

(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2017-532723

(P2017-532723A)

(43) 公表日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/04 (2006.01)	HO 1 M 10/04 Z	5 H O 1 7
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	5 H O 2 8
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M 4/04 Z	5 H O 5 0
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 4/60 (2006.01)	HO 1 M 4/60	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2017-511338 (P2017-511338)	(71) 出願人	502205846
(86) (22) 出願日	平成27年8月24日 (2015. 8. 24)		サントル ナショナル ドゥ ラ ルシェ
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月6日 (2017. 4. 6)		ルシュ シアンティフィク
(86) 国際出願番号	PCT/IB2015/056403		フランス国 パリ セデックス 1 6 リ
(87) 国際公開番号	W02016/030806		ュ ミシエルーアンジュ 3
(87) 国際公開日	平成28年3月3日 (2016. 3. 3)	(71) 出願人	514058706
(31) 優先権主張番号	14306341.0		ユニヴェルシテ・ドゥ・ボルドー
(32) 優先日	平成26年8月29日 (2014. 8. 29)		フランス・F-33000・ボルドー・ブ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ラース・ペイ・ベルラン・35
		(71) 出願人	517059193
			アンスティトゥー ポリテクニク ドゥ
			ボルドー
			フランス国 エフ-33402 タランス
			セデックス アヴニユ デュ ドクトル
			アルペール シュヴァイツァー 1
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 小型化された電気化学セルの製造方法及び小型化された電気化学セル

(57) 【要約】

本発明は小型化された電気化学セルの製造方法及び小型化された電気化学セルに関する。本発明の方法は多孔質電極からなり、電気絶縁材料からなるコロイド粒子（3、30、300、3000、30000）のコロイドテンプレート（10）を導電性材料からなる基板（S2）上に形成するステップa）と、反復ユニットを形成する少なくとも3つの交互層（4'、6'、5'、50'）：（これらの3つの交互層（4'、6'、5'、50'）は電子伝導性材料又は半導体材料からなり、中間層（6'）はそれぞれ上層、下層を構成して電極に必要な材料である材料M₁及びM₂とは異なる材料M₃からなり、前記材料M₃は前記材料M₁及びM₂の標準電位よりも低い標準電位を有する）を前記コロイドテンプレートの空所（4、5、6）に電着によって堆積するステップb）と、中間層（6'）の前記材料M₃を除去するステップc）と、及び上層及び下層（4'、5'、50'）のコロイド粒子（3、300）を除去して望ましい電極（4''、5''、50''）を得るステップd）とを含む。本発明は電気化学分野で様々な応用することができ、特に分析目的に利用できる。

【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質電極からなる小型化された電気化学セルの製造方法であって、

a) 電気絶縁材料からなるコロイド粒子 (3、30、300、3000、30000) のコロイドテンプレート (10) を導電性材料からなる基板 (S2) 上に形成するステップと、

b) 反復ユニットを形成する少なくとも3つの交互層 (4'、6'、5'、50') : (これらの3つの交互層 (4'、6'、5'、50') は電子伝導性材料又は半導体材料からなり、中間層 (6') はそれぞれ上層、下層を構成して電極に必要な材料である材料 M₁ 及び M₂ とは異なる材料 M₃ からなり、前記材料 M₃ は前記材料 M₁ 及び M₂ の標準電位よりも低い標準電位を有する) を前記コロイドテンプレートの空所 (4、5、6) に電着によって堆積するステップと、

c) 中間層 (6') の前記材料 M₃ を除去するステップと、及び

d) 上層及び下層 (4'、5'、50') のコロイド粒子 (3、300) を除去して所望の電極 (4"、5"、50") を得るステップと、を含む電気化学セルの製造方法。

【請求項 2】

ステップ a) で得られた電気化学セルに導電性材料からなる接続ワイヤ (8) を付けるステップ e) をさらに含む、請求項 1 に記載の電気化学セルの製造方法。

【請求項 3】

前記基板 (S2) は円筒形状であり、コロイドテンプレート (10) を形成するステップ a) は円筒の周囲で実行されて、同軸配置の電極 (4"、5"、50") を得る、請求項 1 又は 2 に記載の電気化学セルの製造方法。

【請求項 4】

前記基板 (S2) は平面基板であり、それにより平面形状の電極 (4"、5") を得る、請求項 1 に記載の電気化学セルの製造方法。

【請求項 5】

前記基板 (S2) は剛性支持材 (S1) 上に載置される、請求項 1～4 のいずれかに記載の電気化学セルの製造方法。

【請求項 6】

ステップ b) で最大 9 までの反復ユニット (4'、6'、5') が堆積され、各反復ユニットの上層 (5'、50') がそれに続く反復ユニットの下層を形成して中間層 (6') によってカバーされる、請求項 1～5 のいずれかに記載の電気化学セルの製造方法。

【請求項 7】

各反復ユニットの上層及び下層 (4'、5'、50') のコロイド粒子 (3、300、30000) を除去するステップ d) の前でありかつ中間層 (6') を除去するステップ c) の後にステップ c) で得られた中間層 (6') の空所を非導電性材料で埋めるステップ c1) と、及び

ステップ c1) の後でありかつステップ d) の前及び／又は後及び／又は最中に、中間層 (6') のコロイド粒子 (30、3000) を除去するステップ d1) と、をさらに含む、請求項 1～6 のいずれかに記載の電気化学セルの製造方法。

【請求項 8】

前記中間層 (6') の材料 M₃ を除去するステップ c) の後でありかつ上層及び下層 (4'、5'、50') のコロイド粒子 (3、300、30000) を除去するステップ d) の前に、

テンプレート (10) の表面から基板 (S2) までのコロイド粒子 (3、30、300、3000、30000) のカラム (7) を化学的に溶解するステップ c'1) と、

ステップ c) で得られたカラム (7) を非導電性材料で埋めるステップ c'2) と、

ステップ c'2) の後でありかつステップ d) の前及び／又は後及び／又は最中に、中間層 (6') のコロイド粒子 (30、3000) を除去するステップ d'1) と、をさらに含む、請求項 1～6 のいずれかに記載の電気化学セルの製造方法。

【請求項 9】

前記基板（S 2）はAu、Ag、ガラス体C、Pt及びインジウムスズ酸化物（ITO）から選ばれた材料からなる、請求項 1～8 のいずれかに記載の電気化学セルの製造方法。

【請求項 10】

前記材料M₁、M₂、及びM₃は、Pd、Ag、Cr、Au、Pt、Cu、Ni、Zn、ポリピロール（PPy）、ポリアニリン（PAni）、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリ（3、4-エチレンジオキシチオフェン）：ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（PEDOT：PSS）から相互に独立して選ばれる、請求項 1～9 のいずれかに記載の電気化学セルの製造方法。

10

【請求項 11】

前記支持材（S 1）はガラス及びプラスチックから選ばれた材料からなる、請求項 1～10 のいずれかに記載の電気化学セルの製造方法。

【請求項 12】

前記粒子（3、30、300、3000、30000）は球体形状を有し、SiO₂及び電気絶縁ポリマー、好ましくはポリスチレンから相互に独立して選ばれた材料からなる、請求項 1～11 のいずれかに記載の電気化学セルの製造方法。

【請求項 13】

前記粒子（3、30、300、3000、30000）は直径が20～2000nm、好ましくは100～1200nmである、請求項 1～12 のいずれかに記載の電気化学セルの製造方法。

20

【請求項 14】

ステップc）は電気化学溶解により実行される、請求項 1～13 のいずれかに記載の電気化学セルの製造方法。

【請求項 15】

ステップa）におけるコロイドテンプレート（10）の形成はラングミュアープロジェクト堆積法又は電気泳動堆積法又は両方の組合せにより実行される、請求項 1～14 のいずれかに記載の電気化学セルの製造方法。

【請求項 16】

各層（4、5、6）は相互に独立して0よりも大きくかつ100μm以下の厚さを有する、請求項 1～15 のいずれかに記載の電気化学セルの製造方法。

30

【請求項 17】

前記基板（S 2）及び前記支持材（S 1）は相互に独立して1mm²～100cm²の表面を有する、請求項 4～16 のいずれかに記載の電気化学セルの製造方法。

【請求項 18】

前記基板（S 2）及び前記支持材（S 1）は相互に独立して5μm～10mmの直径を有する、請求項 3及び5～16 のいずれかに記載の電気化学セルの製造方法。

【請求項 19】

導電性材料からなる基板S 2を含み、基板表面には少なくとも1の、及び最大9までの反復ユニットが載置されており、各反復ユニットは以下の層：

40

- －マクロ多孔質の導体又は半導体材料M 1からなり第1電極（4''）を形成する下層、
- －最大寸法が20～2000nm、好ましくは100～1200nmであり、電気絶縁性材料からなるコロイド粒子（30）の中間層、及び
- －マクロ多孔質の電子伝導性又は半導体材料M 2からなり第2電極（5''）を形成する上層、のスタックからなり、

前記第1の反復ユニットの第1電極（4''）を形成する下層は基板S 2の表面に接し、各反復ユニットの第2電極（5''）を形成する上層は後に続く反復ユニットが存在する場合には第1電極を形成する下層となる、小型化された電気化学セル。

【請求項 20】

前記第1電極（4''）を形成する下層及び前記第2電極（5''）を形成する上層はコロ

50

イド粒子（３０）を含み、

－コロイド粒子（３０）の中間層は不連続であり、及び

－下層、中間層、及び上層のコロイド粒子（３０）は電気化学セルの基板Ｓ２の表面から始まり、最後の上層の上面で終わるカラムを形成している、請求項１に記載の小型化された電気化学セル。

