

(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2014-504313

(P2014-504313A)

(43) 公表日 平成26年2月20日 (2014. 2. 20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 101/00 (2006.01)</b>	CO8L 101/00	4J002
<b>HO1M 10/0565 (2010.01)</b>	HO1M 10/0565	5G301
<b>HO1M 6/18 (2006.01)</b>	HO1M 6/18 E	5H024
<b>HO1M 6/06 (2006.01)</b>	HO1M 6/06 Z	5H028
<b>HO1M 10/04 (2006.01)</b>	HO1M 10/04 Z	5H029
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-542045 (P2013-542045)  
 (86) (22) 出願日 平成23年11月18日 (2011. 11. 18)  
 (85) 翻訳文提出日 平成25年7月10日 (2013. 7. 10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/061520  
 (87) 国際公開番号 W02012/074800  
 (87) 国際公開日 平成24年6月7日 (2012. 6. 7)  
 (31) 優先権主張番号 61/419, 224  
 (32) 優先日 平成22年12月2日 (2010. 12. 2)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 511201392  
 アプライド ナノストラクチャード ソリ  
 ユーションズ リミテッド ライアビリテ  
 ィー カンパニー  
 APPLIED NANOSTRUCTU  
 RED SOLUTIONS, LLC  
 アメリカ合衆国、メリーランド州 212  
 20、ボルチモア、イースタン ブール  
 バード 2323  
 (74) 代理人 100076428  
 弁理士 大塚 康德  
 (74) 代理人 100112508  
 弁理士 高柳 司郎  
 (74) 代理人 100115071  
 弁理士 大塚 康弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性ポリマー、これらを生産するための方法、およびこれらから作製される電気デバイス

## (57) 【要約】

イオン伝導性ポリマーの導電率は、電場の存在下でポリマー前駆体と電解質の混合物を重合することによって増大させることができる。イオン伝導性ポリマーを作製するための方法は、電解質およびポリマー前駆体を含有する混合物を提供する工程と、混合物に電場を印加しながらポリマー前駆体を重合する工程とを含み得る。このように調製されるイオン伝導性ポリマーは、電気デバイスにおいて使用することができる。イオン伝導性ポリマーを含有する電気デバイスを作製するための方法も記載されている。

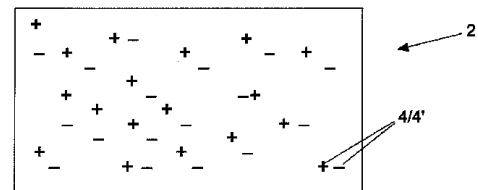


FIG. 1A

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

イオン伝導性ポリマーの製造方法であって、  
電解質とポリマー前駆体とを含む混合物を提供する工程と、  
前記混合物に電場を印加している間に前記ポリマー前駆体を重合させる工程と、  
を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

前記ポリマー前駆体がエポキシ樹脂を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記電解質が有機電解質を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 4】

前記電解質が無機電解質を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記イオン伝導性ポリマーが少なくともおよそ  $10^{-5} \text{ S/cm}$  の伝導率を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記イオン伝導性ポリマーが、前記ポリマー前駆体を重合させる間に電場を印加せずに作製されたイオン伝導性ポリマーが有する圧縮剛性よりも高い圧縮剛性を有することを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

20

## 【請求項 7】

前記電解質の量が、前記イオン伝導性ポリマーに対して、質量比でおよそ 10 % からおよそ 90 % の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記混合物がさらに溶媒を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記混合物がさらに充填材を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記混合物に電場を印加することが、前記混合物に交流を印加することを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 11】

前記電解質が、前記イオン伝導性ポリマー内の伝導性イオンチャンネル内に存在することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 12】

電気デバイスを製造する方法であって、  
第 1 の電極層と、第 2 の電極層と、イオン透過性を有しかつ前記第 1 の電極層及び前記第 2 の電極層の間に配置されたセパレータ材料層とを備える層状構造を提供する工程と、  
電解質とポリマー前駆体とを含む混合物を提供する工程と、  
前記層状構造に前記混合物を浸透させる工程と、  
前記混合物に電場を印加している間に前記ポリマー前駆体を重合させる工程と、  
を含むことを特徴とする方法。

40

## 【請求項 13】

前記第 1 の電極層と前記第 2 の電極層とのうちの少なくとも 1 つが、カーボンナノチューブ導入繊維材料を含むことを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記ポリマー前駆体がエポキシ樹脂を含むことを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 15】

前記電解質の量が、前記混合物に対して、質量比でおよそ 10 % からおよそ 90 % の範囲にあることを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 16】

50

前記混合物に電場を印加する工程が、前記混合物に交流を印加する工程を含むことを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 17】

請求項 1 に記載の方法によって製造されたイオン伝導性ポリマーであって、少なくともおよそ  $10^{-5}$  S / cm の伝導率を有することを特徴とする、イオン伝導性ポリマー。

【請求項 18】

電解質が、前記イオン伝導性ポリマー内の伝導性イオンチャネル内に存在することを特徴とする、請求項 17 に記載のイオン伝導性ポリマー。

【請求項 19】

前記電解質が有機電解質を含むことを特徴とする、請求項 17 に記載のイオン伝導性ポリマー。

10

【請求項 20】

前記電解質が無機電解質を含むことを特徴とする、請求項 17 に記載のイオン伝導性ポリマー。

【請求項 21】

前記電解質の量が、前記イオン伝導性ポリマーに対して、質量比でおよそ 10 % からおよそ 90 % の範囲にあることを特徴とする、請求項 17 に記載のイオン伝導性ポリマー。

【請求項 22】

前記ポリマー前駆体がエポキシ樹脂を含むことを特徴とする、請求項 17 に記載のイオン伝導性ポリマー。

20

【請求項 23】

前記混合物がさらに充填材を含むことを特徴とする、請求項 17 に記載のイオン伝導性ポリマー。

【請求項 24】

前記イオン伝導性ポリマーが、前記ポリマー前駆体を重合させる間に電場を印加せずに作製されたイオン伝導性ポリマーが有する圧縮剛性よりも高い圧縮剛性を有することを特徴とする、請求項 17 に記載のイオン伝導性ポリマー。

【請求項 25】

請求項 17 に記載のイオン伝導性ポリマーを含むことを特徴とする電気デバイス。

【請求項 26】

第 1 の電極層と、第 2 の電極層と、イオン透過性を有しかつ前記第 1 の電極層及び前記第 2 の電極層の間に配置されたセパレータ材料層とを備える層状構造と、

30

前記層状構造に浸透しているイオン伝導性ポリマーと、を備え、

前記イオン伝導性ポリマーは、電解質と、電場の存在下で重合されたポリマーマトリックスと、を備える

ことを特徴とする、電気デバイス。

【請求項 27】

前記第 1 の電極層と前記第 2 の電極層とのうちの少なくとも 1 つが、カーボンナノチューブ導入繊維材料を含むことを特徴とする、請求項 26 に記載の電気デバイス。

【請求項 28】

前記ポリマーマトリックスがエポキシ樹脂を含むことを特徴とする、請求項 26 に記載の電気デバイス。

40

【請求項 29】

前記電解質の量が、前記イオン伝導性ポリマーに対して、質量比でおよそ 10 % からおよそ 90 % の範囲にあることを特徴とする、請求項 26 に記載の電気デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は一般に、伝導性ポリマー、より具体的には、電解質を含有するイオン伝導性ポリマー、ならびにこれらを生産および使用するための方法に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

多機能材料は、改善された性能および機能性を有する消費者製品、工業製品、および軍事製品に関する要求が着実に増大している結果として、近年ますます研究されている。物品に機械的強度ももたらし得るエネルギー貯蔵および伝達材料は、この点において、熱心な研究の焦点の対象となっている。より具体的には、物品への機械的強度の付与、および電荷の貯蔵または伝達をとにもすることができる軽量ポリマーおよびポリマー複合体は、特定の研究の興味の対象となっている。

## 【0003】

構造的なエネルギー貯蔵および伝達の分野では、良好な機械的強度を有する固相電解質材料が特に探し求められている。イオン伝導性ポリマーは、構造的なエネルギー貯蔵および伝達能力を実証する潜在性を有する固相電解質材料のタイプである。イオン伝導性ポリマーは、電解質ポリマーまたは電解質樹脂と当技術分野で呼ばれる場合があり、電解質とポリーマトリックスを互いに混合することによって調製することができる。本明細書において、用語「電解質」は、分解してイオンになることができる物質、および任意選択である、移動することができるイオン中の溶媒媒体を指すことになる。イオン伝導性をこのようにしてポリーマトリックスに付与することができるが、様々な組成物にわたって高イオン伝導率値と良好な機械的強度の両方を有するイオン伝導性ポリマーは、生産することが非常に困難となり得ることが、当技術分野でよく認識されている問題である。いくつかの場合では、イオン伝導性ポリマーは、良好なイオン伝導率値を示すことができるが、機械的強度を欠いている。他の場合では、ポリマーの機械的強度は十分となり得るが、イオン伝導性を欠いている場合がある。

## 【発明の概要】

## 【0004】

前述したことを考慮すると、高イオン伝導率値および改善された機械的強度の両方を有するイオン伝導性ポリマーを生産するための方法は、当技術分野において著しく恩恵をもたらすものとなり得る。このようなイオン伝導性ポリマーは、いくつかの様々な用途で有用であるはずである。本開示は、前述の必要性を満たし、その上、関連した利点をもたらす。

## 【0005】

いくつかの実施形態では、電場の存在下でポリマー前駆体および電解質を重合することによって調製される、少なくとも約  $10^{-5} \text{ S/cm}$  の導電率を有するイオン伝導性ポリマーが本明細書で記載される。

## 【0006】

いくつかの実施形態では、電場の存在下でポリマー前駆体および電解質を重合することによって調製される、少なくとも約  $10^{-5} \text{ S/cm}$  の導電率を有するイオン伝導性ポリマーを含有する電気デバイスが本明細書で記載される。

## 【0007】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される電気デバイスは、第1の電極層、第2の電極層、およびイオン透過性を有し、これらの間に配置されたセパレータ材料層を含有する層状構造、ならびに層状構造に浸透するイオン伝導性ポリマーを含有し、ここで、イオン伝導性ポリマーは、電解質、および電場の存在下で重合させられたポリーマトリックスを含有する。

## 【0008】

いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーを作製するための方法は、電解質およびポリマー前駆体を含有する混合物を提供する工程と、混合物に電場を印加しながらポリマー前駆体を重合させる工程とを含む。

## 【0009】

いくつかの実施形態では、電気デバイスを作製するための方法は、第1の電極層、第2の電極層、およびイオン透過性を有し、これらの間に配置されたセパレータ材料層を含有

10

20

30

40

50

する層状構造を提供する工程と、電解質およびポリマー前駆体を含有する混合物を提供する工程と、層状構造に混合物を浸透させる工程と、混合物に電場を印加しながらポリマー前駆体を重合させる工程とを含む。

【0010】

前述したものは、引き続き詳細な説明がより良好に理解され得るように、本開示の特徴を幾分概略的に概説している。本開示の追加の特徴および利点を以下に記載する。これらは、特許請求の範囲の対象を形成する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

