

(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2017-517141

(P2017-517141A)

(43) 公表日 平成29年6月22日(2017.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01G 11/86 (2013.01)	H01G 11/86	5E078
H01G 11/30 (2013.01)	H01G 11/30	5G307
H01G 11/24 (2013.01)	H01G 11/24	5G323
H01G 11/26 (2013.01)	H01G 11/26	5H026
H01G 11/56 (2013.01)	H01G 11/56	5H029
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-560963 (P2016-560963)
 (86) (22) 出願日 平成27年4月8日 (2015.4.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年11月2日 (2016.11.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/024945
 (87) 国際公開番号 W02015/179035
 (87) 国際公開日 平成27年11月26日 (2015.11.26)
 (31) 優先権主張番号 61/976, 715
 (32) 優先日 平成26年4月8日 (2014.4.8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 501105635
 ウィリアム・マーシュ・ライス・ユニバー
 シティ
 アメリカ合衆国テキサス州77843, ヒ
 ユーストン, メイン・ストリート 610
 O
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100101373
 弁理士 竹内 茂雄
 (74) 代理人 100118902
 弁理士 山本 修

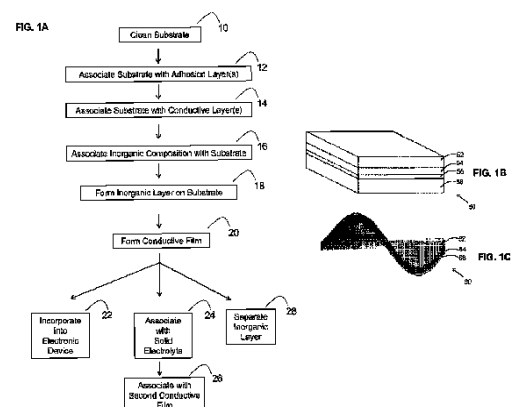
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子装置における可撓性で導電性の薄膜および無機層の製造と使用

(57) 【要約】

本開示の態様は、無機組成物を絶縁性基材と組み合わせ、そして絶縁性基材の上に無機組成物から多孔質な無機質の層を形成することによって導電性の薄膜を製造する方法に関する。無機質の層は、フッ化ニッケルなどの多孔質な金属の層を含むことができる。本開示の方法はまた、導電性の薄膜を電子装置に組み入れる工程を含むことができる。本開示の方法はまた、導電性の薄膜を電子装置に組み入れる前に、導電性の薄膜を固体電解質と組み合わせる工程を含むことができる。本開示の方法はまた、導電性の薄膜から無機質の層を分離することによって自立性の無機質の層を形成する工程を含むことができる。本開示のさらなる態様は、導電性の薄膜と自立性の無機質の層に関する。

【選択図】 図1 A



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機組成物を絶縁性基材と組み合わせること；および
絶縁性基材の上に無機組成物から無機質の層を形成すること、ここで、形成される無機質の層は多孔質である；
を含む、電子装置の構成要素として用いるための導電性薄膜を製造する方法。

【請求項 2】

絶縁性基材は絶縁性ポリマーを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

絶縁性ポリマーはポリ(エチレンテレフタレート)を含む、請求項 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

絶縁性基材は一つ以上の接着性の層と組み合わせられる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

一つ以上の接着性の層は、クロム、チタン、ニッケル、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

絶縁性基材を一つ以上の接着性の層と組み合わせる工程をさらに含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

絶縁性基材は一つ以上の導電性の層と組み合わせられる、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 8】

一つ以上の導電性の層は、金、アルミニウム、銅、白金、銀、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

基材を一つ以上の導電性の層と組み合わせる工程をさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

無機組成物を絶縁性基材と組み合わせる前に、絶縁性基材は一つ以上の導電性の層と組み合わせられる、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

無機組成物を絶縁性基材と組み合わせる前に、絶縁性基材を洗浄する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 12】

絶縁性基材は一つ以上の接着性の層および一つ以上の導電性の層と組み合わせられ、このとき、一つ以上の接着性の層は一つ以上の導電性の層よりも下になる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

組み合わせることは、スパッター、噴霧、電着、印刷、電子ビーム蒸発、熱蒸発、原子層堆積、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される方法によって行われる、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 14】

組み合わせることは電気化学的な被着によって行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

無機組成物は、金属、遷移金属、金属酸化物、遷移金属酸化物、金属カルコゲニド、金属ハロゲン化物、これらの合金、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

無機質の層を形成することは無機組成物の陽極処理を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

無機質の層を形成することは無機組成物の陰極処理を含む、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 18】

無機質の層は次の式： MX_n

(ここで、Mは、金属、遷移金属、これらの合金、およびこれらの組み合わせからなる群から選択され；Xは、ハロゲン化物、酸化物、カルコゲニド、およびこれらの組み合わせからなる群から選択され；そして、nは1から6までの範囲の整数である)を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 19】

Mは、鉄、ニッケル、コバルト、白金、金、アルミニウム、クロム、銅、マンガン、マグネシウム、モリブデン、ロジウム、ケイ素、タンタル、チタン、タングステン、ウラン、バナジウム、ジルコニウム、これらの合金、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される金属であり、Xは、フッ素、塩素、臭素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物であり、そしてnは1から6までの範囲の整数である、請求項18に記載の方法。

10

【請求項 20】

無機質の層にはフッ化ニッケル (NiF_2) が含まれる、請求項1に記載の方法。

【請求項 21】

無機質の層は約1nmから約50nmまでの範囲の直径を有する細孔を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 22】

無機質の層は約1nmから約1mまでの範囲の厚さを有する、請求項1に記載の方法。

20

【請求項 23】

無機質の層は約500nmから約1μmまでの範囲の厚さを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 24】

無機質の層は約0.1mF/cm²から約1000mF/cm²までの範囲のキャパシタンスを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 25】

無機質の層は約0.1Wh/kgから約500Wh/kgまでの範囲のエネルギー密度を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 26】

無機質の層は約1kW/kgから約50kW/kgまでの範囲の出力密度を有する、請求項1に記載の方法。

30

【請求項 27】

形成した導電性の薄膜は約1μmから約1mまでの範囲の厚さを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 28】

形成した導電性の薄膜は約100μmから約200μmまでの範囲の厚さを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 29】

導電性の薄膜を電子装置に組み入れる工程をさらに含む、請求項1に記載の方法。

40

【請求項 30】

電子装置は、エネルギー貯蔵装置、電極、電極装置、電池、リチウムイオン電池、スーパーキャパシタ、電気化学キャパシタ、マイクロスーパーキャパシタ、シュードキャパシタ、電気二重層キャパシタ、燃料電池、微小回路、半導体、トランジスタ、携帯用電子装置、可撓性の電子装置、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項29に記載の方法。

【請求項 31】

電子装置は約10Wh/kgから約500Wh/kgまでの範囲のエネルギー密度を有する、請求項29に記載の方法。

【請求項 32】

50

電子装置は約 $1 \text{ mF} / \text{cm}^2$ から約 $1000 \text{ mF} / \text{cm}^2$ までの範囲のキャパシタンスを有する、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 33】

電子装置は約 $1 \text{ kW} / \text{kg}$ から約 $200 \text{ kW} / \text{kg}$ までの範囲の出力密度を有する、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 34】

導電性の薄膜を固体電解質と組み合わせる工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 35】

固体電解質は無機質の層の上に配置される、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 36】

固体電解質を第二の導電性の薄膜と組み合わせる工程をさらに含み、第二の導電性の薄膜は固体電解質の上に配置され、そして第二の導電性の薄膜は無機質の層は固体電解質と直接組み合わせられる、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 37】

導電性の薄膜を電子装置に組み入れる工程をさらに含む、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 38】

導電性の薄膜から無機質の層を分離する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 39】

分離した無機質の層は自立性である、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

電子装置の構成要素として用いるための導電性の薄膜であって：

絶縁性基材；および

絶縁性基材と組み合わせた無機質の層（この無機質の層は多孔質である）；を含む、前記導電性の薄膜。

【請求項 41】

絶縁性基材は絶縁性ポリマーを含む、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 42】

絶縁性ポリマーはポリ(エチレンテレフタレート)を含む、請求項 41 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 43】

絶縁性基材は一つ以上の接着性の層と組み合わせられている、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 44】

一つ以上の接着性の層は、クロム、チタン、ニッケル、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 43 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 45】

絶縁性基材は一つ以上の導電性の層と組み合わせられる、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 46】

一つ以上の導電性の層は、金、アルミニウム、銅、白金、銀、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 45 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 47】

絶縁性基材は一つ以上の接着性の層および一つ以上の導電性の層と組み合わせられていて、このとき、一つ以上の接着性の層は一つ以上の導電性の層よりも下にある、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 48】

無機質の層は次の式： MX_n

（ここで、M は、金属、遷移金属、これらの合金、およびこれらの組み合わせからなる群から選択され；X は、ハロゲン化物、酸化物、カルコゲニド、およびこれらの組み合わせからなる群から選択され；そして、n は 1 から 6 までの範囲の整数である）

10

20

30

40

50

を有する、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 49】

M は、鉄、ニッケル、コバルト、白金、金、アルミニウム、クロム、銅、マンガン、マグネシウム、モリブデン、ロジウム、ケイ素、タンタル、チタン、タングステン、ウラン、バナジウム、ジルコニウム、これらの合金、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される金属であり、X は、フッ素、塩素、臭素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物であり、そして n は 1 から 6 までの範囲の整数である、請求項 48 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 50】

無機質の層にはフッ化ニッケル (NiF_2) が含まれる、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。 10

【請求項 51】

無機質の層は約 1 nm から約 50 nm までの範囲の直径を有する細孔を含む、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 52】

無機質の層は約 1 nm から約 1 m までの範囲の厚さを有する、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 53】

無機質の層は約 500 nm から約 1 μm までの範囲の厚さを有する、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。 20

【請求項 54】

無機質の層は約 0.1 mF/cm² から約 1000 mF/cm² までの範囲のキャパシタンスを有する、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 55】

無機質の層は約 0.1 Wh/kg から約 500 Wh/kg までの範囲のエネルギー密度を有する、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 56】

無機質の層は約 1 kW/kg から約 50 kW/kg までの範囲の出力密度を有する、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 57】

導電性の薄膜は約 1 μm から約 1 m までの範囲の厚さを有する、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。 30

【請求項 58】

導電性の薄膜は約 100 μm から約 200 μm までの範囲の厚さを有する、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 59】

導電性の薄膜は電子装置と組み合わされている、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 60】

電子装置は、エネルギー貯蔵装置、電極、電極装置、電池、リチウムイオン電池、スーパーキャパシタ、電気化学キャパシタ、マイクロスーパーキャパシタ、シュードキャパシタ、電気二重層キャパシタ、燃料電池、微小回路、半導体、トランジスタ、携帯用電子装置、可撓性の電子装置、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 59 に記載の導電性の薄膜。 40

【請求項 61】

電子装置は約 10 Wh/kg から約 500 Wh/kg までの範囲のエネルギー密度を有する、請求項 59 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 62】

電子装置は約 1 mF/cm² から約 1000 mF/cm² までの範囲のキャパシタンスを有する、請求項 59 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 63】

電子装置は約 $1 \text{ kW} / \text{kg}$ から約 $200 \text{ kW} / \text{kg}$ までの範囲の出力密度を有する、請求項 59 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 64】

導電性の薄膜は固体電解質と組み合わされている、請求項 40 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 65】

固体電解質は無機質の層の上に配置されている、請求項 64 に記載の導電性の薄膜。

【請求項 66】

固体電解質は第二の導電性の薄膜と組み合わされていて、第二の導電性の薄膜は固体電解質の上に配置され、そして第二の導電性の薄膜は無機質の層は固体電解質と直接組み合わされている、請求項 65 に記載の導電性の薄膜。

10

【請求項 67】

電子装置の構成要素として用いるための無機質の層であって：

次の式： MX_n

(ここで、Mは、金属、遷移金属、これらの合金、およびこれらの組み合わせからなる群から選択され；Xは、ハロゲン化物、酸化物、カルコゲニド、およびこれらの組み合わせからなる群から選択され；そして、nは1から6までの範囲の整数である)を有する、前記無機質の層。

【請求項 68】

Mは、鉄、ニッケル、コバルト、白金、金、アルミニウム、クロム、銅、マンガン、マグネシウム、モリブデン、ロジウム、ケイ素、タンタル、チタン、タングステン、ウラン、バナジウム、ジルコニウム、これらの合金、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される金属であり、Xは、フッ素、塩素、臭素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物であり、そしてnは1から6までの範囲の整数である、請求項 67 に記載の無機質の層。

20

【請求項 69】

無機質の層にはフッ化ニッケル (NiF_2) が含まれる、請求項 67 に記載の無機質の層。

【請求項 70】

無機質の層は約 1 nm から約 50 nm までの範囲の直径を有する細孔を含む、請求項 67 に記載の無機質の層。

30

【請求項 71】

無機質の層は約 1 nm から約 1 m までの範囲の厚さを有する、請求項 67 に記載の無機質の層。

【請求項 72】

無機質の層は約 500 nm から約 $1 \text{ }\mu\text{m}$ までの範囲の厚さを有する、請求項 67 に記載の無機質の層。

【請求項 73】

無機質の層は約 $0.1 \text{ mF} / \text{cm}^2$ から約 $1000 \text{ mF} / \text{cm}^2$ までの範囲のキャパシタンスを有する、請求項 67 に記載の無機質の層。

【請求項 74】

無機質の層は約 $0.1 \text{ Wh} / \text{kg}$ から約 $500 \text{ Wh} / \text{kg}$ までの範囲のエネルギー密度を有する、請求項 67 に記載の無機質の層。

40

【請求項 75】

無機質の層は約 $1 \text{ kW} / \text{kg}$ から約 $50 \text{ kW} / \text{kg}$ までの範囲の出力密度を有する、請求項 67 に記載の無機質の層。

【請求項 76】

無機質の層は電子装置と組み合わされている、請求項 67 に記載の無機質の層。

【請求項 77】

電子装置は、エネルギー貯蔵装置、電極、電極装置、電池、リチウムイオン電池、スーパーキャパシタ、電気化学キャパシタ、マイクロスーパーキャパシタ、シュードキャパシ

50

タ、電気二重層キャパシタ、燃料電池、微小回路、半導体、トランジスタ、携帯用電子装置、可撓性の電子装置、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 7 6 に記載の無機質の層。

【請求項 7 8】

電子装置は約 10 Wh/kg から約 500 Wh/kg までの範囲のエネルギー密度を有する、請求項 7 6 に記載の無機質の層。

【請求項 7 9】

電子装置は約 1 mF/cm^2 から約 1000 mF/cm^2 までの範囲のキャパシタンスを有する、請求項 7 6 に記載の無機質の層。

【請求項 8 0】

電子装置は約 1 kW/kg から約 200 kW/kg までの範囲の出力密度を有する、請求項 7 6 に記載の無機質の層。

【請求項 8 1】

無機質の層は固体電解質と組み合わされている、請求項 6 7 に記載の無機質の層。

【発明の詳細な説明】

【関連出願】

【0001】

関連出願についてのクロス・リファレンス

[0001] 本出願は米国仮特許出願 61/976715 号（2014 年 4 月 8 日提出）についての優先権を主張する。上記出願の内容の全てが、参考文献として本明細書に取り込まれる。

