

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-22575

(P2021-22575A)

(43) 公開日 令和3年2月18日(2021.2.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	5 E 0 7 8
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H 0 1 7
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	
HO 1 G 11/36 (2013.01)	HO 1 G 11/36	

審査請求 有 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-176930 (P2020-176930)	(71) 出願人	516199108
(22) 出願日	令和2年10月21日 (2020.10.21)		シーピーティー アイピー ホールディングス
(62) 分割の表示	特願2020-54776 (P2020-54776) の分割		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95112 サン ノゼ ザンカー ロード 1925
原出願日	平成25年7月3日 (2013.7.3)	(71) 出願人	502330573
(31) 優先権主張番号	61/667, 876		カンザス・ステート・ユニバーシティ・リサーチ・ファウンデーション
(32) 優先日	平成24年7月3日 (2012.7.3)		アメリカ合衆国カンザス州66502-5020, マンハッタン, リサーチ・パーク・サークル 2005, スイート 105
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100147485
(31) 優先権主張番号	61/677, 317		弁理士 杉村 憲司
(32) 優先日	平成24年7月30日 (2012.7.30)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

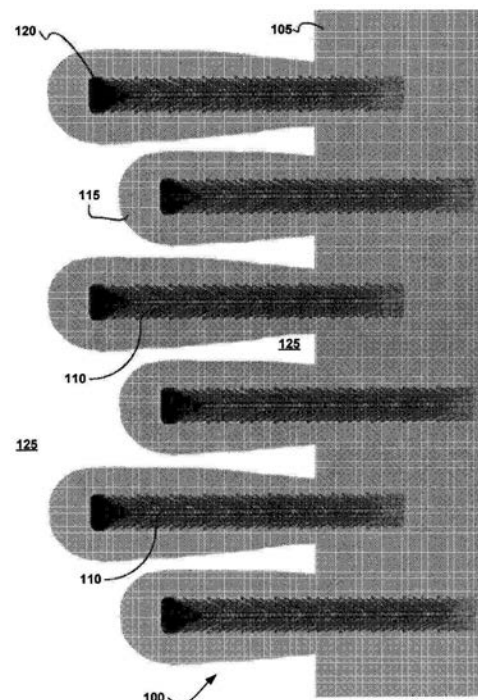
(54) 【発明の名称】 支持フィラメントを含むハイブリッドエネルギー貯蔵デバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高容量かつ高寿命なシリコン系電極構造の提供。

【解決手段】導電性基板105と、インターカレーション材料、及びその中に分布している1つ以上の電荷キャリアを可逆的に吸着するように選択された複数のナノ粒子を備えるインターカレーション材料層115とを含み、インターカレーション材料層115は複数の支持構造110を含み、複数の支持構造110は、複数の分離カーボンナノチューブを更に含み、前記複数の分離カーボンナノチューブは、導電性基板105に近接し、かつ導電性基板105から離されて配置されており、前記複数のナノ粒子のそれぞれは、内部ナノ粒子コア及び外部ナノ粒子層を含み、前記内部ナノ粒子コアはシリコンを含む、電極。

【選択図】図1A



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

導電性基板と、

前記導電性基板に連結したカーボンナノファイバであって、前記カーボンナノファイバの長さに沿って複数の露出したナノスケール端縁を有する、該カーボンナノファイバと、及び

前記カーボンナノファイバの少なくとも一部にわたり殻を形成するよう構成したインターカレーション材料とを備える、エネルギー貯蔵システム。

【請求項 2】

請求項 1、29、30 又は 31 記載のシステム又は方法において、前記露出したナノスケール端縁の各々は、多重黒鉛シートの端縁を含む、システム又は方法。

【請求項 3】

請求項 29、30、31、1 又は 2 記載のシステム又は方法において、前記露出したナノスケール端縁の各々は、前記インターカレーション材料の成長を制御するよう構成する、システム又は方法。

【請求項 4】

請求項 29、30、31、1～2 又は 3 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記露出したナノスケール端縁の各々は、カーボンナノファイバ内部への電荷キャリアの移動経路を生ずるよう構成する、システム又は方法。

【請求項 5】

請求項 29、30、31、1～3 又は 4 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記露出したナノスケール端縁の各々は、多重グラフェン端縁を含む、システム又は方法。

【請求項 6】

導電性基板と、

前記導電性基板に連結したカーボンナノファイバであって、前記カーボンナノファイバの長さに沿って複数のカップ状構体を有する、該カーボンナノファイバと、及び

前記カーボンナノファイバの少なくとも一部にわたり殻を形成するよう構成したインターカレーション材料とを備える、エネルギー貯蔵システム。

【請求項 7】

請求項 29、30、31、1～5 又は 6 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記カップ状構体の各々は、多重黒鉛シートを有する壁を含む、システム又は方法。

【請求項 8】

請求項 29、30、31、1～6 又は 7 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記カップ状構体の各々は、前記インターカレーション材料の成長を制御するよう構成する、システム又は方法。

【請求項 9】

導電性基板と、

前記導電性基板に連結したカーボンナノファイバと、及び

前記カーボンナノファイバの少なくとも一部にわたり殻を形成するよう構成したインターカレーション材料であって、前記カーボンナノファイバの長さに沿って羽根状構体となるよう配置した、該インターカレーション材料とを備える、エネルギー貯蔵システム。

【請求項 10】

導電性基板と、

前記導電性基板に連結したカーボンナノファイバと、及び

前記カーボンナノファイバの少なくとも一部にわたり殻を形成するよう構成したインタ

10

20

30

40

50

ーカレーション材料であって、前記インターカレーション材料の膨張が前記カーボンナノファイバから、前記インターカレーション材料が剥離しないよう構成した、該インターカレーション材料と
を備える、エネルギー貯蔵システム。

【請求項 1 1】

請求項 2 9、3 0、3 1、1 ~ 9 又は 1 0 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記膨張は、前記カーボンナノファイバに対して半径方向の膨張とする、システム又は方法。

【請求項 1 2】

請求項 2 9、3 0、3 1、1 ~ 1 0 又は 1 1 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記膨張は、前記カーボンナノファイバに配置したインターカレーション材料の部分相互間における膨張とする、システム又は方法。

10

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 1 又は 1 2 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、さらに、前記インターカレーション材料に接触しかつ電荷キャリアを含む電解質を備える、システム又は方法。

【請求項 1 4】

請求項 2 9、3 0、3 1、1 3 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記電解質は固相電解質とする、システム又は方法。

【請求項 1 5】

20

請求項 2 9、3 0、3 1、1 3 又は 1 4 記載のシステム又は方法において、前記電荷キャリアはリチウムを含む、システム又は方法。

【請求項 1 6】

請求項 2 9、3 0、3 1、1 ~ 1 4 又は 1 5 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記カーボンナノファイバは、前記基板に取付けた垂直方向に整列した複数のカーボンナノファイバのうちの 1 つとする、システム又は方法。

【請求項 1 7】

請求項 2 9、3 0、3 1、1 ~ 1 5 又は 1 6 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記導電性の基板、前記カーボンナノファイバ及びインターカレーション材料は、アノードとして機能するよう構成する、システム又は方法。

30

【請求項 1 8】

請求項 1 7 記載のシステム又は方法において、さらに、前記電解質に接触するカソードを備える、システム又は方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 7 又は 1 8 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記カーボンナノファイバは、直接前記導電性の基板に取付ける、システム又は方法。

【請求項 2 0】

請求項 2 8、2 9、3 0、3 1、1 ~ 1 8 又は 1 9 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記インターカレーション層はシリコンを含む、システム又は方法。

【請求項 2 1】

40

請求項 2 9、3 0、3 1、1 ~ 1 9 又は 2 0 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記カーボンナノファイバは、前記カーボンナノファイバの前記露出した端縁にインターカレーション材料の構体を成長させるよう構成する、システム又は方法。

【請求項 2 2】

請求項 2 9、3 0、3 1、1 ~ 1 9 又は 2 0 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記カーボンナノファイバは、結合剤を使用して前記導電性の基板に間接的に取付ける、システム又は方法。

【請求項 2 3】

請求項 2 9、3 0、3 1、1 ~ 2 1 又は 2 2 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記カップ状構体は、カップ状断面を有する螺旋体を含む、システム又は方

50

法。

【請求項 24】

請求項 1～22 又は 23 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記カーボンナノファイバ及びインターカレーション材料は、 $2752 \sim 3650 \text{ mAh g}^{-1}$ の Li^+ 挿入容量、及び 100 充電/放電サイクルに対して前記挿入容量の少なくとも 85% 保持を生ずる、システム又は方法。

