

(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  
2015年9月3日(03.09.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/129820 A1

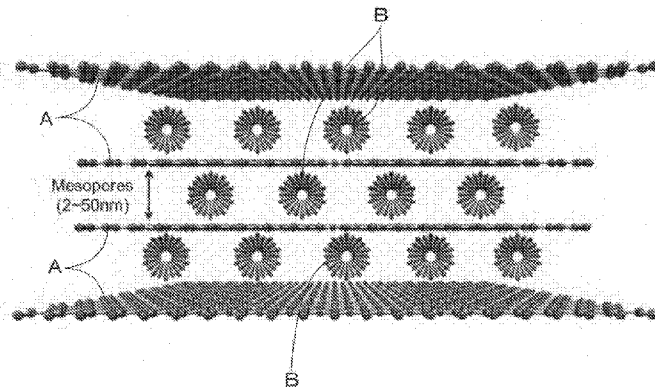
- (51) 国際特許分類:  
H01G 11/36 (2013.01) H01G 11/52 (2013.01)  
C01B 31/02 (2006.01) H01G 11/62 (2013.01)  
H01G 11/06 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055691
- (22) 国際出願日: 2015年2月26日(26.02.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-037901 2014年2月28日(28.02.2014) JP  
特願 2014-232467 2014年11月17日(17.11.2014) JP
- (71) 出願人: 独立行政法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 唐捷(TANG Jie); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 秦 発祥(QIN Faxiang); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 秦 禄昌(QIN Luchang); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 西澤 利夫(NISHIZAWA Toshio); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町2丁目4番7号 久月神田ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM-ION SUPERCAPACITOR USING GRAPHENE-CNT HYBRID ELECTRODE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAID LITHIUM-ION SUPERCAPACITOR

(54) 発明の名称: グラフェン/CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシター及びその製造方法

[図6]



(57) Abstract: In order to provide a lithium-ion supercapacitor that has a high energy density and a high output density, can be charged and discharged a large number of times, and has a long service life, this capacitor, which has an anode, a cathode located at a distance therefrom, and a lithium-ion electrolyte solution filling the space between the anode and the cathode, is a lithium-ion supercapacitor using a graphene-CNT hybrid electrode, characterized in that the anode and/or the cathode comprises a graphene-CNT hybrid that has a CNT weight concentration between 17% and 33%, inclusive.

(57) 要約: エネルギー密度及び出力密度が高く、充放電を数多く可能で、長製品寿命のLiイオン・スーパーキャパシターを提供することを目的として、アノードと、前記アノードに離間して配置されたカソードと、前記アノードと前記カソードの間に充填されたLiイオン電解液とを有するキャパシターの構成において、前記アノード又は前記カソードのいずれか一方又は双方がグラフェン/CNT複合体からなり、前記グラフェン/CNT複合体におけるCNT濃度が17wt%以上33wt%以下であることを特徴とするグラフェン/CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシターとする。



WO 2015/129820 A1

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:  
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## 明 細 書

発明の名称：

グラフェン／CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシター及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、グラフェン／CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシター及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来より、リチウムイオン・バッテリー（Lithium ion battery：以下LIBと略記する。）が知られており、図1は、その一例を示す概念図である。LIBは、例えば、グラファイトを負極活物質とするアノード1と、 $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質とするカソード2と、電解液3とから構成されている。電界により、カソード2の $\text{LiCoO}_2$ から電解液3中に溶出されたLiイオンが、電解液3中で電極間を移動し、アノード1のグラファイトの層間に保持されて、バッテリーとして機能する。しかし、LIBは、電極での化学反応によって電気エネルギーを蓄える構成なので、エネルギー密度（energy density）は高いが、出力密度（power density）が低く、また、充放電による劣化が激しく、製品寿命が短いという問題がある。

[0003] また、電気二重層キャパシター（Electric double-layer capacitor：以下EDLCと略記する。）が知られており、図2は、その一例を示す概念図である。EDLCは、例えば、活性炭（Activated carbon：ACと略記する。）からなるアノード4と、活性炭からなるカソード5と、電解液6とから構成されている。電界により、電解液6中のカチオン及びアニオンがそれぞれ異なる電極表面に移動して、前記表面に付着され、電極表面で電気二重層が形成されて、キャパシターとして機能する（非特許文献1）。このEDLCは、いわゆるスーパー

キャパシター (Super capacitor) への応用が検討されている (非特許文献2)。

[0004] スーパーキャパシターは、通常のキャパシターより性能を向上させたキャパシターであり、ウルトラ・キャパシター (Ultracapacitor) とも言われる。スーパーキャパシターは、イオン分子が電荷を蓄える構成なので、 $10^5$ 回以上の充放電が可能で、製品寿命が長く、しかも、単純原理のため、維持費が低い (非特許文献3)。また、LIBに比べ出力密度が高いため、メモリーバックアップシステム、産業用電力供給機器等のエネルギー貯蔵システムへの応用が期待されている (非特許文献4)。しかしながら、エネルギー密度が、LIBに比べると数十倍程度劣るという問題がある。

[0005] リチウムイオン・キャパシター (Lithium Ion Capacitor: 以下LICと略記する。) も知られている。図3は、その一例を示す概念図である。

LICは、例えば、Li添加カーボン (Li-doped carbon) からなるアノード7と、活性炭からなるカソード8と、電解液9とから構成されている。電界により、電解液9中のLiイオンとマイナスイオンがそれぞれ異なる電極表面に移動して、電極表面に付着される。これにより、キャパシターとして機能する。アノード7のLi添加カーボンは、例えば、グラファイトの層間にLiイオンを添加したものである。

[0006] 図4は、LICの動作原理の一例を説明する概念図である。

図4 (b) に示すように、アノード7における電極に電界が印加されていない状態では、電解液9中に、例えばイオン結合した $Li^+PF_6^-$ が浮遊している。次に、電極に電界を印加することにより、図4 (a) に示すように、グラファイトの層間にはLiイオンが挿入され、カソード8における活性炭の表面には $PF_6^-$ イオンが付着され、活性炭表面に電気二重層100が形成されて、チャージされる。電極への電界印加をやめると、それぞれのイオンは電極から電解液中に移動し、イオン結合して、ディスチャージする。このサイクルが繰り返される。

[0007] この原理において、図4 (a) (b) のように、Li添加カーボンからなるアノード7はリチウムイオンの挿入・引出のエネルギー源として機能する。これにより、リチウムイオン電池のレベルまで、エネルギー密度を高めることが可能となる。前もってLiイオンをカーボンに添加しておけば、エネルギー密度をより高めることができる。

また、活性炭からなるカソード8は電源として機能する。これにより、電気二重層キャパシターのように製品寿命を長くでき、出力密度を高めることができる。

しかし、LICのエネルギー密度は、スーパーキャパシター(EDLC)に比べると数倍程度向上するが、LIBに比べると依然として数十倍程度劣る。

[0008] 活性炭に代表される炭素材料(Carboneous materials)は、一般的に、(1) 活性表面の表面積(SSA)が大きく、(2) 電気伝導度が高く、(3) 電解質イオンがアクセス可能な孔径の多数の孔が均一分布されているという特性を有している(非特許文献5)。

そこで、このような特性を生かして、様々な炭素材料を電極とすることが検討されている。

[0009] 例えば、炭素材料の一つであるカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube:以下CNTと略記する。)が注目されている。しかしながら、CNTは、電解質イオンのアクセスが困難であり、SSAが小さいという問題を有していた(非特許文献6)。

一方、別の炭素材料であるグラフェン(Graphene)は、電解質イオンがアクセス可能な孔径の多数の孔が均一分布されており、電気伝導度が高く、大きなSSA(26302/g)を有している。このようなグラフェンを用いることにより、エネルギー・ストレージ性能が向上すること(非特許文献7、8)や、化学還元法により形成した還元グラフェンは、製造コストも低減できること(非特許文献9)が報告されている。しかし、ファンデルワールス(Vanderwaals)力により再スタッキングや、官

能基の影響により電気伝導度が低くなるという問題が発生すると指摘されている（非特許文献10）。

グラフェンについては、キャパシターへの応用についても様々な観点より検討されている。例えば、活性炭層とグラフェン層とを含む電極を具備したスーパーキャパシターが提案されている（特許文献1）。グラフェンをナノ構造材料として電極材料としたスーパーキャパシターへ応用も検討されている（特許文献2、非特許文献11）。また、EDLCsのCVカーブが対称形であることが報告されている（非特許文献12）。

さらにまた、Li挿入／非挿入プロセスによる特性が報告されている（非特許文献13）。カソード材料としてUrea-RGOを用いた場合には、比容量126F/g、エネルギー密度105Wh/kgであったことも報告されている（非特許文献14）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2012-114396号公報  
特許文献2：特表2012-502467号公報

### 非特許文献

- [0011] 非特許文献1：Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychoz, M. Thomas, D. Su, E. A. Stach, and R. S. Ruoff, *Science* 332, 1537 (2011).  
非特許文献2：J. Hou, Y. Shao, M. W. Ellis, R. B. Moore, and B. Yi, *PCCP* 13, 15384 (2011).  
非特許文献3：Y. Huang, J. Liang, and Y. Chen, *Small* 8, 1805 (2012).  
非特許文献4：J. R. Miller and P. Simon, *Science* 321, 651 (2008).

非特許文献5: M. M. Shaijumon, F. S. Ou, L. Ci, and P. M. Ajayan, *Chem. Commun.*, 2373 (2008).

非特許文献6: Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, and L.-C. Qin, *PCCP* 13, 17615 (2011).

非特許文献7: K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* 306, 666 (2004).

非特許文献8: Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* 22, 3906 (2010).

非特許文献9: V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, and R. B. Kaner, *Nat Nano* 4, 25 (2009).

非特許文献10: J. Yan, T. Wei, B. Shao, F. Ma, Z. Fan, M. Zhang, C. Zheng, Y. Shang, W. Qian, and F. Wei, *Carbon* 48, 1731 (2010).

非特許文献11: S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon* 45, 1558 (2007).

非特許文献12: F. Zhang, J. Tang, N. Shinya, and L.-C. Qin, *Chem. Phys. Lett.* 584, 124 (2013).

非特許文献13: M. D. Stoller, S. Murali, N. Quarles, Y. Zhu, J. R. Potts, X. Zhu, H.-W. Ha, and R. S. Ruoff, *PCCP* 14, 3388 (2012).

非特許文献14：J. H. Lee, W. H. Shin, M. -H. Ryou, J. K. Jin, J. Kim, and J. W. Choi, ChemSusChem 5, 2328 (2012).

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、以上のとおりの背景を踏まえ、出力密度は高いがエネルギー密度が低い従来のスーパーキャパシター（EDLC）、リチウムイオンキャパシター（LIC）の長所をさらに向上させ、その短所を克服し、エネルギー密度及び出力密度が高く、充放電を数多く可能で、製品寿命の長い、新しいLiイオン・スーパーキャパシターを提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0013] 本発明者は、従来より注目されているグラフェンベースの電極の検討を続け、試行錯誤することにより、所定の濃度のCNTを添加したグラフェン（グラフェン/CNT複合体：Graphene/CNT composite）を用いたカソード（陰極）を装備させると、伝導率の高いCNTがグラフェン厚み方向の伝導率を向上させ、グラフェン層の再スタッキングを防止するスペーサーとして機能することを見出した。また、このカソードには2nm以上50nm以下の孔径の多数の孔が均一分布形成され、電解質イオンがグラフェン活性面へ容易にアクセス可能となった。これらの要因により、エネルギー密度を高めるとともに、充放電サイクル数を増やしたLiイオン・スーパーキャパシターを作製できることを見出して、本発明を完成した。

また、更に試行錯誤を続けて、グラフェン/CNT複合体を用いたアノード（陽極）を装備させる場合においてもエネルギー密度を高めるとともに、充放電サイクル数を増やすことができた。

更に、カソード及びアノードの双方にグラフェン/CNT複合体を用いたLiイオン・スーパーキャパシターにより、エネルギー密度を高めるとともに、充放電サイクル数を増やすことができたことを見出して、本発明を完成した。

以上の経緯をもって完成された本発明は、以下の特徴を有している。

- [0014] (1) アノードと、前記アノードに離間して配置されたカソードと、前記アノードと前記カソードの間に充填されたLiイオン電解液とを有するキャパシターの構成において、前記カソード又は前記アノードのいずれか一方又は双方がグラフェン/CNT複合体からなり、前記グラフェン/CNT複合体におけるCNT濃度が17wt%以上33wt%以下であることを特徴とするグラフェン/CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシター。
- [0015] (2) 前記グラフェン/CNT複合体におけるCNT濃度が17wt%以上20wt%以下であることを特徴とするグラフェン/CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシター。
- (3) 前記グラフェン/CNT複合物が多孔質体であることを特徴とするグラフェン/CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシター。
- (4) 前記多孔質体に2nm以上50nm以下の孔径の孔が形成されていることを特徴とするグラフェン/CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシター。
- [0016] (5) 前記Liイオン電解液がLiPF<sub>6</sub>分散溶液であることを特徴とするグラフェン/CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシター。
- (6) 前記アノードがグラファイト又はLiイオン添加グラファイトであることを特徴とするグラフェン/CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシター。
- (7) 前記アノードと前記カソードとの間にセパレーターが配置されており、前記セパレーターが、多孔質高分子膜又はグラスファイバーであることを特徴とするグラフェン/CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシター。
- [0017] (8) 改良型ハマー法により、グラフェン酸化物を合成してから、前記グラフェン酸化物を還元して、グラフェンを合成する工程と、合計量におけるCNT濃度が17wt%以上33wt%以下となるように有機溶媒中で、前記グラフェンとCNTを混合し、懸濁液を調製してから、前記懸濁液を濾過し

て、フィルム状のグラフェン／CNT複合体を作成する工程と、前記フィルム状のグラフェン／CNT複合体を一電極とし、この一面に多孔質高分子膜又はグラスファイバーからなるセパレーターを介して、グラファイト、Li添加グラファイト又はLi foilからなる対電極を対面配置させてから、前記電極間にLiイオン電解液を充填する工程を含むことを特徴とするグラフェン／CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシターの製造方法。

### 発明の効果

[0018] 本発明のグラフェン／CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシターによれば、エネルギー密度及び出力密度が高く、充放電を数多く可能で、長製品寿命のLiイオン・スーパーキャパシターを提供できる。

[0019] また、本発明のグラフェン／CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシターの製造方法によれば、エネルギー密度及び出力密度が高く、充放電を数多く可能で、長製品寿命のグラフェン／CNT複合体カソード装備Liイオン・スーパーキャパシターを容易に製造することができる。

### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]リチウムイオン・バッテリー（リチウムイオン電池、Lithium-ion battery:LIB）の一例を示す概念図である。

[図2]電気二重層キャパシター（Electrochemical double-layer capacitor:EDLC）の一例を示す概念図である。

[図3]リチウムイオン・キャパシター（Lithium-ion super capacitor:LIC）の一例を示す概念図である。

[図4]LICの動作原理の一例を説明する概念図である。

[図5]本発明の実施形態であるグラフェン／CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシターの一例を示す図であって、グラフェン／CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシターを有するコインセルの平面図（a）、側面図（b）、側面展開図（c）、フルセル（d）である。

[図6] グラフェン／CNT複合体の一例を示す概念図である。

[図7] ハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターの説明図であり、本実施例で作製したハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターを備えたコインセルの斜視展開図（a）、コインセルの光学写真（b）、フィルム状のグラフェン／CNT複合体の写真（c）、ハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターの構造図（d）である。

[図8] コインセル（実施例1）のCV曲線である。

[図9] チャージ／ディスチャージ プロファイル（Charge/discharge profile）である。

[図10] 速度能力（Rate Capability）の電流密度依存性を示すグラフである。

[図11] コインセル（実施例1）のEIS測定結果を示すグラフである。

[図12] コインセル（比較例1）のCV曲線である。

[図13] コインセル（比較例1）のチャージ／ディスチャージ プロファイルである。

[図14] コインセル（実施例5）のCV曲線である。

[図15] コインセル（実施例5）のチャージ／ディスチャージ プロファイルである。

[図16] ラゴン・プロット（Ragone plots）である。

[図17] フルセル型Liイオン・スーパーキャパシターの説明図であり、本実施例で作製したフルセル型Liイオン・スーパーキャパシターを備えたコインセルの斜視展開図（a）、フルセル型Liイオン・スーパーキャパシターの構造図（b）である。

[図18] コインセル（実施例6）のCV曲線である。

[図19] コインセル（実施例6）のディスチャージ プロファイル（discharge profile）である。

[図20] CNT/graphene (reduced Graphene oxide: rGOと略する。) の孔サイズ（Pore size）と表面積

分布 (surface area distribution) を示すグラフである。

[図21]コインセル (実施例7) のCV曲線である。

[図22]チャージ/ディスチャージ プロファイル (Charge/discharge profile) である。

[図23]レート・ケイパビリティ (rate capability) のアノード材料比較に係る、容量と電流の関係のグラフである。

[図24]比容量 (Specific capacitance) と、レート・ケイパビリティ (rate capability) と不可逆容量損失 (irreversible capacity loss) の関係を示す棒グラフである。

[図25]装置説明図であり、ESC法 (a)、EC法 (b) の説明図である。

[図26]EC法での電流密度0.05 A/gにおけるDischargeプロファイルである。

[図27]フルセル型Liイオン・スーパーキャパシターの説明図であり、本実施例で作製したフルセル型Liイオン・スーパーキャパシターを備えたコインセルの斜視展開図 (a)、フルセル型Liイオン・スーパーキャパシターの構造図 (b) である。

