



(10) **DE 11 2011 102 970 T5** 2013.08.08

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2012/033570**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2011 102 970.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2011/044643**
(86) PCT-Anmeldetag: **20.07.2011**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **15.03.2012**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **08.08.2013**

(51) Int Cl.: **H01G 9/058** (2013.01)

(30) Unionspriorität:
12/876,441 **07.09.2010** **US**

(71) Anmelder:
International Business Machines Corporation,
Armonk, N.Y., US

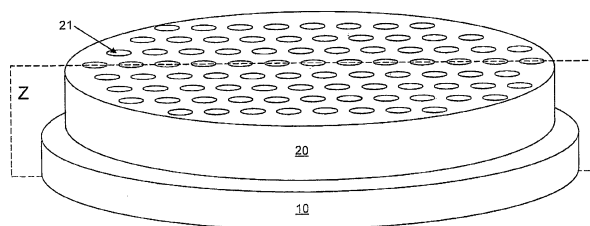
(74) Vertreter:
RICHARDT PATENTANWÄLTE GbR, 65185,
Wiesbaden, DE

(72) Erfinder:
Rossnagel, Stephen M., Yorktown Heights, NY,
US; Haight, Richard A., Yorktown Heights, N.Y.,
US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Nanostrukturierte Elektrode zur pseudokapazitiven Energiespeicherung**

(57) Zusammenfassung: Zur Herstellung eines Pseudokondensators mit einer hohen gespeicherten Energiedichte wird ein nanoporöses Schablonen-Trägermaterial verwendet, bei dem es sich um ein Trägermaterial aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid (AAO) handelt. Ein pseudokapazitives Material wird mittels Atomlagenabscheidung, chemischer Gasphasenabscheidung und/oder elektrochemischer Abscheidung unter Verwendung einer Keimbildungsschicht konform entlang den Seitenwänden des AAO-Trägermaterials abgeschieden. Die Stärke des pseudokapazitiven Materials auf den Wänden kann bei dem Abscheidungsprozess präzise gesteuert werden. Das AAO wird geätzt, um ein Array von Nanoröhrchen aus dem PC-Material zu bilden, die zylindrisch und strukturstabil mit Hohlräumen darin sind. Da das als Gerüst dienende AAO-Trägermaterial entfernt wird, bleibt nur das aktive PC-Material übrig, wodurch die maximale Energie pro Masse erreicht wird. Nanoröhrchen können zudem von einem Trägermaterial gelöst werden, sodass freistehende Nanoröhrchen mit regelloser Ausrichtung auf ein leitfähiges Trägermaterial aufgebracht werden können, um eine Elektrode eines Pseudokondensators zu bilden.



Beschreibung**HINTERGRUND**

[0001] Die vorliegende Beschreibung betrifft eine Energiespeichereinheit und insbesondere eine Energiespeichereinheit, die mindestens eine nanostrukturierte Elektrode mit einer großen Oberfläche aus einem pseudokapazitiven Material für die pseudokapazitive Energiespeicherung aufweist, sowie Verfahren zur Herstellung derselben.

[0002] Ultrakondensatoren oder elektrochemische Doppelschichtkondensatoren (EDSK) stellen unter im Handel erhältlichen Einheiten, die die kapazitive Energiespeicherung nutzen, die höchste Energiedichte bereit. Obwohl derartige EDSK bei einem deutlich höheren Strom als eine Batterie arbeiten können, ist die Energiedichte selbst von Hochleistungs-EDSK um einen Faktor von 10 bis 20 geringer als die Energiedichte von Hochleistungsbatterien. Ein herkömmlicher Ultrakondensator besteht aus zwei Elektroden, die aus hochporösen Aktivkohleschichten hergestellt werden, die für eine sehr große Oberfläche sorgen, die üblicherweise in der Größenordnung von 1000 Quadratmeter/Gramm Material liegt. Diese porösen Elektroden auf Aktivkohlebasis sind in einen Elektrolyt getaucht. Wenn eine Spannung an eine poröse Elektrode auf Aktivkohlebasis und den Elektrolyt angelegt wird, wird Energie in dem elektrischen Feld gespeichert, das in der Doppelschicht entsteht, die sich zwischen der Kohlenstoffoberfläche und dem Elektrolyt ausbildet. Es findet kein Ladungstransport über die Grenzfläche zwischen der porösen Elektrode auf Aktivkohlebasis und dem Elektrolyt statt.

[0003] Die Kapazität eines EDSK wird somit durch die Oberfläche der Aktivkohleschichten begrenzt. Die Vergrößerung dieser Fläche ist nicht nur schwierig, sondern sorgt außerdem nur für eine minimale Erhöhung der gespeicherten Energie. Durch diese Einschränkung beschränkt sich die Energiedichte eines Ultrakondensators bisher auf unter 10 Wh/kg. Dieser Wert hat sich seit mehr als zehn Jahren nicht nennenswert geändert.

[0004] Ein weiteres Mittel zur Erhöhung der Energiedichte besteht in der Ladungsspeicherung mittels chemischer Redoxreaktionen (Reduktion/Oxidation) an der Oberfläche bestimmter Metalle und Metalloxide. Dieser faradaysche Vorgang beinhaltet den tatsächlichen Transport elektrischer Ladungen zwischen der Oberfläche des Metalloxids und dem Elektrolyt. Die Veränderung der gespeicherten elektrischen Ladungen variiert kontinuierlich in Abhängigkeit von einer extern angelegten Spannung ähnlich wie bei einem herkömmlichen Kondensator. Dieser Vorgang wird als Pseudokapazität bezeichnet. Die pseudokapazitive Energiespeicherung bezeich-

net das Verfahren der Energiespeicherung, bei dem der Vorgang der Pseudokapazität genutzt wird.

[0005] Mit der Pseudokapazität (PC) kann zwar theoretisch etwa zehnmal mehr Ladung als bei einem gängigen EDSK gespeichert werden, jedoch sind im Handel keine Pseudokondensatoren erhältlich, die bisher auch nur im Entferntesten dieses Energiedichteniveau erreichen. Das Problem liegt in den mikroskopischen Eigenschaften der Elektrode – die Elektrode muss eine sehr große Oberfläche aufweisen, um das Potenzial einer hohen Energiedichte nutzen zu können. Darüber hinaus werden auch ein geeignetes PC-Material sowie ein geeigneter Elektrolyt oder eine geeignete ionische Flüssigkeit benötigt. Ein Pseudokondensator mit hoher Energiedichte muss ferner aus leichten, kostengünstigen, ungiftigen Materialien hergestellt werden, um wirtschaftlich rentabel zu sein. Bisher beinhalten alle bekannten Verfahren zur Herstellung einer PC-Elektrode das Aufbringen eines PC-Materials auf ein inaktives Trägermaterial, das lediglich das Gewicht erhöht, ohne zur Energiespeicherung beizutragen, und die gespeicherte Energiedichte herabsetzt.

[0006] Die US-Patentschrift 7,084,002 von Kim et al. beschreibt ein ähnliches Schablonen-Verfahren, bei dem ein Metall auf die Schablone aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid gesputtert wird, ein Verfahren, das bei den ultrahohen Aspektverhältnissen der Nanoporen, die benötigt werden, damit die Elektrode korrekt und entsprechend ihrem höchsten Energiespeicherungspotenzial arbeitet, aufgrund der gerichteten Art des Abscheidungs Vorgangs und des Abschattungseffekts eines aufgetragenen Materials auf eine beliebige Struktur darunter nicht funktioniert. Zusätzlich ist laut der US-Patentschrift 7,084,002 die elektrochemische Abscheidung geeigneter Metalloxide erforderlich, die auf einer isolierenden Aluminiumoxidschablone nicht erfolgen kann. Auf ähnliche Weise beschreibt die US-Patentschrift 7,713,660 von Kim et al. nasschemische Vorgänge, mit denen die Beeinflussung der Wandstärke oder die geordnete Befestigung an einem leitfähigen Trägermaterial nicht erreicht werden kann. Des Weiteren beschränken Kapillar- und Oberflächenspannungseffekte bei diesem Verfahren den Röhrendurchmesser auf eine Größe von über mehreren Hundert Nanometern.

KURZDARSTELLUNG

[0007] Zur Herstellung eines Pseudokondensators mit einer hohen gespeicherten Energiedichte wird ein nanoporöses Schablonen-Trägermaterial verwendet, bei dem es sich um ein Trägermaterial aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid (AAO) handelt. Ein pseudokapazitives Material wird mittels Atomlagenabscheidung, chemischer Gasphasenabscheidung und/oder elektrochemischer Abscheidung unter Verwendung einer Keimbildungsschicht konform entlang

den Seitenwänden des AAO-Trägermaterials abgeschieden. Die Stärke des pseudokapazitiven Materials auf den Wänden kann bei dem Abscheidungsprozess präzise gesteuert werden. Das AAO wird geätzt, um ein Array von Nanoröhrchen aus dem PC-Material zu bilden, die zylindrisch und strukturstabil mit Hohlräumen darin sind. Da das als Gerüst dienende AAO-Trägermaterial entfernt wird, bleibt nur das aktive PC-Material übrig, wodurch die maximale Energie pro Masse erreicht wird. Nanoröhrchen können zudem von einem Trägermaterial gelöst werden, sodass freistehende Nanoröhrchen mit regelloser Ausrichtung auf ein leitfähiges Trägermaterial aufgebracht werden können, um eine Elektrode eines Pseudokondensators zu bilden.

[0008] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Offenbarung weist eine Energiespeichereinheit eine Elektrode auf, die eine Vielzahl pseudokapazitiver Nanozyylinder aufweist, die auf einem leitfähigen Trägermaterial angeordnet sind.

[0009] Jeder pseudokapazitive Nanozyylinder weist ein pseudokapazitives Material und einen Hohlraum darin auf.

[0010] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Offenbarung weist ein Verfahren zur Herstellung einer Vielzahl pseudokapazitiver Nanozyylinder auf: Aufbringen einer pseudokapazitiven Materialschicht auf einem Trägermaterial aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid, das eine Vielzahl von Löchern darin aufweist; Freilegen von Oberflächen des Trägermaterials aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid und Entfernen des Trägermaterials aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid. Aus verbleibenden Abschnitten der pseudokapazitiven Materialschicht wird eine Vielzahl pseudokapazitiver Nanozyylinder gebildet.

KURZE BESCHREIBUNG DER VERSCHIEDENEN ANSICHTEN DER ZEICHNUNGEN

[0011] [Fig. 1](#) ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) der Oberfläche eines mittels Atomlagenabscheidung mit TaN beschichteten Trägermaterials aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid (AAO), das eine regelmäßige hexagonale Anordnung von Poren mit einem Durchmesser von ~30 nm aufweist, in der Ansicht von oben.

[0012] [Fig. 2](#) ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM), die eine Querschnittsdarstellung eines abgebrochenen Stücks AAO-Trägermaterial zeigt, das eine mittels ALD gewachsene Beschichtung aus TaN aufweist.

[0013] [Fig. 3](#) ist eine Ansicht eines Stapels aus einem AAO-Trägermaterial und einem leitfähigen Trägermaterial aus der Vogelperspektive, in dem das AAO-Trägermaterial ein Array von zylindrischen Lö-

chern aufweist, gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung.

[0014] [Fig. 4](#) ist eine senkrechte Querschnittsdarstellung des Stapels aus dem AAO-Trägermaterial und dem leitfähigen Trägermaterial von [Fig. 3](#) entlang der Ebene Z.

[0015] [Fig. 5](#) ist eine senkrechte Querschnittsdarstellung des Stapels aus dem AAO-Trägermaterial und dem leitfähigen Trägermaterial nach dem Abscheiden einer pseudokapazitiven Materialschicht gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung.

[0016] [Fig. 6](#) ist eine senkrechte Querschnittsdarstellung des Stapels aus dem AAO-Trägermaterial und dem leitfähigen Trägermaterial nach dem Entfernen oberer Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung.

[0017] [Fig. 7](#) ist eine senkrechte Querschnittsdarstellung des leitfähigen Trägermaterials und eines Arrays von pseudokapazitiven Nanozyindern nach dem Entfernen des AAO-Trägermaterials gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung.

[0018] [Fig. 8](#) ist eine Ansicht des leitfähigen Trägermaterials und des Arrays von pseudokapazitiven Nanozyindern von [Fig. 7](#) aus der Vogelperspektive.

[0019] [Fig. 9](#) ist ein Stapel aus einem AAO-Trägermaterial und einem entfernbaren Trägermaterial, in dem das AAO-Trägermaterial ein Array von zylindrischen Löchern aufweist, gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung.

[0020] [Fig. 10](#) ist eine senkrechte Querschnittsdarstellung des Stapels aus dem AAO-Trägermaterial und dem entfernbaren Trägermaterial nach dem Abscheiden einer pseudokapazitiven Materialschicht gemäß der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung.

[0021] [Fig. 11](#) ist eine senkrechte Querschnittsdarstellung des AAO-Trägermaterials und der pseudokapazitiven Materialschicht nach dem Entfernen eines entfernbaren Trägermaterials gemäß der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung.