【0002】

連邦政府が後援する研究についての陳述

[0002] 本発明は合衆国国防総省によって認められた認可番号 N00014-09-1-1066、合衆国国防総省によって認められた認可番号 FA9550-12-1-0035、および合衆国国防総省によって認められた認可番号 FA9550-09-1-0581 の下での政府の支援を受けて成されたものである。政府は本発明に一定の権利を有する。

【技術分野】

【0003】

本発明は、電子装置における可撓性で導電性の薄膜（フィルム）および無機層の製造と使用に関する。

【背景技術】

【0004】

[0003] 電子装置の構成要素を製造するための現行の方法は、費用対効果、大規模化の可能性および効率の点で限界をもっている。さらに、現行の電子装置の構成要素は限定された電気的特性を有する。本開示の様々な側面は、これらの限界に対処するものである。

【発明の概要】

【0005】

[0004] 幾つかの態様において、本開示は、無機組成物を絶縁性基材と組み合わせること（associating）によって導電性の薄膜を製造する方法に関する。幾つかの態様において、その組み合わせにより、絶縁性基材の上に無機組成物から無機質の層が形成される。幾つかの態様において、絶縁性基材は、ポリ（エチレンテレフタレート）のような絶縁性ポリマーである。幾つかの態様において、絶縁性基材は一つ以上の接着性の層（例えば、クロムの薄膜）とも組み合わせられる。幾つかの態様において、絶縁性基材は一つ以上の導電性の層（例えば、金の薄膜）とも組み合わせられる。幾つかの態様において、一つ以上の接着性の層は、一つ以上の導電性の層の下に存在する。

【0006】

[0005] 幾つかの態様において、無機組成物にはニッケルのような金属が含まれる。幾つかの態様において、無機組成物は電気化学的な被着によって絶縁性基材と組み合わせられる

10

20

30

40

50

。幾つかの態様において、絶縁性基材の上への無機質の層の形成は、無機組成物の陽極処理を含む。幾つかの態様において、絶縁性基材の上への無機質の層の形成は、無機組成物の陰極処理を含む。

【0007】

[0006]幾つかの態様において、無機質の層は次の式を有する： MX_n ；ここで、Mには、（これらに限定はされないが）金属、遷移金属、これらの合金、およびこれらの組み合わせが含まれ；ここで、Xには、（これらに限定はされないが）ハロゲン化物、酸化物、カルコゲニド、およびこれらの組み合わせが含まれ；ここで、nは1から6までの範囲の整数である。幾つかの態様において、無機質の層にはフッ化ニッケル（ NiF_2 ）が含まれる。

10

【0008】

[0007]幾つかの態様において、無機質の層は多孔質である。幾つかの態様において、無機質の層は約1 nmから約50 nmまでの範囲の直径を有する細孔を含む。幾つかの態様において、無機質の層は約500 nmから約1 μm までの範囲の厚さを有する。幾つかの態様において、無機質の層は、約0.1 mF/cm²から約1000 mF/cm²までの範囲のキャパシタンス（静電容量）、約0.1 Wh/kgから約500 Wh/kgまでの範囲のエネルギー密度、および約1 kW/kgから約50 kW/kgまでの範囲の出力密度を有する。

【0009】

[0008]幾つかの態様において、本開示の方法はまた、形成した導電性の薄膜を電子装置に組み入れる工程を含む。幾つかの態様において、本開示の方法はまた、導電性の薄膜を電子装置に組み入れる前に、導電性の薄膜を固体電解質と組み合わせる工程を含む。

20

【0010】

[0009]幾つかの態様において、電子装置には、（これらに限定はされないが）エネルギー貯蔵装置、電極、電極装置、電池、リチウムイオン電池、スーパーキャパシタ（超コンデンサ）、電気化学キャパシタ、マイクロスーパーキャパシタ、シュード（疑似）キャパシタ、電気二重層キャパシタ（電気二重層コンデンサ）、燃料電池、微小回路、半導体、トランジスタ、携帯用電子装置、可撓性の電子装置、およびこれらの組み合わせが含まれる。幾つかの態様において、本開示の電子装置は、約10 Wh/kgから約500 Wh/kgまでの範囲のエネルギー密度、約1 mF/cm²から約1000 mF/cm²までの範囲のキャパシタンス、および約1 kW/kgから約200 kW/kgまでの範囲の出力密度を有する。

30

【0011】

[0010]幾つかの態様において、本開示の方法はまた、導電性の薄膜から無機質の層を分離することによって自立性の無機質の層を形成する工程を含む。幾つかの態様において、分離した無機質の層を固体電解質と組み合わせ、次いで、それを電子装置に組み入れることができる。

【0012】

[0011]幾つかの態様において、本開示は、本開示の方法によって形成される導電性の薄膜に関する。幾つかの態様において、導電性の薄膜は、絶縁性基材およびこの絶縁性基材と組み合わせた無機質の層を含む。幾つかの態様において、無機質の層は多孔質である。幾つかの態様において、絶縁性基材は一つ以上の接着性の層とも組み合わせられる。幾つかの態様において、絶縁性基材は一つ以上の導電性の層とも組み合わせられる。幾つかの態様において、導電性の薄膜は約1 μm から約1 mまでの範囲の厚さを有する。幾つかの態様において、導電性の薄膜は約100 μm から約200 μm までの範囲の厚さを有する。

40

【0013】

[0012]本開示のさらなる態様は、本開示の方法によって形成される自立性の無機質の層に関する。本開示のさらなる態様は、本開示の導電性の薄膜と無機質の層を含む電子装置に関する。

【図面の簡単な説明】

50

【0014】

【図1A】[0013]図1は、導電性の薄膜と無機質の層に関する構成と図解を示す。図1Aは、導電性の薄膜と無機質の層を製造する方法およびその製品を電子装置に組み入れる方法の構成を示す。図1Bは、導電性の薄膜の図解を示す。図1Cは、導電性の薄膜と組み合わせられる電子装置の構成要素の図解を示す。

【図1B】[0013]図1は、導電性の薄膜と無機質の層に関する構成と図解を示す。図1Aは、導電性の薄膜と無機質の層を製造する方法およびその製品を電子装置に組み入れる方法の構成を示す。図1Bは、導電性の薄膜の図解を示す。図1Cは、導電性の薄膜と組み合わせられる電子装置の構成要素の図解を示す。

【図1C】[0013]図1は、導電性の薄膜と無機質の層に関する構成と図解を示す。図1Aは、導電性の薄膜と無機質の層を製造する方法およびその製品を電子装置に組み入れる方法の構成を示す。図1Bは、導電性の薄膜の図解を示す。図1Cは、導電性の薄膜と組み合わせられる電子装置の構成要素の図解を示す。

【図2】[0014]図2は、三次元のナノ多孔質層(NPL)の構造および電極の概略図を示す。図2Aは、ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)の基材の上の可撓性NPLの概略図であり、基材は金(Au)の導電性の層とクロム(Cr)の接着性の層で被覆されている(Au(約40nm)/Cr(約10nm)/PET基材(約30μm))。右側のパネルの画像は左側のパネルの画像の半分を表している。固体電解質の層の上に別のナノ多孔質の層があり、次にAu/Crがあり、そして最後にPETを配置してサンドイッチ状の構造が完成する。より具体的には、ナノ多孔質の層、Au/Cr、およびPETからなる二つの半割り部分を分離する一つの固体電解質の層がある。左側のパネルに示すサンドイッチの全体は約170μmの厚さである。図2Bは、可撓性の電極を曲げた状態の写真を示す。図2Cは、基材を除去した後の自立性のNPLの画像である。図2D~Fは、自立性のNPLの走査型電子顕微鏡検査(SEM)の画像であり、それぞれ断面(図2D)、上方(図2E)および下方(図2F)を含めた異なる観察方向から撮ったものである。図2Gは、NPLの高解像度透過型電子顕微鏡検査(HRTEM)の画像である。

【図3】[0015]図3は、NPLの顕微鏡観察の結果を示し、低倍率での断面のSEM画像(図3A)、高倍率での断面のSEM画像(図3B)、およびTEM画像(図3C、D)を含む。

【図4】[0016]図4は、不均質NPLの等温線の吸着枝から導かれたバレット・ジョイナー・ハレンダ(BJH)細孔サイズ分布を示す。

【図5】[0017]図5は、電気化学キャパシタ(EC)の性能試験を行う前(濃い線)および試験を行った後(薄い線)のNPLについてのX線光電子分光法(XPS)の分析結果を示す。示されているのは、XPSフル・スペクトル(全波長域)(図5A)、F1sスペクトル(図5B)、O1sスペクトル(図5C)、およびNi2pスペクトル(図5D)である。

【図6】[0018]図6は、活性化プロセスを行う前の様々な電位窓において操作された可撓性のデバイスのサイクリックボルタモグラム(CV)を示す(黒い曲線は-0.8Vから0.8Vまで、赤い曲線は-1Vから1Vまで、緑の曲線は-1.2Vから1.2Vまで、そして青い曲線は-1.4Vから1.4Vまでである)。図6A~Dはそれぞれ、50mV・s⁻¹、1V・s⁻¹、10V・s⁻¹、および100V・s⁻¹の走査速度を示す。

【図7】[0019]図7は、2:3の重量比のポリビニルアルコール(PVA、分子量:約100k)中のKOHからなる固体電解質を用いて行った、デバイスについての電気化学キャパシタ(EC)の試験に関するデータを示す。図7AおよびBは、-0.8Vから0.8Vまでの電位窓の範囲内で50mV・s⁻¹から100V・s⁻¹までの様々な走査速度において記録したCVを示す。図7CおよびDは、-1.4Vから1.4Vまでの電位窓の範囲内で50mV・s⁻¹から100V・s⁻¹までの様々な走査速度において記録したサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。図7EおよびFはそれぞれ、0.2mA・cm⁻²および1mA・cm⁻²において操作した定電流充放電(GDC)曲線を示す

。図 7 G は、 $10^{-2} \sim 10^4$ Hz の周波数の範囲内で測定した電気化学インピーダンス分光分析 (EIS) を示す。

【図 8】[0020] 図 8 は、約 1 : 1 の重量比の PVA (分子量：約 100 k) 中の KOH からなる固体電解質を用いて行った、デバイスについての EC 試験を示す。図 8 A および B は、 -0.8 V から 0.8 V までの電位窓の範囲内で $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ から $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ までの様々な走査速度において記録した CV を示す。図 8 C および D は、 -1.4 V から 1.4 V までの電位窓の範囲内で $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ から $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ までの様々な走査速度において記録した CV を示す。図 8 E および F はそれぞれ、 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ において操作した GDC 曲線を示す。図 8 G は、 $10^{-2} \sim 10^4$ Hz の周波数の範囲内で測定した EIS を示す。

10

【図 9】[0021] 図 9 は、約 2 : 3 の重量比の PVA (分子量：約 50 k) 中の KOH からなる固体電解質を用いて行った、デバイスについての EC 試験を示す。図 9 A および B は、 -0.8 V から 0.8 V までの電位窓の範囲内で $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ から $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ までの様々な走査速度において記録した CV を示す。図 9 C および D は、 -1.4 V から 1.4 V までの電位窓の範囲内で $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ から $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ までの様々な走査速度において記録した CV を示す。図 9 E および F はそれぞれ、 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ において操作した GDC 曲線を示す。図 9 G は、 $10^{-2} \sim 10^4$ Hz の周波数の範囲内で測定した EIS を示す。

【図 10】[0022] 図 10 は、約 4 : 3 の重量比の PVA (分子量：約 50 k) 中の KOH からなる固体電解質を用いて行った、デバイスについての EC 試験を示す。図 10 A および B は、 -0.8 V から 0.8 V までの電位窓の範囲内で $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ から $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ までの様々な走査速度において記録した CV を示す。図 10 C および D は、 -1.4 V から 1.4 V までの電位窓の範囲内で $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ から $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ までの様々な走査速度において記録した CV を示す。図 10 E および F はそれぞれ、 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ において操作した GDC 曲線を示す。図 10 G は、 $10^{-2} \sim 10^4$ Hz の周波数の範囲内で測定した EIS を示す。

20

【図 11】[0023] 図 11 は、約 5 : 3 の重量比の PVA (分子量：約 50 k) 中の KOH からなる固体電解質を用いて行った、デバイスについての EC 試験を示す。図 11 A および B は、 -0.8 V から 0.8 V までの電位窓の範囲内で $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ から $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ までの様々な走査速度において記録した CV を示す。図 11 C および D は、 -1.4 V から 1.4 V までの電位窓の範囲内で $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ から $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ までの様々な走査速度において記録した CV を示す。図 11 E および F はそれぞれ、 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ において操作した GDC 曲線を示す。図 11 G は、 $10^{-2} \sim 10^4$ Hz の周波数の範囲内で測定した EIS を示す。

30

【図 12】[0024] 図 12 は、二電極対称デバイスにおける NPL の電気化学キャパシタ (EC) の性能を示し、NPW (-0.8 V から 0.8 V まで) (図 12 A ~ C) および WPW (-1.4 V から 1.4 V まで) (図 12 D ~ F) の異なる電位窓の範囲内におけるものである。図 12 A は、 $10 \sim 100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ の様々な走査速度における NPL の CV を示す。図 12 B は、 $\log$ (陽極ピーク電流) 対 $\log$ (走査速度) のプロットを示す。図 12 C は、 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度における NPL の定電流充放電 (GDC) 曲線を示す。図 12 D は、 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (黒い線) および $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (赤い線) における NPL の CV を示す。図 12 E は、 $\log$ (陽極ピーク電流) 対 $\log$ (走査速度) のプロットを示す。図 12 F は、 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度における NPL の GDC 曲線を示す。

40

【図 13】[0025] 図 13 は、約 1 : 1 の重量比の PVA (分子量：約 50 k) 中の KOH からなる固体電解質を用いて -0.8 V から 0.8 V までの電位窓の範囲内で行った、デバイスについての EC 試験を示す。図 13 A は、 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ から $5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ までの様々な走査速度において記録した CV を示す。図 13 B は、 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ において記録した GDC 曲線を示す。図 13 C は、CV から測定した C_A / C_V 対走査速度を示す。

50

【図 1 4】 [0026] 図 1 4 は、 $1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ において 4 0 0 回を超えるサイクルについての CV による活性化プロセスを示す。図 1 4 A ~ D はそれぞれ、1 ~ 1 0 0 回、1 0 1 ~ 2 0 0 回、2 0 1 ~ 3 0 0 回および 3 0 1 ~ 4 0 0 回のサイクルで記録した CV を示す。図 1 4 A における挿入図は、最初の 3 回の CV サイクルである。