[図28]コインセル (実施例8) のCV曲線である。

[図29]コインセル (実施例8) のチャージ/ディスチャージ プロファイル (Charge/discharge profile) である。

[図30]50 mA/gの電流密度において0~3 Vでのグラフェン/CNT複合体の最初のチャージ/ディスチャージ・プロファイルである。

[図31]デュアルーグラフェン/CNTの電気化学的特性を示し、(a) は異なった走査速度でのCVプロファイル、(b) は異なった電流密度でのチャージ/ディスチャージ・プロファイル、(c) はレート・ケイパビリティ (rate capability) を示すグラフである。

**発明を実施するための形態**

[0021] (L i イオン・スーパーキャパシター)

まず、本発明のグラフェン／CNT複合体電極装備L i イオン・スーパーキャパシターの実施形態の一例について説明する。

図5は、本発明の実施形態であるグラフェン／CNT複合体電極装備L i イオン・スーパーキャパシターの一例を示す図であって、グラフェン／CNT複合体電極装備L i イオン・スーパーキャパシターを有するコインセルの平面図(a)、側面図(b)、側面展開図(c)、フルセル図(d)である。

[0022] 図5(a)、(b)に示すように、コインセル30は、コインセルケース18と、ガスケット12と、コインセルキャップ11とを有している。いずれも平面視円形状であり、コインセルキャップ11はガスケット12を介して内部を密封するようにコインセルケース18に嵌合可能とされている。

[0023] 図5(c)に示すように、ガスケット12は環状であり、環内に配置したスプリング13により、スプリング13側からスチールスペーサー14、カレントコレクター20、アノード15、セパレーター16、カソード17、カレントコレクター21の順序で重ねられた部材をコインセルケース18の凹部内底面に押し付けて固定可能とされている。ここで図5(d)に示すように、これら部材のうち、グラフェン／CNT複合体電極装備L i イオン・スーパーキャパシター10は、フルセル25として、カレントコレクター20、アノード15、セパレーター16、カソード17、カレントコレクター21の順序で重ねられてなる。

[0024] 例えば、カソード17としてグラフェン／CNT複合体が用いられ、アノード15とカソード17との間にはL i イオン電解液19が満たされている。これにより、グラフェン／CNT複合体電極装備L i イオン・スーパーキャパシター10が構成されている。

[0025] 図6は、グラフェン／CNT複合体の一例を示す概念図である。

図6に示すように、グラフェン／CNT複合体では、グラフェン：Aの層間にCNT：Bが挿入されている。図6の例示では、グラフェン：Aの各層は等間隔に、かつ、対面するように規則的に配置されているが、これに限ら

れるものではなく、ランダムに配置されていてもよい。また、CNT : Bは等間隔に、かつ、平行に規則的に配置されているが、これに限られるものではなく、ランダムに配置されていてもよい。

[0026] 例えば図6にその構成を例示したグラフェン/CNT複合体では、伝導率の高いCNTがグラフェンの層間に配置されることにより、グラフェンの厚み方向での伝導率が向上される。また、CNTは、グラフェンの層間で、グラフェン層の再スタッキングを防止するスペーサーとして機能し、グラフェンの活性面を露出させた状態とすることができる。また、CNTがグラフェンの層間に配置されることにより、グラフェンの層間に2 nm以上50 nm以下の孔径の多数の孔を形成され、グラフェンの活性面への電解質イオンのアクセスを容易にする。

これらの効果により、カソード特性が向上されるので、グラフェン/CNT複合体カソードを装備したLiイオン・スーパーキャパシターでは、エネルギー密度及び出力密度が高められ、充放電サイクルも長くなる。

[0027] グラフェン/CNT複合体におけるグラフェンに対するCNTの質量比が17 wt %以上33 wt %以下である。17 wt %以上20 wt %以下とすることがより好ましい。

[0028] 17 wt %未満では、厚み方向の伝導率を十分高めることができない。また、部分的に再スタッキングし、グラフェンの活性面の露出面積が小さくなる。また、孔の数が十分でなく、グラフェンの活性面への電解質イオンのアクセスも容易でなくなる。これらの要因により、エネルギー密度及び出力密度が低下し、充放電サイクルも短くなる。

逆に、33 wt %超では、単位体積当たりのCNT量が多すぎ、単位体積当たりのグラフェンの活性面の露出面積が小さくなるので、エネルギー密度及び出力密度が低下し、充放電サイクルも短くなる。

[0029] CNTとしては、特に限定されるものではなく、例えば、単層カーボンナノチューブ（以下SWCNTと略する。）を好適なものとして挙げるができる。2層カーボンナノチューブ（DWCNT）やさらに多層のカーボン

ナノチューブを用いてもよい。

SWCNTとしては、より具体的には、好適なものとして直径1 nm以上2 nm以下、長さ5 mm以上30 mm以下のものを挙げることができる。市販品を、何の処理を行うことなく、用いることもできる。

[0030] 図5(c)(d)でのアノード15としては、グラファイト又はLiイオン添加したグラファイトを用いることが好ましい。グラファイトには、層間にLiイオンを十分貯蔵できる。グラファイトに添加するLi濃度は適宜設定する。あらかじめ、アノード15にLiイオンを貯蔵しておくことにより、チャージ・ディスチャージ特性を向上させ、エネルギー密度及び出力密度を向上させることができる。

なお、アノード15としてグラファイト又はLiイオン添加したグラファイトを用いる構成はフルセル型Liイオン・スーパーキャパシターと呼称する。また、アノード15としてLi箔を用い、アノード側のカレントコレクター20を用いない構成はハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターと呼称し、通常、カソード特性の評価サンプルとして利用する。

グラフェン/CNTは、大きな表面積、メソポーラス構造及び良好な導電性から生じる大きな容量のため、活性炭素(AC)に置き換わるカソードとしてEDLCにおいて、また本ケースのLICにおいて使用することができる。基本的に、LICのカソードであるEDLCのための良好な材料をピックアップする必要がある。

プレ・ドーピング後のこの材料は、Liの大きな容量、良好なレート・ケイパビリティ(rate capability)及びキネティクス特性のため、グラファイトと置き換わる電池又はLICにおけるアノードとして使用することができる。基本的に、LICのアノードである非常に小さいリチウム化電圧を持つ良好な電池のアノードを見出す必要がある。

このように、デュアルーグラフェン/CNT LICを構築することができ、両電極に同じ材料を用いることができるので、それらを容易にマッチさせることができる。

- [0031] 図5に例示したセパレーター16としては、多孔質高分子膜やガラスファイバー膜などを用いることができる。多孔質高分子膜としては、その種類は各種のものであってよく、例えば好適なものとして、ポリプロピレン (Polypropylene: PP) 膜を挙げることができる。
- [0032] Liイオン電解液19としては、有機溶媒にLiイオンを分散させた溶液を用いることができる。例えば、Liイオンと各種のアニオンとのイオン結合物質の分散溶液を用いることができ、好適なものとしてはLi:PF<sub>6</sub>分散溶液を挙げることができる。LiPF<sub>6</sub>は、有機溶媒中でLiイオンとPF<sub>6</sub><sup>-</sup>イオンに解離して、電極へのチャージに用いられる。LiPF<sub>6</sub>濃度は0.1 mol/L以上とすることが好ましく、0.5 mol/L以上とすることがより好ましい。0.1 mol/L未満では、エネルギー密度が小さくなる。
- [0033] 有機溶媒としては、従来公知のものをはじめとして各種のものであってよく、例えば好適なものとしては、エチレンカーボネイト (Ethylene Carbonate: ECと略記する。) と、ジエチルカーボネイト (Diethyl Carbonate: DECと略記する。) プロピレンカーボネイト (Propylene Carbonate: PCと略記する。) 、ジメチルカーボネイト (Dimethyl Carbonate: DMCと略記する。) を1種で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。例えば、ECと、DECを1:1 (v/v) で混合した混合有機溶媒を挙げることができる。
- [0034] (グラフェン/CNT複合体の製造方法)
- 次に、本発明の実施形態として、グラフェン/CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシターの製造方法の一例を説明する。
- 本発明のグラフェン/CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシターの製造方法は、還元グラフェン合成工程S1と、グラフェン/CNT複合体作成工程S2と、キャパシター製造工程S3とを含む。
- [0035] (還元グラフェン合成工程S1)
- この工程では、改良型ハンマー法により、黒鉛 (グラファイト) からグラフ

エン酸化物を合成してから、これを還元して、還元グラフェンを合成する。ここで、「ハマー法 (Hummers method) とは、濃縮  $H_2SO_4$  中の  $KMnO_4$  及び  $NaNO_3$  を用い酸化グラフェン (GO) を製造する方法である [W. S. Hummers, Offeman, R. E. preparation of graphitic oxide, J Am Chem Soc 80 (1958)]。ここで、'Modification' とは、長い酸化時間をいう。

この改良型ハマー法によるグラフェンの合成法は、より具体的な工程としては例えば以下の手順として例示される。

- 1) すなわちまず、グラファイトと  $NaNO_3$  をフラスコ内で混合し、 $H_2SO_4$  を加えてから、アイスバスで懸濁液をかき混ぜる。
- 2) ゆっくりと懸濁液に過マンガン酸カリウムを加え、混合物をフラスコ内で2時間かき混ぜる。
- 3) 蒸留水を加えて、かき混ぜる。
- 4) 懸濁液を超音波処理する。
- 5) 遠心分離する。
- 6) 真空乾燥する。

以上により、グラフェン酸化物 (Graphene oxide: GO と略記する。) を合成する。

[0036] 7) グラフェン酸化物粒子を蒸留水に分散し、超音波処理して、懸濁液を調製する。

8) ホットプレート上で、懸濁液を徐々に加熱する。例えば、加熱温度は  $100^\circ C$  とする。

9) ヒドラジンハイドレート (ヒドラジン水和物) を加え、懸濁液を前記加熱温度近傍の温度で所定時間保持する。例えば、 $98^\circ C$ 、24時間の条件とする。

10) 懸濁液を濾過する。

11) 黒色粉末を数回蒸留水で洗浄し、過剰なヒドラジンを取り除いた後、再び、水中に分散させ、超音波処理して、懸濁液を調製する。

12) 懸濁液を遠心分離する。例えば、 $4000\text{ rpm}$ 、3分の条件とす

る。

13) 懸濁液を減圧濾過する。

14) 粉末を真空乾燥処理する。

以上により、グラフェンを合成する。

[0037] (グラフェン/CNT複合体作成工程S2)

この工程では、例えば以下の手順が可能とされる。

1) まず、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を用意する。

2) 合計量におけるCNT濃度が17wt%以上33wt%以下となるように秤量して、有機溶媒中でグラフェンとSWCNTを混合してから、超音波処理して、懸濁液を調製する。有機溶媒としては、例えば、エタノールを用いる。なお、合計量におけるCNT濃度は17wt%以上20wt%以下とすることがより好ましい。なお、仕込みの質量比が、製造物と同じとなる。

[0038] 3) ミクロポラスフィルターを用いて、懸濁液を真空ろ過し、フィルム状物を得る。

4) フィルム状物を乾燥する。

5) 乾燥したフィルム状物を、カソード形状に合わせて直径15mmの円形状に切り取る。

以上の工程により、フィルム状のグラフェン/CNT複合体を作成する。

[0039] (キャパシター製造工程S3)

図5を参照例として、キャパシター製造工程を説明すると、コインセルキャップ11、環状のガスケット12、スプリング13、スチールスペーサー14、カレントコレクター20、L i イオン・スーパーキャパシター10、カレントコレクター21、コインセルケース18の順序で重ねて配置してから、コインセルキャップ11をコインセルケース18に嵌合固定して、コインセル30を作製する。

[0040] L i イオン・スーパーキャパシター10は、例えば、L i イオン添加グラファイトからなるアノード15、セパレーター16、フィルム状のグラフェ

ン／CNT複合体からなるカソード17の順序で重ねてから、アノード15とカソード17の間にLiイオン電解液19を充填して、作製する。

[0041] セパレーター16としては、例えば、多孔質高分子膜又はグラスファイバーを用いることができる。Liイオン電解液19としては、例えば、LiPF<sub>6</sub>を有機溶媒に分散した溶液を用いる。アノード15としては、グラファイト又はLiフォイルを用いてもよい。アノード15として、Liフォイルを用いた場合には、スチールスペーサー20を省くことができる。

以上により、グラフェン／CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシターを有するコインセルを作製する。

[0042] 例えば以上の実施形態の例示として説明される本発明のグラフェン／CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシター10によれば、以下の顕著な効果が実現される。

1；アノード15と、アノード15に離間して配置されたカソード17と、アノード15とカソード17の間に充填されたLiイオン電解液19と、を有し、カソード17又はアノードのいずれか一方又は双方がグラフェン／CNT複合体からなり、前記グラフェン／CNT複合体におけるCNT濃度が17wt%以上33wt%以下である構成とすることで、エネルギー密度及び出力密度が高く、充放電を数多く可能で、長製品寿命のLiイオン・スーパーキャパシターを提供できる。

[0043] 2；前記グラフェン／CNT複合体におけるCNT濃度が17wt%以上20wt%以下である構成とすることで、エネルギー密度及び出力密度がより高く、充放電をより数多く可能で、より長製品寿命のLiイオン・スーパーキャパシターを提供できる。

[0044] 3；前記グラフェン／CNT複合物が多孔質体である構成とすることで、グラフェン活性面へのイオンアクセスを容易にして、エネルギー密度及び出力密度が高く、充放電を数多く可能とする。

[0045] 4；前記多孔質体に2nm以上50nm以下の孔径の孔が形成されている構成とすることで、エネルギー密度及び出力密度が高く、充放電を数多く可

能とする。

- [0046] 5 ; L i イオン電解液 1 9 が L i P F <sub>6</sub> 分散溶液である構成とすることで、エネルギー密度及び出力密度が高く、充放電を数多く可能とする。
- [0047] 6 ; アノード 1 5 が炭素材料からなり、前記炭素材料がグラファイト又は L i イオン添加グラファイトである構成とすることで、エネルギー密度及び出力密度が高く、充放電を数多く可能とする。
- [0048] 7 ; アノード 1 5 とカソード 1 7 との間にセパレーター 1 6 が配置されており、セパレーター 1 6 が、多孔質高分子膜又はグラスファイバーである構成とすることで、長製品寿命の L i イオン・スーパーキャパシターを提供できる。
- [0049] そして、また、本発明のグラフェン／C N T 複合体電極装備 L i イオン・スーパーキャパシターの製造工程は、前記実施形態のように、改良型ハマー法により、グラフェン酸化物を合成してから、前記グラフェン酸化物を還元して、還元グラフェンを合成する工程と、合計量における C N T 濃度が 1 7 w t % 以上 3 3 w t % 以下となるように有機溶媒中でグラフェンと C N T を混合し、懸濁液を調製してから、前記懸濁液を濾過して、フィルム状のグラフェン／C N T 複合体を作成する工程と、前記フィルム状のグラフェン／C N T 複合体を一電極（カソード 1 7 ）とし、この一面に多孔質高分子膜又はグラスファイバーからなるセパレーター 1 6 を介して、グラファイト、L i 添加グラファイト又は L i フォイルからなる対電極（アノード 1 5 ）を対面配置させてから、アノード 1 5 とカソード 1 7 の電極間に L i イオン電解液 1 9 を充填する工程を含む構成とすることで、エネルギー密度及び出力密度が高く、充放電を数多く可能で、長製品寿命のグラフェン／C N T 複合体電極装備 L i イオン・スーパーキャパシターを容易に製造することができる。
- [0050] もちろん、本発明のグラフェン／C N T 複合体電極装備 L i イオン・スーパーキャパシター及びその製造方法は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で、種々変更して実施することができる。以下に本発明の実施例を示す。しかし、本発明はこれらの実施例に限定さ

れるものではない。

## 実施例

[0051] (実施例 1)

(グラフェン合成工程：グラフェン酸化物の合成)

以下のようにして、改良型ハマー法により、黒鉛（グラファイト）からグラフェン酸化物を合成した。

[0052] まず、グラファイトと  $\text{NaNO}_3$  をフラスコ内で混と  $\text{NaNO}_3$  をフラスコ内で混合し、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%) 100 ml を加えてから、アイスバスで懸濁液をかき混ぜた。過熱の際は、ゆっくりと懸濁液に過マンガン酸カリウム 8 g を加え、混合物をフラスコ内で 2 時間かき混ぜた結果、混合物は明るいブラウン色となった。

次に、蒸留水 90 ml を加えて、かき混ぜて、黄色の懸濁液とした。この黄色の懸濁液を、超音波処理した。これにより、グラファイト酸化物粒子からグラフェン酸化物片をはがし取った。

[0053] 遠心分離して、大きな粒子を取り除いた後に、真空乾燥した。これにより、約  $10 \mu\text{m}$  のサイズのダークブラウン粉末からなるグラフェン酸化物が得られた。

以上により、グラフェン酸化物を合成した。

[0054] (グラフェン合成工程：グラフェン酸化物の還元)

100 mg のグラフェン酸化物の粒子を蒸留水 30 ml に分散し、30 分間、超音波処理して、懸濁液を調製した。ホットプレート上で、この懸濁液を徐々に加熱し、 $100^\circ\text{C}$  とした。

次に、ヒドラジンハイドレート（ヒドラジン水和物）3 ml を加えてから、懸濁液を 24 時間  $98^\circ\text{C}$  に保持した。その後、懸濁液を濾過して、黒色粉末を回収した。

