

(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  
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号  
**WO 2012/160822 A1**

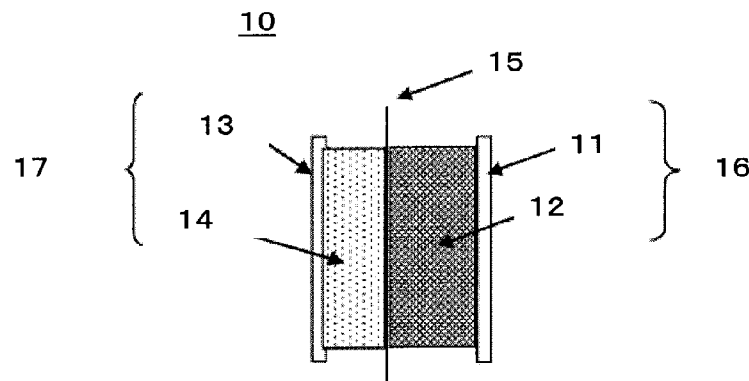
- (51) 国際特許分類:  
*H01G 9/058* (2006.01) *H01M 4/1393* (2010.01)  
*C01B 31/02* (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)  
*H01M 4/13* (2010.01) *H01M 4/66* (2006.01)  
*H01M 4/133* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/003391
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 24 日(24.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-116629 2011 年 5 月 25 日(25.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パナソニック株式会社(PANASONIC CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0  
6 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本 泰宏  
(HASHIMOTO, Yasuhiro). 浅利 琢磨(ASARI, Takuma). 林 茂生(HAYASHI, Shigeo). 熊谷 裕典  
(KUMAGAI, Hironori).
- (74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所(PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町 1 2 3  
番地の 1 貿易ビル 3 階 Hyogo (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, ENERGY DEVICE INCLUDING SAME, ELECTRONIC EQUIPMENT, AND TRANSPORT DEVICE

(54) 発明の名称: 電極、その製造方法、それを含むエネルギーデバイス、電子機器および輸送デバイス

[図1]



(57) Abstract: Provided is an electrode for an electric double-layer capacitor or another energy device, the electrode including, as an electrode active material, carbon nanotubes or other electroconductive fiber made from carbon, and having a high capacity. An electrode for an energy device, the electrode including a collector and a plurality of electroconductive fibers (e.g., carbon nanotubes) provided upright so that one end is electrically connected to the surface of the collector, wherein the electroconductive fibers are made from carbon, and have a carboxyl-group-containing functional group, or an oxo-group-containing functional group and a hydroxy-group-containing functional group added thereto. The electroconductive fibers preferably carry a quinone-group-containing compound.

(57) 要約: カーボンナノチューブ等の炭素からなる導電性繊維を電極活物質として含み、高い容量を有する、電気二重層キャパシタ等のエネルギーデバイス用電極を提供する。集電体と、前記集電体の表面に一端が電氣的に接続するように立設された複数本の導電性繊維（例えば、カーボンナノチューブ）とを含む、エネルギーデバイス用電極において、前記導電性繊維は炭素からなり、カルボキシル基含有官能基、又は、オキソ基含有官能基及びヒドロキシ基含有官能基が付加されている。前記導電性繊維には、キノン基含有化合物が担持されていることが好ましい。



WO 2012/160822 A1

**WO 2012/160822 A1**



---

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

電極、その製造方法、それを含むエネルギーデバイス、電子機器および輸送デバイス

### 技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブ等の導電性繊維を含む電極、その製造方法、それを含むエネルギーデバイス、電子機器および輸送デバイスに関する。

### 背景技術

[0002] 近年ナノワイヤー、ナノチューブ、ナノホーンといった微細繊維の研究が盛んに行われている。ナノワイヤーを構成する材料としては銀、シリコン、金、銅、酸化亜鉛、酸化チタン、窒化ガリウム等が検討されている。ナノチューブとしてはカーボンナノチューブ等、ナノホーンとしてはカーボンナノホーン等が知られている。

[0003] 導電性材料として最も有望なカーボンナノチューブはグラファイトシートを円筒状に丸めた構造を持つ。そして、直径が0.7～100nm程度で長さが数 $\mu$ m～数mmの、中空構造を持つ材料である。カーボンナノチューブの電氣的性質は、直径やカイラリティーに依存して金属から半導体的性質を示す。さらに、ダングリングボンドを有しないため化学的に安定である。また炭素原子のみから構成されるため環境負荷の低い材料としても注目されている。

[0004] カーボンナノチューブは上記のような物性を持つことから、フラットパネルディスプレイの電子放出源として、リチウム電池の電極材料として、電気二重層キャパシタの電極材料として、またプローブ探針への応用が期待されている。

[0005] カーボンナノチューブは炭素電極を用いたアーク放電法、ベンゼンの熱分解法、レーザー蒸着法等によって合成され得る。しかしながらこれらの方法

では、カーボンナノチューブの他に、グラファイトやカーボンナノパーティクル等の不純物が一緒に合成される。そのため、カーボンナノチューブを前述した電子放出源、電池の電極、プローブ探針等に応用する際には、グラファイトやカーボンナノパーティクル等の不純物を予め除去する必要がある。また、種々の長さのカーボンナノチューブがランダムな方向を向いて合成されるので電子放出源としての特性に制限が生じる。

[0006] 近年、配向したカーボンナノチューブを直接合成する方法が発表された。例えば、プラズマCVD法を用いて、Siウエハー上に密集して垂直配向したシングルウォールナノチューブを得る方法が提案されている。この方法によるとグラファイトやカーボンナノパーティクル等の不純物が少なく、かつ繊維の方向が揃っているカーボンナノチューブが得られる。これにより、作製されたカーボンナノチューブは、電子放出源、電池の電極、プローブ探針等に応用することが容易になる。

[0007] また、表面積の大きさを利用してカーボンナノチューブを電極材料（特に、電気二重層キャパシタの電極材料）に応用する研究開発が盛んに行われている。さらに前述の技術を用いて集電体表面に垂直成長させたカーボンナノチューブを電極に用いた例がある。

[0008] 電気二重層キャパシタは、電極活物質と電解液との間に生じる電気二重層を利用したコンデンサであり、バックアップ用電源として用いられてきたほか、最近では電気自動車に採用されるようになり今後の急成長が予想される。従来、電気二重層キャパシタの電極活物質としては、活性炭が用いられたものが広く知られている（例えば、特許文献1参照）が、カーボンナノチューブは外部表面積が $2600 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ と活性炭よりもはるかに大きく、極めて強靱な機械的特性、優れた電子物性などを示すことから、カーボンナノチューブを電極活物質として用いた電気二重層キャパシタが注目されている。

[0009] コンデンサに蓄積される電荷 $Q$ は、コンデンサの容量を $C$ 、電圧差を $V$ とすると一般的に $Q = CV$ と表される。コンデンサに蓄積されるエネルギー $E$

は、 $E = 1 / 2 C V^2$ と表される。したがって活物質単位体積当たりの蓄積エネルギーは活物質単位体積当たりのコンデンサの容量に比例する。

[0010] 電気二重層キャパシタはできるだけ蓄積エネルギーが大きい方が好ましい。このため電極活物質に何らかの処理を行い、コンデンサ容量を増加させる方法が検討されてきた。

[0011] 特許文献2では、活物質粉末、導電補助剤（カーボン粉末）及び有機バインダーからなる二以上の電極がセパレータを介して対向に配設され、前記電極とセパレータとの間に水系電解液が注入されてなる電気化学キャパシタにおいて、前記水系電解液にキノン系化合物を溶解することが記載されている。

[0012] 特許文献3では、高比表面積を有する炭素材（カーボンブラックまたは活性炭）の表面が、特定の酸化還元反応を生じる導電性高分子により被覆された構造の炭素材／導電性高分子複合材を、キャパシタ等の蓄電素子用電極に用いることが記載されている。