本開示、およびその利点をより完全に理解するために、次に、本開示の特定の実施形態を説明する添付の図面とともに利用される以下の説明を参照する。

10

【0012】

【図1A】実質的に均一な様式で中に分散された陽イオンおよび陰イオン4および4'を有する例示的なイオン伝導性ポリマー2の概略図を示す。

【図1B】中に配置された陽イオンおよび陰イオン4および4'を含むイオン伝導性チャネル8を有する例示的なイオン伝導性ポリマー6の概略図を示す。

【図2】本実施形態によって調製されるイオン伝導性ポリマーを含有する例示的な層状電気デバイスの概略図を示す。

【図3】層状電気デバイスを、本実施形態のいくつかによってどのように作製することができるかを例示する流れ図を示す。

20

【図4】本実施形態によって層状電気デバイスを作製することができる例示的な方法を例示する概略図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本開示は、一部分において、イオン伝導性ポリマー、およびこれらを生産するための方法を対象とする。本開示はまた、一部分において、イオン伝導性ポリマーを含有する電気デバイス、およびこれらを生産するための方法を対象とする。

【0014】

先に述べたように、当技術分野における従来法によって調製されるイオン伝導性ポリマーは、機械的強度、イオン伝導性、または両方を欠いている場合があることが多い。いずれかの理論または機構に束縛されているわけではないが、イオン伝導性ポリマーのポリマーマトリックスと電解質は、一般的に、これらの特性を確立することにおいて互いに反する働きをしている。いずれかの機構的または理論的な束縛からも逃れたものであるが、イオン伝導性ポリマー中のイオン伝導性は、ポリマーマトリックス中に存在する溶媒内の電解質イオンの移動から生じ得ると考えられる。ポリマー鎖付近での著しい移動は、ポリマーマトリックス中での乱れを生じさせる場合があり、これは、容易な変形および弱い機械特性を最終的に生じさせるとさらに考えられる。イオン伝導性が十分なレベルである場合では、イオン伝導性ポリマーは、多くの場合、存在する電解質の量のために低強度ゲル様状態であり得る。このような場合では、電解質の量は、機械的強度を増大させるために下げられ、イオン伝導性の程度は不十分となり得る。

30

40

【0015】

電解質を含有するポリマー前駆体が電場の存在下で重合（硬化）される場合、得られるポリマーのイオン伝導率値を、ポリマー前駆体と電解質の同等の混合物が電場に非存在下で一緒に重合されるときに達成できる値に対して著しく増大させることができることが、本明細書に記載される実施形態によって意外にも発見された。本明細書に記載される実施形態は、有利には、電解質の量をイオン伝導性ポリマー中で下げることが可能にすることができ、その結果、ポリマーの機械特性を改善することができる。

【0016】

やはり、理論または機構によって束縛されているわけではないが、ポリマー前駆体と電解質の混合物に電場を印加すると、重合中にポリマーマトリックス内での電解質の移動を

50

もたすことができると考えられる。重合中に電解質が移動すると、ポリマーマトリックス内で伝導性イオンチャネルを確立することができ、これが得られるポリマーに導電性を付与するとさらに考えられる。より具体的には、重合中に電場を印加すると、これらの伝導性イオンチャネル内で少なくとも部分的に電解質を局在化することを補助することができ、ここで電解質は、ポリマーにイオン伝導性を付与し、ポリマーの全体的な機械的強度への悪影響をより少なくすることができると考えられる。従来から生産されているイオン伝導性ポリマーでは、１）ポリマーマトリックス内での電解質のより均質な分布が起こり得、この場合、均質な分布がポリマーマトリックスの全体的な機械的強度に悪影響を与える場合があり、または２）ポリマーマトリックス内での電解質のより不均一な分布が起こり得、この場合、イオン伝導性ドメインが互いに隔離され、それによってイオン伝導性が芳しくなくなる場合があると考えられる。

10

#### 【 0 0 1 7 】

図 1 A は、実質的に均一な様式で中に分散された陽イオンおよび陰イオン 4 および 4 ' を有する例示的なイオン伝導性ポリマー 2 の概略図を示す。図 1 A のイオン伝導性ポリマーは、電場を印加する前の潜在的なポリマー構造を表すと考えられる。図 1 B は、中に配置された陽イオンおよび陰イオン 4 および 4 ' を含むイオン伝導性チャネル 8 を有する例示的なイオン伝導性ポリマー 6 の概略図を示す。図 1 B のイオン伝導性ポリマーは、電場の存在下で形成され得るポリマー構造を表すと考えられる。図 1 B は、イオン伝導性チャネル 8 を実質的にまっすぐであるように示しているが、チャネルは、電流がこれを通して流れるのを可能にする任意の形状のものとすることができることが認識されるはずである。

20

#### 【 0 0 1 8 】

いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーを作製するための方法は、電解質およびポリマー前駆体を含む混合物を提供する工程と、混合物に電場を印加しながらポリマー前駆体を重合させる工程とを含む。

#### 【 0 0 1 9 】

一般に、混合物への電場の印加は、電極を混合物と接触させ、そこに電流を印加することによって行うことができる。いくつかの実施形態では、交流電流を混合物に印加することができる。しかし、他の実施形態では、直流も、そのように望まれる場合、利用することができることが認識されるべきである。

30

#### 【 0 0 2 0 】

いくつかの実施形態では、電解質は、重合を行った後、ポリマーマトリックス内に均一に分散させることができる。他の実施形態では、電解質は、重合を行った後、ポリマーマトリックス内に不均一に分散させ、または勾配のある様式で分散させることができる。いくつかの実施形態では、電解質は、重合を行った後、イオン伝導性ポリマーのポリマーマトリックス内の伝導性イオンチャネル内に存在し得る。

#### 【 0 0 2 1 】

一般に、本実施形態を実行するのに、任意のタイプのポリマー前駆体を使用することができる。いくつかの実施形態では、ポリマー前駆体は、エポキシ樹脂とすることができ、これは、自己硬化性エポキシ樹脂であっても、２成分エポキシ樹脂であってもよい。いくつかの実施形態では、ポリマー前駆体は、熱可塑性ポリマーまたは熱硬化性ポリマーをもたらし重合性モノマーとすることができ、当業者は、イオン伝導性ポリマーの最終用途が分かり、本開示の利点を有する適切なポリマーマトリックスを選ぶことができるであろう。

40

#### 【 0 0 2 2 】

本実施形態で使用するのに適したものとなり得る例示的な熱可塑性ポリマーとして、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル ( P A N )、フッ化ポリビニリデン ( P V D F )、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、硫化ポリフェニレンなどを挙げることができる。他の適当な熱可塑性ポリマーも、当業者によって想定され得る

50

。

## 【0023】

本実施形態で使用するのに適したものとなり得る例示的な熱硬化性ポリマーとして、例えば、フタル酸/マレイン酸型ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フェノール樹脂、シアネート、ビスマレイミド、ナド酸(nadic)エンドキャップポリイミド(例えば、PMR-15)などを挙げることができる。他の適当な熱硬化性ポリマーも、当業者によって想定され得る。

## 【0024】

一般に、任意のタイプの電解質を、本実施形態によるポリマー前駆体とともに組み込むことができる。いくつかの実施形態では、電解質は、無機電解質とすることができる。他の実施形態では、電解質は、イオン液体を含めた有機電解質とすることができる。当業者は、電解質の有効サイズは、そのイオン移動度に影響を与える場合があり、これは、重合後に得られるポリマーのイオン伝導性に影響を与えることを認識するであろう。当業者は、最終用途およびイオン伝導性の所望の程度に応じて、所与の用途に適切な電解質を選ぶことができるであろう。

10

## 【0025】

本実施形態によれば、無機電解質は、水相内に入った電解質無機化合物を含むことができる。このような無機電解質として、例えば、酸性水溶液(例えば、硫酸、リン酸、塩酸など)、塩基水溶液(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)、および中性塩溶液を挙げることができる。中性塩溶液を形成するのに使用することができる例示的な塩として、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムなどを挙げることができる。追加の水性電解質も、当業者によって想定され得る。いくつかの実施形態では、無機電解質は、リチウムイオン水溶液とすることができる。当業者が認識するように、水溶液内の無機電解質は、低内部抵抗値をもたらし得るが、一般に、対称(symmetric)システムについて約1V、および非対称(asymmetric)システムについて約2Vの上方使用電圧範囲に制限される。

20

## 【0026】

本実施形態によれば、有機電解質は、有機溶媒中に溶解した電解質種を含むことができる。例示的な電解質種として、例えば、テトラアルキルアンモニウム塩(例えば、ハロゲン化テトラエチルアンモニウムもしくはハロゲン化テトラメチルアンモニウムおよび水酸化テトラエチルアンモニウムもしくは水酸化テトラメチルアンモニウム); 4級ホスホニウム塩; ならびにリチウム、ナトリウム、またはカリウムのテトラフルオロホウ酸塩、過塩素酸塩、ヘキサフルオロホスフェート、ビス(トリフルオロメタン)スルホネート、ビス(トリフルオロメタン)スルホニルイミド、またはトリス(トリフルオロメタン)スルホニルメチド(sulfonylmethide)を挙げることができる。

30

## 【0027】

有機電解質とともに使用される有機溶媒は、一般に、高誘電率を有する非プロトン性有機溶媒である。当業者が認識するように、このような溶媒中の有機電解質は、最大約4Vの使用電圧範囲を有することができるが、水溶液中で無機電解質が有するより高い内部抵抗を有する場合がある。有機電解質とともに使用することができる例示的な有機溶媒として、例えば、炭酸アルキル(例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸メチルエチル、炭酸メチルブチル、炭酸メチルプロピル、炭酸エチルプロピル、炭酸ブチルプロピル、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンテンカーボネート、および2,3-ペンテンカーボネート)、ニトリル(例えば、アセトニトリル、アクリロニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、およびベンゾニトリル)、スルホキシド(例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、エチルメチルスルホキシド、およびベンジルメチルスルホキシド)、アミド(例えば、ホルムアミド、メチルホルムアミド、およびジメチルホルムアミド)、ピロリドン(例えば、N-メチルピロリドン)、ラクトン(例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、2-メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、お

40

50

よびアセチル - ( - ブチロラクトン)、ホスフェートトリエステル、ニトロメタン、エーテル(例えば、1, 2 - ジメトキシエタン; 1, 2 - ジエトキシエタン; 1, 2 - メトキシエトキシエタン; 1, 2 - または1, 3 - ジメトキシプロパン; 1, 2 - または1, 3 - ジエトキシプロパン; 1, 2 - または1, 3 - エトキシメトキシプロパン; 1, 2 - ジブトキシエタン; テトラヒドロフラン; 2 - メチルテトラヒドロフラン、および他のアルキル、ジアルキル、アルコキシまたはジアルコキシテトラヒドロフラン; 1, 4 - ジオキサン; 1, 3 - ジオキソラン; 1, 4 - ジオキソラン; 2 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン; 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン; スルホラン; 3 - メチルスルホラン; メチルエーテル; エチルエーテル; プロピルエーテル; ジエチレングリコールジアルキルエーテル; トリエチレングリコールジアルキルエーテル; エチレングリコールジアルキルエーテル; およびテトラエチレングリコールジアルキルエーテル)、エステル(例えば、プロピオン酸アルキル、例えば、プロピオン酸メチルおよびプロピオン酸エチルなど、マロン酸ジアルキル、例えば、マロン酸ジエチルなど、酢酸アルキル、例えば、酢酸メチルおよび酢酸エチルなど、ならびにギ酸アルキル、例えば、ギ酸メチルおよびギ酸エチルなど); ならびに無水マレイン酸が挙げられる。さらに、有機ゲルなども必要に応じて使用することができる。

