

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-501026

(P2014-501026A)

(43) 公表日 平成26年1月16日(2014.1.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01G 11/22 (2013.01)	H01G 9/00 301A	4G146
C01B 31/02 (2006.01)	C01B 31/02 101F	4L031
H01G 11/40 (2013.01)	H01G 9/00 301B	4L033
DO1F 9/127 (2006.01)	DO1F 9/127	4L037
DO6M 11/49 (2006.01)	DO6M 11/49	5E078
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-515368 (P2013-515368)
 (86) (22) 出願日 平成23年6月1日 (2011.6.1)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年12月21日 (2012.12.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/038824
 (87) 国際公開番号 W02011/159477
 (87) 国際公開日 平成23年12月22日 (2011.12.22)
 (31) 優先権主張番号 61/355,097
 (32) 優先日 平成22年6月15日 (2010.6.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 511201392
 アプライド ナノストラクチャード ソリ
 ユーションズ リミテッド ライアビリテ
 ィー カンパニー
 APPLIED NANOSTRUCTU
 RED SOLUTIONS, LLC
 アメリカ合衆国、メリーランド州 212
 20、ボルチモア、イースタン ブール
 バード 2323
 (74) 代理人 100078330
 弁理士 笹島 富二雄
 (74) 代理人 100099623
 弁理士 奥山 尚一
 (74) 代理人 100129425
 弁理士 小川 護晃

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ浸出繊維を含む電気装置とその製造方法

(57) 【要約】

複数の積層された電極層を有する電気装置が本明細書に記載される。電極層の少なくとも1つは、カーボンナノチューブが浸出した連続繊維を含有する。前記連続繊維は電気伝導性の基板上に配置される。前記電気装置は、各電極層及び各電極層間に配置された隔離材料の層と接触する電解質を更に含むことができ、この場合、前記電気装置はスーパーキャパシタを形成することができる。このようなスーパーキャパシタは、連続繊維のグラム当たりで少なくとも約1 Farad/gramの静電容量を有する。前記浸出したカーボンナノチューブの少なくとも一部を、例えば、導電性高分子、主族金属化合物、及び/又は、遷移金属化合物等の材料でコーティングすることによって、前記静電容量を増加させることができる。前記電気装置の製造方法も本明細書に記載される。

【選択図】 図3

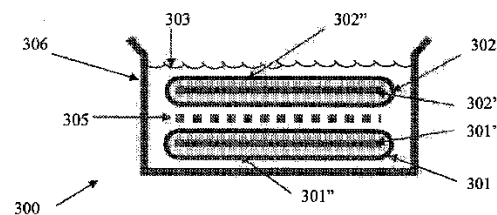


FIGURE 3

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

複数の積層された電極層を含んで構成され、
各電極層はカーボンナノチューブが浸出した連続繊維を含んで構成される、電気装置。

【請求項 2】

各電極層はほぼ平面的である、請求項 1 に記載の電気装置。

【請求項 3】

各電極層は電気伝導性の基板を更に含んで構成され、前記基板上に前記連続繊維が配置される、請求項 1 に記載の電気装置。

【請求項 4】

前記連続繊維は各基板の周囲に等角的に巻回される、請求項 3 に記載の電気装置。

【請求項 5】

各基板の周囲に巻回される前記連続繊維の隣接巻線間の重なり合いはほぼない、請求項 4 に記載の電気装置。

【請求項 6】

各電極層と接触する電解質と、
各電極層間に配置される隔離材料の層と、
を更に含んで構成され、
前記隔離材料は、前記電解質のイオンに対して透過性である、請求項 1 に記載の電気装置。

【請求項 7】

隣接電極層は逆帯電され、1 つおきの電極層は互いに電氣的に接続されている、請求項 6 に記載の電気装置。

【請求項 8】

第 1 電極端子及び第 2 電極端子を含んで構成され、
前記第 1 電極端子は第 1 電荷を有する 1 つおきの電極層に電氣的に接続されており、前記第 2 電極端子は第 2 電荷を有する 1 つおきの電極層に電氣的に接続されている、請求項 6 に記載の電気装置。

【請求項 9】

前記電極層を収容する外側ケーシングを更に含んで構成される、請求項 8 に記載の電気装置。

【請求項 10】

前記電気装置はスーパーキャパシタを含んで構成される、請求項 6 に記載の電気装置。

【請求項 11】

前記スーパーキャパシタは、連続繊維のグラム当りで、少なくとも約 1 Farad/gram の静電容量を有する、請求項 10 に記載の電気装置。

【請求項 12】

前記電解質は、無機電解質を含んで構成される、請求項 6 に記載の電気装置。

【請求項 13】

前記電解質は、有機電解質を含んで構成される、請求項 6 に記載の電気装置。

【請求項 14】

前記連続繊維は、繊維トウ、繊維テープ、繊維リボン及びそれらの組合せからなる群より選択される繊維形態を含んで構成される、請求項 1 に記載の電気装置。

【請求項 15】

前記連続繊維は、カーボンナノチューブが浸出する前は電気伝導性である、請求項 1 に記載の電気装置。

【請求項 16】

前記連続繊維は、連続金属繊維を含んで構成される、請求項 15 に記載の電気装置。

【請求項 17】

前記連続繊維は、連続炭素繊維を含んで構成される、請求項 15 に記載の電気装置。

10

20

30

40

50

【請求項 18】

前記浸出したカーボンナノチューブは、前記連続繊維の表面に対してほぼ垂直である、請求項 1 に記載の電気装置。

【請求項 19】

前記連続繊維は、前記浸出したカーボンナノチューブの少なくとも一部に付着したコーティングを更に含んで構成される、請求項 1 に記載の電気装置。

【請求項 20】

前記コーティングは、導電性高分子、主族金属化合物、遷移金属化合物及びそれらの組合せからなる群より選択される材料を含んで構成される、請求項 19 に記載の電気装置。

【請求項 21】

前記コーティングは、ポリピロール、 MnO_2 、 RuO_2 及びそれらの組合せからなる群より選択される材料を含んで構成される、請求項 19 に記載の電気装置。

【請求項 22】

複数の積層された電極層を含んで構成され、

各電極層は、電気伝導性の基板と、カーボンナノチューブが浸出し、そして前記電気伝導性の基板の周囲に配置された連続繊維とを含んで構成され、

前記連続繊維は、前記浸出したカーボンナノチューブの少なくとも一部に付着するコーティングを更に含んで構成される、電気装置。

【請求項 23】

前記コーティングは、導電性高分子、主族金属化合物、遷移金属化合物及びそれらの組合せからなる群より選択される材料を含んで構成される、請求項 22 に記載の電気装置。

【請求項 24】

前記コーティングは、ポリピロール、 MnO_2 、 RuO_2 及びそれらの組合せからなる群より選択される材料を含んで構成される、請求項 22 に記載の電気装置。

【請求項 25】

各電極層と接触する電解質と、

各電極層間に配置される隔離材料の層と、

を更に含んで構成され、

前記隔離材料は前記電解質のイオンに対して透過性である、請求項 22 に記載の電気装置。

【請求項 26】

前記電気装置はスーパーキャパシタを含んで構成される、請求項 25 に記載の電気装置。

【請求項 27】

前記コーティングは、前記スーパーキャパシタの静電容量を、前記コーティングがない同等のスーパーキャパシタと比べて、少なくとも約 10 倍増加させる、請求項 26 に記載の電気装置。

【請求項 28】

前記スーパーキャパシタは、連続繊維のグラム当りで、少なくとも約 10 Farad/gram の静電容量を有する、請求項 26 に記載の電気装置。

【請求項 29】

隣接電極層は逆帯電され、1 つおきの電極層は互いに電氣的に接続されている、請求項 25 に記載の電気装置。

【請求項 30】

前記連続繊維は、繊維トウ、繊維テープ、繊維リボン及びそれらの組合せからなる群より選択される繊維形態を含んで構成される、請求項 22 に記載の電気装置。

【請求項 31】

前記連続繊維は、カーボンナノチューブが浸出する前は電気伝導性である、請求項 22 に記載の電気装置。

【請求項 32】

10

20

30

40

50

前記連続繊維は、連続金属繊維を含んで構成される、請求項 3 1 に記載の電気装置。

【請求項 3 3】

前記連続繊維は、連続炭素繊維を含んで構成される、請求項 3 1 に記載の電気装置。

【請求項 3 4】

前記浸出したカーボンナノチューブは、前記連続繊維の表面に対してほぼ垂直である、請求項 2 2 に記載の電気装置。

【請求項 3 5】

電気装置を形成する方法であって、

カーボンナノチューブが浸出した連続繊維を電気伝導性の基板の周囲に配置することによって、電極層を形成することと、

複数の前記電極層を互いに対向して積層させることと、
を含んで構成され、

各電極層は、隔離材料の層によって分離される、方法。

【請求項 3 6】

各電極層を電解質にさらすことを更に含んで構成される、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 7】

前記隔離材料は、前記電解質のイオンに対して透過性である、請求項 3 6 に記載の方法。

【請求項 3 8】

前記浸出したカーボンナノチューブ上にコーティングを付着させることを更に含んで構成される、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 9】

前記コーティングは、導電性高分子、主族金属化合物、遷移金属化合物及びそれらの組合せからなる群より選択される材料を含んで構成される、請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 0】

前記コーティングは、ポリピロール、 MnO_2 、 RuO_2 及びそれらの組合せからなる群より選択される材料を含んで構成される、請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 1】

前記コーティングは、前記連続繊維を前記基板の周囲に配置する前に、前記浸出したカーボンナノチューブ上に付着される、請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 2】

前記コーティングは、前記連続繊維を前記基板の周囲に配置した後に、前記浸出したカーボンナノチューブ上に付着される、請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 3】

前記コーティングは、化学蒸着、物理蒸着、電着、電気めっき、無電解めっき、浸漬、スプレー及びそれらの組合せからなる群より選択される技術によって、前記浸出したカーボンナノチューブ上に付着される、請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 4】

前記連続繊維は、カーボンナノチューブが浸出する前は電気伝導性であり、前記連続繊維は、連続金属繊維、連続炭素繊維及びそれらの組合せからなる群より選択される、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 5】

前記連続繊維は、繊維トウ、繊維テープ、繊維リボン及びそれらの組合せからなる群より選択される繊維形態を含んで構成される、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 6】

積層後に、前記複数の電極層と一緒に圧縮することを更に含んで構成される、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 7】

複数の積層された電極層を含んで構成され、

少なくとも一つの電極層は、カーボンナノチューブが浸出した連続繊維を含んで構成さ

10

20

30

40

50

れる、電気装置。

【請求項 48】

カーボンナノチューブが浸出した連続繊維を含んで構成される少なくとも 1 つの電極層は、電気伝導性の基板を更に含んで構成され、前記基板上に前記連続繊維が配置される、請求項 47 に記載の電気装置。

【請求項 49】

各電極層と接触する電解質と、
各電極層間に配置される隔離材料の層と、
を更に含んで構成され、

前記隔離材料は、前記電解質のイオンに対して透過性である、請求項 47 に記載の電気装置。

10

【請求項 50】

前記連続繊維は、前記浸出したカーボンナノチューブの少なくとも一部に付着するコーティングを更に含んで構成され、

前記コーティングは、導電性高分子、主族金属化合物、遷移金属化合物及びそれらの組合せからなる群より選択される材料を含んで構成される、請求項 47 に記載の電気装置。

【請求項 51】

前記コーティングは、ポリピロール、 MnO_2 、 RuO_2 及びそれらの組合せからなる群より選択される材料を含んで構成される、請求項 50 に記載の電気装置。

【請求項 52】

前記積層された電極層の少なくともいくつかは、カーボンナノチューブを欠く、請求項 47 に記載の電気装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概略的にエネルギー貯蔵に関し、特に、カーボンナノチューブを用いたエネルギー貯蔵に関する。

【0002】

(関連出願の相互参照)

本願は、2010年6月15日出願の米国仮特許出願第61/355,097号に基づき、合衆国法典第35巻(35 U.S.C.)第119条に従って優先権を主張するものであり、参照により全内容が本明細書に組み込まれる。

30

【0003】

(連邦政府の資金提供による研究開発の記載)

適用なし。

【背景技術】

【0004】

コンデンサは、電荷の蓄積及び貯蔵に使用される電気装置である。コンデンサは少なくとも 2 つの点でバッテリーと区別される。第一に、コンデンサの電荷貯蔵は、バッテリーの化学的分離ではなく、物理的電荷分離に基づいている。第二に、コンデンサの充電及び放電速度はバッテリー内で生じる化学反応よりはるかに迅速である。

40

【0005】

従来のコンデンサにおいて、電荷分離は、誘電体材料によって分離された 2 枚の導電プレートによって維持される。印加電位が存在する状態で、誘電体材料内で電界が形成され、導電プレート間に機械的力が発生する。導電プレート上に維持される電荷と導電プレート間の電位差との比率を、静電容量と呼び、その単位はファラドである。

【0006】

従来のコンデンサのさまざまな改良品が開発されている。電解コンデンサは、その導電プレートのうちの 1 つとしてイオンを含有する液体を利用する。このような電解コンデンサは、一般的に、従来のコンデンサより非常に高い静電容量値を示す。しかしながら、それ

50

らの実用性は、各々の導電プレートが分極電位状態 (polarized voltage state) に維持されなければならないという要件によって、いくぶん制限される。

【0007】

スーパーキャパシタ (別名: 電気二重層コンデンサ、電気化学的二重層コンデンサ、スーパーコンデンサ、ウルトラキャパシタ又は疑似キャパシタ) は、さらに高い静電容量値示すことができる。スーパーキャパシタにおいて、導電プレートの顕著な物理的分離がないという点で、スーパーキャパシタは従来のコンデンサおよび電解コンデンサと著しく異なる。その代わりに、スーパーキャパシタは導電プレートの間 ($< 100 \mu\text{m}$) に無視できるほど薄い物的障壁 (physical barrier) を組み入れることによって電荷分離を維持する。物的障壁は、スーパーキャパシタが充電状態の場合、効果的に電荷分離を維持させる一方で、電荷担体 (charge carriers) に対して十分に透過性であるため、急速な充放電速度を得ることが可能となる。

10

【0008】

多くの従来のスーパーキャパシタでは、現在、その中に分散された電解質から電荷担体を保持するための高表面積基質 (a high surface area substrate) として活性炭カーボン粒子を用いる。活性炭カーボン粒子は高表面積を有するが、ある種の電荷担体は、活性炭カーボン粒子の多孔性内部に透過して高い表面積を利用するには大きすぎる。また、活性炭カーボン粒子はほぼ非圧縮性であり、所定量の活性炭カーボンを含有する従来のスーパーキャパシタの体積は、一般的に圧縮により著しく減少しない。

