステムを採用することで、慣習的なEDLC及び擬似コンデンサに対する、注目すべき代替案が示されてきている。電荷を貯蔵する  
50

ために、誘導電流プロセスと非誘導電流プロセスとの両方を利用することにより、現在は擬似コンデンサの成功を制限している、サイクルの安定性及び実施能力を犠牲にすることなく、ハイブリッドコンデンサにより、EDLCより高いエネルギー密度及び出力密度を達成することができる。 $\text{RuO}_2$  (6)、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  (7)、 $\text{NiO}$  (8)、 $\text{V}_2\text{O}_5$  (9)、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (10)、及び $\text{MnO}_2$  (11)などの材料のいくつかの組合せが、ハイブリッド超コンデンサを準備するために研究されてきた。これらの内、 $\text{MnO}_2$  ベースのシステムが、 $\text{MnO}_2$  が、理論上の固有の静電容量が $1380\text{ F/g}$  (12)と高く、地球上に豊富であり、環境に優しい材料であることから、特に注目されている。しかし、本来の $\text{MnO}_2$  のイオン伝導性が低く ( $10^{-13}\text{ S/cm}$ )、また、電気伝導性が低い ( $10^{-5} \sim 10^{-6}\text{ S/cm}$ ) ことにより、しばしば、その電気化学的性質が制限される。近年の報告により、いくつかの高性能な結果が、厚さが数十ナノメートルである極薄 $\text{MnO}_2$  フィルムからのみ、達成され得ることが示されている。いずれにしろ、これら電極の、厚さ及び面積が標準化された静電容量は、多くの用途には適切ではない。実際の $\text{MnO}_2$  の用途を実現するための見込まれるアプローチは、ナノ構造の $\text{MnO}_2$  を、ニッケルフォーム、ニッケルナノコーン、 $\text{Mn}$  ナノチューブ、活性炭、カーボンフォーム、カーボン織物、導電性ポリマ、カーボンナノチューブ、及びグラフェンなどの、表面積が大である、高度に導電性の支持材料に組み込むことである。 $148 \sim 410\text{ F/g}$  の見込みの固有の静電容量が達成されているが、そのような値は、低速充電/放電下でのみ達成されており、放電量が增大するにつれて、それら値が急速に低下することがわかっていた。さらに、それら材料の多くは、孔の容量が大きい、低パッケージ密度であり、このことは、大量の電解質が、デバイスを構築するのに必要であることを意味している。これにより、静電容量を増やすことなく、デバイスの質量が増大することになる。したがって、これらシステムのエネルギー密度及び出力密度がデバイスレベルでかなり制限されている。これら重大な問題を解決するために、 $\text{MnO}_2$  ナノフラワが付された、3次元グラフェンをベースとする、見込みのあるハイブリッド電極を開発してきた。高伝導性、適切な多孔率、及び、大きい固有の表面積を達成するために、グラフェン基板の構造を合理的に設計することにより、重量測定による高い静電容量が達成されるだけでなく、体積比容量が向上することが期待され得る。さらに、ナノ構造の $\text{MnO}_2$  の表面積が大きいことにより、誘導電流反応に対してより作用する部位が提供され、その完全な擬似静電容量を実現するために重要である、イオンの分散経路が短くなる。我々は、これら材料をベースとするハイブリッド超コンデンサにより、最新技術の、商業利用可能であるカーボンベースの超コンデンサに関する $7\text{ Wh/l}$  に比べ、 $41\text{ Wh/l}$  ものエネルギー密度を達成することができることを示している。興味深いことに、これらグラフェン/ $\text{MnO}_2$  ハイブリッド超コンデンサは、水性の電解質を使用し、今日の超コンデンサを構築するのに必要である、高価な「乾燥室」を必要とすることなく、空気中で組み立てられる。

#### 【0075】

マクロスケールのハイブリッド超コンデンサの形成にかなりの尽力がされてきたが、設計と、ハイブリッド材料のマクロ超コンデンサへの統合の、いくつかの研究が存在するのみである。このことは、マイクロメータの分離を伴う、3D微小電極の構築をしばしば含む、複雑な微小形成技術に起因すると考えられる。ここで、我々は、グラフェン及び $\text{MnO}_2$  に基づく、3Dハイブリッドマイクロ超コンデンサの形成のための、シンプルであるが、用途の広い技術を提供する。これらマイクロデバイスにより、任意のマイクロ超コンデンサについて達成される最高値の内である、 $400\text{ mF/cm}^2$  に近づくフットプリント毎の過度に高い静電容量が可能になる。これらは、やはり、リチウム薄フィルム電池の2倍よりも大きい $22\text{ Wh/l}$  ものエネルギー密度を提供する。これらの発展は、フットプリント毎の高容量が重要である、生物医学上のセンサ及び無線認識 (RFID) タグなどのマイクロ電子デバイスに関して見込みがある。