[0013] 特許文献4はコンデンサ容量の増加に関するものではないが、キャパシタ用組成物において、活性炭、黒鉛、導電性カーボン等の炭素材料に加えて、塩基性官能基を有する有機色素誘導体、アントラキノ誘導体、アクリドン誘導体、またはトリアジン誘導体や、酸性官能基を有する有機色素誘導体、またはトリアジン誘導体を配合することで、分散安定化を図る技術が記載されている。

[0014] 電極材料に関するものではないが、特許文献5では、酸素含有雰囲気（大気または酸素雰囲気）下で、紫外光を照射して不純物を分解除去してカーボンナノチューブを精製する方法が記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0015] 特許文献1：特公平2－847号公報

特許文献2：特開2002－100398号公報

特許文献3：特開2003－109875号公報

特許文献4：特開2010-62335号公報

特許文献5：特開2004-345918号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0016] 特許文献2～4記載の発明は、カーボン粉末等を電極材料とするキャパシタにおいて種々の材料を配合してコンデンサ特性の向上を図ったものであるが、カーボンナノチューブ等の炭素からなる導電性繊維を電極活物質として用いることは記載されていない。
- [0017] また、特許文献5記載の発明は単にカーボンナノチューブの精製を目的としたものであり、また、単純な酸素含有雰囲気下で紫外光を照射するものでありカーボンナノチューブに特定官能基を導入するものではない。
- [0018] 本発明は、上記現状に鑑み、カーボンナノチューブ等の炭素からなる導電性繊維を電極活物質として含む電極であって、エネルギーデバイスに用いることで高い容量を発揮する電極、その製造方法、該電極を含むエネルギーデバイス、電子機器および輸送デバイスを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0019] 本発明は、集電体と、前記集電体の表面に一端が電氣的に接続するように立設された複数本の導電性繊維と、を含む電極であって、前記導電性繊維は炭素からなるとともに、カルボキシル基を含む官能基が付加されている、電極である。
- [0020] 本発明は、集電体と、前記集電体の表面に一端が電氣的に接続するように立設された複数本の導電性繊維と、を含む電極であって、前記導電性繊維は炭素からなるとともに、オキソ基を含む官能基およびヒドロキシ基を含む官能基が付加されている、電極である。
- [0021] 本発明の電極は、前記導電性繊維に、キノン基含有化合物が担持されていることが好ましい。
- [0022] また本発明は、前記電極を製造する方法であって、集電体の表面に一端が電氣的に接続するように立設された、炭素からなる導電性繊維に対してカル

ボキシル基を付加する工程を含む、方法でもある。

[0023] また本発明は、前記電極を製造する方法であって、集電体の表面に一端が電氣的に接続するように立設された、炭素からなる導電性繊維に対してオキシ基を含む官能基およびヒドロキシ基を含む官能基を付加する工程を含む、方法でもある。

[0024] 本発明の電極の製造方法は、前記導電性繊維にキノン基含有化合物を担持する工程をさらに含むことが好ましい。

[0025] さらに本発明は、正極、セパレータ及び負極をこの順で積層して含み、前記正極と前記負極の少なくとも1つが前記電極であり、前記正極と前記負極との間が電解液で満たされている、エネルギーデバイスでもある。

[0026] さらに本発明は、前記エネルギーデバイスと電気回路とを備え、前記エネルギーデバイスから前記電気回路に電流が供給される、電子機器でもあり、また、前記エネルギーデバイスと駆動部とを備え、前記エネルギーデバイスから前記駆動部に電流が供給される、輸送デバイスでもある。

## 発明の効果

[0027] 本発明の電極を用いることで、より高い容量を有するエネルギーデバイスを提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の実施形態3の電気二重層キャパシタの概念図

[図2]実施例1におけるオゾン雰囲気中での紫外線処理時間に対する酸素導入量の測定結果を示すグラフ

[図3]実施例1で紫外線処理後のカーボンナノチューブについてXPSの測定結果を示すスペクトル図

[図4]実施例1（カルボキシル基）及び実施例2（カルボキシル基+ナフトキノン）についてカルボキシル基の量と容量の関係を示すグラフ

[図5]実施例1（カルボキシル基）及び実施例3（カルボキシル基+1, 4-ジアミノアントラキノン）についてカルボキシル基の量と容量の関係を示すグラフ

[図6]実施例1（カルボキシル基）及び実施例4（カルボキシル基+ベンズアントロン）についてカルボキシル基の量と容量の関係を示すグラフ

[図7]本発明のエネルギーデバイスを搭載した携帯型電話の概念図

[図8]本発明のエネルギーデバイスを搭載した自動車の概念図

### 発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0030] （実施の形態1）

本実施の形態では、官能基が付加された導電性繊維を含む電極及びその製造方法について説明する。

[0031] 本実施形態の電極は、集電体と、該集電体の表面に立設した複数本の導電性繊維とを含む。前記導電性繊維の一端は、前記集電体の前記表面と電氣的に接続されているが、他端は前記表面とは接続されていない。

[0032] 集電体は、導電性を有する材料から形成された板状のものである。当該導電性材料としては、例えば、シリコン、ステンレス、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン、銅等が挙げられるが、これらに限定されない。なかでもアルミニウムは、活性炭を電極活物質として用いた電気二重層キャパシタの集電体として用いられており、本発明でも特に好ましく使用することができる。アルミニウムは表面に薄い不動態皮膜を形成するため、高電圧を印加してもアルミニウムが溶け出さないためである。

[0033] 本発明で用いる導電性繊維は、炭素からなる円筒状の中空部材である。その直径は0.1～100nmであることが好ましい。直径がかかる範囲にある導電性繊維を用いることにより、集電体上に導電性繊維を高密度で立設させることができ、エネルギー密度の高い電極を構成することができる。炭素からなる導電性繊維としては、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、活性炭繊維等が挙げられるが、これらに限定されない。配向合成の容易さから、カーボンナノチューブが好ましい。

[0034] なお、炭素以外の材料からなる導電性繊維として、銀、金、銅等の金属、シリコン、酸化亜鉛、酸化チタン、または、窒化ガリウムからなるナノワイ

ヤーが知られているが、これらナノワイヤーにカルボキシル基を付加することによっても本発明と同様の効果を達成できると考えられる。

[0035] カーボンナノチューブは、炭素原子が網目状に結合してできた穴径がナノメートルサイズの極微細な筒（チューブ）状の物質である。本実施形態で用いるカーボンナノチューブは、単層のカーボンナノチューブであってもよいし、多層のカーボンナノチューブであってもよい。多層のカーボンナノチューブとは、同心状の複数の異径カーボンチューブからなるものである。本発明では、多層のカーボンナノチューブを用いることが好ましい。多層のカーボンナノチューブを使用すると、後述する官能基導入の際にカーボンナノチューブの形状が保持されやすく、電極の物性が悪化しにくい。また、多層のカーボンナノチューブは導電性に優れているため、電極用途では好ましい。

[0036] カーボンナノチューブの直径は特に限定されないが、電気二重層キャパシタまたはリチウムイオン二次電池の電極に用いられる際には、イオン半径0.074 nmのリチウムイオンや、イオン半径約0.5 nmの電解質イオンがその内部に進入することが想定されるので、0.1 nm～10 nmの範囲が好ましく、0.1 nm～3 nmの範囲がさらに好ましい。

[0037] 単位面積当たりのカーボンナノチューブ密度が高くなるため、カーボンナノチューブ間の距離は短いことが好ましい。しかし、カーボンナノチューブ間の距離は、電解液中の電解質イオンが移動するのに十分な距離であることが望ましい。

[0038] カーボンナノチューブは、触媒金属粒子を介して集電体の表面に立設されていることが好ましい。すなわち、カーボンナノチューブの一端は、集電体表面に分散して配置された触媒金属粒子の1つと接触している。後述する直接合成法によりカーボンナノチューブを合成すると、触媒金属粒子を介して集電体表面に立設するようにカーボンナノチューブは合成される。

[0039] 本実施形態における導電性繊維の外表面には、官能基として、カルボキシル基を含む官能基としてカルボキシル基（ $\text{-COOH}$ ）が付加されている。ここでは、導電性繊維を構成する炭素原子とカルボキシル基中の炭素原子が