20

【0009】

図1は、活性炭カーボン粒子105を含有するスーパーキャパシタ100の先行技術例の概略図を示す。スーパーキャパシタ100は、それぞれ、正端子103および負端子104に接続された導電層101および導電層102を含む。導電層101および導電層102は、それぞれ、活性炭カーボン粒子105と、活性炭カーボン粒子105との混合陽イオン106および陰イオン107を含有する電解質と、を含有する。陽イオン106および陰イオン107は、活性炭カーボン粒子105の内部または外部に存在し得る。導電層101および導電層102は、電解質の陽イオン106および陰イオン107に対して透過性である隔離材料108の層によって、物理的に互いに分離される。図1に示すように、スーパーキャパシタ100は放電状態である。

30

【0010】

カーボンナノチューブを含むある種の高性能材料は、それらが高い接近可能表面積を有するため、スーパーキャパシタの活性炭カーボン粒子の代替として提案されてきた。カーボンナノチューブは、それらの電気伝導性によりこの点に関してははるかに有益となり得る。カーボンナノチューブはスーパーキャパシタの電氣的性能を改良するための大きな可能性を提供するが、これまでの研究努力では、スーパーキャパシタの電解質媒質内に少量のカーボンナノチューブをランダムに分散させることに成功するだけであった。このように、現在の製造技術は、少量のカーボンナノチューブを含有する低蓄電容量のスーパーキャパシタの製造に適しているだけであった。

【0011】

前述のことを考慮すると、大量のカーボンナノチューブを含有する高容量スーパーキャパシタおよび他の電気装置があれば、当該技術分野において大幅な進歩を示す。高容量スーパーキャパシタ及び他の電気装置を容易に作成する方法を提供できれば、相当に有用でもある。本発明はこれらの必要性を満たし、関連する利点をも提供するものである。

40

【発明の概要】

【0012】

ある実施形態において、本願明細書に記載されている電気装置は、複数の積層された電極層を含み、各電極層は、カーボンナノチューブが浸出した連続繊維を含有する。

【0013】

他の実施形態において、本願明細書に記載されている電気装置は、複数の積層された電極層を含み、各電極層は、電気伝導性の基板と、前記電気伝導性の基板の周囲に配置され

50

カーボンナノチューブが浸出した連続繊維とを含有する。前記連続繊維は、少なくとも前記浸出したカーボンナノチューブの一部に付着したコーティングを更に含む。

【0014】

また他の実施形態において、本願明細書に記載されている電気装置は、複数の積層された電極層を含み、少なくとも一つの電極層は、カーボンナノチューブが浸出した連続繊維を含有する。

【0015】

他の様々な実施形態において、電気装置の形成のための方法が本願明細書に記載されている。前記方法は、カーボンナノチューブが浸出した連続繊維を電気伝導性の基板の周囲に配置することによって電極層を形成することと、複数の電極層を互いに対向して積層させることとを含む。各電極層は、隔離材料の層によって分離される。

10

【0016】

前述では、後述の詳細な説明をより良く理解するために、本開示の特徴をある程度広く概説した。本開示の更なる特徴及び利点は後述されるが、これらは特許請求の範囲の主題を形成する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】 活性カーボン粒子を含有するスーパーキャパシタの先行技術例の概略図を示す。

【図2】 カーボンナノチューブ浸出繊維を含有する例示的な電極層の等角概略図を示す。

【図3】 カーボンナノチューブ浸出繊維を含有する2つの電極層を有する例示的なスーパーキャパシタの側面概略図を示す。

20

【図4A】 多重電極層を有し、各層はカーボンナノチューブ浸出繊維を含み、隣接する電極層は反対の電荷を持ち互いに電氣的に絶縁されている、例示的なスーパーキャパシタの斜視概略図を示す。

【図4B】 4つの電極層を含み、一つおきの電極層が互いに電氣的に接続されている、例示的なスーパーキャパシタの側面概略図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本開示及びその利点を十分に理解するために、以下の詳細な説明を、本開示の特定の実施形態を説明する添付図面と一致させて説明する。

30

【0019】

本開示は、一つには、カーボンナノチューブが浸出した連続繊維を含有する電極層を有する電気装置に対してなされるものである。本明細書において、このような連続繊維を、同意語として、カーボンナノチューブ浸出繊維又はカーボンナノチューブ浸出繊維材料と言う。本開示は、一つには、このような電気装置を作るための方法に対してもなされるものである。電気装置の活用（スーパーキャパシタの活用を含む）が有望視されているにもかかわらず、カーボンナノチューブを、それらの非常に高い有効表面積を利用することができる状態で電気装置に取り入れることは、これまでむずかしかった。

【0020】

上記の通り、スーパーキャパシタは、一般的に、従来のコンデンサ又は電解コンデンサより非常に高い静電容量値を示す。したがって、それらは、例えば、太陽エネルギー収積、水力発電エネルギー収積および風力発電基地エネルギー収積等のエネルギー貯蔵用途において顕著な利益をもたらしている。スーパーキャパシタの急速充放電サイクルにより、これら電気装置は上記目的等に特によく適するが、それは、スーパーキャパシタが配電網の需要 (electrical grid demand) が低い場合は、容易に過剰エネルギーを蓄え、配電網の需要が高い場合は、蓄積エネルギーを急速に放出することができるからである。さらに、スーパーキャパシタは、数十万回も劣化せずに充放電することができ、この点に関してバッテリーよりはるかに優れたものとなっている。加えて、スーパーキャパシタの急速充放電サイクル及びそれらの充放電安定性により、これら電気装置は、急速充放電の多重サイクルが望ましい、例えば、ハイブリッド・ガソリン電気自動車等の用途に特に有益と

40

50

なる。

【0021】

上記の用途等に対する関心が強まり、現在利用可能なものより高いエネルギー貯蔵限界を有するスーパーキャパシタが、必要とされている。スーパーキャパシタの静電容量は、電極の総表面積（例えば全導電プレートの面積）に比例する。活性カーボン粒子を含有する従来のスーパーキャパシタにおいて、有効電極表面積をどれだけ増加させることができるかに関しては固有限界がある。すなわち、従来のスーパーキャパシタにおいて使用される活性カーボン粒子は、漸近静電容量値に達する前までしか小さくすることができない。さらに、活カーボン粒子中の細孔のサイズには限界があるため、これにより、有効表面積が減少し、いくつかの電解質では問題になることがある。カーボンナノチューブは活性カーボンより非常に高い単位重量当りの有効表面積を提供するので、これらにより、所定サイズの電極設置面積を有するスーパーキャパシタの静電容量を著しく増加させるポテンシャル（potential）が提供される。また、カーボンナノチューブの固有の電気伝導性は、スーパーキャパシタの充放電速度を高め、エネルギー貯蔵密度を増加させる点において、活性カーボン粒子に比べて特に優れた効果を発揮する。

10

【0022】

本明細書に記載されている実施形態は、カーボンナノチューブが浸出した連続繊維から作られた電極層を含む。このような連続カーボンナノチューブ浸出繊維は、係属中である同一出願人の、2009年11月9日に全て出願された米国特許出願第12/611,073号、第12/611,101号及び第12/611,103号、及び、2010年11月2日に米国特許出願第12/938,328号に、記載されており、各出願について、その全内容が参照により本明細書に組み込まれる。このようなカーボンナノチューブ浸出繊維の繊維材料は、通常、限定されることなく様々であり、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維および有機繊維（例えばアラミド繊維）を含むことができる。このようなカーボンナノチューブ浸出繊維を、市販の連続繊維又は連続繊維の形態（例えば繊維トウ（fiber tows）又は繊維テープ（fiber tapes））から巻き取り可能な長さで容易に生成することができる。加えて、カーボンナノチューブの長さ、直径および被覆密度を、上述した方法によって容易に変更することができる。

20

【0023】

カーボンナノチューブ浸出繊維のカーボンナノチューブを、それらの成長条件及び後続の処理に応じて、繊維材料の表面に対してほぼ垂直、又は、繊維材料の縦軸に対してほぼ平行に、配向することができる。本実施形態において、ほぼ垂直なカーボンナノチューブを有するカーボンナノチューブ浸出繊維を用いることにより、カーボンナノチューブ表面のより良好な提示（presentation）が可能となる（例えば、電解質に対して）。このことは、特に、カーボンナノチューブが実質的に束になっていない状態の場合に当てはまる。カーボンナノチューブ浸出繊維を生成する上述した方法は、ほぼ垂直な配向、及び、実質的に束になっていない状態を実現させるのに適しており、それによって、本実施形態において用いる高い有効表面積を有するカーボンナノチューブ浸出繊維が提供される。カーボンナノチューブ浸出繊維及びその製造方法に関する付加的な詳細を以下に示す。

30

【0024】

連続カーボンナノチューブ浸出遷移を含むスーパーキャパシタ及び類似の電気装置は、係属中であり共同出願の、米国特許出願第13/039,025号、第13/039,028号に記載されており、各出願は2011年3月2日に米国に出願され、その全内容が参照により本明細書に組み込まれる。本明細書に記載されている実施形態は、特に、これら係属中の特許出願に記載された電気装置の改良及び/又は変更を示している。上記出願に記載されたスーパーキャパシタ及び類似の電気装置は、積層形態で配向されているというよりむしろ、中心軸の周りに配置されているのに対して、特に、本明細書に記載されている実施形態は、互いに対向して積層された電極層を含む。

40

【0025】

従来のスーパーキャパシタで用いられる活性カーボン材料は、とりわけ圧縮性があると

50

いうわけではない。これに対し、以下に更に詳細に記載されるカーボンナノチューブ浸出繊維は、非常に大きな圧縮率を示す。したがって、カーボンナノチューブ浸出繊維を含むスーパーキャパシタ及び類似の電気装置は、圧縮によりその体積を著しく減少させることが可能であるが、それでもなおカーボンナノチューブ浸出繊維の重量を同等に維持し、その結果、単位体積当りの良好な電気特性を示すことができる。更なる効果として、カーボンナノチューブ浸出繊維は、スーパーキャパシタで現在用いられる活性カーボン材料より、単位重量当りで、低いコストで作成することができ、その結果、単位コスト当りで、高い静電容量を有したスーパーキャパシタを作ることが可能となる。

【0026】

上記に示唆されたように、本願明細書に記載されている電気装置の特に有益な特徴は、それらの電極層と一緒に積層した後、容易に圧縮することができるということである。積層された電極層を圧縮することによって、それらの体積を約50%に減少させることができ、その結果、カーボンナノチューブ浸出繊維の所定重量に対する電荷貯蔵容量を増加させることができる。また、電解質が（例えばスーパーキャパシタ内で）用いられる電気装置の実施形態において、電極層を圧縮することによって、電解質の体積を小さくすることができる。これに対し、上記特許出願に記載された電気装置では、圧縮された場合にひずむという電極層の性向があるため、著しい圧縮性があるというわけではない。

【0027】

本願の電気装置の前述の意図した効果に加えて、所定の材料を利用して、浸出したカーボンナノチューブに少なくとも部分的にコーティングし、作動効率を著しく増加させることができるということが、意外にも発見された。具体的に言うと、本願の電気装置の浸出したカーボンナノチューブが、所定の導電性高分子、主族金属化合物（main group metal compounds）、及び/又は遷移金属化合物によって少なくとも部分的にコーティングされる場合、非常に高い静電容量値が実現され得る。このようなコーティング及び処理に関する更なる開示は、以下に詳細に記載される。

【0028】

本明細書において、用語「ほぼ平面的な（substantially planar）」とは、巨視的に平坦（macroscopically flat）である電極層を示す。

【0029】

本明細書において、用語「繊維」、「繊維材料」又は「フィラメント」とは、同等に、基本構造特徴として、繊維質成分を有するあらゆる材料を言う。本明細書において、用語「連続繊維」とは、例えば、個々のフィラメント、ヤーン（yarns）、ロービング（rovings）、トウ（tows）、テープ、リボン、織布及び不織布（woven and non-woven fabrics）、プライ（plies）、マット等の、巻き取り可能な長さの繊維材料を言う。

【0030】

本明細書において、用語「巻き取り可能な長さ」又は「巻き取り可能な寸法」は、同等に、長さが限定されず、それによってカーボンナノチューブの浸出後に繊維材料をスプール（spool）又はマンドレル（mandrel）に巻き取っておくことを可能にする、繊維材料の少なくとも1つの寸法をいう。「巻き取り可能な長さ」又は「巻き取り可能な寸法」の繊維材料は、その上にカーボンナノチューブ浸出のための、バッチプロセス又は連続プロセスのいずれの使用を示す少なくとも一つの寸法を有する。

【0031】

本明細書において、用語「浸出する」とは、結合することを意味し、用語「浸出」とは、結合プロセスを意味する。本明細書において、「カーボンナノチューブ浸出繊維」、「カーボンナノチューブ浸出繊維材料」又は「カーボンナノチューブが浸出した繊維」は、同等に、カーボンナノチューブが結合した繊維材料を意味する。繊維材料に対するカーボンナノチューブのこのような結合には、機械的連結、共有結合、イオン結合、相互作用（スタッキング相互作用：pi-stacking interactions）又はファンデルワールス力の介在した物理吸着などが包含され得る。ある実施形態において、カーボンナノチューブは繊維材料に直接的に結合され得る。他の実施形態において、カーボンナノチューブは

、カーボンナノチューブの成長を媒介するために用いられるバリアコーティング又は触媒ナノ粒子を介して繊維材料に間接的に結合され得る。カーボンナノチューブが繊維材料に浸出する具体的な態様は、結合モチーフ (bonding motif) と呼ばれる。

【0032】

本明細書において、用語「ナノ粒子」とは、相当球径で約0.1から約100nmの直径を有する粒子を意味するが、ナノ粒子は必ずしも球形である必要はない。本明細書において、用語「触媒ナノ粒子」とは、カーボンナノチューブ成長を媒介するための触媒作用を有するナノ粒子を意味する。

【0033】

本明細書において、用語「遷移金属」とは、周期表のdブロック(3~12族)にある任意の元素又は元素の合金を意味し、用語「遷移金属塩」とは、例えば遷移金属の酸化物、炭化物、窒化物、硝酸塩、硫化物、硫酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物(例えば、フッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物)などのあらゆる遷移金属化合物を意味する。カーボンナノチューブの合成に適した触媒ナノ粒子を形成する例示的な遷移金属には、例えば、Ni、Fe、Co、Mo、Cu、Pt、Au、Ag、これらの合金、これらの塩、及びこれらの混合物が含まれる。本明細書において、用語「高酸化状態遷移金属化合物」は、遷移金属の酸化状態が+2以上である、周期表の3~12族の元素を有するあらゆる遷移金属化合物を意味する。ある実施形態においては、高酸化遷移金属化合物は遷移金属の酸化物又は高酸化状態遷移金属(例えば、 MnO_4)を含有する錯イオンである。