【請求項 25】

請求項 29、30、31、1～23 又は 24 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記インターカレーション材料は、 $0.1 \sim 4.0 \mu\text{m}$ の公称厚さを有する層として配置する、システム又は方法。

10

【請求項 26】

請求項 29、30、31、1～24 又は 25 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記カーボンナノファイバは $3 \sim 200 \mu\text{m}$ の長さとする、システム又は方法。

【請求項 27】

請求項 1～25 又は 26 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、さらに、前記インターカレーション材料に取付けた複数のナノ粒子を備え、各ナノ粒子は、電荷キャリアがファラデー反応によりナノ粒子表面に吸着し得る表面効果優勢部位を生ずる構成とする、システム又は方法。

【請求項 28】

請求項 29、30、31、1～26 又は 27 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記カーボンナノファイバ及びインターカレーション材料は、 Li^+ 挿入容量が充電率を 2C から 8C に上昇させるにつれて増大するよう構成する、システム又は方法。

20

【請求項 29】

エネルギー貯蔵デバイスを生産する方法であって、
導電性の基板を準備するステップと、
前記導電性の基板にカーボンナノファイバを付加するステップであり、前記カーボンナノファイバの各々は、前記カーボンナノファイバの長さに沿って複数の露出したナノスケール端縁を有する、該カーボンナノファイバ付加ステップと、及び
前記カーボンナノファイバにインターカレーション材料を塗布する塗布ステップであり、前記インターカレーション材料は電荷キャリアのインターカレーションを生ずる構成とした、該塗布ステップと
を有する、方法。

30

【請求項 30】

エネルギー貯蔵デバイスを生産する方法であって、
導電性の基板を準備するステップと、
前記導電性の基板にカーボンナノファイバを付加するステップであり、前記カーボンナノファイバの各々は、前記カーボンナノファイバの長さに沿って複数のカップ状構体を有する、該カーボンナノファイバ付加ステップと、及び
前記カーボンナノファイバにインターカレーション材料を塗布する塗布ステップであり、前記インターカレーション材料は電荷キャリアのインターカレーションを生ずる構成とした、該塗布ステップと
を有する、方法。

40

【請求項 31】

エネルギー貯蔵デバイスを生産する方法であって、
導電性の基板を準備するステップと、
前記導電性の基板にカーボンナノファイバを付加するステップと、及び
前記カーボンナノファイバにインターカレーション材料を塗布する塗布ステップであり、前記インターカレーション材料は電荷キャリアのインターカレーションを生ずる構成と

50

し、また前記インターカレーション材料は前記カーボンナノファイバの長さに沿って羽根状構体となるよう配置する、該塗布ステップとを有する、方法。

【請求項 3 2】

請求項 2 9 , 3 0 又は 3 1 記載の方法において、さらに、前記インターカレーション材料に接触しかつ電荷キャリアを含む電解質を付加するステップを有する、方法。

【請求項 3 3】

請求項 2 9 ~ 3 1 又は 3 2 のうちいずれか一項記載の方法において、前記カーボンナノファイバは、前記基板に取付けて垂直方向に整列するカーボンナノファイバとする、方法。

10

【請求項 3 4】

請求項 2 9 ~ 3 2 又は 3 3 のうちいずれか一項記載の方法において、前記導電性の基板、前記カーボンナノファイバ及びインターカレーション材料は、アノードとして機能するよう構成する、方法。

【請求項 3 5】

請求項 2 9 ~ 3 3 又は 3 4 のうちいずれか一項記載の方法において、さらに、前記電解質に接触するカソードを備える、方法。

【請求項 3 6】

請求項 2 9 ~ 3 4 又は 3 5 のうちいずれか一項記載の方法において、前記カーボンナノファイバは、直接前記導電性の基板に取付ける、方法。

20

【請求項 3 7】

請求項 2 9 ~ 3 5 又は 3 6 のうちいずれか一項記載の方法において、さらに、前記インターカレーション材料に複数のナノ粒子を取付けるステップを有し、各ナノ粒子は、電荷キャリアがファラデー反応によりナノ粒子表面に吸着し得る表面効果優勢部位を生ずる構成とする、方法。

【請求項 3 8】

請求項 1 ~ 2 7 又は 2 8 のうちいずれか一項記載のシステム又は方法において、前記インターカレーション材料は、前記カーボンナノファイバの先端における第 1 シリコン構体及び前記カーボンナノファイバの長さに沿う第 2 シリコン構体を有する、方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願の相互参照

本出願は

2 0 1 3 年 2 月 2 7 日出願の米国非仮特許出願第 1 3 / 7 7 9 , 4 0 9 号の一部継続出願、

2 0 1 2 年 1 2 月 2 1 日出願の米国非仮特許出願第 1 3 / 7 2 5 , 9 6 9 号の一部継続出願であり、また、

2 0 1 2 年 7 月 3 日出願の米国仮特許出願第 6 1 / 6 6 7 , 8 7 6 号、

2 0 1 2 年 7 月 3 0 日出願の米国仮特許出願第 6 1 / 6 7 7 , 3 1 7 号、

40

2 0 1 3 年 3 月 2 9 日出願の米国仮特許出願第 6 1 / 8 0 6 , 8 1 9 号及び

2 0 1 3 年 1 月 1 4 日出願の米国仮特許出願第 6 1 / 7 5 2 , 4 3 7 号

の恩典及び優先権を主張する。

本出願は、さらに、すべて 2 0 1 3 年 3 月 2 6 日出願の米国非仮特許出願第 1 3 / 7 7 9 , 4 7 2 号、同第 1 3 / 7 7 9 , 5 2 2 号、及び同第 1 3 / 7 7 9 , 5 7 1 号に関連する。

【0 0 0 2】

上述したすべての米国仮特許出願及び米国非仮特許出願の開示は参照によって本明細書に組込まれるものとする。

【0 0 0 3】

50

本発明は、限定しないが、電池、キャパシタ及び燃料電池を含むエネルギー貯蔵デバイス分野に関する。

【背景技術】

【0004】

再充電可能なりチウムイオン電池は、携帯電子機器、電動工具、及び未来の電気自動車における電源のための重要な電氣的エネルギー貯蔵デバイスである。固有エネルギー容量、充電／放電速度、及びサイクル稼働寿命を向上させることはより広い用途にとって重要である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

現在市販されているリチウムイオン電池においては、黒鉛又は他の炭素質材料をアノード（負極）として使用し、このアノードは、完全にインターカレートされた LiC_6 化合物を形成することにより 372mAh/g の理論的容量限界を有する。これに対し、シリコンは、完全にインターカレートされた合金 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ を形成することにより $4,200\text{mAh/g}$ の相当高い理論比容量（比湧出量）を有する。しかし、 $\sim 300 \sim 400\%$ にも達するリチオ化された Si の大きな体膨張は大きな構造的応力を生じ、過去には必ず破損及び機械的故障に至り、このことが従来 Si アノードの寿命を大きく制限していた。

【課題を解決するための手段】

20

【0006】

幾つかの実施形態において、電力貯蔵デバイスは、非晶質シリコン層で同軸状に被覆した垂直方向整列カーボンナノファイバ（ VACNFs : vertically aligned carbon nanofibers）のアレイを組込むことにより、高性能リチウムイオンアノードにおけるハイブリッドコア殻 NW （ナノワイヤ）を有する。垂直方向整列 CNF は、多重壁付きカーボンナノチューブ（ MWCNTs : multiwalled carbon nanotubes）を有し、この MWCNTs は、随意的に DC バイアスをかけたプラズマ化学蒸着（ PECVD : plasma chemical vapor deposition）プロセスを用いて Cu 基板上に成長させる。この方法で成長させたカーボンナノファイバ（ CNFs ）は一般的な MWCNTs 及び従来の固体カーボンナノファイバの中空構造とは異なるどくじの内部形態を有することができる。際立った特性の1つは、これら CNFs は、随意的にほぼ中空中心チャネルに沿って一連の竹状の節により構成されている点である。この微細構造は、本明細書の他の箇所で説明する円錐状黒鉛カップのスタックに起因するものと思われる。より長いスケールではこれら PECVD で成長した CNFs は、一般的に基板表面に対し直交するよう均一に整列し、互いに具合よく離れる。 CNFs はいかなる絡み合いもなく、又は僅かしか絡み合いがなく、したがって、 VACNF アレイと称されるブラシ状構体を形成する。個別 CNF の直径は所望の機械的強度が得られるよう選択し、これにより VACNF アレイが堅牢で Si 堆積、及び湿潤電気化学検査にわたり無欠性を保持できるようにする。