【請求項２１】

導電性材料からなる基板Ｓ２を含み、基板表面には少なくとも１の、及び最大９までの反復ユニットが載置されており、各反復ユニットは以下の層：

－マクロ多孔質の導体又は半導体材料Ｍ１からなり第１電極（４＂）を形成する下層、

－マクロ多孔質の導体又は半導体材料Ｍ３からなる中間層（６０）、

－マクロ多孔質の電子伝導性又は半導体材料Ｍ２からなり第２電極（５＂）を形成する上層、のスタックからなり、

前記第１の反復ユニットの第１電極（４＂）を形成する下層は基板Ｓ２の表面に接し、各反復ユニットの上層は後に続く反復ユニットが存在する場合には第２電極（５＂）を形成し、及び

材料Ｍ２は材料Ｍ３よりも高い電位を有する、小型化された電気化学セル。

【請求項２２】

導電性材料からなる基板Ｓ２を含み、基板表面には少なくとも１の、及び最大９までの反復ユニットが載置されており、各反復ユニットは以下の層：

－マクロ多孔質の導体又は半導体材料Ｍ１からなり第１電極（４＂）を形成する下層、

－マクロ多孔質の電子伝導性又は半導体材料Ｍ２からなり第２電極（５＂）を形成する上層、

各反復ユニットの第２電極（５＂）を形成する上層及び第１電極（４＂）を形成する下層間に電気絶縁材料からなるカラム（７）によってギャップが維持され、前記カラムは基板Ｓ２の表面から始まり、最後の反復ユニットの上層の上面で終わり、各反復ユニットに空気中間層を形成する、小型化された電気化学セル。

【請求項２３】

前記基板Ｓ２は平面である、請求項１９～２２のいずれかに記載の小型化された電気化学セル。

【請求項２４】

前記基板Ｓ２は円筒形状である、請求項１９～２２のいずれかに記載の小型化された電気化学セル。

【請求項２５】

好ましくはガラスからなり、前記基板Ｓ２及び前記反復ユニットのスタックを支持する支持材Ｓ１をさらに含む、請求項１９～２４のいずれかに記載の小型化された電気化学セル。

【請求項２６】

前記基板Ｓ２は１００ｎｍ～１ｍｍの厚さを有する、請求項１９～２４のいずれかに記載の電気化学セル。

【請求項２７】

前記基板Ｓ２は貴金属、インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）、フッ素添加酸化スズ（ＦＴＯ）から選択された材料からなり、好ましくは金からなる、請求項１９～２６のいずれかに記載の小型化された電気化学セル。

【請求項２８】

前記材料Ｍ１、Ｍ２は、相互に独立してＰｄ、Ａｇ、Ｃｒ、Ａｕ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｚｎ、ポリピロール（ＰＰｙ）、ポリアニリン（ＰＡｎｉ）、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）：ポリ（スチレンスルホン酸）ナトリウム（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）から選ばれる、請求項１９～２７のいずれかに記載の小型化された電気化学セル。

【請求項２９】

前記材料M1、M2は同一であり好ましくは金である、請求項19～28のいずれかに記載の小型化された電気化学セル。

【請求項30】

前記材料M3はPd、Ag、Cr、Au、Pt、Cu、Ni、Zn、ポリピロール（PPy）、ポリアニリン（PAni）、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）：ポリ（スチレンスルホン酸）ナトリウム（PEDOT：PSS）から選ばれ、前記材料M3は前記材料M2より低い電位を有する、請求項20及び23～29のいずれかに記載の小型化された電気化学セル。

【請求項31】

前記電気化学セルの上層に接続されたワイヤ（8）をさらに含む、請求項19～30のいずれかに記載の小型化された電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は小型化された電気化学セルの製造方法に関する。

【0002】

本発明はさらに小型化された電気化学セルに関する。

【背景技術】

【0003】

小型化された電気化学システムにおいては、装置の全体の寸法は単一の部品のサイズに依存する。例えば、バッテリーにおいて、電解液のような腐食性あるいは有毒成分が漏れるのを防ぐために一般的にはスチールケースが使われており、それによりサイズが左右され装置の効率的な小型化が制限されている。別の例として、体内に恒久的に留まる小型医療機器（例えばグルコースセンサー）に電力を供給する埋め込み可能なバイオ燃料電池がある。そこでは皮下間質液が電解液としての役割を果たすので、ケースは必要がない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしそれでも、電気化学反応を起こすにはアノード及びカソードとして機能する少なくとも2つの独立した電極の利用が必要となる。単一の装置において独立して対処できる電極を統合することは、特に燃料電池において、電気化学セルをさらに小型化できる大きな可能性を秘めている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、高活性の表面積を備えた電極、即ちマクロ多孔質電極のみからなる、全体の厚さが例えば50 μmに小型化された電気化学セルを製造するために、コロイドテンプレートを使って上記の需要に対応する。

【0006】

本発明では、以下に示す用語は以下の意味を持つものとする：

“コロイドテンプレート”は電気絶縁材料からなるコロイド粒子のスタックを意味する。

【0007】

“コロイド粒子”はその最大寸法が20～2,000 nmであり、好ましくは100～1,200 nmの寸法を有する粒子を示す。

【0008】

“球状の粒子”は全てのポイントで同一の直径あるいは最大直径と最小直径との差が10%未満である粒子を意味する。

【0009】

“定電位堆積”とは定電位での電気化学堆積を意味する。

【0010】

10

20

30

40

50

本発明の製造プロセスについて添付図面を参照して説明する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は本発明の製造プロセスで使用するコロイドテンプレートの構造を示す。

【図2】図2はテンプレートの空所に電子伝導性材料からなる3層の異なる交互層が堆積された後の、図1のコロイドテンプレート構造を模式的に示す。

【図3】図3は2つの電極からなる本発明の第1実施形態にかかる電気化学セルの構造を模式的に示す。

【図4】図4は2つの電極を含んで得られる電気化学セルの構造の剛性を維持するために支持カラムが設けられた、本発明の第2実施形態にかかる電気化学セルの中間構造を模式的に示す。

【図5】図5は支持要素を備えた図4に示す中間構造を模式的に示す。

【図6】図6は本発明の製造プロセスの第2実施形態にかかる電気化学セルの最終構造を模式的に示す。

【図7】図7は電極への接続ワイヤを備えた本発明の第2実施形態にかかる電気化学セルの構造を模式的に示す。

【図8】図8は3つの電極からなる本発明にかかる電気化学セルの最終構造を模式的に示す。

【図9】図9は図2と同じ構造ではあるが、中間層のコロイド粒子が上層及び下層の本来の粒子の材料とは異なる材料からなる、本発明の第3実施形態にかかる構造を模式的に示す。

【図10】図10は中間層の空所を埋める材料が除去された図9に示す構造を模式的に示す。

【図11】図11は、粒子のうち上層及び下層のコロイド粒子が除去された本発明の第3実施形態で得られた電気化学セルを構成する図10の構造を模式的に示す。

【図12】図12は上部電極への接続ワイヤを含む、本発明の第3実施形態にかかる電気化学セルの最終構造を模式的に示す。

【図13】図13は図2に示す構造と同じ構造を模式的に示す。

【図14】図14は中間層の材料を除去した後の図13に示す構造と同じ構造を模式的に示す。

【図15】図15は中間層の材料の除去により残された空所が、図13の構造において中間層を形成するために元から堆積されている材料とは異なる材料により埋められた、図14に示された構造と同じ構造を模式的に示す。

【図16】図16は本発明の製造プロセスの第4実施形態に従って得られた電気化学セルの最終構造を模式的に示す。

【図17a】図17aはニッケルを硝酸溶液（13%）でエッチング除去する前の該ニッケルの中間層及び金でできた上層及び下層を備えた、実施例2で得られた構造を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【図17b】図17bは図17aで示された構造と同じ構造のSEM画像を示すが、ニッケルの中間層を硝酸溶液（13%）でエッチング除去した30分後の画像である。

【図17c】図17cは図17aで示された構造と同じ構造のSEM画像を示すが、ニッケルの中間層を硝酸溶液（13%）でエッチング除去した19時間後の画像である。

【図18】図18は比較例のコロイドテンプレートにするために下層金層、中間ニッケル層、及び上層金層を連続的に堆積することで得られた3つのクロノアンペロメトリー曲線を示す。

【図19a】図19aは金、ニッケル、金の交互層が浸透された後の実施例2のコロイドテンプレート断面のSEM画像を示す。

【図19b】図19bはシリカテンプレートの除去後マクロ多孔質ハイブリッド材料となる、図19aと同じ電極の断面のSEM画像を示す。

【図20a】図20aは硫酸溶液（24%）浸漬前のマクロ多孔質のAu-Ni-Au構

10

20

30

40

50

造断面のSEM画像を示す。

【図20b】図20bはNiエッチング溶液（硫酸溶液24%）に30分間浸漬後の図20aに示す構造のSEM画像を示す。

【図20c】図20cは該エッチング溶液（硫酸溶液24%）に19時間浸漬後の図20aに示す構造のSEM画像を示す。

【図20d】図20dは3半層コロイド粒子の空所に金の下層、ニッケルの中間層（6層コロイド粒子）、及び金の上層（5層コロイド粒子）の形成後の実施例2で得られる、より低倍率ではあるが図20cに示された構造の断面のSEM画像を示す。