#### 【0076】

高性能ハイブリッド超コンデンサの合理的な設計。超コンデンサ電極の設計において、これら電極が、高エネルギー密度及び高出力密度を提供することが可能であることを確実に

10

20

30

40

50

するために、特別な尽力がされた。このことは、電極内におけるイオン及び電子の移送を容易にする条件の準備の最適化を必要としている。しかし、このことは、特に金属酸化物擬似コンデンサでは極めて難しいものであり、この理由は、慣習的な金属酸化物フィルムの電気伝導性が低く、イオンの分散経路が長いためである。したがって、慣習的な、コンパクトな $\text{MnO}_2$ の厚いフィルム電極では、表層のみが電解質に曝される。このことは、電荷の貯蔵に関わる作用物質の量が制限されることを意味する。これらの問題を解決するために、文献中、様々なアプローチが試されてきた。たとえば、電極の電気化学的利用は、ナノ粒子、ナノロッド、ナノワイヤ、及びナノフラワなどの、 $\text{MnO}_2$ のナノ構造を使用することによって向上した。これら電極の多孔性の構造により、電解質に曝される作用物質の面積が最大になり、このため、固形の電極の表面に比べ、放電に有効である。このシステムが、より高いエネルギー密度を示すが、このシステムは依然として、出力の低下に繋がる、 $\text{MnO}_2$ の、本来的に低い電気伝導性が欠点である。 $\text{MnO}_2$ フィルムの電気伝導性を向上させるために、カーボンパウダ、カーボンナノチューブ、及びグラフェンなどの導電性材料が、ナノ構造の $\text{MnO}_2$ 電極に導入されてきた。しかし、電荷キャリアは、微小な粒子内の接触エリアを通して移動しなければならず、これにより、電極材料から集電装置への電子の移送が低減される結果となる、さらなる抵抗を示す。理想的な電極は、高い電気伝導性と広い表面積を伴って、ICCN上に $\text{MnO}_2$ ナノ構造を生成することによって得られる。この構造では、導電性ICCNが、3D集電装置として作用して、電荷の貯蔵及び搬送のための、電子の「スーパーハイウェイ」を提供し、一方、ナノ構造の $\text{MnO}_2$ により、イオン分散経路が短い、迅速で可逆的な誘導電流反応が可能になる。この構造の別の興味深い特徴は、各 $\text{MnO}_2$ ナノ粒子が集電装置に電氣的に接続され、それにより、ナノ粒子のすべてが、「死んだ」質量がほとんどない状態で容量に寄与するようになっていることである。

10

20

30

40

50

#### 【0077】

3Dマクロ多孔性ICCN/ $\text{MnO}_2$ 電極の合成及び特徴付け。高エネルギー密度及び高電力の超コンデンサ電極を実験的に実現するために、高度に導電性で広い表面積のICCNを、図3に概略的に示すように $\text{MnO}_2$ と結合した。ICCNは、酸化黒鉛(GO)などのカーボンベースのフィルムをレーザスクライビングすることで提供した。この際、色が黄褐色から黒に変化する。ICCNは次いで、方法セクションにおいて記載した電気化学的堆積技術を使用して、もとの位置において $\text{MnO}_2$ でコートした。この元の位置での生成技術により、 $\text{MnO}_2$ をICCN上に強く係留することが可能になり、こうして、接触抵抗を低減し、 $\text{MnO}_2$ の良好な電気化学的利用が可能になる。ICCN電極は、電着、 $\text{MnO}_2$ の負荷の可視指示の後に、色が暗くなる。作用物質の導電性及び質量負荷が、超コンデンサ電極の電気化学的作用に顕著な影響があることは、よく受け入れられている。ここで、 $\text{MnO}_2$ の質量負荷は、堆積電流及び堆積時間を調整することによって制御される。 $\text{MnO}_2$ の負荷は、印加電流 $0.25\text{ mA/cm}^2$ かつ、約 $6\text{ }\mu\text{g/分}$ と見積もられる平均堆積率において、堆積時間に対してほぼ線形に変化する。

#### 【0078】

興味深い電気的特性に加え、ICCN/ $\text{MnO}_2$ 電極は、モノリスティックであり、大きい機械的変形の下で、優れた機械的完全性を示す。ICCN/ $\text{MnO}_2$ 電極は、損傷なしで著しく曲げることができる。ICCN/ $\text{MnO}_2$ 電極の折曲げ性は、連続した折曲げサイクル下でその電気抵抗を測定することによって評価した。抵抗は、曲げ半径 $5.0\text{ mm}$ まではわずかに変化し、曲げが正(凸)であるか負(凹)であるかに関わらず、直線状にした後は、抵抗は完全に回復することができる。とりわけ、凹状に、曲げ半径 $5.0\text{ mm}$ で、曲げと直線状に戻すことの $1000$ サイクルの後に、抵抗値は約 $2.8\%$ のみ増大した。これら測定により、ICCN/ $\text{MnO}_2$ 電極の優れた電気機械的特性が示されている。このことは、柔軟でウェアラブルな電子機器の用途には強く望まれている。

#### 【0079】

様々な堆積時間に対応する形態構造の評価は、走査型電子顕微鏡によって試験した。SEM顕微鏡写真は、 $60$ 分の堆積によって準備した一般的なサンプルの概略的な形態構造



と詳細な微細構造を示している。 $\text{MnO}_2$ は、フィルム全体にわたり、グラフェン表面上に様にコーティングした。さらに、電着した $\text{MnO}_2$ 粒子により、 $\text{MnO}_2$ とグラフェン基板との間にクリアな界面を有するナノフラワ形状のヒエラルキ構造が示されている。このことは、以前の研究では安定していた。 $\text{MnO}_2$ ナノフラワの密な検査により、ナノフラワが、 $10 \sim 20 \text{ nm}$ の厚さの極薄の数百のナノ破片で形成されていることが示されている。これらナノ破片は、一体に相互接続されて、アクセス可能な表面積が大である中間の多孔性の $\text{MnO}_2$ を形成し、こうして、電解質に利用可能な複数の電氣的に活性である場を提供し、これにより、迅速な表面の誘導電流反応を促す。

#### 【0080】

ICCN/ $\text{MnO}_2$ 電極の3D構造を、断面SEMを使用してさらに分析した。ICCNの3D多孔性構造は、凝集することなく、 $\text{MnO}_2$ を堆積させた後に維持される。グラフェン表面は、断面全体にわたって $\text{MnO}_2$ で様にコーティングした。さらに、エネルギー分散性のX線分光法(EDS)により、C、O、及びMnの要素マップが提供される。これにより、ICCNを通しての $\text{MnO}_2$ の様なコーティングが形成されたことを確認する。比較のための制御として、 $\text{MnO}_2$ の電着は、化学的に変換したグラフェン(CCG)と金の基板との両方に行った。ICCNとは異なり、 $\text{MnO}_2$ の電着は、CCGの表面上においてのみ生じ、一方、厚くコンパクトな $\text{MnO}_2$ のフィルムは金の上に堆積される。さらに、CCG/ $\text{MnO}_2$ 電極とAu/ $\text{MnO}_2$ 電極との両方は、ICCN/ $\text{MnO}_2$ に比べて劣る機械的特性を示した。