30

【0007】

本発明の種々の実施形態は、 VACNFs 以外の支持フィラメントタイプを有する。これら支持フィラメントとしては、例えば、ナノワイヤ、カーボンシート又は本明細書に記載する他の構体があり得る。他の実施形態は何らの支持フィラメントを有することなく、代わりに結合剤を使用する。

40

【0008】

本発明の種々の実施形態は、導電性の基板と、前記導電性基板に成長させた垂直方向に整列する複数のカーボンナノファイバであって、前記カーボンナノファイバは、複数の多重壁付きカーボンナノチューブを含む、該カーボンナノファイバと、及び1種又は複数種の電荷キャリアを含む電解質とを備える、エネルギー貯蔵システムを包含する。

【0009】

本発明の種々の実施形態は、導電性の基板と、前記導電性基板に成長させたカーボンナ

50

ノファイバと、及び前記垂直方向に整列する複数のカーボンナノファイバ上に配置したインターカレーション材料の層であって、1グラムのインターカレーション材料あたり約1,500~4,000mAhのリチウムイオン貯蔵容量を有するよう構成した、該インターカレーション材料の層とを備える、エネルギー貯蔵システムを包含する。

【0010】

本発明の種々の実施形態は、導電性の基板と、前記導電性の基板に成長させたカーボンナノファイバと、及び前記垂直方向に整列する複数のカーボンナノファイバ上に配置したインターカレーション材料の層であって、インターカレーション材料のイオン貯蔵容量が1C及び3Cの充電率でほぼ同一になるよう構成した、該インターカレーション材料の層とを備える、エネルギー貯蔵システムを包含する。

10

【0011】

本発明の種々の実施形態は、エネルギー貯蔵デバイスを生産する方法を包含し、この方法は、基板を準備するステップと、前記基板上にカーボンナノファイバを成長させる成長ステップであって、前記カーボンナノファイバは積層コーン構体を有する、該成長ステップと、及び前記カーボンナノファイバにインターカレーション材料を塗布する塗布ステップであって、前記インターカレーション材料は電荷キャリアをインターカレーションするよう構成した、該塗布ステップとを有する。

【0012】

本発明の種々の実施形態は、1種又は複数種の電荷キャリアを含む電解質と、導電性の基板と、前記基板に取付けた垂直方向に整列する複数の支持フィラメントと、各支持フィラメント上に配置したインターカレーション材料であって、インターカレーション材料のバルク内に電荷キャリアの構成メンバーを可逆的に吸着するよう構成した、該インターカレーション材料と、前記インターカレーション材料に配置し、かつ複数のナノ粒子を含む結合剤であって、各ナノ粒子は、前記電荷キャリアの構成メンバーをファラデー反応によりナノ粒子表面に吸着し得る表面効果優勢部位を生ずる構成とする、該結合剤とを備える、エネルギー貯蔵システムを包含する。

20

【0013】

本発明の種々の実施形態は、1種又は複数種の電荷キャリアを含む電解質と、導電性の基板と、前記基板に取付けた垂直方向に整列する複数の支持フィラメントと、各支持フィラメント上に配置したインターカレーション材料であって、インターカレーション材料のバルク内に電荷キャリアの構成メンバーを可逆的に吸着するよう構成した、該インターカレーション材料と、前記インターカレーション材料に配置し、かつ複数の表面効果優勢部位を含む結合剤であって、前記表面効果優勢部位は、前記電荷キャリアが前記インターカレーション材料内にインターカレーションする触媒作用を行うよう構成した、該結合剤と、を備える、エネルギー貯蔵システムを包含する。

30

【0014】

本発明の種々の実施形態は、1種又は複数種の電荷キャリアを含む電解質と、導電性の基板と、インターカレーション材料であって、インターカレーション材料のバルク内に電荷キャリアの構成メンバーを可逆的に吸着するよう構成した、該インターカレーション材料と、前記インターカレーション材料に配置し、かつ複数のナノ粒子を含む結合剤であって、前記ナノ粒子は、前記電荷キャリアの構成メンバーをファラデー反応によりナノ粒子表面に吸着し得る表面効果優勢部位を生ずるよう構成した、該結合剤と、を備える、エネルギー貯蔵システムを包含する。

40

【0015】

本発明の種々の実施形態は、カソードと、1種又は複数種の電荷キャリアを含む電解質によって前記カソードから分離したアノードとを備え、前記アノードは、前記電荷キャリアをインターカレートし、また電子を第1反応電位で前記電荷キャリアに提供するよう構成したインターカレーション材料と、電子を第2反応電位で前記電荷キャリアに提供し得る表面効果優勢部位を含む複数のナノ粒子とを有し、前記第1反応電位と前記第2反応電位との差の絶対値は2.4V未満とする、エネルギー貯蔵システムを包含する。

50

【 0 0 1 6 】

本発明の種々の実施形態は、電荷貯蔵デバイスのアノードに電位勾配を確立する電位勾配確立手段であって、前記アノードは、電解質、複数の表面効果優勢部位、インターカレーション材料及び基板を有する、該電位勾配確立手段と、1つの表面効果優勢部位で前記電解質における電荷キャリアを受取る手段と、前記電荷キャリアにおける電子を前記表面効果優勢部位から受取る手段と、並びに前記インターカレーション材料における電荷キャリアを受取る手段とを備える、システムを包含する。

【 0 0 1 7 】

本発明の種々の実施形態は、エネルギー貯蔵デバイスを生産する方法を包含し、この方法は、導電性の基板を準備するステップと、前記基板上に支持フィラメントを成長させるステップと、インターカレーション材料を前記支持フィラメントに塗布する塗布ステップであって、前記インターカレーション材料は電荷キャリアをインターカレーションするよう構成した、該塗布ステップと、及び前記インターカレーション材料のごく近傍に複数の表面効果優勢部位を塗布するステップとを有する。

10

【 0 0 1 8 】

本発明の種々の実施形態は、アノードを生産する方法を包含し、この方法は、導電性の基板を準備するステップと、結合材料、表面効果優勢部位及びインターカレーション材料を混合する混合ステップであって、前記表面効果優勢部位は、第1反応電位で電子を電荷キャリアから受取るよう構成し、また前記インターカレーション材料は、第2反応電位で電荷キャリアを受取る又は電荷キャリアからの電子を受取るよう構成した、該混合ステップと、並びに結合材料、表面効果優勢部位及びインターカレーション材料を前記基板に塗布するステップとを有する。

20

【 0 0 1 9 】

本発明の種々の実施形態は、エネルギー貯蔵デバイスを生産する方法を包含し、この方法は、導電性の基板を準備するステップと、前記基板上に支持フィラメントを準備するステップと、インターカレーション材料を前記支持フィラメントに塗布する塗布ステップであって、前記インターカレーション材料は電荷キャリアをインターカレーションするよう構成した、該塗布ステップと、及び表面効果優勢部位を前記支持フィラメントに添加するステップとを有する。

30

【 0 0 2 0 】

本発明の種々の実施形態は、電荷貯蔵デバイスを充電する方法を包含し、この方法は、電荷貯蔵デバイスのカソードとアノードとの間に電位を確立する電位確立ステップであって、前記電荷貯蔵デバイスは電解質を含む、該電位確立ステップと、前記アノードにおける表面効果優勢部位で前記電解質の第1電荷キャリアを受取るステップと、前記アノードにおける電子を前記第1電荷キャリアに転移させるステップと、前記アノードにおけるインターカレーション材料で前記電解質における第2電荷キャリアを受取るステップと、前記インターカレーション材料からの電子を前記第2電荷キャリアに転移させるステップと、を有する。

40

【 0 0 2 1 】

本発明の種々の実施形態は、電荷貯蔵デバイスを充電する方法を包含し、この方法は、電荷貯蔵デバイスのアノードに電位勾配を確立する電位勾配確立ステップであって、前記アノードは、電解質、表面効果優勢部位を持つ複数のナノ粒子、インターカレーション材料及び基板を含む、該電位勾配確立ステップと、前記表面効果優勢部位の1つで前記電解質における第1電荷キャリアを受取るステップと、前記表面効果優勢部位からの前記第1電荷キャリアに電子を転移させるステップと、前記アノードにおけるインターカレーション材料で第2電荷キャリアを受取るステップと、前記インターカレーション材料からの電子を前記第2電荷キャリアに転移させるステップと、を有する。