【図21】図21は単一支持材に堆積されかつシリカ粒子及び／又は空気によって分離されるマクロ多孔質金電極（実施例2で得られた金電極）のサイクリックボルタンメトリー（CV）ストリッピング曲線を示す。

10

【図22】図22aおよび22bは実施例1で得られた、コロイドテンプレート金のニッケル／金層（孔サイズ690nm）を有する支持材として250μm金ワイヤの断面図を示す。

【図23】図23aおよび23bはニッケル中間層及び実施例1で得られたコロイドテンプレート溶解後の250μm金ワイヤ支持材上のマクロ多孔質Au-Ni-Au交互層（10層の690nmシリカ球）の断面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の製造プロセスのうち最もシンプルな第1実施形態は図1-3に模式的に示されている。

20

【0013】

図1に示されるように、本発明プロセスの第1ステップ（ステップa）は参照符号S2の基板の表面に形成される参照符号10のテンプレートの形成ステップである。

【0014】

参照符号3、30、300のコロイド粒子は電気絶縁材料からなる。そのような電気絶縁材料は好ましくはシリカ（SiO₂）、又は電気絶縁ポリマー好ましくはポリスチレンである。

【0015】

好ましくは、コロイド粒子は20~2000nm、好ましくは100~1200nmの直径を有する球状の粒子である。

30

【0016】

コロイド粒子3、30、300は同一の電気絶縁材料であっても、異なる電気絶縁材料であってもよい。

【0017】

本発明プロセスの第1実施形態の第2ステップ（ステップb）は図2に示される。

【0018】

このステップではテンプレート10の参照符号4、5、6の空所を埋めることで、各参照符号4'5'6'の3層の交互層が形成される。

【0019】

層4'5'6'を形成するためにコロイドテンプレート10の空所4、5、6に堆積された材料M₁、M₂、M₃は、相互に独立して電子伝導性材料又は半導体材料から選ばれる。

40

【0020】

中間層6'を構成する材料M₃は下層及び上層4'5'を構成する材料M₁、M₂とは異ならねばならない。

【0021】

さらに、材料M₃は各材料M₁、M₂の標準電位よりも低い標準電位を有することが必要である。

【0022】

50

材料 M_1 、 M_2 は同じ材料であってもよい。しかし、異なる材料でもよい。

【0023】

好ましくは、材料 M_1 、 M_2 、 M_3 は、相互に独立してPd、Ag、Cr、Au、Pt、Cu、Ni、Zn、あるいはポリピロール（PPy）、ポリアニリン（PAni）、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフェン）：ポリ（スチレンスルホン酸）ナトリウム（PEDOT-PSS）等の電子伝導性ポリマーから選ばれる。

【0024】

好ましくは、下層4'及び上層5'は金からなり、中間層6'はニッケルからなる。

【0025】

基板S2は導電性材料でなければならない。金、あるいは貴金属、インジウムスズ酸化物（ITO）、又はフッ素添加酸化スズ（FTO）等の十分な導電性を有する他の材料が好ましい。

【0026】

実際には、4'5'6'の3層は本発明では電気メッキで堆積されることが好ましい。

【0027】

基板S2の厚さは100nmから1mmの範囲で変動してもよい。したがって、コロイド粒子と層のスタックの剛性及び機械的強度を得るには、この基板S2を符号S1で示す剛性支持材の上に載置するのが良い。この支持材は例えばガラス等、絶縁性、導電性のいずれの材料で形成されてもよい。

【0028】

その後、本発明プロセスの第3ステップ（ステップC）は、図3に示すように、中間層6'を形成する材料 M_3 の除去である。この除去は適切な酸を使用するエッチングにより実施される。中間層の材料 M_3 がニッケルの場合、硝酸溶液、特に13容積%の硝酸水溶液を使うのが有利である。図17a－17cはそのような硝酸溶液による0分、30分、19時間ごとのNi層のエッチングの効果を示している。

【0029】

硫酸溶液、特に24容積%の H_2SO_4 を含有する水溶液を使用してもよい。

【0030】

図20a－20cはそのような溶液による0分、30分、19時間ごとの中間Ni層のエッチングの効果を示している。

【0031】

このステップc)で得られる構造は、図3に示すように以下により構成される。

- －支持材S1の層
- －導電性材料の基板S2
- －コロイド粒子3が埋め込まれた材料 M_1 からなる層4'
- －コロイド粒子30のスタック、そして最後に
- －コロイド粒子300が埋め込まれた材料 M_2 からなる層5'

本発明プロセスの第1実施形態の次のステップ（ステップd）は層4'5'のコロイド粒子の除去である。この除去は、化学溶解によって実行され、特にコロイド粒子がシリカによって形成される場合はHFを使って溶解が実行される。

【0032】

本発明の製造プロセスの第1実施形態により得られる電気化学セルの最終構造は、剛性支持材S1と、その上に載置され導電性材料からなる基板S2と、及びこの基板S2上の：

- －粒子3の除去によりマクロ多孔質となり、第1電極4"を形成する電子伝導性又は半導体材料 M_1 からなる層；
- －粒子300の除去によりマクロ多孔質となり、材料 M_2 からなる層5"によって構成される第2電極；

コロイド粒子30の層によって維持される、第1電極4"及び第2電極5"間のギャッ

10

20

30

40

50

ブ；から成る。

【0033】

本発明の第1実施形態にかかる小型化された電気化学セルの最終構造は2つの電極のみから構成されているが、3層の交互層からなる必要数の新規ユニットを形成することにより、より多くの電極から、具体的には最大19の電極から構成され得ることは、当業者にとって明白である。この場合、3つの電極からなる電気化学セルの構造が模式的に示された図8が示すように、この（これらの）新規ユニット下層は先行するユニットの上層であり、これら3つの電極は、そこからコロイド粒子3が除去された層4'と、そこからコロイド粒子300が除去された層5'と、及び、そこからコロイド粒子30000が除去された層50'である。

10

【0034】

このように最初の反復ユニットを形成する3層の交互層（4'5'6'）の上層5'は、図8に示すように、層5'50'及び粒子3000からなる次の反復ユニットの下層となる。

【0035】

もちろん、第2反復ユニットの中間層の空所を埋める材料の電位は、層5'の材料M₂の電位よりも、従って図8に示された層50'に相当する層の空所を埋める材料の電位よりも低い電位とされねばならない。

【0036】

さらに、図1-6において、基板S2と支持材S1は平面形状であるが、本発明の製造プロセスの別の実施形態では、基板S2（及び存在する場合支持材S1）は円筒形であってもよく、層の反復ユニットはこの（これらの）円筒の周囲に堆積し、それにより同軸配置の電極を得ることができる。

20

【0037】

本発明の製造プロセスの上記第1実施形態において、構造統合性及び電極間のギャップは2つの電極間に残留するコロイド粒子30及び3000の存在により維持されている。このギャップは短絡を防止するために必要とされる。

【0038】

構造統合性及び電極間のギャップを維持する別の可能性は図4-7に示されている。

【0039】

本発明の製造プロセスのこの第2実施形態においては、本発明の製造プロセスの第1実施形態として図3に示す電気化学セルの電極となる層4'5'50'のコロイド粒子の除去で終わるのではなく、ステップc)の後にコロイド粒子3、30、300、3000、30000を除去することで図4の参照符号7に示す空のカラムを形成するさらなるステップc'1)が実行される。

30

【0040】

例えば、コロイド粒子がシリカでできている場合、カラム7が形成されるべき上層の表面にHFを数滴落とすと、空間的に選択されたコロイド粒子の部分的溶解が得られる。

【0041】

コロイド粒子がポリスチレン場合、HFの代わりにアセトンの溶媒が使われる。

40

【0042】

その後、図5に模式的に示されるように、ステップc'2)において空カラム7（上層5'から基板S2に至る除去）は電気絶縁材料によって埋められてカラム7'が形成される。

【0043】

この電気絶縁材料はどのような電気絶縁材料であってもよい。しかし、それはカラム7に浸透されねばならないので、好ましくは常温で液体もしくは流体であってその後硬化する材料か、あるいはCVD又はALDで堆積され得る材料であることが好ましい。

【0044】

そのような支持カラムが図5において参照符号7'で示されている。

50

【0045】

その後、図6に示されるように、ステップd)の前後又は実行中に実行され得るステップd'1)においてコロイド粒子30が除去される。

【0046】

得られた電気化学セルではカラム7'によって短絡が防止される。

【0047】

本発明の製造プロセスの全ての実施形態において、その後電極に図7に示す参照符号8のワイヤが付けられ、本発明の第2実施形態にかかる電気化学セルの最終構造は、図7に示すように、その一表面が基板S2によりカバーされた支持材S1；それ自体が第1電極4"でカバーされた基板S2；第1電極4"；第1電極の上にこの電極4"から分離された電極5"；カラム7'によって支持された電極4"及び5"間のギャップから構成されている。ワイヤ8は電気化学セルの上部電極を装置と接続するものである。

10

【0048】

本発明の製造プロセスの第3実施形態を図9-12に模式的に示す。

【0049】

この実施形態では、2つの電極間のギャップは該2つの電極間に多孔質の中間層を形成することで維持される（つまりコロイド粒子を必要としない）。

【0050】

より詳細には、本発明の製造プロセスの第3実施形態における第1ステップは、中間層のコロイド粒子30が上層及び下層のコロイド粒子3、300の材料とは異なる材料で構成されねばならないことを除けば、本発明の製造プロセスの他の実施形態と同じである。