#### 【0081】

XPSは首尾よく、ICCN/ $\text{MnO}_2$ 電極内のMnの化学組成及び酸化状態のよりよい理解のために使用された。 $\text{Mn} 2p$ 及び $\text{Mn} 3s$ のスペクトル。 $\text{Mn} 2p_{3/2}$ のピークと $\text{Mn} 2p_{1/2}$ のピークは、 $11.6 \text{ eV}$ のスピンエネルギーの分離を伴って、 $642.1 \text{ eV}$ と $653.9 \text{ eV}$ とにそれぞれ位置しており、このことは、前に報告された $\text{Mn} 2p$ 状態に関するデータに良好に一致している。Toupin et al.は、 $\text{Mn} 3s$ ダブレットのピークの分離は、酸化マンガニンにおけるMnの酸化状態に関連しており、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、及び $\text{MnO}_2$ の参照サンプルが、それぞれ $5.79 \text{ eV}$ 、 $5.50 \text{ eV}$ 、 $5.41 \text{ eV}$ 、及び $4.78 \text{ eV}$ の分離を示していることを示した。準備された状態のICCN/ $\text{MnO}_2$ により、 $\text{Mn} 3s$ のダブレットに関する $4.8 \text{ eV}$ のエネルギー分離が示され、酸化物が $\text{MnO}_2$ であることを示唆している。このことは、 $O 1s$ のスペクトルからさらに確認された。

#### 【0082】

対称的なICCN/ $\text{MnO}_2$ 超コンデンサのアセンブリ及び電気化学的性能。ICCN/ $\text{MnO}_2$ マクロ多孔性フレームワークの電気化学的性能をテストするために、超コンデンサのポーチセルを、Celgard M824のイオン多孔性セパレータによって分離し、 $1.0 \text{ M}$ の $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 電解質で充填した、2つの対称的な電極から組み込んだ。セルは、 $1 \text{ mV/s} \sim 1000 \text{ mV/s}$ の広範囲のスキャンレートにわたって、サイクルボルタンメトリ(CV)によってテストした。例として、堆積時間3分のICCN/ $\text{MnO}_2$ のサンプルを考慮すると、超コンデンサは、 $1000 \text{ mV/s}$ もの高さのスキャンレートの、ほぼ矩形のCVプロファイルを示し、優れた電荷貯蔵特性と、電極の超高速の反応を示している。様々な堆積時間で形成されたデバイスの静電容量は、CVプロファイルから計算した。静電容量は、単一の電極よりもむしろ、セルのスタックの総体積を使用して計算したことに留意されたい。これには、集電装置、作用物質、セパレータ、及び電解質の体積が含まれている。

#### 【0083】

静電容量は、擬似容量性 $\text{MnO}_2$ の負荷量に強く依存し、0分から960分の堆積時間とともに著しく増大する。たとえば、最大約 $203 \text{ F/cm}^3$ ものスタックの静電容量は、960分の堆積時間におけるサンプルで達成され得る。このことは、電極毎の作用物質の体積のみに基づいて計算される場合、 $1136.5 \text{ F/cm}^3$ の体積比容量となる。この値は、活性炭( $60 \sim 80 \text{ F/cm}^3$ )、カーバイド誘導炭素( $180 \text{ F/cm}^3$ )、

ベア ICCN ( $12 \text{ F/cm}^3$ )、活性 MEGO ( $60 \text{ F/cm}^3$ )、及び、液体を媒介とする CCG フィルム ( $263.3 \text{ F/cm}^3$ ) の静電容量よりもかなり高く、カーボンベースの電極の体積比容量が、擬似容量性材料を組み込むことによって著しく増大し得ることを示している。さらに、この値は、 $\text{MnO}_2$  ベースの超コンデンサに関して前に報告された最適値のいくつか、CNT/PPy/ $\text{MnO}_2$  スポンジに関する  $16.1 \text{ F/cm}^3$ 、グラフェン/ $\text{MnO}_2$ /CNT に関する  $130 \text{ F/cm}^3$ 、CNT/ $\text{MnO}_2$  に関する  $246 \text{ F/cm}^3$ 、中間多孔性カーボン/ $\text{MnO}_2$  に関する  $108 \text{ F/cm}^3$ 、及び過度に多孔性のカーボン/ $\text{MnO}_2$  に関する  $90 \text{ F/cm}^3$  よりも高い。さらに、堆積時間に応じて、デバイスのフットプリント毎の最大約  $0.8 \text{ F/cm}^2$  もの過度に高い面積あたりの静電容量が達成され得る。このことは、好都合に、通常は約  $0.3 \text{ F/cm}^2$  の静電容量を提供する、商業利用可能であるカーボン超コンデンサと比較する。