【0034】

本明細書において、用語「主族金属」は、周期表のsブロック又はpブロック(それぞれ1~2族及び13~18族)にあるあらゆる遷移金属化合物を意味する。例示的な「主族金属化合物」、特に「主族金属塩」は、主族金属の酸化物、炭化物、窒化物、硝酸塩、硫化物、硫酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物(例えば、フッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物)などである。

【0035】

本明細書において、用語「サイジング剤(sizing agent)」又は「サイジング(sizing)」とは、繊維材料の完全な状態を守るための、繊維材料とマトリックス材料との界面相互作用を強化するための、あるいは、繊維材料の特定の物理的性質を変更又は強化するためのコーティングとして、繊維材料の製造において用いられる材料を意味する。

【0036】

本明細書において、用語「長さが均一」とは、約1 μm から約500 μm の範囲に及びカーボンナノチューブ長さに関して、全てのカーボンナノチューブ長さの誤差が \pm 約20%以内となるような長さをカーボンナノチューブが有する状態を意味する。極めて短いカーボンナノチューブ長さ(例えば、約1 μm から約4 μm まで)では、全てのカーボンナノチューブ長さの誤差は、 \pm 約1 μm 、すなわち、約20%よりも若干大きくてもよい。

【0037】

本明細書において、用語「密度分布が均一」とは、繊維材料上におけるカーボンナノチューブの被覆密度が、カーボンナノチューブにより被覆される繊維材料表面エリアにわたって \pm 約10%の誤差を有している状態を意味する。

【0038】

ある実施形態において、本願明細書に記載されている電気装置は、複数の積層された電極層を含み、各電極層は、カーボンナノチューブが浸出した連続繊維を含有する。ある実施形態において、電極層はほぼ平面的である。

【0039】

連続繊維に浸出するカーボンナノチューブの種類は、通常、限定されることなく様々である。様々な実施形態において、連続繊維に浸出するカーボンナノチューブは、例えば、単層カーボンナノチューブ、2層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ及びこれらのあらゆる組み合わせなど、フラーレン族のうち円筒状をしたあらゆる数の炭素同素体であってよい。ある実施形態において、カーボンナノチューブはフラーレン様構造で

10

20

30

40

50

閉塞される。換言すれば、このような実施形態では、カーボンナノチューブは閉塞端を有している。一方、他の実施形態では、カーボンナノチューブは端部が開口した状態である。ある実施形態において、閉塞されたカーボンナノチューブ端部は、適切な酸化剤（例えば、 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ）による処理によって開口され得る。ある実施形態において、カーボンナノチューブは他の物質を封入する。ある実施形態において、カーボンナノチューブは、繊維材料に浸出した後に共有結合的に機能化され得る（covalently functionalized）。ある実施形態において、プラズマプロセスは、カーボンナノチューブの機能化を促進するために用いられ得る。ある実施形態において、カーボンナノチューブは、連続繊維に浸出したとき、別の材料で少なくとも部分的にコーティングされる。

【0040】

カーボンナノチューブは、そのキラリティに応じて、金属的、半金属的又は半導体的となり得る。カーボンナノチューブのキラリティを指定するために確立された命名システムが当業者に認識されており、2つの指数（ n ， m ）を用いて識別されている（ここで、 n と m は、管状構造に形成される場合の六方晶系のグラファイトの切断部及び巻き方を表す整数である）。

また、キラリティに加えてカーボンナノチューブの直径は、その電気伝導性と熱伝導性に関する性質にも影響を与える。カーボンナノチューブの合成において、カーボンナノチューブの直径は、一定サイズの触媒ナノ粒子を用いることにより制御可能である。カーボンナノチューブの直径は、通常、ほぼその形成に触媒作用を及ぼす触媒ナノ粒子の直径である。このため、カーボンナノチューブの性質は、例えば、カーボンナノチューブの合成に用いられる触媒ナノ粒子のサイズを調整することで、ある面ではさらに制御される。限定しない例として、直径約1 nmの触媒ナノ粒子は、繊維材料に単層カーボンナノチューブを浸出させるために用いられる。より大きな触媒ナノ粒子は、主に、多層カーボンナノチューブを生成するために用いられるが、これは、その複数のナノチューブ層、あるいは、単層及び多層カーボンナノチューブの混合であるため、より大きな直径を有する。多層カーボンナノチューブは、通常、単層カーボンナノチューブより複雑な伝導性プロファイル（conductivity profile）を有する。何故なら、壁間反応が個々のナノチューブ層間に生じて電流を不均一に再配分することがあるからである。対照的に、単層カーボンナノチューブでは、異なる部分にまたがる電流に変化がない。

【0041】

一般に、連続繊維に浸出するカーボンナノチューブは、どのような長さも可能である。本願の実施形態において、より長いカーボンナノチューブは、より高い有効表面積を有する電極を提供することができるため、一般により有益である。様々な実施形態において、カーボンナノチューブは、約1 μm から約1,000 μm の範囲、又は、約1 μm から約500 μm の範囲、に及ぶ長さを有することができる。ある実施形態において、カーボンナノチューブは、約100 μm から約500 μm の範囲に及ぶ長さを有することができる。他の実施形態において、カーボンナノチューブは、約1 μm から約50 μm の範囲、又は、約10 μm から約25 μm の範囲、に及ぶ長さを有することができる。実施例によっては、カーボンナノチューブは、ほぼ均一な長さである。

【0042】

ある実施形態において、カーボンナノチューブの平均長さは、約1 μm から約500 μm に及び、約1 μm 、約2 μm 、約3 μm 、約4 μm 、約5 μm 、約6 μm 、約7 μm 、約8 μm 、約9 μm 、約10 μm 、約15 μm 、約20 μm 、約25 μm 、約30 μm 、約35 μm 、約40 μm 、約45 μm 、約50 μm 、約60 μm 、約70 μm 、約80 μm 、約90 μm 、約100 μm 、約150 μm 、約200 μm 、約250 μm 、約300 μm 、約350 μm 、約400 μm 、約450 μm 、約500 μm 、及びその間のすべての値及びその間の部分的範囲を含む。ある実施形態において、カーボンナノチューブの平均長さは、例えば、約0.5 μm など約1 μm 未満であり、及びその間のすべての値及びその間の部分的範囲を含む。ある実施形態において、カーボンナノチューブの平均長さは、約1 μm から約10 μm に及び、例えば、約1 μm 、約2 μm 、約3 μm 、約4 μm 、

10

20

30

40

50

約 5 μm 、約 6 μm 、約 7 μm 、約 8 μm 、約 9 μm 、約 10 μm 、及びその間のすべての値及びその間の部分的範囲を含む。また他の実施形態において、カーボンナノチューブの平均長さは約 500 μm よりも大きく、例えば、約 510 μm 、約 520 μm 、約 550 μm 、約 600 μm 、約 700 μm 、及びその間のすべての値及びその間の部分的範囲を含む。

【0043】

カーボンナノチューブの平均長さは、連続繊維に浸出するカーボンナノチューブの重量百分率を決定する 1 つの因子である。概して、上述した同時係属中である特許出願に記載されているカーボンナノチューブ浸出繊維は、他の方法によって得られるものよりはるかに高いカーボンナノチューブ担持百分率を有する。例えば、カーボンナノチューブ浸出繊維は、約 1 重量% から約 30 重量% の範囲、又は、約 40 重量% から約 50 重量% の範囲にも及ぶ浸出カーボンナノチューブを含有する。本願の実施形態において、選択されたカーボンナノチューブ重量百分率は、好ましい電気特性（例えば、スーパーキャパシタに対して好ましい静電容量）によって決定される。

10

【0044】

連続繊維上のカーボンナノチューブ被覆密度は、浸出したカーボンナノチューブの重量百分率を決定する他の因子となり得る。繊維材料に浸出したカーボンナノチューブの密度の均一性に関して、ある実施形態では、繊維材料に浸出したカーボンナノチューブは、通常、密度分布が均一である。前述で定義したように、密度分布の誤差は、カーボンナノチューブが浸出する繊維材料の表面積全体で \pm 約 10 % である。限定しない例として、この誤差は、直径 8 nm の 5 層カーボンナノチューブで、1 平方マイクロメートル当たり \pm 約 1500 のカーボンナノチューブに相当する。このような数字は、カーボンナノチューブ内の空間が充填可能であると仮定している。ある実施形態において、繊維材料のパーセント被覆率（すなわち、カーボンナノチューブで被覆される繊維材料の表面積の百分率）として表されるカーボンナノチューブ密度の最大値は、再び直径 8 nm の 5 層カーボンナノチューブにおいて内部空間を充填可能と仮定すると、約 55 % にもなる。55 % の表面積被覆率は、前述の寸法を有するカーボンナノチューブで、1 平方マイクロメートル当たり最大約 15,000 のカーボンナノチューブに相当する。ある実施形態において、被覆の密度は、1 平方マイクロメートル当たり最大約 15,000 のカーボンナノチューブである。繊維材料表面上における触媒ナノ粒子の配置、カーボンナノチューブの成長条件における繊維材料の曝露時間、及び、繊維材料へのカーボンナノチューブの浸出に用いられる実際の成長条件自体を変えることにより、広範囲にわたるカーボンナノチューブの密度分布を達成できることが当業者には認識される。

20

30

【0045】

ある実施形態において、連続繊維上のカーボンナノチューブ被覆密度は、電極層が曝露される電解質イオンの寸法を考慮して調整される。例えば、本願の実施形態と関連して用いられる電解質がより大きいイオンを含有する場合、連続繊維上の、カーボンナノチューブ被覆密度を低下させて、様々なスーパーキャパシタの実施形態における充放電中に満足できるイオン移動度及び電極接触を確実に行うことができる。

【0046】

40

本願のある実施形態に従って、カーボンナノチューブが浸出した連続繊維は、電極層を形成するために用いられる。ある実施形態において、電極層は、基板、特に電気伝導性の基板、の周囲に連続繊維を配置することによって形成される。図 2 は、カーボンナノチューブ浸出繊維を含有する例示的な電極層の等角概略図を示す。図 2 に示すように、連続繊維 201 は、基板 200 の周囲に等角的に巻回されて、電極層を形成する。多重電極層は、本実施形態に従って電気装置を形成するために、一緒に積層されると共に隣接の層と電気的に絶縁される（図 3、図 4 A 及び図 4 B 参照）。

図 2 では、基板 200 周囲の連続繊維 201 の隣接巻線間に隙間をあけて示したが、図示された隙間は、図の明確化の目的のためのものであることが理解できる。当業者には明らかであるように、連続繊維 201 の隣接巻線を基板 200 周囲に可能な限り隙間なく配

50

することによって、単位面積当たりで、より多数のカーボンナノチューブを得ることができ、それによって、連続繊維の単位重量当たりで、より高い電極層表面積、及び、より高いエネルギー密度が得られる。しかしながら、連続繊維 201 の隣接巻線間隔は、本実施形態の電気装置の電気特性を変化させるために（例えば、所定サイズのスーパーキャパシタにおいて、所望の静電容量を提供するために）、必要に応じて変動可能である点に注目されたい。

本実施形態においては排除されていないが、通常の場合、連続繊維の単位重量当たりでより小さな表面積を有する電極層を作るときに、連続繊維 201 の隣接巻線どうしが重なり合うことはほぼない。電解質が各連続繊維及びそこに浸出したカーボンナノチューブの表面に十分に近づくことが可能であれば、より高次の連続繊維構造（higher order continuous fiber structures）（例えば、繊維トウ、繊維リボン、繊維テープ及び／又は類似の物）の場合、各連続繊維間における若干の接触は許されるという点に留意されたい。

【0047】

電極層の基板の特性は、特に制限されない。ある実施形態において、基板は電気伝導性材料である。適切な電気伝導性材料は、例えば、アルミニウムなどの金属を含む。このような実施形態において、浸出したカーボンナノチューブの電気伝導性は基板の電気伝導性を補うことができる。このような実施形態において、充放電速度及び電気装置の電気伝導性を望ましく高くすることができる。

【0048】

基板の寸法は、電気装置（特に多重電極層が互いに対向して積層されている電気装置）に組み込まれる際に、基板により機械的に安定させる必要がある場合を除き、特に限定されない。最終的に、例えば、電気伝導率及び静電容量等の非常に多くの電気特性に影響を与える電極層の表面積は、基板のサイズによって決定される。全ての使用可能なサイズ限定及び／又は性能要求など所望の用途に応じて、基板は約 1 cm^2 から約 $100,000 \text{ cm}^2$ の範囲に及ぶ表面積を有することができる。ある実施形態において、基板は、少なくともその表面積の大部分が上面と底面の組合せ面積により決定されるというような薄さである（例えば疑似二次元の構造）。例えば、ある実施形態において、基板は、その表面積の約 95% 以上がその上面と底面であるような厚さを有する。他の実施形態において、基板は、その表面積の約 95% 未満がその上面と底面であるような、正確な三次元固形である。つまり、このような実施形態において、基板は「高さ」を有する。例えば、基板の例示的な形状は、例えば、三角柱（triangular prisms）、底面が長方形の角柱（rectangular prisms）、正四角柱（square prisms）、菱形プリズム（rhombic prism）、台形プリズム（trapezoidal prisms）、五角形プリズム（pentagonal prisms）、六角形プリズム（hexagonal prisms）、七角形プリズム（heptagonal prisms）、八角形プリズム（octagonal prisms）、九角形プリズム（nonagonal prisms）、十角形プリズム（decagonal prisms）、などを含む。

【0049】

一般に、カーボンナノチューブが浸出可能な全ての種類の連続繊維は、本実施形態で使用する事ができる。上記の通りに、カーボンナノチューブは、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維及び有機繊維等の連続繊維にうまく浸出することができる。従って、本実施形態においてこれらの繊維種の全てを使用することができる。カーボンナノチューブ浸出繊維及びそれらの製造方法に関するその他の詳細を以下に示す。

【0050】

さまざまな実施形態において、各連続繊維（すなわち各フィラメント）は、約 $1 \mu\text{m}$ から約 $100 \mu\text{m}$ の範囲に及ぶ直径を有する。この範囲の直径を有する連続長繊維は、様々な商業的供給源から容易に調達することができる。

【0051】

ある実施形態において、連続繊維に浸出したカーボンナノチューブは、連続繊維の表面に対してほぼ垂直である。浸出カーボンナノチューブがあらゆる所望の配向となるように、カーボンナノチューブ浸出繊維を製造することができるが、当業者は、ほぼ垂直配向に