【 0 0 2 2 】

本発明の種々の実施形態は、導電性の基板と、前記導電性の基板に連結したカーボンナノファイバ又は他の支持フィラメントであって、前記カーボンナノファイバは、前記カー

50

ボンナノファイバの長さに沿って複数の露出したナノスケール端縁を有する、該カーボンナノファイバと、及び前記カーボンナノファイバの少なくとも一部にわたり殻を形成するよう構成したインターカレーション材料とを備える、エネルギー貯蔵システムを包含する。

【0023】

本発明の種々の実施形態は、電池又は電極のようなエネルギー貯蔵システムを包含し、このエネルギー貯蔵システムは、導電性の基板と、前記導電性の基板に連結したカーボンナノファイバ又は他の支持フィラメントであって、前記カーボンナノファイバは、前記カーボンナノファイバの長さに沿って複数のカップ状構体を有する、該カーボンナノファイバと、及び前記カーボンナノファイバの少なくとも一部にわたり殻を形成するよう構成したインターカレーション材料とを備える。

10

【0024】

本発明の種々の実施形態は、導電性の基板と、前記導電性の基板に連結したカーボンナノファイバ又は他の支持フィラメントと、及び前記カーボンナノファイバの少なくとも一部にわたり殻を形成するよう構成したインターカレーション材料であって、前記カーボンナノファイバの長さに沿う羽根状構体に配置する、該インターカレーション材料とを備える、エネルギー貯蔵システムを包含する。

【0025】

本発明の種々の実施形態は、導電性の基板と、前記導電性の基板に連結したカーボンナノファイバと、及び前記カーボンナノファイバの少なくとも一部にわたり殻を形成するよう構成したインターカレーション材料であって、前記インターカレーション材料の膨張により前記インターカレーション材料が前記カーボンナノファイバから剥離しないよう構成した、該インターカレーション材料とを備える、エネルギー貯蔵システムを包含する。

20

【0026】

本発明の好適な実施形態は、エネルギー貯蔵デバイスを生産する方法を包含し、この方法は、導電性の基板を準備するステップと、前記導電性の基板にカーボンナノファイバを付加するステップであり、前記カーボンナノファイバの各々は、前記カーボンナノファイバの長さに沿って複数の露出したナノスケール端縁を有する、該カーボンナノファイバ付加ステップと、及び前記カーボンナノファイバにインターカレーション材料を塗布する塗布ステップであり、前記インターカレーション材料は電荷キャリアのインターカレーションを生ずる構成とした、該塗布ステップと、を有する。

30

【0027】

本発明の好適な実施形態は、エネルギー貯蔵デバイスを生産する方法を包含し、この方法は、導電性の基板を準備するステップと、前記導電性の基板にカーボンナノファイバを付加するステップであり、前記カーボンナノファイバの各々は、前記カーボンナノファイバの長さに沿って複数のカップ状構体を有する、該カーボンナノファイバ付加ステップと、及び前記カーボンナノファイバにインターカレーション材料を塗布する塗布ステップであり、前記インターカレーション材料は電荷キャリアのインターカレーションを生ずる構成とした、該塗布ステップとを有する。

40

【0028】

本発明の好適な実施形態は、エネルギー貯蔵デバイスを生産する方法を包含し、この方法は、導電性の基板を準備するステップと、前記導電性の基板にカーボンナノファイバを付加するステップと、及び前記カーボンナノファイバにインターカレーション材料を塗布する塗布ステップであり、前記インターカレーション材料は電荷キャリアのインターカレーションを生ずる構成とし、また前記インターカレーション材料は前記カーボンナノファイバの長さに沿って羽根状構体となるよう配置する、該塗布ステップと、を有する。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1A】本発明の種々の実施形態による、基板上に成長させた複数のCNFを有するCNFアレイを示す。

50

【図 1 B】本発明の種々の実施形態による、基板上に成長させた複数の C N F を有する C N F アレイを示す。

【図 2 A】本発明の種々の実施形態による、異なる状態で垂直方向に整列する複数の C N F を示す。

【図 2 B】本発明の種々の実施形態による、異なる状態で垂直方向に整列する複数の C N F を示す。

【図 2 C】本発明の種々の実施形態による、異なる状態で垂直方向に整列する複数の C N F を示す。

【図 3 A】本発明の種々の実施形態による、C N F の細部を示す。

【図 3 B】本発明の種々の実施形態による、C N F の細部を示す。

【図 3 C】本発明の種々の実施形態による、C N F の細部を示す。

【図 4】本発明の種々の実施形態による、C N F の積層コーン構造の概略図を示す。

【図 5】図 5 A は、本発明の種々の実施形態による、 $\sim 3 \mu\text{m}$ ($3 \mu\text{m}$ まで) の長さを有する C N F の電気化学特性を示す。図 5 B は、本発明の種々の実施形態による、 $\sim 3 \mu\text{m}$ ($3 \mu\text{m}$ まで) の長さを有する C N F の電気化学特性を示す。図 5 C は、本発明の種々の実施形態による、 $\sim 3 \mu\text{m}$ ($3 \mu\text{m}$ まで) の長さを有する C N F の電気化学特性を示す。

【図 6 A】本発明の種々の実施形態による、 $3 \mu\text{m}$ の長さを有する C N F の走査電子顕微鏡画像を示す。

【図 6 B】本発明の種々の実施形態による、 $3 \mu\text{m}$ の長さを有する C N F の走査電子顕微鏡画像を示す。

【図 6 C】本発明の種々の実施形態による、 $3 \mu\text{m}$ の長さを有する C N F の走査電子顕微鏡画像を示す。

【図 7】図 7 A は、本発明の種々の実施形態による、リチウムイオン電池アノード（負極）として S i 層を有する C N F を使用して得られた結果を示す。図 7 B は、本発明の種々の実施形態による、リチウムイオン電池アノードとして S i 層を有する C N F を使用して得られた結果を示す。図 7 C は、本発明の種々の実施形態による、リチウムイオン電池アノードとして S i 層を有する C N F を使用して得られた結果を示す。

【図 8】本発明の種々の実施形態による、C N F アレイの容量が充電率とともにどのように変化するかを示す。

【図 9】本発明の種々の実施形態による、C N F アレイのラマンスペクトルを示す。

【図 10】図 10 A は、本発明の種々の実施形態による、 Li^+ インターカレーション及び脱離（エクストラクション）容量の変動、及び 15 回の充放電サイクルにわたるクーロン効率の変動を示す。図 10 B は、本発明の種々の実施形態による、 Li^+ インターカレーション及び脱離（エクストラクション）容量の変動、及び 15 回の充放電サイクルにわたるクーロン効率の変動を示す。図 10 C は、本発明の種々の実施形態による、 Li^+ インターカレーション及び脱離（エクストラクション）容量の変動、及び 15 回の充放電サイクルにわたるクーロン効率の変動を示す。