化学的に結合している。このカルボキシル基の付加により、本実施形態の電極を含むエネルギーデバイスは、容量が顕著に改善される。なお、本実施形態では、電極に含まれる複数本のカーボンナノチューブ全てにカルボキシル基が付加されている必要はない。また、1本のカーボンナノチューブに対して、1個のカルボキシル基が付加されていてもよいし、複数個のカルボキシル基が付加されていてもよい。

[0040] 本実施形態の電極における前記官能基の含有量は特に限定されず、所望の電極容量に応じて適宜決定することができるが、導電性繊維を構成する炭素量（ただし、前記官能基に含まれる炭素の質量は除く）1に対して重量比で0.19以上0.56以下であることが好ましい。前記含有量が0.19以上であると、十分な電極容量向上効果を達成することができる。一方、前記含有量が多くなりすぎると、電極容量はこれに比例して向上されにくくなり、また、前記官能基導入によりカーボンナノチューブの形状が保持されず電極性能が悪化する恐れがあるので、0.56以下が好ましい。前記含有量はXPSによりカーボンナノチューブを構成する炭素を示すピークと、カルボキシル基を構成する炭素を示すピークの強度比から算出することができる。

[0041] 次に、本実施形態による電極の製造方法について説明する。

[0042] 当該製造方法は、表面に一端が電氣的に接続するように立設した複数本の導電性繊維を有する集電体を準備する工程と、当該導電性繊維に対してカルボキシル基を付加する工程と、を含む。

[0043] まず、集電体表面に導電性繊維を立設させる方法について説明する。導電性繊維としては上述のように種々のものを使用できるが、ここでは導電性繊維がカーボンナノチューブである場合について、集電体表面に複数本のカーボンナノチューブを立設する方法を説明する。

[0044] カーボンナノチューブは転写法により形成することができる。しかしながら、配向性の良いカーボンナノチューブが得られるという観点から、集電体上で直接カーボンナノチューブを成長させる方法（直接合成法）が好ましい。この方法では、カーボンナノチューブは集電体の表面に付着された触媒金

属粒子を起点として合成される。

- [0045] 触媒金属粒子を構成する材料としては、例えば、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、モリブデン、金、銀、銅等の金属；これら金属を2種類以上含む合金；これら金属の酸化物または炭化物等が挙げられるが、所望のカーボンナノチューブ径とその合成方法によって適宜選択することができる。
- [0046] カーボンナノチューブ合成時の加熱または合成前の予備加熱を実施することで、集電体表面の触媒金属粒子は肥大化する。その際の触媒金属粒子径と合成されるカーボンナノチューブ径には相関関係があるとされている。したがって、カーボンナノチューブ径として1～100nmを所望する場合は、触媒金属粒子径は1～100nmに調整することが望ましい。
- [0047] 立設したカーボンナノチューブを集電体上で直接合成する方法としては、気相化学蒸着（CVD）法、レーザーアブレーション法、アーク放電、溶液中電解合成法等を使用できるが、本実施形態ではCVD法が好ましい。CVD法の主な種類として、原料ガスを熱分解する熱CVD法、および原料ガスをプラズマで分解するプラズマCVD法の2種類がある。カーボンナノチューブは、CVD法により、550℃～750℃の温度、200Paの圧力で合成することができる。具体的には、チャンバー内に、炭素源として、メタン、エチレン、アセチレン等の炭化水素系ガス、または、メタノール等のアルコールを導入し、触媒金属粒子を表面に配置した集電体上で前記炭素源を分解することによって、集電体表面に立設したカーボンナノチューブが合成される。さらに炭素源のキャリアガスとして、アルゴン、窒素、水素などのガスを用いてもよい。カーボンナノチューブの合成時間は目的とするカーボンナノチューブの長さに応じて調整する。合成温度、ガス圧力、用いる炭素源の種類により成長速度が異なるので合成時間について一概には言えないが、上述した条件の範囲では、例えば長さ100μmのカーボンナノチューブを合成するためには、合成時間を約10分～4時間とすることができる。
- [0048] 次に、集電体表面に立設した導電性繊維に対してカルボキシル基を付加する。導電性繊維へのカルボキシル基の付加は、導電性繊維を硝酸に浸すこと

によって可能である。しかし、この方法では、酸が集電体や触媒を腐食したり、導電性繊維が集電体から剥離したりする可能性がある。そのため、オゾン含有雰囲気中で、前記導電性繊維に紫外線を照射することにより、炭素からなる導電性繊維の一部を酸化することで導電性繊維にカルボキシル基を付加することが好ましい。紫外線照射には、例えば、低圧水銀ランプを使用することができる。照射する紫外線の強度は、例えば、 $3 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 以上 $20 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 以下であってよい。紫外線を照射する際には、集電体を加熱することが好ましい。これにより、カルボキシル基の付加反応が促進される場合があるためである。なお、オゾンを含わない大気雰囲気下や酸素雰囲気下では紫外線照射をしても、導電性繊維にカルボキシル基は導入されない。

[0049] 以上により得られた本実施形態の電極は、このままエネルギーデバイスに含まれる電極として使用することができるし、さらにキノン基含有化合物を担持させることで、実施形態2の電極とすることもできる。

[0050] (実施の形態2)

本実施の形態では、カルボキシル基を含む官能基が付加された導電性繊維を含み、さらに該導電性繊維にキノン基含有化合物が担持された電極及びその製造方法について説明する。本実施形態の電極は、導電性繊維にキノン基含有化合物が担持されている点以外は実施形態1の電極と同様である。同じ点は説明を省略する。

[0051] 本実施形態では、キノン基含有化合物を導電性繊維に担持させることで、付加されたカルボキシル基と共に、相乗的に、エネルギーデバイスの容量を向上させることができる。ここで、担持とは、導電性繊維に対してキノン基含有化合物が物理的または化学的に結合または吸着していることを意味する。キノン基含有化合物は陽イオンを持つ電解液成分と相互作用する。その結果、キノン基含有化合物が担持された電極には、より多くの陽イオンが引きつけられるため、特に負極の容量が大きく増大する。

[0052] 本実施形態の電極では、カルボキシル基を含む官能基が付加されている導電性繊維が立設した集電体表面にキノン基含有化合物が存在していればよい

。しかし、微視的には、カルボキシル基を含む官能基が付加され、かつキノン基含有化合物が担持されたカーボンナノチューブに加えて、カルボキシル基を含む官能基が付加されているが、キノン基含有化合物は担持されていないカーボンナノチューブ、キノン基含有化合物は担持されているがカルボキシル基を含む官能基は付加されていないカーボンナノチューブ、カルボキシル基を含む官能基もキノン基含有化合物も持たないカーボンナノチューブのいずれも存在していてもよい。

[0053] キノン基含有化合物としては特に限定されないが、例えば、ナフトキノン、アントラキノン、1, 4-ジアミノアントラキノン、1, 5-ジアミノアントラキノン、2, 6-ジアミノアントラキノン、o-ベンゾキノン、p-ベンゾキノン、1, 4-ナットキノン、2-メチルアントラキノン、アセナフテンキノン、フェナントラキノン、アルファーヒドロキシアントラキノン、キニザリン、クリサジン、1, 2-ジヒドロキシアントラキノン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-p-ベンゾキノン、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-p-ベンゾキノン等が挙げられる。これらは1種で使用してもよいし、2種以上を使用してもよい。キノン基含有化合物は、エネルギーデバイスの容量改善効果が大きいので、アミノ基を有しない化合物であることが好ましい。また、キノン基含有化合物は、重合体ではなく、単量体であることが好ましい。これは、キノン基含有化合物の担持後に、後述する導電性繊維の圧縮を行なう場合に、キノン基含有化合物が重合体であると、当該圧縮が困難になるためである。ここで、単量体とは、重合体に含まれるような繰り返し構造を含まない低分子量の化合物をいう。