[0055] 得られた黒色粉末を数回蒸留水で洗浄し、過剰なヒドラジンを取り除いた後、再び、水中に分散させ、超音波処理して、懸濁液を調製した。4000 rpm、3 分の条件で、この懸濁液を遠心分離して、大きな粒子を取り除き

、懸濁液を減圧濾過して、粉末を回収した。

粉末を真空乾燥処理して、最終グラフェン生成物を得た。

以上により、グラフェンを合成した。

[0056] (グラフェン/CNT複合体の作成)

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、市販品 (Cheap Tube, Inc., >90%、amorphous carbon content 3wt%、length: 5-30mm、diameter: 1-2nm) を用意した。

このカーボンナノチューブは何の処理も行わずに用いた。

[0057] まず、グラフェンとSWCNTを質量比4:1で秤量し、エタノール中で混合してから、超音波処理して、懸濁液を調製した。次に、マイクロポラスフィルターを用いて、懸濁液を真空ろ過し、フィルム状物を得た。

このフィルム状物を乾燥し、乾燥した後のフィルム状物を、カソード形状に合わせて直径15mmの円形状に切り取った。

以上により、フィルム状のグラフェン/CNT複合体を作成した。

[0058] (キャパシター製造)

(ハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターの作製)

図7は、ハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターの説明図であり、ハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターを備えたコインセルの斜視展開図(a)、コインセルの光学写真(b)、フィルム状のグラフェン/CNT複合体の写真(c)、ハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターの構造図(d)である。

[0059] 図7(a)に示すように、コインセルキャップ31、環状のガスケット32、スプリング33、スチールスペーサー34、アノード35、セパレーター36、カソード37、カレントコレクター(AI製)39、コインセルケース38の順序で重ねて配置し、アノード35とカソード32の間にLiイオン電解液40を充填し、コインセルキャップ31をコインセルケース38に嵌合固定して、コインセルを作製した。

図7 (b) に、コインセルキャップ斜め上方からの光学写真を示す。

図7 (c) には、平面視円状のフィルム状のグラフェン/CNT複合体を示す。

[0060] このハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターでは、カソード37として、フィルム状のグラフェン/CNT複合体を用いた。また、アノード35として、リチウム・フォイルを用いた。セパレーター36としてセルガード2400を用いた。

エチレンカーボネイト (EC) と、ジエチルカーボネイト (DEC) を1 : 1 (v/v) で混合した有機溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1 mol/Lで溶解した溶液をLiイオン電解液40として充填した。

[0061] 図7 (d) に示すように、アノード35としてのLi foilは、Current Collectorなしで直接Steel spacerに接する構成となる。

以上により、ハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターを格納するコインセル (実施例1) を作製した。

[0062] (CV測定)

上記のコインセルを用いて、5、10、20 mV/sの範囲の異なるスキャン速度で、2~4 Vの範囲のポテンシャルで、CV (Cyclic Voltammetry) 測定を行った。

[0063] 図8は、測定されたコインセルのCV曲線である。

CVカーブはほとんど長形状であり、そのCV曲線の面積から算出して、キャパシタンス (静電容量) は高かった。スキャン速度をより速くした場合に、Li挿入/非挿入プロセスによると考えられるずれが大きくなった。

[0064] (チャージ/ディスチャージ測定)

次に、コインセルを用いて、Liイオン・スーパーキャパシターの電流密度0.05 A/g、0.12 A/g、0.64 A/g、1.28 A/gにおけるチャージ/ディスチャージ (Charge/Discharge) 測定を行った。

[0065] 図9は、チャージ／ディスチャージ プロファイル (Charge / discharge profile) である。このチャージ／ディスチャージ プロファイルからC (キャパシタンス：静電容量) を算出し、次式 (1) にCを加入して、セルの静電容量 $C_{cell}$ を算出した。

[0066] [数1]

$$C_{cell}=(1/2)C \quad \dots (1)$$

[0067] 次に、次式 (2) に $C_{cell}$ 、極小電圧 $V_1$ 及び極大電圧 $V_2$ を加入して、エネルギー密度Eを算出した。

[0068] [数2]

$$E=(1/2)C_{cell}(V_2^2-V_1^2)(1/3.6) \quad \dots (2)$$

[0069] 電流密度 $0.05 \text{ A/g}$ のとき、静電容量は $236 \text{ F/g}$ であった。この値は、グラフェンの $194.6 \text{ F/g}$ よりかなり大きな値であった。

[0070] 図10は、速度能力 (Rate Capability) の電流密度依存性を示すグラフである。電流密度を上げるに従い、速度能力は低下したが、電流密度 $1.2 \text{ A/g}$ で約70%を保っていた。

[0071] (EIS測定)

次に、コインセル (実施例1) のEIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) 測定を行った。

インピーダンス測定は、 $10 \text{ kHz} \sim 0.1 \text{ Hz}$ の周波数範囲で $0.005 \text{ V}$ の正弦関数シグナルのDCバイアスなしで行った。

図11は、コインセル (実施例1) のEIS測定結果を示すグラフである。比較のために、グラフェンのみの結果 (比較例1) も示している。

[0072] (比較例1)

公知の方法によりフィルム状のグラフェンを作成し、これをカソードとして用いた他は実施例1と同様にして、ハーフセル型Liイオン・キャパシターを格納するコインセル (比較例1) を作製した。

まず、5、10、20 mV/sの範囲の異なるスキャン速度で、2~4 Vの範囲のポテンシャルで、CV測定を行った。図12は、コインセル（比較例1）のCV曲線である。コインセル（実施例1）に比べて電流値が1/3程度と小さかった。

[0073] 次に、コインセル（比較例1）のチャージ/ディスチャージ測定を行った。図13は、コインセル（比較例1）のチャージ/ディスチャージ プロファイルである。

このチャージ/ディスチャージ プロファイルからキャパシタンス（静電容量）を算出した。電流密度0.05 A/gのとき、静電容量は194.6 F/gであった。

[0074] （実施例2）

グラフェンとSWCNTを質量比3:1で秤量して、CNT濃度が25 wt%のグラフェン/CNT複合体を作成した他は実施例1と同様にして、ハーフセル型Liイオン・キャパシターを格納するコインセル（実施例2）を作製した。

[0075] （実施例3）

グラフェンとSWCNTを質量比2:1で秤量して、CNT濃度が33 wt%のグラフェン/CNT複合体を作成した他は実施例1と同様にして、ハーフセル型Liイオン・キャパシターを格納するコインセル（実施例3）を作製した。

[0076] （実施例4）

グラフェンとSWCNTを質量比5:1で秤量して、CNT濃度が50 wt%のグラフェン/CNT複合体を作成した他は実施例1と同様にして、ハーフセル型Liイオン・キャパシターを格納するコインセル（実施例4）を作製した。

[0077] （比較例2）

グラフェンとSWCNTを質量比1:1で秤量して、CNT濃度が17 wt%のグラフェン/CNT複合体を作成した他は実施例1と同様にして、ハ

ーフセル型Liイオン・キャパシターを格納するコインセル（比較例2）を作製した。

[0078]（比較例3）

フィルム状のSWCNTをカソードとして用いた他は実施例1と同様にして、ーフセル型Liイオン・キャパシターを格納するコインセル（比較例3）を作製した。

[0079]（実施例5）

ガラスファブリック・セパレーターを用いた他は実施例1と同様にして、ーフセル型Liイオン・キャパシターを格納するコインセル（実施例5）を作製した。

まず、5、10、20 mV/sの範囲の異なるスキャン速度で、2~4 Vの範囲のポテンシャルで、CV測定を行った。

図14は、コインセル（実施例5）のCV曲線である。

[0080] 次に、コインセル（実施例5）のチャージ/ディスチャージ測定を行った。

図15は、コインセル（実施例5）のチャージ/ディスチャージプロファイルである。

[0081]（比較例4）

ACをカソードとして用いた他は実施例1と同様にして、ーフセル型Liイオン・キャパシターを格納するコインセル（比較例4）を作製した。

[0082]（比較例5）

アノードとしてAC、カソードとしてACを用いた他は実施例1と同様にして、EDLCを格納するコインセル（比較例5）を作製した。

[0083] ここで図16としてラゴン・プロット（Ragone plots）を示した。

コインセル（実施例1：グラフェン/CNT複合体カソード）、コインセル（比較例1、グラフェン・カソード）、EDLC（Porous carbon）、コインセル（AC）の結果を示している（非特許文献14）。

[0084] コインセル（実施例1：グラフェン／CNT複合体カソード）のパワー密度とエネルギー密度は、その他のデータと比較して、最高の性能を示した。具体的には、出力密度が89W/kgで、エネルギー密度は177Wh/kgであった。

[0085] 表1は、作製したデバイスの種類、セパレーターの種類、カソードの種類及び組成比、CV特性、チャージ／ディスチャージ特性、クーロン効率、パワー密度、エネルギー密度である。

[0086]

[表1]

	デバイス		セパレータ	アノード	カソード			CV (mA)	Charge-Discharge (F/g)				rate capability (%)				Power density (W/kg)	Energy density (Wh/kg)
	種類	重量			種類	G(g)	CNT(g)		CNT(wt%)	at 3.0V	0.05A/g	0.12A/g	0.64A/g	1.28A/g	0A/g	0.1A/g		
比較例1	LIC	Celgard	LiFオイル	種類	G	-	0%	0.8	194.6	177.1	119.2	107	-	-	-	1500	70	
実施例1	LIC	Celgard	LiFオイル	G/CNT	4	1	20%	2.4	236.3	215.1	182.3	164.1	100	90	75	2000	196.9	
実施例2	LIC	Celgard	LiFオイル	G/CNT	3	1	25%	2.1	222.1	200.5	159.3	142.7	100	90	72	1900	185.1	
実施例3	LIC	Celgard	LiFオイル	G/CNT	2	1	33%	1.5	208.6	185.4	131.2	123.9	100	89	63	1800	173.8	
実施例4	LIC	Celgard	LiFオイル	G/CNT	5	1	17%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
比較例2	LIC	Celgard	LiFオイル	G/CNT	1	1	50%	0.6	180.5	160.8	101.5	97.1	100	89	56	1600	150.4	
比較例3	LIC	Celgard	LiFオイル	CNT	-	-	100%	0.08	9.2	8.1	6.8	6.1	100	88	74	80	7.7	
実施例5	LIC	glass fiber	LiFオイル	G/CNT	4	1	25%	-	212.5	191.1	155	136.5	-	-	-	-	177.1	
比較例4	LIC	Celgard	LiFオイル	AC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	300	50	
比較例5	EDLC	Celgard	AC (Porous carbon)	AC (Porous carbon)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5000	4	

[0087] (実施例6)

(フルセル型Liイオン・スーパーキャパシターの作製)

図17は、フルセル型Liイオン・スーパーキャパシターの説明図であり、実施例で作製したフルセル型Liイオン・スーパーキャパシターを備えたコインセルの斜視展開図(a)、フルセル型Liイオン・スーパーキャパシターの構造図(b)である。

[0088] アノード35としてハード・カーボンを用い、スチールスペーサー34とアノード35の間にカレントコレクター(Cu製)41を配置した他は実施例1(図7)と同様の構成とされている。

図18は、コインセル(実施例6)のCV曲線である。

図19は、コインセル(実施例6)のディスチャージプロファイル(discharge profile)である。

[0089] (孔の計測)

図20は、CNT/graphene(reduced Graphene oxide:rGOと略する。)の孔サイズ(Pore size)と表面積分布(surface area distribution)を示すグラフである。Micropore(2nm未満)、Mesopore(2nm以上50nm以下)、Macropore(50nm超)の割合を下記の表2に示した。BET SSAはBET比表面積である。CRGOはChemical reduced GOの略で、rGOと同じ意味である。SWNTのみ、rGOのみの場合を合わせて示している。

[表2]

	Microspore %	Mesopore %	Macropore %	BETSSA m <sup>2</sup> /g	Microspore m <sup>2</sup> /g	Mesopore m <sup>2</sup> /g	Macropore m <sup>2</sup> /g
SWNT	18.2%	79.8%	2.0%	456	83.0	363.9	9.1
CRGO	18.2%	77.9%	3.9%	592	107.7	461.2	73.1
CRGO/SWNT	2.7%	87.3%	10.0%	945	25.5	825.0	94.5

[0090] (実施例7)

(グラフェン/CNT複合体の作成)

実施例1と同様にして、フィルム状のグラフェン/CNT複合体を作成した。

[0091] (キャパシター製造)

(ハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターの作製)

実施例1の構成と同様にして、ハーフセル型のコインセル(実施例7)を作製した。

このコインセルはハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターを備えている。

このハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターでは、図7におけるカソード37として、フィルム状のグラフェン/CNT複合体を用い、アノード35としてリチウム・フォイルを用い、エチレンカーボネイト(EC)とジエチルカーボネイト(DEC)を1:1(v/v)で混合した有機溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/Lで溶解した溶液をLiイオン電解液40として充填した。

[0092] (CV測定)

まず、コインセル(実施例7)を用いて、5、10、20mV/sの範囲の異なるスキャン速度で、0~3Vの範囲のポテンシャルで、CV(Cyclic Voltammetry)測定を行った。これはアノード特性となる。

[0093] 図21は、コインセル(実施例7)のCV曲線である。

CVカーブは略台形形状であり、そのCV曲線の面積からキャパシタンス(静電容量)を算出した。スキャン速度をより速くした場合に、面積は大きくなった。

0V付近にレドックスピークが得られた。ここでインターカレーションが生じたと考える。

[0094] (チャージ/ディスチャージ測定)

次に、コインセル(実施例7)を用いて、Liイオン・スーパーキャパシターの電流密度0.05A/gにおけるチャージ/ディスチャージ(Cha

arge/Discharge) 測定を行った。1stから6thまでチャージ/ディスチャージを繰り返した。

[0095] 図22は、チャージ/ディスチャージ プロファイル (Charge/discharge profile) である。キャパシティとEwの関係を示した。

$C_{rev} = 437 \text{ mAh/g}$ となり、 $C_{irr} = 63 \text{ mAh/g}$ となった。不可逆な容量ロスは小さく、クーロン効率が良かった。

ディスチャージ プロファイルから、0.5V以上3V以下の領域は電圧ドロップが早いので、電極にLiイオンが吸着するファラデープロセスが支配的であるのに対し、0V以上0.5V以下の領域では、電極のグラフェン/CNT複合体へのLiイオンのインターカレーション/デインターカレーションが支配的となることが推察された。

[0096] グラフェン/CNT複合体において、CNTがスペーサーとなって、Liインターカレーション・サイトとして電気化学的に活性なナノポアを備えた多孔質構造を形成するとともに、グラフェン層を分離する。これにより、グラフェンの活性面にLiイオンを容易にかつ十分インターカレーションさせることができる。

[0097] アノード反応により、例えば、 $\text{LiC}_3$ を主生成物とするグラファイト・インターカーレーション化合物が形成される。この化合物の容量は、グラファイトの容量の理論値の2倍近く、 $372 \times 2 = 744 \text{ mAh/g}$ なので、容量を上げることができる。

[0098] (レート・ケイパビリティ (rate capability) のアノード材料比較)

次に、図22のデータ及び電流値を変えたときの同様の測定によるデータに基づいて、レート・ケイパビリティ (rate capability) のアノード材料比較に係る、容量と電流の関係のグラフを作成した。

図23は、レート・ケイパビリティ (rate capability) のアノード材料比較に係る、容量と電流の関係のグラフである。アノードに

用いたグラフェン／CNT複合体をCo-reduced grapheneと表記している。比較のために、hard carbon及びgraphiteをアノードに用いた結果も示している。

[0099] 次に、図23のデータに基づいて、次式により、レート・ケイパビリティ (rate capability) を算出した。なお、C (I<sub>max</sub>) は、最大電流値の時の容量であり、C (I<sub>min</sub>) は、最小電流値の時の容量である。

[0100] [数3]

$$\text{Rate Capability} = \frac{C(I_{\max}) - C(I_{\min})}{C(I_{\min})} \times 100\% \quad \dots (3)$$

[0101] また、図22のデータに基づいて、次式により、不可逆容量損失 (irreversible capacity loss) を算出した。ここで、C (discharge) は、ディスチャージ プロファイルの最小の容量であり、C (charge) は、チャージ プロファイルの最大の容量である。

[0102] [数4]

$$\text{irreversible capacity loss} = \frac{C(\text{discharge}) - C(\text{charge})}{C(\text{charge})} \times 100\% \quad \dots (4)$$

[0103] 図24は、比容量 (Specific capacitance) と、レート・ケイパビリティ (rate capability) と不可逆容量損失 (irreversible capacity loss) の関係を示す棒グラフである。

この図24から、グラフェン／CNT複合体を用いたアノードが、他の2つのタイプのカーボン：ハードカーボンとグラファイトよりより良好なレート・ケイパビリティ (rate capability) を示すことがわかる。これは、より大きな電流でさえLiを十分効率的にグラフェン／CNTにインターカレーションさせるか、またはグラフェン／CNTからデ・イン

ターカレーションさせるこれを示している。このような性能はアノードとしてグラフェン/CNTを備えたLICの良好なレート・ケイパビリティ (rate capability) と安定性の保証である。

[0104] (アノード電極へのプリドーピング)

電気化学 (EC) 法又は外部ショートサーキット (External short circuit: ESC) 法を用いて、 $1\text{ mol LiPF}_6$  (EC/DEC (v : v = 1 : 1)) の電解液中で、リチウムイオンソースとしてリチウム金属電極を備えた構成で、グラファイト・アノードに対して、Liイオンのプリドーピングを行った。