10

#### 【0084】

超コンデンサは、大量の電力が短時間に必要とされる様々な用途に広く使用されている。ここでは、かなり多数の充電/放電サイクル、または、より長い耐用年数が必要とされる。しかし、既存の超コンデンサの作動電圧はかなり低く ( $< 3$  ボルト)、一方、通常の電子装置の用途に使用されるコンデンサは、通常、数ボルトから  $1 \text{ kV}$  の範囲である。高電圧の要請を満たすために、超コンデンサはしばしば、ともに直列に接続されたセル層に入れられる。これにより、いくつかの場合では適切である、大型の超コンデンサモジュールになるが、出力源の全体のサイズが重要である用途では、しばしば問題を生じる。ここで、我々は、別々の電気化学的セルのアレイが、同じ平面に 1 ステップで直接形成される、異なる設計を提案する。この構成により、アレイの出力電圧及び電流の制御の柔軟性が与えられる。2 V の作動電圧の単一デバイスと比較して、3 つの連続セルのアレイにより、出力電圧が 6 V に拡大され、一方、出力容量 (実行時間) は、平行に接続された 3 つのセルのアレイを使用して、3 倍だけ増大し得る。平行な 3 つのストリング及び直列な 3 つのストリングのアレイを使用することにより、出力電圧と電流との両方を 3 倍にすることができる。高電圧の超コンデンサアレイを、3 つのセルのストリングを使用して示したが、セルの数は、 $100 \text{ V}$  の作動電圧に達するまで増大させることが可能である。このことは、様々な用途に見込まれる。

20

#### 【0085】

「環境に配慮した (green)」システムの関心が高まるにつれて、ソーラパワーが、よりエネルギー効率の高い建築物及びスマートシティにおける実施のために、人気が高まっている。日中にエネルギーを貯蔵するためのエネルギー貯蔵システムと組み合わせる場合、それらシステムは、街灯、産業上の無線モニタリング、移送、及び大衆消費電子製品の用途が見込まれる、自己動力のシステムを形成するのに使用することができる。化学的電池は、しばしば、その高いエネルギー密度に起因して、これらシステムに使用される。近年、超コンデンサは、その反応時間が短いことに起因して、より効率的にエネルギーを保持することから、代替形態として出現している。しかし、これらモジュールは、既存の超コンデンサのエネルギー密度が低いために、苦勞している。ICCN/ $\text{MnO}_2$  ハイブリッド超コンデンサがより高いエネルギー密度を提供することができ、また、それらコンデンサを、電圧と電量の高い格付けでアレイに形成することができることから、それらコンデンサは、高効率のエネルギー収集及び貯蔵のために、太陽電池に組み込むことができる。

30

40

#### 【0086】

まとめると、我々は、ハイブリッド ICCN/ $\text{MnO}_2$  3 次元電極の製造のための、シンプルで拡張可能なアプローチを開発した。高電気伝導性及び多孔性構造の ICCN は、 $\text{MnO}_2$  ナノ粒子のための優れた枠組みであることが示されている。これらハイブリッド電極の固有の構造により、 $\text{MnO}_2$  の擬似容量性特性の有効な使用が可能であり、一方、電解質イオンと電子との両方の移送が促進される。結果として、これら超コンデンサは、高い固有の静電容量、極度に速い充電/放電速度、優れたサイクル安定性、及び高い出力密度を示す。これら超コンデンサは、商業利用可能であるカーボン超コンデンサよりも 6 倍高い電荷を貯蔵することができる。これらセルは、今日の超コンデンサを構築するのに

50

必要である、高価な有機電解質または高価な乾燥室を必要とすることなく、空気中で形成される。 $\text{MnO}_2$  がアルカリ電池に広く使用されている（毎年約 100 億ユニットを販売している）ことと、グラフェンベースの材料の拡張性を仮定すると、我々は、グラフェン/ $\text{MnO}_2$  ハイブリッド電極により、実際の世界での用途が見込まれると考えている。

#### 【0087】

$\text{ICCN}/\text{MnO}_2$ 、 $\text{Au}/\text{MnO}_2$ 、及び  $\text{CCG}/\text{MnO}_2$  電極の合成。 $\text{ICCN}$  は、我々が前に報告した方法を使用して準備した。金でコーティングされたポリイミドのフィルム（Astral Technology Unlimited, Inc.）、または、ポリエチレンテレフタレートを基板として使用した。この後に、標準的な 3 電極のセットアップを使用して、0.1 M の  $\text{NaNO}_3$  の水溶液の 0.02 M の  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  からの、 $\text{MnO}_2$  の電着を行った。ここで、 $\text{ICCN}$  のピース（ $1\text{ cm}^2$ ）を作動電極として、 $\text{Ag}/\text{AgCl}$  を基準電極（BASi, Indiana, USA）として、白金フォイル（ $2\text{ cm}^2$ 、Sigma-Aldrich）を対電極として使用した。堆積は、 $250\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$  の一定の電流を、3 分から 960 分の様々な時間だけ印加することによって達成した。電着の後に、作動電極を DI 水で十分に洗浄し、余分な電解質を除去し、オープン内で、60 で 1 時間乾燥させた。 $\text{ICCN}$  上に堆積した  $\text{MnO}_2$  の量は、 $1\text{ }\mu\text{g}$  の可読性の、高精度の微量天秤（Mettler Toledo, MX5）を使用して、電着の前後の電極の重量差から判定した。

#### 【0088】

比較のために、 $\text{MnO}_2$  は、金でコーティングしたポリイミド及びグラフェン（ $\text{CCG}$ ）紙などの他の基板上に電着した。金でコーティングされたポリイミドは、Astral Technology Unlimited, Inc.（Minnesota, USA）から取得し、さらなる処理を施すことなく使用した。グラフェン紙は、我々が前に報告した方法に従って製造した。金でコーティングされたポリイミド及びグラフェン紙は、上述の条件と同じ条件下での  $\text{MnO}_2$  のさらなる電着のために、 $1\text{ cm}^2$  の矩形ストリップにカットした。