【図 11 A】本発明の種々の実施形態による、新たに準備した C N F アレイの走査電子顕微鏡画像を示す。

【図 11 B】本発明の種々の実施形態による、新たに準備した C N F アレイの走査電子顕微鏡画像を示す。

【図 11 C】本発明の種々の実施形態による、新たに準備した C N F アレイの走査電子顕微鏡画像を示す。

【図 11 D】1 個より多い C N F を含むナノファイバ/シリコン錯体の断面図を示す。

【図 12】本発明の種々の実施形態による、長さ $10 \mu\text{m}$ のファイバを含むカーボンナノファイバのアレイを示す。

【図 13】本発明の種々の実施形態による、C N F アレイ及び / 又は C N F を生産する方法を示す。

【図 14 A】本発明の種々の実施形態による、出力増強材料を含有する C N F を示す。

【図 14 B】本発明の種々の実施形態による、図 14 A に示す出力増強材料の細部を示す

10

20

30

40

50

す。

【図 1 4 C】本発明の種々の実施形態による、図 1 4 A に示す代替的出力増強材料の細部を示す。

【図 1 5】本発明の種々の実施形態による、出力増強材料、及びインターカレーション材料で被覆した非整列 C N F を含有する電極表面を示す。

【図 1 6】本発明の種々の実施形態による、出力増強材料、非整列 C N F 及びフリーなインターカレーション材料を含有する電極表面を示す。

【図 1 7】本発明の種々の実施形態による、C N F が無い、インターカレーション材料及び出力増強材料を含有する電極表面を示す。

【図 1 8】本発明の種々の実施形態による、C N F の近傍に密集配置した表面効果優勢部位を有する電極表面を示す。

【図 1 9】本発明の種々の実施形態による、フリーなインターカレーション材料の近傍に密集配置した表面効果優勢部位を有する電極表面を示す。

【図 2 0】本発明の種々の実施形態による、フリーなインターカレーション材料の近傍に密集配置した表面効果優勢部位を有する電極表面を示す。

【図 2 1】本発明の種々の実施形態による、電極表面を作製する方法を示す。

【図 2 2】本発明の種々の実施形態による、電荷貯蔵デバイスを動作させる方法を示す。

【発明を実施するための形態】

【0030】

図 1 A 及び 1 B は、本発明の種々の実施形態による、導電性基板 1 0 5 上に成長させた複数の C N F 1 1 0 を有する C N F アレイ 1 0 0 を示す。図 1 A において C N F アレイ 1 0 0 は L i が脱離した（放電された）状態を示し、図 1 A において C N F アレイ 1 0 0 は L i が挿入された（充電された）状態を示す。本明細書で詳述するこれら及び他の実施形態における C N F 1 1 0 は、随意的に垂直方向に整列する。C N F 1 1 0 は、C u 製の基板 1 0 5 上に D C でバイアスしたプラズマ化学蒸着（P E C V D）プロセスを用いて成長させる。上述したように、この方法で成長させた C N F 1 1 0 は独特な形態を有し、この形態は、積層させたカップ又はコーン又は螺旋体に類似する円錐状黒鉛構体のスタックを有する。このことは、リチウムのインターカレーションを容易にする極めて微細な構体を生ずる。この構体は、本明細書の他の箇所で「積層コーン」と称することもある。より大きい長さスケールでは、これら C N F 1 1 0 は、代表的には基板に直交して均一に整列し、また互いに十分分離している。個別の C N F の直径は所望の機械的強度が得ることができるよう選択し、これにより C N F アレイ 1 0 0 が堅牢となり、また S i 堆積及びウェットな電気化学サイクル中に一体性を保持できる。随意的にシード層を使用して基板 1 0 5 上に C N F 1 1 0 を成長させるようにする。使用にあたり、C N F アレイ 1 0 0 は電解質 1 2 5 に接触するように配置し、この電解質 1 2 5 は固体若しくは液体、又は固体及び液体の組合せとすることができ、またリチウムイオンのような電荷キャリアを 1 種類又は複数種類含むものとする。この C N F 1 1 0 は、電解質 1 2 5 の一部が C N F 1 1 0 間に位置するよう構成する、及び / 又は C N F 1 1 0 間にギャップが介在して基板 1 0 5 を準備できるよう構成する。

【0031】

図 1 A 及び 1 B に示す個別の C N F 1 1 0 の公称直径は、1 0 0 ~ 2 0 0 n m の間であるが、7 5 ~ 3 0 0 n m の間、又は他の範囲内の値もあり得る。C N F 1 1 0 は、随意的に長さに沿ってテーパ付きとする。本明細書に記載の技術を用いて生産した C N F 1 1 0 は、軸線に沿って優れた導電性（ $\sigma = \sim 2.5 \times 10^5 \text{ S/m}$ ）を有し、また基板 1 0 5 に対して強いオーミック接触を形成する。C N F 1 1 0 相互間の開いた空間により、各 C N F 1 1 0 上にシリコン層 1 1 5 を堆積させ、C N F 1 1 0 の先端に塊を有して徐々に薄くなる同軸状の殻（シェル）を形成することができる。この設計によれば、シリコン層 1 1 5 全体が C N F 1 1 0 に対して電氣的に接続され、また充放電サイクル中に完全なアクティブ状態を維持することができる。シリコン層 1 1 5 にリチウムを合金化する際に生ずる拡張は、半径方向、例えば、C N F 1 1 0 の長さ寸法に直交する方向に容易に順応させ

ることができる。非Si被覆CNF110及びSi被覆CNF110の充放電容量及びサイクル安定性を比較することができる。シリコン層115を添加することにより、C/2のレートで3938mAh/g_{Si}にも達する顕著なLi⁺挿入(充電)容量が得られ、また110回のサイクル後に1944mAh/g_{Si}を保持した。この充電/放電率及び対応の容量は、Siナノワイヤ又はSi-Cナノ構体を使用する従来アーキテクチャよりも相当高い。図1A及び1Bは透視図である。

【0032】

種々の実施形態において、0.01~0.5、1.0、1.5、2.5、3.0、4.0、10、20、若しくは25μm(又はそれ以上の値)までの公称Si厚さを3μmの長さのCNF上に堆積させて、図1A及び1Bに示すようなCNFアレイ100を形成することができる。同様に、種々の実施形態において、0.01~0.5、1.0、1.5、2.5、3.0、4.0、10、20、若しくは25μm(又はそれ以上の値)までの公称Si厚さを10μmの長さのCNF上に堆積させてCNFアレイ100を形成することができる。幾つかの実施形態において、Siの公称厚さは、0.01μmとCNF110相互間平均距離との間における値とする。

【0033】

CNFアレイ100を使用すると、リチウムイオン貯蔵は、C/2のレートで4,000mAh/gまでも達する質量-比容量(比湧出量)が得られる。この容量は、同一パワーレートでSiナノワイヤ単独又は他のSiナノ構造カーボンハイブリッドで得られるよりも相当高い。この改善された性能は完全に活性化されたSi殻に起因するもので、この活性化は、このハイブリッドなアーキテクチャにおけるCNF110による有効的電荷収集及び短いLi⁺経路長によるものである。良好なサイクル安定性は110サイクルにわたり実証された。種々の実施形態において、CNFアレイ100におけるリチウムイオン貯蔵の貯蔵容量は、Siの1グラムあたり~750、1500、2000、2500、3000、3500又は4000mAhであるか、これら値間における任意の範囲内である。本明細書に使用する用語である「公称厚さ(nominal thickness)」(例えば、Siの)は、基板105上にそのアクセスのSiによる平坦層を生産するSi量である。例えば、1.0μmのSi公称厚さは、基板105上に直接堆積させる場合、Siの厚さ1.0μm層となるSi量である。公称厚さは従来既知の方法を用いて重量で容易に測定できるので公称厚さが報告される。1.0μmの公称厚さは、CNF110上により薄い厚さのSi層115となり、なぜならSiがCNF110の表面のより大きい面積にわたり分布するからである。

【0034】

図2A~2Cは、本発明の種々の実施形態による、~3μmの平均ファイバ長を有するCNFアレイ100を示す。図2A~2Cは、層さ電子顕微鏡(SEM)画像である。図2Aは、シリコン層115がなく垂直方向に整列した複数のCNF110を示す。図2Bは、シリコン層115を有して垂直方向に整列した複数のCNF110を示す。図2Cは、100回の充放電サイクルを受けた後の脱離(放電)状態における、垂直方向に整列した複数のCNF110を示す。CNF110は、Cu基板105に対してほぼ均一に垂直方向に整列し、また基板表面上にランダムに分布して強固に取付けられる。この研究で使用するサンプルは、~330nmの平均最近隣距離に対応して 1.11×10^9 CNFs/cm²(SEM頂面画像からカウントして)の平均面密度を有する。図2におけるCNF110の平均長さは、2.5~3.5μmの長さ範囲内にあるCNFの90%より多い(>90%)割合が~3.0μmである。直径は~80nmから240nmまでの範囲にわたり、平均は~147nmである。先端120における逆涙滴形のNi触媒が各CNF110の先端に存在し、CNF中心における中空チャンネルの蓋閉じをし、これによりPECVDプロセス中のCNF110成長を促進する。Ni触媒ナノ粒子のサイズは、各CNF110の直径を規定した。10μmにも達するより長いCNF110も、後述する幾つかの研究で使用した。

【0035】

幾つかの実施形態において、平均最最近隣距離は、200～450 nmの間、275～385 nmの間、300～360 nmの間等で変動し得る。さらに、CNF 110の平均長さは、～2～20の間、20～40の間、40～60の間、60～80の間、80～100の間、100～120の間、120～250 (μm)の間、又はそれ以上の間とすることができる。ミリメートル長もの長さでの標準カーボンナノファイバが従来知られている。種々の実施形態において、平均直径は、～50～125の間、100～200の間、125～175 (nm)の間、又は他の範囲内で変動し得る。