図25は、装置説明図であり、EC法 (a)、ESC法 (b) の説明図である。装置の構成においては、カレントコレクター51、グラフェン52、セパレーター53、リチウム54が積層されLiイオン電解液55が加えられている。

EC法では、リチウム54とカレントコレクター51を配線により接触させただけである。ESC法では、配線を電源に接続している。

図26は、EC法での電流密度 $0.05\text{ A/g}$ におけるDischargeプロファイルである。リチエーション・プロセス (Lithiation process) が見られた。リチエーション・プロセスとアノード材料にリチウムをドーピングして、リチウムとアノード元素とからなる化合物を形成するプロセスである。例えば、炭化材料にリチウムをドーピングすると、 $\text{LiC}_x$ が形成される。

[0105] (実施例8)

(フルセル型Liイオン・スーパーキャパシターの作製)

図17の実施例6と同様のフルセル型Liイオン・スーパーキャパシターを作製した。

図27は、フルセル型Liイオン・スーパーキャパシターの説明図であり、本実施例で作製したフルセル型Liイオン・スーパーキャパシターを備えたコインセルの斜視展開図 (a)、フルセル型Liイオン・スーパーキャパ

シターの構造図 (b) である。

[0106] カソード37としてハード・カーボンを用い、アノード35としてLiイオンをプリドープしたグラフェン/CNT複合体を用いた他は実施例6と同様の構成とされている。また、LiPF<sub>6</sub>電解液を用いている。

5、10、20 mV/sの各掃引速度で、このコインセルのCV測定を行った。

図28は、コインセル (実施例8) のCV曲線である。

CVカーブは略三角形状であり、そのCV曲線の面積からキャパシタンス (静電容量) を算出した。スキャン速度をより速くした場合に、面積は大きくなった。

[0107] (チャージ/ディスチャージ測定)

次に、コインセルを用いて、2~4 Vで、Liイオン・スーパーキャパシターのチャージ/ディスチャージ (Charge/Discharge) 測定を行った。

[0108] 図29は、コインセル (実施例8) のチャージ/ディスチャージ プロファイル (Charge/discharge profile) である。電流密度0.05 A/g、0.12 A/g、1.28 A/gにおけるキャパシティはそれぞれ40.6 F/g、70.7 F/g、85.2 F/gとなった。

[0109] 以上の結果を、表3にまとめた。

表3は、Liイオン・スーパーキャパシターの特性比較である。ここで、MCMBはメゾカーボン マイクロビード (mesocarbon microbead) の略である。また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> modidied MCMBは、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で処理したMCMBである。LTOは、リチウム チタニウム オキサイド (lithium titanium oxide) の略である。また、Packaged cell energy densityは、セル全体のエネルギー密度である。

[0110]

[表3]

Cathode (+)	Anode (-)	Specific Capacitance (F/g)	Active Material Energy density (Wh/kg)	packaged cell energy density (Wh/kg)	Operation voltage (V)	Current density (A/g)
Activated carbon	predoped Graphene/CNT	85.2	35.5	10.7	2~4	0.05
Activated carbon	predoped graphene	72.7	30.2	9	2~4	0.05
Activated carbon	predoped graphite	70.1	29.2	8.8	2~4	0.05
Activated carbon	predoped MCMB	65.6	27.3	8.2	2~4	0.05
Activated carbon	predoped Hard carbon	52.4	21.8	6.6	2~4	0.05
Graphene/CNT	Li	284	118	35.5	2~4	0.05
Graphene/CNT	Graphene/CNT	197.6	50	15	2.7	0.03
Graphene/CNT	predoped graphite	242.2	101	30.3	2~4	0.03
Graphene/CNT	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> modified MCMB	226.2	94.3	28.3	2~4	0.03
Graphene/CNT	LTO/CNT	163.4	90.8	27.2	0~4	0.03
Graphene/CNT	predoped Graphene/CNT	274	114	34	2~4	0.05

[0111] (実施例9)

(キャパシター製造)

(ハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターの作製)

図7の構成の実施例7と同様にして、コインセル(実施例9)を作製した。

このコインセルはハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターを備えている。

このハーフセル型Liイオン・スーパーキャパシターでは、カソード37として、フィルム状のグラフェン/CNT複合体(graphene/CNT)を用い、対電極(counter electrode)であるアノード35としてリチウム・フォイル(Lithium foil)を用い、エチレンカーボネイト(EC)とジエチルカーボネイト(DEC)を1:1(v/v)で混合した有機溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/Lで溶解した溶液をLiイオン電解液40として充填した。

[0112] 図30は最初のサイクルのアノード性能を示す。第1回目のディスチャージは2515mAh/gの非常に大きなキャパシティを与え、第1回目のチャージで815mAh/gの可逆性容量が得られた。化学的コ・リダクション法によって調製されたグラフェン/CNTは以前報告されたグラフェン/CNT及びグラフェン/C60 [Yoo et al, Nano Letters, 8 (2008) 2277]よりも良好な性能を示すのみならず、Liアコモデーション(accommodation)に対して高い特性を示す、酸化スズと複合したグラフェン [H. Kim et al, Carbon, 2011, 49, 326]にさえ匹敵しうる。このような大きなLi容量は十分なLiを付与するLICアノードの厳格な要求を満たしている。

[0113] (実施例10)

(フルセル型Liイオン・スーパーキャパシターの作製)

次に、図17の構成の実施例6と同様のフルセル型Liイオン・スーパーキャパシターを作製した。

カソード37としグラフェン/CNT複合体を用い、アノード35としてLiイオンをプリドープしたグラフェン/CNT複合体を用いた他は実施例

6と同様の構成とされている。つまり、実施例8と同様の構成とされている。

[0114] (チャージ/ディスチャージ測定)

コインセル(実施例10)を用いて、2~4Vで、Liイオン・スーパーキャパシターのチャージ/ディスチャージ(Charge/Discharge)測定を行った。

[0115] 図31は、デュアルーグラフェン/CNT LIC(フルセルLIC)の電気化学特性を示す。図31(a)は、スーパーキャパシタ特性を表す矩形状に近いチャージ/ディスチャージ・プロファイルを示す。図31(b)は、電流密度を変化させたときのキャパシティを計算するチャージ/ディスチャージ・プロファイルを示す。50mA/gで、容量は274F/gに到達できる。レート・ケイパビリティ(rate capability)を図31(c)に示す。200mA/g、500mA/g、1000mA/gの電流密度で、デュアルーグラフェンLICの比容量はそれぞれ237F/g、229F/g、224F/gに達し、本LICが大きなレート・ケイパビリティ(rate capability)を有していることが示される。

2-4V、電流密度60mA/gにおけるキャパシタンス(capacitance)は274F/g、エネルギー密度(energy density)は114Wh/kgとなった。

### 産業上の利用可能性

[0116] 本発明のLiイオン・スーパーキャパシターは、CNT濃度が17wt%以上33wt%以下であるグラフェン/CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシターに関するものであり、エネルギー密度及び出力密度が高く、充放電を数多く可能で、長製品寿命であり、キャパシター産業、電池産業等において利用可能性がある。

### 符号の説明

[0117] 1…アノード、2…カソード、3…電解液、4…アノード、5…カソード、6…電解液、7…アノード、8…カソード、9…電解液、100…電気二重

層、10…グラフェン／CNTカソード装備Liイオン・スーパーキャパシター（LIC）、11…コインセルキャップ、12…ガスケット、13…スプリング、14…スチールスペーサー、15…アノード、16…セパレーター、17…カソード、18…コインセルケース、19…Liイオン電解液、20、21…カレントコレクター、25…フルセル、30…コインセル、31…コインセルキャップ、32…ガスケット、33…スプリング、34…スチールスペーサー、35…アノード、36…セパレーター、37…カソード、38…コインセルケース、39…カレントコレクター、40…Liイオン電解液、41…カレントコレクター。

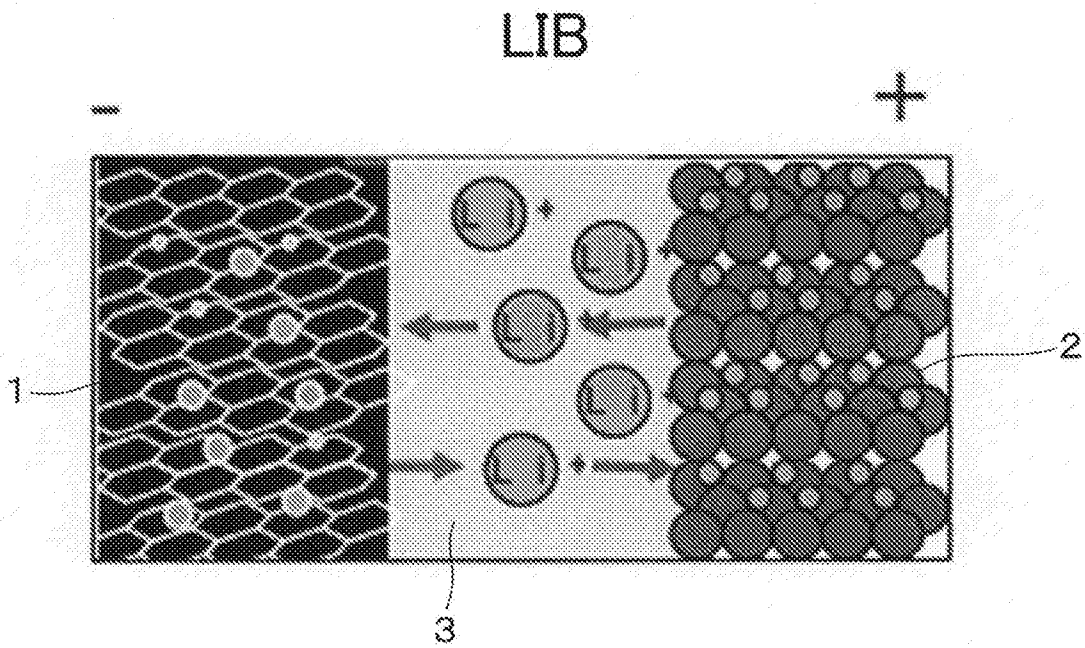
## 請求の範囲

- [請求項1]       アノードと、前記アノードに離間して配置されたカソードと、前記アノードと前記カソードの間に充填されたL i イオン電解液とを有するキャパシターの構成において、
- 前記カソード又は前記アノードのいずれか一方又は双方がグラフェン／C N T複合体からなり、
- 前記グラフェン／C N T複合体におけるC N T濃度が1 7 w t %以上3 3 w t %以下であることを特徴とするグラフェン／C N T複合体電極装備L i イオン・スーパーキャパシター。
- [請求項2]       前記グラフェン／C N T複合体におけるC N T濃度が1 7 w t %以上2 0 w t %以下であることを特徴とする請求項1 に記載のグラフェン／C N T複合体電極装備L i イオン・スーパーキャパシター。
- [請求項3]       前記グラフェン／C N T複合物が多孔質体であることを特徴とする請求項1 又は2 に記載のグラフェン／C N T複合体電極装備L i イオン・スーパーキャパシター。
- [請求項4]       前記多孔質体に2 n m以上5 0 n m以下の孔径の孔が形成されていることを特徴とする請求項3 に記載のグラフェン／C N T複合体電極装備L i イオン・スーパーキャパシター。
- [請求項5]       前記L i イオン電解液がL i P F<sub>6</sub>分散溶液であることを特徴とする請求項1 に記載のグラフェン／C N T複合体電極装備L i イオン・スーパーキャパシター。
- [請求項6]       前記カソードグラフェン／C N T複合体からなる電極の対電極がグラファイト又はL i イオン添加グラファイトであることを特徴とする請求項1 に記載のグラフェン／C N T複合体電極装備L i イオン・スーパーキャパシター。
- [請求項7]       前記アノードと前記カソードとの間にセパレーターが配置されており、前記セパレーターが、多孔質高分子膜又はグラスファイバーであることを特徴とする請求項1 から6 のうちのいずれか一項に記載のグ

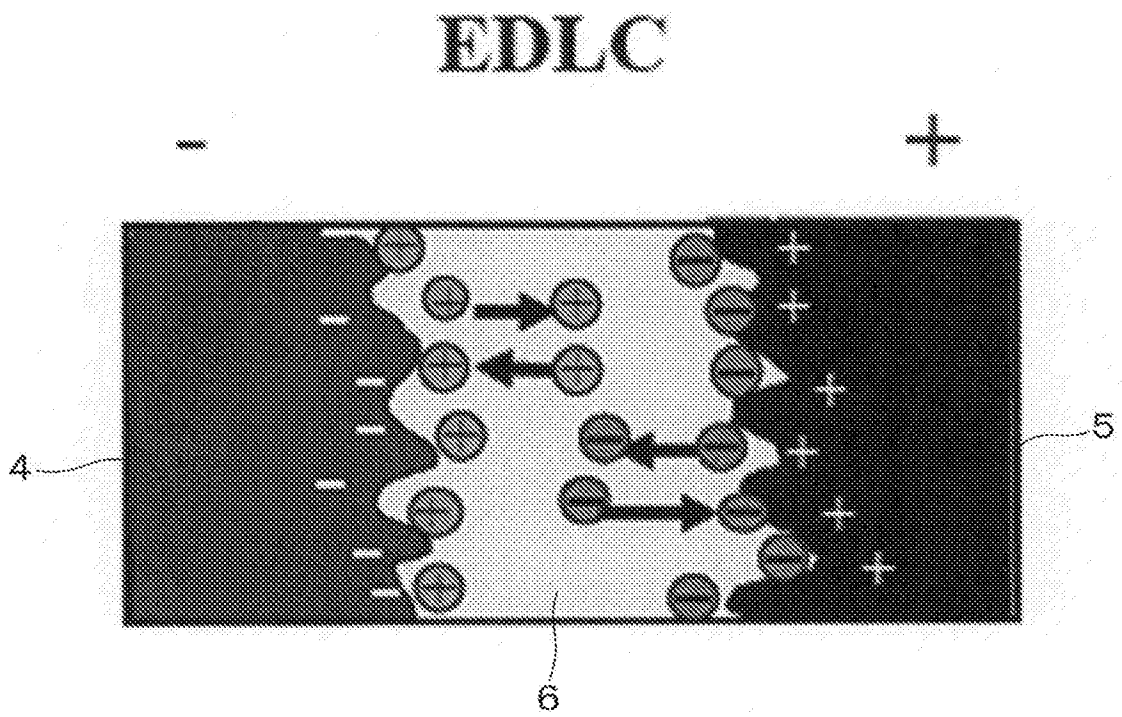
ラフェン／CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシター  
。

[請求項8] 改良型ハマー法により、グラフェン酸化物を合成してから、前記グラフェン酸化物を還元して、グラフェンを合成する工程と、  
合計量におけるCNT濃度が17wt%以上33wt%以下となるように有機溶媒中で前記グラフェンとCNTを混合し、懸濁液を調製してから、前記懸濁液を濾過して、フィルム状のグラフェン／CNT複合体を作成する工程と、  
前記フィルム状のグラフェン／CNT複合体を一電極とし、この一面に多孔質高分子膜又はグラスファイバーからなるセパレーターを介して、グラファイト、Li添加グラファイト又はLi箔からなる対電極を対面配置させてから、前記電極間にLiイオン電解液を充填する工程を含むことを特徴とするグラフェン／CNT複合体電極装備Liイオン・スーパーキャパシターの製造方法。

[図1]

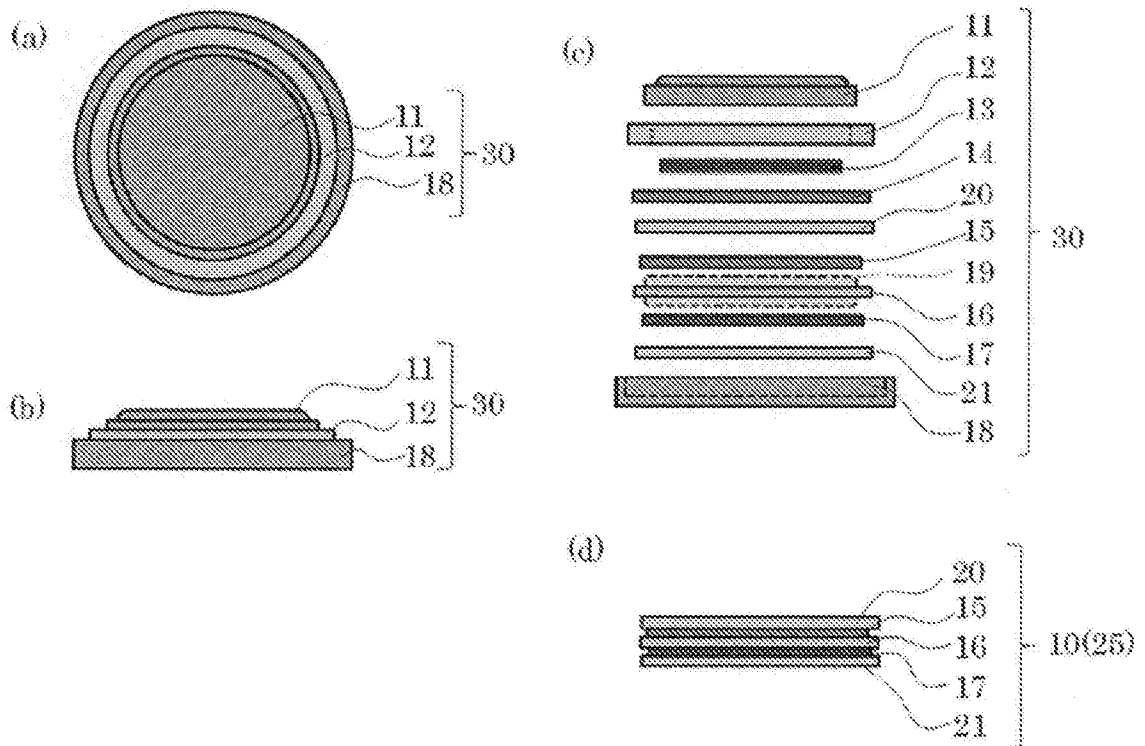


[図2]