[0054] 導電性繊維へのキノン基含有化合物の担持量は特に限定されない。しかし、本実施形態では導電性繊維がカルボキシル基を有するものであるため、より多くのキノン基含有化合物を担持させることができる。これは、カルボキシル基がキノン基含有化合物と相互作用することにより、カルボキシル基を持たない場合と比べて、導電性繊維がより多くの量のキノン基含有化合物を担持することが可能となる。その結果、カルボキシル基とキノン基含有化合

物との相乗的な作用により、容量を大幅に改善することが可能になる。

[0055] 次に、本実施形態による電極の製造方法について説明する。

[0056] 当該製造方法は、表面に一端が電氣的に接続するように立設した複数本の導電性繊維を有する集電体を準備する工程と、当該導電性繊維に対してカルボキシル基を含む官能基を付加する工程と、前記カルボキシル基を含む官能基が付加された前記導電性繊維に、キノン基含有化合物を担持する工程と、を含む。実施形態 1 についてすでに説明した工程は記載を省略する。

[0057] キノン基含有化合物を導電性繊維に担持する工程は、キノン基含有化合物を含む液体に、集電体表面に立設した、カルボキシル基を含む官能基が付加された導電性繊維を接触させることにより行なわれる。具体的には、まず、キノン基含有化合物を溶媒または分散媒に溶解または分散してキノン基含有化合物の溶液または分散液を得た後、当該溶液または分散液に前記導電性繊維を接触させることで実施することができる。前記接触は、前記溶液または分散液に前記集電体を浸漬することや、あるいは、前記溶液または分散液を集電体表面に塗布または噴霧することによって可能である。接触後に乾燥により溶媒または分散媒を除去することが好ましい。

[0058] キノン基含有化合物を溶解または分散するための溶媒としては、使用する化合物の溶解または分散に適したものを適宜選択すればよく、特に限定されない。例として、水その他、エタノール、アセトン、クロロフォルム、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン等の有機溶媒が挙げられる。

[0059] 本実施形態による電極の製造にあたっては、集電体表面の導電性繊維にキノン基含有化合物を担持させた後、導電性繊維にカルボキシル基を含む官能基を付加するという手順も考えられる。しかし、この場合、担持したキノン基含有化合物がカルボキシル基付加時に酸化、さらには分解されてしまい、所望の効果を達成できない恐れがあるので、カルボキシル基付加後にキノン基含有化合物を担持させることが好ましい。

[0060] (実施の形態 3)

本実施の形態では、実施形態 1 または実施形態 2 による電極を含む少なく

とも一対の電極体を捲回して含む捲回型のエネルギーデバイスについて説明する。ここでは、エネルギーデバイスとして電気二重層キャパシタについて説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0061] 図1(a)は、本実施形態の電気二重層キャパシタの概念図である。図1に示すように電気二重層キャパシタ10は、セパレータ15と、セパレータ15を介して互いに対向して配置された正極16と負極17とからなる。正極16は、集電体11とこれに立設された複数本の導電性繊維12とからなる。負極17は、集電体13とこれに立設された複数本の導電性繊維14とからなる。セパレータ15は片面で導電性繊維12と接触し、もう一方の面で導電性繊維14と接触している。正極16と負極17のいずれか一方、または、双方として、実施形態1または実施形態2による電極を用いることができる。特に、本発明の電極は陽イオンを引きつけることができるため、負極17として用いることが好ましい。

[0062] セパレータ15は正極と負極の間に配置されることにより両極を隔離し、かつ電解液を保持して正極と負極との間のイオン伝導性を確保する材料である。セパレータを構成する材料としては、例えば、セルロース、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられるが、特に限定されない。

[0063] 電気二重層キャパシタでは、正極と負極との間が電解液で満たされており、当該電解液はセパレータによって保持されている。電解液は溶媒と電解質から構成されるものを使用することができる。電解液の溶媒としては特に限定されないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、スルホラン、及び、ジメチルスルホキシドから選ばれる一つ又は複数の組み合わせを用いることができる。

[0064] 電解液の電解質としては特に限定されないが、例えば、四フッ化ホウ酸テ

トラエチルアンモニウム、四フッ化ホウ酸トリエチルメチルアンモニウム、  
トリエチルメチルアンモニウムビス、六フッ化リン酸テトラエチルアンモニ  
ウム、及び、テトラエチルアンモニウムビスから選ばれる一つ又は複数の組  
み合わせを用いることができる。

[0065] また、電解液として、イオン性液体であるイミダゾリウム系、ピリジニウ  
ム系、脂肪族系、ピロリジニウム系、アンモニウム系、ホスホニウム系、及  
び、スルホニウム系から選ばれる一つの化合物又は複数の化合物の組み合わ  
せを用いることもできる。

[0066] 電気二重層キャパシタにおいて、コンデンサに蓄積される電荷 $Q$ は、コン  
デンサの容量を $C$ 、電圧差を $V$ とすると一般的に $Q = C V$ と表される。さら  
にコンデンサに蓄積されるエネルギー $E$ は、 $E = 1 / 2 C V^2$ と表される。単  
位体積当たりの容量 ( $F / \text{cm}^3$ ) は活物質の密度に比例する。従って活物質  
が導電性繊維からなる電極では、活物質の表面積が変化しない範囲では、密  
度と容量が比例すると考えられる。したがって活物質の密度を上げれば単位  
体積当たりのエネルギー（エネルギー密度）が上がると考えられる。

[0067] 導電性繊維を集電体上に立設する場合、合成により達成される導電性繊維  
層の最大密度が必ずしも、活物質層としての理想的な最大密度（イオンが吸  
脱着するための単位体積当たりの表面積が最大となる密度）になるとは限ら  
ない。理想的な最大密度に近づけるために、本発明では、導電性繊維層上に  
セパレータを積層した状態で圧縮を行うことで、導電性繊維層の密度を高め  
るとともに、電極とセパレータとを圧着し、一体化してもよい。これにより  
、導電性繊維層の剥離等の問題を生じることなく、導電性繊維層の密度を高  
めることができ、電気二重層キャパシタのエネルギー密度を向上させること  
ができる。また、電極とセパレータとが一体化しているので、これらを容器  
に収納する際に取扱いが容易である。

[0068] 次に、本実施形態の電気二重層キャパシタを製造する方法について説明す  
る。

[0069] 本発明の製造方法では、まず、2枚の極板（正極及び負極）とセパレータ

とを準備する。2枚の極板のうちいずれか一方が、本発明の電極であればよく、他の極板は、従来知られているような他の電極であってもよい。

[0070] 次いで、被覆工程を行う。被覆工程では、極板の表面（電極活物質が存在している側の表面）をセパレータで被覆することで、極板とセパレータとからなる積層体を形成する。

[0071] 以上のようにして得られた積層体に電解液を含浸させ、最後に容器に収納することにより、エネルギー蓄電デバイスを製造することができる。なお、セパレータまたは極板に電解液を含浸させてから被覆工程を行うこともできる。

[0072] この実施形態では、捲回形のエネルギーデバイスを示したが、これに限定されない。本発明の実施の形態のエネルギーデバイスは、電極体を捲回せずに積層して含む積層型のものであってもよい。

[0073] 本発明の電極は、上述した電気二重層キャパシタの他、電気化学キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、リチウムイオン二次電池、有機電池、酸化金属又は導電性高分子を用いた擬似容量キャパシタ等のエネルギー蓄積デバイス全般において電極として適用可能である。ここで、エネルギー蓄積デバイスに含まれる電極のうち少なくとも1つが、本発明の電極であればよい。

[0074] 電気二重層キャパシタ又は電気化学キャパシタでは、正負極ともに、本発明の電極を用いることが可能である。

[0075] リチウムイオン二次電池では、通常、正極活物質としてコバルト酸リチウム等のリチウム酸化金属、シリコン化合物、又は、リチウム金属が用いられ、負極活物質としてグラファイト等が用いられている。負極として、グラファイトを含む電極の代わりに、本発明の電極を使用することができる。また、正極では活物質の担持材料として導電性繊維を用いることが可能である。すなわち、正極として、上述した正極活物質を担持した本発明の電極を使用することができる。