【0036】

非晶質Si層115はマグネトロンスパッタリングによってCNFアレイ100上に堆積させた。ブラシ状のCNFアレイ100の開放構造は、Siが深く沈降してアレイ内に達することができ、CNF 110相互間で共形構体を生ずることを可能にする。この結果、CNF先端における厚いSi被覆が形成されるのに続いてCNFの下方部分の周りに徐々に薄くなる同軸状Si殻が形成される場合、綿棒に類似する興味深いテーパ付きコア殻となる。Si堆積量は、スパッタリング中に水晶振動子マイクロバランス法(QCM: quartz crystal microbalance)を用いて平坦面上のSi膜の公称厚さによって特徴付けられる。Li⁺挿入/脱離容量は、公称厚さから導かれる総Si質量に正規化される。0.50 μmの公称厚さで、Si被覆CNF 110は互いに十分分離され、開放コア殻CNFアレイ構体(図2Bに示した)を形成した。この構体によれば、電解質が自由にSi層115の表面全体に到達できた。図示の実施形態において、平均先端直径は、Si層115を塗布する前のCNF 110の平均直径である～147 nmと比較すると、～457 nmであった。先端120における平均半径方向Si厚さは～155 nmであると見積もられた。この値は、大部分のSiがCNF全長に沿って広がっているため、明らかに0.50 μmの公称Si厚さよりも相当小さい。代替的实施形態において、10～1000、20～500、50～250、100～200 (nm)の範囲内、又は他の範囲内における他の半径方向Si厚さもみられる。本明細書の他の部分で詳述するように、CNF 110の積層コーンによれば、Si層115に付加する微細構造をもたらす。積層コーン構体は、随機的にスパイラル成長パターンの結果とし、断面で見たとき積層コーン構体となる。

【0037】

図3A～3Cにおける透過電子顕微鏡(TEM)画像は、さらに、Si被覆CNF 110の構造的細部を示す。Si厚さ～390 nmのSi層115を、直径～210 nmのCNF 110における先端120上に直接作製した。綿棒状Si層115の最大部分は、先端120の終端近傍に現れる直径が～430 nmであった。CNF 110周りの同軸状Si層115は、変調コントラストを有する羽毛状の肌理(テクスチャ)を示し、先端上方における均一Si堆積部とは明らかに異なる(図3A参照)。この状態は、PECVD成長させたCNF 110の積層コーン微細構造の結果でありそうである。文献からは、このようなCNF 110は、CNF 110の中心軸線に沿って不均一に積層したカップ状黒鉛構体を含むことが知られている。CNF 110の直径におけるこのような変動を使用することは、本願人所有の2010年10月13日に出願された米国特許出願第12/904,113号に開示されている。

【0038】

各CNFの長さに沿う積層コーン構体は、図3Bに破線で明示されるように、1～5個、5～15個、10個より多い数のカップ状黒鉛層により構成される。これら露出した端縁において、リチウムは黒鉛層相互間内に貫入することができる。分子レベルのスケールで、カップ状構体は、リチウムが相互反応できるグラフェン及び/又は黒鉛シートのコーンを有する。カップ端縁は、ナノスケールの端縁であり、またグラフェン端縁の特性を有することができるとともに、黒鉛層間でグラフェンシート間におけるような特性が見られる。カップ端縁は、垂直方向に整列したカーボンナノファイバにおける継ぎ目をもたらす。この継ぎ目を経てリチウムイオンが移動できる。VACNFの新規な微細構造は、CNF側壁の長さに沿う露出した黒鉛端縁、例えば、カップ端縁の積層体を生ずる。これらナ

ノスケール端縁は、グラフェン/黒鉛シート及びリボンで一般的に見られる端縁に類似する。これら露出カップ端縁は、変動するシリコン核形成速度の結果であり、したがって、変調したシリコン殻の肌理を生ずる。これら露出端縁は、さらに、VACNFコアとSi殻との間における良好な界面を形成し、このハイブリッド構体における迅速な電子移動を容易にする。Si殻における異なる2個の構体は、VACNFの成長プロセスを変動させることによって制御できる。カップ構体を有するVACNFの領域は羽毛状Si殻となるとともに、カップ構体を持たないVACNFの領域はVACNFの先端で見られるのと同様のSi構体を有する。VACNFは、随意的に、VACNFの長さに沿って並びに先端においてカップ積層構体を持たない領域を1つ又は複数有するよう構成する。代替的实施形態において、カーボンナノファイバに露出した黒鉛/グラフェン又は黒鉛端縁を有するカップ積層構体を設けるが、垂直方向に整列しない及び/又は基板に直接取付けることさえもしないようにする。「カップ積層」黒鉛微細構造の使用は本明細書の他の部分で詳述するが、黒鉛シートの露出ナノスケール端縁を作製する他の方法としては、酸を使用してカーボンナノチューブを解離(アンジップ)するものがある。このようにして作製した露出ナノスケール端縁は、Si殻を制御及び/又は固定する利点が得られることも期待され、また幾つかの実施形態において設けることができる。例えば、黒鉛ナノスケールリボンの端縁を使用して、これらリボンの周りにSi殻の成長に影響を与えるようにすることができる。

10

【0039】

本明細書に使用される用語「ナノファイバ」は、ナノスケール(1マイクロメートル未満)の少なくとも2つの寸法を有する構体を有することを意味する。これらナノファイバは、例えば、ワイヤ、チューブ及びリボンがあり、厚さ及び幅がナノスケールであるが、長さはナノスケールであってもなくてもよい。用語「ナノファイバ」は、厚さがナノスケールであるが、長さ及び幅の双方もナノスケールであるグラフェンシートを除外することを意味する。種々の実施形態において、本明細書に記載の支持フィラメントはナノファイバである。

20

【0040】

図3B及び3Cの解像度及びコントラストは制限されており、なぜなら電子ビームは数100ナノメートル厚さのCNF又はSi-CNFハイブリッドに貫通しなければならないからであり、しかし、構造的特性は、文献におけるより小さいCNFを使用する高解像度TEM観察では一貫している。この独自の構体はCNF側壁に沿って一群の破断した黒鉛端縁のクラスタを生じたものであり、これによりSi堆積中の核形成速度を変化させ、したがって、CNF110の側壁におけるSi層115の密度を変調させた。変調密度は、図3Aのボックス310(100nmの正方形)で示す超特大表面積のSi構体となる。Si層115の羽毛状Si構体は優れたリチウムイオン界面をもたらし、この結果、極めて高いLi容量及びCNFに対する迅速な電子移動を生ずる。図3Aにおいて、先端120における暗領域はCNF成長のためのニッケル触媒である。他の触媒を用いることもできる。

30

【0041】

図3B及び3Cはリチウムのインターカレーション/脱離サイクルの前(図3B)及び後(図3C)を記録した画像である。図3Cにおけるサンプルはリチウム脱離(放電)状態にあり、これは電気化学セルから取出したときのものである。図3Bにおける破線は、CNF110内の積層コーン黒鉛層を視覚的にガイダンス表示するものである。図3Cにおける長い破線はCNF110の側壁表面を表す。

40

【0042】

本明細書の他の部分で説明するように、CNF110の積層コーン構体は、一般的に使用されるカーボンナノチューブ(CNT)又は黒鉛とは格段に相違する。積層コーン構体は、標準的なカーボンナノチューブ又はナノワイヤに比べると、Si層115を付加しなくても、改善されたLi⁺挿入が得られる。例えば、CNF110の積層コーン黒鉛構体によれば、CNF110の側壁を経る(単に端部だけでなく)黒鉛層内へのLi⁺インタ

50

ーカレーションを可能にする。各 CNF 110 の壁を通過する Li^+ 移動経路は極めて短く（幾つかの実施形態においては D が $\sim 290 \text{ nm}$ である）、一般的に使用されるシームレスなカーボンナノチューブ（CNT）における開放端部からの長い経路とは全く異なる。図 4 は、CNF の積層コーン構体を模式的に示す。この特別な実施形態において、パラメータの平均値は以下の通り、すなわち、CNF 半径 $r_{\text{CNF}} = 74 \text{ nm}$ 、CNF 壁厚 $t_w = \sim 50 \text{ nm}$ 、黒鉛コーン角度 $\theta = 10^\circ$ 、及び黒鉛コーン長さ $D = t_w / \sin \theta = 290 \text{ nm}$ である。