20

【0051】

中間層のコロイド粒子30の材料は、例えば、コロイド粒子3及び300がシリカの場合はポリスチレンあるいはその逆の電気絶縁材料とされねばならない。

【0052】

本発明の製造プロセスの第3実施形態における第2ステップのステップb)において得られた構造は、図9に示すように、支持材S1と；基板S2と；コロイド粒子3が埋め込まれた下層4'と；コロイド粒子3と異なる材料で形成されたコロイド粒子30が埋められ、下層4'をカバーする中間層6'と；中間層6'のコロイド粒子30とさらに異なる材料で形成されたコロイド粒子300が埋められ、中間層6'をカバーする上層5'とからなっている。

30

【0053】

その後、本発明の製造プロセスの第1実施形態に示したように、中間層の空所を埋める材料が除去される。

【0054】

基板S2によってカバーされた支持材S1と；下層4'によってカバーされた基板S2と；コロイド粒子3が埋められ、コロイド粒子30によってカバーされた下層4'と；上層5'によってカバーされたコロイド粒子30と；コロイド粒子300が埋められた上層5'とから構成された、図10において示された構造が得られる。

【0055】

その後コロイド粒子3及び300が層4'5'から除去される。

40

【0056】

得られた構造は、図11に示すように、基板S2によってカバーされた支持材S1と；多孔質層4"によってカバーされた基板S2と；コロイド粒子30によってカバーされた多孔質層4"と；上層多孔質層5"によってカバーされたコロイド粒子30と；上層多孔質層5"とから構成されている。

【0057】

本発明の製造プロセスの第3実施形態により得られる電気化学セルを図12に示す。

【0058】

図12に示すように接続ワイヤ8が上層電極にリンクし、電気化学セルの構造は支持材

50

S 1 と；基板 S 2 と；多孔質層 4 ” と；コロイド粒子 3 0 と；上層多孔質層 5 ” と；及び電極に対応するワイヤとから構成されている。

【0059】

本発明の製造プロセスの第 4 実施形態において、上層と下層間のギャップは多孔質中間層で維持されており本発明の第 1、第 3 実施形態のようにコロイド粒子で維持されていない。

【0060】

本発明の製造プロセスの第 4 実施形態を図 1 3－1 6 で模式的に示す。

【0061】

本発明の製造プロセスの第 4 実施形態において、第 1 ステップは第 1、第 2、第 3 実施形態と同じである。即ち、コロイド粒子からなるテンプレートが基板 S 2 に形成され、この基板 S 2 は剛性の支持材 S 1 の上に随意存在する。

【0062】

その後図 1 3 に示すように、コロイド粒子 3、3 0、3 0 0 間の空所が本発明の別の実施形態として定義された材料 M 1、M 2、M 3 によって埋められる。

【0063】

そして図 1 4 に示すように、ステップ c) において、中間層 6' の材料 M 3 が除去される。

【0064】

得られる構造は、図 1 4 に示すように、支持材 S 1 と；基板 S 2 と；コロイド粒子 3 が埋められ、コロイド粒子 3 0 によってカバーされた第 1 下層 4' と；上層 5' によってカバーされたコロイド粒子 3 0 と；コロイド粒子 3 0 0 が埋められた上層 5' とから構成されている。

【0065】

その後図 1 5 に示すように、ステップ c 1) において、ステップ d 1) でコロイド粒子 3 0 間に形成された空所は TiO_2 等の電気絶縁材料によって埋められる。

【0066】

このステップで得られる構造は支持材 S 1 と；基板 S 2 と；コロイド粒子 3 が埋められた下層 4' と；コロイド粒子 3 0 が埋められ層 5' によってカバーされた、図 1 5 において参照符号 6 0 で示された層と；コロイド粒子 3 0 0 が埋められた層 5' とから構成されている。

【0067】

その後、図 1 6 に示すように、ステップ c 1) の後に実行され、ステップ d) の前後又は中途に実行されるステップ d 1) において、コロイド粒子 3 0 が除去される。その後参照符号 8 のワイヤによって電極が処置される。

【0068】

この第 4 実施形態は、粒子 3、3 0、3 0 0 を選択的に除去できるので有利である。

【0069】

このように本発明の第 4 実施形態では、電気化学セルの最終構造は図 1 6 に示すように、マクロ多孔質上層 5 ” からマクロ多孔質層 6 0' によって分離されたマクロ多孔質層 4 ” にそれ自体がカバーされる、基板 S 2 によってカバーされた支持材 S 1 から構成されている。

【0070】

本発明の製造プロセスの全ての実施形態において、得られた電気化学セルの電極を機能化するために更なるステップが実行される。

【0071】

本発明がより良く理解されるために、本発明のプロセスを実行するベストモードの実施例をそれに限定されることなく説明のために以下に行う。

【0072】

実施例 1：同軸マクロ多孔質金電極の製造

10

20

30

40

50

1. サンプルの準備

金のマイクロワイヤ ($d = 250 \mu\text{m}$) が 3 cm 長に切断され、2 枚の顕微鏡スライドガラス間で微弱な圧延により伸ばされた。

【0073】

2. サンプルの洗浄と親水化

サンプルを洗浄し親水化するために、得られた金マイクロワイヤはピラニア溶液に 2 回 10 分間浸すか UV オゾンまたは O_2 プラズマに晒すことができる。

【0074】

使用したピラニア溶液はそれぞれ容積比 $75\% \text{ v/v} - 25\% \text{ v/v}$ の濃硫酸 ($w = 98\%$) と高濃度過酸化水素 ($w = 30\%$) を混合して用意した。

10

【0075】

洗浄ステップの後、サンプルをミリ Q 水 (浄水) で十分にすすいで、圧縮空気で乾燥させた。

【0076】

3. シリカ粒子の合成と共有結合修飾

シリカ粒子は、ストーバーのような (W. Stober, A. Fink, E. Bohn “ミクロンサイズの単分散シリカ球の制御された成長” J. Colloid Interface Sci. 1968, 26, 62) 形成されたケイ酸の塩基性溶液及び重縮合におけるオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) の加水分解に基づいた手順を用いて合成された。

20

【0077】

合成されたシリカ粒子は、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) とのカップリング反応を使って共有結合的に官能基を有している。

【0078】

3. 1. シリカ粒子の合成

シリカビーズの合成は、シングルシリンジポンプシステムを使って、TEOS-無水エタノール混合物 (合成混合物) の無水エタノール及びアンモニアを入れた三つ口フラスコへの添加を制御することにより、常温での一段階合成として行われた。このフラスコは攪拌システム及び凝縮装置を備えていた。

【0079】

合成条件を以下に示す。

30

【0080】

【表 1】

	数値
合成混合物：	
V o l (T E O S)	5 0 m l
V o l (無水エタノール)	5 0 m l
加水分解溶液：	
V o l (アンモニア、 2 5 % 溶液)	4 0 m l
V o l (無水エタノール)	4 0 0 m l
合成溶液添加速度	8 m l / h
合成溶液添加時間	1 2 時間 3 0 分
混合速度	3 0 0 r p m
合成されたシリカ粒子の最終径	5 8 5 n m

10

【 0 0 8 1 】

20

3. 2 シリカ粒子の共有結合性官能基化

シリカ粒子は A P T E S による表面共有結合修飾を介して官能基化される。A P T E S はシリカ粒子を含むオリジナルポスト合成混合物に添加された。混合物は一晩攪拌され、翌日 A P T E S の共有結合形成が十分になされるように 1 時間 8 0 ° C に加熱した。

【 0 0 8 2 】

シリカビーズの表面被覆率が十分高まるように添加された A P T E S の量は計算値の 1 0 倍にした。

【 0 0 8 3 】

A P T E S の十分な分量の計算（以下に記載）は 2 つの A P T E S 分子がシリカナノ粒子の表面の 1 nm^2 をカバーすること及びシリカナノ粒子密度が 2.2 g/cm^3 であるとの幾何的な考察に基づいている。

30

【 0 0 8 4 】

A P T E S の必要な分量の計算

$$\rho \text{ (シリカ密度)} = 2.2 \text{ g/cm}^3$$

$$r \text{ (粒子半径)} = 292.510 - 9 \text{ m}$$

$$V \text{ (粒子体積、m}^3\text{)} = 4/3 r^3 \pi$$

$$m \text{ (粒子質量、g)} = V * \rho * 1e6$$

$$\text{シリカのグラム当たりの球数} = 1 \text{ g/m}$$

$$1 \text{ 球の側面積 (m}^2\text{)} = 4 r^2 \pi$$

$$\text{シリカ球のグラム当たりの表面積 (m}^2\text{)} = 1 \text{ 球の面積} * \text{シリカのグラム当たりの球数}$$

40

$$\text{A P T E S 分子の数} = \text{シリカ球のグラム当たりの表面積 (nm}^2\text{)} * 2 \text{ 分子}$$

$$N \text{ (モル)} = N / N_a \text{ (} N_a \text{ : アボガドロ数)}$$

$$V \text{ (A P T E S)} = n * M \text{ (A P T E S)} / \rho \text{ (A P T E S)}$$

3. 3. 共有結合修飾されたシリカ粒子の浄化

官能基化されたシリカビーズはミリ Q 水で 1 0 回すすぐことで浄化された。リンス毎に遠心分離によりバルクから上澄みを分離した。

【 0 0 8 5 】

また、ミリ Q 水に対し透析を用いてビーズを浄化した。

【 0 0 8 6 】

3. 4. 本発明の方法を用いたコロイド結晶テンプレートの作製

50

コロイド結晶テンプレートは共有結合性官能基を有するシリカナノ粒子の自己集合に基づくLangmuir-Blodgett法を用いて作製された。

【0087】

3. 5. シリカ粒子の洗浄

Langmuir膜形成に使うシリカ粒子 ($d = 585 \text{ nm}$) は、凝集を避けるために前もって10分間超音波処理を行って、無水エタノールで5回洗浄し、その都度毎にナノ粒子堆積から上澄みを分離するために遠心分離した。