【図 1 5】 [0027] 図 1 5 は、約 1 : 1 の重量比の PVA (分子量：約 5 0 k) 中の KOH からなる固体電解質を用いて -1.4 V から 1.4 V までの電位窓の範囲内で行った、デバイスについての EC 試験を示す。図 1 5 A および B は、 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ から $10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ までの様々な走査速度において記録した CV を示す。図 1 5 C は、 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ において記録した GDC 曲線を示す。図 1 5 D は、CV から測定した C_A / C_V 対走査速度を示す。

【図 1 6】 [0028] 図 1 6 は、NPL の EC の性能を示す。図 1 6 A は、 10^{-2} Hz から 10^4 Hz までの周波数の範囲内で開回路電位において試験したデバイスのナイキスト (Nyquist) プロットを示す。挿入図は、高い周波数の領域における拡大したプロットを示す。図 1 6 B は、ボード (Bode) プロットを示す。図 1 6 C は、複合キャパシタンスの実数部分 (C') および虚数部分 (C'') を示す。図 1 6 D は、ラゴーン (Ragone) プロットを示す。図 1 6 E および F はそれぞれ、NPW および WPW において試験した、単一のデバイスおよび直列と並列に接続した二つのデバイスの GDC 曲線を示す。図 1 6 G は、NPW (黒) および WPW (赤) の両者の中での 1 0 0 0 0 サイクルの GDC 試験を示す。

【図 1 7】 [0029] 図 1 7 は、1 0 0 0 0 回の GDC サイクルの後の NPL の顕微鏡観察の結果を示す。図 1 7 A および B は、様々な倍率での SEM 断面画像を示す。図 1 7 C および D は、TEM 画像を示す。

【図 1 8】 [0030] 図 1 8 は、1 0 0 0 0 回の GDC サイクルの後の NPL のナイキストプロットを示す。挿入図は、拡大した高い周波数の領域を示す。

【図 1 9】 [0031] 図 1 9 は、NPL をベースとする EC デバイスについての可撓性の試験を示す。図 1 9 A は、曲げた状態での可撓性の EC デバイスの写真を示す。図 1 9 B は、曲げ角度の定義についての概略図を示す。図 1 9 C は、曲げ角度へのキャパシタンスの保持の依存性を示す。図 1 9 D は、 180° の曲げ角度についての曲げサイクルへのキャパシタンスの保持の依存性を示す。挿入図は、5 0 0 サイクルおよび 1 0 0 0 サイクル曲げる前と後に記録した GDC 曲線を示す。

【図 2 0】 [0032] 図 2 0 は、曲げ角度への EC の性能の依存性に関するデータを示す。

【図 2 1】 [0033] 図 2 1 は、PET 基材の上に様々な電着金属から成長した NPL の顕微鏡観察の結果を示す。図 2 1 A および B は、Fe / PET の上に成長したナノ多孔質層の SEM 画像を示す。図 2 1 C および D は、Co / PET の上に成長したナノ多孔質層の SEM 画像を示す。

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 5】

[0034] 以上の概括的な説明と以下の詳細な説明は両者とも例証的なものであって説明上のものであり、特許請求の範囲に記載された主題を限定するものではない、ということが理解されるべきである。本願明細書において、特に示さない限り、単数形の語を用いているときは複数形を含み、単数形の語は「少なくとも一つのもの」であることを意味し、そして「または」を用いているときは「および／または」を意味する。さらに、「含む」という用語を用いるとき、限定的ではない。また、「要素」または「構成要素」といった用語は、特に示さない限り、一つのユニットからなる要素または構成要素と一つよりも多いユニットを含む要素または構成要素の両方を包含する。

【0 0 1 6】

[0035] 本明細書で用いられている各節の表題は構成上の目的のものであって、説明されている主題を限定するものと解釈されるべきではない。(これらに限定されるのではないが) 特許、特許出願、記事、著作および論文を含めて本明細書中で挙げられている全ての文献または文献の一部は、それらの全体が何らかの目的でここに参考文献として明白に取

10

20

30

40

50

り込まれる。包含される一つ以上の文献や同様の資料が本願における用語の定義と矛盾するやり方でその用語を定義している場合、本願に従うものである。

【0017】

[0036]個人および軍事の両方の用途のためのロールアップ式（手巻き式）タッチスクリーンディスプレイ、人工電子皮膚、電子ペーパーおよびウェアラブルシステムのような、柔軟な携帯用の電子装置（PED）における進歩は、可撓性のエネルギーデバイスの進歩を必要とする。可撓性のスーパーキャパシタまたは電気化学キャパシタ（EC）は、例えば、炭素材料上の電子二重層キャパシタ（EDLC）におけるような、非ファラデー静電吸着をベースとすることができる。そのようなエネルギー装置の挙動はまた、遷移金属酸化物から製造されるシュード（疑似）キャパシタにおけるような、ファラデー酸化還元反応をベースとすることもできる。これらの可撓性のECデバイスは、（高出力のための）従来のキャパシタや（高エネルギーのための）電池を上回る迅速な動的応答性、長期のサイクル性および統合した利点の故に、携帯用のエネルギー貯蔵装置において増大しつつある役割を示している。

10

【0018】

[0037]実際の観点から、PEDにおいて用いるためには、PEDはサイズが小さいので、限られた面積または容積の中で高いキャパシタンスを達成することが望ましい。従って、従来から用いられている重量キャパシタンスよりも面積キャパシタンス（ C_A ）および容積キャパシタンス（ C_V ）が、性能についてのより良い指標である。ポリアニリンのような導電性ポリマーや、カーボンナノチューブ（CNT）、還元した酸化グラフェン（rGO）および炭素繊維を含めた様々な炭素をベースとする材料は、高い可撓性を有するけれども、それらの低い密度（ $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 未満）の故に小さな C_A と C_V を発揮する。

20

【0019】

[0038]MX（X=O、NまたはF）の一般式を有していて、大きな C_A と C_V を有する無機金属化合物の乏しい機械的な柔軟性は、マトリックスとしての導電性ポリマーや炭素をベースとする材料を用いて混成複合材料を形成することによって、あるいは材料をナノ構造物になるように製造することによって、改善されてきた。例えば、三次元（3D）ナノ多孔質構造物は、それらの良好な可撓性と大きな表面積の故に、有望であると思われる。ナノ細孔は、イオンの輸送を容易にし、また、より多くの活性反応位置を生じさせることによって、ECの性能を向上させる。しかし、上記の3D構造物を製造するための現行の方法は、費用対効果、大規模化および効率の点で限界を有する。さらに、上記の3D構造物は、限定された電気的特性を有するだろう。本開示の様々な側面は、上述した限界に対処するものである。

30

【0020】

[0039]幾つかの態様において、本開示は無機質の層を含む導電性の薄膜を製造する方法に関する。幾つかの態様において、本開示は、本開示の方法によって製造される導電性の薄膜と無機質の層に関する。幾つかの態様において、導電性の薄膜または無機質の層は単独で電子装置の構成要素として利用することができる。幾つかの態様において、本開示は、本開示の導電性の薄膜または無機質の層を含む電子装置に関する。

40

【0021】

[0040]本開示の導電性の薄膜と無機質の層を製造するために、様々な方法を利用することができる。図1Aに示す幾つかの態様において、本開示の方法は次の各工程のうちの一つ以上を含むことができる：絶縁性基材を洗浄すること（工程10）；絶縁性基材を一つ以上の接着性の層と組み合わせること（工程12）；絶縁性基材を一つ以上の導電性の層と組み合わせること（工程14）；無機組成物を絶縁性基材と組み合わせること（工程16）；および、絶縁性基材の上に無機組成物から無機質の層を形成すること（工程18）、これにより導電性の薄膜を形成すること（工程20）。

【0022】

[0041]形成された導電性の薄膜は様々な構造を有することができる。例えば、図1Bに

50

示す幾つかの態様において、形成された導電性の薄膜 50 は絶縁性基材 58、この絶縁性基材の表面上に配置された接着性の層 56、この接着性の層の表面上に配置された導電性の層 54、およびこの導電性の層の表面上に配置された無機質の層 52 を有することができる。

【0023】

[0042] さらに、本開示の形成された導電性の薄膜は、様々なやり方で利用し、そして加工することができる。例えば、図 1 A にさらに示す幾つかの態様において、本開示の形成された導電性の薄膜は、電子装置に組み入れることができる（工程 22）。幾つかの態様において、形成された導電性の薄膜を固体電解質と組み合わせ（工程 24）、次いで、第二の導電性の薄膜と組み合わせ（工程 26）、これにより、電子装置の構成要素（例えば、図 1 C に示す電子装置の構成要素 60、この場合、第一の導電性の薄膜 62 と第二の導電性の薄膜 66 が固体電解質 64 の間に配置されている）を形成することができる。幾つかの態様において、次いで、形成された電子装置の構成要素を電子装置に組み入れることができる。

10

【0024】

[0043] 幾つかの態様において、導電性の薄膜の無機層（例えば、図 1 B に示すような、導電性の薄膜 50 の無機層 52）を導電性の薄膜から分離し、それにより自立性の無機質の層を形成することができる（図 1 A における工程 28）。幾つかの態様において、自立性の無機質の層を固体電解質と組み合わせ、次いで、それを電子装置に組み入れることができる。

20

【0025】

[0044] 本明細書中でもっと詳しく説明するが、本開示は多くの態様を有することができる。例えば、様々なタイプの絶縁性基材を様々なタイプの無機組成物と組み合わせることによって絶縁性基材の上に様々なタイプの無機質の層を形成するために、様々な方法を利用することができる。本開示の方法により、様々なタイプの導電性の薄膜を調製することもできる。さらに、本開示の形成された導電性の薄膜と無機質の層を、様々なタイプの電子装置に組み入れることができる。

【0026】

[0045] 絶縁性基材

[0046] 本開示においては、様々なタイプの絶縁性基材を利用することができる。加えて、本開示の絶縁性基材は様々な組成物を有することができる。例えば、幾つかの態様において、本開示の絶縁性基材には、（これらに限定はされないが）絶縁性ポリマー、プラスチック、ガラス、ケイ素をベースとする基材（例えば、Si/SiO₂ ウエーハ）、金属、遷移金属、カーボンナノチューブ、グラフェン、炭素、およびこれらの組み合わせが含まれる。

30

【0027】

[0047] 幾つかの態様において、本開示の絶縁性基材には絶縁性ポリマーが含まれる。幾つかの態様において、絶縁性ポリマーには、（これらに限定はされないが）ポリ(エチレン)、ポリ(プロピレン)、ポリアルキルシロキサン、およびこれらの組み合わせが含まれる。幾つかの態様において、本開示の絶縁性ポリマーにはポリ(エチレンテレフタレート)が含まれる。

40

【0028】

[0048] 幾つかの態様において、本開示の絶縁性基材にはグラフェンが含まれる。幾つかの態様において、グラフェンには、（これらに限定はされないが）酸化グラフェン、還元した酸化グラフェン、化学的に転化したグラフェン、官能化グラフェン、およびこれらの組み合わせが含まれる。

【0029】

[0049] 幾つかの態様において、本開示の絶縁性基材は一つ以上の接着性の層（例えば、図 1 B における接着性の層 56）と組み合わせることができる。幾つかの態様において、一つ以上の接着性の層には、（これらに限定はされないが）クロム、チタン、ニッケル、

50

およびこれらの組み合わせが含まれる。幾つかの態様において、一つ以上の接着性の層にはクロム（例えば、クロムの薄膜）が含まれる。

【0030】

[0050]幾つかの態様において、本開示の絶縁性基材は一つ以上の導電性の層（例えば、図1Bにおける導電性の層54）と組み合わせることができる。幾つかの態様において、一つ以上の導電性の層には、（これらに限定はされないが）金、アルミニウム、銅、白金、銀、およびこれらの組み合わせが含まれる。幾つかの態様において、一つ以上の導電性の層には金（例えば、金の薄膜）が含まれる。幾つかの態様において、一つ以上の導電性の層は無機質の層と直接に組み合わせることができる（例えば、図1Bにおける導電性の層54と無機質の層52）。幾つかの態様において、一つ以上の導電性の層は、絶縁性基材の上で無機質の層と接着性の層の間に配置することができる（例えば、図1Bにおける絶縁性基材58の上での接着性の層56、導電性の層54および無機質の層52）。幾つかの態様において、無機質の層は一つ以上の導電性の層の表面上に配置することができる。

10

【0031】

[0051]幾つかの態様において、本開示の絶縁性基材は、一つ以上の導電性の層および一つ以上の接着性の層と組み合わせることができる。幾つかの態様において、一つ以上の接着性の層は一つ以上の導電性の層の下にある（例えば、図1Bに示すように）。

【0032】

[0052]本開示の絶縁性基材は様々な形状とサイズを有することができる。例えば、幾つかの態様において、本開示の絶縁性基材は、円形、コイル状、ロール状、楕円形、正方形、六角形、長方形、相似形（conformal shape）または不規則な形状を有することができる。幾つかの態様において、本開示の絶縁性基材は約 1 mm^2 から約 10 m^2 までの範囲の表面積を有することができる。さらなる形状とサイズも想定することができる。

20

【0033】

[0053]幾つかの態様において、本開示の絶縁性基材は可撓性の絶縁性基材を含むことができる。幾つかの態様において、本開示の絶縁性基材は硬質の絶縁性基材を含むことができる。幾つかの態様において、本開示の絶縁性基材は、ブロックの形の硬質の絶縁性基材である。さらなる形の絶縁性基材も想定することができる。

【0034】

30

【0054】無機組成物との絶縁性基材の組み合わせ

[0055]絶縁性基材を無機組成物と組み合わせるために、様々な方法を利用することができる。例えば、幾つかの態様において、組み合わせることは、（これらに限定はされないが）スパッター、噴霧、電着、印刷、電子ビーム蒸発、熱蒸発、原子層堆積、およびこれらの組み合わせを含む方法によって行われる。幾つかの態様において、絶縁性基材を無機組成物と組み合わせることは電気化学的な被着によって行われる。さらなる組み合わせ方法も想定することができる。

【0035】

[0056]本開示の絶縁性基材は、無機組成物と組み合わせる前に、様々なやり方で予備処理してもよい。例えば、幾つかの態様において、本開示の方法は、無機組成物を絶縁性基材と組み合わせる前に、絶縁性基材を洗浄する工程を含むこともできる。幾つかの態様において、その洗浄は、絶縁性基材を洗浄剤に晒すことによって行われる。幾つかの態様において、洗浄剤には、（これらに限定はされないが）アルコール（例えば、2-プロパノール）、水（例えば、脱イオン水）、またはガスの流れ（例えば、アルゴン／酸素ガス）が含まれる。絶縁性基材を洗浄するためのさらなる方法も想定することができる。

40

【0036】

[0057]幾つかの態様において、本開示の方法はまた、無機組成物を絶縁性基材と組み合わせる前に、絶縁性基材を一つ以上の接着性の層または導電性の層と組み合わせる工程を含むことができる。さらなる絶縁性基材の予備処理方法も想定することができる。

【0037】

50

[0058]無機組成物

[0059]本開示の絶縁性基材に様々なタイプの無機組成物を適用することができる。例えば、幾つかの態様において、無機組成物には、（これらに限定はされないが）金属、遷移金属、金属酸化物、遷移金属酸化物、金属カルコゲニド、金属ハロゲン化物、これらの合金、およびこれらの組み合わせが含まれる。