#### 【0028】

いくつかの実施形態では、電解質は、イオン液体、例えば、ベンジルジメチルプロピルアンモニウムアルミニウムテトラクロレート、ベンジルジメチルアンモニウムイミド、エチルメチルアンモニウムビスルフェート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、またはテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどとして行うことができる。上記有機溶媒のいずれも、このようなイオン液体と組み合わせて任意選択により使用することができる。

#### 【0029】

様々な実施形態では、電解質がイオン伝導性ポリマー中に分散されているときに理論的に達成可能な最大伝導率が、電解質溶液自体の最大伝導率である。すなわち、イオン伝導性ポリマーの伝導率は、これが形成される電解質溶液の伝導率より大きくないことが一般に事実である。当業者がさらに認識するように、本イオン伝導性ポリマーの伝導率は、中に組み込まれる電解質の量に少なくとも部分的に起因することになる。先に述べたように、イオン伝導性ポリマー中の電解質の量は、ポリマーの機械的強度に影響を与え得る。しかし、本実施形態によって調製されるイオン伝導性ポリマーは、同様の電解質濃度で伝導率値の増強を示し、それによって、より低い電解質濃度でより良好な機械特性値をもたらすことができる。

#### 【0030】

様々な実施形態では、本イオン伝導性ポリマー内に組み込まれる電解質の量は、一般に、イオン伝導性ポリマーの約0.1質量% ~ 約90質量%の間の範囲となり得る。いくつかの実施形態では、本イオン伝導性ポリマー内の電解質の量は、約5質量% ~ 約90質量%の間の範囲となり得る。いくつかの実施形態では、本イオン伝導性ポリマー内の電解質の量は、約10質量% ~ 約80質量%の間の範囲となり得る。いくつかの実施形態では、本イオン伝導性ポリマー内の電解質の量は、約20質量% ~ 約60質量%の間の範囲となり得る。いくつかの実施形態では、本イオン伝導性ポリマー内の電解質の量は、約1質量% ~ 約10質量%の間の範囲となり得る。いくつかの実施形態では、本イオン伝導性ポリマー内の電解質の量は、約10質量% ~ 約20質量%の間の範囲となり得る。いくつかの実施形態では、本イオン伝導性ポリマー内の電解質の量は、約20質量% ~ 約30質量%の間の範囲となり得る。いくつかの実施形態では、本イオン伝導性ポリマー内の電解質の量は、約30質量% ~ 約40質量%の間の範囲となり得る。いくつかの実施形態では、本イオン伝導性ポリマー内の電解質の量は、約40質量% ~ 約50質量%の間の範囲となり得る。いくつかの実施形態では、本イオン伝導性ポリマー内の電解質の量は、約50質量% ~ 約60質量%の間の範囲となり得る。いくつかの実施形態では、本イオン伝導性ポリマー内の電解質の量は、約60質量% ~ 約70質量%の間の範囲となり得る。



## 【0031】

先に述べたように、イオン伝導性ポリマーのイオン伝導性は、中に存在する電解質の量によって、少なくとも部分的に影響を与えられ得る。いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーは、少なくとも約  $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  の伝導率を有することができる。いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーは、少なくとも約  $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  の伝導率を有することができる。いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーは、少なくとも約  $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  の伝導率を有することができる。いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーは、少なくとも約  $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  の伝導率を有することができる。いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーは、少なくとも約  $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  の伝導率を有することができる。いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーは、少なくとも約  $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  の伝導率を有することができる。いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーは、約  $7.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  ~ 約  $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  の間の範囲の伝導率を有することができる。いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーは、約  $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  ~ 約  $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  の間の範囲の伝導率を有することができる。いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーは、約  $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  ~ 約  $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  の間の範囲の伝導率を有することができる。いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーの伝導率は、元となる電解質溶液の最大伝導率の少なくとも約 25% であり得る。いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーの伝導率は、元となる電解質溶液の最大伝導率の少なくとも約 10% であり得る。いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーの伝導率は、元となる電解質溶液の最大伝導率の少なくとも約 5% であり得る。いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーの伝導率は、元となる電解質溶液の最大伝導率の少なくとも約 1% であり得る。

## 【0032】

様々な実施形態では、本明細書に記載される方法によって調製されるイオン伝導性ポリマーは、ポリマー前駆体を重合する間に電場を印加することなく作製されるイオン伝導性ポリマーが有するより、良好な機械特性値を有することができる。すなわち、本イオン伝導性ポリマーは、従来の合成技法を使用して調製されるものより良好な機械特性を有することができる。例えば、いくつかの実施形態では、本イオン伝導性ポリマーは、ポリマー前駆体を重合する間に電場を印加することなく作製される同等のイオン伝導性ポリマーが有するより、高い圧縮剛性を有することができる。

## 【0033】

いくつかの実施形態では、イオン伝導性ポリマーは、充填材も含有することができる。いくつかの目的は、充填材によって提供され得る。例えば、いくつかの実施形態では、充填材は、イオン伝導性ポリマーの機械的強度をさらに改善することができる。他の実施形態では、充填材は、イオン伝導性ポリマーの熱伝導率および温度安定性を改善することができる。適当な充填材は、ポリマー複合体中に慣例的に使用されるものを含むことができる。例えば、金属、金属酸化物、非金属元素、ならびに連続繊維、チョップド繊維の形態でのヘテロポリ酸、粒子材料（例えば、カーボンブラックおよびグラファイト）、ナノ粒子材料（例えば、金属ナノ粒子、カーボンナノチューブ、およびグラフェン）などを含むことができる。繊維のタイプは、金属繊維、セラミック繊維、有機繊維、炭素繊維、ガラス繊維などを含む。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブ導入繊維（carbon nanotube-infused fiber）を充填材として含めることができる。カーボンナノチューブ導入繊維に関するさらなる詳細を、以下により詳細に示す。

## 【0034】

存在する場合、充填材は、イオン伝導性ポリマーの最大 50 重量%までのゼロでない量でイオン伝導性ポリマー中に存在することができる。いくつかの実施形態では、充填材は、約 0.1 重量% ~ 約 50 重量%の間の範囲の量で存在し得る。他の実施形態では、充填材は、約 1 重量% ~ 約 45 重量%の間の範囲の量で存在し得る。さらに他の実施形態では、充填材は、約 5 重量% ~ 約 40 重量%または約 10 重量% ~ 約 50 重量%の間の範囲の量で存在し得る。

## 【 0 0 3 5 】

他の様々な実施形態では、本開示のイオン伝導性ポリマーを含有する電気デバイスが本明細書に記載されている。本明細書において、用語「電気デバイス」は、電荷を貯蔵し、伝達する任意のデバイスを指すことになる。本イオン伝導性ポリマーを含有する電気デバイスは、イオン伝導性ポリマーがポリマー前駆体を重合させながら電場を印加しないで調製される場合より、良好な機械的強度値を有しながら高レベルの導電率を同時に示すことができる。いくつかの実施形態では、本イオン伝導性ポリマーを含有する電気デバイスは、ワイヤーまたは導電性シートの形態であり得る。いくつかの実施形態では、本明細書に記載されるイオン伝導性ポリマーは、従来のバッテリー、電解コンデンサー、およびスーパーキャパシタの電解質に取って代わることができる。

10

## 【 0 0 3 6 】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される電気デバイスは、第1の電極および第2の電極を含有することができる。いくつかの実施形態では、本明細書に記載される電気デバイスは、第1の電極および第2の電極を含有することができ、ここで、本明細書に記載されるイオン伝導性ポリマーは、電極を互いに電気連絡するように維持することができる。いくつかの実施形態では、電気デバイスは、第1の電極と第2の電極との間の電荷分離を維持するセパレータ材料も含有することができる。

## 【 0 0 3 7 】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される電気デバイスは、第1の電極層、第2の電極層、およびイオン透過性を有し、これらの間に配置されたセパレータ材料層を有する層状構造を含有することができる。電気デバイスは、層状構造に浸透するイオン伝導性ポリマーも含有することができ、ここで、イオン伝導性ポリマーは、電解質、および電場の存在下で重合されたポリマーマトリックスを含有する。

20

## 【 0 0 3 8 】

いくつかの実施形態では、層状電気デバイスを作製するための方法は、第1の電極層、第2の電極層、およびイオン透過性を有し、これらの間に配置されたセパレータ材料層を有する層状構造を提供する工程と、電解質およびポリマー前駆体を含有する混合物を提供する工程と、層状構造に混合物を浸透させる工程と、混合物に電場を印加しながらポリマー前駆体を重合させる工程とを含む。

## 【 0 0 3 9 】

図2は、本実施形態によって調製されるイオン伝導性ポリマーを含有する例示的な層状電気デバイスの概略図を示す。図2に示したように、電気デバイス1は、カソード層3およびアノード層5を、これらの間のイオン伝導性ポリマー9とともに含有する。電気デバイス1内の電荷分離は、セパレータ材料層7によって維持され、これは、イオン伝導性ポリマー9内の電解質のイオンが透過できる。

30

## 【 0 0 4 0 】

図3は、層状電気デバイスを、本実施形態のいくつかによってどのように作製することができるかを例示する流れ図を示す。図3に示したように、カソード層、アノード層、およびこれらの間に配置されたセパレータ材料層を有する層状構造は、操作10で作製される。操作12では、ポリマー前駆体、電解質、および任意選択により溶媒の混合物が調製される。操作14では、混合物が層状構造中に浸透させられ、その結果、ポリマー前駆体および電解質がカソード層とセパレータ材料層の間、およびアノード層とセパレータ材料層の間に配置される。最後に、操作16では、ポリマー前駆体が、混合物に電場を印加しながら重合される。

40

## 【 0 0 4 1 】

本実施形態による層状電気デバイスを作製するためのプロセスを、図4に概略的に例示する。図4は、層状電気デバイスを本実施形態によって作製することができる例示的方法を例示する概略図を示す。図4に示したように、カソード層22、アノード層24、およびこれらの間に配置されたセパレータ材料層26を含有する層状構造20が形成される。一実施形態では、層状構造20は、様々な層を単に積み重ねることによって作製すること

50

ができる。次いで、層状構造 20 は、ポリマー前駆体および電解質を含有する混合物 30 を浸透させられることができる。一実施形態では、層状構造 20 中への十分な程度の浸透が達成されるまで、層状構造 20 を混合物 30 のリザーバ 31 内に浸漬することができる。例えば、加圧浸透またはバキュームバック浸透 (vacuum back infiltration) を含めた他の浸透技法も当業者によって想定され得る。次いで、混合物 30 が層状構造 20 に浸透した後、この混合物に電流を印加しながらポリマー前駆体の重合を行うことができる。例えば、交流電流をカソード層 22 およびアノード層 24 にわたって確立することによって、混合物 30 内に電場をもたらすことができる。層状構造 20 内の混合物 30 に電場を印加しながら、次いでポリマーを重合させることによって、層状構造 20 内でイオン伝導性ポリマー 32 を形成することができる。当業者は、特定のポリマー前駆体に適したものとなる適切な重合技法を認識するであろう。例えば、様々な実施形態では、ポリマー前駆体の重合は、加熱、開始剤の添加によって、または光開始を通じて開始することができる。