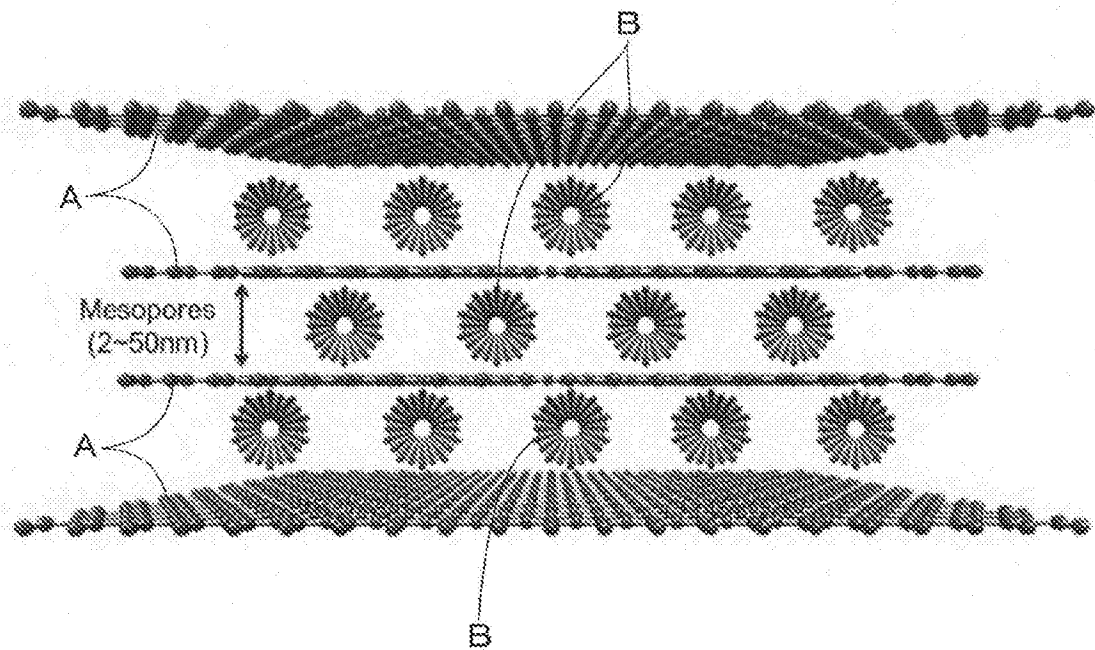




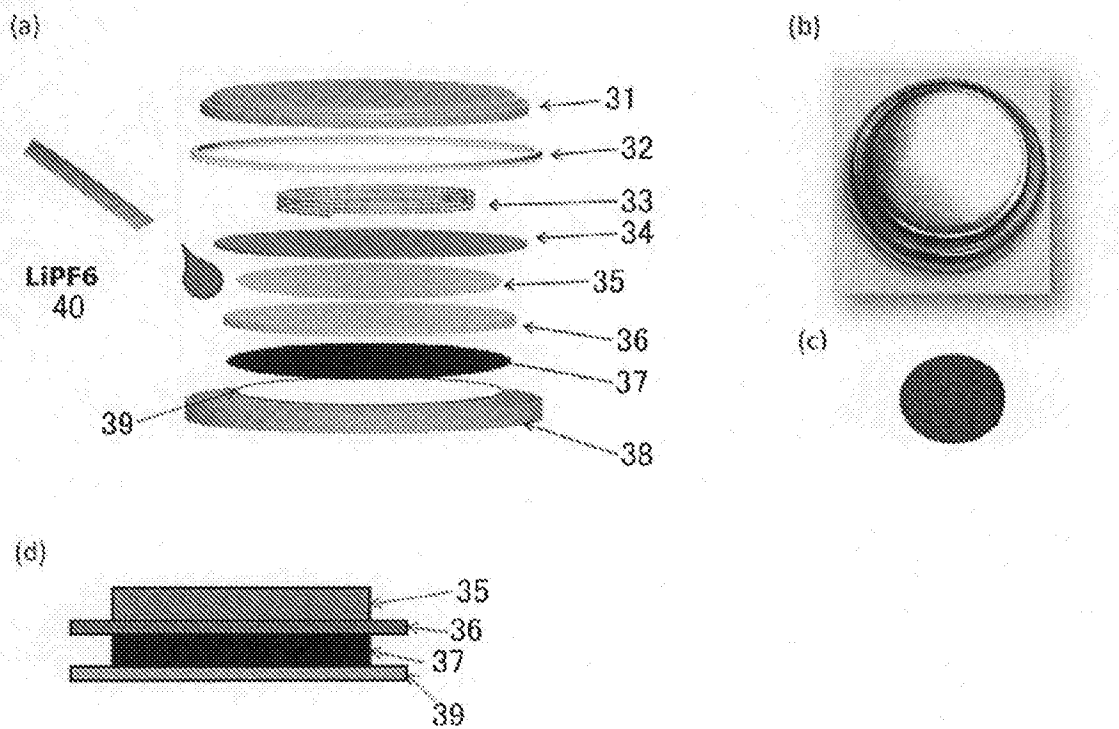
[図5]



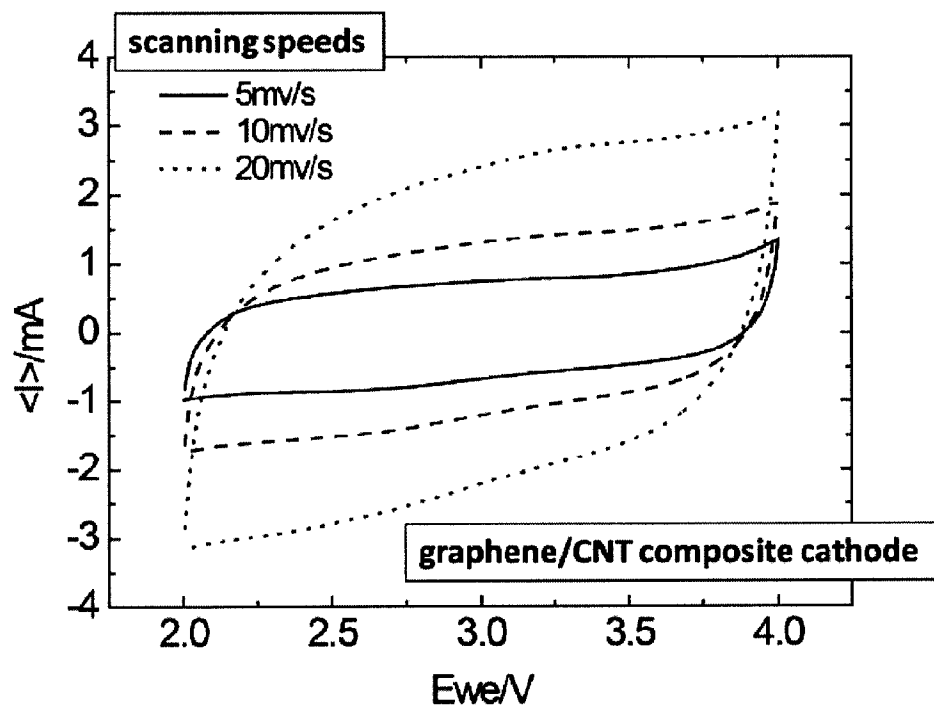
[図6]



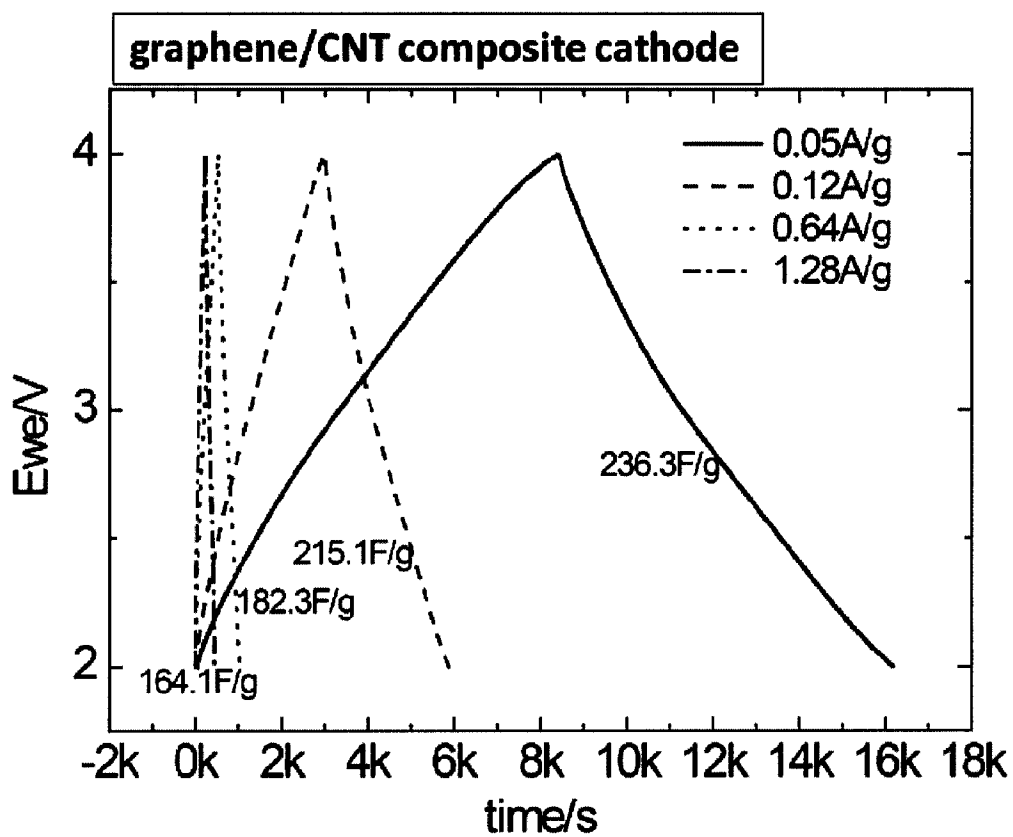
[圖7]



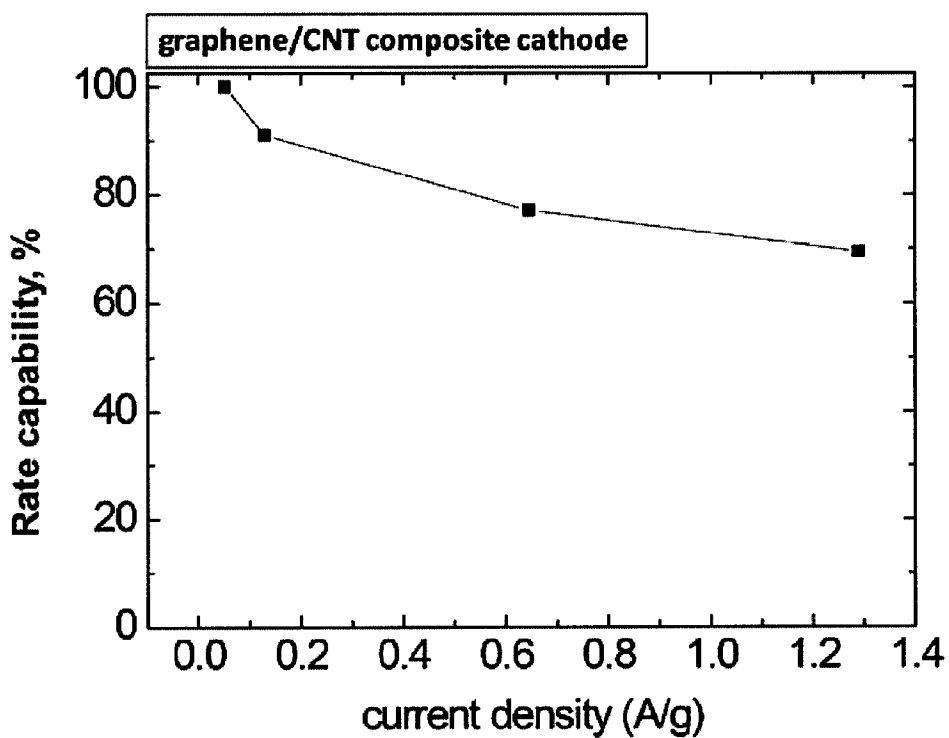
[圖8]



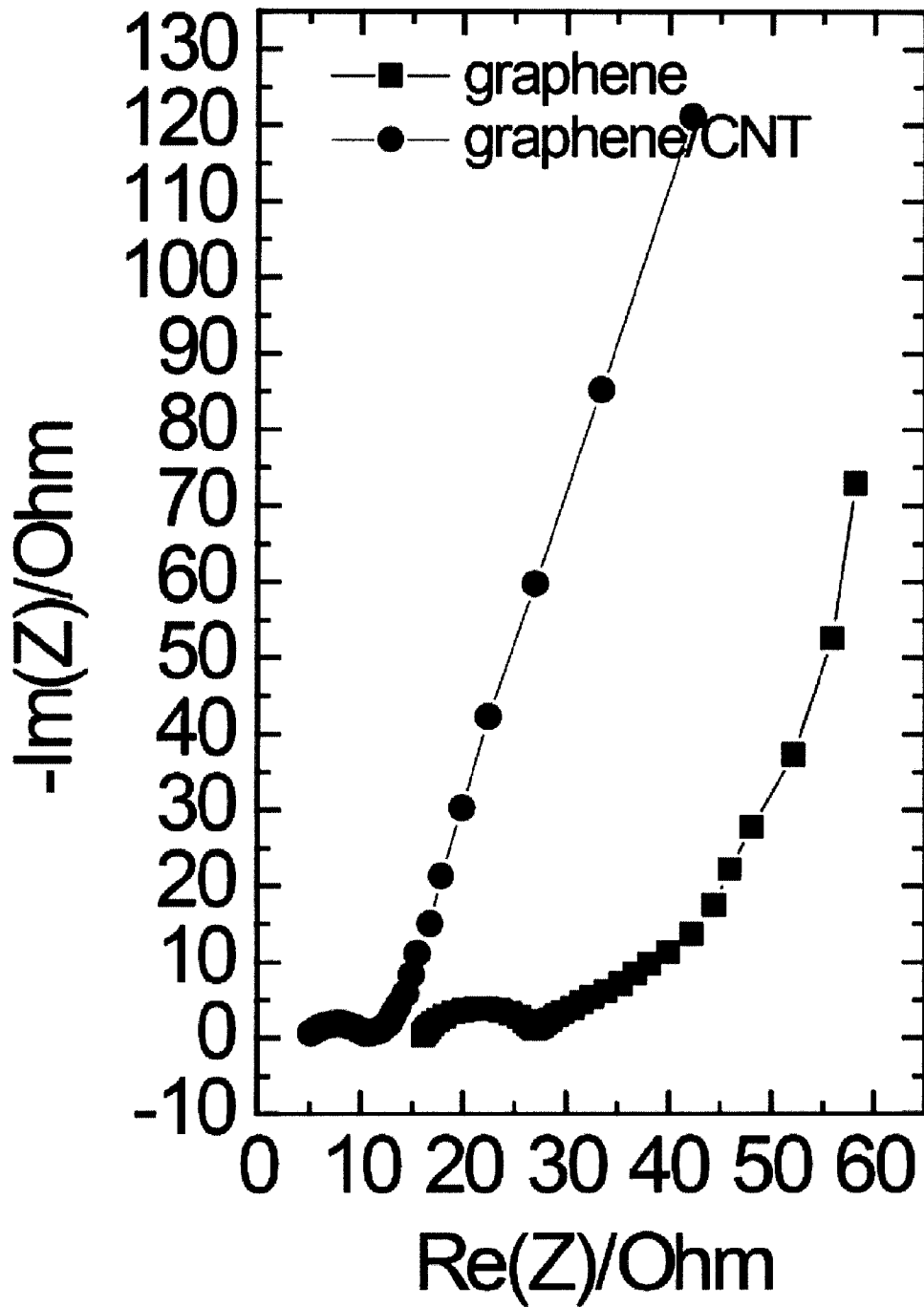
[图9]