【0038】

[0060]幾つかの態様において、本開示の無機組成物には金属が含まれる。幾つかの態様において、金属には、（これらに限定はされないが）鉄、ニッケル、コバルト、白金、金、アルミニウム、クロム、銅、マンガン、マグネシウム、モリブデン、ロジウム、ケイ素、タンタル、チタン、タングステン、ウラン、バナジウム、ジルコニウム、これらの合金、およびこれらの組み合わせが含まれる。幾つかの態様において、無機組成物にはニッケル（例えば、 NiSO_4 ）が含まれる。さらなる無機組成物も想定することができる。

10

【0039】

[0061]本開示の無機組成物は、様々な状態で絶縁性基材と組み合わせることができる。例えば、幾つかの態様において、無機組成物は液体状態、気体状態、固体状態、またはこれらの状態の組み合わせとすることができる。幾つかの態様において、本開示の無機組成物は、それらを絶縁性基材と組み合わせるときに液体状態とすることができる。

【0040】

[0062]無機組成物からの無機質の層の形成

[0063]無機組成物から無機質の層を様々なやり方で形成することができる。例えば、幾つかの態様において、無機質の層の形成は、絶縁性基材の上での無機組成物の凝固によって行われる。幾つかの態様において、無機組成物を絶縁性基材と組み合わせると、無機質の層は自然に（spontaneously）形成する。幾つかの態様において、無機質の層の形成は様々な化学反応を含む。例えば、幾つかの態様において、無機質の層の形成は、酸化反応、還元反応、およびこれらの反応の組み合わせを含む。

20

【0041】

[0064]幾つかの態様において、無機組成物からの無機質の層の形成には追加の工程が含まれてもよい。例えば、幾つかの態様において、無機質の層の形成は、無機組成物の陽極処理を含む。幾つかの態様において、無機質の層の形成は、無機組成物の陰極処理を含む。幾つかの態様において、陽極処理または陰極処理は、無機組成物への電流の適用を含むことができる。幾つかの態様において、無機質の層の細孔サイズまたは厚さを調整するために、適用する電流を変化させることができる。例えば、幾つかの態様において、無機質の層の細孔サイズと厚さを制御するために、適用する電流密度を約 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ から約 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ まで変化させることができる。

30

【0042】

[0065]無機質の層

[0066]絶縁性基材の上に様々なタイプの無機質の層を形成するために、本開示の方法を利用することができる。本開示のさらなる態様は、形成された無機質の層（例えば、図1Bにおける無機質の層52）に関する。

【0043】

[0067]本開示の無機質の層は様々な組成物を含むことができる。例えば、幾つかの態様において、本開示の無機質の層は、 MX_n という式を有する。

40

[0068]幾つかの態様において、Mには、（これらに限定はされないが）金属、遷移金属、これらの合金、およびこれらの組み合わせが含まれる。幾つかの態様において、Xには、（これらに限定はされないが）ハロゲン化物、酸化物、カルコゲニド、およびこれらの組み合わせが含まれる。幾つかの態様において、nは1から6までの範囲の整数である。

【0044】

[0069]幾つかの態様において、Mは、（これらに限定はされないが）鉄、ニッケル、コバルト、白金、金、アルミニウム、クロム、銅、マンガン、マグネシウム、モリブデン、ロジウム、ケイ素、タンタル、チタン、タングステン、ウラン、バナジウム、ジルコニウ

50

ム、これらの合金、およびこれらの組み合わせを含めた金属である。幾つかの態様において、Xは、（これらに限定はされないが）フッ素、塩素、臭素、およびこれらの組み合わせを含むハロゲン化物である。幾つかの態様において、nは1から6までの範囲の整数である。

【0045】

[0070]幾つかの態様において、本開示の無機質の層にはフッ化ニッケル（ NiF_2 ）が含まれる。さらなる無機質の層の組成物も想定することができる。

[0071]本開示の無機質の層は、単一の層または複数の層を含むことができる。例えば、幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約1層から約10層までを含む。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は単一の層を含む。

10

【0046】

[0072]本開示の無機質の層は様々な厚さを有することができる。例えば、幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約1nmから約1mまでの範囲の厚さを有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約500nmから約1μmまでの範囲の厚さを有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約800nmから約1μmまでの範囲の厚さを有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約900nmの厚さを有する。

【0047】

[0073]本開示の無機質の層は様々な多孔度を有することもできる。例えば、幾つかの態様において、本開示の無機質の層は非孔質のものであってもよい。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は多孔質である。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は、約1ナノメートルと約5マイクロメートルの間の直径を有する細孔を含む。幾つかの態様において、細孔は、少なくとも約50nmの直径を有するマクロ細孔を含む。幾つかの態様において、細孔は、約50ナノメートルと約3マイクロメートルの間の直径を有するマクロ細孔を含む。幾つかの態様において、細孔は、約500ナノメートルと約2マイクロメートルの間の直径を有するマクロ細孔を含む。幾つかの態様において、細孔は、約50nm未満の直径を有するメソ細孔を含む。幾つかの態様において、細孔は、約2nm未満の直径を有するミクロ細孔を含む。

20

【0048】

[0074]幾つかの態様において、本開示の無機質の層の細孔は、約5nmから約100nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は、約1nmから約50nmまでの範囲の直径を有する細孔を含む。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は、約2nmから約20nmまでの範囲の直径を有する細孔を含む。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は、約2nmから約10nmまでの範囲の直径を有する細孔を含む。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は、約5nmの直径を有する細孔を含む。

30

【0049】

[0075]幾つかの態様において、本開示の方法はまた、無機質の層の細孔サイズまたは厚さを制御する工程を含むことができる。例えば、幾つかの態様において、無機質の層の細孔サイズまたは厚さを制御するために、無機組成物を絶縁性基材と組み合わせる工程を調整することができる。幾つかの態様において、無機質の層の細孔サイズまたは厚さを制御するために、電気化学的な被着の溶液を変えることができる。

40

【0050】

[0076]幾つかの態様において、無機質の層の細孔サイズまたは厚さを制御するために、無機組成物を絶縁性基材と組み合わせる工程の持続時間を変えることができる。例えば、幾つかの態様において、無機質の層の厚さを制御するために、無機組成物を絶縁性基材と組み合わせる工程（例えば、電気化学的被着の工程）の持続時間を約1秒から約100時間までで変えることができる。

【0051】

[0077]本開示の無機質の層は様々な有利な電氣的性質を有することができる。例えば、

50

幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 0.1 mF/cm^2 から約 1000 mF/cm^2 までの範囲のキャパシタンス（静電容量）を有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 0.1 mF/cm^2 から約 10 mF/cm^2 までの範囲のキャパシタンスを有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 0.1 mF/cm^2 から約 1 mF/cm^2 までの範囲のキャパシタンスを有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 0.1 mF/cm^2 から約 0.5 mF/cm^2 までの範囲のキャパシタンスを有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 0.29 mF/cm^2 のキャパシタンスを有する。

【0052】

[0078]幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 0.1 Wh/kg から約 500 Wh/kg までの範囲のエネルギー密度を有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 0.1 Wh/kg から約 100 Wh/kg までの範囲のエネルギー密度を有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 0.1 Wh/kg から約 10 Wh/kg までの範囲のエネルギー密度を有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 0.1 Wh/kg から約 1 Wh/kg までの範囲のエネルギー密度を有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 0.6 Wh/kg のエネルギー密度を有する。

【0053】

[0079]幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 1 kW/kg から約 100 kW/kg までの範囲の出力密度を有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 20 kW/kg よりも大きな出力密度を有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 1 kW/kg から約 50 kW/kg までの範囲の出力密度を有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 1 kW/kg から約 10 kW/kg までの範囲の出力密度を有する。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は約 8 kW/kg の出力密度を有する。

【0054】

[0080]本開示の無機質の層はまた、様々な有利な機械的性質と構造上の性質を有することもできる。例えば、幾つかの態様において、本開示の無機質の層は可撓性のものにすることができる。

【0055】

[0081]幾つかの態様において、本開示の無機質の層は自立性のものにすることができる。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は絶縁性基材の表面上に直接に配置することができる。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は、絶縁性基材と組み合わせた一つ以上の接着性の層の表面上に直接に配置することができる。幾つかの態様において、本開示の無機質の層は、絶縁性基材と組み合わせた一つ以上の導電性の層の表面上に直接に配置することができる。

【0056】

[0082]幾つかの態様において、本開示の無機質の層は三次元の構造を有することができる。幾つかの態様において、三次元の構造にはロール状の構造が含まれうる。幾つかの態様において、三次元の構造にはコイル状の構造が含まれうる。幾つかの態様において、三次元の構造には相似構造が含まれうる（例えば、パッケージと相似するようにした構造）。

【0057】

[0083]導電性の薄膜からの無機質の層の分離

[0084]幾つかの態様において、本開示の方法はまた、形成した無機質の層を導電性の薄膜から分離する工程を含む。幾つかの態様において、分離した無機質の層は自立性のものである。本開示のさらなる態様は、自立性の無機質の層に関する。

【0058】

[0085]形成した無機質の層を導電性の薄膜から分離するために、様々な方法を利用することができる。例えば、幾つかの態様において、本開示の無機質の層は、導電性の薄膜から機械的な方法によって分離される。幾つかの態様において、分離は、ピンセットのよう

な機械的な道具を利用することによって行われる。

【0059】

[0086] 形成した導電性の薄膜

[0087] 本開示の方法は、様々なタイプの導電性の薄膜を形成するために利用することができる。本開示のさらなる態様は、形成された導電性の薄膜に関する。

【0060】

[0088] 幾つかの態様において、導電性の薄膜は、絶縁性基材およびこの絶縁性基材と組み合わされる無機質の層を含む。前述したように、本開示の導電性の薄膜は、様々な絶縁性基材および無機質の層を含むことができる。やはり前述したように、本開示の導電性の薄膜は、一つ以上の接着性の層と一つ以上の導電性の層とを様々な配置で組み合わせることができる。

10

【0061】

[0089] 本開示の導電性の薄膜は様々な形状とサイズを有することができる。例えば、幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜は、円形、楕円形、正方形、六角形、長方形、コイル状、ロール状、相似形または不規則な形状を有することができる。幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜は約 1 mm^2 から約 10 m^2 までの範囲の表面積を有することができる。幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜は可撓性の構造を有することができる。幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜は硬質の（曲げにくい）構造を有することができる。さらなる形状、サイズおよび構造も想定することができる。

【0062】

[0090] 本開示の導電性の薄膜は様々な厚さを有することができる。例えば、幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜は約 $1\text{ }\mu\text{ m}$ から約 1 m までの範囲の厚さを有する。幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜は約 $10\text{ }\mu\text{ m}$ から約 10 mm までの範囲の厚さを有する。幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜は約 $10\text{ }\mu\text{ m}$ から約 1 mm までの範囲の厚さを有する。幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜は約 $100\text{ }\mu\text{ m}$ から約 $200\text{ }\mu\text{ m}$ までの範囲の厚さを有する。幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜は約 $70\text{ }\mu\text{ m}$ の厚さを有する。幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜は約 $100\text{ }\mu\text{ m}$ の厚さを有する。幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜は約 $170\text{ }\mu\text{ m}$ の厚さを有する。

20

【0063】

[0091] 導電性の薄膜と無機質の層の電子装置への組み入れ

[0092] 幾つかの態様において、本開示の方法はまた、本開示の形成した導電性の薄膜と無機質の層を電子装置に組み入れる工程を含む。さらなる態様において、本開示は、本開示の導電性の薄膜と無機質の層を含む電子装置に関する。

30

【0064】

[0093] 本開示の導電性の薄膜と無機質の層は、様々な電子装置に組み入れることができる。幾つかの態様において、本開示の電子装置には、（これらに限定はされないが）エネルギー貯蔵装置、電極、電極装置、電池、リチウムイオン電池、スーパーキャパシタ（超コンデンサ）、電気化学キャパシタ、マイクロスーパーキャパシタ、シュード（疑似）キャパシタ、電気二重層キャパシタ（電気二重層コンデンサ）、燃料電池、微小回路、半導体、トランジスタ、携帯用電子装置、可撓性の電子装置、およびこれらの組み合わせが含まれる。

40

【0065】

[0094] 幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜と無機質の層は、リチウムイオン電池などの電池に組み入れられる。幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜と無機質の層は、太陽燃料電池などの燃料電池に組み入れられる。幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜と無機質の層は、二電極対称セルまたはデバイス、三電極装置、二電極対称スーパーキャパシタデバイス、およびこれらの組み合わせなどの電極装置に組み入れられる。

【0066】

50

[0095]本開示の導電性の薄膜と無機質の層を含む電子装置は、様々な有利な性質を有することができる。例えば、幾つかの態様において、本開示の電子装置は約 10 Wh/kg から約 500 Wh/kg までの範囲のエネルギー密度を有する。幾つかの態様において、本開示の電子装置は約 100 Wh/kg から約 500 Wh/kg までの範囲のエネルギー密度を有する。幾つかの態様において、本開示の電子装置は約 384 Wh/kg のエネルギー密度を有する。

【0067】

[0096]幾つかの態様において、本開示の電子装置は約 1 mF/cm^2 から約 1000 mF/cm^2 までの範囲のキャパシタンスを有する。幾つかの態様において、本開示の電子装置は約 10 mF/cm^2 から約 100 mF/cm^2 までの範囲のキャパシタンスを有する。幾つかの態様において、本開示の電子装置は約 66 mF/cm^2 のキャパシタンスを有する。

10

【0068】

[0097]幾つかの態様において、本開示の電子装置は約 1 kW/kg から約 200 kW/kg までの範囲の出力密度を有する。幾つかの態様において、本開示の電子装置は約 10 kW/kg から約 200 kW/kg までの範囲の出力密度を有する。幾つかの態様において、本開示の電子装置は約 112 kW/kg の出力密度を有する。

【0069】

[0098]導電性の薄膜または無機質の層と固体電解質との組み合わせ

[0099]幾つかの態様において、本開示の方法はまた、本開示の形成した導電性の薄膜または無機質の層を固体電解質と組み合わせる工程を含む。幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜と無機質の層を、それらを電子装置に組み入れる前に、固体電解質と組み合わせることができる。

20

【0070】

[00100]本開示の導電性の薄膜と無機質の層は、様々なタイプの固体電解質と組み合わせることができる。例えば、幾つかの態様において、固体電解質には、（これらに限定はされないが）リチウムをベースとする固体電解質、ポリマーをベースとする固体電解質、およびこれらの組み合わせが含まれる。幾つかの態様において、固体電解質は、有機ポリマー（例えば、ポリビニルアルコール）と電解質の塩（例えば、水酸化カリウム）を様々な重量比（例えば、 $1:1$ 、 $2:3$ 、 $4:3$ 、または $5:3$ の重量比）で含む。