10

20

30

40

50

#### 【0042】

電気デバイスのセパレータ材料は、帯電状態が得られた後に電解質イオンの電荷分離を維持することができる十分な厚さの任意の物質から形成することができる。一般に、セパレータ材料は、本質的に多孔質であって、電気デバイスが帯電または放電している間に電極材料同士間で高イオン移動度を可能にするが、電気デバイスが帯電状態に到達した後に電荷分離を維持することができる薄膜誘電体とすることができる。したがって、セパレータ材料は、電解質の電荷担体について選択的に透過性となり得る。いくつかの実施形態では、セパレータ材料は、不織のポリマー布地、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、およびポリアクリロニトリル不織布などとしてすることができる。他の実施形態では、セパレータ材料は、多孔質物質、例えば、多孔質ポリ(フッ化ビニリデン)-ヘキサフルオロプロパンコポリマー膜、多孔質セルローズ膜、クラフト紙、レーヨン織物などとしてすることができる。一般に、バッテリーで使用する任意のセパレータ材料も、同様の目的について、本実施形態において使用することができる。

#### 【0043】

セパレータ材料の多孔度の程度は、電解質のイオンが、デバイスが帯電または放電されているときにセパレータ材料を横断するように十分可動性であるが、デバイスが帯電状態に到達した後に電荷分離を維持するように十分に固定されているものである。いくつかの実施形態では、セパレータ材料の多孔度は、約 90% 超であり得る。いくつかの実施形態では、セパレータ材料の多孔度は、約 90% ~ 約 95% の間の範囲となり得る。他の実施形態では、セパレータ材料の多孔度は、約 90% ~ 約 40% の間、または約 87% ~ 約 50% の間、または約 85% ~ 約 65% の間の範囲となり得る。

#### 【0044】

多孔度に加えて、セパレータ材料層の厚さも、セパレータ材料を横断するイオン移動度の程度を支配し得る。所与の多孔度について、より厚いセパレータ材料は一般に、より薄いセパレータ材料がもたらすよりも、より大きい程度の短絡保護およびより低いイオン移動度をもたらす得る。いくつかの実施形態では、セパレータ材料層の厚さは、約 100  $\mu$ m 未満であり得る。いくつかの実施形態では、セパレータ材料層の厚さは、約 100  $\mu$ m ~ 約 50  $\mu$ m の間の範囲となり得る。いくつかの実施形態では、セパレータ材料層の厚さは、約 50  $\mu$ m ~ 約 25  $\mu$ m の間、または約 25  $\mu$ m ~ 約 10  $\mu$ m の間の範囲となり得る。いくつかの実施形態では、セパレータ材料層の厚さは、約 10  $\mu$ m 未満である場合がある。いくつかの実施形態では、セパレータ材料層の厚さは、約 10  $\mu$ m ~ 約 1  $\mu$ m の間の範囲となり得る。いくつかの実施形態では、セパレータ材料層の厚さは、約 1  $\mu$ m 未満である場合がある。いくつかの実施形態では、セパレータ材料層の厚さは、約 100 nm ~ 約 1  $\mu$ m の間の範囲となり得る。

#### 【0045】

一実施形態では、適当なセパレータ材料は、高多孔度 (例えば、> 90%) ポリプロピレンおよび / またはポリエチレン電解膜とすることができる。このような電解膜は、Ce

lgard LLC of Charlotte, North Carolinaから入手可能である。これらの電解膜は、高い電圧スタンドオフ能力を呈し、それによって、電極材料を隔離するためのより薄くより軽い膜を可能にする。いくつかの実施形態では、セルロース繊維セパレータ材料（例えば、クラフト紙）または不織ポリマーマット（例えば、ポリイミド繊維セパレータ）も使用することができる。

#### 【0046】

本明細書のいくつかの実施形態では、カーボンナノチューブ導入繊維を利用することができる。例示的なカーボンナノチューブ導入繊維は、共通して所有されている米国特許出願第12/611,073号、同第12/611,101号、および同第12/611,103号により詳細に記載されており、それぞれは、2009年11月2日に出願され、その全体が参照により本明細書に組み込まれている。カーボンナノチューブ導入繊維およびこれらを生産するためのプロセスのさらなる詳細を以下に続ける。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブ導入繊維は、イオン伝導性ポリマー内に充填材として存在し得る。いくつかの実施形態または他の実施形態では、カーボンナノチューブ導入繊維は、本開示のイオン伝導性ポリマーを含有する電気デバイス内の少なくとも1つの電極層中に使用することができる。カーボンナノチューブ導入繊維を含有する例示的な電気デバイスは、それぞれ2011年3月2日に出願された、共有の米国特許出願第13/039,025号、および同第13/039,028号、ならびに2011年5月26日に出願された同第13/117,071号に記載されており、これらのそれぞれは、その全体が参照により本明細書に組み込まれている。これらの特許出願に記載された電気デバイスの構成は、例示の目的のためだけであり、記載された構成は、当業者によって容易に改変することができることが認識されるべきである。

10

20

#### 【0047】

本明細書において、用語「繊維」、「繊維材料」、または「フィラメント」は同等に、基本的な構造特徴として繊維成分を有する任意の材料を指す。本明細書において、用語「連続繊維」は、巻き取り可能な（spoolable）長さの繊維材料、例えば、個々のフィラメント、ヤーン、ローピング、トウ（tow）、テープ、リボン、織物および不織布、プライ（ply）、マットなどを指す。

#### 【0048】

本明細書において、用語「巻き取り可能な長さ」または「巻き取り可能な寸法」は、同等に、長さが制限されていない少なくとも1つの寸法を有し、それによってカーボンナノチューブを導入した後に繊維材料をスプールまたはマンドレル上に保管することが可能になっている繊維材料を指す。「巻き取り可能な長さ」または「巻き取り可能な寸法」の繊維材料は、繊維材料へのカーボンナノチューブ導入のためのバッチ処理または連続処理のいずれかの使用を示す少なくとも1つの寸法を有する。

30

#### 【0049】

本明細書において、用語「導入された」は、結合されていることを指し、「導入」は、結合のプロセスを指す。本明細書において、用語「カーボンナノチューブ導入繊維」または「カーボンナノチューブ導入繊維材料」は、同等に、繊維材料に結合されたカーボンナノチューブを有する繊維材料を指す。カーボンナノチューブの繊維材料へのこのような結合は、機械的付着、共有結合、イオン結合、相互作用（スタッキング相互作用）、および/またはファンデルワールス力媒介物理吸着を伴うことができる。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブは、繊維材料に直接結合することができる。他の実施形態では、カーボンナノチューブは、バリアコーティング剤および/またはカーボンナノチューブの成長を媒介するのに使用される触媒ナノ粒子を介して、繊維材料に間接的に結合される場合がある。カーボンナノチューブが繊維材料に導入される特定の様式は、結合モチーフと呼ばれる場合がある。

40

#### 【0050】

本明細書において、用語「ナノ粒子」は、等価な球径において約0.1 nm～約100 nmの間の直径を有する粒子を指すが、ナノ粒子は、必ずしも形状が球状である必要はな

50

い。本明細書において、用語「触媒ナノ粒子」は、カーボンナノチューブ成長を媒介するための触媒活性を有するナノ粒子を指す。

【0051】

本明細書において、用語「サイズ剤 (sizing agent)」または「サイズ剤 (sizing)」は、一括して、繊維材料の完全性を保護し、繊維材料とマトリックス材料の間の表面相互作用を増強し、かつ/または繊維材料のある特定の物理的性質を変更および/もしくは増強するためのコーティング剤として、繊維材料の製造において使用される材料を指す。

【0052】

カーボンナノチューブ導入繊維の繊維材料は一般に、限定することなく多様となり得、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維、および有機繊維（例えば、アラミド繊維）を挙げることができる。このようなカーボンナノチューブ導入繊維は、市販の連続繊維または連続繊維形態（例えば、繊維トウもしくは繊維テープ）から巻き取り可能な長さで容易に作製することができる。さらに、カーボンナノチューブの長さ、直径、および被覆密度は、上記で参照した方法によって容易に変更することができる。

【0053】

カーボンナノチューブの成長条件に応じて、カーボンナノチューブ導入繊維のカーボンナノチューブは、これらが繊維材料の表面に対して実質的に垂直であるように、またはこれらが繊維材料の長手方向軸に対して実質的に平行であるように配向させることもできる。本実施形態では、実質的に垂直なカーボンナノチューブを有するカーボンナノチューブ導入繊維を使用することによって、電解質のカーボンナノチューブ表面領域へのより良好な曝露を実現することができる。カーボンナノチューブが実質的に束ねられていない状態で存在するとき、これは特に当てはまる。カーボンナノチューブ導入繊維を作製するための上記で参照した方法は、実質的に垂直な配向および実質的に束ねられていない状態を達成するのに特によく適しており、それによって、本実施形態で使用するための大きな有効表面積を有するカーボンナノチューブ導入繊維を提供する。

【0054】

様々な実施形態では、カーボンナノチューブは、約  $1\ \mu\text{m}$  ~ 約  $1000\ \mu\text{m}$  の間、または約  $1\ \mu\text{m}$  ~ 約  $500\ \mu\text{m}$  の間の範囲の長さを有することができる。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブは、約  $100\ \mu\text{m}$  ~ 約  $500\ \mu\text{m}$  の間の範囲の長さを有することができる。他の実施形態では、カーボンナノチューブは、約  $1\ \mu\text{m}$  ~ 約  $50\ \mu\text{m}$  の間、または約  $10\ \mu\text{m}$  ~ 約  $25\ \mu\text{m}$  の間の範囲の長さを有することができる。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブは、長さが実質的に均一である場合がある。

【0055】

カーボンナノチューブを繊維材料に導入するために、カーボンナノチューブは、繊維材料上で直接合成される。いくつかの実施形態では、これは、カーボンナノチューブ形成触媒（例えば、触媒ナノ粒子）を繊維材料上に最初に配置することによって達成される。この触媒堆積の前に、いくつかの準備プロセスを実施することができる。

【0056】

いくつかの実施形態では、繊維材料を、プラズマで任意選択により処理することによって、触媒を受け入れるための繊維表面を作製することができる。例えば、プラズマ処理されたガラス繊維材料は、カーボンナノチューブ形成触媒を堆積させることができる粗面化されたガラス繊維表面をもたらすことができる。いくつかの実施形態では、プラズマは、繊維表面を「浄化する」役割も果たす。したがって、繊維表面を「粗面化する」ためのプラズマプロセスは、触媒堆積を促進する。粗さは、一般的にナノメートルの規模である。プラズマ処理プロセスにおいて、深さ数ナノメートルおよび直径数ナノメートルのクレーターまたはくぼみが形成される。このような表面修飾は、限定することなく、アルゴン、ヘリウム、酸素、アンモニア、窒素、および水素を含めた、様々な異なるガスのうちの任意の1つまたは複数のプラズマを使用して実現することができる。さらに、繊維表面をプラズマ処理すると、いくつかの実施形態において有用となり得る官能基をこの表面に付加することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 7 】