【0043】

図 5 A ～ 5 C は $\sim 3 \mu\text{m}$ の長さを有する CNF 110 の電気化学特性を示す。この特性は図 4 につき説明した現象を示す。図 5 A は、 0.1 、 0.5 、及び 1.0 mV/s のスキャンレートにおける Li/Li^+ 参照電極に対する 1.5 V から 0.001 V までの電位のサイクリックボルタモグラム（CV）を示す。リチウムディスクをカウンタ電極として使用した。データは第 2 サイクルから取得し、また露出した幾何学的表面積に対して正規化した。図 5 B は、 $C/0.5$ 、 $C/1$ 、 $C/2$ のパワーレートにおける定電流充放電プロファイル（変化曲線）を示し、それぞれ 647 、 323 の電流密度及び 162 mA/g （推定カーボン質量に正規化した値）、又は 71.0 、 35.5 及び $17.8 \mu\text{A/cm}^2$ （幾何学的表面積に正規化した値）に対応する。図 5 C は、 $C/1$ 充放電レートにおけるサイクル数に対するインターカレーション容量及び脱離容量（左縦軸）及びクーロン効率（右縦軸）を示す。（ $C/1$ 放電レート = 1 時間、 $C/2$ 放電レート = 120 分、 $2C = C/0.5 = 30$ 分等。）

【0044】

一般的に未被覆 CNF 110 アノードの開路電位（OCP : open circuit potential）を示す新たに組立てた半電池（ハーフセル）は、 Li/Li^+ 参照電極に対して $\sim 2.50 \text{ V}$ から 3.00 V までであった。 0.001 V と 1.5 V との間において測定した CV は、電極電位が 1.20 V 未満であるとき Li^+ のインターカレーションが始まることを示す。OCP から 0.001 V までの第 1 サイクルは、溶媒、塩、及び不純物の堆積による必然的な保護層、すなわち、固体電解質相間（SEI : solid electrolyte interphase）の形成を引き起こし、したがって、大きなカソード電流を生じた。その後の CV は、より小さいがより安定した電流を示した。 Li^+ インターカレーションに関連するカソード電流は、 0.18 V で急峻なカソードピークが現れるまで電極電位を負側に掃引するとき緩慢に上昇した。下限の 0.001 V に達した後に電極電位を正側に逆転させるとき、リチウム脱離が 1.50 V までの全体範囲で観測され、連続的アノード電流及び 1.06 V における幅広のピークが示された。

【0045】

CNF アレイ 100 の CV 特性は、黒鉛内への段階的インターカレーション及び CNT の中空チャネル内への緩慢な Li^+ 拡散の特性とは幾分異なる。CNF 110 内へのリチウムイオン挿入は、その独自構体に起因して側壁から黒鉛層相互間へのインターカレーションにより起こり得る。図 3 C の TEM 画像は、CNF 110 内側の積層コーンにおける黒鉛スタックが、おそらく Li^+ インターカレーションで生ずる大きな体積変化に起因して、 Li^+ インターカレーション - 脱離サイクル中にいくらか分裂している状態を示す。幾つかの残渣及びナノ粒子が、CNF 110 内側並びに外面における白い物体として観測される。これらは側壁から CNF 内部への貫入を示す。

【0046】

図 5 B における定電流充放電プロファイルは、パワーレートが $C/2$ から $C/0.5$ （ $C/0.5$ は「 $2C$ 」とも称される）に増加するとき、 Li^+ 貯蔵容量が減少することを示す。パワーレート（とくに、 $C/1$ より高いパワーレート）間の比較を容易にするため、本発明者らは、文献で最も一般的に用いられている「 $2C$ 」よりも $C/0.5$ の分数表記を本明細書で使用する。 Li^+ インターカレーション及び脱離容量は、CNF 110 の推定質量（ $1.1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ ）に正規化し、この推定質量は、以下の平均パラメータ、すなわち、長さ（ $3.0 \mu\text{m}$ ）、密度（ $1.1 \times 10^9 \text{ CNF/cm}^2$ ）、外径（ 1

10

20

30

40

50

47 nm)、及び中空内径(49 nm、 $\sim 1/3$ の外径)を有する中空の垂直方向整列 CNF 構体に基づいて計算した。CNF 110 の中実な黒鉛壁の密度は黒鉛と同一(2.2 g/cm^3)であると仮定した。通常の C/2 では、インターカレーション容量は 430 mAh g^{-1} 、脱離容量は 390 mAh g^{-1} であり、双方とも黒鉛における 372 mAh g^{-1} の理論値よりも僅かに高い値であったが、このことは、SEI 形成及び CNF 110 内側における中空コンパートメント内への可逆 Li^+ 挿入に起因するものと思われる。脱離容量は、全パワーレートにおけるインターカレーション値の 90% よりも高いことが判明し、インターカレーション及び脱離双方の容量は、パワーレートが C/2 から C/1 に増加するとき $\sim 9\%$ 減少し、また C/1 から C/0.5 に増加するとき $\sim 20\%$ 減少した。

10

【0047】

充放電サイクル稼働の際に、インターカレーション容量は、C/1 における 20 サイクル後に 410 mAh g^{-1} から 370 mAh g^{-1} まで僅かに低下するとともに、脱離容量は、 375 mAh g^{-1} と 355 mAh g^{-1} との間の値に維持されることが判明した。全体クーロン効率(すなわち、インターカレーション容量に対する脱離容量の比)は、最初の 2 サイクルを除いて、CNF 110 表面上の SEI 形成に起因して $\sim 94\%$ であった。SEI 膜は、リチウムイオン拡散を可能にするが、電気絶縁して直列抵抗の増大を招く初期サイクル中に炭素質アノード上に容易に形成されることが知られている。TEM 画像(図 3C 参照)及び SEM 画像(図 6A 参照)は、充放電サイクル中に不均一な薄い膜が CNF 110 表面上に堆積したことを示す。幾つかの実施形態において、SEI は、CNF 110 の機械的強度を増加するシースとして作用し、他のポリマー被覆での研究で観測される溶媒の凝集性毛細管力によって CNF が微細な束に崩壊するのを防止する。

20

【0048】

図 6A ~ 6C は、本発明の種々の実施形態による、 $3 \mu\text{m}$ の長さを有する CNF 110 の走査電子顕微鏡画像を示す。図 6A は、インターカレーション/脱離サイクル後の脱リチオ化(放電)した CNF 110 を示す。図 6B は、100 サイクル後の脱リチオ化状態における Si 層 115 を含む CNF 110 を示す。図 6C は、100 サイクル後のリチオ化状態における Si 層 115 を含む CNF 110 を示す。これら画像は 45° の角度から見た斜視図である。

【0049】

図 7A ~ 7C は、リチウムイオン電池アノードとして Si 層 115 を有する CNF 110 を用いて得られた結果を示す。これら結果は、 $0.50 \mu\text{m}$ の公称 Si 厚さを用いて観測した。図 7A は、 0.10 、 0.50 及び 1.0 mV s^{-1} のスキャンレートにおける、 Li/Li^+ に対する 1.5 V と 0.05 V との間におけるサイクリックボルタモグラムを示す。測定値は、サンプルが 150 回の充放電サイクルを受けた後に取得し、また各スキャンレートにおける第 2 サイクルのデータを示す。図 7B は、サンプルを 120 サイクルにわたり C/0.5、C/1 及び C/2 のパワーレートにおける定電流充放電プロファイルを示す。すべてのプロファイルは各レートで第 2 サイクルから取得した。図 7C は、充放電サイクル数に対する挿入容量及び脱離容量(左縦軸)、並びに 2 の CNF アレイ 100(電極として使用)のクーロン効率(右縦軸)を示す。第 1 CNF アレイ 100 は、先ず C/10 レートでの 1 サイクル、C/5 レートでの 1 サイクル、及び C/2 レートでの 2 サイクルにより調整した。この後、残りの 96 サイクルに対して C/2 挿入レート及び C/5 脱離レートで検査した。塗りつぶし正方形及び空白正方形は、それぞれ挿入容量及び脱離容量を示す。第 2 電極は、先ず C/10、C/5、C/2、C/1、C/0.5 及び C/0.2 レートでそれぞれ 2 サイクルにより調整した。この後次の 88 サイクルに対して C/1 レートで検査した。双方の電極のクーロン効率は、塗りつぶし菱形(第 1 電極)及び空白菱形(第 2 電極)で示し、その大部分の 99% がオーバーラップする。