30

【0071】

[00101]幾つかの態様において、導電性の薄膜または無機質の層を固体電解質と組み合わせることによって、電子装置の構成要素が形成される（例えば、図1Cにおける電子装置の構成要素60）。形成した電子装置の構成要素は様々な厚さを有することができる。例えば、幾つかの態様において、形成した電子装置の構成要素は約 $100\text{ }\mu\text{m}$ から約 $500\text{ }\mu\text{m}$ までの範囲の厚さを有する。幾つかの態様において、形成した電子装置の構成要素は約 $170\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0072】

[00102]幾つかの態様において、電子装置の構成要素は電極である。幾つかの態様において、電子装置の構成要素は、次いで、電子装置に組み入れられる。

40

[00103]幾つかの態様において、固体電解質を第一の導電性の薄膜と組み合わせることができる。幾つかの態様において、固体電解質を第一の導電性の薄膜および第二の導電性の薄膜と組み合わせることができる。幾つかの態様において、固体電解質を最初に第一の導電性の薄膜と組み合わせ、次いで、第二の導電性の薄膜と組み合わせることができる。幾つかの態様において、固体電解質の第一の表面が、第一の導電性の薄膜の無機質の層の上に配置される。その後、固体電解質の第二の表面が、第二の導電性の薄膜の無機質の層の上に配置される。幾つかの態様において、固体電解質の第一の表面と第二の表面は互いに反対側にある。上述の態様の一例は図1Cに示されていて、この場合、二つの導電性の薄膜（例えば、第一の導電性の薄膜62と第二の導電性の薄膜66）は固体電解質（例えば、固体電解質64）の反対側の表面上に配置されている。

50

【0073】

[00104]幾つかの態様において、第一の導電性の薄膜と第二の導電性の薄膜は同じ構成要素（例えば、同じ無機質の層）を含む。幾つかの態様において、第一の導電性の薄膜と第二の導電性の薄膜は異なる構成要素（例えば、異なる無機質の層）を含む。

【0074】

[00105]用途および利点

[00106]本開示には様々な利点がある。例えば、本開示の方法は、費用対効果が大きく、大規模化が可能で、そして効率的なやり方で導電性の薄膜と自立性の無機質の層を製造するために用いることができる。さらに、前述したように、本開示の導電性の薄膜と無機質の層は、様々な有利な電気的特性および構造上かつ機械的な特性を有することができる。例えば、幾つかの態様において、本開示の無機質の層は、電池と同様な薄膜の超容量性の性能を発揮することができる。さらに、幾つかの態様において、本開示の無機質の層は、多数回のサイクルと様々な曲げの条件の下でそれらの高い性能を維持することができる。例えば、幾つかの態様において、本開示の無機質の層は、10000サイクルの後にもそれらの高い性能を維持することができる。

10

【0075】

[00107]幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜と無機質の層は様々な用途を有することができる。例えば、幾つかの態様において、本開示の導電性の薄膜と無機質の層は、急速に充電したときにはスーパーキャパシタとして応答し、そしてゆっくりと充電したときには電池のようにふるまうことができる。

20

【0076】

[00108]従って、本開示の無機質の層と導電性の薄膜は、多くの用途のための様々な電子装置に組み入れることができる。例えば、幾つかの態様において、本開示の方法は、様々な用途のための導電性の薄膜と無機質の層を大規模化が可能なやり方で大量生産するために利用することができ、それらの用途には、自立性の全固体電極や、自動車、航空機および列車などの様々な機械の構成要素としての用途が含まれる。

【0077】

[00109]さらなる態様

[00110]本開示のより具体的な態様およびそれらの態様についての裏付けを与える実験結果について以下で論及を行う。しかし、以下の開示は例示の目的だけのためのものであり、特許請求の範囲の主題の範囲をいかなる形でも限定する意図はないことを出願人は特筆しておく。

30

【実施例】

【0078】

[00111]実施例1. 可撓性で三次元ナノ多孔質の金属をベースとするエネルギーデバイス

[00112]本実施例においては、ポリ(エチレンテレフタレート)の上に可撓性で三次元(3D)ナノ多孔質の NiF_2 主要層を開発した。ナノ多孔質層自体は、支持用の炭素材料または導電性ポリマーを何ら付加することなく、自立性のものとすることができた。このナノ多孔質層を二電極対称デバイスに組み付けることによって、無機材料は、 $66 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($733 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ または $358 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) の最大キャパシタンス、 $384 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ のエネルギー密度、および $112 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ の出力密度を伴って、電池と同様な薄膜の超容量性の性能を発揮する。可撓性とサイクル性の試験によって、このナノ多孔質層は、長期間のサイクルと様々な曲げの条件の下でその高い性能を維持することが示される。3Dナノ多孔質の NiF_2 可撓性電極の製作は、容易に大規模化が可能であった。

40

【0079】

[00113]本実施例において、出願人は、3Dナノ多孔質の NiF_2 を主要な可撓性薄膜とするエネルギー貯蔵デバイスを製作するための技術も提供する。製作される薄膜は、他の炭素材料と導電性ポリマーで支持されることなく自立性のものとすることができる。N

50

NiF_2 は、金属フッ化物の大きな操作電位窓の故に、本実施例において用いられた。

【0080】

[00114] スーパーキャパシタに適用するためのナノ多孔質の NiF_2 主要薄膜電極をベースとする可撓性のデバイスを製作するために、 Au/Cr /ポリエチレンテレフタレート (PET) の基材の上にニッケルを電着させた (図 2 A)。次いで、被着させたニッケルを陽極酸化を用いて電気化学的にエッチングし、それにより 3D ナノ多孔質構造を形成した。

【0081】

[00115] 基材上の調製したままの 3D ナノ多孔質層 (NPL) は、ナノ多孔質構造によってもたらされる向上した機械的特性の故に、良好な可撓性を示した (図 2 B)。基材を除去した後、NPL は自立性になった (図 2 C)。NPL を有する作製した薄膜は、様々な観察方向 (断面 (図 2 D、3 A および 3 B)、上方 (図 2 E) および下方 (図 2 F)) からの走査型電子顕微鏡検査 (SEM) の観察によって確認されるように、約 900 nm の厚さと約 5 nm の平均の細孔サイズを有していた。約 5 nm の平均の細孔サイズを有する NPL は、透過型電子顕微鏡検査 (TEM、図 2 G、3 C および 3 D) によっても観察された。

【0082】

[00116] 高解像度 TEM (HRTM) によって確認された d 間隔は、格子の縁 (図 2 G) によって示されるように約 0.32 nm であったが、これは NiF_2 (110) 面に相当する。NPL の多孔質構造を調査するために、窒素ガスの吸着と脱着によるブルナウアー・エメット・テラー (BET) 分析を行った。データを用いて、バレット・ジョイナー・ハレンダ (BJH) 細孔サイズを決定した。主として 2~10 nm の範囲で分布するナノスケールの細孔が観察された (図 4)。調製したままの NPL は主として Ni と F で構成されることが、X線光電子分光法 (XPS) の分析によっても確認された (図 5)。 $\text{Ni} 2p$ スペクトルは、 Ni の大部分が F に結合して NiF_2 を形成していることを示している。検出した $\text{O} 1s$ と $\text{C} 1s$ のスペクトルは、大気から吸着した水分と CO_2 からのものである。

【0083】

[00117] 二電極対称デバイスにおける可撓性の NPL のための合理的な EC 試験の条件を見つけるために、固体電解質の様々な電位窓 (図 6) および組成 (表 1 および図 7~図 11) を調べた。NPL のための最適な固体電解質の組成は、ポリ(ビニルアルコール) (PVA、分子量: 約 50000) 中の KOH であって、約 1:1 の重量比とするべきであることが見いだされた。操作電位窓は -0.8 V から 0.8 V までの範囲 (狭い電位窓、NPW) および -1.4 V から 1.4 V までの範囲 (広い電位窓、WPW) に設定した。

【0084】

【表 1】

表 1. 様々な組成の固体電解質を用いたときの E C の性能の変化

組成 (重量比)	EDLCs (mF) (0.1 mA cm ⁻² において)	疑似キャパシタンス (mF) (1 mA cm ⁻² において)	ESR (オーム)
PVA (100 k): KOH = 2:3	0.35	31	12.5
PVA (100 k): KOH = 1:1	1.3	112	9.2
PVA (50 k): KOH = 2:3	0.35	47	4.8
PVA (50 k): KOH ≈ 1:1	1.1	251	2.8
PVA (50 k): KOH = 4:3	0.96	118	3.5
PVA (50 k): KOH = 5:3	0.51	133	4.6

10

20

【0085】

[00118] N P W において試験を行うとき、N P L は、3 D ナノ多孔質構造における定電流吸着によって E D L C としてだけ挙動することができる。しかし、W P W において操作するとき、窓は、走査速度に応じて約 1 ~ 1.2 V において N i F₂ から N i (O H)₂ への電気化学的な転化を誘発するのに十分である。特に、100 V · s⁻¹ の大きな走査速度においてさえも、N P L は、サイクリックボルタモグラム (C V) において疑似長方形である典型的な E D L C の挙動を示す (図 1 2 A および 1 3 A)。N P L のナノ多孔質構造は試験を行う間の静電吸着の効果の原因であり、またデバイスの高い導電性は 100 V · s⁻¹ までの大きな走査速度においてさえも C V 試験を行う間の分極効果を軽減する、ということを実験データは証明している。log (陽極ピーク電流) 対 log (走査速度) のプロットを適合させることによって (図 1 2 B)、0.85 の b 値が得られたが、このことは、表面制御の電極プロセス (容量性について、b = 1) がデバイスにおいて支配的であることを示している。

30

【0086】

[00119] 定電流充放電 (G D C) 曲線 (図 1 2 C および 1 3 B) における疑似三角形も、N P L の E D L C 挙動を示している。C V から計算される (N P L のサイズに基づく) C_A / C_V は (図 1 3 C)、50 mV · s⁻¹ の走査速度において 0.5 mF · cm⁻² (5.6 F · cm⁻³ または 2.7 F · g⁻¹) に達することができる。一方、G D C 曲線 (図 1 2 C) から計算される C_A / C_V は、0.1 mA · cm⁻² (0.54 A · g⁻¹) において 0.29 mF · cm⁻² (3.2 F · cm⁻³ または 1.57 F · g⁻¹) である。

40

【0087】

[00120] N i F₂ を N i (O H)₂ に転化するために、W P W の範囲でサイクリックボルタメトリーによって活性化プロセスが開始される (図 1 4)。C V (図 1 2 D および 1 5 A、B) から、陽極 (0.19 V) および陰極 (-0.19 V) の掃引における一対の酸化還元ピークが活性化の後に現れることが明らかである。走査速度が増大しての陽極ピークと陰極ピークの間の広がった電位差 (Δ V) は、拡散によって制御されるプロセスが電極反応を支配することを示している。適合の後に得られる b = 0.64 (図 1 2 E) もまた、拡散によって制御されるプロセス (b = 0.5) が電極反応を支配することを示している。さらに、G D C 曲線 (図 1 2 F および 図 1 5 C) から、0.2 / -0.2 V に

50

において一対の電池状の平坦部が見いだされたが、これはアニオン (OH^-) のインターカレーションおよび Ni (II) と Ni (III) の間の可逆反応 (すなわち、 $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow (\leftarrow) \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$) から生じたものである。

【0088】

[00121] 製作したデバイスのエネルギー貯蔵機構は、 $\text{Ni}-\text{Cd}$ 電池のものに類似している。 CV (図 15D) および GDC 曲線から計算される C_A/C_V は、 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の走査速度において $75 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($833 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ または $407 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) であり、また $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($5.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、図 12F) において $66 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($733 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ または $358 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) であり、これは、グラフェン/ポリアニリン複合材料 ($2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ において $135 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$)、カーボンナノチューブ ($1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ において $16 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 未満) および炭化物誘導炭素材料 ($1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ において $90 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下) などの炭素質材料を用いて製造した可撓性の電極において見いだされる値よりもかなり大きい。

10

【0089】

[00122] さらに、可撓性のデバイスにおける電極反応の動力学的プロセスを調査するために、電気化学的インピーダンス分光分析 (EIS) を用いた。開回路電位 (OCP) において測定された NPL についてのナイキストプロット (図 16A) は、約 2.8Ω の等価直列抵抗 (ESR 、実軸との交点) を示していて、これは、固体電極の高いイオン伝導性および NPL と固体電解質との間の低い界面抵抗を示している。 -45° の位相角 (ϕ_{45}) における可撓性のデバイスについてのキャパシタンス応答周波数はボードプロット (図 16B) から 800 Hz であることがわかり、これは約 1.25 ms の緩和時間定数 (τ_0) と同等である。このことは、 800 Hz 以下の周波数において疑似容量性の挙動と貯蔵エネルギーが得やすいことを示している。

20

【0090】

[00123] 2 Hz において、デバイスについての位相角は約 -82° であり、これは理想的な容量性の挙動 (-90°) に近い。さらに、周波数依存性の虚数キャパシタンス (C'') のプロットから計算された τ_0 は、ボードプロットから計算された値 (すなわち、 1.25 ms) と一致する (図 16C)。本実施例において得られた 1.25 ms の τ_0 が、つい最近に発表された報告において見いだされる値 (例えば、グラフェン (33 ms)、カーボンオニオン (26 ms)、および MnO_x/Au 多層体 (4.7 ms)) よりもずっと小さいことは、注目に値する。

30

【0091】

[00124] 比較のために、 NPW ($-0.8 \text{ V} \sim 0.8 \text{ V}$) および WPW ($-1.4 \text{ V} \sim 1.4 \text{ V}$) の両者において試験した NPL について、面積/容積出力密度 (P_A/P_V) 対面積/容積エネルギー密度 (E_A/E_V) において、ラゴーンプロット (図 16D) を作製した。 NPW において試験した最大の P_A と E_A はそれぞれ、 $8 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ および $0.6 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ である。 WPW において試験すると、これらの値はそれぞれ、 $112 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ および $384 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ まで増大する。カーボンナノチューブのような EDLC をベースとする可撓性の EC デバイスと比較すると、 NPL は NPW において、もっと良好な比出力密度と比エネルギー密度を発揮する。さらに、 NPL は、最近に発表されたシュードキャパシタよりも WPW においてずっと大きな出力供給性能を示す。表 2 は、最新の薄膜または可撓性のスーパーキャパシタの幾つかのものとの EC 性能の比較を示す。

40

【0092】

【表 2】

表 2. スーパーキャパシタンスのための最新の薄膜または可撓性の電極と比較したNPLのEC性能

可撓性の電極	放電条件	C_A (mF cm ⁻²)	C_V (F cm ⁻³)
本研究における NPL	1 mA cm ⁻² /50 mV s ⁻¹	66/75	733/833
多層カーボン ナノチューブ (MWCNTs)/MnO ₂ ¹⁰	10 mV s ⁻¹	---	246
MWCNTs ¹¹	50 mV s ⁻¹	---	132
黒鉛フォーム上の Ni(OH) ₂ ¹²	0.5 A g ⁻¹		93.5
水素化 TiO ₂ ナノチューブ ¹³	100 mV s ⁻¹	3.24	---
二重巻きした糸 ¹⁴	1 V s ⁻¹	73	179
カーボン ナノチューブ中の 金属酸化物ナノ粒子 ¹⁵	100 mV s ⁻¹	----	1.26