いくつかの実施形態では、使用される繊維材料がこれに付随したサイズ剤材料を有する場合、このようなサイズ剤を、触媒堆積の前に任意選択により除去することができる。任意選択により、サイズ剤材料は、触媒堆積後に除去することができる。いくつかの実施形態では、サイズ剤材料の除去は、カーボンナノチューブ合成の間に、または予熱工程においてカーボンナノチューブ合成の直前に遂行することができる。他の実施形態では、一部のサイズ剤材料は、カーボンナノチューブ合成プロセス全体にわたって残っている場合がある。

## 【 0 0 5 8 】

カーボンナノチューブ形成触媒（すなわち、触媒ナノ粒子）の堆積の前、またはこれに付随するさらに別の任意選択の工程は、繊維材料上へのバリアコーティング剤の塗布である。バリアコーティング剤は、敏感な繊維材料、例えば、炭素繊維、有機繊維、ガラス繊維、金属繊維などの完全性を保護するために設計された材料である。このようなバリアコーティング剤として、例えば、アルコキシシラン、アルモキサン、アルミナナノ粒子、スピノングラスおよびガラスナノ粒子を挙げることができる。例えば、一実施形態では、バリアコーティング剤は、Accuglass T-11 Spin-On Glass（Honeywell International Inc.、Morristown、NJ）である。一実施形態では、カーボンナノチューブ形成触媒を未硬化バリアコーティング材料に添加し、次いで一緒に繊維材料に塗布することができる。他の実施形態では、バリアコーティング材を、カーボンナノチューブ形成触媒を堆積させる前に繊維材料に添加することができる。このような実施形態では、バリアコーティング剤を、触媒を堆積させる前に部分的に硬化させることができる。バリアコーティング材は、後続のCVDカーボンナノチューブ成長または同様のカーボンナノチューブ成長のために、カーボンナノチューブ形成触媒を炭素供給原料ガスに曝露させるのに十分に薄い厚さのものとすることができる。いくつかの実施形態では、バリアコーティングの厚さは、カーボンナノチューブ形成触媒の有効径未満であり、またはこれにほぼ等しい。カーボンナノチューブ形成触媒およびバリアコーティング剤の準備が整った後、バリアコーティング剤を完全に硬化させることができる。いくつかの実施形態では、バリアコーティング剤の厚さは、これが、カーボンナノチューブ供給原料ガスが触媒の部位にアクセスすることを依然として可能にする限り、カーボンナノチューブ形成触媒の有効径より大きい場合がある。このようなバリアコーティングは、十分に多孔質であることによって、炭素供給原料ガスがカーボンナノチューブ形成触媒にアクセスすることを可能にすることができる。

## 【 0 0 5 9 】

いくつかの実施形態では、バリアコーティングの厚さは、約10nm～約100nmの間の範囲となり得る。他の実施形態では、バリアコーティングの厚さは、約10nm～約50nmの間の範囲となり得、40nmを含み得る。いくつかの実施形態では、バリアコーティングの厚さは、約1nm、約2nm、約3nm、約4nm、約5nm、約6nm、約7nm、約8nm、約9nm、および約10nmを含み、これらの間のすべての値およびより狭い範囲（subrange）を含めた、約10nm未満であり得る。

## 【 0 0 6 0 】

理論によって束縛されているわけではないが、バリアコーティングは、繊維材料とカーボンナノチューブの間の中間層として役割を果たすことができ、カーボンナノチューブを繊維材料に機械的に導入する。バリアコーティングを通るこのような機械的導入は、カーボンナノチューブ成長のためのロバストなシステムを提供することができ、このシステムでは、繊維材料がカーボンナノチューブを編成するためのプラットフォームとして役割を果たす一方で、有利なカーボンナノチューブの特性が繊維材料に伝わることを依然として可能にする。さらに、バリアコーティングを含めることの利点として、例えば、水分曝露に起因する化学損傷および/またはカーボンナノチューブ成長を促進するために使用される高温における熱損傷からの繊維材料の保護を挙げることができる。

## 【 0 0 6 1 】

以下にさらに記載するように、カーボンナノチューブ形成触媒は、遷移金属触媒ナノ粒子としてのカーボンナノチューブ形成触媒を含有する溶液として調製することができる。合成カーボンナノチューブの直径は、上述した遷移金属触媒ナノ粒子のサイズに関係している。

#### 【0062】

カーボンナノチューブ合成は、高温で行われる化学気相堆積（CVD）プロセスまたは関連したカーボンナノチューブ成長プロセスに基づくことができる。いくつかの実施形態では、CVDベースの成長プロセスは、カーボンナノチューブの成長が電場の方向に従うように成長プロセスの間に電場を供給することによって、プラズマで促進することができる。他の例示的なカーボンナノチューブ成長プロセスとして、例えば、マイクロキャピティ  
10  
イー、レーザーアブレーション、燃焼合成、アーク放電、および高圧一酸化炭素（HiP CO）合成を挙げることができる。具体的な温度は、触媒選択の関数であるが、一般的に、約500～約1000の範囲内とすることができる。したがって、カーボンナノチューブ合成は、カーボンナノチューブ成長を支持するために、上述した範囲内への温度に繊維材料の加熱を伴う。

#### 【0063】

いくつかの実施形態では、触媒を積んだ繊維材料上へのCVDで促進されるカーボンナノチューブ成長を実施することができる。CVDプロセスは、例えば、炭素含有供給原料ガス、例えば、アセチレン、エチレン、および/またはエタノールなどによって促進され得る。カーボンナノチューブ成長プロセスでは一般に、主キャリアガスとして不活性ガス  
20  
（例えば、窒素、アルゴン、および/またはヘリウム）も使用する。炭素含有供給原料ガスは、全混合物の約1%～約50%の範囲内で一般的に供給することができる。CVD成長のための実質的に不活性な環境は、成長チャンバーから水分および酸素を除去することによって準備することができる。

#### 【0064】

カーボンナノチューブ成長プロセスにおいて、カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブ成長のために作用可能である遷移金属触媒ナノ粒子の部位で成長する。カーボンナノチューブ成長に影響を与えるために、強いプラズマ創出電場の存在が任意選択により採用されてもよい。すなわち、成長は、電場の方向に従う傾向がある。プラズマスプレー  
30  
および電場の幾何学的配置を適切に調整することによって、垂直に整列したカーボンナノチューブ（すなわち、繊維材料の表面に垂直）を合成することができる。ある特定の条件下では、プラズマの非存在下でも、密集したカーボンナノチューブは、実質的に垂直の成長方向を維持し、カーベットまたは森林に類似したカーボンナノチューブの高密度アレイをもたらすことができる。

#### 【0065】

触媒堆積プロセスに戻ると、繊維材料上にカーボンナノチューブを成長させる目的で、カーボンナノチューブ形成触媒を堆積させることによって、繊維材料上に触媒ナノ粒子の層（一般的に単層以下）をもたらすことができる。繊維材料上に触媒ナノ粒子を堆積させる操作は、例えば、触媒ナノ粒子の溶液の吹き付けもしくはディップコーティングを含め  
40  
たいいくつかの技法によって、またはプラズマプロセスによって行うことができる気相堆積によって達成することができる。したがって、いくつかの実施形態では、溶媒中の触媒溶液を形成した後、触媒は、繊維材料に溶液を吹き付け、もしくはディップコーティングすることによって、または吹き付けとディップコーティングの組合せによって塗布することができる。単独または組合せで使用されるいずれの技法も、カーボンナノチューブの形成のために作用可能である触媒ナノ粒子で十分に均一にコートされた繊維材料をもたらすのに、1回、2回、3回、4回、任意の回数まで使用することができる。ディップコーティングが使用される場合、例えば、第1のディップ浴中で第1の滞留時間にわたって、第1のディップ浴中に繊維材料を置くことができる。第2のディップ浴を使用する場合、第2の滞留時間にわたって、第2のディップ浴中に繊維材料を置くことができる。例えば、ディップ構成（dip configuration）およびライン速度に応じて約3秒～約90秒にわたっ  
50

て、カーボンナノチューブ形成触媒の溶液に繊維材料を曝すことができる。吹き付けプロセスまたはディップコーティングプロセスを使用して、約 5 % 未満の表面被覆率から約 80 % もの高い表面被覆率の触媒表面密度を有する繊維材料を得ることができる。より高い表面密度において（例えば、約 80 % ）、カーボンナノチューブ形成触媒ナノ粒子は、ほぼ単層である。いくつかの実施形態では、繊維材料上にカーボンナノチューブ形成触媒をコートするプロセスは、せいぜい単層しか生成しない。例えば、積み重なったカーボンナノチューブ形成触媒上にカーボンナノチューブが成長すると、カーボンナノチューブの繊維材料への導入の程度が損なわれる場合がある。他の実施形態では、蒸発技法、電解析出技法、および当業者に公知の他のプロセス、例えば、有機金属、金属塩、または気相輸送を促進する他の組成物としての遷移金属触媒のプラズマ供給原料ガスへの添加などを使用して、繊維材料上に遷移金属触媒ナノ粒子を堆積させることができる。

10

#### 【0066】

カーボンナノチューブ導入繊維を製造するためのプロセスは、連続的であるように設計されているので、ディップコーティング浴が空間的に分離されている一連の浴中に、巻き取り可能な繊維材料をディップコートすることができる。炉から新しく形成されるガラス繊維などの初期繊維（nascent fiber）が新規に（de novo）生成される連続プロセスでは、カーボンナノチューブ形成触媒のディップ浴または吹き付けを、新しく形成された繊維材料を十分に冷却した後の第 1 工程とすることができる。いくつかの実施形態では、新しく形成されたガラス繊維の冷却は、中に分散したカーボンナノチューブ形成触媒粒子を有する水の冷却ジェットで達成することができる。

20

#### 【0067】

いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブ形成触媒の塗布は、連続プロセスにおいて繊維を生成し、これにカーボンナノチューブを導入する際にサイズ剤を塗布する代わりに実施することができる。他の実施形態では、カーボンナノチューブ形成触媒を、他のサイズ剤の存在下で、新しく形成された繊維材料に塗布することができる。カーボンナノチューブ形成触媒および他のサイズ剤のこのような同時塗布は、繊維材料と表面接触したカーボンナノチューブ形成触媒をもたらして、カーボンナノチューブ導入を確実にすることができる。なおさらなる実施形態では、繊維材料が十分に軟化状態、例えば、アニーリング温度付近または未満である間に、スプレーコーティングまたはディップコーティングによって、カーボンナノチューブ形成触媒を初期繊維に塗布することができ、その結果、カーボンナノチューブ形成触媒は、繊維材料の表面中にわずかに埋め込まれる。高温のガラス繊維材料上にカーボンナノチューブ形成触媒を堆積させる場合、例えば、カーボンナノチューブ形成触媒の融点を越え、それによって、結果としてナノ粒子融合、およびカーボンナノチューブ特性（例えば、直径）の制御の喪失の原因とならないように注意が払われるべきである。