[0022] [Fig. 12](#) ist eine Ansicht des AAO-Trägermaterials und der pseudokapazitiven Materialschicht von [Fig. 11](#) aus der Vogelperspektive.

[0023] [Fig. 13](#) ist eine senkrechte Querschnittsdarstellung des AAO-Trägermaterials und der pseudokapazitiven Materialschicht nach dem Umdrehen und Platzieren auf einem leitfähigen Trägermaterial gemäß der zweiten Ausführungsform der vorliegenden

Offenbarung. Die pseudokapazitive Materialschicht kann in diesem Schritt an dem leitfähigen Trägermaterial befestigt oder nicht befestigt werden.

[0024] [Fig. 14](#) ist eine Ansicht des AAO-Trägermaterials und der pseudokapazitiven Materialschicht und des leitfähigen Substrats von [Fig. 13](#) aus der Vogelperspektive.

[0025] [Fig. 15](#) ist eine senkrechte Querschnittsdarstellung des leitfähigen Trägermaterials und eines Arrays von pseudokapazitiven Nanozylindern nach dem Entfernen des AAO-Trägermaterials gemäß der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung.

[0026] [Fig. 16](#) ist eine Ansicht des leitfähigen Trägermaterials und des Arrays von pseudokapazitiven Nanozylindern von [Fig. 15](#) aus der Vogelperspektive. Alle pseudokapazitiven Nanozylinder sind über eine Lage aus einer ebenen pseudokapazitiven Materialschicht miteinander verbunden.

[0027] [Fig. 17](#) ist eine senkrechte Querschnittsdarstellung pseudokapazitiver Nanozylinder und des AAO-Trägermaterials nach dem Entfernen der oberen Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht von [Fig. 11](#) gemäß einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung.

[0028] [Fig. 18](#) ist eine Ansicht des leitfähigen Trägermaterials und des Arrays von pseudokapazitiven Nanozylindern von [Fig. 17](#) aus der Vogelperspektive.

[0029] [Fig. 19](#) ist eine Ansicht eines ungeordneten Stapels aus pseudokapazitiven Nanozylindern auf einem leitfähigen Trägermaterial, die durch Entfernen des AAO-Trägermaterials von [Fig. 18](#) und Fallenlassen von pseudokapazitiven Nanozylindern auf ein leitfähiges Trägermaterial erhalten werden, aus der Vogelperspektive.

[0030] [Fig. 20](#) ist eine schematische Darstellung einer Energiespeichereinheit, in der pseudokapazitive Nanozylinder verwendet werden.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0031] Wie zuvor angegeben ist, betrifft die vorliegende Offenbarung eine Energiespeichereinheit, die mindestens eine nanostrukturierte Elektrode mit einer großen Oberfläche aus einem pseudokapazitiven Material zur pseudokapazitiven Energiespeicherung aufweist, sowie Verfahren zur Herstellung derselben, die nun mit zugehörigen Figuren ausführlich beschrieben werden. Es sei angemerkt, dass gleiche Bezugszeichen in verschiedenen Ausführungsformen gleiche Elemente bezeichnen.

[0032] Bezogen auf [Fig. 1](#) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) der Oberfläche eines Trägermaterials aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid (AAO) eine regelmäßige hexagonale Anordnung von Poren mit einem Durchmesser von 60 nm. Im Fachgebiet ist bekannt, dass saure Anodisierlösungen Poren in einer anodisierten Aluminiumschicht erzeugen. Zu Beispielen für Säuren, die zur Anodisierung von Aluminium verwendet werden können, gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, Phosphorsäure und Schwefelsäure. Die Porengröße und der Abstand hängen von der Art der durchgeführten Anodisierung, der Anodisierungstemperatur und der Anodisierungsspannung ab. Der Durchmesser der Poren kann ungefähr 10 nm bis 200 nm betragen und die Wandstärke (der Abstand zwischen benachbarten Poren) kann zwischen 10 nm und 200 nm betragen, obwohl unter geeigneten Anodisierungsbedingungen kleinere und größere Durchmesser und Wandstärken erreicht werden können. Die Porenlänge kann um Größenordnungen länger als der Porendurchmesser sein und kann bis etwa das 25.000-fache des Durchmessers betragen.

[0033] Bezogen auf [Fig. 2](#) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) eine Querschnittsdarstellung eines abgebrochenen Stücks AAO-Trägermaterial, das eine mittels Atomlagenabscheidung (ALD) gewachsene Beschichtung aus TaN aufweist. Die TaN-Schicht verhindert die statische Aufladung und/oder Überschlüge auf dem Isoliermaterial des AAO-Trägermaterials. Die senkrechten zylindrischen Poren verlaufen durch den gesamten Querschnitt des AAO-Trägermaterials, und das Aspektverhältnis, d. h. das Verhältnis der Länge der Pore zum Durchmesser der Pore, kann, wie zuvor erwähnt, bis zu 25.000 oder mehr betragen.

[0034] Unter Bezug auf [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) ist eine erste beispielhafte Struktur gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung in [Fig. 3](#) in Vogelperspektive und in [Fig. 4](#) in einer senkrechten Querschnittsdarstellung dargestellt. Die Z-Ebene von [Fig. 3](#) ist die senkrechte Querschnittebene von [Fig. 4](#).

[0035] Die erste beispielhafte Struktur weist einen Stapel aus einem leitfähigen Trägermaterial **10** und einem Trägermaterial aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid (AAO) **20** auf. Das AAO-Trägermaterial **20** ist eine Schicht aus Aluminiumfolie, die anodisch oxidiert wird, um in eine Aluminiumoxidschicht umgewandelt zu werden, die ein selbstorganisiertes Array von senkrechten Poren darin aufweist. Ein AAO-Trägermaterial **20** kann unter Verwendung von im Fachgebiet bekannten Verfahren hergestellt werden. Das AAO-Trägermaterial **20** weist ein Array von "Nanoporen" **21** auf, womit Poren mit einem Durchmesser von unter 1 Mikrometer bezeichnet werden. Der Durchmesser der einzelnen Nanoporen **21** und der Abstand

des Arrays der Nanoporen **21** können durch Änderung von Anodisierungsparametern gesteuert werden.

[0036] Der Durchmesser jeder Nanopore **21** beträgt üblicherweise 10 nm bis 200 nm, obwohl in Zukunft in Abhängigkeit von der Optimierung von Prozessbedingungen kleinere und größere Durchmesser realisierbar sein können. Die Stärke des AAO-Trägermaterials **20** beträgt mindestens das 50-fache des Durchmessers der Nanoporen **21** und kann bis zum 25.000-fachen des Durchmessers der Nanoporen **21** oder mehr betragen. Die Stärke des AAO-Trägermaterials **20** beträgt üblicherweise zwischen 10 Mikrometer und 5 mm, obwohl auch geringere oder größere Stärken verwendet werden können. Jede Nanopore **21** ist ein zylindrisches Loch, das sich von der obersten ebenen Fläche des AAO-Trägermaterials **20** zur untersten Fläche des AAO-Trägermaterials **20** erstreckt, die eine ebene oberste Fläche des leitfähigen Trägermaterials **10** berührt. Das AAO-Trägermaterial **20** weist folglich eine Vielzahl von Löchern darin auf, die eine Vielzahl von Nanoporen **21** darin sind. Die Vielzahl von Löchern kann eine zweidimensionale regelmäßige Anordnung wie eine hexagonale Anordnung bilden.

[0037] Das AAO-Trägermaterial **20** wird auf einem leitfähigen Trägermaterial **10** platziert, das ein leitfähiges Material wie elementares Metall, eine intermetallische Legierung aus mindestens zwei elementaren Metallen, ein leitfähiges Metalloxid, ein leitfähiges Metallnitrid, ein starkdotiertes Halbleitermaterial oder eine Legierung oder einen Stapel daraus enthält. Das Material des leitfähigen Trägermaterials wird so gewählt, dass es ohne Verlust der Strukturbeständigkeit einen Ätzprozess übersteht, der später angewendet wird, um das AAO-Trägermaterial **20** zu entfernen. Die Stärke des AAO-Trägermaterials **20** kann zwischen 50 Mikrometer und 1 mm betragen, obwohl auch geringere oder größere Stärken verwendet werden können. Die unterste Fläche des AAO-Trägermaterials **20** berührt eine ebene oberste Fläche des leitfähigen Trägermaterials **10**. Das AAO-Trägermaterial **20** und das leitfähige Trägermaterial **10** behalten zwar auf mikroskopischer Ebene eine ebene Grenzfläche, jedoch kann die Anordnung aus dem AAO-Trägermaterial **20** und dem leitfähigen Trägermaterial **10** auf makroskopischer Ebene nach Bedarf gebogen werden. Bei dem leitfähigen Trägermaterial **10** handelt es sich um ein dünnes, leichtes Trägermaterial zur Maximierung der gespeicherten Energiedichte pro Gesamtmasse einer Energiespeichereinheit.

[0038] Bezogen auf [Fig. 5](#) wird eine pseudokapazitive Materialschicht **30L** auf dem Stapel aus dem AAO-Trägermaterial und dem leitfähigen Trägermaterial nach dem Abscheiden von gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung konform abgeschieden. Ein "pseudokapazitives Material" bezieht sich hier auf ein Material, das durch ei-

ne reversible Reduktions-Oxidations-Reaktion auf einer Oberfläche davon Energie speichern kann. Zu pseudokapazitiven Materialien gehören einige Metalle und einige Metalloxide. Den Vorgang des Speicherns und Abgebens von Energie durch ein pseudokapazitives Material über die umkehrbare Reduktions-Oxidations-Reaktion wird als "Pseudokapazität" bezeichnet. Zu pseudokapazitiven Materialien gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, Manganoxid (MnO_2), Rutheniumoxid (RuO_2), Nickeloxid (NiO) und eine Kombination davon.

[0039] Durch das extrem hohe Aspektverhältnis der Nanoporen **21** (das mindestens 50 beträgt) ist die Verwendung der Atomlagenabscheidung (ALD) zur Erzeugung einer konformen Beschichtung eines pseudokapazitiven Materials auf den Seitenwänden der Nanoporen **21** in dem AAO-Trägermaterial **10** erforderlich. Das AAO-Trägermaterial **20** dient als Schablone für die Abscheidung der pseudokapazitiven Materialschicht **30L**.

[0040] Bei der Atomlagenabscheidung wird durch Einleiten eines ersten Reaktanten in eine Abscheidungskammer eine Monolage eines ersten Materials in einer selbst begrenzenden Reaktion abgeschieden, bei der es mit der Bildung der Monolage aus dem ersten Material zur Sättigung kommt. Nach dem Entfernen des ersten Reaktanten wird durch Einleiten eines zweiten Reaktanten in die Abscheidungskammer eine Monolage aus einem zweiten Material in einer weiteren selbst begrenzenden Reaktion abgeschieden, bei der es mit der Bildung der Monolage aus dem zweiten Material zur Sättigung kommt. Der erste Reaktant und der zweite Reaktant werden abwechselnd in dieselbe Abscheidungskammer eingeleitet, mit einem Abpumpintervall nach jedem Durchgang zur Abscheidung einer Monolage. Im Fall eines pseudokapazitiven Materials in Form eines Metalloxids wird durch Einleiten eines metallhaltigen Reaktanten in eine Abscheidungskammer ein Metallausgangsstoff in einer selbst begrenzenden Reaktion abgeschieden, bei der es mit der Bildung der Monolage aus Metallatomen zur Sättigung kommt. Nach dem Entfernen des metallhaltigen Reaktanten wird durch Einleiten von Sauerstoffgas in die Abscheidungskammer eine Monolage Sauerstoff in einer selbst begrenzenden Reaktion abgeschieden, bei der es mit der Bildung der Monolage aus Sauerstoffatomen zur Sättigung kommt. Der Sauerstoff wird dann aus der Abscheidungskammer abgepumpt. Die Schritte Einleiten des metallhaltigen Reaktanten, Abpumpen des metallhaltigen Reaktanten, Einleiten von Sauerstoffgas und Abpumpen von Sauerstoffgas werden wiederholt ausgeführt, um eine Metalloxidschicht abzuscheiden, die die Eigenschaften der Pseudokapazität aufweist, d. h. eine "pseudokapazitive" Metalloxidschicht. Die pseudokapazitive Materialschicht **30L** wird auf den freiliegenden Flächen des leitfähigen

Trägermaterials **10** auf dem Boden jeder Nanopore **21** abgeschieden.

[0041] Die Stärke der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** kann auf atomarer Ebene präzise gesteuert werden. Des Weiteren ist die Stärke der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** aufgrund der selbst begrenzenden Art der Reaktionen in dem ALD-Prozess über die gesamte pseudokapazitive Materialschicht **30L** mit atomarer Genauigkeit identisch. Die Stärke der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** wird so gewählt, dass sie geringer als die Hälfte des Durchmessers der Nanoporen **21** beträgt, sodass in jedem vertieften Abschnitt der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** ein Hohlraum **21'** mit einem geringeren Durchmesser als dem Durchmesser der Nanoporen **21** vorhanden ist. Die gesamte pseudokapazitive Materialschicht **30L** ist in diesem Schritt zusammenhängend. Der Innendurchmesser des Nanoröhrchens kann somit äußerst fein hinab bis auf, und unter, 1 Nanometer gesteuert werden, wo beträchtliche Kapazitätserhöhungen festgestellt wurden. Siehe dazu beispielsweise J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon und P. L. Taberna, "Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer", Science 313, 1760 (2006).