10

20

30

40

50

より、露出したカーボンナノチューブの表面積、それ故、電極層表面積が最大化することを理解するだろう。少なくともこの理由のため、カーボンナノチューブのほぼ垂直な配向は、本実施形態において有益である。しかしながら、本実施形態において、カーボンナノチューブのほぼ垂直な配向以外の配向を用いることは排除されていないという点に留意されたい。

【0052】

ある実施形態において、連続繊維はカーボンナノチューブが浸出する前は電気伝導性である。本実施形態に使用できる例示的な導電繊維は、例えば、炭素繊維及び金属繊維（例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、銅等）を含む。連続繊維へのカーボンナノチューブの浸出はそれらに電気導伝性を与えるが、連続繊維がカーボンナノチューブ浸出前に当初から電気伝導性がある場合は、より良好な充放電速度及び電荷貯蔵性質が一般に認められる。一方、別の実施形態において、連続繊維はカーボンナノチューブが浸出する前は非電導性である。

10

【0053】

一般に、連続繊維は、本実施形態において、個別のフィラメントとして電極層の中に設けられるというよりは、より高次の繊維形態（higher order fiber form）に使用される。このようなより高次の繊維形態は多様な構造があり、以下により詳細に検討される。ある実施形態において、例えば、連続繊維の繊維形態は、繊維トウ、繊維テープおよび/または繊維リボンである。他の実施形態において、繊維形態は、繊維ロービング（fiber roving）、ヤーン、ガラス繊維編組（glass fiber braid）、織布又は不織布、プライ及び/又はマット等である。

20

【0054】

ロービングには、撚り合わされ、細くされた不純物のない連続繊維からなる柔らかいストランド（strands）が含まれる。

【0055】

繊維トウは、通常、フィラメントを密に結合した連続繊維の束（bundle）であり、ある実施形態では、これが撚り合わされてヤーンとなる。ヤーンには、撚り合わされた繊維を密に結合した束が含まれるが、ここで、ヤーンにおける各繊維の直径は、比較的均一である。ヤーンには、「テックス（tex）」（1000リニアメーター当たりのグラム重量として示される）又は「デニール（denier）」（10,000ヤード当たりのポンド重量として示される）で表される様々な重量がある。ヤーンに関して、標準的なテックス範囲は、通常、約200テックスから約2000テックスまでである。

30

【0056】

繊維編組（Fiber braids）は、連続繊維が高密度に詰め込まれたローブ状構造体である。このようなローブ状構造体は、例えば、ヤーンから組まれる。編組構造体は、選択的に中空部分を含んでもよく、あるいは、別のコア材料の周囲に組まれてもよい。

【0057】

繊維トウには、撚り合わされていない連続繊維を結合した束も含まれる。このように、繊維トウは、単一動作で大量のほぼ平行な繊維を操作するために便利な形態である。ヤーンと同様に、繊維トウにおける個々繊維の直径は概して均一である。また、繊維トウも様々な重量を有し、テックス範囲は、通常、約200テックスから約2000テックスの間である。加えて、繊維トウは、例えば、12Kトウ、24Kトウ、48Kトウなどの繊維トウ内にある数千の各繊維の数により、しばしば特徴付けられる。

40

【0058】

テープ及びリボンは、例えば、織布又は不織の扁平繊維トウとして組まれる連続繊維を含有する。テープは様々な幅をもち、通常、リボンに類似する両面構造体である。テープ又はリボンにおいて、カーボンナノチューブは、それらの一面又は両面に浸出する。また、種類、直径又は長さの異なるカーボンナノチューブが、テープ又はリボンの各面で成長可能である。

【0059】

50

ある実施形態において、連続繊維は、布 (fabrics) 又はシート状構造体に組織化される。これらには、前述のテープに加えて、例えば、織布、不織布、不織繊維マット及び繊維ブライが含まれる。このようなより高次の構造は、元となる、連続繊維、繊維トウ、ヤーン、フィラメントなどから組み立てられる。

【0060】

ある実施形態において、本願の電気装置は、各電極層と接触する電解質を更に含む。電解質の特性は特に限定されない。ある実施形態において、電解質は無機電解質である。他の実施形態において、電解質は有機電解質である。当業者が理解するように、水溶性電解質 (無機電解質) は、低い内部抵抗値を示すが、その使用範囲は約 1 V に限定される。これに対して、有機電解質は、最高で約 2.5 V 又は約 3 V の使用電圧範囲を有するが、より高い内部抵抗を有する。本願の実施形態の電気装置と関連する他のパラメータと同様に、電解質の特性及び濃度は、異なる最終用途に見合うよう変えることができる。

10

【0061】

例示的な水溶性電解質 (aqueous electrolytes) は、水溶性酸性溶液 (aqueous acid solutions) (例えば硫酸、リン酸、塩酸、など)、水溶性塩基溶液 (aqueous base solutions) (例えば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム) 及び中性溶液 (neutral solutions) を含む。中性電解質溶液は、一般的に塩を水溶性媒質に溶かすことによって形成される。中性電解質としての使用に適している例示的な塩は、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等を含む。更なる水溶性電解質は、当業者によって想定されうる。一般に、水溶性電解質の濃度は、広範囲にわたって様々である。ある実施形態において、前記濃度は、約 0.1 から約 20 M の範囲、又は、約 1 重量% から約 100 重量% の範囲に及ぶ。

20

【0062】

有機電解質は、有機溶媒に溶かされる電気分解の種 (electrolytic species) を含む。例示的な電気分解の種は、例えば、テトラアルキルアンモニウム塩 (例えばテトラエチルアンモニウム又はテトラメチルアンモニウムのハロゲン化及び水酸化物 (tetraethylammonium or tetramethylammonium halides and hydroxides)、第四ホスホニウム塩 (quaternary phosphonium salts)、そして、リチウム、ナトリウム、又は、テトラフルオロホウ酸カリウム (potassium tetrafluoroborates)、過塩素酸塩 (perchlorates)、ヘキサフルオロリン酸塩 (hexafluorophosphates)、bis (トリフルオロメタン) スルホン酸塩 (bis(trifluoromethane)sulfonates)、bis (トリフルオロメタン) スルホニルイミド (bis(trifluoromethane)sulfonylimides)、又は、tris (トリフルオロメタン) スルホニルメチド (tris(trifluoromethane)sulfonylmethides) を含む。一般に、有機溶媒内の電気分解の種の濃度は、広範囲にわたって様々である。電気分解の種の濃度は、ある実施形態においては約 0.1 M から約 5 M の範囲に及び、又は、他の実施形態においては約 0.5 M から約 3 M の範囲に及び。

30

【0063】

有機電解質において使用される有機溶媒は、一般に高い比誘電率を有する非プロトン性有機溶媒 (aprotic organic solvents) である。有機電解質に使用される例示的な有機溶媒は、限定されることなく、炭酸アルキル (例えば、炭酸プロピレン、エチレンカルボネート、ブチレンカルボネート、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸エチルメチル、炭酸ブチルメチル、炭酸プロピルメチル、炭酸プロピルエチル、炭酸プロピルブチル、炭酸 1, 2 - ブチレン、炭酸 2, 3 - ブチレン、炭酸 1, 2 - ペンテン、そして、炭酸 2, 3 - ペンテン)、ニトリル (例えば、アセトニトリル、アクリロニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルそして、ベンゾニトリル)、スルホキシド (例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、エチル・メチル・スルホキシド、そして、メチルベンジルスルホキシド)、アミド (例えば、ホルムアミド、メチルホルムアミド、そして、ジメチルホルムアミド)、ピロリドン (例えば、N-メチルピロリドン)、ラクトン (例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、2 - メチル- γ -ブチロラクトン、そして、アセチル- γ -ブチロラクトン)、リン酸トリエステル、ニトロメタン、エーテ

40

50

ル（例えば、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、1, 2 - メトキシエトキシエタン、1, 2 - 又は 1, 3 - ジメトキプロパン、1, 2 - 又は 1, 3 - ジエトキプロパン、1, 2 - 又は 1, 3 - エトキシメトキシプロパン、1, 2 - ジブトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン及び他のアルキル、ジアルキル、アルコキシ又はジアルコキシ・テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、1, 3 - ジオキソラン、1, 3 - ジオキソラン、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン、スルホラン、3 - メチルスルホラン、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ジエチレングリコール・ジアルキルエーテル、トリエチレングリコール・ジアルキルエーテル、エチレングリコール・ジアルキルエーテル、及び、テトラエチレングリコール・ジアルキルエーテル）、エステル（例えば、メチル又はプロピオン酸エチル等のプロピオン酸・アルキル、マロン酸ジエチル等のマロン酸・ジアルキル、メチルアセテート及びエチルアセテート等の酢酸・アルキル、及び、蟻酸メチル及び蟻酸エチル等の酢酸・アルキル）、そして、無水マレイン酸を含む。加えて、必要に応じて、有機ゲルなどを使用することができる。

【0064】

ある実施形態において、電解質はイオン性液体（例えば、ベンジルジメチルプロピルアンモニウム・アルミニウム・テトラクロレート（benzyl dimethylpropylammonium aluminum tetrachlorate）、ベンジルジメチルアンモニウム・イミド（benzyl dimethylammonium imide）、エチルメチルアンモニウム・重硫酸塩（ethylmethylammonium bisulfate）、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム・テトラフルオロホウ酸塩（1 - butyl - 3 - methylimidazolium tetrafluoroborate）又はテトラエチルアンモニウム・テトラフルオロホウ酸塩（tetraethylammonium tetrafluoroborate））である。上記の有機溶剤の全てが、このようなイオン性液体と結合して選択的に使われる。

【0065】

ある実施形態において、前記電気装置は、各電極層間に配置される隔離材料を更に含むことができる。このような実施形態において、各電極層は互いに電氣的に絶縁される。ある実施形態において、隔離材料は、例えば電解質からのイオン等の電荷担体（charge carriers）に対して透過性である。

【0066】

ある実施形態において、本願の電気装置は、基板と、各電極層と接触する電解質と、各電極層間に配置され電解質のイオンに対して透過性である隔離材料と、をさらに含む。ある実施形態において、前記電気装置は、スーパーキャパシタを含んで構成される。以下の説明は、主として本願の電気装置のスーパーキャパシタの実施形態を対象としているが、スーパーキャパシタであろうとなかろうと、以下に記載される様々な構成要素をあらゆる類似の電気装置に組み込むことができるということが認識されるであろう。

【0067】

一般に、スーパーキャパシタ又は類似の電気装置における隔離材料の層は、スーパーキャパシタが充電状態のときに、例えば電解質のイオンの、電荷分離を維持するのに十分な厚さを有するいかなる材料からも形成することができる。一般に、隔離材料は、本質的には浸透性であり、スーパーキャパシタが充電又は放電しているときに、電極層間でのイオンの高移動を可能にするが、スーパーキャパシタが充電状態のときに、電荷分離及び電極層の電氣的絶縁を維持することが可能な、薄いフィルム誘電体（thin film dielectric substance）である。このように、隔離材料の層は、それを通過する電荷担体の移動に対して選択的な透過性がある。通常、電池において使用可能な全ての隔離材料を、スーパーキャパシタと同様な方法で使うことができる。ある実施形態において、隔離材料は、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布又はポリアクリロニトリル不織布等の、不織ポリマー布である。他の実施形態において、隔離材料は、例えば、多孔性ポリ（フッ化ビニリデン）-ヘキサフルオロプロパン・コポリマー・フィルム、多孔性セルロースフィルム、クラフト紙（kraft paper）、レーヨン編布（rayon woven fabrics）等の、多孔性物質である。当業者は、他の材料から作られる隔離材料を想定

することができる。

【0068】

隔離材料の多孔性の程度は、一般的に、スーパーキャパシタが充電又は放電されているとき、電荷担体（例えば、電解質のイオン）が隔離材料を通過するのに十分に移動性があるが、一旦スーパーキャパシタが充電された状態に達すると、電解質のイオンが電荷分離及び電氣的絶縁を維持するのに十分に不動的である、というようなものである。ある実施形態において、隔離材料の気孔率は、約90%より大きい。ある実施形態において、隔離材料の気孔率は、約90%から約95%の範囲に及び。他の実施形態において、隔離材料の気孔率は、約90%から約40%の範囲、又は、約87%から約50%の範囲、又は、約85%から約65%の範囲に及び。

10

【0069】

気孔率に加えて、隔離材料の厚さにより、隔離材料を通過するイオン移動の程度を調整することができる。所定の気孔率において、隔離材料の層がより厚い場合には、一般的に隔離材料の層がより薄い場合よりも、電荷分離はより大きくなり、そして、イオンの移動度は低くなる。ある実施形態において、隔離材料の層の厚さは、約100 μ mより小さい。ある実施形態において、隔離材料の層の厚さは、約100 μ mから約50 μ mの範囲に及び。ある実施形態において、隔離材料の層の厚さは、約50 μ mから約25 μ mの範囲、又は、約25 μ mから約10 μ mの範囲に及び。ある実施形態において、隔離材料の層の厚さは、約10 μ mより小さい。ある実施形態において、隔離材料の層の厚さは、約10 μ mから約1 μ mの範囲に及び。ある実施形態において、隔離材料の層の厚さは、約1 μ mより小さい。ある実施形態において、隔離材料の層の厚さは、約100nmから約1 μ mの範囲に及び。ある実施形態において、隔離材料の層の厚さは、電解質体積と電圧スタンドオフ能力（voltage standoff capability）間のバランスを取るために最適化される。当業者であれば認識するように、隔離材料層が薄いと、機械的強度は低下する。従って、特定用途のスーパーキャパシタの設計において、機械的強度と所望のイオン移動度との間のバランスがとられる。

20

【0070】

ある実施形態において、適切な隔離材料は、高気孔率（例えば、>90%）のポリプロピレン及び/又はポリエチレン電解膜（electrolytic membrane）である。このような電解膜は、ノースカロライナのシャロットのCelgard LLCから入手できる。これらの電解膜は、高い電圧スタンドオフ能力（high electric voltage standoff capability）を示し、それによって、電極層を絶縁するための薄くて軽いフィルムが可能となる。ある実施形態において、紙の隔離材料（例えば、クラフト紙）も使用が可能である。

30

【0071】

本願の実施形態によれば、スーパーキャパシタにおける隣接した電極層は、隔離材料によって電氣的絶縁が維持された状態で、逆帯電されている。ある実施形態において、一つおきの電極層（例えば、同電荷を有する非隣接電極層）は、互いに電氣的に接続可能である。つまり、このような実施形態において、一つおきの電極層の第1群は第1電荷を有し、一つおきの電極層の第2群は、一つおきの電極層の第1群のものと反対の第2電荷を有する。ある実施形態において、同電荷を有する一つおきの電極層はそれぞれ電極端子に接続される。ある実施形態において、電気装置は、第1電極端子及び第2電極端子を更に含み、当該第1電極端子は第1電荷を有する一つおきの電極層に電氣的に接続され、前記第2電極端子は第2電荷を有する一つおきの電極層に電氣的に接続される。ある実施形態において、第1電極端子及び第2電極端子は電極層を囲む外側ケーシングに取付けられる。第1及び第2電極端子の他の配置もまた当業者によって想定されうる。