30

#### 【0068】

繊維材料に導入されるカーボンナノチューブは、例えば、水分、酸化、剥離、圧縮および/または他の環境条件を含む条件から繊維材料を保護する役割を果たすことができる。この場合、カーボンナノチューブ自体がサイズ剤として作用することができる。このようなカーボンナノチューブベースのサイズ剤は、従来のサイズ剤の代わりに、またはこれに加えて繊維材料に塗布することができる。存在する場合、従来のサイズ剤は、繊維材料上へのカーボンナノチューブの導入および成長の前または後に塗布することができる。従来のサイズ剤は、タイプおよび機能において変化に富み、これらには、例えば、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、シロキサン、アルコキシシラン、アミノシラン、シラン、シラノール、ポリビニルアルコール、デンプン、およびこれらの混合物が含まれる。このような従来のサイズ剤を使用することによって、様々な条件からカーボンナノチューブ自体を保護し、またはカーボンナノチューブによって付与されないさらなる特性を繊維材料に伝えることができる。いくつかの実施形態では、従来のサイズ剤を、カーボンナノチューブ成長の前に繊維材料から除去することができる。任意選択により、従来のサイズ剤を、カーボンナノチューブまたはカーボンナノチューブ成長条件により適合する別の従来のサイズ剤

40

50



に置きかえることができる。

【0069】

カーボンナノチューブ形成触媒溶液は、任意のdブロック遷移金属の遷移金属ナノ粒子溶液とすることができる。さらに、ナノ粒子は、元素形態、塩形態、ならびにこれらの混合物である、dブロック金属の合金および非合金混合物を含むことができる。このような塩形態として、限定することなく、酸化物、カーバイド、窒化物、硝酸塩、硫化物、硫酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物（例えば、フッ化物、塩化物、臭化物、およびヨウ化物）、酢酸塩などが挙げられる。限定されない例示的な遷移金属ナノ粒子として、例えば、Ni、Fe、Co、Mo、Cu、Pt、Au、およびAg、これらの塩およびこれらの混合物が挙げられる。多くの遷移金属ナノ粒子触媒は、例えば、Ferrotec Corporation (Bedford, NH) を含む様々な供給者から容易に商業的に入手可能である。

10

【0070】

カーボンナノチューブ形成触媒を繊維材料に塗布するのに使用される触媒溶液は、カーボンナノチューブ形成触媒が全体にわたって均一に分散するのを可能にする任意の一般的な溶媒中のものとして行うことができる。このような溶媒として、限定することなく、水、アセトン、ヘキサン、イソプロピルアルコール、トルエン、エタノール、メタノール、テトラヒドロフラン (THF)、シクロヘキサン、またはカーボンナノチューブ形成触媒ナノ粒子が入った適切な分散液を作り出すために極性が制御された任意の他の溶媒を挙げることができる。触媒溶液中のカーボンナノチューブ形成触媒の濃度は、約1:1~約1:10,000の触媒対溶媒比の範囲内とすることができる。

20

【0071】

いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブ形成触媒を繊維材料に塗布した後、繊維材料を軟化温度まで任意選択により加熱することができる。この工程は、カーボンナノチューブ形成触媒を繊維材料の表面中に埋め込むことによって、種結晶成長を促進し、成長中のカーボンナノチューブの先端端部で触媒が浮く先端成長を防止するのを助長し得る。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブ形成触媒を繊維材料上に配置した後の繊維材料の加熱は、約500~約1000の間の温度におけるものとして行うことができる。カーボンナノチューブ成長に使用することができる、このような温度への加熱は、繊維材料上の任意の既存のサイズ剤を除去し、カーボンナノチューブ形成触媒を繊維材料上に直接堆積させることを可能にする役割を果たすことができる。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブ形成触媒を、加熱する前にサイズ剤コーティングの表面上に置くこともできる。加熱工程を使用することによって、繊維材料の表面上に配置されたカーボンナノチューブ形成触媒を残しながら、サイズ剤材料を除去することができる。これらの温度での加熱は、カーボンナノチューブ成長用の炭素含有供給原料ガスを導入する前、またはこの導入と実質的に同時に実施することができる。

30

【0072】

いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブを繊維材料に導入するプロセスは、繊維材料からサイズ剤を除去する工程と、サイズ剤を除去した後に、カーボンナノチューブ形成触媒を繊維材料に塗布する工程と、繊維材料を少なくとも約500に加熱する工程と、繊維材料上でカーボンナノチューブを合成する工程とを含むことができる。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブ導入プロセスの操作は、繊維材料からサイズ剤を除去する工程と、カーボンナノチューブ形成触媒を繊維材料に塗布する工程と、繊維材料をカーボンナノチューブ合成のために作用可能な温度に加熱する工程と、触媒を積んだ繊維材料上に炭素プラズマを吹き付ける工程とを含むことができる。したがって、商業的な繊維材料が使用される場合、カーボンナノチューブ導入繊維を構築するためのプロセスは、繊維材料上に触媒ナノ粒子を配置する前に、繊維材料からサイズ剤を除去するという別個の工程を含む場合がある。いくつかの商業的なサイズ剤材料は、存在する場合、カーボンナノチューブ形成触媒の繊維材料との表面接触を妨げ、繊維材料へのカーボンナノチューブ導入を阻害する場合がある。いくつかの実施形態では、サイズ剤除去がカーボンナノ

40

50

チューブ成長条件下で約束されている場合、サイズ剤除去は、カーボンナノチューブ形成触媒の堆積後であるが、炭素含有供給原料ガスを供給する直前またはこれを供給する間に実施することができる。

#### 【0073】

カーボンナノチューブを合成する工程として、限定することなく、マイクロキャピティ-、熱またはプラズマ促進CVD技法、レーザーアブレーション、アーク放電、燃焼合成、および高圧一酸化炭素(HiPCO)を含めた、カーボンナノチューブを形成するための多数の技法を挙げることができる。特に、CVDの間、カーボンナノチューブ形成触媒が配置された、サイズ剤処理された繊維材料を直接使用することができる。いくつかの実施形態では、任意の従来のサイズ剤をカーボンナノチューブ合成の間に除去することができる。いくつかの実施形態では、他のサイズ剤は、除去されないが、サイズ剤を通じて炭素含有供給原料ガスが拡散するために、カーボンナノチューブの合成および繊維材料への導入を妨害しない。いくつかの実施形態では、アセチレンガスをイオン化することによって、カーボンナノチューブ合成用の低温炭素プラズマのジェットを作り出すことができる。プラズマは、触媒を積んだ繊維材料に向けられる。したがって、いくつかの実施形態では、繊維材料上にカーボンナノチューブを合成する工程は、(a)炭素プラズマを形成することと、(b)繊維材料上に配置された触媒上に炭素プラズマを向けることとを含む。成長するカーボンナノチューブの直径は、カーボンナノチューブ形成触媒のサイズによって規定される。いくつかの実施形態では、サイズ剤処理された繊維材料を約550 ~ 約800 の間に加熱することによって、カーボンナノチューブ成長を促進することができる。カーボンナノチューブの成長を開始するために、2種以上のガス、すなわち、不活性キャリアガス(例えば、アルゴン、ヘリウム、または窒素)、および炭素含有供給原料ガス(例えば、アセチレン、エチレン、エタノール、またはメタン)が反応器内に流される。カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブ形成触媒の部位で成長する。

10

20

30

#### 【0074】

いくつかの実施形態では、CVD成長プロセスは、プラズマ促進することができる。プラズマは、成長プロセスの間に電場を提供することによって生成することができる。これらの条件下で成長するカーボンナノチューブは、電場の方向に従うことができる。したがって、反応器の幾何学的配置を調整することによって、カーボンナノチューブが繊維材料の表面に対して実質的に垂直である、垂直に整列したカーボンナノチューブを成長させることができる(すなわち、放射状成長)。いくつかの実施形態では、繊維材料の周囲で放射状成長が起こるのにプラズマを必要としない。異なる面を有する繊維材料、例えば、テープ、マット、布地、プライなどについて、カーボンナノチューブ形成触媒を、繊維材料の一方または両方の面に配置することができる。対応して、このような条件下で、カーボンナノチューブは、同様に、繊維材料の一方または両方の面上で成長することができる。

40

#### 【0075】

上述したように、カーボンナノチューブ合成は、巻き取り可能な長さの繊維材料にカーボンナノチューブを導入するための連続プロセスをもたらすのに十分な速度で実施される。多数の装置構成が、このような連続合成を促進する。

40

#### 【0076】

いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブ導入繊維材料を、「全プラズマ」プロセスで作製することができる。このような実施形態では、繊維材料は、多数のプラズマ媒介工程を通過し、最終的なカーボンナノチューブ導入繊維材料を形成する。プラズマプロセスの第1のプロセスは、繊維表面修飾の工程を含むことができる。これは、上述したように、触媒堆積を促進するために、繊維材料の表面を「粗面化」するためのプラズマプロセスである。任意選択により、繊維材料の機能化も伴うことができる。やはり上述したように、表面修飾は、限定することなく、アルゴン、ヘリウム、酸素、アンモニア、水素、および窒素を含めた、様々な異なるガスのうちの任意の1つまたは複数のプラズマを使用して実現することができる。

50

#### 【0077】

表面修飾の後、繊維材料は、触媒付与に進む。本全プラズマプロセスでは、この工程は、カーボンナノチューブ形成触媒を繊維材料上に堆積させるためのプラズマプロセスである。カーボンナノチューブ形成触媒は、一般的に、上述した遷移金属である。遷移金属触媒は、例えば、磁性流体、有機金属、金属塩、これらの混合物、または気相輸送を促進するのに適した任意の他の組成物を含めた、限定されない形態での前駆体として、プラズマ供給原料ガスに添加することができる。カーボンナノチューブ形成触媒は、真空も不活性雰囲気も必要とすることなく周囲環境で、室温で付与することができる。いくつかの実施形態では、触媒付与の前に繊維材料が冷却される場合がある。

#### 【0078】

全プラズマプロセスを続けて、カーボンナノチューブ合成をカーボンナノチューブ成長反応器内で行うことができる。カーボンナノチューブ成長は、プラズマ促進化学気相堆積を使用することによって実現することができる。ここで、炭素プラズマが触媒を積んだ繊維上に吹き付けられる。カーボンナノチューブ成長は、高温（一般的に、触媒に応じて約500～約1000の範囲内）で起こるので、炭素プラズマに曝される前に、触媒を積んだ繊維を加熱することができる。カーボンナノチューブ導入プロセスについては、繊維材料を、軟化が起こるまで任意選択により加熱することができる。加熱後、繊維材料は、炭素プラズマをいつでも受け取ることができる。炭素プラズマは、例えば、炭素含有供給原料ガス、例えば、アセチレン、エチレン、エタノールなどを、ガスをイオン化することができる電場に通過させることによって生成することができる。この低温炭素プラズマは、スプレーノズルを介して繊維材料に向けられる。繊維材料は、プラズマを受け取るために、スプレーノズルの約1センチメートル以内など、スプレーノズルにごく接近している場合がある。いくつかの実施形態では、繊維材料を高温に維持するために、プラズマスプレーヤーにおいて繊維材料の上方にヒーターを配置することができる。

#### 【0079】

連続的なカーボンナノチューブ合成のための別の構成は、繊維材料上にカーボンナノチューブを直接合成し、成長させるための特別な矩形反応器を伴う。カーボンナノチューブ導入を生産するための連続インラインプロセスで使用するよう反応器は設計されることができる。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブは、マルチゾーン反応器内で、大気圧および約550～約800の範囲内の高温で、CVDプロセスを介して成長する。カーボンナノチューブ合成が大気圧で起こるという事実は、カーボンナノチューブを繊維材料に導入するための連続処理ライン内に反応器を組み込むことを促進する一要因である。このようなゾーン反応器を使用するインライン連続処理と一致する別の利点は、カーボンナノチューブ成長が、当技術分野で一般的な他の手順および装置構成と同様に、数分（またはより長い）とは対照的に数秒で起こるということである。