[0042] Im Allgemeinen ist die Atomlagenabscheidung notwendig, um die erforderliche hohe Konformität und die Steuerung der Geometrie insgesamt zu erreichen, damit eine zusammenhängende pseudokapazitive Materialschicht **30L** entsteht, die sich bis zu den unteren Abschnitten der Nanoporen **21** erstreckt. Beim Versuch zur Nutzung der Galvanisierung treten zwei Probleme auf. Das erste Problem besteht darin, dass das AAO-Trägermaterial **20** nicht als Elektrode für die Galvanisierung verwendet werden kann, da es sich bei dem AAO-Trägermaterial **20** um einen Isolator handelt. Zum Galvanisieren müssen die freiliegenden Flächen des AAO-Trägermaterials **20** in eine leitfähige Fläche umgewandelt werden, indem zuerst eine gleichmäßige Schicht aus einem leitfähigen Material gebildet wird. Die Atomlagenabscheidung wird folglich dennoch benötigt, um eine leitfähige Keimschicht zu bilden, damit die Galvanisierung zum Einsatz kommen kann. Das zweite Problem besteht darin, dass die Durchmesser der Nanoporen **21** zu klein sind und das Aspektverhältnis der Nanoporen **21** zu hoch ist, als dass die Galvanisierung genutzt werden kann, selbst wenn eine leitfähige Keimschicht erfolgreich bereitgestellt werden würde. Die Galvanisierungsflüssigkeiten und die elektrischen Felder können aufgrund des geringen Durchmessers der Nanoporen **21** und des hohen Aspektverhältnisses (mindestens 10 und üblicherweise größer als 50) der Nanoporen **21** nicht bis zu dem unteren Abschnitt der Nanoporen **21** vordringen, wodurch die Galvanisierung nicht durchführbar ist.

[0043] Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) handelt es sich um eine Gruppe von Gasphasenprozessen, bei denen es auf einer erhitzten Oberfläche zur Zerlegung des Ausgangsstoffs kommt. Auch wenn das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung prinzipiell funktionieren könnte, steht bei der chemischen Gasphasenabscheidung nicht die äußerst feine Stärkensteuerung zu Verfügung, die die Atomlagenabscheidung bietet. Es steht derzeit kein chemischer Gasphasenabscheidungsprozess zur Verfügung, mit dem in Anbetracht des geringen Durchmessers der Nanoporen **21** und des hohen Aspektverhältnisses jeder Nanopore **21** zuverlässig der Boden der Nanoporen **21** erreicht werden kann. In der Praxis ist die Atomlagenabscheidung derzeit das einzige funktionsfähige Verfahren zur Bildung einer konformen Schicht aus einem pseudokapazitiven Material, die die untersten Abschnitte der Nanoporen **21** berührt. Durch den Einsatz der Atomlagenabscheidung besteht in Anbetracht der Länge, des Durchmessers und Abstands des Arrays der Nanoporen **21** die Möglichkeit zur Beschichtung der Seitenwände der Nanoporen **21** und zur Bildung einer einzigen zusammenhängenden pseudokapazitiven Materialschicht **30L**. Die Stärke der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** kann zwischen 1 nm und 75 nm und üblicherweise zwischen 3 nm und 30 nm betragen, obwohl auch geringere oder größere Stärken verwendet werden können.

[0044] Bezogen auf [Fig. 6](#) werden die oberen Flächen des AAO-Trägermaterials **20** durch Entfernen distaler ebener Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht **21** freigelegt. Die distalen Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht **21** beziehen sich auf die zusammenhängenden ebenen Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht **21**, die sich auf und über den obersten Flächen des AAO-Trägermaterials **20** befinden. Die distalen Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** können beispielsweise durch chemisch-mechanische Planarisierung oder durch anisotropes Ätzen, beispielsweise reaktives Ionenätzen, entfernt werden. Wird die chemisch-mechanische Planarisierung verwendet, können die distalen Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** durch Polieren entfernt werden, wobei nach Bedarf chemische Slurry verwendet wird. Beim anisotropen Ätzen treffen die Ätzmittel in einer Gasphase gerichtet, d. h. entlang der senkrechten Richtung, auf die distalen Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht **30L**. Die Ätzmittel ätzen aufgrund des hohen Aspektverhältnisses der Hohlräume **21'**, das größer ist als das Aspektverhältnis ungefüllter Nanoporen **21**, üblicherweise nicht die untersten Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht **30L**, die das leitfähige Trägermaterial **10** in den Hohlräumen **21'** berühren. (Siehe [Fig. 4](#).)

[0045] Unter Bezug auf [Fig. 7](#) und [Fig. 8](#) wird durch Entfernen des AAO-Trägermaterials **20** eine Vielzahl

von pseudokapazitiven "Nanozylindern" **40** gebildet. "Nanozylinder" bezieht sich hier auf eine Struktur, die eine zylindrische Röhre mit einem Außendurchmesser, der 1 Mikrometer nicht übersteigt, aufweist. Der Außendurchmesser eines Nanozylinders liegt üblicherweise zwischen 10 nm und 200 nm, obwohl auch geringere und größere Außendurchmesser (unter 1 Mikrometer) verwendet werden können. Das Aluminiumoxid in dem AAO-Trägermaterial kann beispielsweise unter Verwendung von gängigen nasschemischen Ätzverfahren wie dem Eintauchen in wässrige Chromsäure weggeätzt werden. Als Ergebnis wird die Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** als ein Array der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** gebildet, bei denen es sich um Nanoröhrchen aus den pseudokapazitiven Materialien handelt, die strukturstabil sind. Mit anderen Worten wird die Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** aus verbleibenden Abschnitten der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** nach dem Entfernen des AAO-Trägermaterials **20** gebildet. Vor dem Entfernen dient das AAO-Trägermaterial **20** als Gerüst für das zweidimensionale regelmäßige Array der pseudokapazitiven Nanozylinder **40**. Nach dem Entfernen des AAO-Trägermaterials **20** bleibt nur eine Anordnung aus dem leitfähigen Trägermaterial **10**, das Array der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** und eine pseudokapazitive Außenwand **42** übrig.

[0046] Die Abtragung des AAO-Trägermaterials **20** bringt viele Vorteile mit sich. Durch das Entfernen des AAO-Trägermaterials **20** entsteht erstens ein zweidimensionales geordnetes Array der pseudokapazitiven Nanozylinder **40**, die als Teile einer Elektrode mit einer außergewöhnlich großen spezifischen Oberfläche verwendet werden können. Eine "spezifische Oberfläche" bezieht sich auf eine Oberfläche pro Einheitsmasse. Ein zweidimensionales geordnetes Array der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** kann beispielsweise eine Flächendichte von bis zu $10^{16}/\text{m}^2$ und eine spezifische Oberfläche von ungefähr $500 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen. Die spezifische Oberfläche könnte je nach spezifischer Morphologie der Seitenwände der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** zwei- bis dreimal höher sein, z. B. wenn die Oberfläche der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** aufgeraut oder strukturiert ist.

[0047] Durch die Abtragung des AAO-Trägermaterials **20** wird zweitens die Gesamtmasse der ersten beispielhaften Struktur durch Verringern der unerwünschten Masse verringert, d. h. die Gesamtmasse der Materialien, die keinen Anteil an der Ladungsspeicherung haben. Mit anderen Worten verbessert sich das Energie-Masse-Verhältnis der ersten beispielhaften Struktur durch das vollständige Entfernen sämtlicher Materialien, d. h. das Aluminiumoxid in dem AAO-Trägermaterial **20**, die keinen Anteil an der Energiespeicherung haben. Die geringere Masse der Anordnung (**10**, **40**, **42**), die in diesem Schritt

alle verbleibenden Abschnitte der ersten beispielhaften Struktur aufweist, kann anschließend vorteilhafterweise zur Bereitstellung einer leichten Elektrode verwendet werden, die die Anordnung aus dem leitfähigen Trägermaterial **10** und das Array der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** aufweist.

[0048] Durch die Abtragung des AAO-Trägermaterials **20** wird drittens die Gesamtoberfläche des pseudokapazitiven Materials mehr als verdoppelt, wodurch die spezifische Kapazität, d. h. die Kapazität pro Einheitsmasse, verdoppelt wird. Da die freiliegenden äußeren Seitenwandflächen der Zylinderabschnitte der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** zur Gesamtoberfläche beitragen, steigt entsprechend die Gesamtkapazität der Anordnung (**10**, **40**, **42**). Wenn die Anordnung (**10**, **40**, **42**) als Elektrode fungiert, ist der obere Abschnitt (**40**, **42**) der Elektrode umfassend optimiert für die Speicherung elektrischer Ladungen über faradaysche Prozesse, d. h. über Ladungstransportvorgänge unter Nutzung von Oxidation und Reduktion. In diesem Fall fungiert das leitfähige Trägermaterial **10** als ein Abschnitt der Elektrode, auf dem das Array der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** strukturell befestigt ist.

[0049] Die Elektrode kann somit eine Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** verwenden, die auf einem leitfähigen Trägermaterial **10** angeordnet sind. Jeder pseudokapazitive Nanozylinder **40** weist ein pseudokapazitives Material und einen Hohlraum **21'** darin auf. Der Hohlraum **21'** in jedem pseudokapazitiven Nanozylinder **40** wird von diesem pseudokapazitiven Nanozylinder **40** nicht eingeschlossen, sondern jeder pseudokapazitive Nanozylinder **40** weist eine Öffnung an einem Ende davon auf. Die Öffnung an einem Ende ist zusammenhängend mit dem Hohlraum **21'** in jedem pseudokapazitiven Nanozylinder **40** verbunden.

[0050] Jeder pseudokapazitive Nanozylinder **40** weist an einem gegenüberliegenden Ende der Öffnung, die zusammenhängend mit dem Hohlraum **21'** verbunden ist, einen Abschlusskappenabschnitt **40E** auf, der kein Loch darin enthält. Die Gesamtheit aller pseudokapazitiven Nanozylinder **40** weist überall, einschließlich des Abschlusskappenabschnitts **40E**, der eine äußere Endfläche aufweist, eine einheitliche (dieselbe) Stärke auf. Die äußere Endfläche jedes pseudokapazitiven Nanozylinders **40** ist zusammenhängend mit einem gesamten Umfang von Seitenwänden dieses pseudokapazitiven Nanozylinders **40** verbunden. Des Weiteren berührt die gesamte Endfläche jedes pseudokapazitiven Nanozylinders **40** das leitfähige Trägermaterial **10** und ist daran befestigt.

[0051] Die Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** ist als ein Array der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** gebildet, die Seitenwände aufweisen,

die senkrecht zu der oberen Fläche des leitfähigen Trägermaterials **10** verlaufen. Jeder pseudokapazitive Nanozylinder **40** berührt keinen anderen pseudokapazitiven Nanozylinder **40**, d. h. ist von den anderen pseudokapazitiven Nanozylindern **40** getrennt. Jeder pseudokapazitive Nanozylinder **40** weist somit einen seitlichen Abstand zu jedem anderen aus der Vielzahl der kapazitiven Nanozylinder **40** auf.

[0052] Optional können funktionelle Molekülgruppen auf die äußeren Seitenwände und/oder inneren Seitenwände der Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** aufgebracht werden. Zu den funktionellen Gruppen gehört ein zusätzliches pseudokapazitives Material, das zur Ladungsspeicherung der Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** beitragen kann. Zu beispielhaften funktionellen Gruppen gehört, ohne darauf beschränkt zu sein, Polyanilin, bei dem es sich um ein leitfähiges Polymer handelt. Das Aufbringen der funktionellen Gruppen kann in mindestens einem weiteren Atomlagenabscheidungsprozess oder in Prozessen erfolgen, bei denen die Gasphasenabscheidung oder die nasschemische Abscheidung zur Anwendung kommt. Die Beschichtung auf den inneren Seitenwänden und den äußeren Seitenwänden kann im selben Bearbeitungsschritt oder in verschiedenen Bearbeitungsschritten aufgebracht werden. Die Beschichtung der inneren und äußeren Seitenwand kann beispielsweise nach dem Entfernen des AAO-Trägermaterials **20** erfolgen. Die inneren Seitenwände von der Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** können alternativ vor dem Entfernen des AAO-Trägermaterials **20** beschichtet werden, und die Beschichtung der äußeren Seitenwände der Nanozylinder **40** kann nach dem Entfernen des AAO-Trägermaterials **20** aufgebracht werden. Zur Beschichtung der äußeren Seitenwände und/oder inneren Seitenwände der Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** können die im Fachgebiet bekannten Beschichtungsmaterialien und Beschichtungsverfahren verwendet werden. Siehe beispielsweise Stewart, M. P.; Maya, F.; Kosynkin, D. V.; Dirk, S. M.; Stapleton, J. J.; McGuinness, C. L.; Allara, D. L.; Tour, J. M. "Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts," J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 370–378.