[0076] リチウムイオンキャパシタでは、正極活物質として活性炭が、負極活物質としてグラファイトが提案されていることから、正負極のいずれか一方又は

双方として、本発明の電極を用いることが可能である。

[0077] 有機電池では、正負極の少なくとも一方の活物質に有機材料を用いることが提案されていることから、当該有機材料の担持材料として導電性繊維を用いることが可能である。すなわち、活物質を担持した本発明の電極を正負極の少なくとも一方として使用することができる。

[0078] 上述のとおり本発明の実施の形態においては、本発明の電極に含まれる導電性繊維が電極活物質として機能するものであってもよいし、他の電極活物質のための担持材料として機能するものであってもよい。

[0079] 本実施形態のエネルギーデバイスは、携帯電話に代表される無線通信機能を備えた携帯型装置や、ノートパソコンに代表される情報処理端末等の電子機器、ハイブリッド自動車に代表される輸送デバイスに搭載することができる。

[0080] 図7は、本実施形態に係るエネルギーデバイスを搭載した電子機器の一例を示す概念図である。電子機器20は、エネルギーデバイスと電気回路とを備え、エネルギーデバイスから電気回路に電流が供給される。電子機器20は、例えば、携帯電話である。電気回路は、例えば、LEDフラッシュである。

[0081] 図8は、本実施形態に係るエネルギーデバイスを搭載した輸送デバイスの一例を示す概念図である。輸送デバイス30は、エネルギーデバイスと駆動部とを備え、エネルギーデバイスから駆動部に電流が供給される。輸送デバイス30は、例えば、電気自動車である。駆動部は、例えば、電気モータである。

## 実施例

[0082] 以下に実施例及び比較例を掲げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0083] (実施例1)

本実施例では、集電体の表面に立設した導電性繊維に対してカルボキシル基を付加した電極を製造した。導電性繊維としてカーボンナノチューブを用

いた。

- [0084] 集電体上に触媒金属層を形成するために集電体をEB蒸着機に入れてセットし、触媒材料としてAlを0.5nm、さらにその上にFeを1nmの層厚で蒸着した。蒸着前の真空度は $1.2 \times 10^{-5}$  Paとした。AlとFeの蒸着レートは1nm/sとした。Feの蒸着後、集電体を真空中300℃で30分間加熱処理することで集電体表面に触媒金属粒子を形成した。
- [0085] 次にカーボンナノチューブの合成を行なった。カーボンナノチューブの合成にはプラズマCVD法を用いた。反応ガスとしてCH<sub>4</sub>を、キャリアガスとして水素を用いた。触媒金属粒子を表面に有する集電体をチャンバー内にセットし、ロータリーポンプおよびターボ分子ポンプを用いて真空引きを行なった。到達真空度は $5 \times 10^{-4}$  Paであった。次にチャンバー内にCH<sub>4</sub>と水素を流した。流量はそれぞれ、25sccm、40sccmとした。マイクロ波の出力は80Wとした。反応温度を645℃とし、70分間合成を行なった。これによって、集電体の表面に立設した平均長さ150μmのカーボンナノチューブを合成した。合成後の集電体表面を透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; TEM)で観察することにより、直径5nmの2層カーボンナノチューブが合成されていることを確認した。
- [0086] 次に、カーボンナノチューブ合成後の集電体表面に対し、オゾン雰囲気中で紫外線を照射し、カーボンナノチューブにカルボキシル基を付加した。紫外線の照射には低圧水銀ランプを使用した。オゾンは、体積1250cm<sup>3</sup>のチャンバーに対して酸素を100ml/分の流量で流しつつチャンバー内で発生させた。酸素の流量は120ml/分以下とすることでカーボンナノチューブへの影響を抑制することができる。また、80ml/分以上とすることにより、カルボキシル基付加反応を十分促進することができる。その際、集電体は110℃に加熱した。紫外線照射時間は5分～60分の範囲で変更した。
- [0087] 紫外線照射後のカーボンナノチューブをX線光電子分光(X-ray P

hotoelectron Spectroscopy; XPS) に付して、O 1 s / C 1 s の強度比を算出した。図 2 に、オゾン雰囲気中での紫外線照射時間に対する、カーボンナノチューブへの酸素導入量 (O 1 s / C 1 s の強度比) の測定結果を示す。紫外線照射時間が長くなるほど酸素導入量が増えていることが分かる。

[0088] さらに XPS のスペクトル図において、O 1 s に関わる結合エネルギーが 530 ~ 535 eV の範囲を精査したところ、酸素の一重結合を示す位置と酸素の二重結合を示す位置にほぼ同じ高さのピークが見られた (図 3)。これら 2 つのピークの存在は、紫外線照射後のカーボンナノチューブにカルボキシル基が含まれていることを表している。

[0089] 以上から、紫外線照射時間が長くなるほど、カーボンナノチューブへのカルボキシル基の導入量が増加すると考えられる。これはカルボキシル基の導入量は紫外線照射時間で調節できることも示している。

[0090] なお、本実施の形態では、カーボンナノチューブなどの導電性繊維に付加する官能基としてカルボキシル基を用いて説明を行ったが、本発明はこれに限定されない。図 3 のスペクトル図のように、炭素原子と酸素原子との 2 重結合を示すピークおよび炭素原子と酸素原子との 1 重結合を示すピークの両方が検出されていることから、本発明の導電性繊維に付加する官能基は、オキシ基 (=O) を含む官能基およびヒドロキシ基 (-OH) を含む官能基の両方を有するものであると考えられる。そして、オキシ基を含む官能基およびヒドロキシ基を含む官能基双方が付加された導電性繊維において、官能基の量と容量の関係は、カルボキシル基を含む官能基を有する導電性繊維と同様と考えられる。また、オキシ基を含む官能基およびヒドロキシ基を含む官能基双方が付加された導電性繊維は、カルボキシル基を含む官能基が付加された導電性繊維と同様に製造できる。

[0091] (比較例 1)

本比較例では、集電体の表面に立設した導電性繊維に対してキノン基含有化合物を担持させて電極を製造し、電気二重層キャパシタ特性を測定した。

導電性繊維としてカーボンナノチューブを用いた。キノン基含有化合物としてナフトキノンをを用いた。

[0092] 集電体の表面に立設したカーボンナノチューブの作製方法は実施例 1 と同じである。

次にカーボンナノチューブにナフトキノンを担持させた。

[0093] まず、アセトンに飽和状態になるまでナフトキノンを溶解した。この溶液に集電体の表面に立設したカーボンナノチューブを 6 時間浸した。引き上げた後、集電体表面をアセトンで洗浄した。これにより、カーボンナノチューブにナフトキノンを担持させた。

[0094] その後、電気二重層キャパシタとしての容量を測定した。測定は、 $A\text{ g} / A\text{ g} +$ 型参照極を用いて 3 電極式で行った。電解液は、四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムをプロピレンカーボネートに溶解したものをを用いた。四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムの濃度は  $0.7\text{ mol} / \text{l}$  とした。アセトン洗浄後の集電体である電極を電解液に浸した後、電解液が沸騰しない程度に減圧して電解液を電極活物質の細部にまで浸透させた。

[0095] 上記のようにして電解液を含浸した電極に対して電圧掃引速度  $40\text{ mV} / \text{sec}$  で、 $-1.5\text{ V}$  と  $+1.0\text{ V}$  の電圧範囲でサイクリックボルタモグラム測定を行った。その結果、前記電極は、良好なキャパシタ特性を示した。

[0096] さらに、前記電極について充放電特性を測定した。 $0.2\text{ A} / \text{g}$  の一定電流で  $-1.5\text{ V}$  まで充電し、その後  $0.2\text{ A} / \text{g}$  の一定電流で放電した。コンデンサ容量は放電時の時間と電圧についてプロットした直線の傾きから計算した。コンデンサ容量  $C$  は放電電流を  $I$ 、時間変化  $\Delta t$  に対する電圧変化を  $\Delta V$  とすると、 $C = I \times \Delta t / \Delta V$  で求められる。その結果、コンデンサ容量は  $42\text{ F} / \text{g}$  であった。