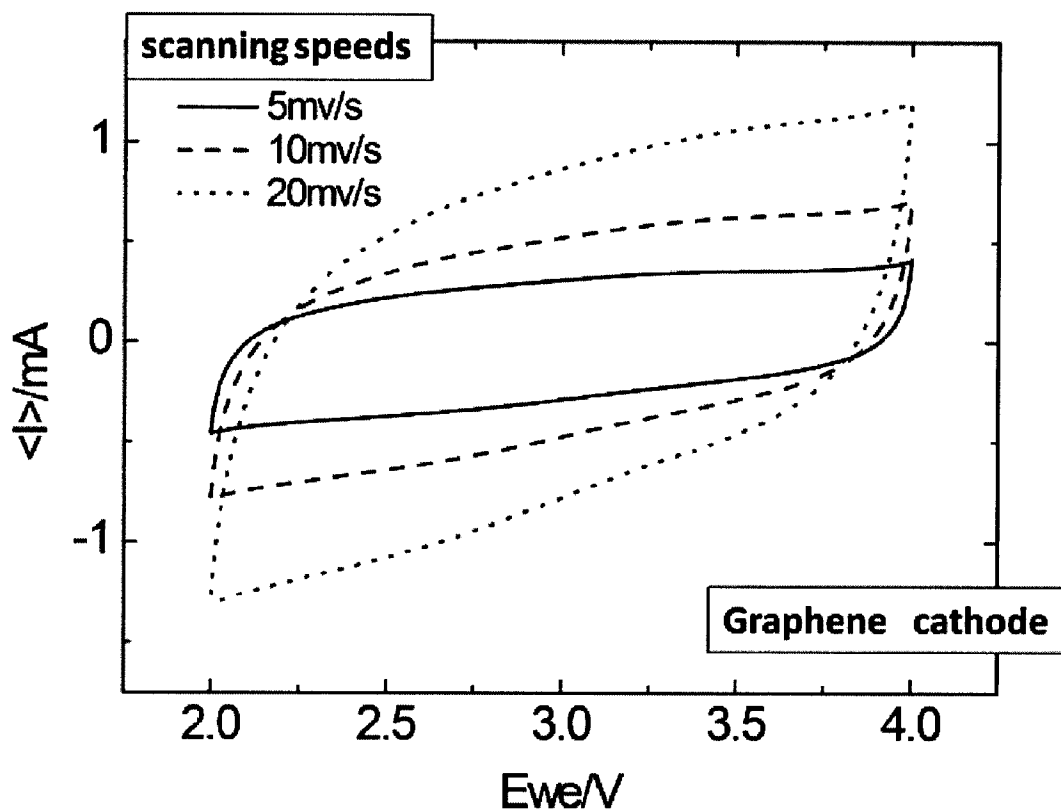
[图10]



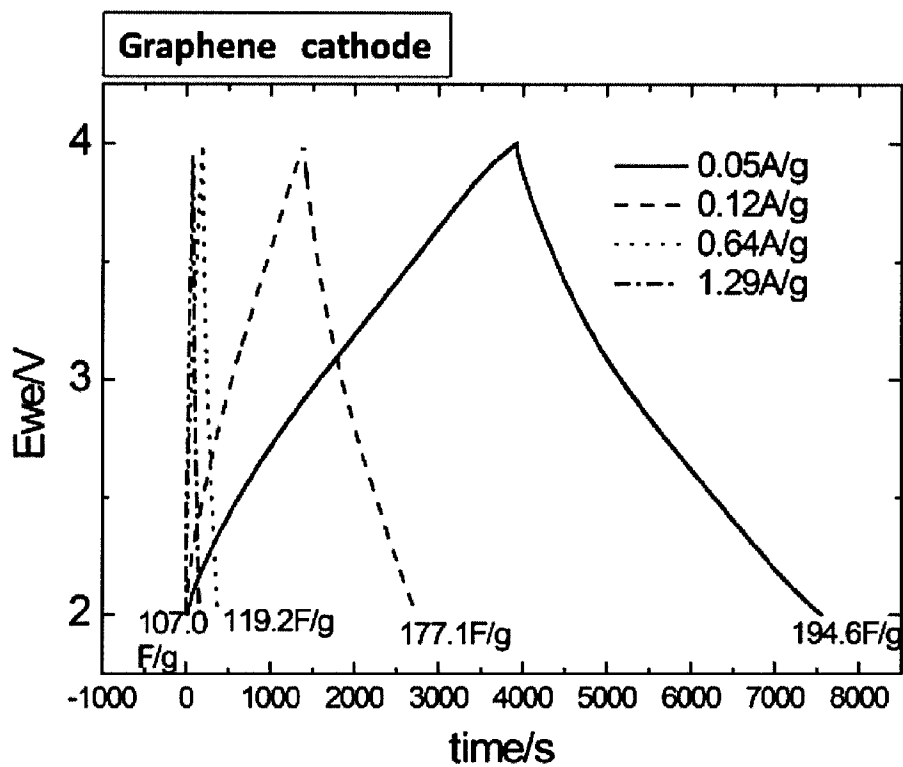
[図11]



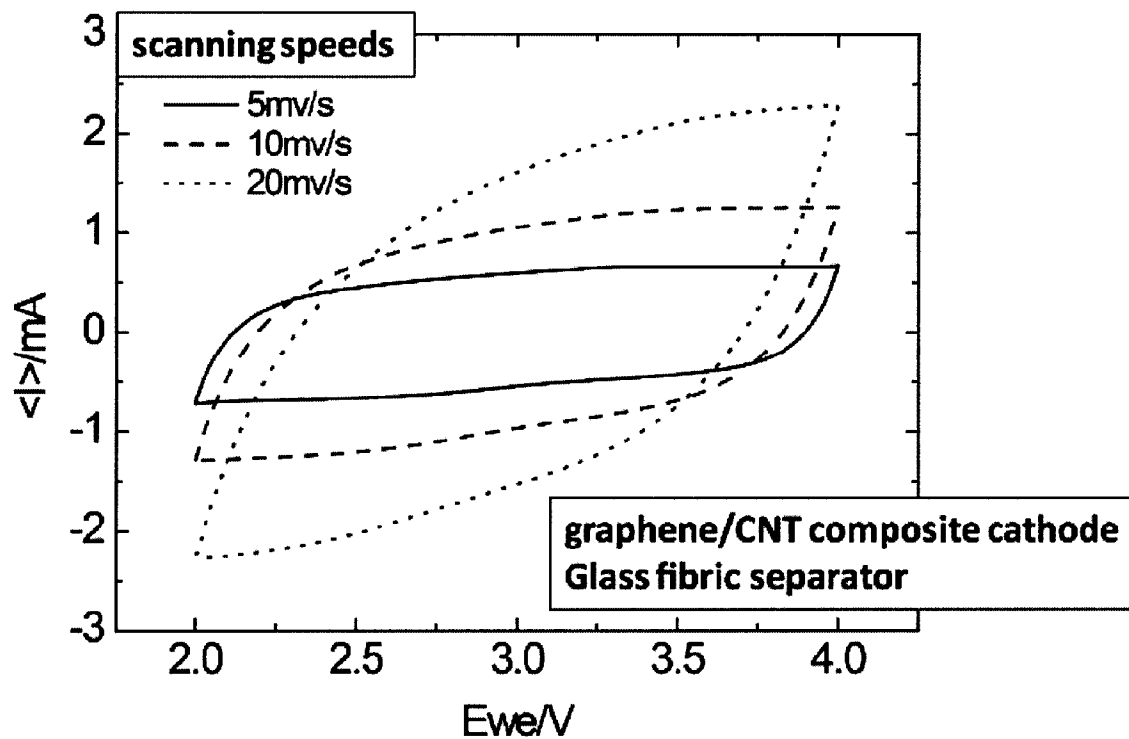
[圖12]



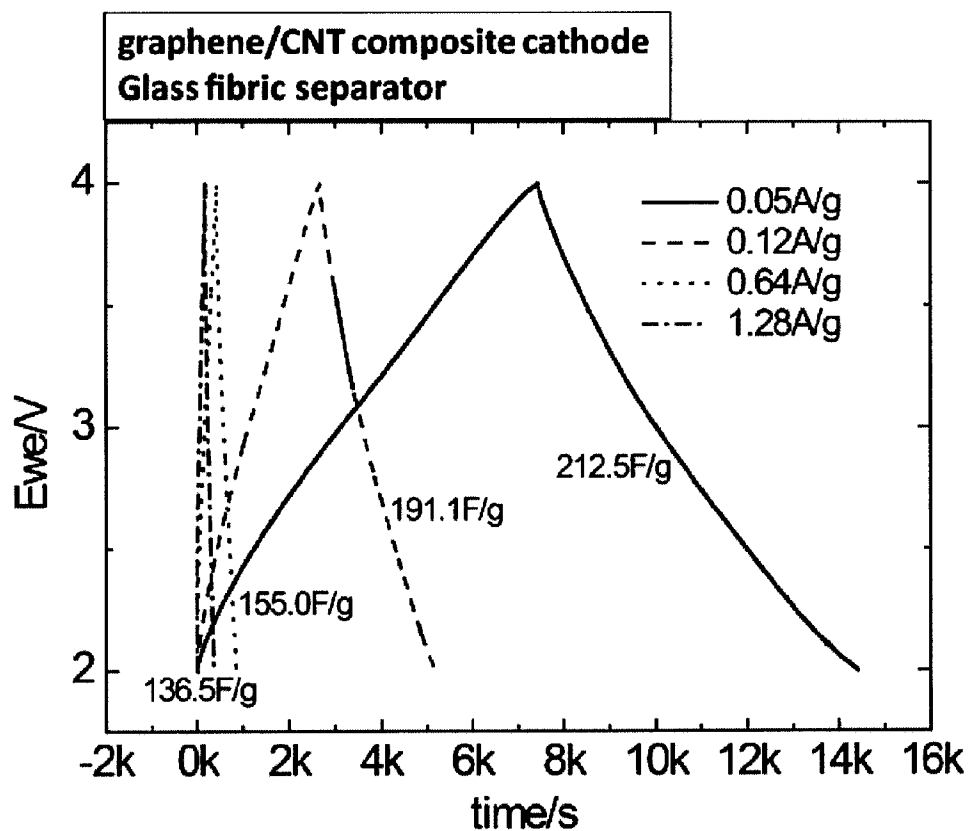
[圖13]



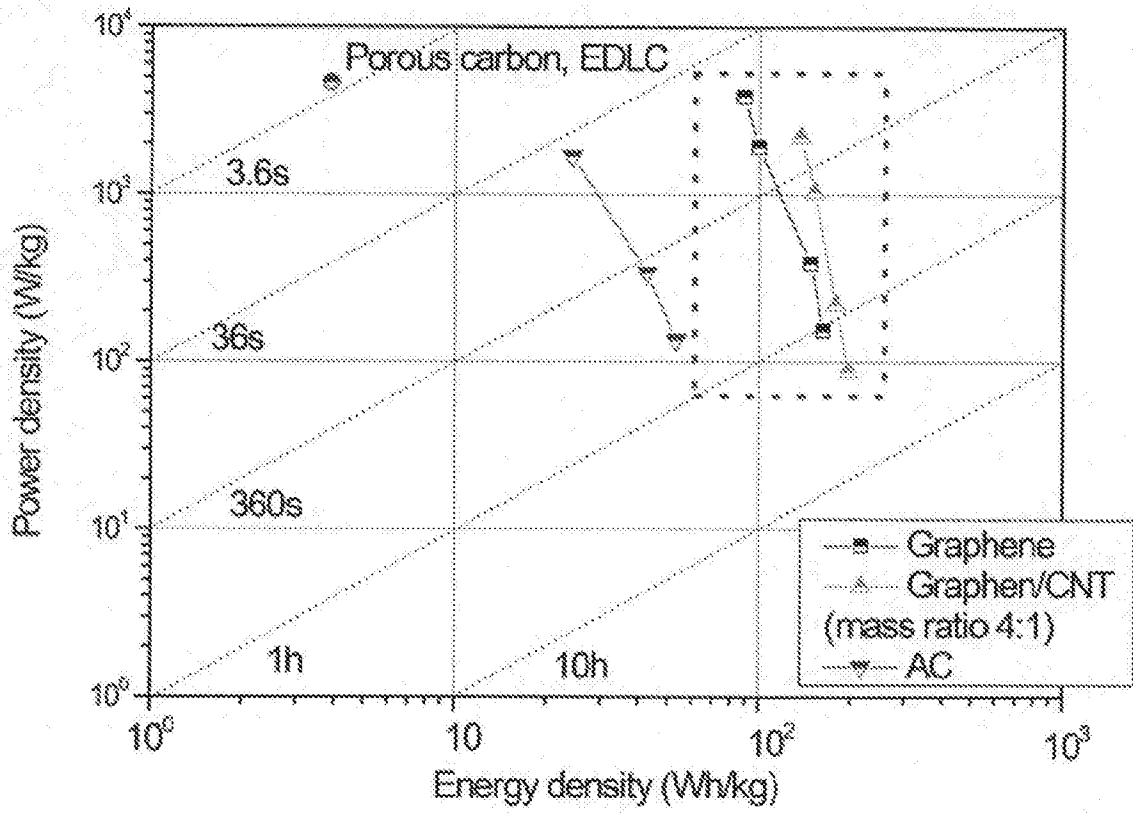
[圖14]



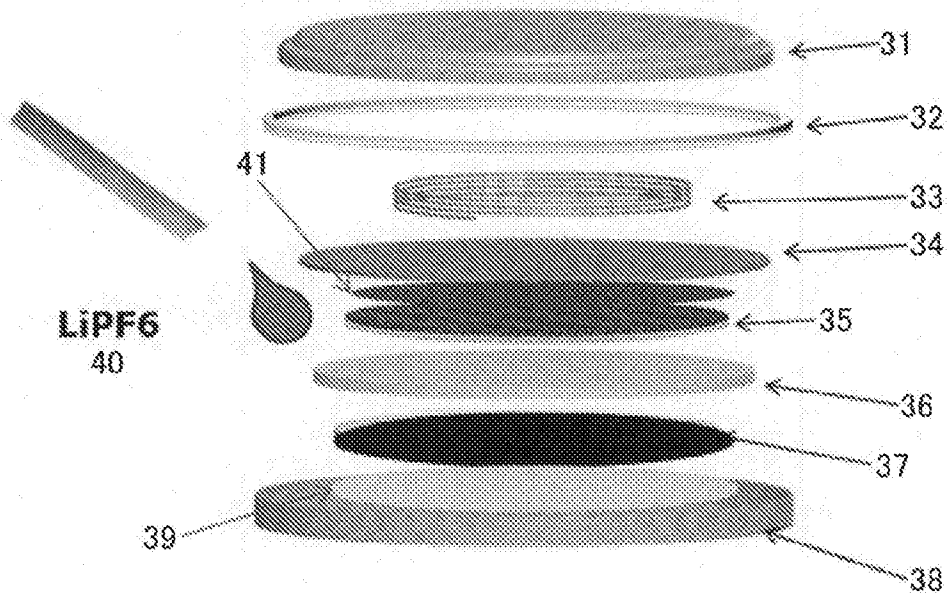
[圖15]



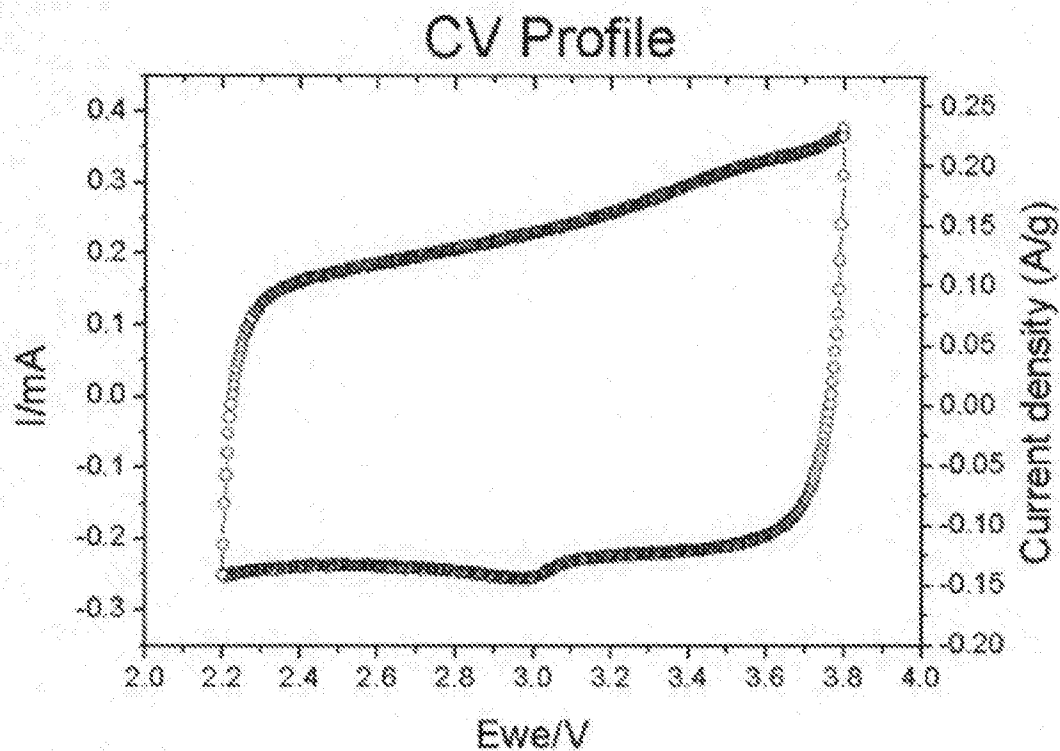
[圖16]