#### 【0089】

挟み込むタイプのハイブリッド超コンデンサの組立て。慣習的な挟み込み構造のハイブリッド超コンデンサは、前セクションで準備した電極を使用して組み立てた。対称的な超コンデンサと非対称の超コンデンサとの両方を形成した。対称的な超コンデンサは、1.0 M の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液を電解質として使用して、2 つの同一の電極間に、Celgard M824（Celgard, North Carolina, USA）セパレータを挟み込むことによって組み立てた。非対称構造では、 $\text{ICCN}/\text{MnO}_2$  を正極として使用し、 $\text{ICCN}$  を負極として使用した。 $\text{ICCN}$  ベースの超コンデンサ及び  $\text{CCG}$  ベースの超コンデンサに関し、ステンレス鋼（または銅）テープを、銀色ペイントを使用して、集電装置として、電極に取り付けた。組立ての前に、適切な湿潤を確実にするために、電極を電解質内に 1 時間浸した。

#### 【0090】

##### 特徴付け及び測定

様々な電極の形態構造及び微細構造を、エネルギー分散性分光法（EDS）及び光学的顕微鏡使用法（Zeiss Axio tech 100）が備えられた電界放出走査型電子顕微鏡（JEOL 6700）の手段によって調査した。XPS 分析を、Kratos Axis Ultra DLD 分光計を使用して実施した。デバイスの様々な構成要素の厚さは、断面走査型電子顕微鏡及び Dektak 6 プロフィルメータを使用して測定した。 $\text{ICCN}-\text{MSC}$  超コンデンサの電気化学的性能は、サイクルボルタンメトリ（CV）、ガルバノスタットの充電/放電テスト、及び、電気化学的インピーダンス分光法（EIS）によって調査した。CV テストは、VersaSTAT 3 電気化学的ワークステーション（Princeton Applied Research, USA）上で行った。充電/放電及び EIS 測定は、10 A 電流ブースタが備えられた VMP 3 ワークステーション（Bio-Logic Inc., Knoxville, TN）上で記録した。E

10

20

30

40

50

ISの試験は、開回路の電位における10mVの振幅で、1MHzから10mHzの周波数領域にわたって行った。

#### 【0091】

##### 多孔性ICCN複合材料孔構造

多孔性ICCNの孔構造は、2つの形態のカーボンベースの2次元材料から分析した。この材料は、化学的に変換されたグラフェン(CCG)フィルムと、レーザで削ったグラフェン(ICCN)のフィルムとである。CCGシートは、層状の構造に、良好にともに接続されて、CCG電極を形成する。低減された多孔率と、電解質イオンに対する制限されたアクセス性により、CCG電極に関して、約5秒と、周波数応答が遅くなる。一方、ICCN電極は、ICCNネットワーク内の個別のグラフェンシートが電解質にアクセス可能であるように、良好に規定された多孔構造を有しており、このため、23msの迅速な周波数応答を示す。これにより、ICCN/MnO<sub>2</sub>に観察される静電容量とレートの能力とが向上する。ICCN電極の最適な構造により、有効なイオンの移動と、電気的に活性である高い表面積との両方の効果を相乗作用させ、こうして、ICCN/MnO<sub>2</sub>のための、高く可逆性である静電作用を、高い充電/放電量においてさえも可能にする。

10

#### 【0092】

CCG/MnO<sub>2</sub>とICCN/MnO<sub>2</sub>とのハイブリッド電極の静電作用のさらなる理解が、1MHzから10MHzの周波数領域においてacインピーダンスの測定を行うことで得られた。これらセルの各々に関し、MnO<sub>2</sub>は、120分間電着した。ナイキスト線図は、低周波数領域におけるスパイクと、高周波数領域における半円とで構成されている。CCG/MnO<sub>2</sub>と比較すると、ICCN/MnO<sub>2</sub>超コンデンサは、半円に関して、かなり小さい直径を示している。このことは、電極表面上におけるより有効な電荷の伝達を示唆している。さらに、低周波数領域においては、より垂直な直線が多孔性ICCN/MnO<sub>2</sub>電極に関して観測され、これら電極に関し、より迅速なイオンの分散と、ほぼ理想的な静電作用を示している。ナイキスト曲線の実軸上の切片は約1.5であり、電解質に関する高い導電性と、電極内の低い内部抵抗とを示している。これら結果により、グラフェン電極の微細構造が、金属酸化物との複合材料の電気化学的性能に対して強く影響していることが示されている。

20

#### 【0093】

高電圧用途のための、ハイブリッドマイクロ超コンデンサアレイの直接の形成。組み込まれることになるシステムのエネルギー及び出力の要請を満たすために、作動電圧が高い超コンデンサアレイを開発することが強く望まれている。このことは、既存の超コンデンサの作動電圧が比較的low (<3ボルト)、一方、通常の電子装置の用途に使用されるコンデンサが、通常、数ボルトから1kVの範囲である場合に極めて重要である。高電圧の要請を満たすために、超コンデンサはしばしば、ともに直列に接続されたセル層に入れられる。ここで、我々は、別々の電気化学的セルのアレイが、同じ平面に直接形成されている、異なる設計を提案する。

30

#### 【0094】

第1に、回路は、適切なコンピュータソフトウェアを使用して設計され、DVDディスク上にコーティングされた酸化黒鉛フィルム上に直接パターン形成される。組み込まれることになるシステムの電圧(直列)と電流(並列)との要請を満たすために、直列/並列の組合せの超コンデンサ層を形成するように、パターンを設計することも可能である。

40

#### 【0095】

第2のステップは、MnO<sub>2</sub>ナノフラワの堆積である。ここで、堆積プロセスは、対称なアレイであるか、非対称なアレイであるかによって変化する。理想的には、ゲル状の電解質が、アレイ上の他のセルに漏出することを防止するために使用される。

#### 【0096】

計算。超コンデンサの静電容量は、サイクルボルタンメトリ(CV)プロファイルと、ガルバノスタットの充電/放電カーブ(CC)との両方に基づいて計算した。CV技術に関して、静電容量は、以下の方程式を使用して、電位(E)に対する放電電流(i)のブ