[0097] さらに、ナフトキノンを担持させる前の電極についてコンデンサ容量を測定したところ、 $36\text{ F} / \text{g}$  であった。従って、ナフトキノンの担持により容量がわずかに（約 1.17 倍）増加したことが分かる。

[0098] （実施例 2）

本実施例では、集電体の表面に立設した導電性繊維に対してカルボキシル基を付加し、さらにキノン基含有化合物を担持させて電極を製造し、電気二重層キャパシタ特性を測定した。導電性繊維としてカーボンナノチューブを用いた。キノン基含有化合物としてナフトキノンをを用いた。

[0099] 集電体の表面に立設したカーボンナノチューブの作製方法及びカルボキシル基の付加方法は実施例 1 と同じである。本実施例では紫外線照射時間を変えることにより、カーボンナノチューブを構成している炭素六員環 1 個に対するカルボキシル基の付加個数を 0 から 0.675 の範囲で変化させた。

[0100] カーボンナノチューブにキノン基含有化合物を担持させる方法は比較例 1 と同じである。

[0101] 比較例 1 で述べた方法で本実施例の電極を用いた場合のコンデンサ容量を測定した結果を図 4 に示す。図 4 には、実施例 1（カルボキシル基は付加されているが、キノン基含有化合物は担持させていない）の電極を用いた場合のコンデンサ容量を測定した結果についてもあわせて示している。図 4 では、カルボキシル基を付加していない場合のコンデンサ容量に対する相対比で、縦軸のコンデンサ容量を示した。

[0102] 図 4 より、実施例 1、実施例 2 いずれも、カルボキシル基が導入されることにより、導入されていない場合（カルボキシル基量が 0 の場合）と比較してコンデンサ容量が顕著に増加することが分かる。また、カルボキシル基の付加量の増大に伴い、コンデンサ容量が増加する傾向があることも分かる。

[0103] ナフトキノンを担持しなかった実施例 1 では、容量増加の最大値は 1.9 倍であったが、ナフトキノンを担持した実施例 2 では、容量増加の最大値は 3.3 倍であった。この結果より、カルボキシル基が存在する場合に、さらにナフトキノンを担持させることで、コンデンサ容量が大幅に増大することが分かる。

[0104] （実施例 3）

本実施例は、キノン基含有化合物として 1,4-ジアミノアントラキノンをを用いたこと以外は実施例 2 と同様である。

[0105] 実施例3についてコンデンサ容量を測定した結果を図5に示す。図5でも、実施例1の測定結果をあわせて示している。本実施例では、カルボキシル基の付加量が大きい領域で、1,4-ジアミノアントラキノン担持による容量増大効果が見られた。

[0106] (実施例4)

本実施例では、キノン基含有化合物の代わりに、ベンゼン環に酸素の二重結合を1つ持つ材料としてベンズアントロン（ベンゼン環に酸素の二重結合を1つのみ持つ化合物）を用いた。この点以外は実施例2と同様である。

[0107] 実施例4についてコンデンサ容量を測定した結果を図6に示す。図6でも、実施例1の測定結果をあわせて示している。本実施例では、実施例1と比較すると容量の増加傾向が抑制されている。この結果から、キノン基含有化合物ではなく、ベンゼン環に酸素の二重結合を1つのみ持つ化合物を担持させると、カルボキシル基付加による容量増大効果が阻害されることが判明した。

## 産業上の利用可能性

[0108] 本発明に係る電極を用いたエネルギーデバイスは、容量が高く、エネルギー密度を向上させることができるので、携帯電話、携帯型コンピュータなどの携帯端末装置、自動車、自転車、電車などの移動装置などのエネルギー源として有用である。

## 符号の説明

[0109] 10 エネルギーデバイス

11、13 集電体

12、14 導電性繊維

15 セパレータ

16 正極

17 負極

20 電子機器

30 電気自動車

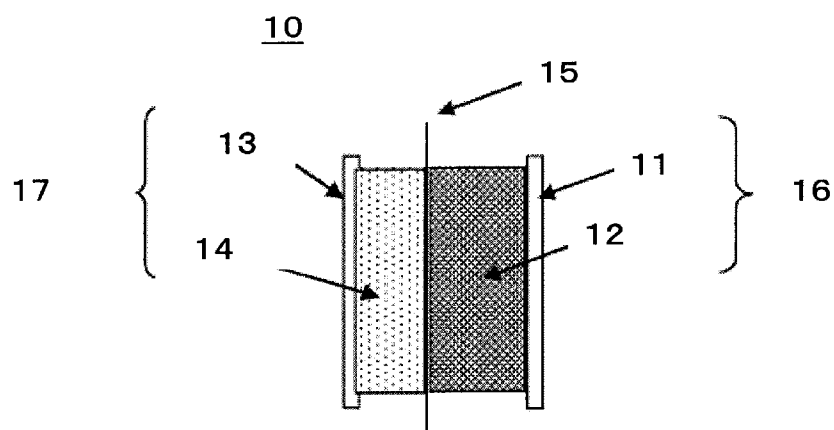
## 請求の範囲

- [請求項1] 集電体と、前記集電体の表面に一端が電氣的に接続するように立設された複数本の導電性繊維と、を含む電極であって、  
前記導電性繊維は炭素からなるとともに、カルボキシル基を含む官能基が付加されている、電極。
- [請求項2] 集電体と、前記集電体の表面に一端が電氣的に接続するように立設された複数本の導電性繊維と、を含む電極であって、  
前記導電性繊維は炭素からなるとともに、オキシ基を含む官能基およびヒドロキシ基を含む官能基が付加されている、電極。
- [請求項3] 前記導電性繊維は、直径が0.1 nm～100 nmである、請求項1または2に記載の電極。
- [請求項4] 前記電極における前記官能基の含有量は、前記導電性繊維を構成する炭素量（ただし、前記官能基に含まれる炭素量は除く）1に対して重量比で0.19以上0.56以下である、請求項1～3のうちいずれか一項に記載の電極。
- [請求項5] 前記導電性繊維は、カーボンナノチューブである、請求項1～4のいずれか1項に記載の電極。
- [請求項6] 前記カーボンナノチューブは、触媒金属粒子を介して前記集電体の前記表面に立設されている、請求項5に記載の電極。
- [請求項7] 前記カーボンナノチューブは、多層カーボンナノチューブである、請求項5または6に記載の電極。
- [請求項8] さらに、前記導電性繊維に、キノン基含有化合物が担持されている、請求項1～7のいずれか1項に記載の電極。
- [請求項9] 前記キノン基含有化合物は単量体である、請求項8に記載の電極。
- [請求項10] 前記キノン基含有化合物はナフトキノンまたはジアミノアントラキノンである、請求項8または9に記載の電極。
- [請求項11] 前記キノン基含有化合物はアミノ基を有しない化合物である、請求項8または9に記載の電極。