10

20

【0093】

[00125] 実用的な観点から、可撓性のデバイスの EC 性能は、それを縦列および並列の両方に接続したときに、良好なものとして評価される。それぞれ縦列および並列に接続した NPW (図 16 E) および WPW (図 16 F) の両者において試験したデバイスから、二倍の操作電位窓および GDC の持続時間が得られることが明らかである。デバイスのサイクル性の特徴づけを行うために、NPW (1 mA · cm⁻² または 5.4 A · g⁻¹) および WPW (2 mA · cm⁻² または 10.8 A · g⁻¹) の両者において、10000 回の GDC サイクルを行った (図 16 G)。NPW において最初の 900 回のサイクルの間にキャパシタンスは 220 % 増大し、これは、電気化学的に活性な表面積または表面の不動態化が徐々に増大したことを示すようであることが、注目に値する。

30

【0094】

[00126] 900 回のサイクルの後にキャパシタンスは徐々に低下して、最後に 10000 回のサイクルの後に 150 % で安定するが、これは、初期のキャパシタンスよりもなお大きい。同様に、WPW において試験したとき、デバイスは初期の 300 回のサイクルについて 105 % まで増大し、次いで低下し、そして 10000 回のサイクルの後に 76 % の保持で安定した。このことは、EDLC (NPW) およびファラデー反応 (WPW) の両者に基いて発揮するキャパシタンスは長時間の試験にわたって初期の値の 75 % 以上を維持できることを示していて、このことは、実際の用途のために有望である。さらに重要な特徴は、10000 回のサイクルの試験の後に NPL は依然としてそのナノ多孔質構造を維持していて (図 17)、層の崩壊が観察されなかったことである。さらに、サイクル性の試験の後に ESR は 3.8 Ω までにしか増大せず (図 18)、このことは、EC 試験によっては固体電解質と NPL の界面が顕著には変化しなかったことを示している。

40

【0095】

[00127] NPL をベースとするデバイスについて、EC の性能に及ぼす曲げの影響も評価した (図 19 A、B)。発揮するキャパシタンスは、曲げる角度によって非直線的な形で影響を受ける (図 19 C および図 20)。90° および 120° の曲げ角度においてキャパシタンスは 125 % および 117 % まで増大したが、一方、キャパシタンスの保持は 180° の曲げ角度において 80 % であった。さらに、デバイスを 180° で 10000 回曲げることによって可撓性の試験を行った。最初の数回の曲げサイクルの後にキャパシタ

50

ンスは急激な低下を示し（図19D）、次いでそれは、76%のキャパシタンスの保持で維持された。最後に、FeおよびCoをベースとする相補型NPLを、同様の製作技術を用いて調製した（図21）。

【0096】

[00128]要約すると、PETの上に成長した3Dナノ多孔質の NiF_2 が主要な薄膜は良好な可撓性を示し、また自立性のものにすることもできる。この薄膜のNPLは厳正な超容量性の性能、すなわち、静電吸着によって $0.29\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($3.2\text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$ または $1.57\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) の最大のキャパシタンス、 $0.6\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ のエネルギー密度、および $8\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ の出力密度を発揮し、またファラデー反応によって $66\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($733\text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$ または $358\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) の最大のキャパシタンス、 $384\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ のエネルギー密度、および $112\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ の出力密度を発揮する。可撓性とサイクル性の試験によって、ナノ多孔質層はその高い性能を維持することが示され、このことは可撓性のデバイスにおける重要な進歩である。

10

【0097】

[00129]実施例1. 1. NPLの作製

[00130]ポリ(エチレンテレフタレート)(PET、厚さ約 $35\mu\text{m}$)を2-プロパノール(99.5%、Sigma-Aldrich、米国)で洗浄し、次いで、脱イオン水で洗浄した。次いで、Fischione 1020アルゴン/酸素プラズマクリーナーを用いて基材を洗浄し、さらに600Wの出力の下で2分間の曝露を行った。その後、Denton Desk Vスパッター装置を用いて基材の上に接着性の層として 10nm のCrをスパッターし、次いで、導電性の層として 40nm のAuをスパッターした。次いで、 0.05M の NiSO_4 の水溶液(99%、Sigma-Aldrich、米国)の中で 0.5M の H_3BO_3 (99.5%、Sigma-Aldrich、米国)を用いて電気化学的な被着を行い、それにより、処理した基材の上にニッケル層を被着させた。さらに、対極としての白金箔を備えた二電極装置において、 0.2M の NH_4F の水溶液(98%、Sigma-Aldrich、米国)の中でエチレングリコール中の 2M の脱イオン水(Fisher Scientific、米国)を用いて、 $15\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ において陽極処理を行った。次いで、サンプルを脱イオン水ですすぎ、そして窒素ガスの流れによって乾燥させた。

20

【0098】

[00131]実施例1. 2. デバイスの組み立て

[00132]製作した可撓性電極の実際のスーパーキャパシタデバイスの性能の利用を可能にするために、三電極試験の代わりに全固体二電極対称セル(図2A)を水溶液の中で用いた。 N_2 の雰囲気の下で室温において 50mL の水に 4.2g のKOHを溶解させることによって、PVA/KOH(重量比約1:1)の膜を調製した。KOH溶液に 4.2g のPVA(50000 または 100000MW)を添加し、これを 85°C で5時間にわたってすばやく攪拌しながら加熱した。PVA/KOHのゾルが透明になった後、ゾルを室温においてヒュームフードの中で10時間にわたって乾燥し、それにより約 $100\mu\text{m}$ の厚さのPVA/KOH膜が形成された。

30

【0099】

[00133]二電極対称スーパーキャパシタデバイスに組み立てるために、二つのNPL電極で一つのPVA/KOH膜を挟んだが、後者は固体電解質とセパレータの両方となる。PETの外層を含めたこのサンドイッチ体の全体の厚さは約 $170\mu\text{m}$ であった。電極の幾何学的な領域の直径は 1cm (約 3.8cm^2)で、各々の電極の質量は約 0.7mg であった。EC試験を行う間に大気中の水分と CO_2 に晒すことによって炭酸塩を形成して起こるであろう固体電解質中に溶解したKOHの崩壊を避けるために、デバイスの縁の部分をPTFEのテープで封止した。

40

【0100】

[00134]実施例1. 3. 特徴づけ

[00135]JEOL 6500F走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてサンプルの形態を調査した。JEOL 2010 HRTEMを用いてサンプルの形態と格子の外縁を観察した。ブルナウアー・

50

エメット・テラー（BET）分析（Quantachrome Autosorb-3B表面分析器）を用いてNPLの細孔分布を調査した。データを用いて、バレット・ジョイナー・ハレンダ（BJH）細孔サイズを決定した。試験を行う前に、130℃において減圧下で17時間にわたって20mgのサンプルを乾燥させた。XPS（PHI Quantera、Perkin Elmer、米国）を用いて、ナノ多孔質層の化学組成についての特徴づけを行った。

【0101】

[00136]実施例1. 4. 電気化学的な測定

[00137]定電流充放電（GDC）試験、CV分析およびEIS分析を含めて、組み立てた可撓性の全固体スーパーキャパシタデバイスのスーパーキャパシタ性能の測定を、電気化学分析器（CHI 608D、CH Instruments、米国）を用いて行った。多重チャンネル電池分析器（Land、CT2001A）において、長時間GDCサイクル試験を行った。新しいセルにおいて開回路電位で $10^{-2} \sim 10^4$ Hzの周波数範囲と5 mVの交流信号振幅を用いて、EISを行った。

【0102】

[00138]実施例1. 5. NPLのBET分析

[00139]窒素ガスの吸着と脱着によるブルナウアー・エメット・テラー（BET）分析を行った。データを用いて、バレット・ジョイナー・ハレンダ（BJH）細孔サイズを決定した（図4）。2～10 nmの範囲で分布するナノ細孔が観察された。細孔の分布はSEMおよびTEMの観察結果と一致する。

【0103】

[00140]実施例1. 6. NPLのXPS分析

[00141]電気化学的な試験（活性化プロセス）を行う前と後のNPLの化学組成を調査するために、NPLについてXPSフル・スペクトル走査と微細走査を行った。図5に示すように、XPSのF1s、O1sおよびNi2pのスペクトルから、化学組成の変化が明白である。EC試験の前において（黒い曲線）、F1sにおける684 eV、O1sにおける530.9 eVと532.4 eV、Ni2p_{3/2}における856.9 eVにあるXPSピークはそれぞれ、NiF₂におけるフッ化物、表面に吸着した水分中の酸素、およびNiF₂におけるニッケルに帰する。一方、EC試験の後において（活性化プロセス、赤い曲線）、F1sピークは消失し、O1sピークは530.5 eVに移動し、そしてNi2p_{3/2}ピークは855.0 eVに移動するが、これはNi(OH)₂とNiOOHからの酸素とニッケルに相当する。XPS分析に基づくと、EC試験の間に次の転化反応がおそらく起こった： $\text{NiF}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + 2\text{KF}$ 。このとき、形成したNi(OH)₂が、充放電試験の間の可逆的な酸化還元反応の原因である。

【0104】

[00142]実施例1. 6. 操作電位窓の最適化

[00143]NiF₂からNi(OH)₂への転化を強化し、またEC試験についての操作電位窓を最適化するために、様々な電位窓を用いた（すなわち、PW-1：-0.8 V～0.8 V、PW-2：-1 V～1 V、PW-3：-1.2 V～1.2 V、およびPW-4：-1.4 V～1.4 V）（図6）。最初に、PW-1とPW-2において、様々な走査速度（50 mV・s⁻¹、1 V・s⁻¹、10 V・s⁻¹、および100 V・s⁻¹）において試験したとき、明白な酸化還元のピークは何ら現れず、電気二重層のキャパシタンスだけを見いだすことができる。電位窓をPW-3に拡大すると（図6A）、約1 V（酸化反応）において不完全な陽極ピークが現れ、これはNiF₂からNi(OH)₂への転化反応によるものであった。完全な転化を起こさせるために、電位窓をPW-4にさらに拡大すると、Ni(OH)₂（ $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightarrow (\leftarrow) \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ ）が形成した結果として、（NiF₂からNi(OH)₂への）不可逆的な転化反応を原因とする約1.1 Vにおける陽極ピークが、約0.3 Vにおける陰極ピーク（還元反応）とともに現れた。走査速度が増大するに伴って転化反応が徐々に弱くなることは（図6B～D）、拡散によって制御される電極プロセス（ファラデー反応）を表わしている。さらに、様々な電位窓の範囲でボルタモグラムにおいて水の分解が検出されなかったことは、有望なこと

である。

【0105】

[00144]実施例1. 7. 固体電解質の組成の最適化

[00145]可撓性のデバイスのEC性能を最適化するために、ポリビニルアルコール（PVA）／KOH系をベースとする固体電解質の組成（例えば、PVAの分子量やPVAとKOHとの間の重量比）の影響について調査した（表1および図7～11）。50kおよび100kの異なる分子量を有する二つのPVAを用いた。比較的小さな分子量のときに改善されたEC性能を示し、そして50k-PVA系と100k-PVA系の両者においてPVAとKOHとの間の重量比が1：1のときに最適な性能を有することが明らかである。

10

【0106】

[00146]実施例1. 8. 活性化プロセス

[00147]NPLをベースとする対称ECデバイスは、活性化プロセスが無い場合、-0.8Vから0.8Vまでの電位窓の範囲内での試験でEDLC挙動だけを示し、それによりNiF₂はNi(OH)₂へその場で転化する。-1.4Vから1.4Vまでの電位窓の範囲内で1V・s⁻¹の走査速度においてCVにより活性化プロセスを行った（図14）。NiF₂からNi(OH)₂への転化は不可逆反応であるため、Ni(OH)₂がより多く形成するほど、CVにおける酸化還元反応のピークはより高い位置に現われ、それらの初期の位置から離れた。400回のサイクルの後、CVにおける酸化還元電流のピークは徐々に安定し、ピーク強度のさらなる増大は観察されない。このことは、NiF₂がNi(OH)₂へ十分に転化して、ECデバイスがシュードキャパシタとして挙動し始めたことを意味する。

20

【0107】

[00148]実施例1. 9. デバイスのEC性能を評価するための数式

[00149]NPLの実際の厚さ（約900nm）はEL試験を行う間に用いられる固体電解質およびPET基材の厚さよりも数桁薄いことを考慮して、対称二電極可撓性スーパーキャパシタにおける900nmの厚さのNPLの中にどれだけ多くのエネルギーを貯蔵できるかを見積もるために、本実施例におけるNPLの面積と容積に基づいて、比キャパシタンス、エネルギー密度および出力密度を計算した。スーパーキャパシタのエネルギー貯蔵における実際の用途については、固体電解質の厚さを技術的に低減した後のNPL電極を用いるか、あるいは比較的厚いNPLを用いることによって、顕著な比キャパシタンスが期待された。

30

【0108】

[00150]CVから計算されるNPL層の面積キャパシタンス（C_A）および容積キャパシタンス（C_V）は、式1および式2に従って得られる：

【0109】

【表3】

$$C_A = \frac{1}{Sv(\Delta V)} \int I(V) dV \quad (1)$$

40

$$C_V = \frac{1}{V_0v(\Delta V)} \int I(V) dV \quad (2)$$

【0110】

[00151]上の式において、Sは対称セルにおける各々のNPL層の幾何学的面積（3.8cm²）であり、V₀は各々のNPL層の幾何学的容積（3.42×10⁻⁴cm³）であり、vは走査速度であり、ΔVは動作電位窓であり、そしてI（V）は応答電流である。

【0111】

50

[00152]放電曲線から計算されるN P L層の C_A および C_V は、式3および式4に基づく：

【0112】

【表4】

$$C_A = \frac{2I\Delta t}{S\Delta V} \quad (3)$$

$$C_V = \frac{2I\Delta t}{V_0\Delta V} \quad (4)$$

10

【0113】

[00153]上の式において、 I は放電電流であり、 Δt は放電の持続時間であり、 S は各々のN P L層の幾何学的面積であり、 V_0 は各々のN P L層の幾何学的容積であり、そして ΔV はI R降下を差し引いた放電電位窓である。

【0114】

[00154]N P L層のエネルギー密度(E)は式5に従って計算された：

【0115】

【表5】

$$E = \frac{1}{2}C(\Delta V)^2 \quad (5)$$

20

【0116】

[00155]上の式において、 C は放電曲線から電極の質量によって計算されるキャパシタンスであり、そして ΔV は動作電位窓である。

[00156]N P L層のPの出力密度(P)は式6に従って計算された：

【0117】

【表6】

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (6)$$

30

【0118】

[00157]上の式において、 E はエネルギー密度であり、そして Δt は放電時間である。

[00158] b 値(すなわち、ピーク電流と走査速度との間の関係)は式7から得られた：

【0119】

【表7】

$$i = av^b \quad (7)$$

40

【0120】

[00159]上の式において、 i はピーク電流であり、 v は走査速度であり、そして a および b は調整可能なパラメーターである。 b 値の変化量はピーク電流(すなわち、ファラデー($b = 0.5$)および非ファラデー($b = 1$))の特性を示す。