[0053] Bezogen auf [Fig. 9](#) weist eine zweite beispielhafte Struktur gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung einen Stapel aus einem AAO-Trägermaterial **20** und einem entfernbaren Trägermaterial **99** auf. Das AAO-Trägermaterial **20** kann dasselbe wie in der ersten Ausführungsform sein. Das entfernbare Trägermaterial **99** kann ein leitfähiges Material, ein Halbleitermaterial, ein Isoliermaterial oder eine Kombination daraus enthalten. Das Material des entfernbaren Trägermaterials **99** wird so gewählt, dass es mit einem später zu verwendenden Verfahren leicht entfernt werden kann,

das gegenüber dem Material des AAO-Trägermaterials **20** selektiv ist, d. h. ohne Entfernen des Materials des AAO-Trägermaterials **20**. Bei dem Verfahren zum Entfernen des entfernbaren Trägermaterials **99** kann es sich um ein mechanisches Abtragsverfahren, ein chemisch-mechanisches Abtragsverfahren oder ein chemisches Abtragsverfahren handeln. Die Stärke des entfernbaren Trägermaterials **99** kann zwischen 10 Mikrometer und 500 Mikrometer betragen, obwohl auch geringere oder größere Stärken verwendet werden können.

[0054] Bezogen auf [Fig. 10](#) wird eine pseudokapazitive Materialschicht **30L** auf dem Stapel aus dem AAO-Trägermaterial **20** und dem entfernbaren Trägermaterial **99** aufgebracht. Das Aufbringen der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** kann unter Verwendung desselben Verfahrens, d. h. der Atomlagenabscheidung, wie in der ersten Ausführungsform erfolgen. Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** am Boden jedes Hohlraums **21'** berühren die obere Fläche des entfernbaren Trägermaterials **99**.

[0055] Unter Bezug auf [Fig. 11](#) und [Fig. 12](#) wird das entfernbare Trägermaterial **99** entfernt und die unteren Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** werden entfernt, um eine Anordnung aus dem AAO-Trägermaterial **20** und den übrigen Abschnitten der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** zu bilden. Die Abtragung des entfernbaren Trägermaterials **99** gezielt gegenüber der Anordnung aus dem AAO-Trägermaterial **20** und der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** kann beispielsweise mit einem mechanischen Abtragsverfahren wie Schleifen, einem chemisch-mechanischen Abtragsverfahren wie chemisch-mechanischer Planarisierung, einem chemischen Abtragsverfahren wie Nassätzen oder Trockenätzen oder einer Kombination daraus erfolgen. Die untersten Flächen der pseudokapazitiven Materialschicht **30L**, die dieselben sind wie die äußeren Endflächen der Abschlusskappenabschnitte **40E** in [Fig. 7](#), sowie die untersten Flächen des AAO-Trägermaterials sind freigelegt, sobald das entfernbare Trägermaterial **99** entfernt ist.

[0056] Die untersten Abschnitte des AAO-Trägermaterials **20** und die untersten waagerechten Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht **30L**, die den Abschlusskappenabschnitten **40E** in [Fig. 7](#) entsprechen, werden später unter Verwendung eines nicht selektiven Abtragsverfahrens wie Schleifen oder chemisch-mechanischer Planarisierung oder einem nicht selektiven Ätzprozess entfernt. Sobald die untersten waagerechten Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** entfernt sind, verläuft jeder Hohlraum **21'** von der obersten Fläche der Anordnung (**20**, **30L**) aus dem AAO-Trägermaterial **20** und der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** zur untersten Fläche der Anordnung (**20**, **30L**) mit ei-

ner Öffnung oben und einer weiteren Öffnung unten. Ein Abschnitt der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** um jeden Hohlraum **21'** herum stellt einen prototypischen pseudokapazitiven Nanozylinder **40P** dar. Die gesamte pseudokapazitive Materialschicht **30L** ist zusammenhängend, da jeder prototypische pseudokapazitive Nanozylinder **40P** zusammenhängend mit allen anderen prototypischen pseudokapazitiven Nanozylindern **40P** über die oberen waagerechten Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** verbunden ist, die zwischen jedem benachbarten Paar der prototypischen pseudokapazitiven Nanozylinder **40P** liegen.

[0057] Unter Bezug auf [Fig. 13](#) und [Fig. 14](#) wird die Anordnung (**20**, **30L**) aus dem AAO-Trägermaterial **20** und der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** umgedreht. Die Anordnung (**20**, **30L**) kann optional auf einem leitfähigen Trägermaterial **10** platziert werden, das dieselbe Zusammensetzung und Stärke wie das leitfähige Trägermaterial **10** der ersten Ausführungsform aufweisen kann. Wird ein leitfähiges Trägermaterial **10** verwendet, kann die pseudokapazitive Materialschicht **30L** in diesem Schritt an dem leitfähigen Trägermaterial **10** befestigt oder nicht befestigt werden. In einer Ausführungsform werden die unteren Flächen der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** beispielsweise unter Verwendung eines leitfähigen haftenden Materials (nicht dargestellt) dauerhaft befestigt. Bei einer weiteren Ausführungsform wird die Anordnung (**20**, **30L**) aus dem AAO-Trägermaterial **20** und der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** so platziert, dass sie nicht oder vorübergehend an dem leitfähigen Trägermaterial **10** befestigt ist, um eine anschließende Ablösung der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** zu ermöglichen.

[0058] Unter Bezug auf [Fig. 15](#) und [Fig. 16](#) wird das AAO-Trägermaterial **20** unter Verwendung desselben Abtragungsprozesses wie in der ersten Ausführungsform entsprechend [Fig. 7](#) und [Fig. 8](#) entfernt. Wenn ein leitfähiges Trägermaterial **10** verwendet wird, berührt die ebene pseudokapazitive Materialschicht **30P** die obere Fläche des leitfähigen Trägermaterials **10**. Die äußeren Seitenwände der prototypischen pseudokapazitiven Nanozylinder **40P** werden freigelegt, wenn das AAO-Trägermaterial **20** entfernt wird, und eine Vielzahl der prototypischen pseudokapazitiven Nanozylinder **40P** wird zu einer Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40'**. Alle pseudokapazitiven Nanozylinder **40'** sind über eine Lage einer ebenen pseudokapazitiven Materialschicht **30P** miteinander verbunden.

[0059] Die verbleibenden Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht **30P** beinhalten die Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40'** und die ebene pseudokapazitive Materialschicht **30P**, die einteilig aufgebaut sind und überall dieselbe Stärke und Zusammensetzung aufweisen. Es ist somit über die

ebene pseudokapazitive Materialschicht **30P** an einem unteren Ende jedes kapazitiven Nanozylinders **40'** jeder aus der Vielzahl der kapazitiven Nanozylinder **40'** zusammenhängend mit den anderen verbunden. Die ebene pseudokapazitive Materialschicht **30P** weist mindestens dieselbe Anzahl von Löchern darin auf wie die Gesamtzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40'** aus der Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40'**. Die Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40'** ist als ein Array von pseudokapazitiven Nanozylindern gebildet, die dieselbe zweidimensionale Regelmäßigkeit aufweisen wie die Nanoporen in dem AAO-Trägermaterial **20** (das in diesem Schritt nicht mehr vorhanden ist; siehe [Fig. 9](#)). Wenn ein leitfähiges Trägermaterial **10** vorhanden ist, weist das Array der pseudokapazitiven Nanozylinder **40** senkrechte Seitenwände auf, die senkrecht zu der oberen Fläche des leitfähigen Trägermaterials **10** verlaufen.

[0060] Jeder pseudokapazitive Nanozylinder **40'** weist ein pseudokapazitives Material und einen Hohlraum **21'** darin auf. Der Hohlraum **21'** in jedem pseudokapazitiven Nanozylinder **40** wird von diesem pseudokapazitiven Nanozylinder **40'** nicht eingeschlossen. Jeder pseudokapazitive Nanozylinder **40'** weist zwei Endflächen auf, die jeweils eine Öffnung darin aufweisen. Jeder pseudokapazitive Nanozylinder **40'** weist zwei Öffnungen auf, die sich an Endabschnitten dieses pseudokapazitiven Nanozylinders **40'** befinden. Jeder pseudokapazitive Nanozylinder **40'** weist insbesondere eine Öffnung an einem oberen Ende, d. h. eine obere Öffnung, und eine weitere Öffnung an einem unteren Ende, d. h. eine untere Öffnung, auf. Sowohl die obere Öffnung als auch die untere Öffnung ist zusammenhängend mit dem Hohlraum **21** verbunden. Die obere Öffnung geht ohne Unterbrechung in die Umgebung über. Die untere Öffnung kann ebenfalls ohne Unterbrechung in die Umgebung übergehen, wenn die leitfähige Platte **10** nicht verwendet wird, oder kann durch die obere Fläche einer leitfähigen Platte **10** versperrt werden, wenn die leitfähige Platte **10** verwendet wird. Wenn eine leitfähige Platte **10** vorhanden ist, verlaufen die Seitenwände der Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40'** senkrecht zu der oberen Fläche des leitfähigen Trägermaterials **10**.

[0061] Die zweite beispielhafte Struktur kann als Elektrode einer Energiespeichereinheit verwendet werden. Bei einer Ausführungsform weist die Elektrode eine Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40'**, eine ebene pseudokapazitive Materialschicht **30P** und ein leitfähiges Trägermaterial **10** auf. Bei einer weiteren Ausführungsform weist die Elektrode eine Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozylinder **40'** und eine ebene pseudokapazitive Materialschicht **30P** auf, jedoch kein leitfähiges Trägermaterial **10**. Optional können unter Verwendung derselben Ver-

fahren wie bei der ersten Ausführungsform geeignete funktionelle Gruppen aufgebracht werden.

[0062] Bezogen auf [Fig. 17](#) kann eine dritte beispielhafte Struktur gemäß einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung aus der zweiten beispielhaften Struktur von [Fig. 11](#) und [Fig. 12](#) erhalten werden, indem der oberste ebene Abschnitt der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** entfernt wird, um die Oberflächen des AAO-Trägermaterials **20** freizulegen. Alternativ kann die dritte beispielhafte Struktur aus der zweiten beispielhaften Struktur von [Fig. 10](#) erhalten werden, indem zuerst der oberste ebene Abschnitt der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** entfernt wird, um die Oberflächen des AAO-Trägermaterials **20** freizulegen, und dann das entfernbare Trägermaterial **99** und die unteren Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht **30L** entfernt werden. Es entsteht eine Anordnung (**20**, **40''**) aus dem AAO-Trägermaterial **20** und einer Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''**. Jeder pseudokapazitive Nanozyylinder **40''** ist eine zylindrische Röhre, die topologisch homöomorph zu einem Torus ist, und weist eine freiliegende innere senkrechte Seitenwand, eine freiliegende obere Endfläche mit einem Loch darin und eine freiliegende untere Endfläche mit einem Loch darin auf. Die äußere senkrechte Seitenwand jedes pseudokapazitiven Nanozyinders **40''** berührt das AAO-Trägermaterial **20**, das in diesem Schritt die Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''** festhält. Die Oberfläche des AAO-Trägermaterials **20** liegt oben und unten frei.

[0063] Bezogen auf [Fig. 19](#) wird die Anordnung (**20**, **40''**) aus dem AAO-Trägermaterial **20** und einer Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''** auf einem leitfähigen Trägermaterial **10** oder einem Übergangsträgermaterial (nicht dargestellt) platziert, und das AAO-Trägermaterial **20** wird unter Verwendung desselben Abtragsprozesses wie in der ersten Ausführungsform entsprechend [Fig. 7](#) und [Fig. 8](#) entfernt. Alle pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''** lösen sich voneinander, wenn das AAO-Trägermaterial **20** weggeätzt wird, und fallen auf das leitfähige Trägermaterial **10** oder auf das Übergangsträgermaterial herunter.

[0064] Wenn die pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''** herunterfallen, werden die pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''** "regellos angeordnet", d. h. die Ausrichtung wird "zufällig". "Zufällige" Ausrichtung oder "regellose Anordnung" bezieht sich hier auf eine fehlende regelmäßige Ausrichtung unter Elementen und beinhaltet Geometrien mit einer Nahordnung oder einer zufälligen Fernordnungstendenz. Die Ausrichtung der pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''** gilt beispielsweise als "zufällig", selbst wenn eine bestimmte Ausrichtung eine höhere Auftretenswahrscheinlichkeit hat, zum Beispiel durch das Kippen des leitfähigen Trägermaterials **10** oder des Übergangs-

trägermaterials während des Ätzprozesses, um das Fallen in eine bevorzugte Ausrichtung zu bewirken, da der Vorgang des Fallens schon an sich Unsicherheit in die endgültige Ausrichtung jedes pseudokapazitiven Nanozyinders **40''** bringt.