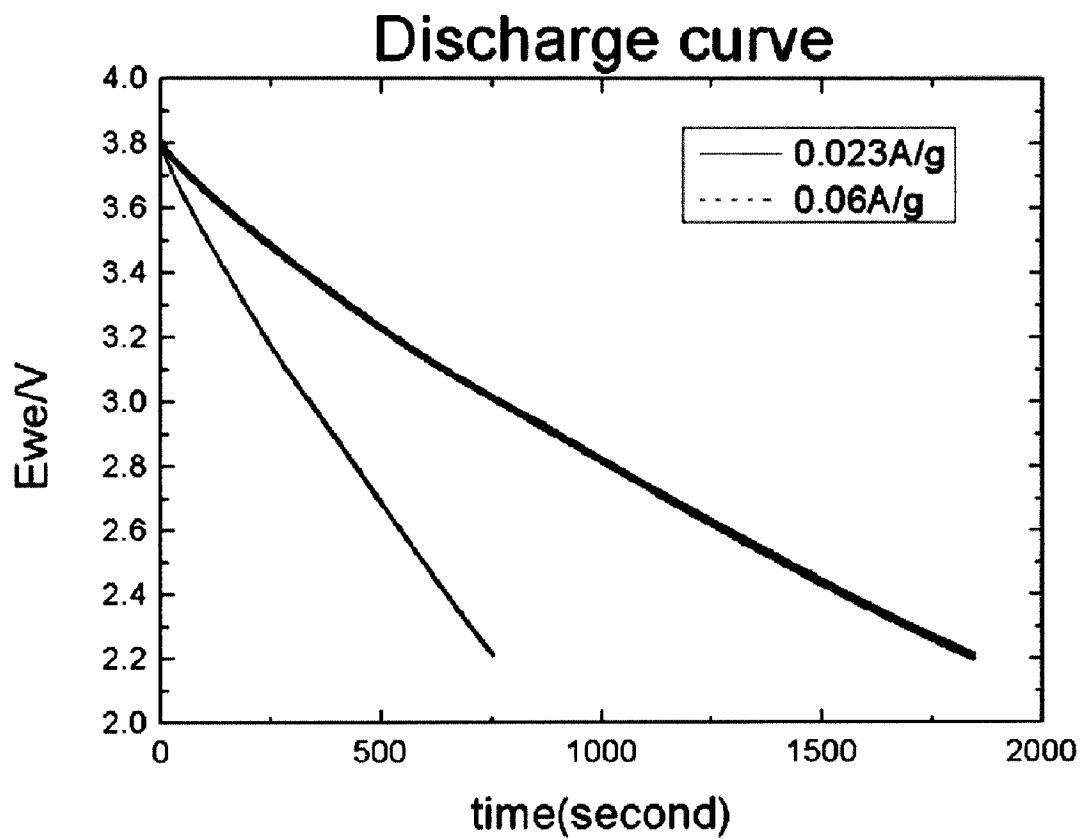
[圖17]



[18]

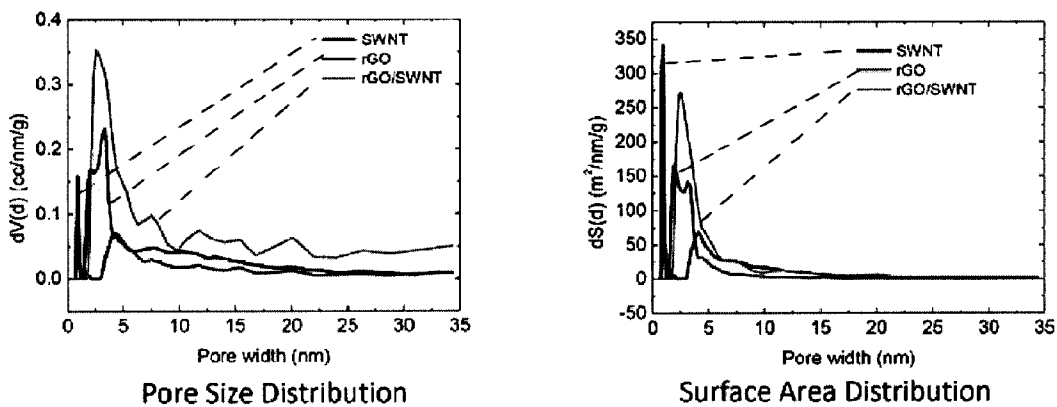


[19]

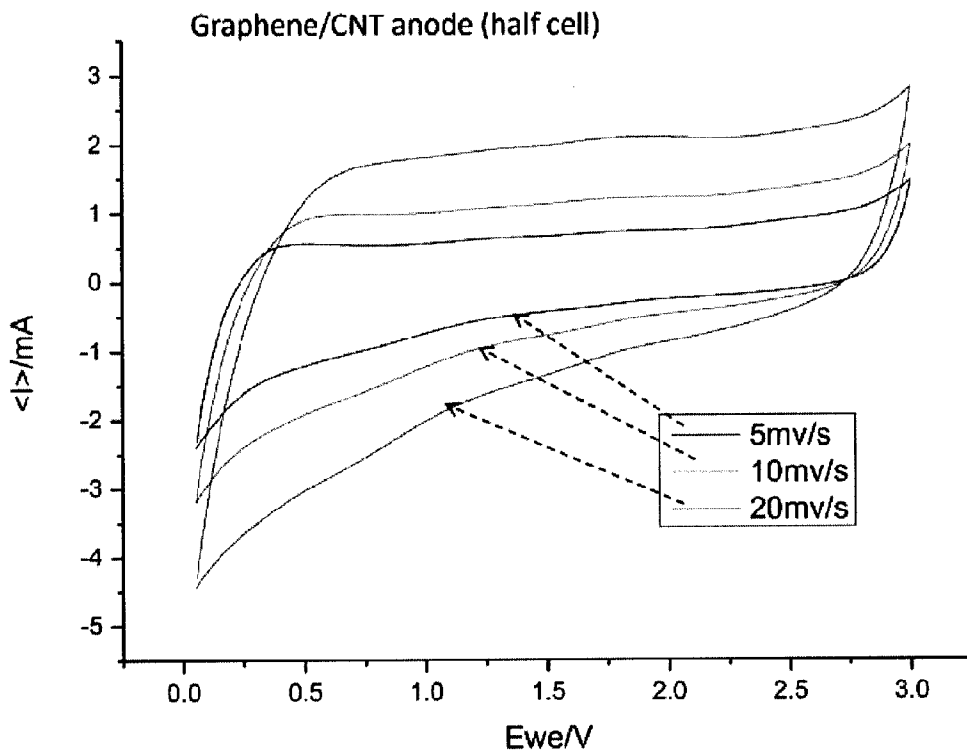


[圖20]

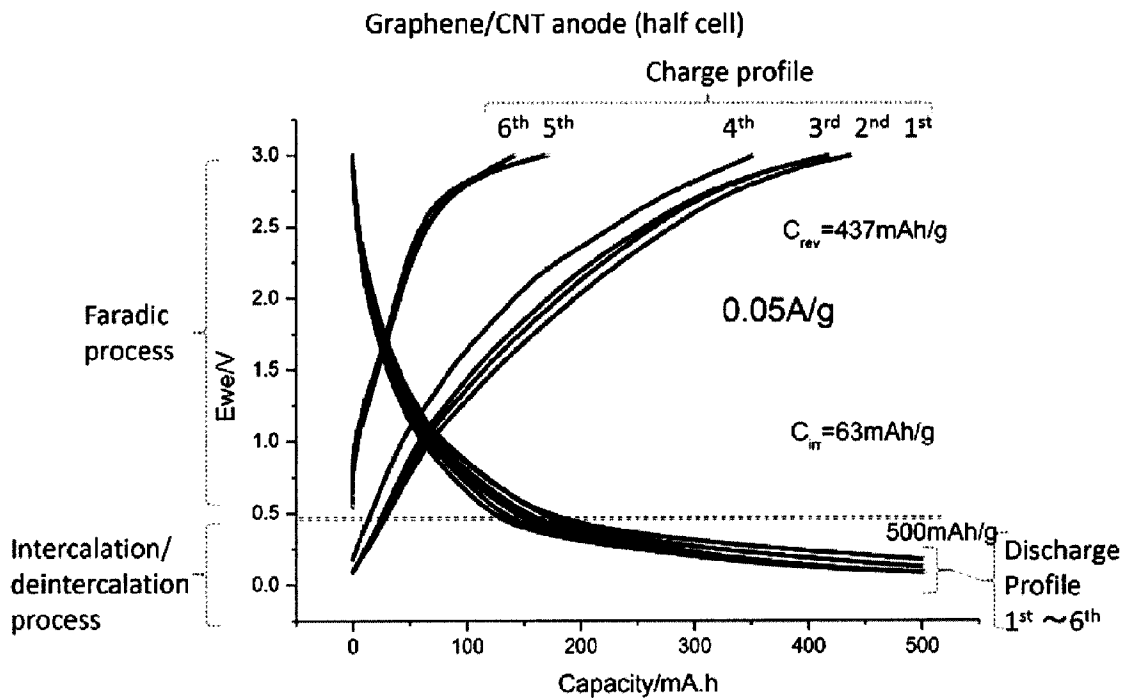
## Pore size and surface area distribution of CNT/graphene(rGO)



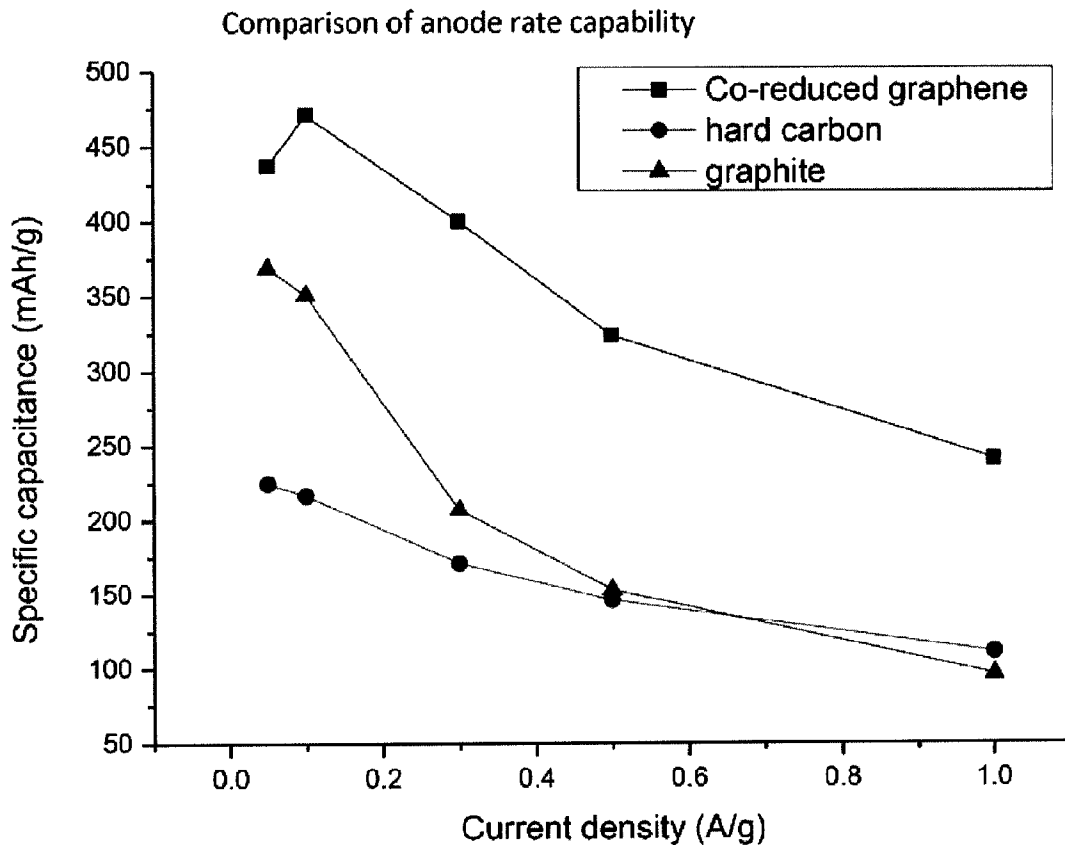
[圖21]



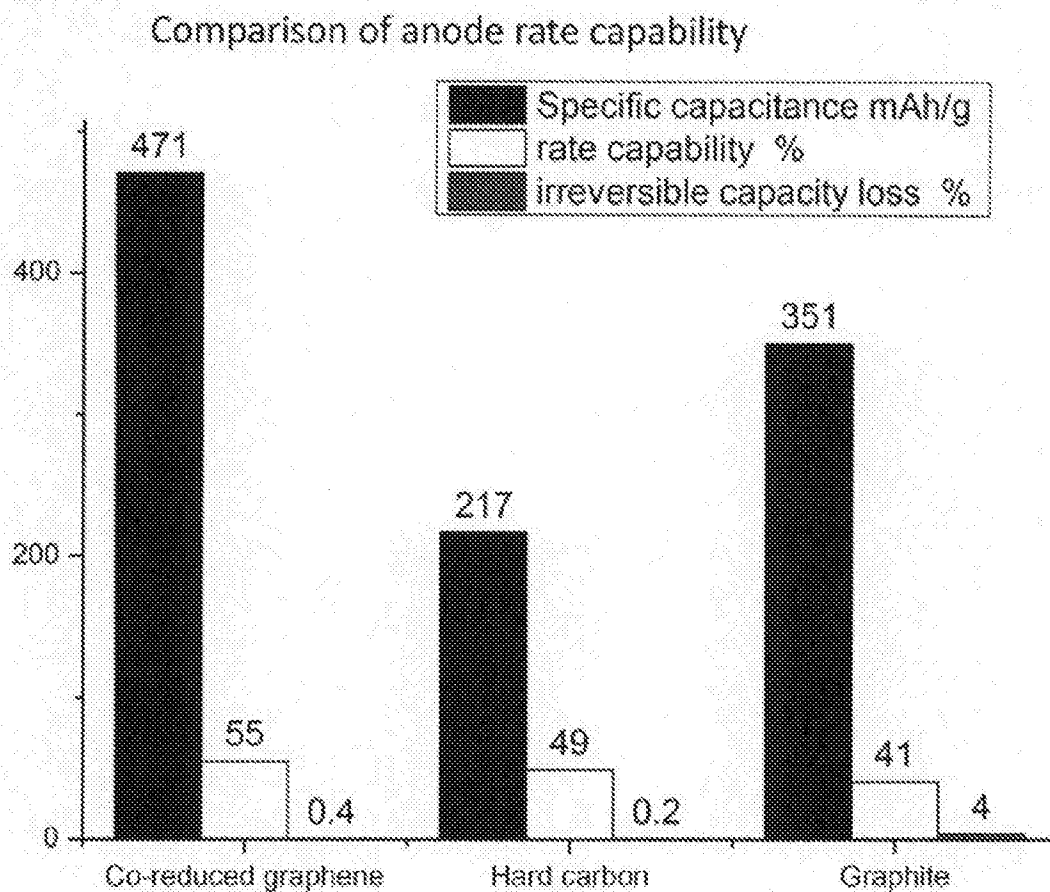
[圖22]



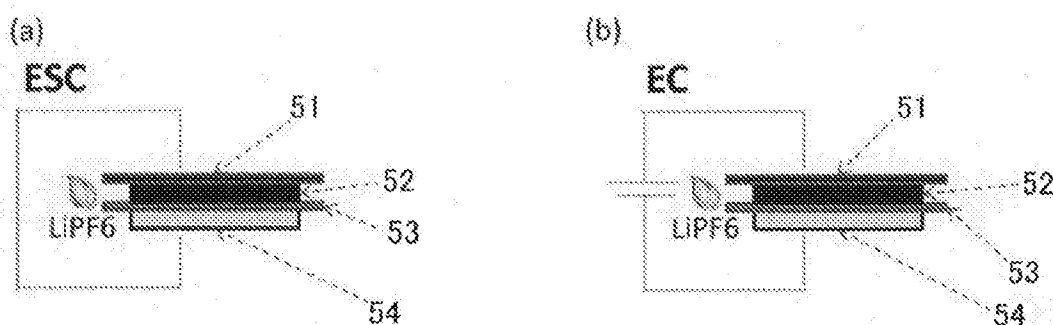
[圖23]



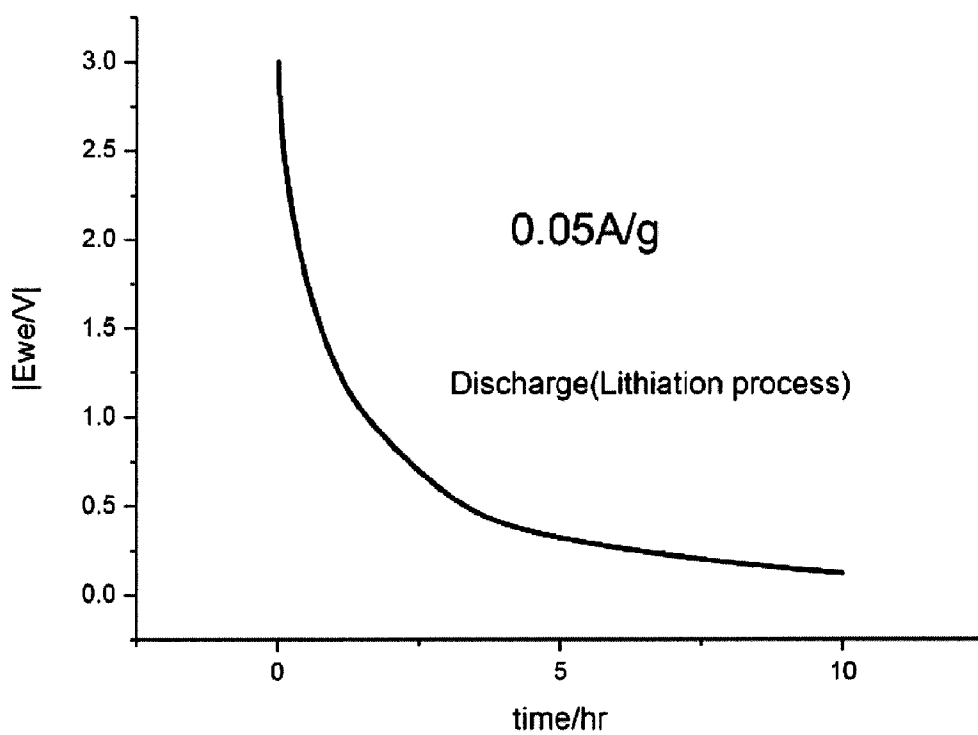
[圖24]