40

【0072】

電極層を囲む外側ケーシングは、通常は、絶縁材料（例えば、誘電体材料）である。外側ケーシングを形成する例示的な絶縁材料は、例えば、ガラスと熱可塑性物質又は熱硬化性重合体である。一般的に、外側ケーシングは、電気装置と関連して用いられるのであれば、その中に収容される電気装置を電氣的に絶縁させると共に、液体電解質を収容するよ

50

う機能する。外側ケーシングは、電気装置のために必要なあらゆる機械的なサポートをも提供する。

【0073】

ここで、上記に記載された様々な構成要素の配置をスーパーキャパシタの様々な例示的な実施形態を示す図面と関連させて更に説明する。図3は、カーボンナノチューブ浸出繊維を含有する2つの電極層を有する例示的なスーパーキャパシタの側面概略図を示す。図4Aは、多重電極層を有し、各層はカーボンナノチューブ浸出繊維を含み、隣接する電極層は反対の電荷を持ち互いに電氣的に絶縁されている、例示的なスーパーキャパシタの斜視概略図を示す。

【0074】

図3を参照すると、スーパーキャパシタ300は、外側ケーシング306内に收容される電解質の貯留層(a reservoir)303内で、陽極層(cathode layer)301及び陰極層(anode layer)302を含有する。陽極層301、陰極層302は、図2に更に詳細に示されるように、それぞれ基板301'、302'を含み、それらの上にカーボンナノチューブ浸出繊維301"、302"が巻回される。スーパーキャパシタ300において、電荷分離は、陽極層301と陰極層302との間に配置された隔離材料305の層により維持される。図3では上部を開口した面を有する外側ケーシング306が描かれているが、外側ケーシング306は、開口していても閉止していてもよいということが認識されるであろう。例えば、外側ケーシング306内に電極層を挿入した後、外側ケーシングは開口したままである。それらの中に電解質貯留層303を收容するために、外側ケーシング306を閉止する様々な方法は、当業者によって想定されうる(例えば、リング、ガスケット、圧力フィッティング(pressure fitting)、蓋(lids)、ストッパー、これらの組合せ等)。外側ケーシング306上には電極端子又は追加的な構成要素も存在する(図示省略)。

【0075】

図4Aを参照すると、多重電極層を有する例示的なスーパーキャパシタの実施形態の概略図が示されている。多重電極スーパーキャパシタ400は、複数の電極層401を有し、各電極層は隔離材料(図4Aでは見えない)の層によって分離されている。各電極層401は、これと電氣的接続を可能にする電気接続部402を有する。多重電極スーパーキャパシタ400において、隣接する電極層は反対の電荷を有し、一つおきの電極層は同電荷を有する。一つおきの電極層は、電極端子(図4Aでは図示されていない)に同電荷を有する電極層を接続するために、コネクタ403を用いて、共に電氣的に接続される。例示的なコネクタは、例えば、ワイヤ、半田、ワニ口クリップ(alligator clips)、これらの組合せ等を含む。

【0076】

図4Bは、4つの電極層を含み、一つおきの電極層が互いに電氣的に接続されている、例示的なスーパーキャパシタの側面概略図を示す。図4Bは、図4Aに示された多層スーパーキャパシタの部分拡大を表している。図4Bに示されるように、一つおきの電極層410及び411は、反対の電荷を持ち、それらの間の電荷分離は隔離材料層412を介して維持される。一つおきの電極層410は共にコネクタ415を用いて電氣的に接続される。同様に、一つおきの電極層411はコネクタ416を用いて電氣的に接続される。

【0077】

本明細書に記載される電気装置がスーパーキャパシタを形成する実施形態において、静電容量は、一般的に、連続繊維のグラム当りで少なくとも約1 Farad/gramである。ある実施形態において、静電容量は連続繊維のグラム当りで約1 Farad/gramから約100 Farad/gramに及び。他の実施形態において、静電容量は連続繊維のグラム当りで約1 Farad/gramから約50 Farad/gram、又は、連続繊維のグラム当りで約1 Farad/gramから約40 Farad/gramに及び、その間のすべての部分的範囲を含む。当然のことながらスーパーキャパシタにおける正味静電容量はそれらの中の各電極層の静電容量の合計とほぼ等しい。従って、当業者は、本願の実施形態に応じて準備されるスーパーキャパシタにおいて、単に電極層

10

20

30

40

50

の数を増加又は減少させることで、所望の静電容量を達成できるということがわかるであろう。

【0078】

本明細書に記載されるさらに特定の実施形態によれば、浸出したカーボンナノチューブは、これから作られたスーパーキャパシタの静電容量を増加させるために、少なくとも部分的にコーティングで被覆される。場合によっては、静電容量の増加は、浸出したカーボンナノチューブ上にコーティングが施されていない同様のスーパーキャパシタと比べた場合、一桁又はそれ以上である（例えば、少なくとも10倍高い）。このような実施形態において、静電容量は連続繊維のグラム当りで少なくとも約10 Farad/gramである。ある実施形態において、コーティングされたカーボンナノチューブを有するスーパーキャパシタは連続繊維のグラム当りで約10 Farad/gramから約100 Farad/gramに及ぶ静電容量を有することができる。静電容量を増加させる適切なカーボンナノチューブのコーティングに関する更なる詳細を以下に記載する。

10

【0079】

様々な実施形態において、スーパーキャパシタの静電容量を増加させるために、カーボンナノチューブを被覆する適切な材料は、例えば、導電性高分子、主族金属化合物、遷移金属化合物、及びそれらの組合せである。ある実施形態において、カーボンナノチューブは、コーティング材料で完全にコーティングされる。他の実施形態において、カーボンナノチューブはコーティング材料で部分的にコーティングされる。ある実施形態において、カーボンナノチューブの一部分はコーティング材料で完全に被覆され、カーボンナノチューブのその他の部分は部分的に被覆されるか、又は、被覆されないままである。

20

【0080】

カーボンナノチューブを被覆するために好ましい例示的な導電性高分子は、例えば、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレンビニレン、それらの組合せ等を含む。このようなポリマーは、本質的に導電性であるか、又は、それらの導電率を増加させるために様々なドーパント(dopants)でn-ドーブ(n-doped)又はp-ドーブ(p-doped)される。ある実施形態において、コーティングはポリピロールコーティングである。他の導電性高分子技術は、技術的に知られており、当業者による日頃の実験を通じて前述の導電性高分子の代わりに用いることができる。

【0081】

ある実施形態において、主族金属化合物はカーボンナノチューブのコーティングとして利用するのに好ましい。例示的な主族金属化合物は主族金属の酸化物、炭化物、窒化物、硝酸、硫化物、硫酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物（例えば、フッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物）などを含む。本願の実施形態において利用するのに好ましい主族金属化合物は、例えば、 Li_2O 、 Li_3PO_4 、 SnO 又は SnO_2 などの化合物を含む。ある実施形態において、主族金属化合物から得られる錯イオン又はオキソアニオン(oxo anion)を用いることができる（例えば、 SnO_4 ）。ある実施形態において、シリコンのような高容量の半導体をカーボンナノチューブのコーティングに用いることができる。

30

【0082】

ある実施形態において、遷移金属化合物はカーボンナノチューブのコーティングとして利用するのに適している。一般的に、カーボンナノチューブをコーティングするために利用される遷移金属化合物は、+2以上の酸化状態を有する。ある実施形態において遷移金属化合物は遷移金属の酸化物、又は遷移金属の錯イオンである。このような酸化状態を有する例示的な遷移金属の酸化物は、限定されることなく、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 CrO_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Co_2O_3 、 MnO_2 、 MoO_3 、 NiO 、 Ni_2O_3 、 CuO 、 ZrO_2 、 Nb_2O_3 、 NbO_2 、 Nb_2O_5 、 RuO_2 、 RuO_4 、 WO_3 、 OsO_2 、 OsO_4 及び IrO_2 を含む。例示的な遷移金属錯イオンは、限定されることなく、 VO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 MnO_4^- 、 MoO_4^{2-} 、 RuO_4^{2-} 、 RuO_4^- 、 WO_4^{2-} 、 $\text{OsO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 、 IrO_3^{2-} 及び IrO_3^- を含む。ある実施形態において、コーティング材料はM

40

50

RuO_2 である。他の実施形態において、コーティング材料は RuO_2 である。当然のことながら、本願発明の様々な実施形態において、遷移金属の酸化物又は錯イオン以外の遷移金属化合物を使用することができる。様々な他の実施形態において、カーボンナノチューブのコーティングに、遷移金属の、例えば、配位化合物 (coordination compounds) 又は有機金属化合物 (organometallic compounds) をも使用することができる。

【0083】

使用される場合、カーボンナノチューブコーティングは、通常、カーボンナノチューブ浸出遷移の、約1重量パーセントから約重量90パーセントの範囲に及ぶ量で存在する。更に特定の実施形態において、カーボンナノチューブコーティングの量は、カーボンナノチューブ浸出遷移の、約2.5重量パーセントから約70重量パーセントの範囲、又は、約5重量パーセントから約50重量パーセントの範囲に及ぶ。

10

【0084】

使用される場合、カーボンナノチューブコーティングの厚さは、通常、約0.0001 μm から約10 μm の範囲に及ぶ。更に特定の実施形態においては、カーボンナノチューブコーティングの厚さは、約0.001 μm から約1 μm の範囲、又は、約0.005 μm から約0.5 μm の範囲に及ぶ。

【0085】

ある実施形態において、本明細書に記載されている電気装置は、複数の積層された電極層を含み、各電極層は、電気伝導性の基板と、前記電気伝導性の基板の周囲に配置されカーボンナノチューブが浸出した連続繊維とを含有する。前記連続繊維は、少なくとも前記浸出したカーボンナノチューブの一部に付着したコーティングを更に含む。

20

【0086】

様々な他の実施形態において、連続カーボンナノチューブ浸出繊維を含有する電極層を、カーボンナノチューブを含まない電極層と組合せて使用することができる。つまり、連続カーボンナノチューブ浸出繊維を含有する電極層を、例えば、金属プレート等の従来の電極層と組合せて使用することができる。連続カーボンナノチューブ浸出繊維を含有する電極層と組合せて使用する場合、Nを電気装置の積層された電極層数とすると、わずか1個からN-1個もの多くの従来の電極層を用いることができる。

【0087】

ある実施形態において、本明細書に記載されている電気装置は、複数の積層された電極層を含み、少なくとも一つの電極層はカーボンナノチューブが浸出した連続繊維を含有する。ある実施形態において、積層された電極層の少なくとも幾つかは、カーボンナノチューブを欠く。当業者は、電気装置において必要とされる様々な運転特徴に基づいて、カーボンナノチューブを欠く電極層を含むことを選択してもよい。上記に記載された連続カーボンナノチューブ浸出繊維を含有する電極層の特徴の全てが、従来の電極層と連続カーボンナノチューブ浸出繊維の電極層との両方を含んでいる電気装置において、同様に組み込まれる。

30

【0088】

ある実施形態において、本願の電気装置の作成のための方法が本願明細書に記載されている。様々な実施形態において、前記電気装置を作成するための方法は、カーボンナノチューブが浸出した連続繊維を電気伝導性の基板の周囲に配置することによって電極層を形成することと、複数の電極層を互いに対向して積層させることとを含む。このような実施形態において、各電極層は、隔離材料の層によって分離される。ある実施形態において、前記方法は、各電極層間に隔離材料の層を積層することを更に含む。

40

【0089】

ある実施形態において、本願の方法は、各電極層を電解質にさらすことを更に含む。ある実施形態において、各電極層を積層する前に電解質にさらしてもよい。このような実施形態において、積層された電極層を直接用いるか、又は、積層された後それらを更に電解質にさらしてもよい。他の実施形態において、電極層を積層された後に電解質にさらしてもよい。工程の観点からすれば、より少ない材料処理ステップが必要とされるので、完成

50

した電極層のスタック (stack) を電解質にさらす方が望ましい。

【0090】

ある実施形態において、本願の方法は、繊維材料における浸出したカーボンナノチューブ上にコーティングを付着させることを更に含む。適切なコーティングは、例えば、導電性高分子、主族金属化合物、遷移金属化合物、及びそれらの組合せを含む。更なる特定の実施形態において、カーボンナノチューブ上に付着させるコーティングを、ポリピロール、 MnO_2 、 RuO_2 及びそれらの組合せ、から選択することができる。カーボンナノチューブ上にコーティングを付着させるための例示的な技術は、限定されることなく、化学蒸着、物理蒸着、電着、電気めっき、無電解めっき、浸漬、スプレー、それらの組合せ等を含む。当業者は、本開示の利点により、カーボンナノチューブ上にコーティングを付着させるための適切な付着技術を選択することができるであろう。更に、当業者であれば、所定のコーティングは、他よりはむしろ特定のコーティング技術を利用して容易に付着されということを認識するであろう。

10

【0091】

ある実施形態において、基板の周囲に連続繊維を配置する前に、コーティングを連続繊維に適用することができる。このような実施形態において、連続繊維にカーボンナノチューブを浸出させるための処理中に、追加工程としてコーティングを適用することができる。繊維材料にカーボンナノチューブを浸出させるための処理は連続的に行われ、当業者はさらなる繊維処理工程の追加を容易に行うことができるので、工程の観点からすれば、このアプローチは有益である。上述のように、ある実施形態においては、カーボンナノチューブはコーティングで完全に被覆され、又、他の実施形態においては、コーティングは部分的なコーティングである。

20

【0092】

他の実施形態において、連続繊維が基板の周囲に配置された後に、コーティングをカーボンナノチューブに適用することができる。このような実施形態においては、コーティングが適用されている場合、連続繊維の少なくとも一部は基板に隣接しているので、コーティングは、通常は部分的なコーティングである。電解質にさらされているカーボンナノチューブ表面だけがコーティング材料で被覆されることになるので、このアプローチは静電容量を増加させるために特に有利である。このように、基板の周囲にカーボンナノチューブ浸出繊維を配置した後にカーボンナノチューブを被覆することで、コーティング材料をより効率的に使用することが可能となる。つまり、基板の周囲にカーボンナノチューブ浸出繊維を配置した後にカーボンナノチューブを被覆することにより、コーティング材料の単位重量当りのより高い静電容量が可能となる。