#### 【0080】

様々な実施形態によるカーボンナノチューブ合成反応器は、以下の特徴を含む。

#### 【0081】

矩形構成の合成反応器：当技術分野で公知である一般的なカーボンナノチューブ合成反応器の断面は円形である。これについてのいくつかの理由が存在し、例えば、歴史的理由（例えば、円筒形反応器が実験室で使用されることが多い）、および利便性（例えば、流体力学は、円筒形反応器においてモデル化することが容易であり、ヒーターシステムは、円管（例えば、石英など）を容易に受け入れる）、および製造の容易さを含む。円筒形の慣例から逸脱して、本開示は、矩形断面を有するカーボンナノチューブ合成反応器を提供する。この逸脱の理由は、少なくとも以下のことを含む。

#### 【0082】

1) 反応器体積の非効率な使用。反応器によって処理することができる多くの繊維材料は、相対的に平面であるので（例えば、平型テープ、シート様形態、または開織された（spread）トウもしくはロービング）、円形断面は、反応器体積の非効率な使用状態である。この非効率性は、円筒形カーボンナノチューブ合成反応器について、いくつかの欠点をもたらす。この欠点は、例えば、a) 十分なシステムバージの維持；反応器体積が増大す

10

20

30

40

50

るので、同じレベルのガスパーズを維持するためのガス流量の増加が必要となり、開放環境においてカーボンナノチューブを大量生産するのに非効率性をもたらす) b) 炭素含有供給原料ガス流量の増加; システムパーズのための不活性ガス流量が相対的に増大するので、上記 a) と同様に、炭素含有供給原料ガス流量の増加が必要となる。例示的な 12 K ガラス繊維ロービングの体積は、矩形断面を有する合成反応器の全体積より約 2000 分の 1 小さいことを考慮されたい。等価な円筒形反応器 (すなわち、矩形断面の反応器と同じ平坦化されたガラス繊維材料を収容する幅を有する円筒形反応器) では、ガラス繊維材料の体積は、反応器の体積より約 17,500 分の 1 小さい。CVD などのガスデポジションプロセスは、圧力および温度だけで一般的に支配されるが、体積は、堆積の効率に対してかなりの影響を有し得る。矩形反応器について、依然として過剰体積が存在し、この過剰体積は、望まれない反応を促進する。しかし、円筒形反応器は、望まれない反応を促進するのに利用可能であるその体積の約 8 倍を有する。競合する反応が起こる機会がより大きいために、所望の反応は、円筒形反応器内で実質的によりゆっくりと起こる。カーボンナノチューブ成長のこのような減速は、連続成長プロセスの展開にとって問題である。矩形反応器構成の別の利点は、体積比をより良好にし、反応をさらにより効率的にするために、矩形チャンパーに低い高さを使用することによって、反応器体積をさらになお減少させることができることである。本明細書に開示されるいくつかの実施形態では、矩形合成反応器の全体積は、合成反応器を通過する繊維材料の全体積の約 3000 倍以下である。いくつかのさらなる実施形態では、矩形合成反応器の全体積は、合成反応器を通過する繊維材料の全体積の約 4000 倍以下である。いくつかのなおさらなる実施形態では、矩形合成反応器の全体積は、合成反応器を通過する繊維材料の全体積の約 10,000 倍未満である。さらに、円筒形反応器を使用する場合、矩形断面を有する反応器と比較して、同じ流量百分率をもたらすのに、より多くの炭素含有供給原料ガスが必要とされることに注目すべきである。いくつかの他の実施形態では、合成反応器は、矩形ではないが、矩形と相対的に同様である多角形形態によって記述される断面を有し、円形断面を有する反応器と比べて反応器体積の同様の低減をもたらすことが理解されるべきである; および c) 問題となる温度分布; 相対的に小さい直径の反応器が使用される場合、チャンパーの中心からチャンパーの壁までの温度勾配は最小であるが、商業スケール生産に使用するものなど、反応器サイズが増大すると、このような温度勾配は増大する、を含む。温度勾配は、繊維材料にわたる製品品質の変動をもたらす (すなわち、製品品質は、放射方向の位置の関数として変動する)。この問題は、矩形断面を有する反応器を使用する場合、実質的に回避される。特に、平面基板が使用される場合、基板のサイズが拡大する際に、反応器の高さを一定に維持することができる。反応器の頂部と底部の間の温度勾配は、本質的に無視でき、結果として、生じる熱的問題および製品品質変動は、回避される。

#### 【0083】

2) ガス導入。管状炉が当技術分野で通常使用されるので、一般的なカーボンナノチューブ合成反応器は、一端でガスを導入し、反応器を通じて他端にガスを引き込む。本明細書に開示されるいくつかの実施形態では、反応器の側部を通じて、または反応器の頂部プレートおよび底部プレートを通じて対称的に、反応器の中心において、またはターゲット成長ゾーン内においてガスを導入することができる。これにより、全体的なカーボンナノチューブ成長速度が改善され、その理由は、入ってくる供給原料ガスが、カーボンナノチューブ成長が最も活性であるシステムの最も熱い部分を継続して一杯にするためである。

#### 【0084】

ゾーニング。相対的に低温のパーズゾーンをもたらすチャンパーは、矩形合成反応器の両端から延在する。出願人は、高温のガスが外部環境 (すなわち、矩形反応器の外側) と混ざる場合、繊維材料の劣化が増大するはずであると判定した。低温パーズゾーンは、内部システムと外部環境の間の緩衝域をもたらす。当技術分野で公知のカーボンナノチューブ合成反応器構成は、一般的に、基板が慎重に (かつ徐々に) 冷却されることを必要とする。本矩形カーボンナノチューブ成長反応器の出口における低温パーズゾーンは、連続インライン処理に要求される短時間での冷却を実現する。

## 【0085】

非接触ホットウォール式金属反応器。いくつかの実施形態では、金属ホットウォール式反応器（例えば、ステンレス鋼）が使用される。金属、特にステンレス鋼は、炭素析出（すなわち、すすおよび副生成物形成）をより受けやすいので、このタイプの反応器の使用は、直観に反していると思われる。したがって、ほとんどのカーボンナノチューブ合成反応器は石英製であり、その理由は、析出する炭素がより少なく、石英は、清掃するのが容易であり、石英は、試料観察を促進するためである。しかし、出願人は、ステンレス鋼上のすすおよび炭素析出の増大は、より一貫した、効率的な、より速い、安定なカーボンナノチューブ成長をもたらすことを観察した。理論によって束縛されているわけではないが、大気圧での運転と組み合わせると、反応器内で起こるCVDプロセスは、拡散律速であることが示されている。すなわち、カーボンナノチューブ形成触媒に対しては「過剰供給」されており、過剰の炭素が、その（不完全真空下で反応器が稼働している場合より）相対的により高い分圧のために、反応器システム内で利用可能である。結果として、開放システム、特にクリーンなシステムにおいて、過剰の炭素がカーボンナノチューブ形成触媒の粒子に付着することができ、カーボンナノチューブを合成するその能力を損ねている。いくつかの実施形態では、矩形反応器は、反応器が「汚れている」、すなわち、金属反応器の壁にすすが堆積した状態であるときに意図的に運転される。炭素が反応器の壁上に堆積して単層になると、炭素は、それ自体の上に容易に堆積する。利用可能な炭素の一部がこの機構のために「取り除かれる」ので、残っている炭素供給原料は、ラジカルの形態で、触媒の作用を損なわない速度でカーボンナノチューブ形成触媒と反応する。既存のするシステムは「クリーンに」稼働し、これらが連続処理を開始する場合、低減された成長速度ではるかに低い収率のカーボンナノチューブを生産する。

10

20

## 【0086】

カーボンナノチューブ合成を、上述したように「汚れている」状態で実施することが一般に有利であるが、装置のある特定の部分（例えば、ガスマニホールドおよび入口）は、それにもかかわらず、すすが妨害物を作り出す場合、カーボンナノチューブ成長プロセスに悪影響を及ぼし得る。この問題を抑制するために、カーボンナノチューブ成長反応チャンバーのこのような領域を、すす阻害コーティング剤、例えば、シリカ、アルミナ、またはMgOなどで保護することができる。実際には、装置のこれらの部分を、これらのすす阻害コーティング剤でディップコートすることができる。INVAR（登録商標）などの金属を、これらのコーティング剤とともに使用することができ、その理由は、INVARは、同様のCTE（熱膨張係数）を有し、より高温でのコーティング剤の適切な接着を保証し、すすが極めて重要なゾーン内に著しく蓄積することを防止するためである。

30

## 【0087】

触媒還元とカーボンナノチューブ合成の組合せ。本明細書に開示されるカーボンナノチューブ合成反応器では、触媒還元およびカーボンナノチューブ成長の両方が反応器内で起こる。還元工程は、別個の操作として実施される場合、連続プロセスで使用するのに十分適時に遂行することができないので、これは重要である。当技術分野で公知の一般的なプロセスでは、還元工程は、一般的に、実施するのに1～12時間かかる。炭素含有供給原料ガスが、円筒形反応器を使用する当技術分野で一般的である端部ではなく、反応器の中心で導入されるという事実少なくとも部分的に起因して、両操作は、本開示による反応器内で起こる。還元プロセスは、繊維材料が加熱されたゾーンに入る際に起こる。この時点までに、ガスは、（水素ラジカル相互作用を介して）触媒を還元する前に、壁と反応し、冷えるための時間を有している。還元が起こるのは、この移行領域である。システム内の最も熱い等温ゾーンでカーボンナノチューブ成長が起こり、最大の成長速度は、反応器の中心付近のガス入口の近位で発生する。

40

## 【0088】

いくつかの実施形態では、例えば、トウまたはロービングを含めた、緩く結びついた繊維材料が使用される場合（例えば、ガラスロービング）、連続プロセスは、トウまたはロービングのストランド（撚りひも）および/またはフィラメントを開織する工程を含むこ

50

とができる。したがって、トウまたはロービングが巻き取られていない場合、これは、例えば、真空ベース繊維開繊システム (fiber spreading system) を使用して開繊することができる。例えば、相対的に堅い場合のあるサイズ剤処理されたガラス繊維ロービングを使用する場合、ロービングを「軟化させて」、繊維の開繊を促進するために、追加の加熱を使用することができる。個々のフィラメントを含有する開繊された繊維は、十分バラバラに広げてフィラメントの表面積全体を露出させ、したがって、ロービングを後続のプロセス工程においてより効率的に反応させることができる。例えば、開繊されたトウまたはロービングは、上述したプラズマシステムから構成される表面処理工程を通過することができる。次いで、粗面化された、開繊された繊維は、カーボンナノチューブ形成触媒ディップ浴を通過することができる。結果物は、その表面上で放射方向に分布した触媒粒子を有するガラスロービングの繊維である。次いでロービングである触媒を積んだ繊維は、上述した矩形チャンバーなどの適切なカーボンナノチューブ成長チャンバーに入り、そこで、フロースルー大気圧 CVD (flow through atmospheric pressured CVD) またはプラズマ促進 CVD プロセスが使用されることによって、1 秒当たり数ミクロンもの高い速度でカーボンナノチューブが合成される。現時点で放射方向に整列したカーボンナノチューブを有するロービングの繊維は、カーボンナノチューブ成長反応器を出る。