【0088】

2回の連続する洗浄ステップの間に、洗浄手順を強化し拡げてバルク体とするためにシリカ粒子を数分間超音波処理した。

【0089】

3. 6. シリカ粒子の再懸濁

洗浄手順が終わった後、エタノールとクロロホルムの混合液 (各 $20\% \text{ v/v} - 80\% \text{ v/v}$) にシリカ粒子を再分散した。同じ溶媒を5分間の超音波処理を間に入れて異なる部分に添加した。

【0090】

Langmuir膜の圧縮のために作製されたばかりのシリカ粒子の懸濁液を直ちに使用した。

【0091】

3. 7. Langmuir膜及びLangmuir-Blodgett膜の作製

粒子単分子層の圧縮は (NIMA (登録商標)、type: 622) の装置によるLB装置を使って実行した。

【0092】

装置のテフロン (登録商標) コーティング表面及び可動バリアの表面をジクロロメタンで洗浄した。

【0093】

装置をミリQ水で満たし、ダスト汚染をウォーターポンプで吸い出した。シリカ粒子の懸濁液を一滴ずつ数秒間隔で浄化水面へ添加した。

【0094】

洗浄された金のマイクロワイヤの数片を保持するスライドガラスをLBのディッピング機構に装着した。

【0095】

以下のテーブルに実験パラメータを記載する。

【0096】

【表2】

パラメータ	数値
Langmuir膜の目標表面張力	通常約 6 mN/m
アップストローク速度	1 mm/min
ダウンストローク速度	63 mm/min (最大速度)
最大バリア速度	$14.5 \text{ cm}^2/\text{min}$
プログラムされた層数	代表的には約20 (必要とされる電極厚さに依存する)

【0097】

4. 同軸円筒マクロ多孔質金電極

円筒形状の同軸マクロ多孔質金電極の製造は3つの異なる工程に要約される (図1-4

10

20

30

40

50

) :

- ・ 交互金属層の電着（ステップ（b））
- ・ 硝酸を使った中間金属層エッチング（ステップ（c））
- ・ 構造の安定化と短絡防止（ステップ（c' 1）及び（c' 2））
- ・ 構造の電気化学的特性化

ステップ（b）を実行するうえで、サンプルとポテンショスタットとを電氣的に接続させるために銅箔を使用した。

【0098】

電着工程の前に、クロノアンペロメトリック曲線でワイヤ先端がいかなる貢献もできないようにするためにコロイド結晶が被覆されたワイヤの最終端をマニキュア液の小滴によりカバーした。

10

【0099】

4. 1. 交互金属層の電着（ステップ（b））

市販されている電気メッキ溶液（金に対してMetalor社のECF63、Alfa Aesar社のSemibrightニッケル溶液）を用いて、585nmシリカ粒子からなるコロイド結晶テンプレートの全体を通して金-ニッケル-金（Au-Ni-Au）の交互金属層の連続電着を実行した。

【0100】

電着はクロノアンペロメトリーを使って一定の電極電位で実施した。

【0101】

20

金属層の電着のため、作用電極（金のマイクロワイヤの上のコロイド結晶テンプレート）、基準電極（sat. Ag/AgCl）及び対電極（円筒状Pt箔）からなる3電極システムが使われた。

【0102】

- ・ 金の電着

$$E = -0.66 \text{ V vs sat. Ag/AgCl}$$

- ・ ニッケルの電着

$$E = -0.85 \text{ V vs sat. Ag/AgCl}$$

電気メッキ溶液に浸すコロイド結晶テンプレートの長さはワイヤに沿ったテンプレートの質に依存した。

30

【0103】

電気化学セル内部でサンプルを精緻に位置決めするために、微小位置決め装置が使われた。

【0104】

4. 2. ニッケル層のエッチング（ステップc）

挟まれたニッケル層は30%の硝酸によって常温で20時間エッチング処理が施され、さらに50℃で1時間加熱された。

【0105】

図5は硝酸に浸された後のニッケル層のエッチングの進行を表すSEM画像を示している。

40

【0106】

次のステップで、ミリQ水でサンプルが洗浄され、溶解されたニッケル及び硝酸が除去された。金はエッチング処理後も残る。

【0107】

4. 3. 同軸配置の安定化（ステップ（c' 1）及びc' 2））

同軸配置の安定化及び2つの多孔質の同軸金属層間の短絡防止は、5%フッ化水素酸の小滴により、シリカビーズを金のワイヤに沿って5mm単位で局所的に溶解させることで達成された。水ですすいで乾燥させて後、D'DONNA社によって商品名“Classical polish”参照番号14625で市販されているマニキュア液を無水アセトンで（1:1）で薄めたものをこれらの各エッチングスポットへ添加することにより

50

、マニキュア液を上層の多孔質金層及び２つの金層間の自由空間へ浸透させた。

【０１０８】

さらに、この構造を熱気流で乾燥させ、薄めたマニキュア液が側方に拡散して２つの電極間の溝を塞ぐことを防いだ。

【０１０９】

上記手順を２回繰り返して２つの独立した多孔質の金電極間に十分な分離スペースを確保した。

【０１１０】

４．４．シリカビーズの溶解（ステップｄ）

残っているシリカ粒子はその後５％フッ化水素酸により１０分間サンプルをエッチングして複合金属シリカ構造から除去された。

【０１１１】

以下の行程において、構造内に残っている可能性があるＨＦ溶液を除去するためにサンプルがミリＱ水に数回浸される。

【０１１２】

サンプルは２０℃～２５℃間で乾燥されて電気化学的特性化に使用された。

【０１１３】

４．５．電気化学的特性化

独立して対処できる２つの電極を備えた同軸マクロ多孔質システムの存在と安定性はサイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）によって最終的に確認できた。

【０１１４】

３電極システム：作用電極（同軸サンプル）、基準電極（sat. Ag / AgCl）、及び対電極（Ptシリンダー）を使ってＣＶ記録を実行した。

【０１１５】

実験条件を以下のテーブルに記す。

【０１１６】

【表３】

パラメータ	数値
走査速度	100 mV / s
電位窓	0 V - 1.6 V
支持電解質	0.1 M 硫酸
電解質の脱気	溶液を純アルゴンで10分間浄化した

【０１１７】

サイクリックボルタモグラム（図２１参照）から得られた酸化金の特性カソードピーク（ストリッピングピーク）に相当する電荷は電極の活性表面に正比例し、それを計算するために使うことができる。

【０１１８】

短絡がうまく回避されれば、２つの独立した同軸多孔質電極が別々に接続される場合、計算される電荷が異なることになる。２つの独立した同軸多孔質電極を一緒に接続すれば、両方の電極の累積された電荷が得られる。

【０１１９】

２つのマクロ多孔質同軸電極をシステムに別々に接続するために、導電性の銀泥を塗った薄い金ワイヤ（ $d = 100 \mu m$ ）を外側の多孔質金電極表面に接着することで外部電気接続（ワイヤ８）を行うとともに、内側の多孔質電極をコロイド結晶テンプレートの作製に使用する裸の金ワイヤに直接接続した。

【０１２０】

電極電位は電流が一定値になるまで実験中に数回サイクルさせた。

【0121】

計測中、サンプルは微小位置決めシステムを使って定位置に固定された。

【0122】

図22a-23bは交互金属層及びその後のテンプレートのコロイド粒子の溶解のSEM画像を示す。各マクロ多孔質のメタルスタックは約4つの多孔質層に拡張し、個々のスタックの厚さ(3 μm)はサンプルの全断面に亘って一様であることが分かった。別の250 μm ワイヤに堆積された金/ニッケル/金膜が図22a及び22b、図23a及び23bに示され、690nmシリカコロイド粒子の20層から構成されたコロイドテンプレートから得られる。両図のうちコロイド粒子の溶解前(図22a及び22b)又は溶解後(図23a及び23b)のいずれかにおいて、金膜を明確に識別することができ、3 μm の様な厚さが示されている。中間のニッケル層を溶解することによりこれらの同軸マクロ多孔質マイクロワイヤ電極の上部または下部金電極のいずれかに独立して対処することが可能である。

【0123】

実施例2：平面電極構造の製造

コロイドテンプレートが市販の金で被覆されたスライドガラスの平面支持体上に形成されたことを除けば、実施例1と同様に手順を進めた。

【0124】

図18は第1多孔質金層、中間多孔質ニッケル層、及び上部多孔質金層を連続堆積してコロイドテンプレートにする場合に得られた3つのクロノアンペロメトリック曲線を示す。後者はラングミュアプロジェクト(LB)法により金被覆平面スライドガラスに転移された20球体層(直径600nm)から構成される。これらの異なる曲線に示されるように、電流振動はコロイドテンプレートの第1の金の堆積だけでなく、第2、第3のニッケル及び金の堆積もそれぞれ観察できる。このような結果は既に金及びニッケルの両者の堆積に対し、それぞれの成長面が一様に、十分に整ったコロイドテンプレート構造へと進展することを示している。それにより各金属のスタックの厚さをパーフェクトにコントロールすることができ、最後のセルにおいて下部から上部に至る電極をそれぞれ分離するとともに、その寸法を独立に選択することができた。図19a、19bに示す例では、テンプレートの約5つのビーズ層が0-3 μm の厚さに相当する各メタルスタックに浸透した(第1金膜は若干厚く)。コロイドテンプレートの単一の材料の定電位堆積について、振動の振幅は浸透が進むに従って減衰する(異なるプロットの異なる電流スケール参照)。