50

ロットを積分することによって計算した。

$$C_{device} = (i_d V) / (v \times E) \quad (1)$$

ここで、 $v$  はスキャンレート ( $V/s$ ) であり、 $E$  は作動電位窓である。

【0097】

静電容量は、以下の式を使用して、様々な電流密度における充電/放電 ( $CC$ ) カーブからも計算した。

$$C_{device} = i_{app} / (dV/dt) \quad (2)$$

【0098】

ここで、 $i_{app}$  は印加される電流 (アンペア、 $A$ ) であり、 $dV/dt$  は放電カーブの傾き (1 秒毎のボルト、 $V/s$ ) である。固有の静電容量は、以下の方程式に応じて、  
デバイススタックの面積及び体積に基づいて計算した。

$$\text{面積あたりの静電容量 } (C_A) = C_{device} / A \quad (3)$$

$$\text{体積あたりのスタックの静電容量 } (C_v) = C_{device} / V \quad (4)$$

【0099】

ここで、 $A$  と  $V$  とは、デバイスの面積 ( $cm^2$ ) と体積 ( $cm^3$ ) とをそれぞれ示している。スタックの静電容量 ( $F/cm^3$ ) は、デバイススタックの体積を考慮して計算した。これには、作用物質、集電装置、及び、電解質を伴うセパレータが含まれる。

【0100】

各デバイスのエネルギー密度は、方程式 (5) に与えられる式から得た。

$$E = 1000 / (2 \times 3600) \times C_v \times E^2 \quad (5)$$

ここで、 $E$  は  $Wh/l$  でのエネルギー密度であり、 $C_v$  は、方程式 (3) を使用して、ガルバノスタットの充電/放電カーブから得られた、 $F/cm^3$  での体積あたりのスタックの静電容量であり、 $E$  は、ボルトでの、作動電圧窓である。

【0101】

各デバイスの出力密度は、以下の式を使用して計算した。

$$P = E / t \quad (6)$$

ここで、 $P$  は  $Wh/l$  での出力密度であり、 $t$  は時間での放電時間である。

【0102】

文献に報告された体積比容量の多くが作用物質の体積のみに基づくことから、我々は、以下の方程式を使用して、比較の目的のために、同じ計算を適用した。

デバイスの体積比容量

$$C_{v(device)} = C_{device} / V \quad (7)$$

ここで、 $V$  は両方の電極の作用物質の体積である。

電極毎の体積比容量

$$C_{v(electrode)} = 4 \times C_{v(device)} \quad (9) \quad (8)$$

【0103】

非対称セル。非対称超コンデンサの最適な性能を得るために、正極と負極との間に電荷のバランスが存在するべきである。各電極によって貯蔵された電荷は、その体積比容量 ( $C_{v(electrode)}$ )、電極の体積 ( $V$ )、及び、材料が作用する電位窓 ( $E$ ) に依存する。

$$q = C_{v(electrode)} \times V \times E \quad (9)$$

電荷のバランスを得るために、以下の条件を満たさなければならない。

$$q_+ = q_- \quad (10)$$

$$V_+ / V_- = (C_{v(electrode)-} \times E_-) / (C_{v(electrode)+} \times E_+) \quad (11)$$

電荷のバランスは、正極と負極との厚さを調整することによって達成した。

【0104】

商業利用可能なエネルギー貯蔵システムとの比較。 $ICCN/MnO_2$  ハイブリッド超コンデンサ及びマイクロ超コンデンサを考慮するために、我々は、比較のために、広範囲の商業利用可能であるエネルギー貯蔵システムの性能をテストした。このシステムには、活性

10

20

30

40

50

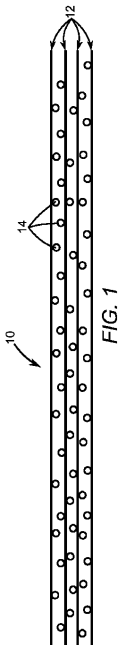
炭超コンデンサ、擬似コンデンサ（ $2.6\text{ V}$ 、 $35\text{ mF}$ ）、バッテリー超コンデンサハイブリッド（リチウム・イオン・コンデンサ）（ $2.3\text{ V}$ 、 $220\text{ F}$ ）、アルミニウム電極コンデンサ（ $3\text{ V}$ 、 $300\text{ }\mu\text{F}$ ）、及びリチウム薄フィルム電池（ $4\text{ V}$  /  $500\text{ }\mu\text{Ah}$ ）が含まれる。小サイズ（ $2.7\text{ V}$ 、 $0.05\text{ F}$ ）、中サイズ（ $2.7\text{ V}$ 、 $10\text{ F}$ ）、及び大サイズ（ $2.7\text{ V}$ 、 $350\text{ F}$ ）の、様々なサイズの活性炭超コンデンサをテストした。活性炭の大サイズのセル（ $2.7\text{ V}$ 、 $350\text{ F}$ ）は、 $10\text{ A}$ の最大電流を提供する測定設備の制限に起因して、 $160\text{ mA}/\text{cm}^3$ の低い電流密度でテストした。すべてのデバイスは、 $\text{ICCN}/\text{MnO}_2$  ハイブリッド超コンデンサ及びマイクロ超コンデンサと同じ動的条件下で特徴付けた。

【0105】

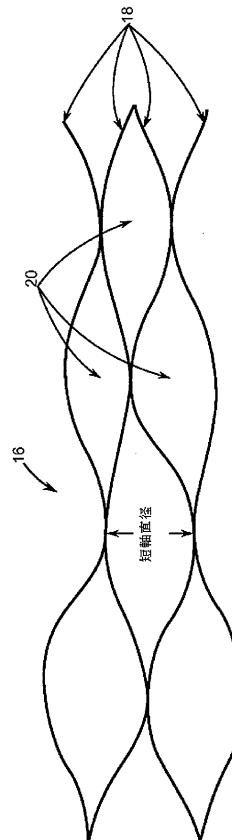
10

当業者であれば、本開示の実施形態に対する改善及び変更を理解するであろう。そのような改善及び変更はすべて、本明細書及び添付の特許請求の範囲に開示される概念の範囲内にあるものと解釈される。