[0065] Die Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''** kann an dem leitfähigen Trägermaterial **10** beispielsweise unter Verwendung einer dünnen Schicht eines leitfähigen Klebstoffs befestigt werden. Wenn ein Übergangsträgermaterial verwendet wird, kann die Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''** auf ein leitfähiges Trägermaterial **10** geschüttet werden, das mit einer dünnen Schicht eines leitfähigen Klebstoffs beschichtet ist, sodass die Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''** an dem leitfähigen Trägermaterial befestigt ist. Die Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''** wird bei der Platzierung auf dem leitfähigen Trägermaterial **10** entweder durch direktes Fallen auf das leitfähige Trägermaterial **10** oder durch Fallen auf ein Übergangsträgermaterial und anschließendes Schütten auf das leitfähige Trägermaterial **10** regellos angeordnet.

[0066] Jeder pseudokapazitive Nanozyylinder **40''** weist ein pseudokapazitives Material und einen Hohlraum **21'** darin auf. Jeder pseudokapazitive Nanozyylinder **40''** weist zwei Öffnungen auf, die sich an Endabschnitten dieses pseudokapazitiven Nanozyinders **40''** befinden. Jede Öffnung liegt innerhalb einer Endfläche eines pseudokapazitiven Nanozyinders **40''**. Jede Öffnung ist zusammenhängend mit dem Hohlraum **21'** verbunden. Der Hohlraum **21'** in jedem pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''** wird folglich von diesem pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''** nicht eingeschlossen.

[0067] Die dritte beispielhafte Struktur kann als Elektrode einer Energiespeichereinheit verwendet werden. In diesem Fall handelt es sich bei der Elektrode um eine "Elektrode mit regellos angeordneten Nanozyindern", in der die pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''** in einer zweidimensionalen Ebene parallel zum lokalen Abschnitt des leitfähigen Trägermaterials **10** regellos angeordnet sind. Die Elektrode kann zusammen mit dem pseudokapazitiven Nanozyylinder **40''** darin nach Bedarf gebogen werden. Optional können unter Verwendung derselben Verfahren wie bei der ersten und zweiten Ausführungsform geeignete funktionelle Gruppen aufgebracht werden.

[0068] Unter Bezug auf [Fig. 20](#) ist schematisch eine beispielhafte Energiespeichereinheit dargestellt, bei der pseudokapazitive Nanozyylinder verwendet werden. Die beispielhafte Energiespeichereinheit weist eine erste Elektrode auf, bei der die zuvor beschriebene erste, zweite oder dritte beispielhafte Struktur verwendet wird. Die beispielhafte Energiespeichereinheit weist eine zweite Elektrode auf, die die erste Elektrode nicht berührt. Die zweite Elektrode weist

ein elektrisch leitfähiges Material wie poröse Aktivkohle oder ein nanostrukturiertes Material auf, bei dem es sich nicht um ein pseudokapazitives Material handelt. Die beispielhafte Energiespeichereinheit weist ferner einen Separator auf, bei dem es sich um eine Membran handelt, die ionenleitend, jedoch undurchlässig für Elektronen ist. Um es kurz zu wiederholen, bewegen sich bei einer an der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode angelegten elektrischen Vorspannung Ionen durch den Separator. Der Separator verhindert jedoch die Bewegung von Elektronen durch ihn hindurch. In einer Ausführungsform kann stabiles Papier als Separator verwendet werden. Das stabile Papier ist für Elektronen ein Isolator, wird jedoch ionenleitend, wenn es mit Elektrolyt getränkt wird. Eine Elektrolytlösung ist derart zwischen der ersten und zweiten Elektrode vorgesehen, dass der Separator in der Elektrolytlösung eingebettet ist.

[0069] Die zuvor beschriebenen spezifischen Strukturen und Prozesse können verwendet werden, um eine Ultrakondensatorelektrode bereitzustellen, mit der die derzeit erreichbare Energiedichte verdoppelt oder verdreifacht werden könnte und mit der die Blei-Säure-Batterietechnologie in zahlreichen Anwendungen wie Kraftfahrzeugbatterien und Zusatzbatterien in der Telekommunikation ersetzt werden könnte. Die offenbarten Elektroden, bei denen pseudokapazitive Nanozylinder verwendet werden, können eine ähnliche Energiedichte erreichen wie eine typische Batterie, ermöglichen jedoch 100 bis 1000 Mal mehr Lade-Entlade-Zyklen.

[0070] Die Offenbarung ist zwar bezogen auf konkrete Ausführungsformen beschrieben worden, jedoch ist aus der vorhergehenden Beschreibung erkennbar, dass für den Fachmann zahlreiche Alternativen, Abwandlungen und Varianten ersichtlich sind. Die Offenbarung soll folglich alle diese Alternativen, Abwandlungen und Varianten umfassen, die in den Geltungsbereich und Geist der Offenbarung und der folgenden Ansprüche fallen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 7084002 [0006, 0006]
- US 7713660 [0006]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon und P. L. Taberna, "Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer", Science 313, 1760 (2006) [0041]
- Stewart, M. P.; Maya, F.; Kosynkin, D. V.; Dirk, S. M.; Stapleton, J. J.; McGuinness, C. L.; Allara, D. L; Tour, J. M. "Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts," J. Am. Chem Soc. 2004, 126, 370–378 [0052]

Patentansprüche

1. Energiespeichereinheit, die eine Elektrode aufweist, wobei die Elektrode eine Vielzahl pseudokapazitiver Nanozyylinder aufweist, die auf einem leitfähigen Trägermaterial angeordnet sind, wobei jeder pseudokapazitive Nanozyylinder ein pseudokapazitives Material und einen Hohlraum darin aufweist.

2. Energiespeichereinheit nach Anspruch 1, wobei der Hohlraum in jedem pseudokapazitiven Nanozyylinder von diesem pseudokapazitiven Nanozyylinder nicht eingeschlossen wird.

3. Energiespeichereinheit nach Anspruch 1, wobei jeder pseudokapazitive Nanozyylinder eine Öffnung an einem Ende davon aufweist, wobei die Öffnung zusammenhängend mit dem Hohlraum verbunden ist.

4. Energiespeichereinheit nach Anspruch 1, wobei Seitenwände der Vielzahl der pseudokapazitiven Nanozyylinder senkrecht zu einer Oberfläche des leitfähigen Trägermaterials verlaufen.

5. Energiespeichereinheit nach Anspruch 4, wobei jeder pseudokapazitive Nanozyylinder einen Abschlusskappenabschnitt aufweist, der kein Loch darin enthält und eine äußere Endfläche aufweist, die zusammenhängend mit einem gesamten Umfang von Seitenwänden dieses pseudokapazitiven Nanozyinders verbunden ist.

6. Energiespeichereinheit nach Anspruch 5, wobei die gesamte äußere Endfläche das leitfähige Trägermaterial berührt.

7. Energiespeichereinheit nach Anspruch 4, wobei jeder Nanozyylinder einen seitlichen Abstand zu jedem anderen aus der Vielzahl kapazitiver Nanozyylinder aufweist und diese nicht berührt.

8. Energiespeichereinheit nach Anspruch 4, wobei jeder pseudokapazitive Nanozyylinder zwei Öffnungen aufweist, die sich an Endabschnitten dieses pseudokapazitiven Nanozyinders befinden.

9. Energiespeichereinheit nach Anspruch 4, wobei über eine ebene pseudokapazitive Materialschicht an einem Ende jedes kapazitiven Nanozyinders jeder aus der Vielzahl kapazitiver Nanozyylinder zusammenhängend mit den anderen verbunden ist.

10. Energiespeichereinheit nach Anspruch 9, wobei die ebene pseudokapazitive Materialschicht mindestens dieselbe Anzahl von Löchern darin aufweist wie die Gesamtzahl pseudokapazitiver Nanozyylinder aus der Vielzahl pseudokapazitiver Nanozyylinder.

11. Energiespeichereinheit nach Anspruch 1, wobei die Vielzahl pseudokapazitiver Nanozyylinder regellos angeordnet ist.

12. Energiespeichereinheit nach Anspruch 11, wobei jeder pseudokapazitive Nanozyylinder zwei Öffnungen aufweist, die sich an Endabschnitten dieses pseudokapazitiven Nanozyinders befinden.

13. Energiespeichereinheit nach Anspruch 1, wobei das pseudokapazitive Material aus Manganoxid, Rutheniumoxid, Nickeloxid und einer Kombination daraus ausgewählt ist.

14. Energiespeichereinheit nach Anspruch 1, die ferner eine weitere Elektrode aufweist, die die Elektrode nicht berührt und ein elektrisch leitfähiges Material enthält.

15. Energiespeichereinheit nach Anspruch 14, die ferner aufweist:
eine Elektrolytlösung, die zwischen der Elektrode und der anderen Elektrode angeordnet ist, und einen Separator, der in der Elektrolytlösung eingebettet ist, wobei sich bei einer an der Elektrode und der anderen Elektrode angelegten elektrischen Vorspannung Ionen durch den Separator bewegen und der Separator die Bewegung von Elektronen durch ihn hindurch verhindert.

16. Energiespeichereinheit nach Anspruch 1, wobei die Vielzahl pseudokapazitiver Nanozyylinder mit einer funktionellen Gruppe beschichtet ist, bei der es sich um ein pseudokapazitives Material handelt.

17. Verfahren zur Herstellung einer Vielzahl von pseudokapazitiven Nanozyindern, das aufweist:
Aufbringen einer pseudokapazitiven Materialschicht auf einem Trägermaterial aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid, das eine Vielzahl von Löchern darin aufweist;
Freilegen von Oberflächen des Trägermaterials aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid; und
Entfernen des Trägermaterials aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid, wobei eine Vielzahl pseudokapazitiver Nanozyylinder aus verbleibenden Abschnitten der pseudokapazitiven Materialschicht gebildet werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die pseudokapazitive Materialschicht mittels Atomlagenabscheidung (ALD) gebildet wird.

19. Verfahren nach Anspruch 17, das ferner das Platzieren des Trägermaterials aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid auf einem leitfähigen Trägermaterial vor dem Aufbringen der pseudokapazitiven Materialschicht aufweist, wobei die pseudokapazitive Materialschicht auf einer Oberfläche des leitfähigen Trägermaterials aufgebracht wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Oberflächen des Trägermaterials aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid durch Entfernen distaler ebener Abschnitte der pseudokapazitiven Materialschicht freigelegt werden, die das leitfähige Trägermaterial nicht berühren.

21. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Vielzahl pseudokapazitiver Nanozylinder als ein Array von pseudokapazitiven Nanozylindern gebildet wird, die Seitenwände aufweisen, die senkrecht zu einer Oberfläche des leitfähigen Trägermaterials verlaufen.

22. Verfahren nach Anspruch 17, das ferner das Platzieren des Trägermaterials aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid auf einem entfernbaren Trägermaterial vor dem Aufbringen der pseudokapazitiven Materialschicht aufweist, wobei die pseudokapazitive Materialschicht auf einer Oberfläche des leitfähigen Trägermaterials aufgebracht wird.

23. Verfahren nach Anspruch 22, das ferner aufweist:

Entfernen des entfernbaren Trägermaterials von einer Anordnung aus der pseudokapazitiven Materialschicht und dem Trägermaterial aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid, und
Befestigen der Anordnung an einem leitfähigen Trägermaterial, wobei Oberflächen des Trägermaterials aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid nach dem Befestigen freigelegt werden.

24. Verfahren nach Anspruch 22, das ferner aufweist:

Entfernen des entfernbaren Trägermaterials von einer Anordnung aus der pseudokapazitiven Materialschicht und dem Trägermaterial aus anodisch erzeugtem Aluminiumoxid, und
Platzieren der Vielzahl pseudokapazitiver Nanozylinder auf einem leitfähigen Trägermaterial, wobei die Vielzahl pseudokapazitiver Nanozylinder nach der Platzierung regellos angeordnet ist.

25. Verfahren nach Anspruch 17, das ferner das Beschichten der Vielzahl pseudokapazitiver Nanozylinder mit einer funktionellen Gruppe aufweist, bei der es sich um ein pseudokapazitives Material handelt.