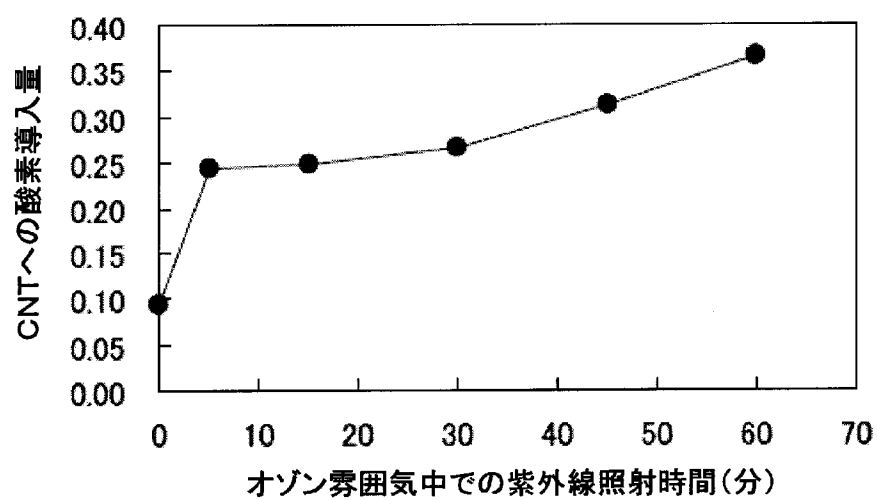
- [請求項12]       請求項1～11のいずれか1項に記載の電極を製造する方法であって、
- 集電体の表面に一端が電氣的に接続するように立設された、炭素からなる導電性繊維に対してカルボキシル基を含む官能基を付加する工程を含む、方法。
- [請求項13]       請求項1～11のいずれか1項に記載の電極を製造する方法であって、
- 集電体の表面に一端が電氣的に接続するように立設された、炭素からなる導電性繊維に対してオキソ基を含む官能基およびヒドロキシ基を含む官能基を付加する工程を含む、方法。
- [請求項14]       前記導電性繊維にキノン基含有化合物を担持する工程をさらに含む、請求項12または13に記載の方法。
- [請求項15]       前記キノン基含有化合物を担持する工程は、キノン基含有化合物を含む液体に前記導電性繊維を接触させることにより行なわれる、請求項14に記載の製造方法。
- [請求項16]       前記官能基を付加する工程は、オゾン含有雰囲気中で前記導電性繊維に紫外線を照射することにより行なわれる、請求項12または13に記載の製造方法。
- [請求項17]       正極、セパレータ及び負極をこの順で積層して含み、
- 前記正極と前記負極の少なくとも1つが、請求項1～11のいずれか1項に記載の電極であり、前記正極と前記負極との間が電解液で満たされている、エネルギーデバイス。
- [請求項18]       前記エネルギーデバイスは、キャパシタまたは電池である、請求項17に記載のエネルギーデバイス。
- [請求項19]       請求項17又は18に記載のエネルギーデバイスと電気回路とを備え、前記エネルギーデバイスから前記電気回路に電流が供給される、電子機器。
- [請求項20]       請求項17又は18に記載のエネルギーデバイスと駆動部とを備え

、前記エネルギーデバイスから前記駆動部に電流が供給される、輸送デバイス。

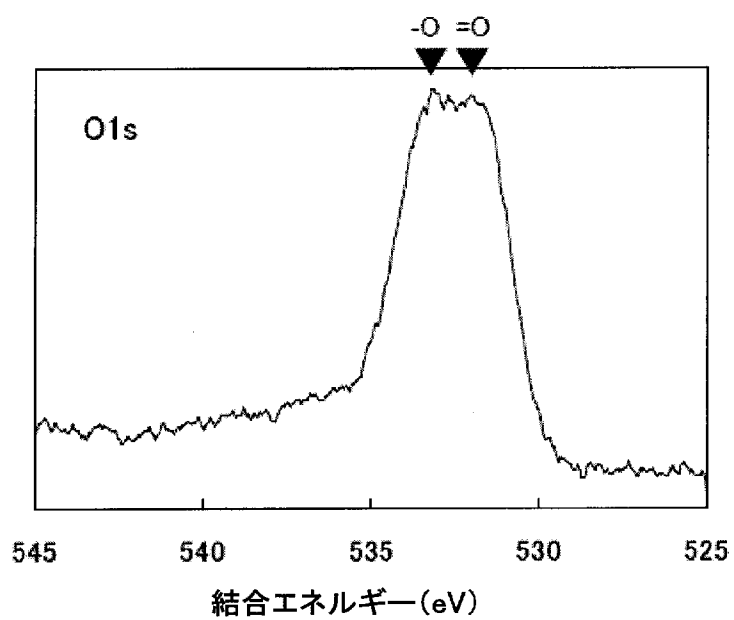
[図1]



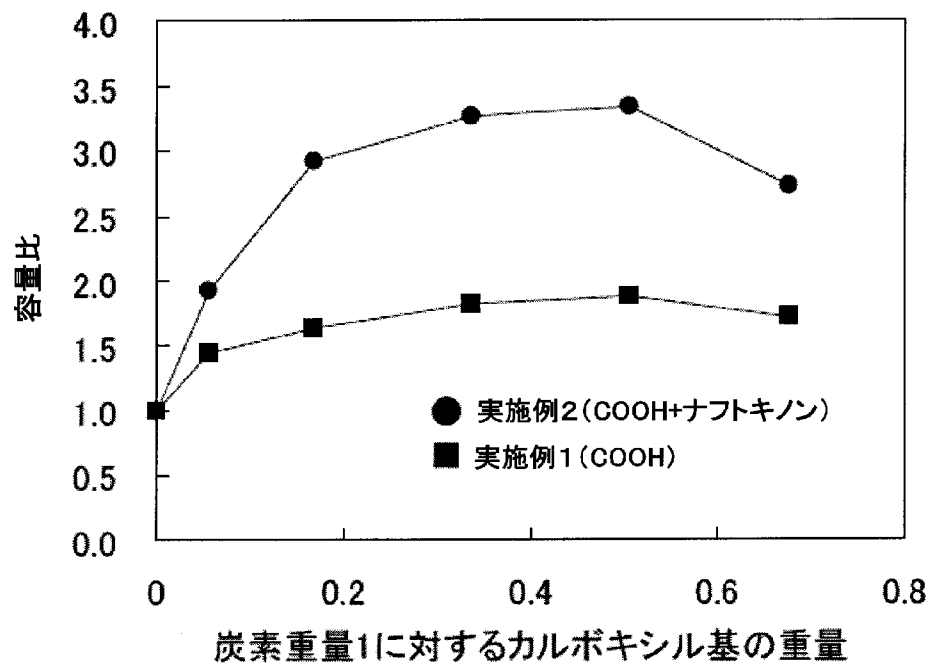
[図2]



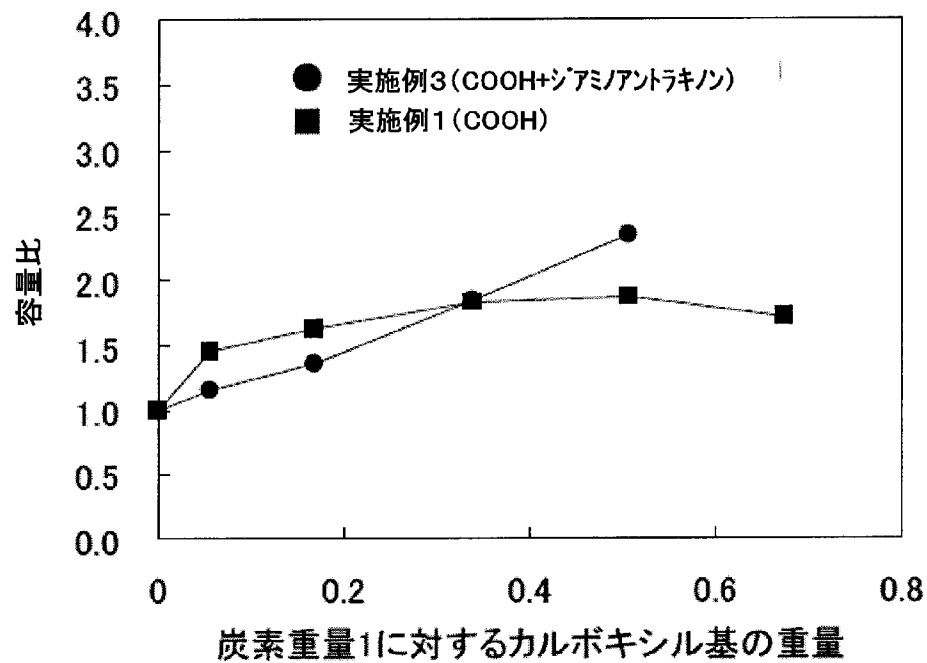
[図3]