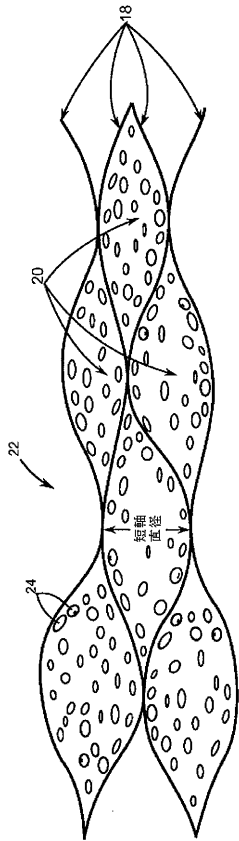
【図 1】



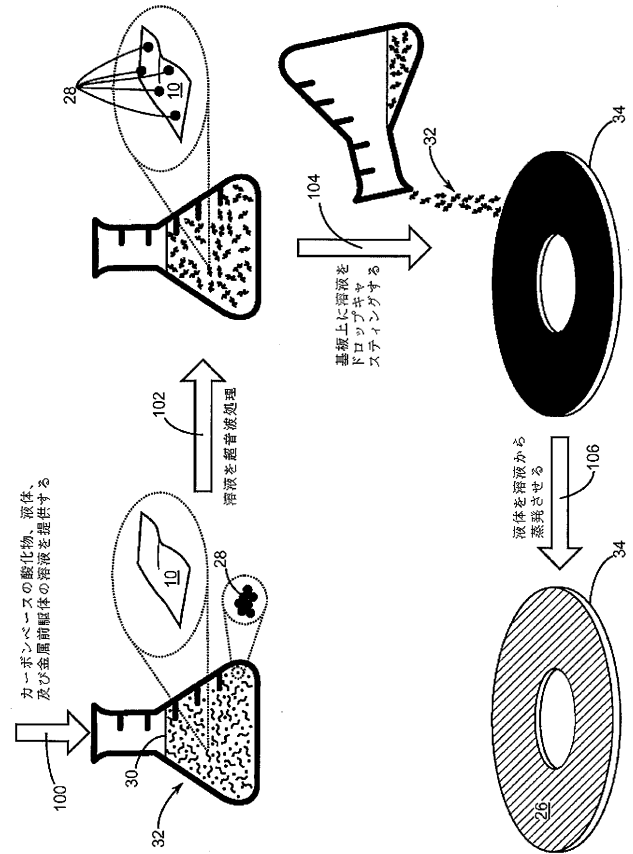
【図 2】



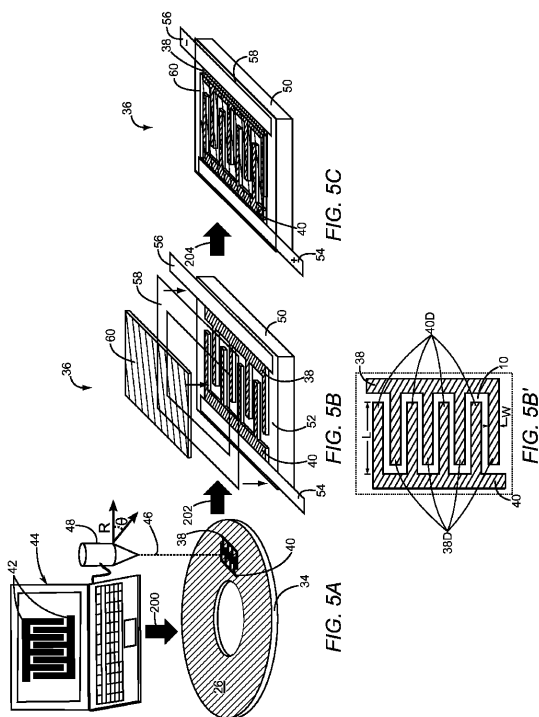
【図 3】



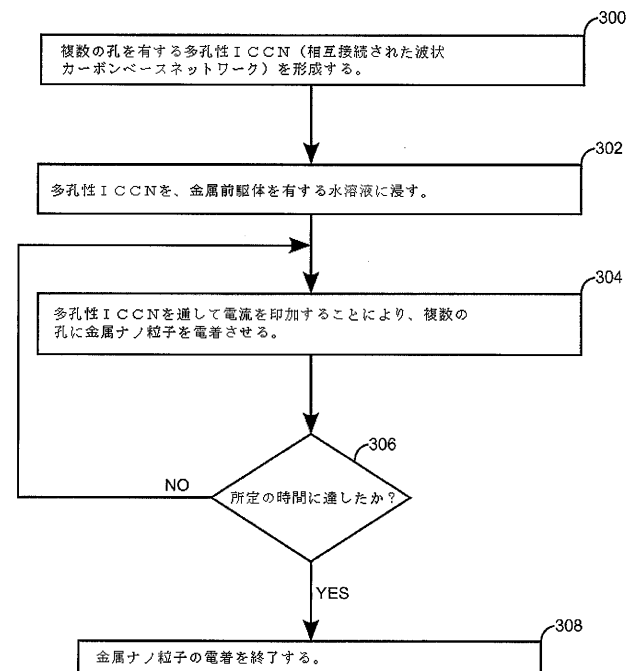
【図 4】



【図 5 A - 5 C】



【図 6】



【図 7 A】

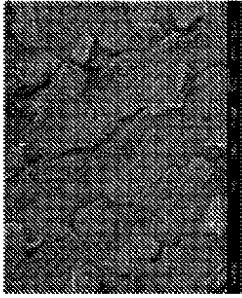


FIG. 7A

【図 7 C】

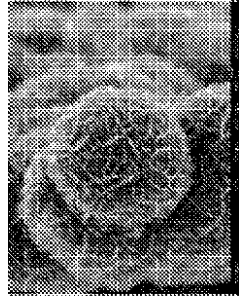


FIG. 7C

【図 7 B】

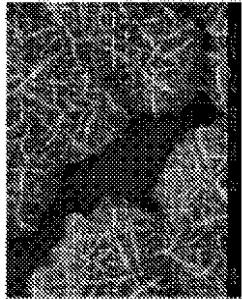


FIG. 7B



【図 7 D】



FIG. 7D



## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | International application No.<br>PCT/US2015/061400                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>C01B 31/02(2006.01)i, C01F 5/02(2006.01)i, C01G 3/02(2006.01)i, C01G 31/02(2006.01)i, C01G 39/02(2006.01)i, C01G 49/06(2006.01)i, C01G 51/04(2006.01)i, C01G 53/04(2006.01)i, C01G 55/00(2006.01)i, H01G 9/00(2006.01)i<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                              |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C01B 31/02; H01G 9/02; H01G 9/042; C01F 5/02; C01G 3/02; C01G 31/02; C01G 39/02; C01G 49/06; C01G 51/04; C01G 53/04; C01G 55/00; H01G 9/00<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Korean utility models and applications for utility models<br>Japanese utility models and applications for utility models<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: ICCN(interconnected corrugated carbon-based network), porous, metallic nanoparticles, high electrical conductivity(high energy density), high capacitance of metal oxide(high power density)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                              |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                              |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Relevant to claim No.                                                                                                                                        |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | LEE, KYOUNG G. et al., "Sonochemical-assisted synthesis of 3D graphene/nanoparticle foams and their application in supercapacitor," Ultrasonics Sonochemistry, 2 May 2014 (e-pub), vol. 22, pages 422-428<br>See abstract; page 422, right column, line 17 - page 423, left column, line 23; page 425, left column, lines 3-5; page 425, right column, line 22 - page 426, left column, line 1; page 427, left column, lines 17-19; figures 1-4 and 6; and table 1. | 1-20, 33-56                                                                                                                                                  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 21-32, 57-70                                                                                                                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | GUARDIA, L. et al., "UV light exposure of aqueous graphene oxide suspensions to promote their direct reduction, formation of graphene-metal nanoparticle hybrids and dye degradation," Carbon, 2012, vol. 50, no. 3, pages 1014-1024<br>See abstract; page 1015, left column, line 56 - right column, line 32; and figure 6.                                                                                                                                        | 21-32                                                                                                                                                        |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | XIE, GUOXIN et al., "Direct electrochemical synthesis of reduced graphene oxide (rGO)/copper composite films and their electrical/electroactive properties," ACS Applied Materials & Interfaces, 1 May 2014 (e-pub), vol. 6, no. 10, pages 7444-7455<br>See abstract; page 7445, left column, line 40 - right column, line 69; and figures 3, 5.                                                                                                                    | 57-70                                                                                                                                                        |