30

【0093】

本願の方法のある実施形態において、連続繊維は、上記に更に詳細に記載されたものを含む様々な繊維形態をとることができる。ある実施形態において、繊維形態は、繊維トウ、繊維テープ、繊維リボン、それらの組合せなどを含む。ある実施形態において、連続繊維はカーボンナノチューブで浸出される前は伝導性がある。この基準に合致する例示的な連続繊維は、例えば、連続金属繊維、連続カーボン繊維などである。

【0094】

ある実施形態において、本願の方法は更に、積層後に、電極層と一緒に圧縮することを含む。上述したように、圧縮性は、本願の電気装置の特別な利点を表す。積層後、本開示の電気装置を、それらの体積を約30パーセントから約40パーセントに、又は、ある実施形態においては約50パーセントにまで圧縮することができる。必要であれば、圧縮による体積減少を少なくすることもできる。

40

【0095】

本願の電気装置内に電極層をほぼ平行に配向することにより、著しいひずみ又は内部の層に他の応力を与えることなく、容易に圧縮させることができる。電気装置を圧縮する能力により、単位体積当りでより大きな電気貯蔵容量が実現できる。更に、圧縮されていない装置と比べて電極層間の隙間が小さいので、電気装置を圧縮する能力により、電解質の

50

体積をより小さくすることができる。

【0096】

ある実施形態において、本願の方法は、外側ケーシング内に積層された電極層を収容することを更に含むことができる。ある実施形態において、前記方法は、外側ケーシング内に積層された電極層を収容する前又は収容した後のいずれかに、電解質の貯留層を外側ケーシング内に収容することを含む。電極層が圧縮される場合、圧縮は外側ケーシング内にそれらが設置される前又は後のいずれかに行われる。ある実施形態において、前記方法は、積層された電極層を電極端子に、例えば、外側ケーシング上に、接続することを更に含むことができる。外側ケーシングに関する更なる詳細を上記に記載している。

【0097】

本明細書に開示された実施形態は、係属中であり、共同出願の米国特許出願第12/611,073号、第12/611,101号及び第12/611,103号、及び第12/938,328号（各出願はその全体が参照により本明細書に組み込まれる）に記載された方法で容易に作製されるカーボンナノチューブ浸出繊維材料を利用する。これらに記載されたプロセスの簡単な説明を以下にする。

【0098】

繊維材料にカーボンナノチューブを浸出させるために、カーボンナノチューブは繊維材料上に直接合成される。これは、ある実施形態において、繊維材料上にカーボンナノチューブ形成触媒（例えば、触媒ナノ粒子）を最初に配置することで可能となる。この触媒付着の前に、多くの準備プロセスを行ってもよい。

【0099】

ある実施形態において、繊維材料をプラズマで任意に処理して、触媒を受け入れる繊維表面を準備できる。例えば、プラズマで処理されたガラス繊維材料により、カーボンナノチューブ形成触媒が付着する粗面化されたガラス繊維表面がもたらされる。また、ある実施形態において、プラズマは、繊維表面を「浄化」する機能をも果たす。このように繊維表面を「粗面化（roughing）」するためのプラズマプロセスは、触媒の付着を容易にする。粗度は、通常、ナノメートルのスケールである。プラズマ処理プロセスにおいて、深さ及び直径がナノメートル単位のクレター（crater）又はくぼみが形成される。このような表面改質は、限定するものではないが、アルゴン、ヘリウム、酸素、アンモニア、窒素及び水素など、種々異なる1以上のあらゆるガスのプラズマを用いても達成される。さらに、繊維表面のプラズマ処理は、ある実施形態において有用である官能基（functional groups）をそれらに付加することができる。

【0100】

ある実施形態において、使用される繊維材料が、これに付随するサイジング剤を有する場合、このようなサイジング剤を、触媒の付着前に任意除去してもよい。任意的には、サイジング剤を触媒付着後に除去することもできる。ある実施形態において、サイジング剤の除去は、カーボンナノチューブの合成中、又は予熱工程中、カーボンナノチューブ合成の直前に行われる。他の実施形態において、サイジング剤材料の中には、カーボンナノチューブ合成プロセスの全体にわたって残存するものがある。

【0101】

カーボンナノチューブ形成触媒（すなわち、触媒ナノ粒子）の付着前、又はこれと付随するさらにもう1つの工程として、繊維材料上のバリアコーティングの適用がある。バリアコーティングは、繊細な繊維材料（例えば、炭素繊維、有機繊維、ガラス繊維、金属繊維など）の完全な状態を守るために設けられる材料である。このようなバリアコーティングには、例えば、アルコキシシラン、アルモキサン、アルミナナノ粒子、スピノングラス（spin on glass）及びガラスナノ粒子が含まれる。例えば、ある実施形態において、バリアコーティングは、Accuglass T-11 Spin-On Glass（Honeywell International Inc., Morristown, NJ）である。一実施形態において、カーボンナノチューブ形成触媒は、未硬化のバリアコーティング材に加えられて、その後、共に繊維材料に塗布されてもよい。他の実施形態において、バリアコーティング材は、カーボンナノチューブ形成触媒

10

20

30

40

50

の付着前に繊維材料に加えられる。このような実施形態において、バリアコーティングは、触媒の付着前に部分的に硬化されてよい。バリアコーティング材は、後続のCVD又はCVD様カーボンナノチューブ成長のための炭素原料にカーボンナノチューブ形成触媒をさらすことが可能な程度に十分薄い厚さである。ある実施形態において、バリアコーティングの厚さは、カーボンナノチューブ形成触媒の有効径未満か、それとほぼ等しい。カーボンナノチューブ形成触媒及びバリアコーティングが適切に配置された時点で、バリアコーティングを十分に硬化させることができる。ある実施形態において、バリアコーティングの厚さは、触媒位置へのカーボンナノチューブ原料ガスのアクセスがまだ可能である限り、カーボンナノチューブ形成触媒の有効径よりも大きくてよい。このようなバリアコーティングは、カーボンナノチューブ形成触媒に対して炭素原料ガスのアクセスが十分可能な程度に多孔質であってよい。

10

【0102】

ある実施形態では、バリアコーティングの厚さは、約10nmから約100nmの範囲に及ぶ。他の実施形態では、バリアコーティングの厚さは、40nmを含む、約10nmから約50nmの範囲に及ぶ。ある実施形態では、バリアコーティングの厚さは、約10nm未満であり、約1nm、約2nm、約3nm、約4nm、約5nm、約6nm、約7nm、約8nm、約9nm及び約10nm、及びその間のすべての値及びその間の部分的範囲を含む。

【0103】

理論に拘束されるものではないが、バリアコーティングは、繊維材料とカーボンナノチューブの中間層として機能し、また、繊維材料にカーボンナノチューブを機械的に浸出させる。このようなバリアコーティングを介した機械的な浸出は、カーボンナノチューブを組織化するための基盤として機能するカーボンナノチューブ成長のための強固なシステムを提供しつつ、有益なカーボンナノチューブ特性は依然として繊維材料に伝えること可能とする。また、バリアコーティングを含むことの利点には、例えば、水分にさらされることに起因した化学的損傷、及び/又は、カーボンナノチューブ成長を促進するために用いられる高温での熱的損傷から、繊維材料を保護することを含まれる。

20

【0104】

更に後述するように、カーボンナノチューブ形成触媒は、遷移金属触媒ナノ粒子としてのカーボンナノチューブ形成触媒を含有する液体溶液として作製される。合成されたカーボンナノチューブの直径は、前述のように、遷移金属触媒ナノ粒子の大きさに関係する。

30

【0105】

カーボンナノチューブの合成は、高温で生じる化学蒸着(CVD)プロセス、又は、関連するカーボンナノチューブ成長プロセスに基づく。ある実施形態において、CVDベースの成長プロセスは、成長プロセス中にカーボン・ナノチューブが電界方向に従うように電界を与えることによってプラズマ助長されるであろう。他の例示的なカーボンナノチューブ成長プロセスには、例えば、マイクロキャビティ(micro-cavity)、レーザー・アブレーション、火炎合成、アーク放電、及び高圧一酸化炭素法(HiPCO)による合成が含まれる。具体的な温度は触媒の選択に依存するが、通常は、約500～1000の範囲である。したがって、カーボンナノチューブの合成には、前記範囲の温度まで繊維材料を加熱して、これによりカーボンナノチューブの成長を支援することが含まれる。

40

【0106】

ある実施形態において、触媒を含んだ繊維材料上でCVDにより促進されるカーボンナノチューブ成長が行われる。CVDプロセスは、例えば、炭素含有原料ガス(アセチレン、エチレン又はエタノールなど)により促進される。カーボンナノチューブ成長プロセスでは、主要なキャリアガスとして、一般に、不活性ガス(例えば、窒素、アルゴン又はヘリウム)も用いられる。炭素含有原料ガスは、通常、混合物全体の約0%から約15%の範囲で供給される。CVD成長のためのほぼ不活性環境は、成長チャンバーから水分及び酸素を除去して準備される。

【0107】

50

カーボンナノチューブ成長プロセスにおいて、カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブを成長させる働きをする遷移金属触媒ナノ粒子の位置で成長する。強プラズマ励起電界の存在を任意に用いて、カーボンナノチューブの成長に影響を与えることができる。すなわち、成長は、電界方向に従う傾向がある。プラズマ・スプレー及び電界の配置 (geometry) を適切に調節することにより、垂直配列の (すなわち、繊維材料の表面に対して垂直な) カーボンナノチューブを合成できる。一定の条件下では、プラズマがない場合であっても、密集したカーボンナノチューブは成長方向をほぼ垂直に維持して、結果として、カーペット (carpet) 又はフォレスト (forest) に似た高密度配列のカーボンナノチューブになる。

【0108】

触媒付着のプロセスに戻るが、カーボンナノチューブを成長させることを目的として、カーボンナノチューブ形成触媒は配置され、繊維材料上に触媒ナノ粒子の層 (一般に単層だけ) が提供される。繊維素材上に触媒ナノ粒子を付着させる工程は、例えば、溶液のスプレー若しくは浸漬コーティングにより、又は、プラズマプロセスによって生じる気層蒸着、を含む多くの技術により可能である。このように、ある実施形態では、溶媒に触媒を含んだ溶液を形成した後、その溶液で繊維材料をスプレー若しくは浸漬コーティングすることにより、又はスプレー及び浸漬コーティングの組み合わせにより、触媒が適用される。単独であるいは組み合わせて用いられるいずれか一方の手法は、1回、2回、3回、4回、あるいは何回でも使用され、これにより、カーボンナノチューブを形成する働きをする触媒ナノ粒子が十分均一にコーティングされた繊維材料を提供することができる。例えば、浸漬コーティングが使用される場合、繊維材料は、第1の浸漬槽において、第1の滞留時間、第1の浸漬槽内に置かれる。第2の浸漬槽を使用する場合、繊維材料は、第2の滞留時間、第2の浸漬槽内に置かれる。例えば、繊維材料は、浸漬の形態及びラインスピードに応じて約3秒～約90秒の間、カーボンナノチューブ形成触媒の溶液にさらされる。スプレー又は浸漬コーティングを用いることにより、繊維材料は、触媒の表面密度が約5%未満から約80%もの表面被覆率で得られる。高表面密度 (例えば、約80%) では、カーボンナノチューブ形成触媒ナノ粒子はほぼ単分子層である。ある実施形態において、繊維材料上にカーボンナノチューブ形成触媒をコーティングするプロセスは単分子層だけを生成する。例えば、積み重ねたカーボンナノチューブ形成触媒上におけるカーボンナノチューブの成長は、カーボンナノチューブが繊維材料へ浸出する程度を低下させることがある。他の実施形態において、遷移金属触媒ナノ粒子は、蒸着技術、電解析出技術、及び当業者に既知の他のプロセス (例えば、遷移金属触媒を、有機金属、金属塩又は気相輸送を促進する他の組成物として、プラズマ原料ガスへ添加することなど) を用いて繊維材料上に付着する。

【0109】

カーボンナノチューブ浸出繊維を製造するためのプロセスは連続的に設計されるため、巻き取り可能な繊維材料は、一連の槽で浸漬コーティングを施すことが可能である (この場合、浸漬コーティング槽は空間的に分離されている)。例えば、炉から新たに形成されたガラス繊維など、発生期の繊維が新たに生成されている連続プロセスにおいて、カーボンナノチューブ形成触媒の浸漬又はスプレーは、新たに形成された繊維材料を十分に冷却した後の第1段階となり得る。ある実施形態において、新たに形成されたガラス繊維の冷却は、カーボンナノチューブ形成触媒粒子を分散させた冷却水の噴流で実施される。

【0110】

ある実施形態では、連続プロセスにおいて、繊維を生成してこれにカーボンナノチューブを浸出させる場合に、サイジング剤の適用に代えてカーボンナノチューブ形成触媒の適用が行われる。他の実施形態において、カーボンナノチューブ形成触媒は、他のサイジング剤の存在下で新たに形成された繊維材料に適用される。このようなカーボンナノチューブ形成触媒及び他のサイジング剤の同時適用は、繊維材料と表面接触するカーボンナノチューブ形成触媒を供給してカーボンナノチューブの浸出を確実にすることができる。またさらなる実施形態において、繊維材料が、例えば、焼きなまし温度近傍又はそれ未満の十

10

20

30

40

50

分に軟化した状態にある間、カーボンナノチューブ形成触媒をスプレー又は浸漬コーティングにより発生期の繊維に適用し、これにより、カーボンナノチューブ形成触媒が繊維材料の表面に僅かに埋め込まれる。例えば、高温のガラス繊維材料上にカーボンナノチューブ形成触媒を付着する場合、ナノ粒子が溶融して結果的にカーボンナノチューブの特性（例えば、直径）が制御不能とならないように、カーボンナノチューブ形成触媒の融点を越えないように配慮する必要がある。

【0111】

繊維材料に浸出したカーボンナノチューブは、例えば、水分、酸化、剥離（abrasion）圧縮及び／又は他の環境条件等を含む条件から繊維材料を保護するのに役立つ。この場合、カーボンナノチューブ自体はサイジング剤としての機能を果たす。このようなカーボンナノチューブをベースにしたサイジング剤は、従来のサイジング剤に代えて、又は従来のサイジング剤に加えて繊維材料に適用される。従来のサイジング剤は、存在する場合には、繊維材料上でのカーボンナノチューブの浸出及び成長の前に、又は、後に適用される。従来のサイジング剤は、種類及び機能が大きく異なり、例えば、界面活性剤、静電気防止剤、潤滑剤、シロキサン、アルコキシシラン、アミノシラン、シラン、シラノール、ポリビニルアルコール、でんぷん及びこれらの混合物を含む。このような従来のサイジング剤は、様々な条件からカーボンナノチューブ自体を保護するためか、又はカーボンナノチューブによって与えられていないさらなる性質を繊維に与えるために使用することができる。ある実施形態において、従来のサイジング剤は、カーボンナノチューブの成長前に繊維材料から除去されてもよい。選択的に、従来のサイジング剤を、カーボンナノチューブ又はカーボンナノチューブ成長条件により適合する他の従来のサイジング剤に置き換えることができる。