【0121】

[00160]さらに詳しく説明しなくても、当業者であれば、本明細書の説明を用いて本発明を最大限に利用することができると思う。ここで説明した態様は例示のものであると解釈され、この開示の残りのものをいかなるやり方でも制限しないと解釈されるべきである。幾つかの態様が示され、そして説明されたが、それらの多くの変形や修正が、本発明の精神と教示から逸脱することなく当業者によって成され得る。従って、保護の範囲は上

50

で示した記載によっては制限されず、それは特許請求の範囲によってのみ制限され、その保護の範囲には特許請求の範囲の主題の全ての同等物も含まれる。ここで挙げた全ての特許、特許出願および刊行物の開示は、本明細書で示したものと一致してそれを補足する手順上の詳細またはその他の詳細を提供する限り、本明細書に参考文献として取り込まれる。

【符号の説明】

【0122】

50 導電性の薄膜、 52 無機質の層、 54 導電性の層、 56 接着性の層、 58 絶縁性基材、 60 電子装置の構成要素、 62 第一の導電性の薄膜、 64 固体電解質、 66 第二の導電性の薄膜。

10

【図1A】

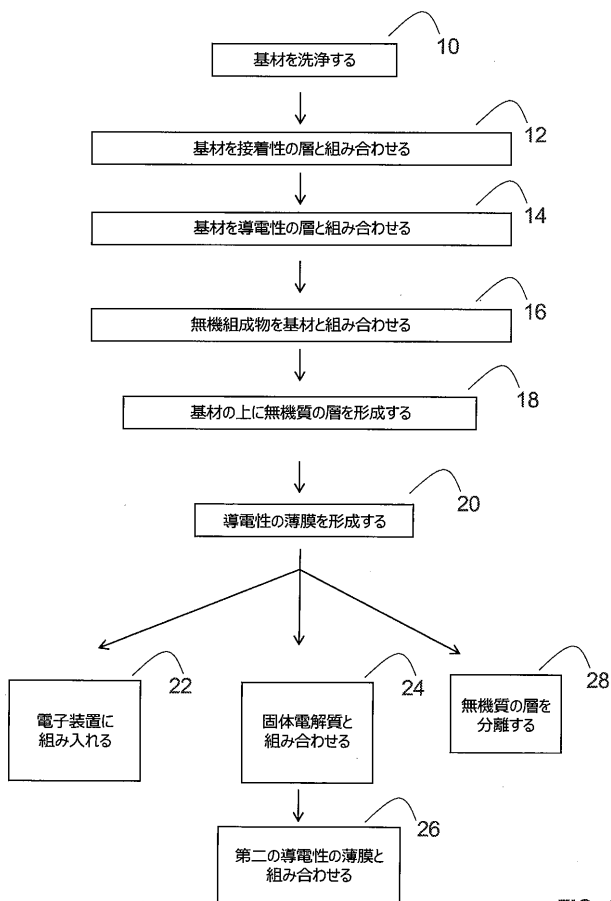


FIG. 1A

【図1B】

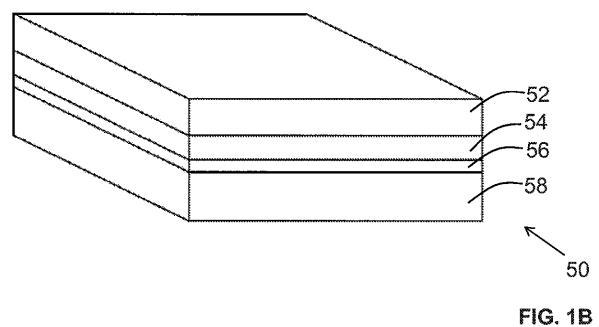


FIG. 1B

【図1C】

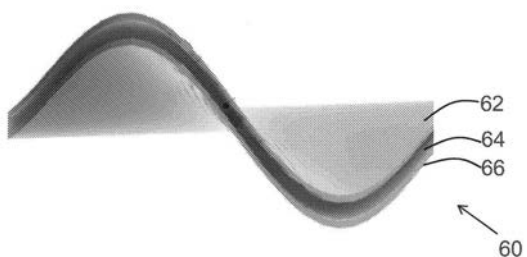


FIG. 1C

【図 2】

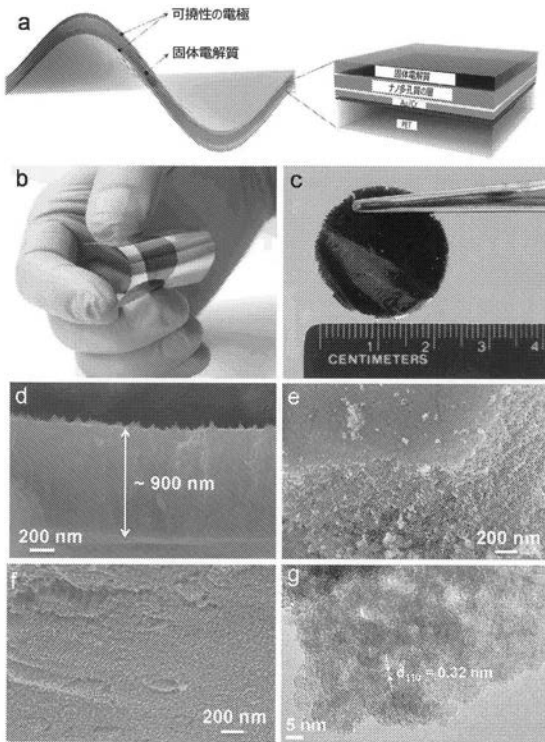


FIG. 2

【図 4】

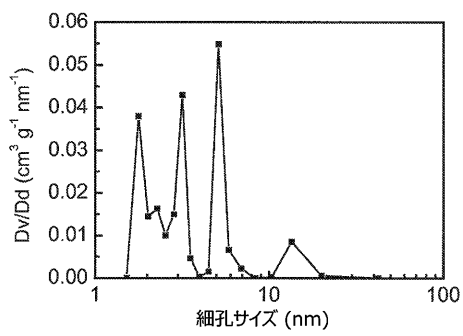


FIG. 4

【図 3】

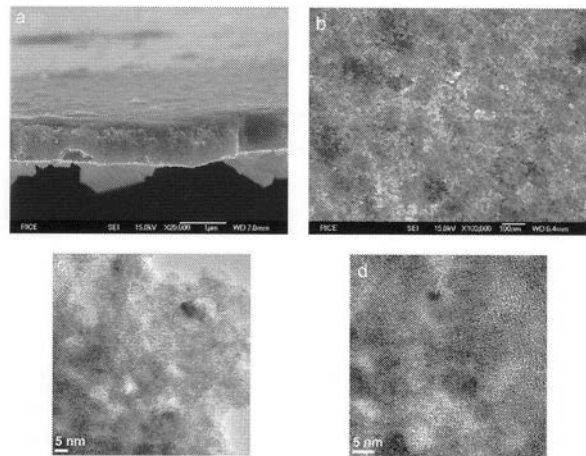


FIG. 3

【図 5】

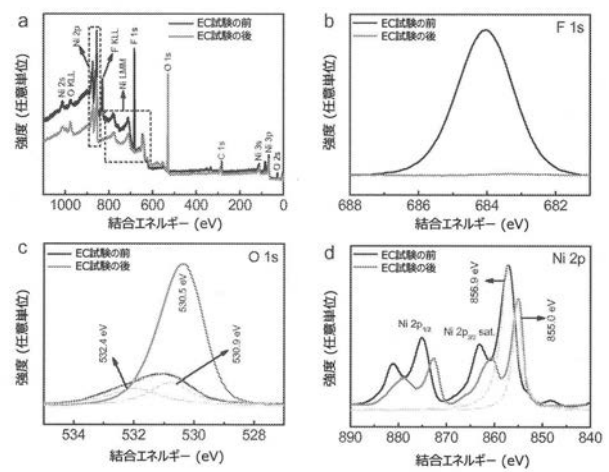


FIG. 5

【図 6】

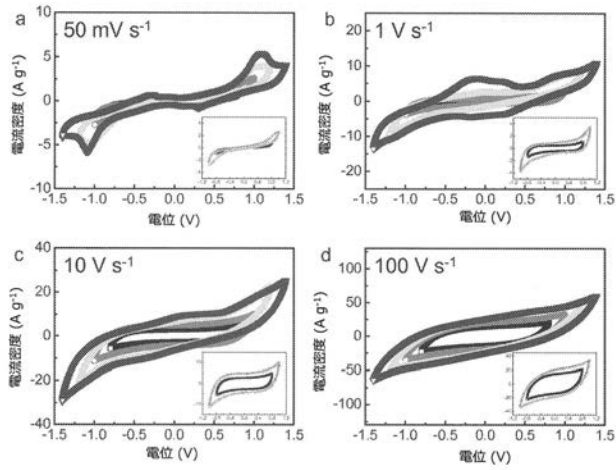


FIG. 6

【図 7】

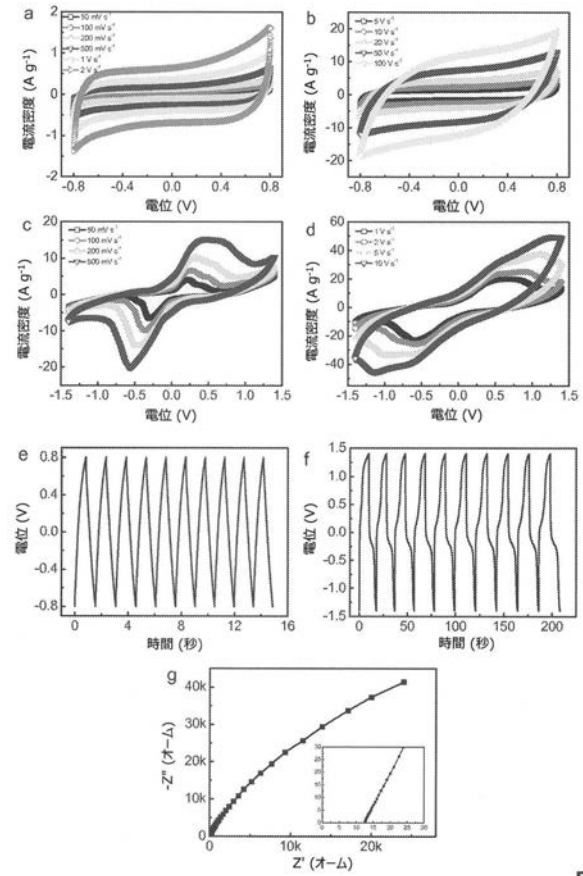


FIG. 7

【図 8】

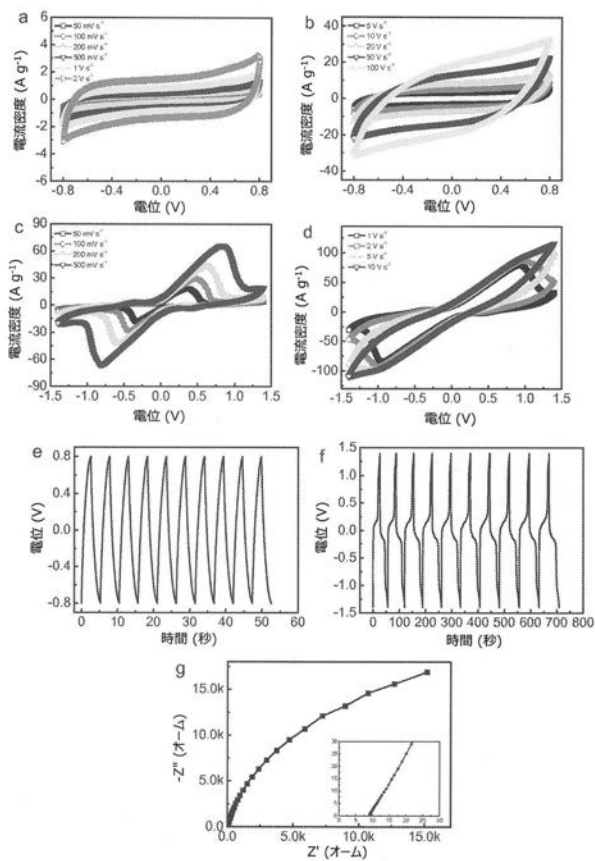


FIG. 8

【図 9】

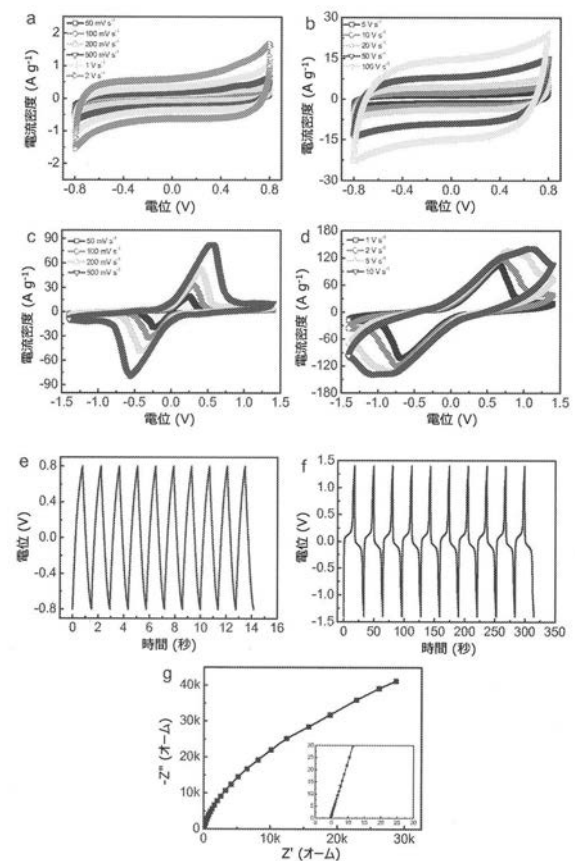


FIG. 9

【図 10】

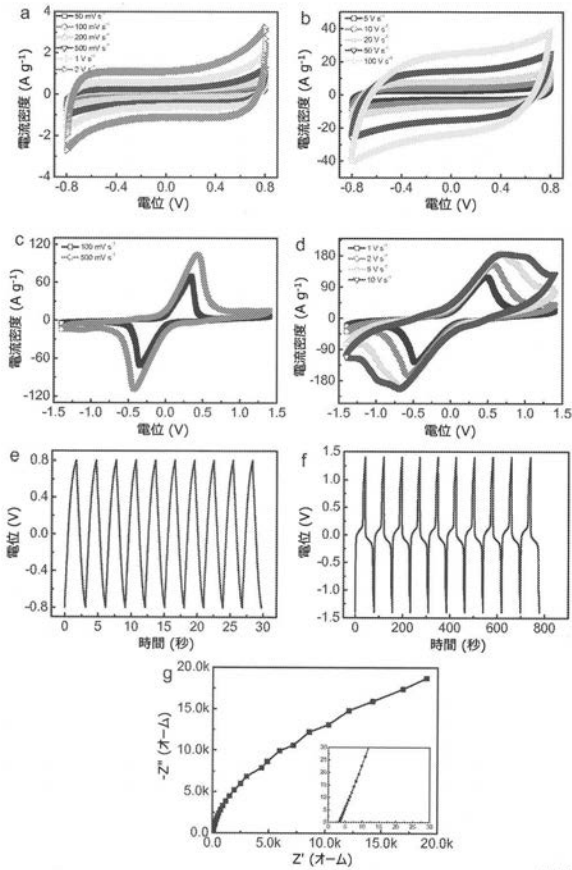


FIG. 10

【図 11】

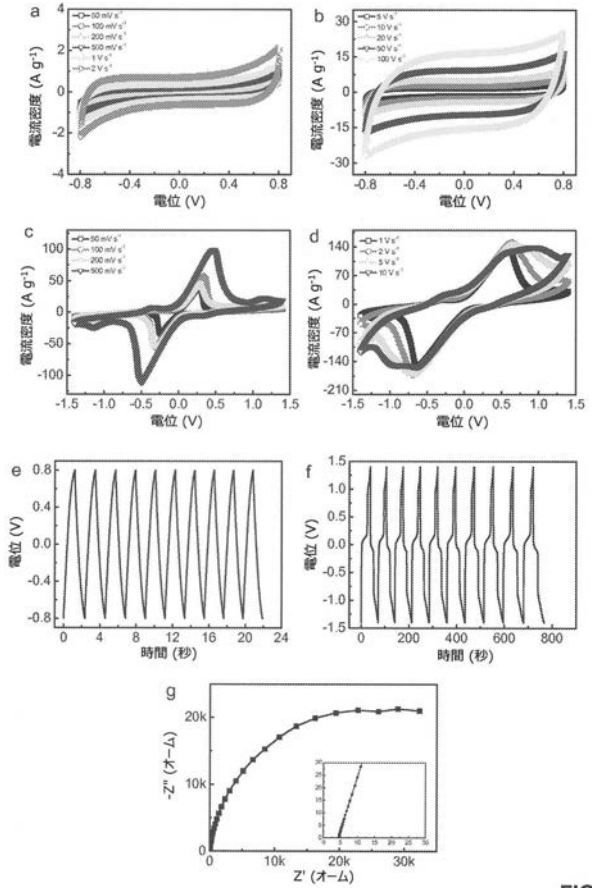


FIG. 11

【図 12】

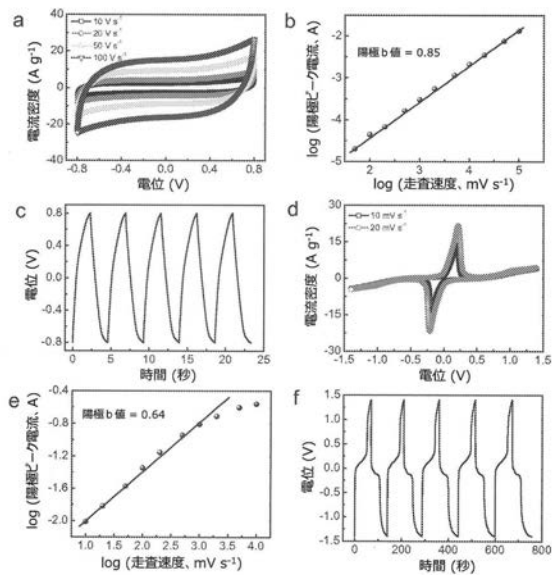


FIG. 12

【図 13】

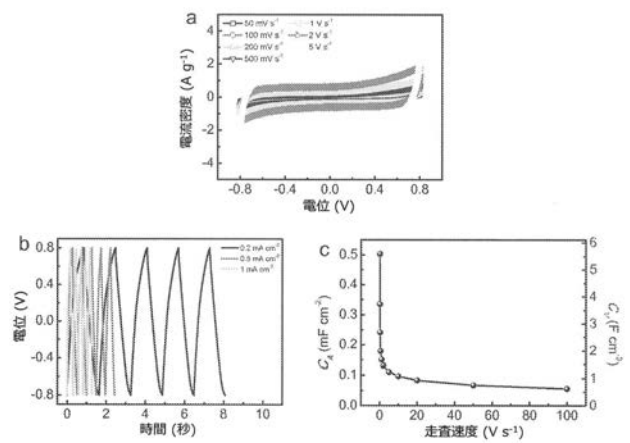


FIG. 13

【図 14】

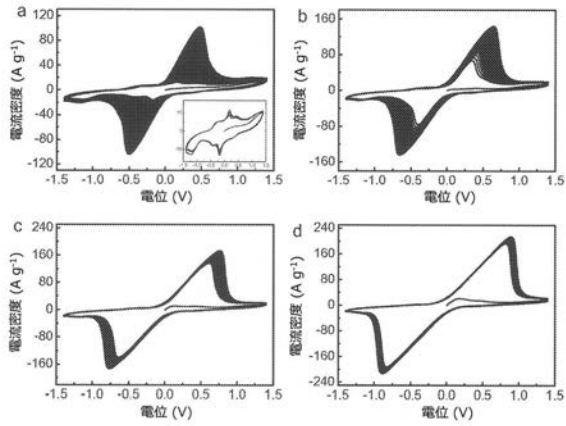


FIG. 14

【図 15】

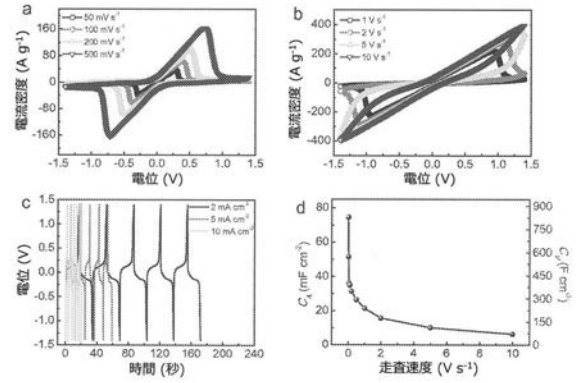


FIG. 15

【図 16】

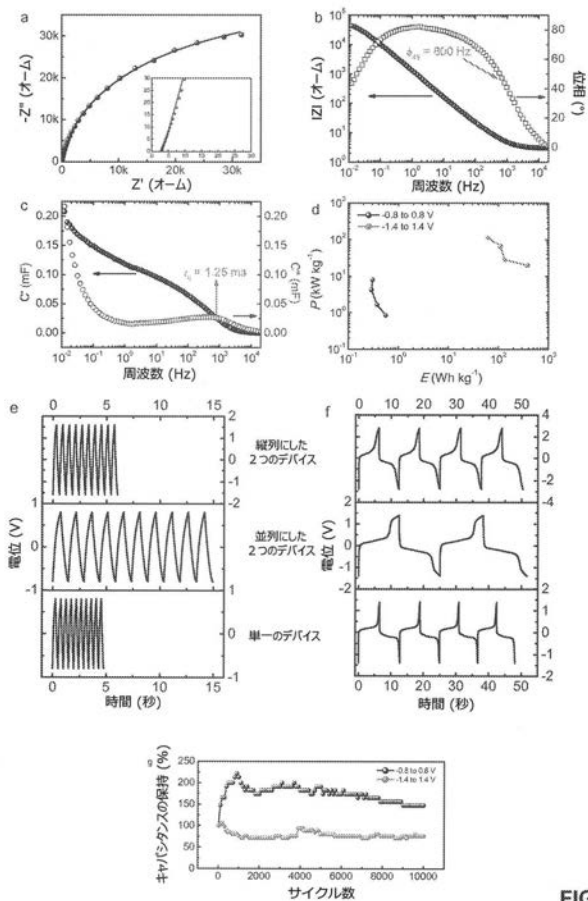


FIG. 16

【図 17】

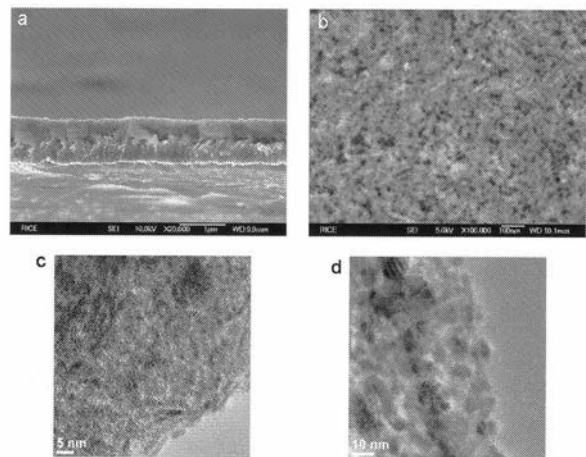


FIG. 17

【図 18】

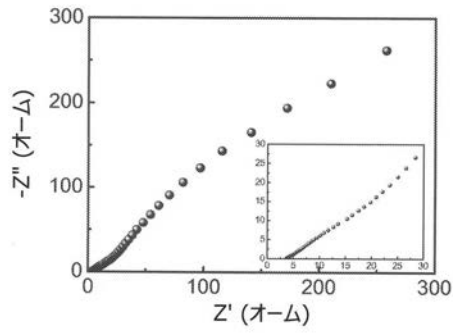


FIG. 18

【図 19】

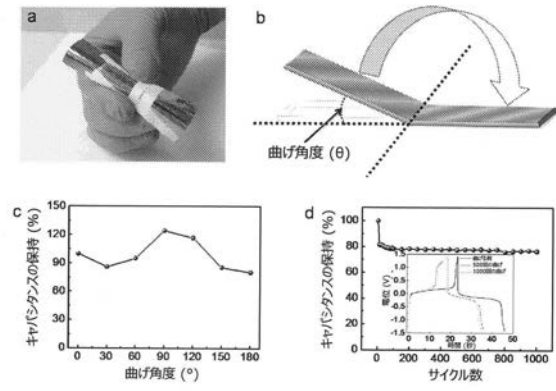


FIG. 19

【図 20】

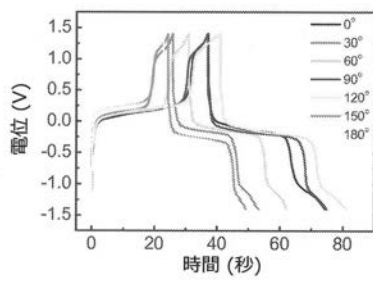


FIG. 20

【図 21】

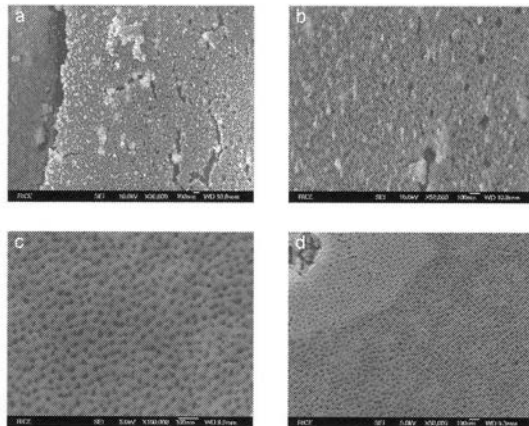


FIG. 21

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 15/24945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - B29D 22/00 (2015.01) CPC - B32B 15/08; B32B 27/36; G03G 15/2057 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) IPC(8): B29D 22/00 (2015.01) CPC: B32B 15/08; B32B 27/36; G03G 15/2057 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC: 428/35.8, 428/931 (key word limited; see search terms below) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatBase, Google Patents, Google Scholar Search terms used: conductive film, electronic device, inorganic composition, insulating substrate, porous		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X -- Y	US 2011/0262816 A1 (AMATUCCI) 27 October 2011 (27.10.2011); para [0014]-[0015], [0067], [0080]-[0081], [0090], [0099], [0135], [0198], [0206], [0208]; Fig. 5	67-70, 76-77, 81 14, 16-17, 19-21, 49-51, 71-75, 78-80