| <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:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                              |
| Date of the actual completion of the international search<br>29 March 2016 (29.03.2016)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Date of mailing of the international search report<br><b>29 March 2016 (29.03.2016)</b>                                                                      |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br> International Application Division<br>Korean Intellectual Property Office<br>189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea<br>Facsimile No. +82-42-481-8578                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Authorized officer<br>CHO, Han Sol<br><br>Telephone No. +82-42-481-5580 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/US2015/061400**

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                       |                       |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                             | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                    | Relevant to claim No. |
| A                                                     | YAN, JUN et al., "Fast and reversible surface redox reaction of graphene-MnO <sub>2</sub> composites as supercapacitor electrodes," Carbon, 2010, vol. 48, no. 13, pages 3825-3833<br>See abstract; and figures 1, 4. | 1-70                  |
| A                                                     | WO 2013-134207 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA)<br>12 September 2013<br>See abstract; claim 1; and figures 3-5.                                                                                       | 1-70                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2015/061400**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 2013-134207 A1                         | 12/09/2013          | AU 2013230195 A1           | 23/10/2014          |
|                                           |                     | CA 2866250 A1              | 12/09/2013          |
|                                           |                     | CN 104541349 A             | 22/04/2015          |
|                                           |                     | EP 2823496 A1              | 14/01/2015          |
|                                           |                     | EP 2823496 A4              | 29/07/2015          |
|                                           |                     | HK 1206142 A1              | 31/12/2015          |
|                                           |                     | JP 2015-513803 A           | 14/05/2015          |
|                                           |                     | KR 10-2014-0138866 A       | 04/12/2014          |
|                                           |                     | US 2015-0098167 A1         | 09/04/2015          |

## 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, 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

(74)代理人 100141265

弁理士 小笠原 有紀

(72)発明者 エル - カディ , マハー・エフ

アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 0 0 2 4 , ロサンゼルス , ゲイリー・アベニュー 7 4 1 , アパートメント ナンバー 4 2 1

(72)発明者 カナー , リチャード・ビー

アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 0 2 7 2 , パシフィック・バリセーズ , アルマー・アベニュー 4 8 1

(72)発明者 ウォン , ジ・ユン

アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 0 0 2 5 , ロサンゼルス , ウィルシャー・ブールヴァード 1 1 7 3 4 , アpartment シー 3 0 6

F ターム(参考) 4G048 AA02 AB02 AC08 AD04 AE07

5E078 AA01 AB02 AB04 BA12 BA18 BA19 BA27 BA62 BA71 BA73

BB01 BB30 ZA04 ZA07