Es folgen 12 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

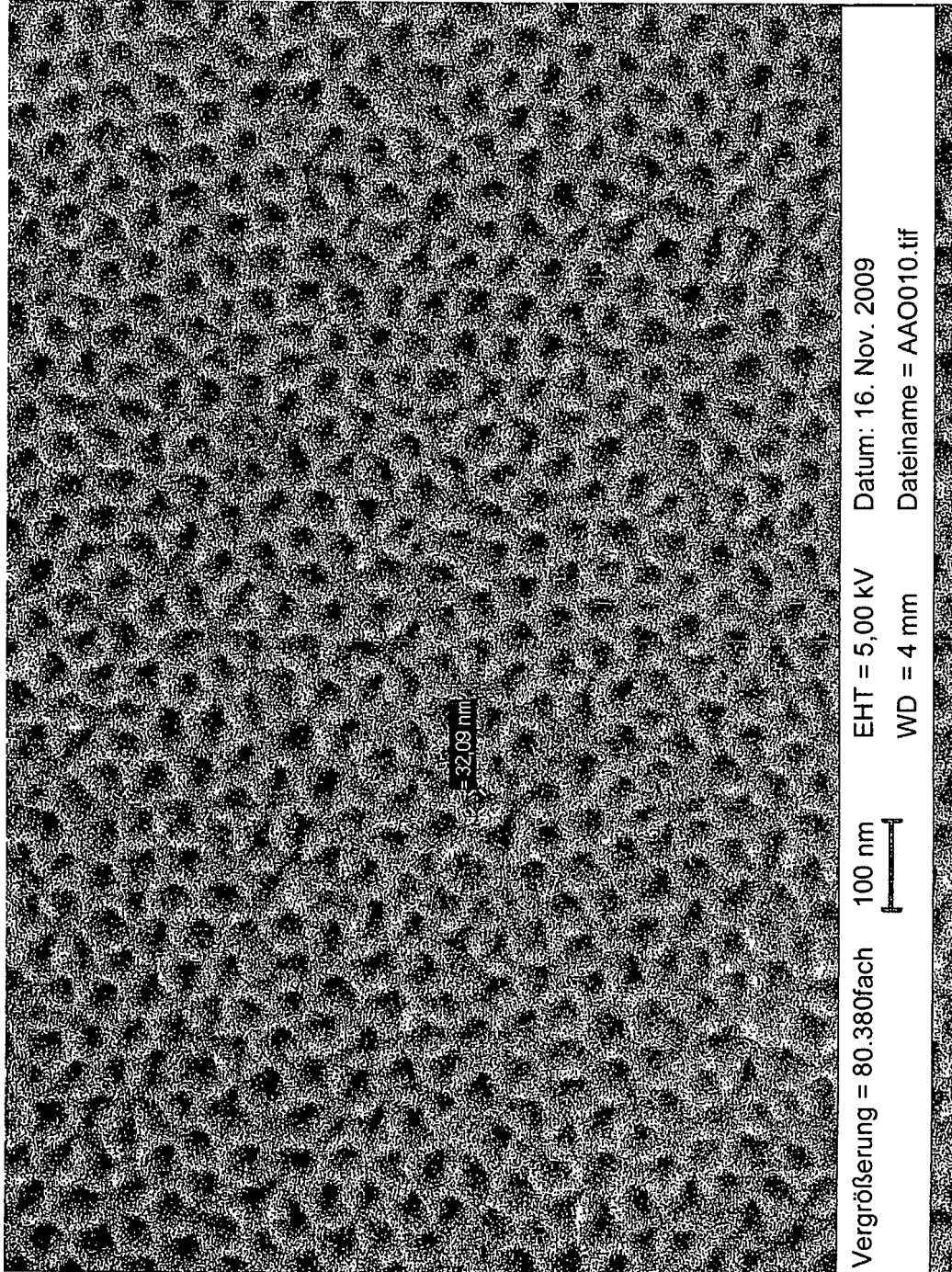
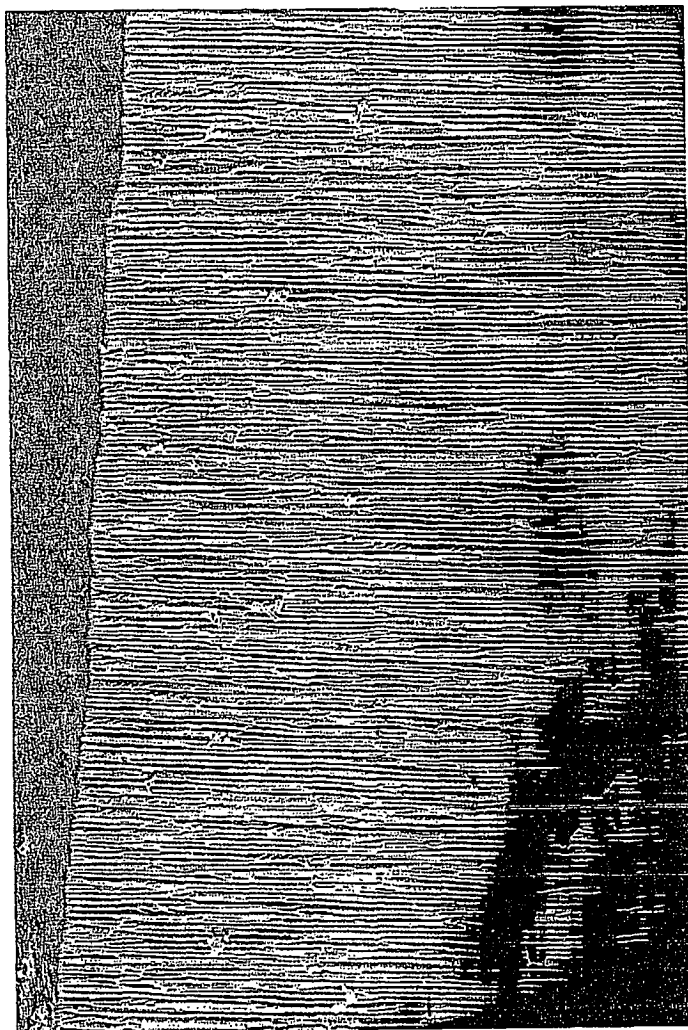