Y	US 2013/0105069 A1 (VAN NUTT et al.) 02 May 2013 (02.05.2013); para [0001], [0015], [0019]-[0021], [0027]-[0028], [0055]-[0056], [0061], [0068]-[0070], [0080]-[0083], [0085], [0090]; Figs. 1-2	1-66, 71-72
Y	US 2008/0007893 A1 (TAKAGI et al.) 10 January 2008 (10.01.2008); para [0001], [0025], [0036], [0042]-[0043]; Fig. 1	1-66
Y	US 2010/0271755 A1 (KAMINSKA et al.) 28 October 2010 (28.10.2010); para [0008], [0048], [0056]	24, 32, 54, 62, 73, 79
Y	US 2005/0118440 A1 (MAHON et al.) 02 June 2005 (02.06.2005); para [0032], [0036], [0046], [0317]	25-26, 31, 33, 55-56, 61, 63, 74-75, 78, 80
Y	US 2004/0152067 A1 (WANG et al.) 05 August 2004 (05.08.2004); para [0126]	5, 44
Y	US 2003/0134122 A1 (WICKBOLDT et al.) 17 July 2003 (17.07.2003); para [0024]-[0025]; Figs. 1-2	11
Y	US 2010/0003511 A1 (SO) 07 January 2010 (07.01.2010); para [0008], [0014], [0016]	38-39
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐		
* 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 17 November 2015 (17.11.2015)		Date of mailing of the international search report 07 JAN 2016
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. 571-273-8300		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-1774

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0562 (2010.01)	H O 1 M 10/0562	
H O 1 M 10/0585 (2010.01)	H O 1 M 10/0585	
H O 1 M 10/0525 (2010.01)	H O 1 M 10/0525	
H O 1 B 13/00 (2006.01)	H O 1 B 13/00	5 0 3 Z
H O 1 B 5/14 (2006.01)	H O 1 B 5/14	Z
H O 1 M 8/02 (2016.01)	H O 1 M 8/02	E

(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,NL,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 100126985

弁理士 中村 充利

(72)発明者 ツアー, ジェームズ・エム

アメリカ合衆国テキサス州77401, ベルエアー, スプリュース・ストリート 4625

(72)発明者 ヤーン, ヤーン

アメリカ合衆国テキサス州77005, ヒューストン, メイン・ストリート 6100, ライス・ユニバーシティ, スモーリー・インスティテュート・フォー・ナノスケール, サイエンス・アンド・テクノロジー, エムエスー60

(72)発明者 ルアン, ジェデング

アメリカ合衆国テキサス州77005, ヒューストン, メイン・ストリート 6100, ライス・ユニバーシティ, スモーリー・インスティテュート・フォー・ナノスケール, サイエンス・アンド・テクノロジー, エムエスー60

Fターム(参考) 5E078 AA15 AB03 AB07 BA06 BA27 BA30 BA63 BA65 BA73 BB30

DA12 ZA04

5G307 GA06 GC02

5G323 AA03

5H026 AA06 CX04 CX05 EE02 EE18

5H029 AJ11 AM11 BJ12 HJ04 HJ16