【0125】

電着後、サンプルを壊し、その断面の特徴がSEMを使って示された。図19a)はテンプレート中予期した数の層が金とニッケル膜で満たされたことを実証している。ニッケルはSEM画像の中で両金属を識別させる金より導電性が低い。エッチングによりコロイドテンプレートが除去された図19b)に示すように、異なるメタルスタックの輪郭が明確に現れており、それらの厚さは約1 cm^2 をカバーするサンプル全体の面積に亘って一様であった。個々のスタック間の界面でマクロ多孔質金属層の非常にフラットな表面が実現している。

【0126】

次のステップで、中間ニッケル層が酸性の溶液中で溶解された。このステップで、図19b)で示されたサンプルは硫酸溶液(24%)にさらされ、進行するニッケル層の溶解が酸性溶液中に異なる浸漬時間浸された後に撮像されたSEM画像によって記録された(図20a-20c参照)。図20a)及び20b)を比較することにより、溶液中に30分浸された後ニッケル層が一部溶解されていることが分かる。7時間後(ここでは図示せず)もニッケル層は存在するが、その多孔質構造は完全に消失していた。エッチング溶液に浸して19時間後(図20c)にはニッケル層は完全に溶解されてエアギャップにより分離された2つのマクロ多孔質金膜から構成された構造が得られた。この構造を安定化させるために、ニッケルの溶解前に、サンプルの側面(断面を除くすべて)の細かな線にワ

ニス浸透させた。

【0127】

実施例3：平面電極構造の製造

2つの多孔質金属層の機構的安定性をさらに高め、結果的に起き得る崩壊を完全に防ぐために、この後少し手順を変更することもできる。2つの金属層（上、下層）及び中間ニッケル層を堆積後、コロイドテンプレート除去する代わりに、ニッケル溶解中にサンプル内にコロイドテンプレートを残しておくことで構造がさらに安定することを可能にする。図19a又は20aはコロイドテンプレートに堆積された（Au-Ni-Au）の多層構造を備えたサンプルの断面を示している。この場合、我々は、最終的な装置で上部、下部電極として作用する異なる厚さ（下部金膜に対し3/2層、上部金膜に対し5層）のマクロ多孔質金膜を作製するために電流振動を利用した。ニッケル層を溶解する前に電気接点を上部金膜に設定した。図20c）-20d）に示すように、ニッケルは完全に溶解され、サンプル断面（図20d）参照）の前長に亘って2つの金膜電極が十分に分離されていることが分かった。コロイドテンプレートがなお存在するエリアもあったが（図20b））、別のエリアでは、それは溶液によって除去されていた（図20c）、20d））。

【0128】

2つのマクロ多孔質膜電極間に短絡がないことを確認のために、それらの活性表面積が金のCVストリッピング信号を使って判定された。短絡されたサンプルの場合、CVによって検出された表面積は下部電極（電極4"）及び上部電極（電極5"）において同一であるべきである。図21に示すように、上部電極（電極5"）は下部電極（電極4"）より高い酸化及び還元ピークを示し、上部電極の活性表面積は下部電極の活性表面積より大幅に大きく、両電極間には電氣的な接続が存在しないことを示している。対照実験において、我々は両電極4"及び電極5"を作用電極として同時に接続し、CVシグナルを計測した。この場合、我々は最も高いピーク強度を観察した。金の酸化還元ピークに伴う電荷から活性表面積を計算することで、電極4"、電極5"及び一緒に接続された両電極それぞれに対して2.0、6.2、8.82 cm²の値を得た。電極4"及び電極5"に対して計算された表面積を加算することで両電極に対して計算された値とほぼ等しくなった。酸化物単分子層の還元によって決定される表面の誤差が±10%の範囲であることを考慮すれば、決定された値は両電極4"及び電極5"が相互に接続されることがなく、従って独立して対処できることを実証している。

【0129】

実施例4：平面電極構造の製造

実施例2と同様に進めたが、コロイドテンプレートは構造の断面全体に沿って5ミリメートルごとしか除去できず、その後、この除去により残ったギャップに実施例1のようにワニス導入された。

【0130】

最終構造が安定し、短絡が存在しないことが確認できた。

【0131】

本発明の方法により、本発明の主題でもある小型化された電気化学セルを得ることができる。

【0132】

本発明にかかる小型化された電気化学セルは、導電性材料からなる基板S2を含み、基板表面には少なくとも1の、及び最大9までの反復ユニットが載置されており、各反復ユニットは以下の層のスタックからなる：

- マクロ多孔質の導体又は半導体材料M1からなり第1電極4"を形成する下層、
- 最大寸法が20から2000 nm、好ましくは100から1200 nmであり、電気絶縁性材料からなるコロイド粒子30の中間層、及び
- マクロ多孔質の導体又は半導体材料M2からなり第2電極5"を形成する上層。

【0133】

本発明にかかるこの第1の小型化された電気化学セルにおいて、第1の反復ユニットの

第 1 電極 4 ”を形成する下層は基板 S 2 の表面に接している。2 つ以上の反復ユニットが存在する場合、各反復ユニットの第 2 電極 5 ”を形成する上層は後に続く反復ユニットが存在する場合には第 1 電極を形成する下層となる。

【0134】

本発明にかかる第 2 の電気化学セルは本発明の第 1 の電気化学セルと同一の構造を有するが、第 1 電極 4 ”を形成する下層及び第 2 電極 5 ”を形成する上層もコロイド粒子 3 0 を含み、コロイド粒子 3 0 の中間層は不連続であり、下部、中間、上層のコロイド粒子 3 0 は電気化学セルの基板 S 2 の表面から始まり、最後の上層の上面で終わるカラムを形成している。

【0135】

本発明にかかる第 3 の小型化された電気化学セルは導電性材料からなる基板 S 2 を含み、基板表面には少なくとも 1 の、及び最大 9 までの反復ユニットが載置されており、各反復ユニットは以下の層のスタックからなる：

- ーマクロ多孔質の導体又は半導体材料 M 1 からなり第 1 電極 4 ”を形成する下層、
- ーマクロ多孔質の導体又は半導体材料 M 3 の中間層 6 0 ’、及び
- ーマクロ多孔質の導体又は半導体材料 M 2 からなり第 2 電極 5 ”を形成する上層。

【0136】

本発明にかかるこの小型化された第 3 の電気化学セルにおいて、各下層の材料 M 2 が各中間層の材料 M 3 の電位より高い電位を持つ必要があり、各反復ユニットの第 2 電極 5 ”を形成する上層が次の反復ユニットが存在する場合の第 1 電極 4 ”を形成する下層となる。第 1 の反復ユニットの第 1 電極 4 ”を形成する下層は、もちろん、基板 S 2 の表面に接している。

【0137】

本発明にかかる第 4 の小型化された電気化学セルは導電性材料からなる基板 S 2 を含み、基板表面には少なくとも 1 の、及び最大 9 までの反復ユニットが載置されており、各反復ユニットは以下の層のスタックからなる：

- ーマクロ多孔質の導体又は半導体材料 M 1 からなり第 1 電極 4 ”を形成する下層、及び
- ーマクロ多孔質の導体又は半導体材料 M 2 からなり第 2 電極 5 ”を形成する上層。

【0138】

基板 S 2 の表面から始まり最後の反復ユニットの上層の上面で終わるカラム 7 によって、第 1 電極 4 ”を形成する下層と第 2 電極 5 ”を形成する上層との間にギャップが維持される。これらのカラム 7 は電気絶縁性材料からなる。

【0139】

本発明にかかるこの第 4 の小型化された電気化学セルにおいて、中間層はカラム 7 によって横断された気層である。

【0140】

本発明にかかる全ての小型化された電気化学セルにおいて、基板 S 2 は平面状であっても、円筒状であっても良い。

【0141】

本発明にかかる小型化された電気化学セルは支持材 S 1 を含み、その上に基板 S 2 及び反復ユニットのスタックを載置できる。

【0142】

基板 S 2 は 1 0 0 nm から 1 mm の厚さを有し、貴金属、インジウムスズ酸化物（ITO）、フッ素添加酸化スズ（FTO）から選択された材料で製造できる。

【0143】

基板 S 2 は好ましくは金で作られる。

【0144】

材料 M 1、M 2、及び存在する場合の M 3 は、Pd、Ag、Cr、Au、Pt、Cu、Ni、Zn、ポリピロール（PPy）、ポリアニリン（PAni）、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリ（3、4-エチレンジオキシチオフェン）：ポリスチレンスルホン酸