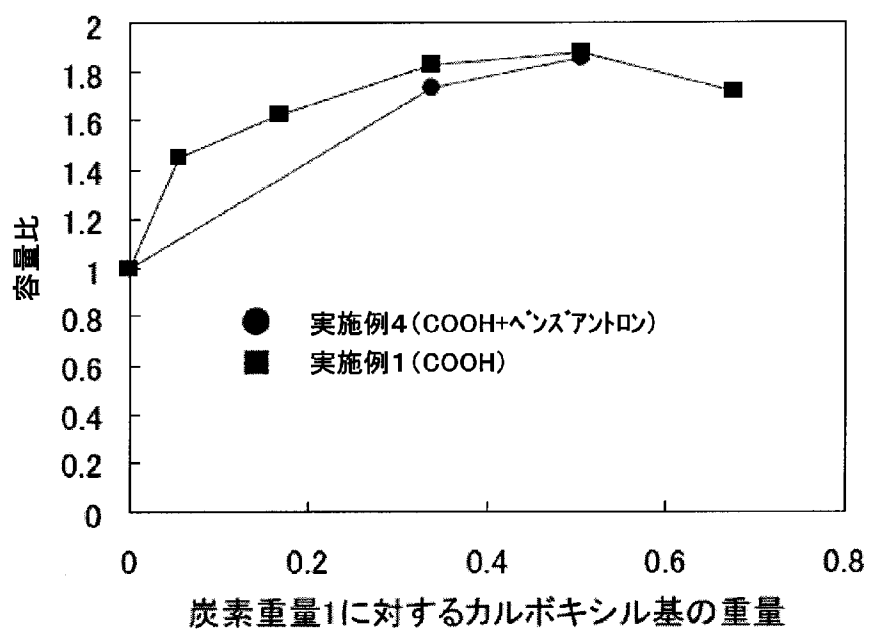
[図4]



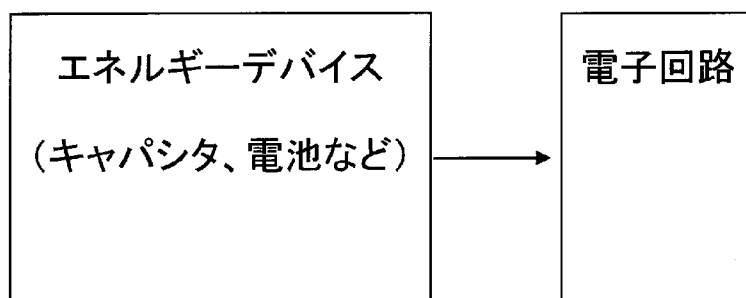
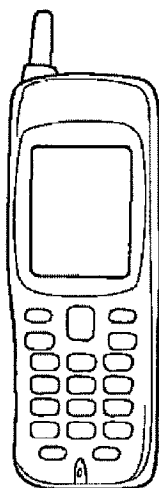
[図5]



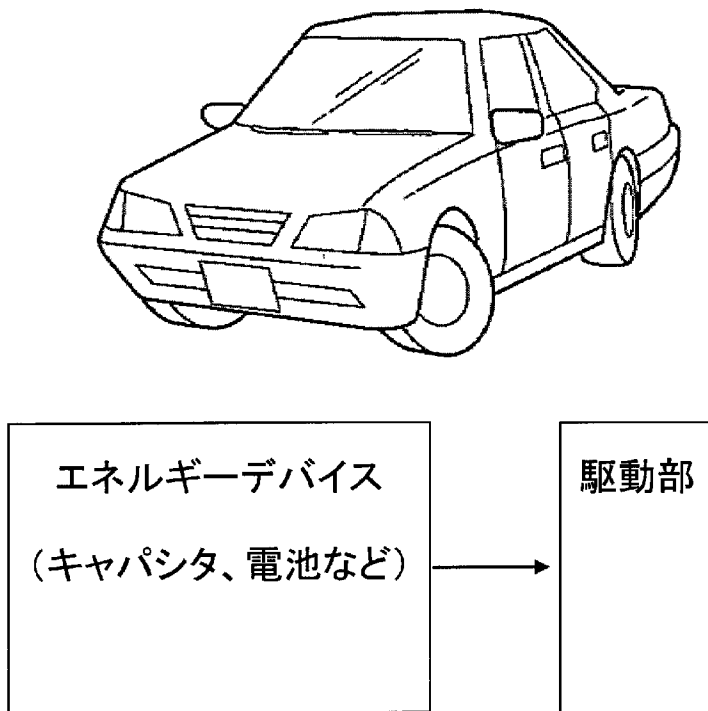
[図6]



[図7]

20

[図8]

30

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003391

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/058(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/1393(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)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)

H01G9/058, C01B31/02, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/1393, H01M4/587, H01M4/66

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

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.    |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Y         | JP 2009-088394 A (Panasonic Corp.),<br>23 April 2009 (23.04.2009),<br>paragraphs [0035] to [0038]<br>(Family: none)                                                                                | 1-8, 10,<br>12-15, 17-20 |
| Y         | JP 2004-535349 A (Hyperion Catalysis<br>International Inc.),<br>25 November 2004 (25.11.2004),<br>paragraphs [0074], [0081], [0109]<br>& US 2003/0039604 A1 & WO 2002/095098 A1<br>& DE 60229544 D | 1-8, 10,<br>12-15, 17-20 |
| Y         | JP 2006-222175 A (Sumitomo Metal Mining Co.,<br>Ltd.),<br>24 August 2006 (24.08.2006),<br>paragraph [0042]<br>(Family: none)                                                                       | 1-8, 10,<br>12-15, 17-20 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 August, 2012 (14.08.12)

Date of mailing of the international search report  
28 August, 2012 (28.08.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/003391

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y<br>A    | JP 2008-517863 A (Hyperion Catalysis International, Inc.),<br>29 May 2008 (29.05.2008),<br>paragraphs [0031], [0055], [0063] to [0066],<br>[0127]<br>& US 2008/0031802 A1 & WO 2006/135439 A2<br>& KR 10-2007-0084288 A | 2, 4, 13<br>16        |
| Y<br>A    | JP 2005-050669 A (TDK Corp.),<br>24 February 2005 (24.02.2005),<br>paragraphs [0043], [0052]<br>& US 2005/0042450 A1 & KR 10-2005-0013512 A<br>& CN 1577661 A                                                           | 8, 10, 14-15<br>9, 11 |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01G9/058 (2006.01)i, C01B31/02 (2006.01)i, H01M4/13 (2010.01)i, H01M4/133 (2010.01)i, H01M4/1393 (2010.01)i, H01M4/587 (2010.01)i, H01M4/66 (2006.01)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 (I P C))

Int.Cl. H01G9/058, C01B31/02, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/1393, H01M4/587, H01M4/66

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 2 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<br>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<br>請求項の番号            |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Y               | JP 2009-088394 A (パナソニック株式会社) 2009. 04. 23,<br>段落【0035】 - 【0038】 (ファミリーなし)                                                                                  | 1-8, 10, 12-15<br>, 17-20 |
| Y               | JP 2004-535349 A (ハイピリオン カタリシス インターナショナル<br>インコーポレイテッド) 2004. 11. 25,<br>段落【0074】、【0081】、【0109】<br>& US 2003/0039604 A1 & WO 2002/095098 A1 & DE 60229544 D | 1-8, 10, 12-15<br>, 17-20 |

☒ 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

1 4 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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)

小林 大介

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1

5 D

9 8 4 8

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                        |                           |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号            |
| Y                     | JP 2006-222175 A (住友金属鉱山株式会社) 2006. 08. 24,<br>段落【0042】 (ファミリーなし)                                                                                                                      | 1-8, 10, 12-15<br>, 17-20 |
| Y<br>A                | JP 2008-517863 A (ハイピリオン カタリシス インターナシヨナ<br>ル インコーポレイテッド) 2008. 05. 29,<br>段落【0031】、【0055】、【0063】 - 【0066】、【0127】<br>& US 2008/0031802 A1 & WO 2006/135439 A2 & KR 10-2007-0084288<br>A | 2, 4, 13<br>16            |
| Y<br>A                | JP 2005-050669 A (T D K株式会社) 2005. 02. 24,<br>段落【0043】、【0052】<br>& US 2005/0042450 A1 & KR 10-2005-0013512 A & CN 1577661 A                                                            | 8, 10, 14-15<br>9, 11     |