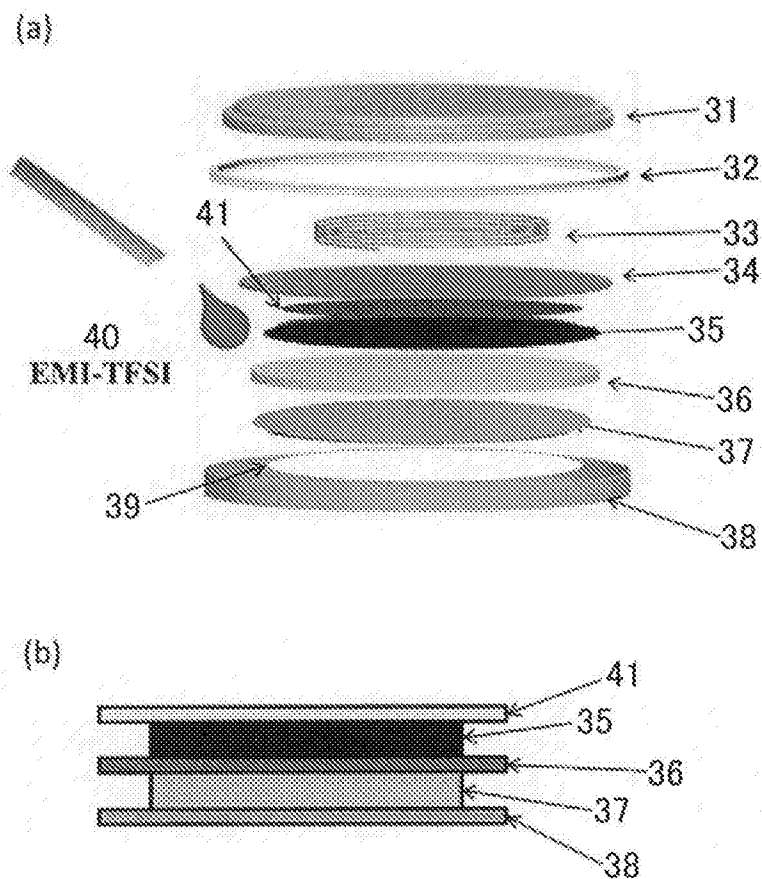
[圖25]



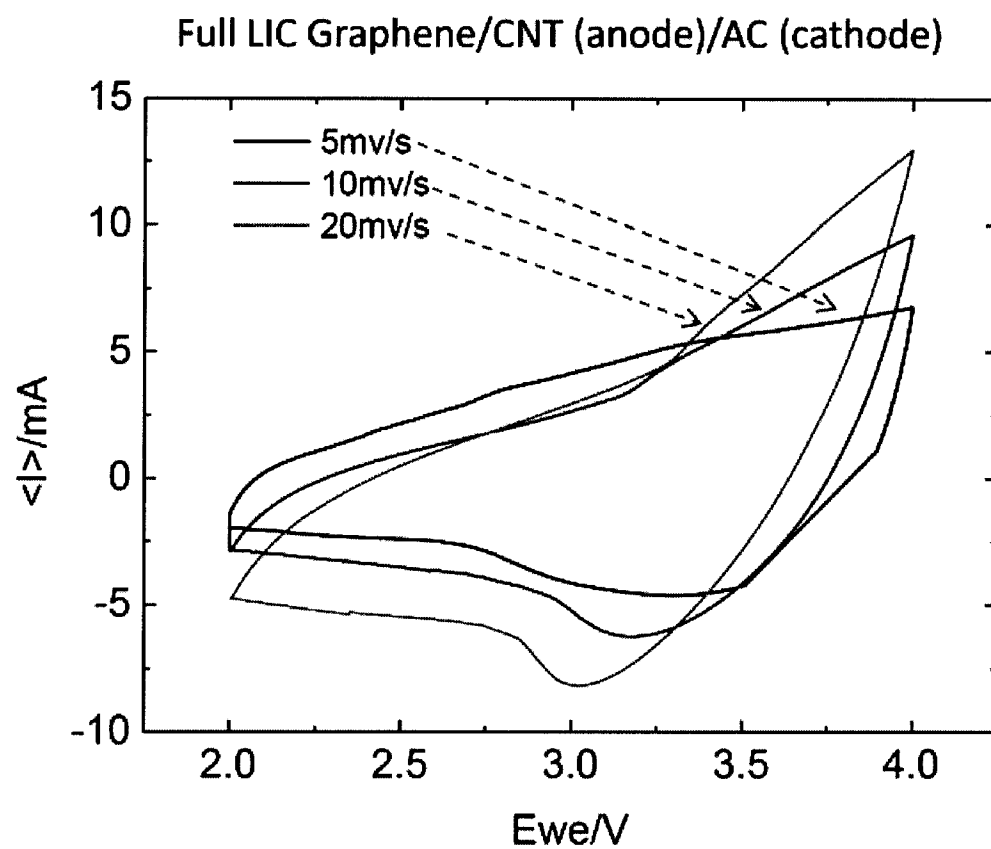
[圖26]



[圖27]

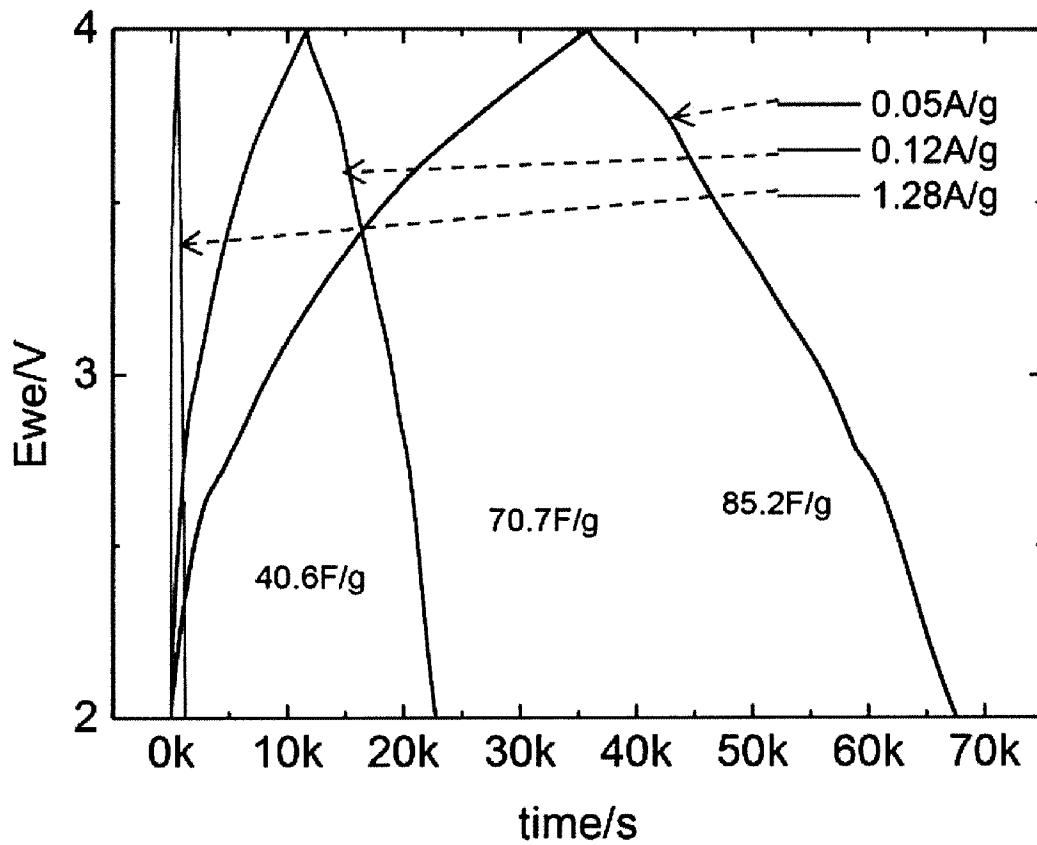


[圖28]

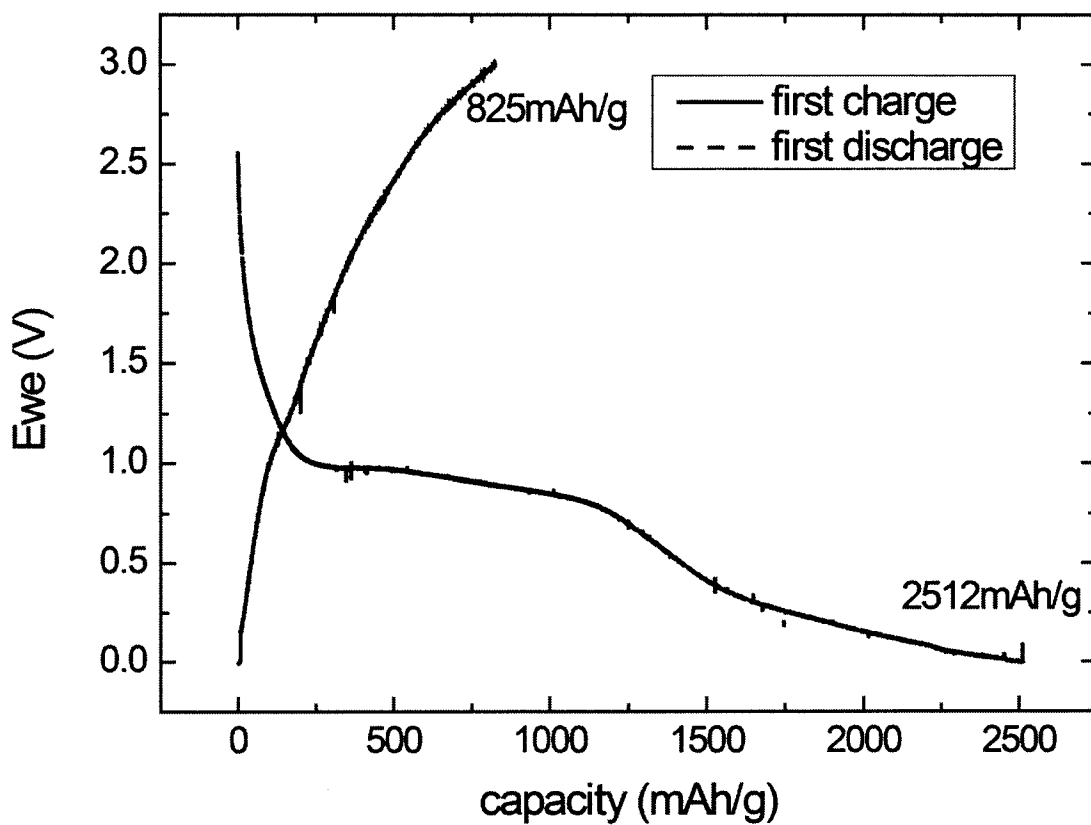


[圖29]

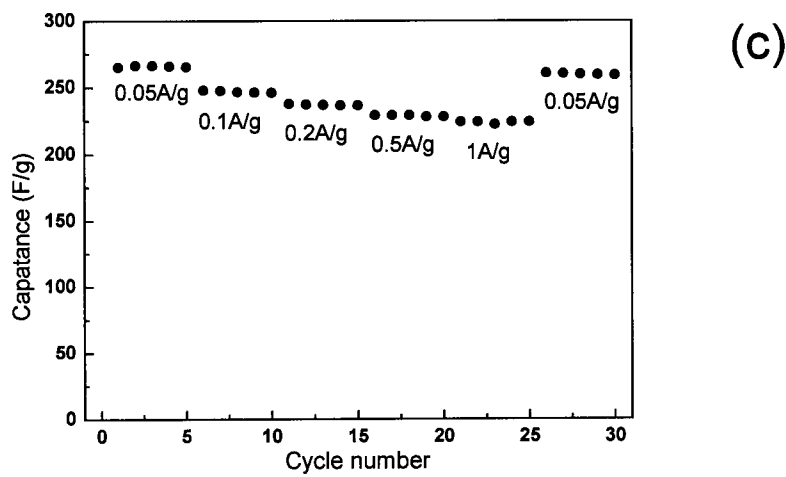
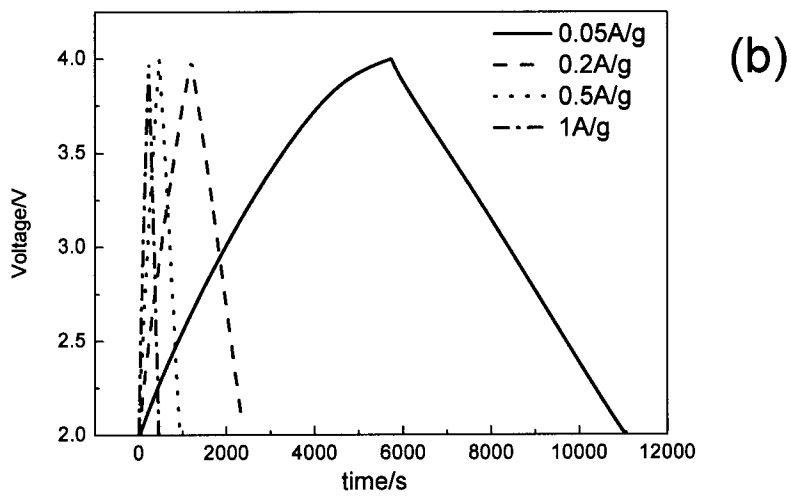
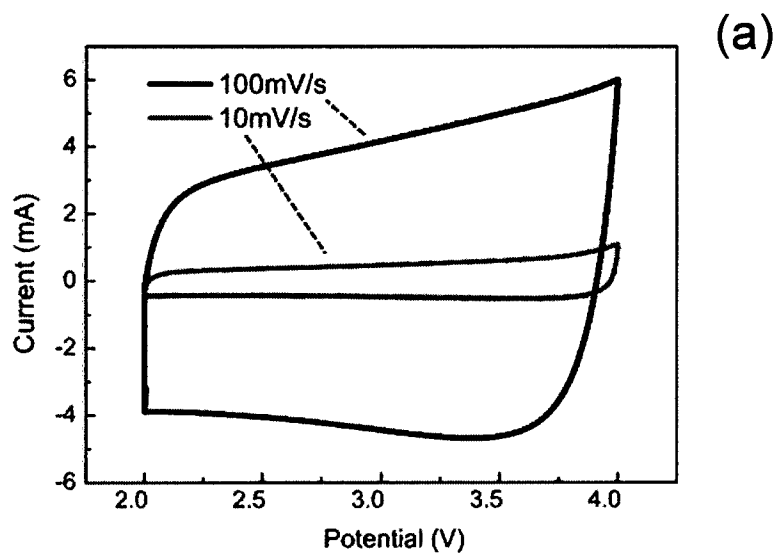
## Full LIC Graphene/CNT (anode)/AC (cathode)



[圖30]



[31]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/055691

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01G11/36(2013.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/52(2013.01)i, H01G11/62(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)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)  
H01G11/36, C01B31/02, H01G11/06, H01G11/52, H01G11/62, H01G11/86

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	WO 2013/073526 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 23 May 2013 (23.05.2013), paragraphs [0055], [0056], [0075] to [0083], [0121] to [0126] & US 2013/0148265 A1 & DE 112012004734 T & CN 103733288 A & KR 10-2014-0097099 A	1-8
A	WO 2013/026827 A1 (BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH), 28 February 2013 (28.02.2013), entire text; all drawings & JP 2014-525981 A & US 2014/0212656 A1 & EP 2562766 A1 & EP 2748826 A & CN 103733271 A & KR 10-2014-0054094 A	1-8

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 07 May 2015 (07.05.15)	Date of mailing of the international search report 19 May 2015 (19.05.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/055691

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013/0252499 A1 (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.), 26 September 2013 (26.09.2013), entire text; all drawings & JP 2014-505650 A & WO 2012/088697 A & EP 2660192 A1 & CN 103153843 A	1-8
A	WO 2014/021257 A1 (Shinshu University), 06 February 2014 (06.02.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	WO 2012/073998 A1 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 07 June 2012 (07.06.2012), entire text; all drawings & US 2013/0295374 A1 & CN 103237755 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01G11/36(2013.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/52(2013.01)i, H01G11/62(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01G11/36, C01B31/02, H01G11/06, H01G11/52, H01G11/62, H01G11/86		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/073526 A1（住友電気工業株式会社）2013.05.23, 段落 [0055]、[0056]、[0075] - [0083]、[0121] - [0126] & US 2013/0148265 A1 & DE 112012004734 T & CN 103733288 A & KR 10-2014-0097099 A	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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 07.05.2015	国際調査報告の発送日 19.05.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 柴垣 俊男 電話番号 03-3581-1101 内線 3551	5D 4062

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/026827 A1 (BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH) 2013.02.28, 全文、全図 & JP 2014-525981 A & US 2014/0212656 A1 & EP 2562766 A1 & EP 2748826 A & CN 103733271 A & KR 10-2014-0054094 A	1-8
A	US 2013/0252499 A1 (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 2013.09.26, 全文、全図 & JP 2014-505650 A & WO 2012/088697 A & EP 2660192 A1 & CN 103153843 A	1-8
A	WO 2014/021257 A1 (国立大学法人信州大学) 2014.02.06, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2012/073998 A1 (独立行政法人物質・材料研究機構) 2012.06.07, 全文、全図 & US 2013/0295374 A1 & CN 103237755 A	1-8