10

20

30

40

50

ナトリウム（PEDOT：PSS）等の電子伝導性ポリマーから相互に独立して選ぶことができる。

【0145】

好ましくは、材料M1、M2は同一であり、金である。

【0146】

コロイド粒子30はSiO₂及び電気絶縁性ポリマー好ましくはポリスチレンから選ばれた材料からなる。

【0147】

支持材S1は、存在する場合には、好ましくはガラスからなる。

【0148】

本発明にかかる小型化された電気化学セルは好ましくは電気化学セルの上層に接続されたワイヤ（8）をさらに含む。

【0149】

電極の厚さは調節が可能であり、好ましくは3 μmである。

【0150】

中間層の厚さも調節可能であり、好ましくは1から50 μmである。

10

【図1】

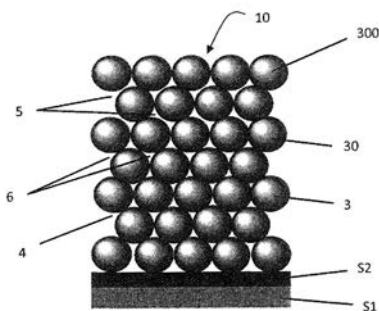


Figure 1

【図3】

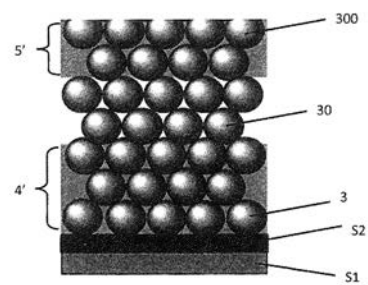


Figure 3

【図2】

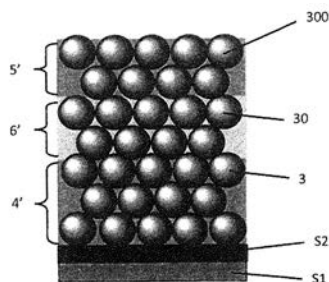


Figure 2

【図4】

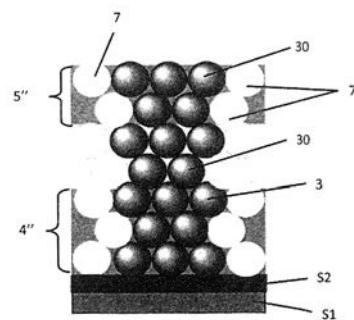


Figure 4

【図 5】

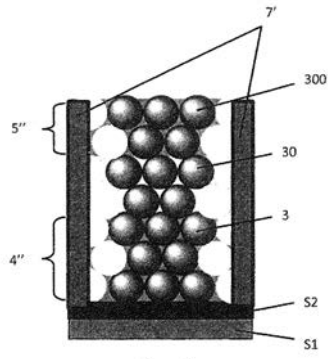


Figure 5

【図 6】

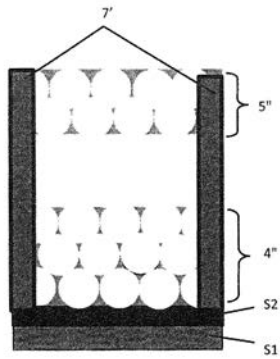


Figure 6

【図 7】

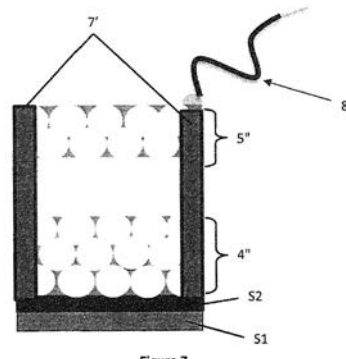


Figure 7

【図 8】

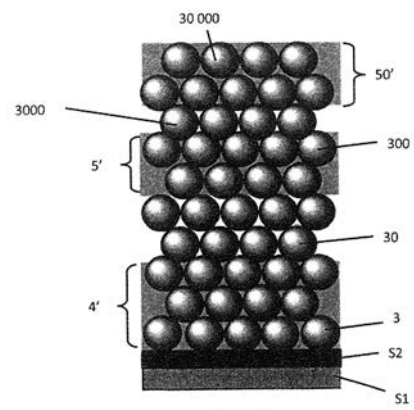


Figure 8

【図 9】

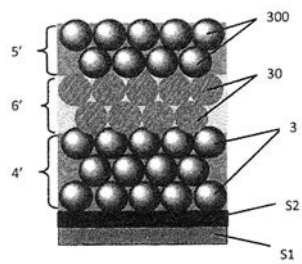


Figure 9

【図 1 1】

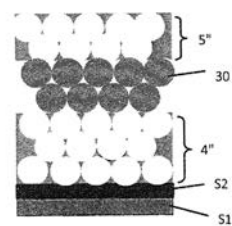


Figure 11

【図 1 0】

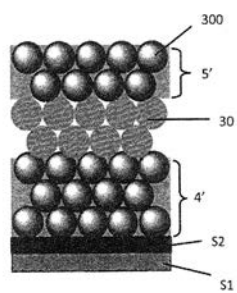


Figure 10

【図 1 2】

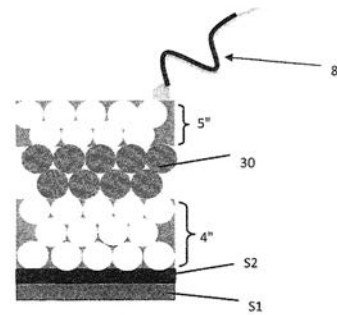


Figure 12

【図 13】

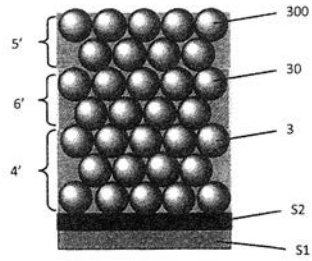


Figure 13

【図 14】

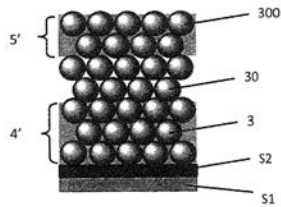


Figure 14

【図 15】

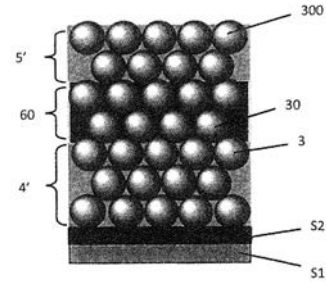


Figure 15

【図 16】

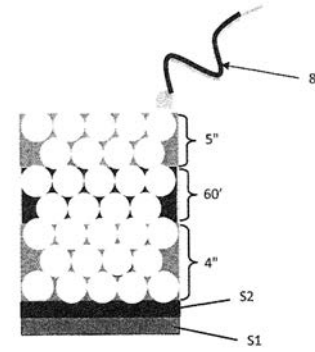


Figure 16

【図 17 a】

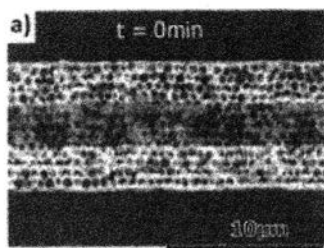


Figure 17a

【図 17 c】

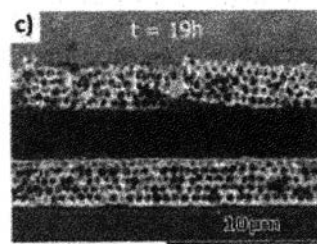


Figure 17c

【図 17 b】

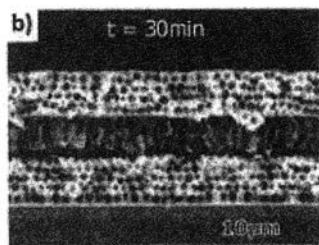


Figure 17b

【図 18】

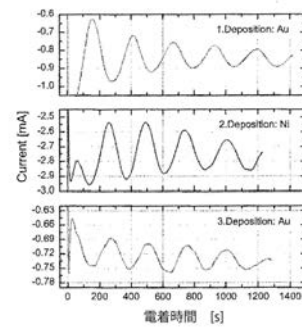


Figure 18

【図 19 a】

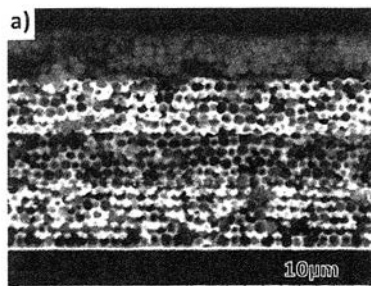


Figure 19a

【図 19 b】

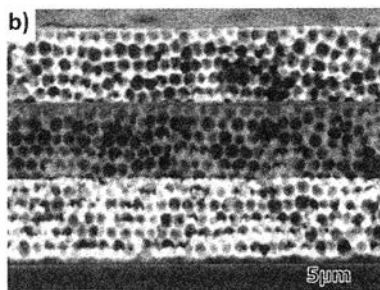


Figure 19b

【図 20 a】

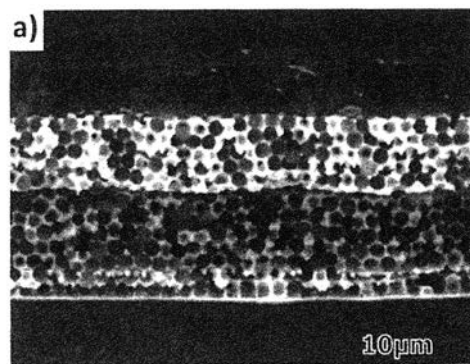


Figure 20a

【図 20 b】

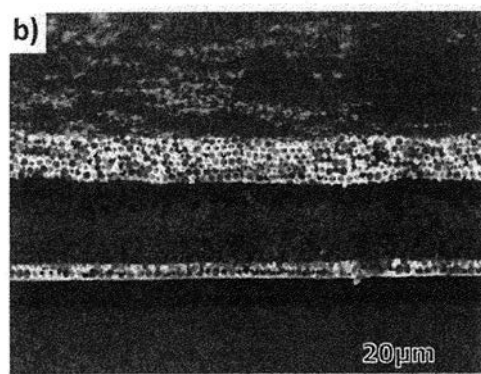


Figure 20b

【図 20 c】

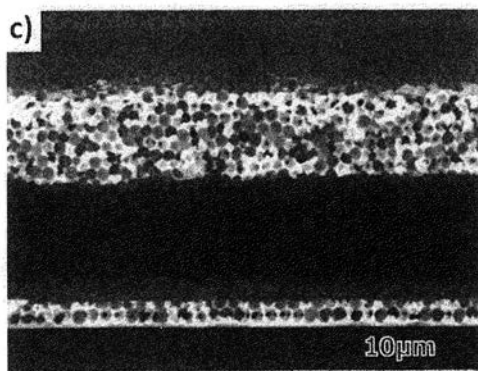


Figure 20c

【図 20 d】

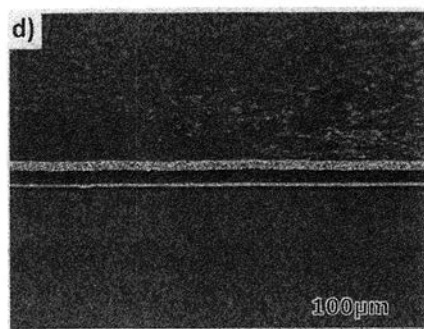


Figure 20d

【図 21】

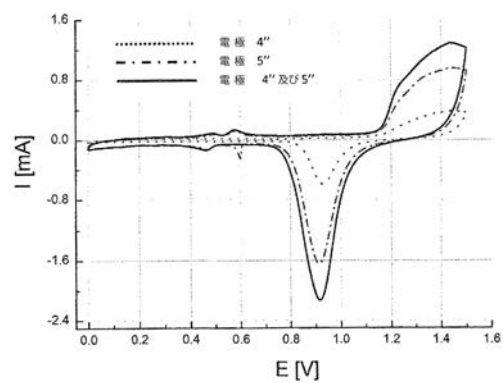
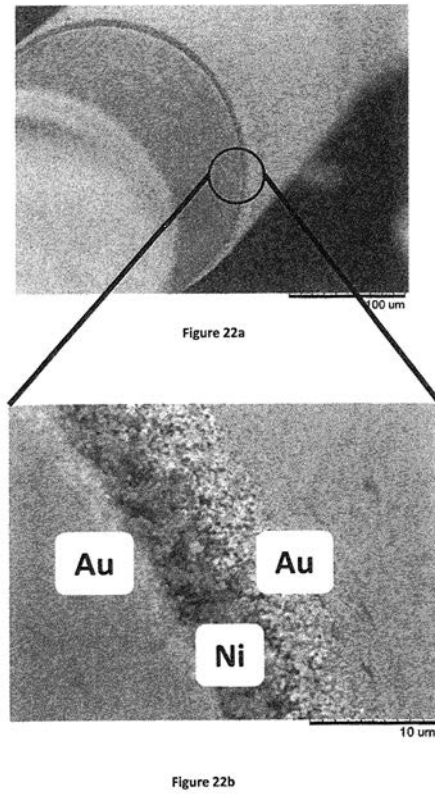
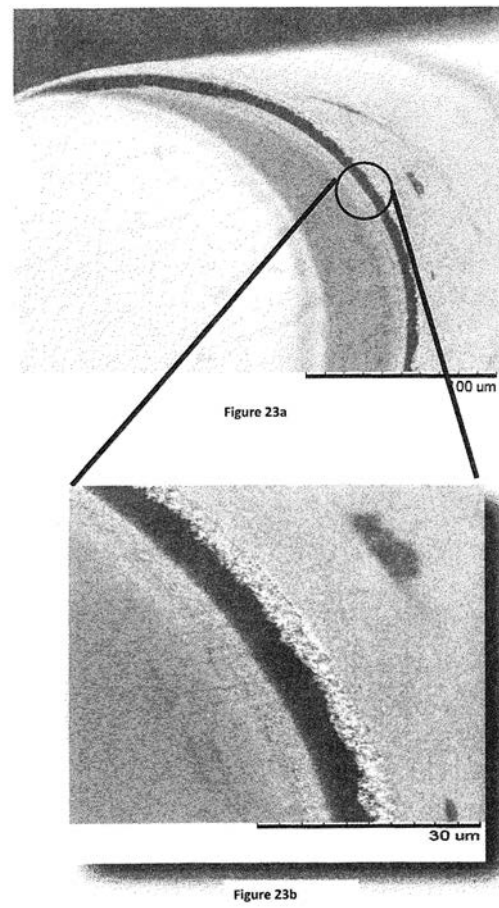


Figure 21

【図 22】



【図 23】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2015/056403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/04 H01M4/36 H01M4/38 H01M4/86 H01M4/88 H01M4/90 C25D5/12 ADD. H01M4/92 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) H01M C25D 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) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MATTHIAS HEIM: "ELABORATION, CHARACTERISATION AND APPLICATIONS OF POROUS ELECTRODES", 5 December 2011 (2011-12-05), XP055225144, Retrieved from the Internet: URL: http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2011/HEIM_MATTHIAS_2011.pdf [retrieved on 2015-11-02] page 126 - page 133 ----- -/--	1-31
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 November 2015		Date of mailing of the international search report 10/11/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gomes Pinto F., R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2015/056403