【0112】

カーボンナノチューブ形成触媒溶液は、あらゆるdブロック遷移金属の遷移金属ナノ粒子溶液であってもよい。また、ナノ粒子には、元素形態及び塩形態のdブロック金属からなる合金や非合金の混合物、並びにこれらの混合物が含まれる。このような塩形態には、限定するものではないが、酸化物、炭化物、官能基、酢酸塩、硫化物、硫酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物（例えば、フッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物）が含まれる。限定しない例示的な遷移金属ナノ粒子には、例えば、Ni、Fe、Co、Mo、Cu、Pt、Au及びAgと、これらの塩と、これらの混合物と、が含まれる。多くの遷移金属ナノ粒子触媒が、例えば、Ferrotec Corporation（Beford, NH）などの様々なサプライヤーから市販されており容易に入手できる。

【0113】

繊維材料にカーボンナノチューブ形成触媒を適用するために用いられる触媒溶液は、カーボンナノチューブ形成触媒が全域にわたって均一に分散可能ないかなる共通溶媒でもよい。このような溶媒には、限定するものではないが、水、アセトン、ヘキサン、イソプロピルアルコール、トルエン、エタノール、メタノール、テトラヒドロフラン（THF）、シクロヘキサン、又はカーボンナノチューブ形成触媒ナノ粒子の適切な分散系を形成するために極性が制御された他のいかなる溶媒も含まれる。触媒溶液中におけるカーボンナノチューブ形成触媒の濃度は、触媒対溶媒で、およそ1：1から1：10000の範囲内である。

【0114】

ある実施形態において、繊維材料にカーボンナノチューブ形成触媒を適用した後、繊維材料は軟化温度まで任意に加熱されてもよい。この工程は、繊維材料の表面にカーボンナノチューブ形成触媒を埋め込むのに役立ち、これにより、種結晶成長（seeded growth）を促して、成長するカーボンナノチューブの先端に触媒が浮き上がる（float）先端成長を阻止することが可能である。ある実施形態において、繊維材料上にカーボンナノチューブ形成触媒を付着した後に加熱される温度は、約500 から約1000 である。カーボンナノチューブの成長のために用いられるこのような温度まで加熱することは、繊維材料上の既存のサイジング剤を除去する役割を果たして、繊維材料上にカーボンナノチュー

ブ形成触媒を直接付着させることを可能にする。また、ある実施形態では、カーボンナノチューブ形成触媒は、加熱前に、サイジング剤のコーティング表面上に置かれてもよい。加熱工程は、カーボンナノチューブ形成触媒を繊維材料表面上に配置したままにしながら、サイジング剤を除去するために用いられる。この温度での加熱は、カーボンナノチューブ成長のための炭素原料ガスの導入前に、又はこれとほぼ同時に行われる。

【0115】

ある実施形態において、カーボンナノチューブを繊維材料に浸出させるプロセスには、繊維材料からサイジング剤を除去すること、サイジング剤除去後にカーボンナノチューブ形成触媒を繊維材料に適用すること、繊維材料を少なくとも500℃まで加熱すること、及び、繊維材料上にカーボンナノチューブを合成することが含まれる。ある実施形態において、カーボンナノチューブ浸出プロセスの工程には、繊維材料からサイジング剤を除去すること、繊維材料に対してカーボンナノチューブ形成触媒を適用すること、カーボンナノチューブの合成温度まで繊維を加熱すること、及び、触媒を含有する繊維材料上へ炭素プラズマをスプレーすること、が含まれる。このように、工業用のガラス繊維材料が使用される場合、カーボンナノチューブ浸出繊維を構成するためのプロセスには、繊維材料上に触媒ナノ粒子を配置する前に、繊維材料からサイジング剤を除去する個別の工程が含まれる。工業用サイジング剤の中には、これが存在する場合、カーボンナノチューブ形成触媒と繊維材料との面接触を防止して、繊維材料に対するカーボンナノチューブの浸出を抑制できるものがある。ある実施形態において、カーボンナノチューブの合成条件下でサイジング剤を確実に除去する場合には、サイジング剤の除去は、カーボンナノチューブ形成触媒付着後であって炭素含有原料ガスの供給直前又は供給中に行われる。

10

20

【0116】

カーボンナノチューブを合成する工程には、限定するものではないが、マイクロキャビティ(micro-cavity)、熱又はプラズマ助長CVD法、レーザー・アブレーション、アーク放電、火炎合成、及び、高圧一酸化炭素法(HiPCO)など、カーボンナノチューブを形成するための多数の手法が含まれる。CVD中、特に、カーボンナノチューブ形成触媒が配置されたサイジング繊維材料が直接用いられる。ある実施形態において、従来のいかなるサイジング剤もカーボンナノチューブの合成中に除去可能である。ある実施形態において、他のサイジング剤は除去されないが、サイジング剤を介した炭素原料の拡散により、繊維材料へのカーボンナノチューブの合成及び浸出が妨害されることはない。ある実施形態において、アセチレンガスは、カーボンナノチューブ合成のための低温炭素プラズマジェットを形成するために、イオン化され得る。プラズマは触媒を有する繊維材料に向けられる。このように、ある実施形態では、繊維材料上におけるカーボンナノチューブの合成には、(a)炭素プラズマを形成すること、及び(b)繊維材料上に配置された触媒に炭素プラズマを向けること、が含まれる。成長するカーボンナノチューブの直径は、カーボンナノチューブ形成触媒の大きさにより決定される。ある実施形態において、サイジングされた繊維材料は、カーボンナノチューブの成長を容易にするために、約550℃～約800℃に加熱され得る。カーボンナノチューブの成長を開始させるために、反応器(reactor)には2つ以上のガス、すなわち、不活性キャリアガス(例えば、アルゴン、ヘリウム又は窒素)及び炭素含有原料ガス(例えば、アセチレン、エチレン、エタノール又はメタン)が流される。カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブ形成触媒の位置で成長する。

30

40

【0117】

ある実施形態において、CVD成長プロセスはプラズマで助長される。プラズマは、成長プロセス中に電界を与えることにより生成される。この条件下で成長するカーボンナノチューブは電界方向に従う。したがって、反応器の配置を調節することにより、垂直配向のカーボンナノチューブが、繊維材料の表面に対してほぼ垂直に成長する。ある実施形態では、繊維の周囲に放射状に成長させるために、プラズマは必要とされない。明確な面を有する繊維材料(例えば、テープ、マット、織布、パイルなど)に関して、カーボンナノチューブ形成触媒は、繊維材料の一面又は両面に配置可能である。これに対応して、この

50

ような条下、カーボンナノチューブもまた、繊維材料の一面又は両面で成長可能である。

【0118】

前述のように、カーボンナノチューブ合成は、巻き取り可能な長さの繊維材料にカーボンナノチューブを浸出させる連続プロセスを提供するのに十分な速度で行われる。以下に例示されるように、このような連続的な合成は、多くの装置構成により容易になる。

【0119】

ある実施形態において、カーボンナノチューブ浸出繊維材料は、「オール・プラズマ (all plasma)」プロセスで作製される。このような実施形態では、繊維材料は、多くのプラズマ介在工程を通して、最終的なカーボンナノチューブ浸出繊維材料を形成する。プラズマの第1プロセスには、繊維表面の改質工程が含まれる。これは、前述のように、繊維材料の表面を「粗面化 (roughing)」して触媒の配置を容易にするためのプラズマプロセスである。選択的に、繊維材料の機能化 (a functionalization) を含むこともできる。また前述のように、表面改質は、限定するものではないが、アルゴン、ヘリウム、酸素、アンモニア、水素及び窒素などの種々異なる1以上のガスからなるプラズマを用いて実現できる。

【0120】

表面改質後、繊維材料は触媒の適用へと進む。本願のオール・プラズマプロセスにおいて、この工程は、繊維材料上にカーボンナノチューブ形成触媒を配置するためのプラズマプロセスである。カーボンナノチューブ形成触媒は、前述のように、通常、遷移金属である。遷移金属触媒は、例えば、磁性流体、有機金属、金属塩、これらの混合物、又は気相輸送の促進に適した他のあらゆる組成物など、限定しない形態の前駆体としてプラズマ原料ガスに添加され得る。カーボンナノチューブ形成触媒は、真空及び不活性雰囲気の内いずれも必要とはせず、周囲環境の室温で適用可能である。ある実施形態において、繊維材料は触媒の適用前に冷却され得る。

【0121】

オール・プラズマプロセスを継続すると、カーボンナノチューブの合成がカーボンナノチューブ成長反応器で起こる。カーボンナノチューブの成長は、プラズマ助長化学蒸着を用いて実現されるが、この場合、炭素プラズマが触媒を含む繊維にスプレーされる。カーボンナノチューブの成長は高温 (触媒にもよるが、通常は約500 ~ 約1000 の範囲) で起こるので、触媒を含む繊維は炭素プラズマにさらされる前に加熱される。カーボンナノチューブ浸出プロセスのために、繊維材料は、軟化が始まるまで任意に加熱されてもよい。加熱後、繊維材料は炭素プラズマを受けられる状態になっている。炭素プラズマは、例えば、炭素を含有する原料ガス (例えば、アセチレン、エチレン、エタノールなど) を、ガスのイオン化が可能な電界中に通すことにより生成され得る。この低温炭素プラズマは、スプレーノズルにより繊維材料に向けられる。繊維材料は、プラズマを受けるために、例えば、スプレーノズルから約1センチメートル以内など、スプレーノズルにごく近接している。ある実施形態において、繊維材料を高温に維持するために、加熱器を繊維材料の上側のプラズマ・スプレーに配置することができる。

【0122】

連続的なカーボンナノチューブ合成の別の構成には、カーボンナノチューブを繊維材料上に直接合成・成長させるための専用の矩形反応器が含まれる。その反応器は、カーボンナノチューブ浸出繊維材料を生成するための連続的なインラインプロセス用に設計され得る。ある実施形態において、カーボンナノチューブは、CVDプロセスにより、大気圧で、かつ、約550 から約800 の範囲の高温で、マルチゾーン反応器 (multi-zone reactor) 内で成長する。カーボンナノチューブの合成が大気圧で起こるということは、繊維材料にカーボンナノチューブを浸出させるための連続処理ラインに反応器を組み込むことが容易になる一因である。このようなゾーン反応器を用いた連続的なインライン処理に合致する別の利点は、カーボンナノチューブの成長が数秒単位で発生するという点であり、当該技術分野で標準的な他の手法及び装置構成の場合の数分単位 (又はもっと長い) とは対照的である。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 3 】

様々な実施形態によるカーボンナノチューブ合成反応器には、以下の特徴が含まれる。

【 0 1 2 4 】

(矩形に構成された合成反応器)

当該技術分野で既知の標準的なカーボンナノチューブ合成反応器は横断面が円形である。これには、例えば、歴史的な理由 (研究所では円筒状の反応器がよく用いられる) 及び利便性 (流体力学は円筒状の反応器にモデル化すると容易になり、また、加熱器システムは円管チューブ (石英など) に容易に対応する)、並びに製造の容易性などの多くの理由がある。本開示は、従来の円筒形状を変えて、矩形横断面を有するカーボンナノチューブ合成反応器を提供する。変更の理由は以下の通りである。

【 0 1 2 5 】

1) 反応器により処理される多くの繊維材料は相対的に平面的である (例えば、形状が薄いテープやシート状、あるいは、開繊したトウ若しくはロービング (roving) など) ので、円形横断面では反応器の体積を十分に使用していない。この不十分な使用は、円筒状のカーボンナノチューブ合成反応器にとって、例えば、以下の a) ないし c) に挙げるような、いくつかの欠点となる。a) 十分なシステムパージの維持 ; 反応器の体積が増大すれば、同レベルのガスパージを維持するためにガス流量の増大が必要になる。これは、開放環境におけるカーボンナノチューブの大量生産には不十分なシステムとなる。b) 炭素含有原料ガス流量の増大 ; 前記 a) のように、システムパージのための不活性ガス流を相対的に増大させると、炭素含有原料ガス流量を増大させる必要がある。例示的な 1 2 K のガラス繊維ロービングが、矩形横断面を有する合成反応器の全体積に対して約 2 0 0 0 分の 1 の体積であることを考慮されたい。同等の円筒状反応器 (すなわち、矩形横断面の反応器と同じ平坦化されたガラス繊維材料を収容できるだけの幅を有する円筒状の反応器) では、ガラス繊維材料の体積は、反応器の体積の約 1 7 , 5 0 0 分の 1 である。CVD などのガス蒸着プロセス (gas deposition processes) は、通常、圧力及び温度だけで制御されるが、体積は蒸着の効率に顕著な影響を与え得る。矩形反応器の場合、それでもなお過剰な体積が存在し、この過剰体積は無用の反応を促進する。しかしながら、円筒状反応器は、無用の反応の促進が可能なその体積が約 8 倍もある。このように競合する反応が発生する機会が増加することにより、所望の反応が有効に生じるには、円筒状反応器では一層遅くなってしまう。このようなカーボンナノチューブ成長の速度低下は連続的な成長プロセスの進行にとって問題となる。矩形反応器構成の別の利点は、矩形チャンバーの高さを更に低くすることで反応器の体積が低減され、これにより体積比が改善され反応が更に効率的になるという点である。本明細書に開示される実施形態の中には、矩形合成反応器の全体積が、合成反応器を通過中の繊維材料の全体積に対して僅か約 3 0 0 0 倍にしかすぎないものがある。更なる実施形態の中には、矩形合成反応器の全体積が、合成反応器を通過中の繊維材料の全体積に対して僅か約 4 0 0 0 倍にしかすぎないものもある。また更なる実施形態の中には、矩形合成反応器の全体積が、合成反応器を通過中の繊維材料の全体積に対して約 1 0 , 0 0 0 倍未満のものがある。加えて、円筒状反応器を使用した場合、矩形横断面を有する反応器と比較すると、同じ流量比を提供するためには、より大量の炭素含有原料ガスが必要である点に注目されたい。当然のことながら、他の実施形態の中には、矩形ではないがこれに類似し、かつ、円形横断面を有する反応器に対して、反応器の体積を同様に低減する多角形状で表される横断面を有する合成反応器がある。c) 問題のある温度分布 ; 相対的に小径の反応器を用いた場合、チャンバー中心からその壁面までの温度勾配はごく僅かである。しかし、例えば、工業規模の生産に用いられるなど、サイズの増大に伴い、このような温度勾配は増加する。温度勾配は、繊維材料の全域で製品品質がばらつく (すなわち、製品品質が半径位置に応じて変化する) 原因となる。この問題は、矩形横断面を有する反応器を用いた場合に殆ど回避される。特に、平面的な基材が用いられる場合、基材のサイズが大きくなったときに、反応器の高さを一定に維持することができる。反応器の頂部と底部間の温度勾配は基本的にごく僅かであり、結果的に、生じる熱的な問題や製品品質のばらつきは回避される。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 6 】