FIG. 1



10 Mikrometer

FIG. 2

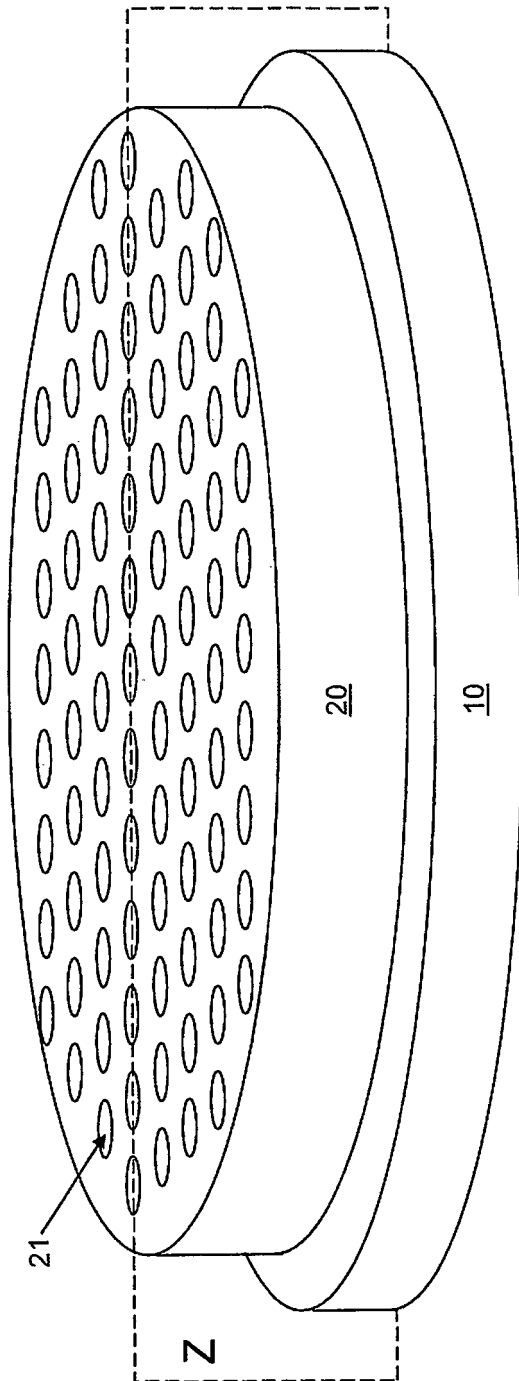


FIG. 3

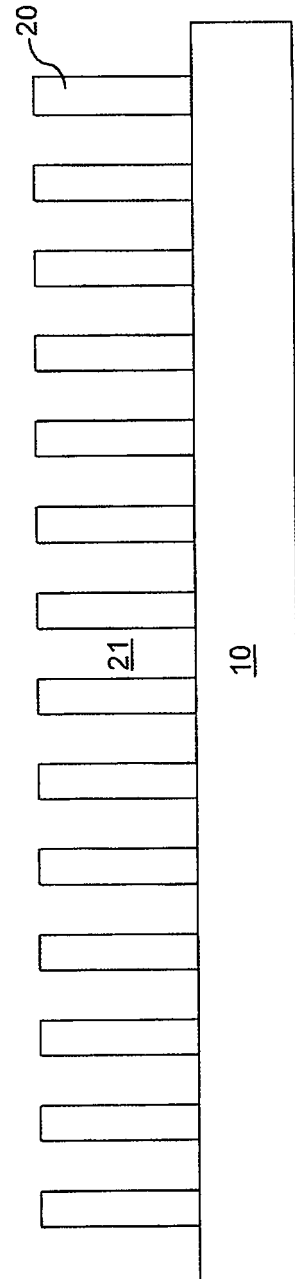


FIG. 4

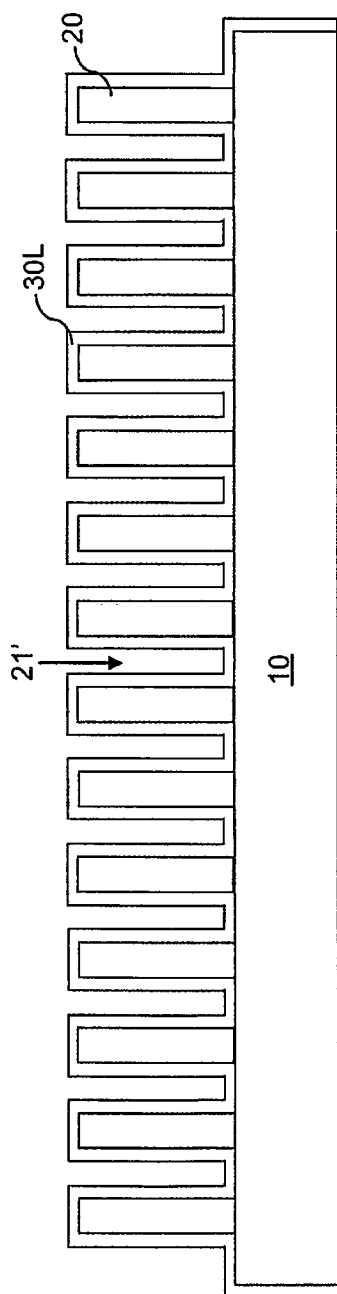


FIG. 5

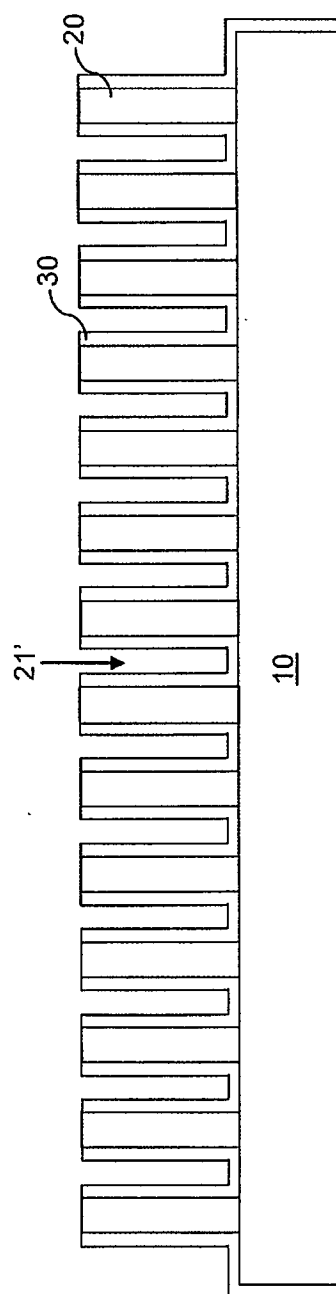


FIG. 6

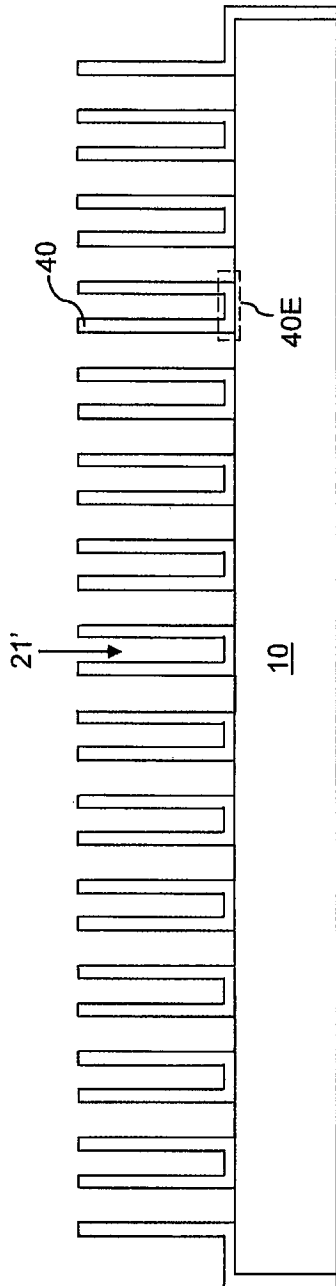


FIG. 7

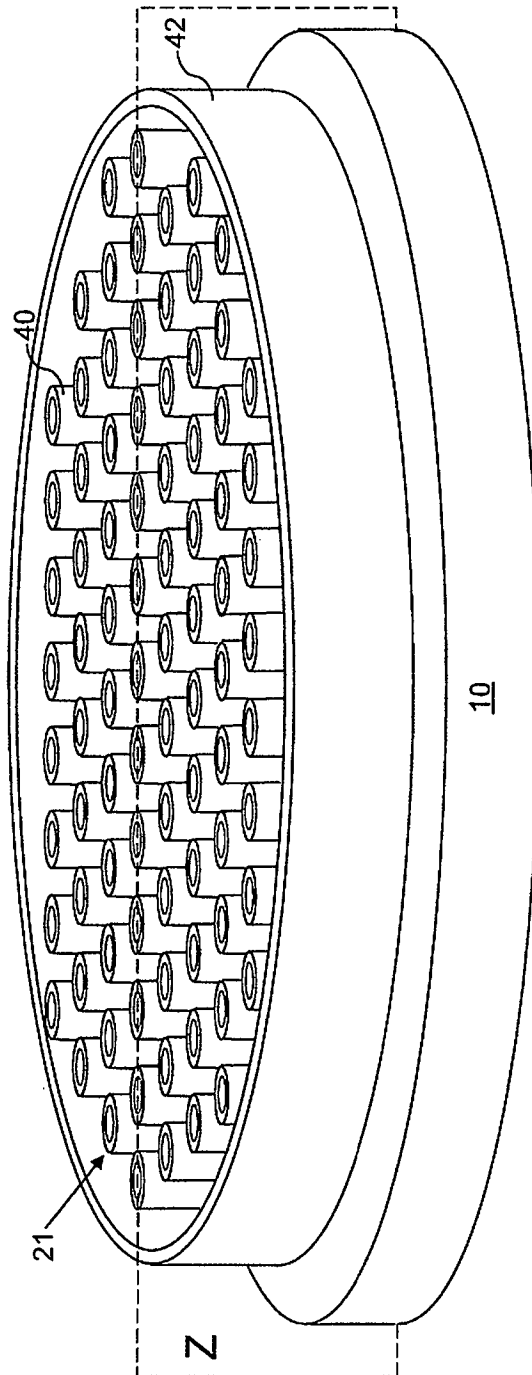


FIG. 8

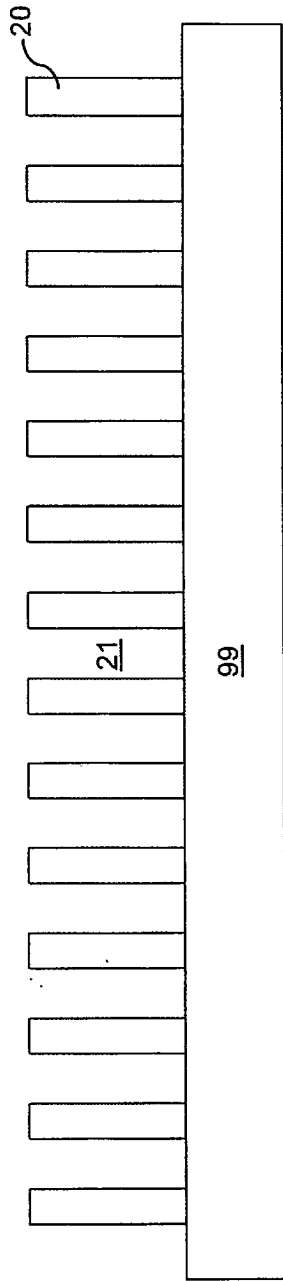


FIG. 9

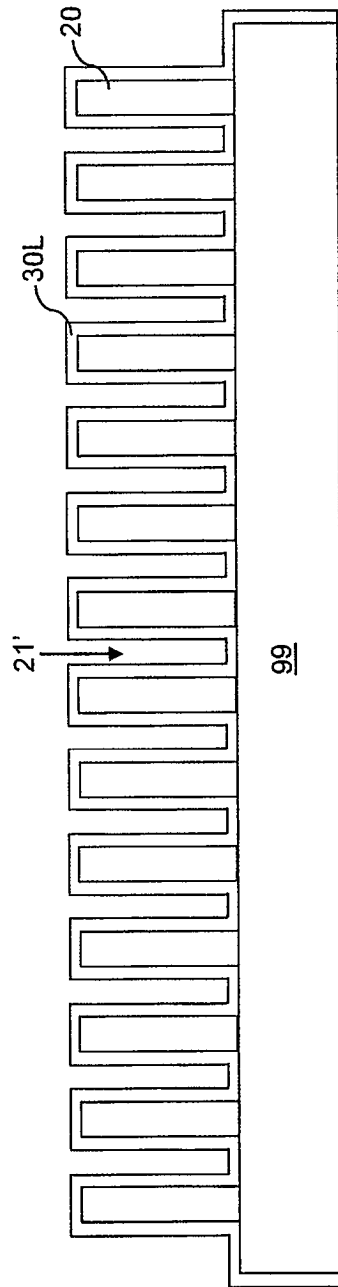


FIG. 10

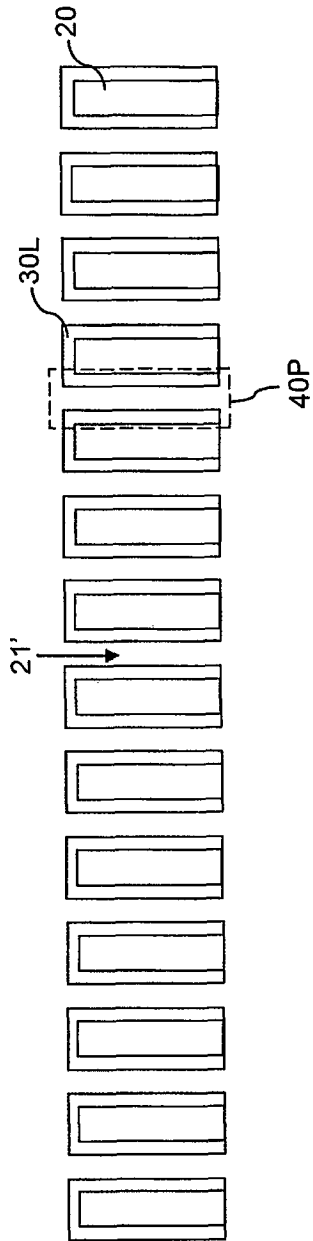


FIG. 11