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	STÉPHANE RECLUS ET AL: "Design of Catalytically Active Cylindrical and Macroporous Gold Microelectrodes", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 21, no. 4, 22 February 2011 (2011-02-22), pages 691-698, XP001560456, ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/ADFM.201001761 [retrieved on 2010-12-06] abstract page 692 - page 697	1-31
A	----- MATTHIAS HEIM ET AL: "Engineering of Complex Macroporous Materials Through Controlled Electrodeposition in Colloidal Superstructures", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 22, no. 3, 8 February 2012 (2012-02-08), pages 538-545, XP001571772, ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/ADFM.201101918 [retrieved on 2011-11-29] abstract page 539 - page 544 figure 1	1-31
A	----- HÉLÈNE LALO ET AL: "Site Selective Generation of Sol-Gel Deposits in Layered Bimetallic Macroporous Electrode Architectures", LANGMUIR, vol. 28, no. 5, 7 February 2012 (2012-02-07), pages 2323-2326, XP055153046, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la204679u page 2324 - page 2325 figure 1	1-31
A	----- WO 2012/094006 A1 (UNIV ILLINOIS [US]; KING WILLIAM P [US]; BRAUN PAUL V [US]; DAI ZHENTI) 12 July 2012 (2012-07-12) abstract paragraphs [0034] - [0043] figure 2	1-31
A	----- WO 2013/019489 A1 (UNIV ILLINOIS) 7 February 2013 (2013-02-07) abstract paragraphs [0001], [0031] - [0039] figure 3	1-31
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2015/056403

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 2008/246580 A1 (BRAUN PAUL V [US] ET AL) 9 October 2008 (2008-10-09) paragraphs [0020] - [0036] -----	1-31
A	US 8 137 525 B1 (HARRELD JOHN H [US] ET AL) 20 March 2012 (2012-03-20) column 6, line 30 - column 9, line 8 -----	1-31
A	LIANBIN XU ET AL: "Electrodeposited nickel and gold nanoscale metal meshes with potentially interesting photonic properties", CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 12, 1 January 2000 (2000-01-01), pages 997-998, XP055153039, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/b000404i abstract page 997 - page 998 -----	1-31
A	ALAIN WALCARIUS: "Template-directed porous electrodes in electroanalysis", ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 396, no. 1, 2 September 2009 (2009-09-02), pages 261-272, XP019777586, ISSN: 1618-2650 page 265 - page 266 figure 2 -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2015/056403

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2012094006	A1	12-07-2012	US	2014011014 A1		09-01-2014
			WO	2012094006 A1		12-07-2012

WO 2013019489	A1	07-02-2013	US	2014147747 A1		29-05-2014
			WO	2013019489 A1		07-02-2013

US 2008246580	A1	09-10-2008	US	2008246580 A1		09-10-2008
			WO	2008124343 A2		16-10-2008

US 8137525	B1	20-03-2012	NONE			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 110000796

特許業務法人三枝国際特許事務所

(72)発明者 マノ ニコラ

フランス国 エフー 3 3 4 0 0 タランス リュ アンリ シカール 3 2

(72)発明者 クーン アレクサンドル

フランス国 エフー 3 3 4 2 0 ギヤック ルビュリッド 3

(72)発明者 ラヴェーヌ セルジュ

フランス国 エフー 3 3 6 1 0 セスタ アヴニユ サン ニコラ 8

(72)発明者 ハイム マティアス

イギリス国 オーエックス 4 3 イーエヌ オックスフォードシャー オックスフォード メイド
クロフト ロード 4 1 エー

(72)発明者 ルクリュサ ステファーン

フランス国 エフー 3 3 6 0 0 ペサック アヴニユ ドゥ シケ 1 4-1 8 レジデンス ド
メーヌ デ フジエール

Fターム(参考) 5H017 AA07 AS02 BB16 CC03 DD05 EE01 EE08 HH03

5H028 AA05 BB14 BB15 CC08 CC17 HH05

5H050 AA19 CA17 CA20 CB11 CB12 CB13 CB20 CB25 CB26 FA02

GA12 GA24 GA26 GA27 HA12