2) ガス導入：当該技術分野では、通常、管状炉が使用されているので、一般的なカーボンナノチューブ合成反応器は、ガスを一端に導入し、それを反応器に通して他端から引き出している。本明細書に開示された実施形態の中には、ガスが、反応器の両側面又は反応器の頂面及び底面のいずれかを通して対称的に、反応器の中心又は対象とする成長ゾーン内に導入されるものがある。これにより、流入する原料ガスがシステムの最も高温の部分（カーボンナノチューブの成長が最も活発な場所）に連続的に補充されるので、全体的なカーボンナノチューブ成長速度が向上する。

【 0 1 2 7 】

（ゾーン分け）

比較的低温のパージゾーンを提供するチャンバーは、矩形合成反応器の両端から延びる。出願人は、仮に高温ガスが外部環境（すなわち、反応器の外部）と接触（mix）すると、繊維材料の劣化（degradation）が増加することを究明した。低温パージゾーンは、内部システムと外部環境間の緩衝となる。当該技術分野で既知のカーボンナノチューブ合成反応器の構成では、通常、基材を慎重に（かつ緩やかに）冷却することが求められる。本願の矩形カーボンナノチューブ成長反応器の出口における低温パージゾーンは、連続的なインライン処理に必要とされるような短時間の冷却を実現する。

【 0 1 2 8 】

（非接触、ホットウォール型、金属製反応器）

ある実施形態において、金属製ホットウォール型（hot-walled）反応器（例えば、ステンレス鋼）が用いられる。この種類の反応器の使用は、金属、特にステンレス鋼が炭素の付着（すなわち、すす及び副生成物の形成）を受けやすいために、常識に反するようにも考えられる。したがって、大部分のカーボンナノチューブ合成反応器は、炭素の付着が殆どないため、また、石英は洗浄しやすく試料の観察を容易にするため、石英製である。しかしながら、出願人は、ステンレス鋼上におけるすす及び炭素付着物が増加することにより、より着実、より効率的、より高速、かつ、より安定的なカーボンナノチューブ成長をもたらされること、を発見した。理論に拘束されるものではないが、大気圧運転（atmospheric operation）と連動して、反応器内で起こるCVDプロセスでは拡散が制限されることが示されている。すなわち、カーボンナノチューブ形成触媒に「過度に供給される（overfed）」、つまり、過量の炭素が、（反応器が不完全真空下で運転している場合よりも）その相対的に高い分圧により反応器システム内で得られる。結果として、開放システム（特に清浄な（clean）もの）では、過量の炭素がカーボンナノチューブ形成触媒の粒子に付着して、カーボンナノチューブの合成能力を低下させる。ある実施形態において、反応器に「汚れが付いて（dirty）」いる、すなわち、金属反応器壁にすすが付着している状態の場合に、矩形反応器を意図的に運転する。炭素が反応器壁上の単分子層に付着すると、炭素は、それ自体を覆って付着しやすくなる。得られる炭素の中には、この機構により「回収される（withdrawn）」ものがあるので、ラジカル形で残っている炭素原料が、カーボンナノチューブ形成触媒を被毒させない速度でこの触媒と反応する。既存のシステムでは「清浄に（cleanly）」運転するが、連続処理のために開放状態であれば、減速した成長速度で、はるかに低い収率でしかカーボンナノチューブを生産できない。

【 0 1 2 9 】

カーボンナノチューブの合成を、前述のように「汚れが付いて」いる状態で実施するのは概して有益であるが、それでも、装置のある部分（例えば、ガスマニフォールド及びガス入口）は、すすが閉塞状態を引き起こした場合、カーボンナノチューブの成長プロセスに悪影響を与える。この問題に対処するために、カーボンナノチューブ成長反応チャンバーの当該部分を、例えば、シリカ、アルミナ又はMgOなどのすす抑制コーティングで保護してもよい。実際には、装置のこれらの部分は、すす抑制コーティングで浸漬コーティングが施される。INVAR（商標名）は高温におけるコーティングの適切な接着性を確実にする同様のCTE（熱膨張係数）を有し、重要なゾーンにおけるすすの著しい堆積を防止するので、INVAR（商標名）などの金属が、これらのコーティングに用いられる

10

20

30

40

50

。

【0130】

(触媒還元及びカーボンナノチューブ合成の組み合わせ)

本明細書に開示されたカーボンナノチューブ合成反応器において、触媒還元及びカーボンナノチューブ成長のいずれもが反応器内で起こる。還元工程が個別の工程として実施されると、連続プロセスに用いるものとして十分タイムリーに行えなくなるため、このことは重要である。当該技術分野において既知の標準的なプロセスにおいて、還元工程の実施には、通常1～12時間かかる。本開示によれば、両工程は1つの反応器内で生じるが、これは、少なくとも1つには、炭素含有原料ガスを導入するのが、円筒状反応器を用いる当該技術分野では標準的となっている反応器の端部ではなく、中心部であることに起因する。還元プロセスは、繊維が加熱ゾーンに入ったときに行われる。この時点に至るまでに、ガスには、触媒を(水素ラジカルの相互作用を介して)還元する前に反応器壁と反応して冷える時間があるということである。還元が起こるのは、この移行領域である。システム内で最も高温の等温ゾーンでカーボンナノチューブの成長は起こり、反応器の中心近傍におけるガス入口の近位で最速の成長速度が生じる。

10

【0131】

ある実施形態において、例えば、トウ又はローピングなど(例えば、ガラスローピングのように)、緩くまとまった(loosely affiliated)繊維材料が使用される場合、連続プロセスには、トウ又はローピングのストランド(strand)又はフィラメントを広げる工程が含まれる。このように、トウ又はローピングは、アンスポールされる(unspooled)ときに、例えば、真空ベースの開繊システム(vacuum-based fiber spreading system)を用いて開繊される(spread)。例えば、サイジングされて比較的堅いガラス繊維ローピングを使用する場合、ローピングを「軟化」して繊維の開繊を容易にするために、更なる加熱を用いることができる。個々のフィラメントを含有する開繊繊維(spread fiber)は、フィラメントの全表面積をさらせるよう十分分離して開繊され、こうして後続の処理工程でローピングがより効率的に反応できるようにする。例えば、開繊トウ又は開繊ローピングは、前述のようにプラズマシステムで構成される表面処理工程を経る。その後、粗面化された開繊繊維はカーボンナノチューブ形成触媒の浸漬槽を通過する。その結果、表面で放射状に分布した触媒粒子を有するガラスローピングの繊維となる。触媒を含んだローピングの繊維は、その後、前述のように、例えば、矩形チャンバーなどの適切なカーボンナノチューブ成長チャンバーに入るが、ここでは、大気圧CVD又はプラズマ助長CVDプロセスを通る流れを用いて、毎秒数ミクロンの速度でカーボンナノチューブを合成する。ローピングの繊維は、こうして放射状に配列されたカーボンナノチューブを備えて、カーボンナノチューブ成長反応器を出る。

20

30

【0132】

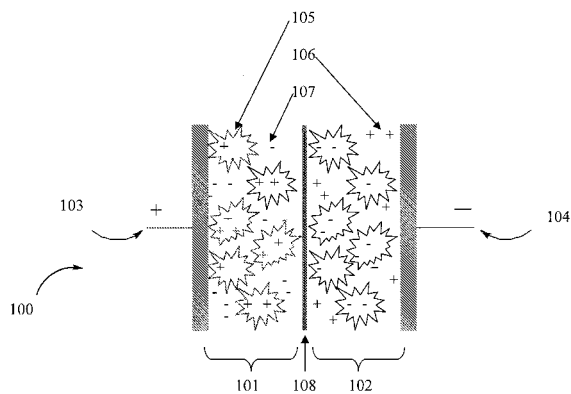
当然のことながら、本発明の様々な実施形態の働きに実質的に影響を与えない変更も、本明細書で提供された本発明の定義内に含まれる。本発明は開示された実施形態を参照して説明されたが、当業者であれば、これらの実施形態が本発明の例示にすぎないことを容易に認識するであろう。当然のことながら、本発明の精神から逸脱することなく、様々な変形例を考え出すことが可能である。本願発明は、変更され、異なるものの本明細書内の技術の利益を有する当業者にとって明らかに均等な方法で実施されてもよいので、上記に開示された特定の実施形態は単なる例示である。また、以下の特許請求の範囲の記載によるほか、本明細書に示された詳細な構造又はデザインはなんら限定されるものではない。従って、上記に開示された特定の例示的な実施形態は、変更され、組合わされ又は修正されること、及び、全てのこのような変形が本願発明の精神及び範囲内であるとみなされることは明らかである。組成物及び方法は、様々な構成要素又は工程を「含んで構成される(comprising)」、「含有する、含む(contain)」、又は「含む(include)」という言葉で記載されるが、組成物及び方法は、様々な構成要素又は働き「から本質的に成る」又は「から成る」ものでもある。上記に記載された全ての数及び範囲を若干変更することができる。下限及び上限を有する数値範囲が開示された場合、より広い範囲の中に含まれる全て

40

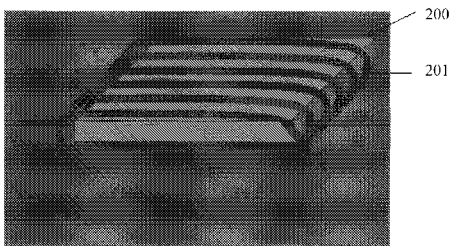
50

の数及び全ての部分的範囲が具体的に開示される。また、特許請求の範囲の用語は、特許権所有者によって、別段の、はっきりとした明瞭な定義がされた場合を除き、それらの簡潔な一般的な意味を有する。仮に本明細書、及び、参照によって本明細書に組み込まれる一つ以上の特許又は他の書類において、単語又は用語の利用においていくらかの矛盾がある場合、本明細書と合致する定義を採用するべきである。

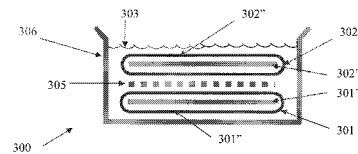
【図 1】



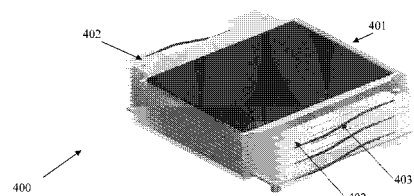
【図 2】



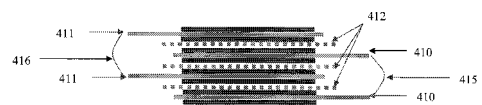
【図 3】



【図 4 A】



【図 4 B】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2011/038824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01G 9/042 (2011.01) USPC - 361/503 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) - H01G 9/00, 004, 022, 028, 032, 035, 04, 042, 155, 13/00 (2011.01) USPC - 29/25.03, 592.1; 361/502, 503, 504; 977/742, 932, 948 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) PatBase, Google Patents, Google Scholar		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2008/0102371 A1 (MITCHELL et al) 01 May 2008 (01.05.2008) entire document	1-52
Y	US 2009/0081441 A1 (SHAH et al) 26 March 2009 (26.03.2009) entire document	1-52
Y	US 5,449,574 A (HIGLEY) 12 September 1995 (12.09.1995) entire document	4, 5, 7-9, 29
Y	US 2009/0244810 A1 (REYNOLDS) 01 October 2009 (01.10.2009) entire document	12
Y	US 2007/0134555 A1 (REN et al) 14 June 2007 (14.06.2007) entire document	19-34, 38-43, 50, 51
Y	US 2009/0053512 A1 (PYUN et al) 26 February 2009 (26.02.2009) entire document	27
A	US 2005/0231893 A1 (HARVEY) 20 October 2005 (20.10.2005) entire document	1-52
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 September 2011		Date of mailing of the international search report 15 SEP 2011
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
D 0 6 M 11/36 (2006.01)	D 0 6 M 11/36	
D 0 6 M 10/00 (2006.01)	D 0 6 M 10/00	L
D 0 6 M 15/356 (2006.01)	D 0 6 M 15/21	A
B 8 2 Y 30/00 (2011.01)	B 8 2 Y 30/00	
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	B 8 2 Y 40/00	
D 0 6 M 101/40 (2006.01)	D 0 6 M 101:40	

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

(74) 代理人 100087505

弁理士 西山 春之

(74) 代理人 100167025

弁理士 池本 理絵

(74) 代理人 100168642

弁理士 関谷 充司

(74) 代理人 100096769

弁理士 有原 幸一

(74) 代理人 100107319

弁理士 松島 鉄男

(74) 代理人 100114591

弁理士 河村 英文

(72) 発明者 フライシャー, コーリー, アダム

アメリカ合衆国、メリーランド州 2 1 0 4 5、コロンビア、ブライト ダウン コート 5 2 6 5

(72) 発明者 ヘッツェル, ロレンス, ピー.

アメリカ合衆国、メリーランド州 2 1 0 4 7、フォールストーン、アラマ ドライブ 5 2 7

(72) 発明者 シャー, ツァシャー, ケー.

アメリカ合衆国、メリーランド州 2 0 7 5 9、フルトン、ドゥッケ ストリート 1 1 3 6 8

(72) 発明者 フロイド, マンデル, デューウッド

アメリカ合衆国、バージニア州 2 2 3 1 4、アレクサンドリア、サウス セイント アサフ ストリート 7 2 4、ビー 1 0 5

(72) 発明者 ペンシエロ, ゲルゴリー, エフ.

アメリカ合衆国、メリーランド州 2 1 0 0 9、アピンドン、メイ アップル コート 4 3 5

(72) 発明者 バージェス, ウィリアム, パトリック

アメリカ合衆国、メリーランド州 2 1 0 4 8、フィンクスブルク、サンディマウント ロード 2 3 0 9

(72) 発明者 ゼードラク, ジョセフ, ジェイ.

アメリカ合衆国、メリーランド州 2 1 2 2 1、エセックス、ロックアウェイ ビーチ アベニュー 6 4 7

F ターム(参考) 4G146 AA11 AD05 AD17 AD23 AD28 CB23 CB34 CB35

4L031 AA25 AA27 AB01 AB36 BA09 BA34 CB11 CB12 CB13

4L033	AA09	AB01	AB09	AC15	CA11	DA06					
4L037	CS03	CS04	FA01	PA06	PA10	UA04					
5E078	AA01	AA14	BA06	BA15	BA27	BA28	BA29	BA31	BB30	ZA04	