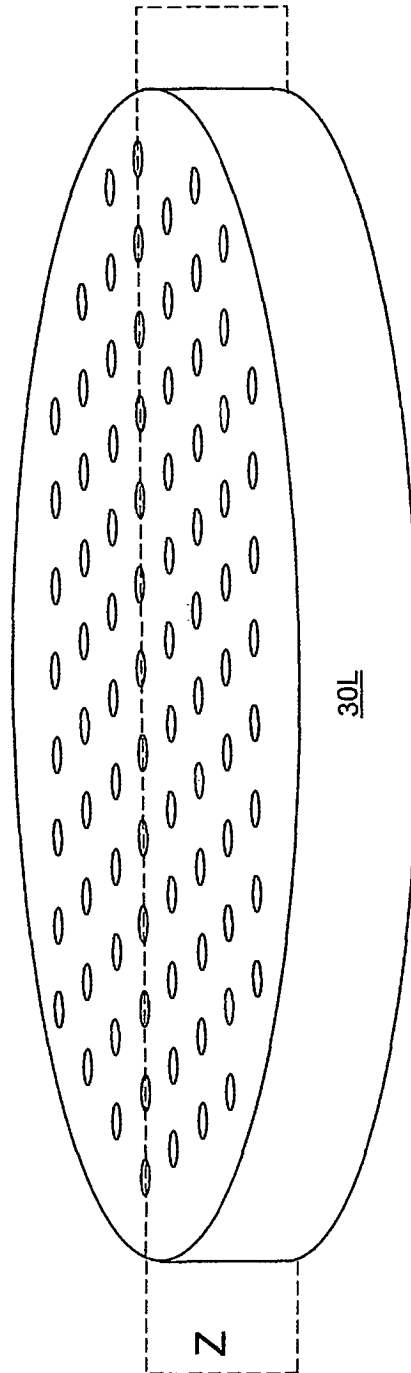


FIG. 12

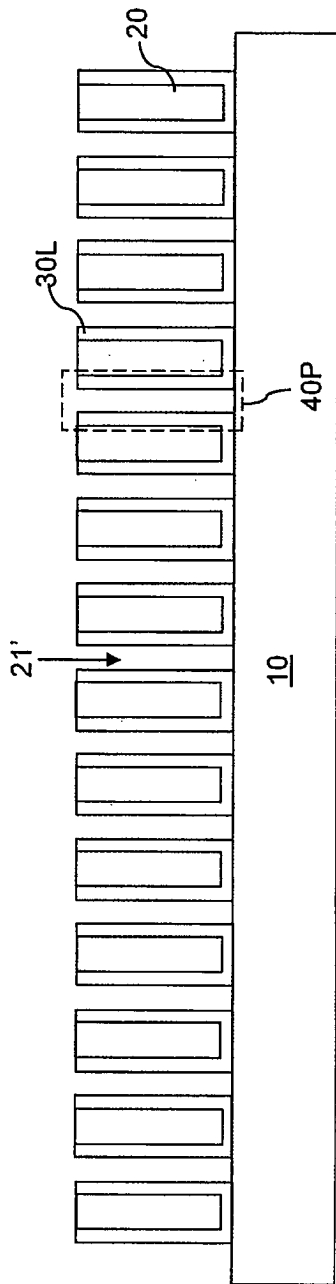


FIG. 13

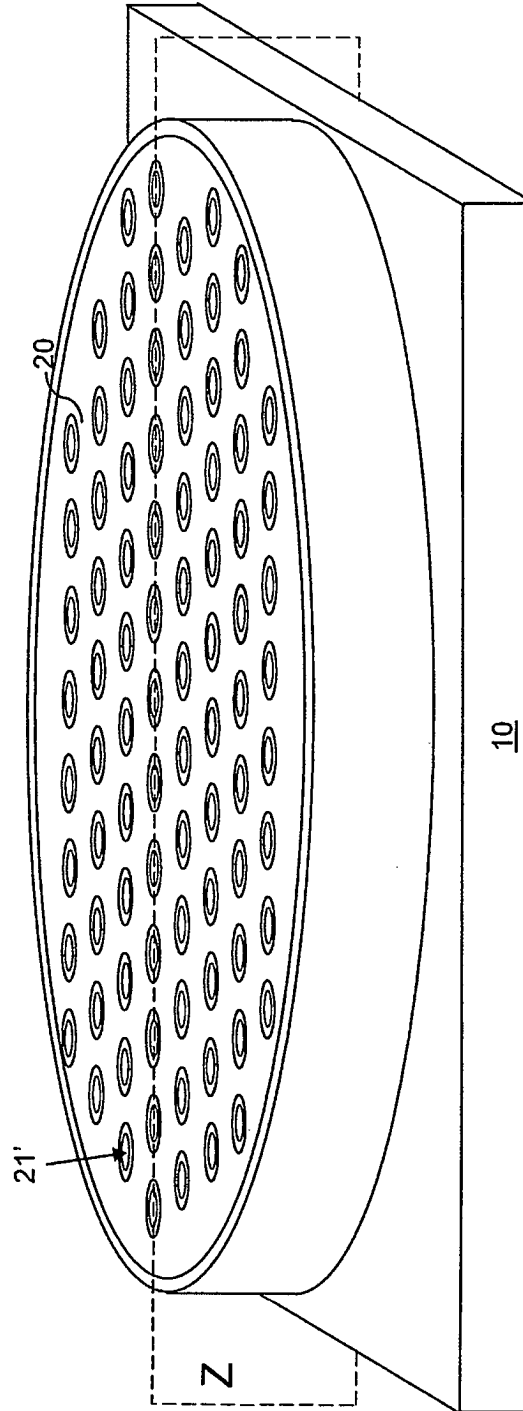


FIG. 14

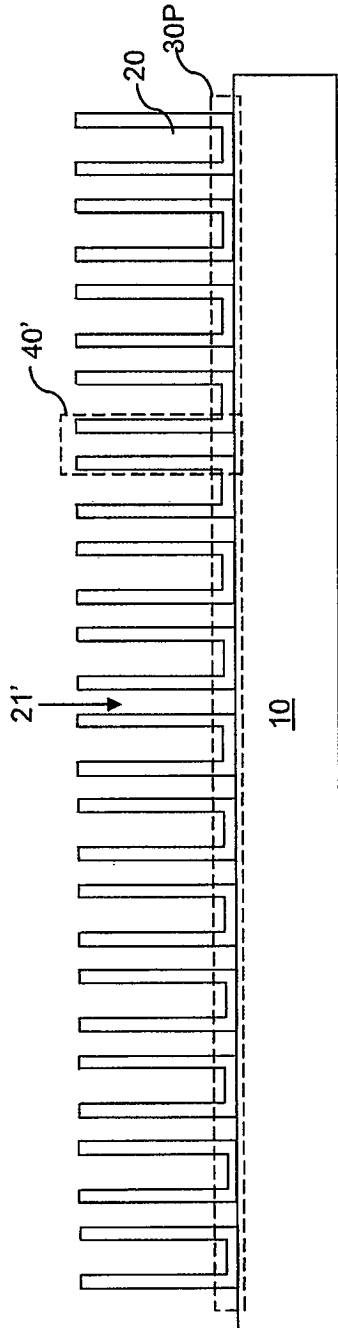


FIG. 15

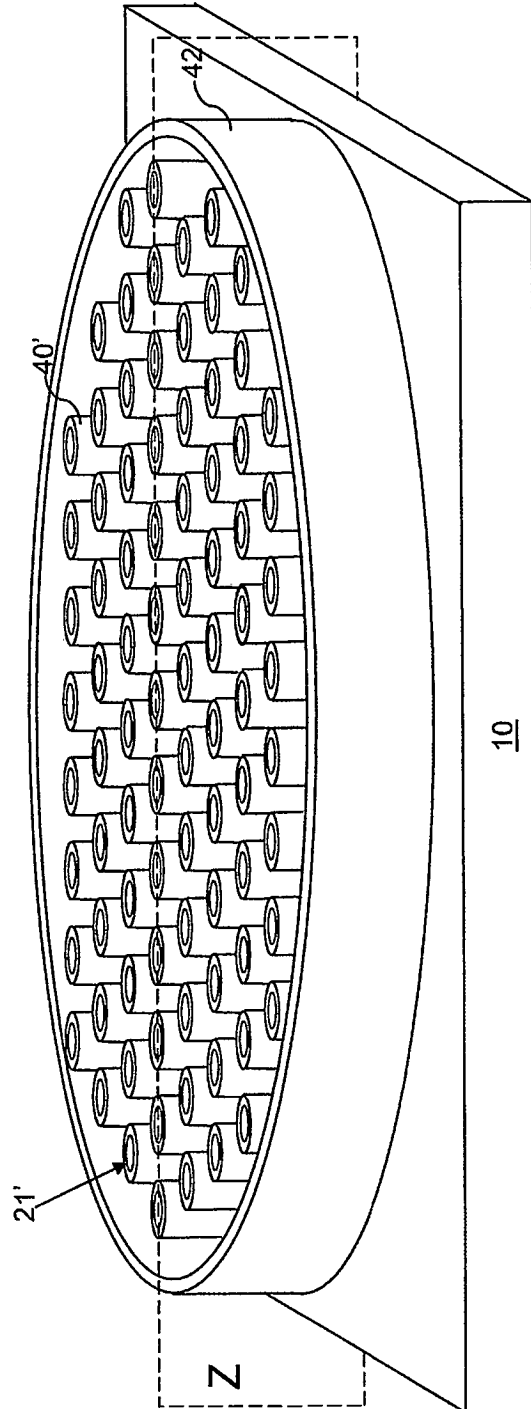


FIG. 16

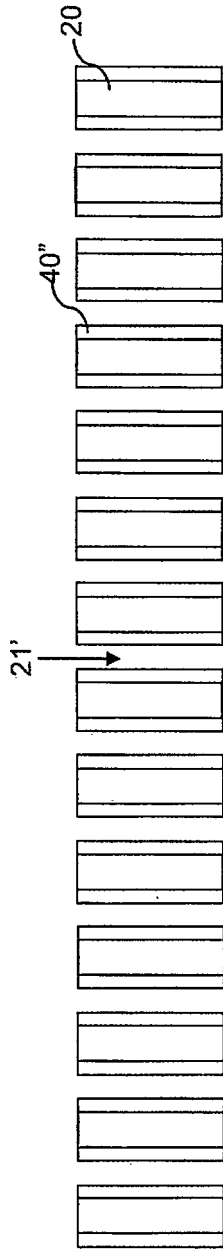


FIG. 17

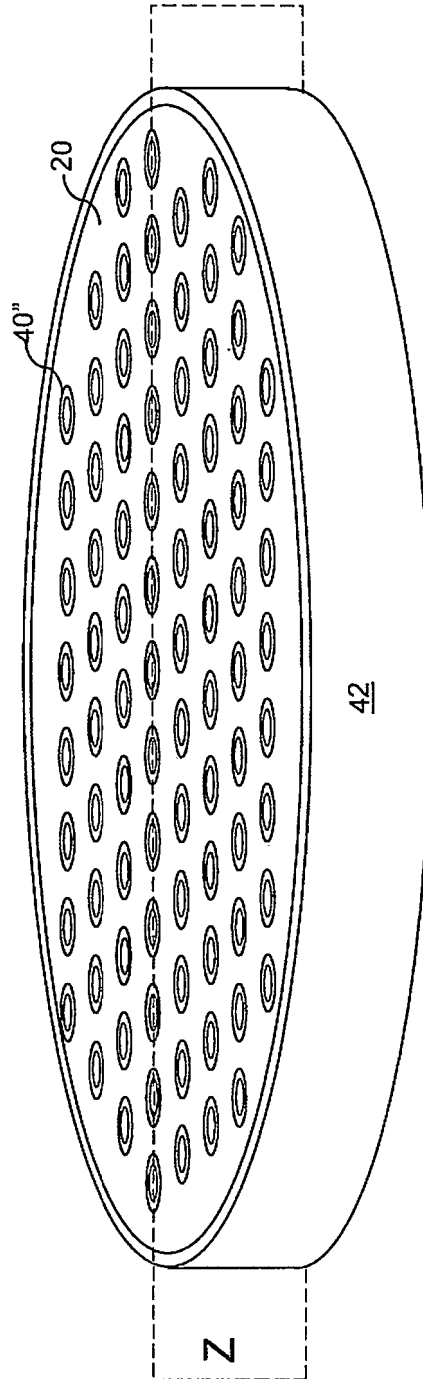


FIG. 18

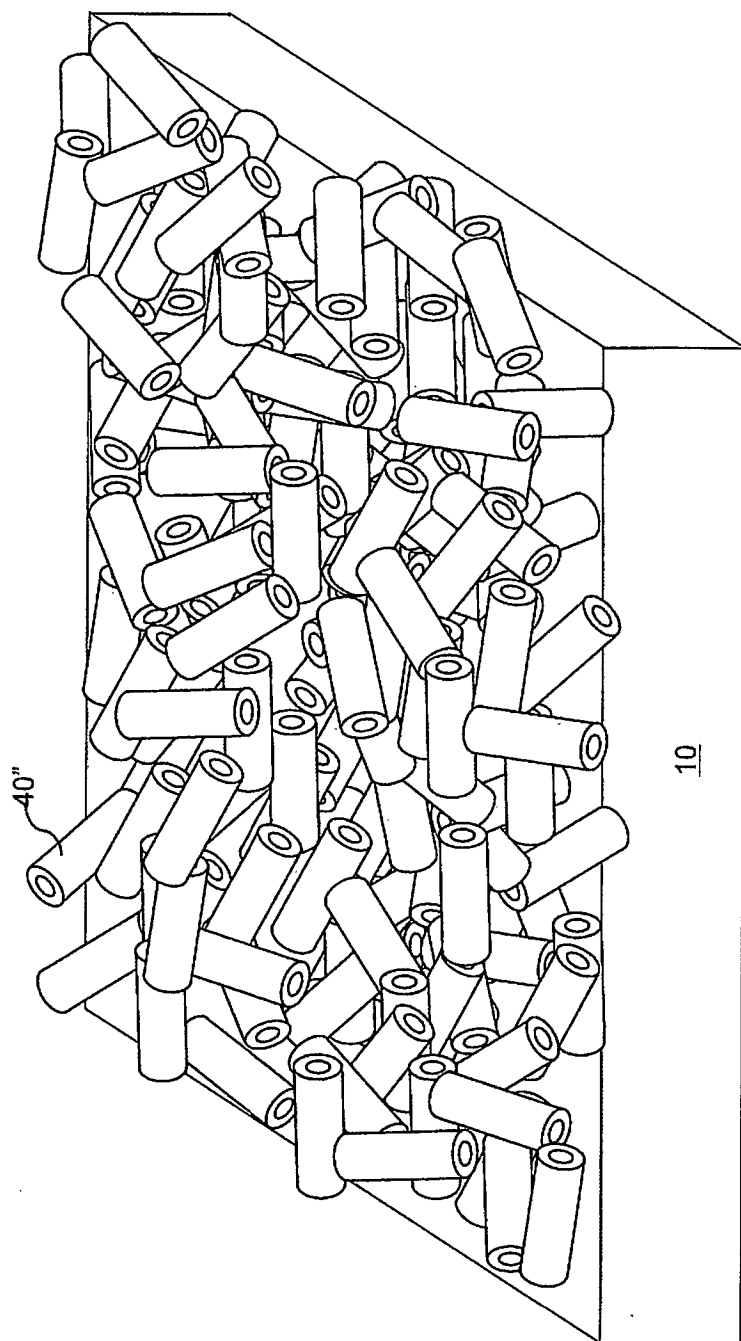


FIG. 19

Quelle: H. Kim, B. Popov, J. Electrochem. Soc.
150, 1153 (2003)

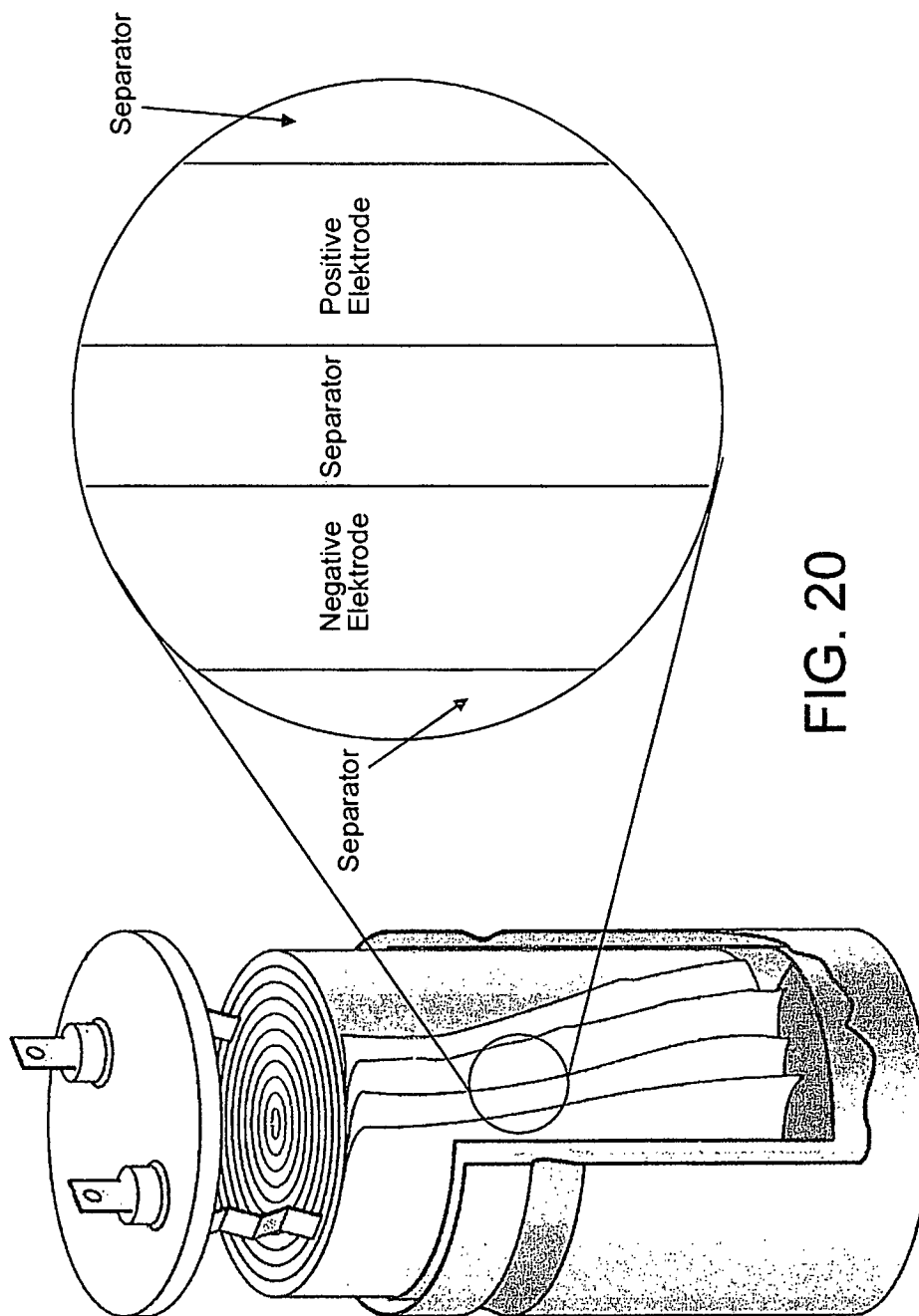


FIG. 20