10

【0089】

本発明の様々な実施形態の活動に実質的に影響しない改変も、本明細書に提供される本発明の定義内に含まれることが理解される。したがって、以下の実施例は、本発明を例示するが、限定しないことが意図されている。

20

【実施例 1】

【0090】

エポキシ樹脂と電解質の混合物を様々な比率で調製し、電場の存在下または非存在下で硬化させた。試験データを表 1 に要約する。

【0091】

【表 1】

表 1

エントリ	硬化の間の 電場? (Y/N)	電解質: ポリマー樹脂	正規化された イオン伝導率 (S/cm)
1	n/a	100:0	$9.2 \times 10^{-3}$
2	Y	80:20	$2.5 \times 10^{-3}$
3	N	80:20	$1.1 \times 10^{-3}$
4	N	70:30	$4.6 \times 10^{-4}$
5	N	60:40	$6.0 \times 10^{-5}$
6	Y	50:50	$5.5 \times 10^{-4}$
7	N	50:50	$1.9 \times 10^{-5}$

30

40

【0092】

表 1 に示したように、最大のイオン伝導性が純粋な電解質 (エントリー 1) で観察され

50

た。ポリマー樹脂を電解質と組み合わせたとき、導電率は、予期されたように、エントリー 1 と比較して低減した。しかし、エントリー 2 と 3 およびエントリー 6 と 7 を互いに比較すると、重合が電場の存在下で行われた場合、イオン伝導性は著しくより高いことが分かる。80 : 20 の電解質：ポリマー樹脂混合物の場合では、重合の間に電場を印加すると、2.3 倍高い伝導率をもたらした（エントリー 2 および 3）。50 : 50 の電解質：ポリマー樹脂混合物の場合では、重合の間に電場を印加すると、さらにより顕著な効果をもたらした。電場の存在下で重合させた試料について、28.9 倍高い伝導率が観察された（エントリー 6 および 7）。エントリー 4 と 7 を比較すると、重合の間に電場を印加すると、20% より少ない電解質の存在下で、同じ程度の伝導率を維持することが可能になることが分かる。

10

#### 【0093】

弾性剛性に対する効果は、電解質がポリマーマトリックスに含められたとき、非常に顕著であった。100% のポリマーマトリックスで、弾性剛性は 2110.5 MPa であった。50 重量% の電解質を含めたとき、弾性剛性は、わずか 2.17 MPa に著しく低下した。この挙動は、イオン伝導性ポリマーは、理想的なセル状固体として挙動しないことを示す。

#### 【0094】

本発明を、開示した実施形態を参照して説明してきたが、当業者は、これらの実施形態が本発明の単に例示的なものであることを容易に理解するであろう。本発明の精神を逸脱することなく、様々な改変を行うことができることが理解されるべきである。本明細書の教示の利益を有する当業者に明らかな、異なるが等価な様式で本発明を改変および実施することができるので、上記に開示した特定の実施形態は、単に例示的なものである。さらに、以下の特許請求の範囲に記載した以外に、本明細書で示した構築物または設計の詳細への限定はまったく意図されていない。したがって、上記に開示した特定の例示的な実施形態は、変更し、組み合わせ、または改変することができ、すべてのこのようなバリエーションは、本発明の目的および精神の範囲内であるとみなされることが明白である。組成物および方法を、様々な成分または工程を「含む (comprising)」、「含有する (containing)」、または「含む (including)」観点から説明しているが、組成物および方法は、様々な成分および操作「から本質的になり」またはこれら「からなる」場合もある。上記に開示したすべての数値および範囲は、ある程度の量変化し得る。下限および上限を含む数値範囲が開示されているときはいつでも、より広い範囲内に入る任意の数値および任意のより狭い範囲 (subrange) が具体的に開示されている。また、特許請求の範囲内の用語は、特許権所有者によって別段に明示的かつ明確に定義されていない限り、平易な通常の意味を有する。本明細書、および参照により本明細書に組み込まれている場合のある 1 つまたは複数の特許文献または他の文献中の単語または用語の使用法において何らかの矛盾がある場合、本明細書と一致する定義が採用されるべきである。

20

30

#### 【0095】

##### 関連出願の相互参照

本願は、その全体が参照により本明細書に組み込まれている、2010 年 12 月 2 日に  
出願された米国仮特許出願第 61 / 419, 224 号からの米国特許法第 119 条下での  
優先権の利益を主張する。

40

#### 【0096】

連邦政府による資金提供を受けた研究開発の記載

適用なし。

【図 1 A】

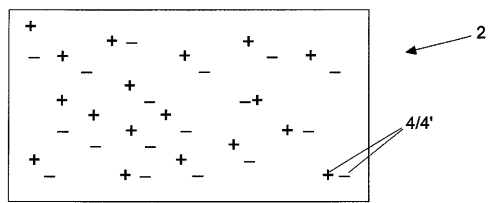


FIG. 1A

【図 1 B】

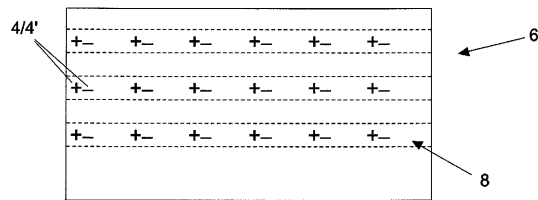


FIG. 1B

【図 2】

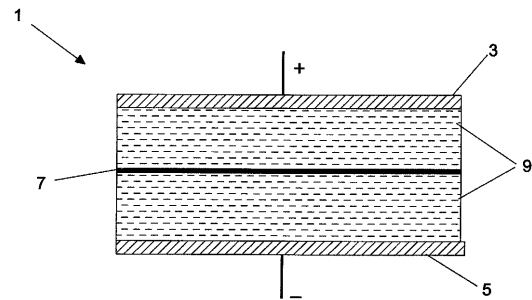


FIG. 2

【図 3】

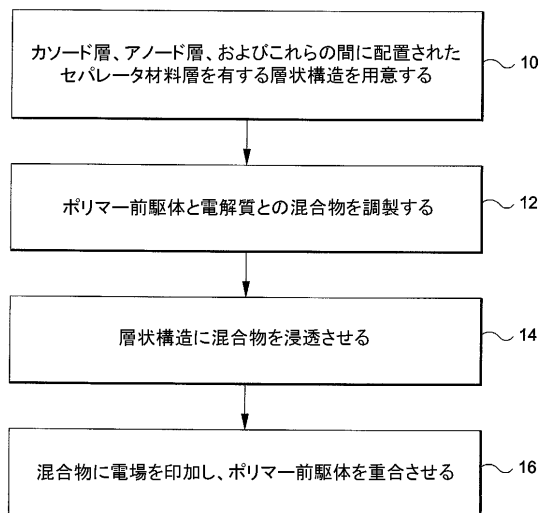


FIG. 3

【図 4】

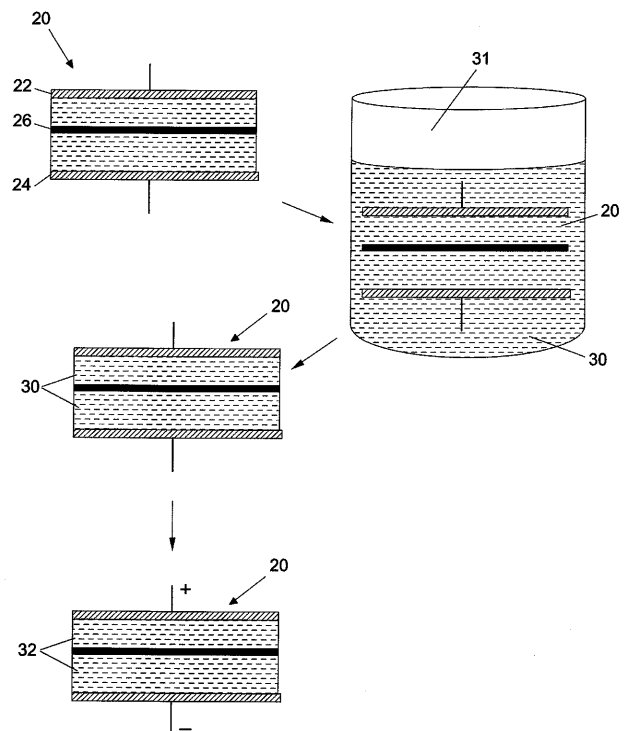


FIG. 4



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2011/061520
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(B) - H01M 6/18 (2012.01) USPC - 429/492 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - H01M 4/90, 4/96, 6/14, 6/16, 6/18 (2012.01) USPC - 429/189, 304, 465, 479, 484, 491, 492 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) MicroPatent, Google Patents, Google Scholar		
<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 — Y	US 5,223,353 A (OHSAWA et al) 29 June 1993 (23.06.2003) entire document	1-9, 12, 14-15, 17, 19-26, 28-29 — 10-11, 13, 16, 18, 27
Y	US 4,728,399 A (MOEHWALD) 01 March 1988 (01.03.1988) entire document	10, 16
Y	US 2007/0003817 A1 (UMEDA et al) 04 January 2007 (04.01.2007) entire document	11, 18
Y	US 2010/0178825 A1 (SHAH et al) 15 July 2010 (15.07.2010) entire document	13, 27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 08 March 2012		Date of mailing of the international search report <b>21 MAR 2012</b>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード ( 参考 )
<b>H 0 1 B 13/00 (2006.01)</b>	<b>H 0 1 B</b>	<b>13/00</b>	<b>Z</b>
<b>H 0 1 B 1/06 (2006.01)</b>	<b>H 0 1 B</b>	<b>1/06</b>	<b>A</b>
<b>C 0 8 L 63/00 (2006.01)</b>	<b>C 0 8 L</b>	<b>63/00</b>	<b>C</b>
<b>C 0 8 K 7/06 (2006.01)</b>	<b>C 0 8 K</b>	<b>7/06</b>	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(74)代理人 100116894  
弁理士 木村 秀二

(74)代理人 100130409  
弁理士 下山 治

(74)代理人 100188857  
弁理士 木下 智文

(72)発明者 パージェス, ウィリアム, パトリック  
アメリカ合衆国 メリーランド州 2 1 0 4 8, フィンクスバーグ, サンディマウント ロード 2 3 0 9

(72)発明者 フライシャー, コーリー, アダム  
アメリカ合衆国 メリーランド州 2 1 0 4 5, コロンビア, ブライト ドーン コート 5 2 6 5

(72)発明者 リュウ, ハン  
アメリカ合衆国 メリーランド州 2 1 0 9 3, ルーサーヴィル - ティモニアム, ソルトヒル コート 2 8

F ターム(参考) 4J002 AA001 BB031 BB121 BC031 BD141 BF001 BG101 CC031 CD001 CE001  
CF221 CG001 CH091 CL001 CM041 DA017 DD016 DD056 DE056 DG046  
DH026 EN136 EV296 EW176 EY016 FA047 FD017 FD116 GQ02 HA08  
5G301 CA16 CA17 CA30 CD01 CE01  
5H024 FF01 FF22  
5H028 FF08  
5H029 AJ02 AJ06 AJ11 AM16 BJ12