30

40

【0050】

図 7A における CV は Si ナノワイヤに極めて類似する特徴を示す。未被覆 CNF アレイ 110 と比較すると、 Li^+ 挿入のカソード波形及び Li^+ 脱離のアノード波形の双方

50

ともより低い値にシフトする（それぞれ～0.5 V及び0.7 V未満となる）。ピーク電流密度はSi層115の塗布後に10～30倍に上昇し、またスキャンレートに直接比例する。明らかに、Siへの合金形成Li⁺挿入は、黒鉛層相互間におけるLi⁺の緩慢な拡散によって制限される未被覆CNFへのインターカレーションよりも極めて迅速である。～0.28 VにおけるカソードピークはピュアなSiナノワイヤに対する研究では観察されなかった。Li-Si合金の非晶質Siへの転換を表す3つのアノードピークは、100～200 mVだけより低い電位へのシフトにも係わらずSiナノワイヤにおけるのと類似する。

【0051】

図7Bに示すSi層115を含むCNFアレイの定電流充放電プロファイルは、2つの顕著な特徴、すなわち、(1)～3000 mAh (g_{Si})⁻¹の高いLi⁺挿入（充電）及び脱離（放電）容量がC/2レートで120サイクル後でも得られる、及び(2)そのLi⁺容量はC/2、C/1及びC/0.5のパワーレートでほぼ同一であるという特徴を有する。換言すれば、電極として動作するCNFアレイ100の容量は、レートがC/2からC/1及びC/0.5に増加するときに減退しない。これら充電レートに対して、上述の実施形態において、容量は充電レートにほぼ無関係であった。Si層115を含むCNFアレイ100の総Li⁺貯蔵容量は、Si層115がないCNFアレイ100の～10倍であった。このことは、放電サイクル用の電位下限が0.001 Vから0.050 Vに増大した場合であっても生ずる。この結果、CNFコアへのLi⁺インターカレーション量はごく少量になったことが分かる。比容量（比湧出量）は、測定した公称厚さ及び2.33 g cm⁻³のバルク（かさ）密度から計算したSiの質量のみを割り算することによって計算される。この方法はSi層115の比容量をバルクSiの理論値に比較する適切なメトリックとして選択した。0.456 μmのSi層115を堆積した長さ3.0 μmのCNF110に関して、Si層115の質量密度は、CNF110の質量密度（～1.1 × 10⁻⁴ g cm⁻²）と比べると、～1.06 × 10⁻⁴ g cm⁻²であった。図7Bにおける対応のクーロン効率は、3つのすべてのパワーレートで99%よりも高く、Si層115のないCNF110のクーロン効率よりも相当高い。

【0052】

図8は、本発明の種々の実施形態によるCNFアレイ100の容量が充電率とともにどのように変化するかを示す。データは数サイクルに対して示されている。図8は、設定時間でのフル容量（C/h例えば、フル容量/時間）を得るに必要な充電率（Cレート）に対する同一電流レートでの数サイクルにわたる平均比放電容量を示す。CNFアレイ100は、先ずC/8、C/4、C/2、C/1、C/0.8、C/0.4、及びC/0.16レートそれぞれにおける2サイクルで対称的に調整し、この後、次の88サイクルにわたりC/1の対称的レートで検査した。このことを101サイクルから200サイクルまで繰り返した。サイクル201を開始する際に、電極は、C/4、C/3、C/2、C/1、C/0.75、C/0.66、C/0.50、C/0.33、C/0.25、C/0.20、及びC/0.15レートそれぞれにおける5サイクルで対称的に調整し、この後、次の45サイクルにわたりC/1の対称的レートで検査した。このことを、301サイクルから400サイクルまで及び401サイクルから500サイクルまで繰り返した。容量変化は、Cレートを32倍に変化させる間に僅か（<16%）である。100サイクル後の電極は、Cレートを3Cから8Cに変化させるとき、増大した容量を示した。従って、向上した容量でより迅速な充電率が得られた。高い容量（>2,700 mAh/g）が高レート及び低レート（C/4及び8C）で得られた。3Cより高いレートでの容量はCレートが増大するにつれて増加する。サイクル数に応じた比容量の低下は修正可能な要因であることが知られている。

【0053】

CV及び充電・放電測定双方は、Si層115内へのLi⁺挿入が迅速であり、かつ高度に可逆性であることを示したが、この高度な可逆性は高性能リチウムイオン電池アノードに要求されるものである。このことは、さらに、異なる検査条件、すなわち、(1)挿入

10

20

30

40

50

に対する $C/2$ レート及び脱離に対する $C/5$ レートでの緩慢な非対称的検査、並びに(2) 挿入及び脱離双方に対する $C/1$ での迅速な対称的検査における2つの同一サンプルに対する2つの長いサイクル検査で実証された(図7C参照)。双方のデータセットは、初期調整サイクル(変化させる低レートでの前4サイクル及び後12サイクル)間を除く長いサイクル稼働にわたり、98%より高い($>98\%$)クーロン効率を示した。緩慢非対称的検査において、挿入容量は、5番目サイクルでの 3643 mAh g^{-1} から100番目サイクルでの 3341 mAh g^{-1} に8.3%のみ低下した。 $C/1$ の充電-放電レートでさえも、挿入容量は、13番目サイクルでの 3096 mAh g^{-1} から100番目サイクルでの 2752 mAh g^{-1} に11%のみ低下した。これら2つのデータセット相互間での Li^+ 容量の差異は、主に初期調整パラメータ及び小さいサンプル相互間変動に帰するものであった。このことは、 $C/10$ 及び $C/5$ レートでの図7Cにおける最初の2、3回の調整サイクル中における挿入-脱離容量の同様な値によって示された。より速いレート(サンプル#2における9番目及び10番目のサイクルに対する $C/0.5$ 、並びに11番目及び12番目のサイクルに対する $C/0.2$)は、容量に弊害があり、不可逆的低下を生ずることが分かった。しかし、電極はより長いサイクル稼働後にも安定した状態であった。図7Bに示すように、充電-放電プロファイルは $C/2$ 、 $C/1$ 及び $C/0.5$ レートでほぼ同一であり、120サイクル後のサンプル#1で測定した。このことは4倍の充電率変動を超える。

【0054】

$3000 \sim 3650 \text{ mAh g}^{-1}$ の範囲における Si 層115の比容量は、文献で挙げられた非晶質 Si アノードの最高値と一致する。注目に値することは、 CNF アレイ110における Si 殻が Li^+ 挿入に対して活性を示し、120サイクルにわたりほぼ90%の容量を保持することであり、このことは我々発明者が知り得る限り極薄平坦 Si 膜を除いては得られなかった。本明細書に開示した比容量は、同様のパワーレートで $C/2$ レートにおける $\sim 2500 \text{ mAh g}^{-1}$ 、 Si ナノワイヤ(NW)の $C/1$ レートにおける $\sim 2200 \text{ mAh g}^{-1}$ 及びランダムに配向したカーボンナノファイバ- Si コア-殻 NW で $C/1$ における $\sim 800 \text{ mAh g}^{-1}$ を含む、他のナノ構造の Si 材料を使用して報告されたものよりも相当高い。明らかに、本発明の種々の実施形態に含まれるような明確に分離した CNF 110における同軸状コア-殻 NW 構体は、従来技術よりも、向上した充電-放電率、 Si の Li^+ 貯蔵フル容量、及びロングサイクル寿命をもたらす。

【0055】

図7Cに示すように、異常に高い挿入容量($\sim 4500 \text{ mAh g}^{-1}$)が初期サイクルにおいて常に観測されたが、これはその後のサイクルよりも20~30%高いものであった。これとは対照的に、脱離値は全サイクルを通して比較的安定していた。過剰挿入容量は、3つの不可逆的反応、すなわち、(1) 薄い SEI (表面電解質相間: $\text{surface electrolyte interphase}$) 層(数10ナノメートル)の形成、(2) Si 表面に存在する SiO_x に対する Li の反応($\text{SiO}_x + 2x\text{Li} \rightarrow \text{Si} + x\text{Li}_2\text{O}$)、及び(3) より高い理論的容量($\sim 4200 \text{ mAh g}^{-1}$)を有する開始結晶 Si 被覆のより低い容量($<3800 \text{ mAh g}^{-1}$)を有する非晶質 Si への転換の組合せに帰することができる。 TEM 画像(図3C)及び SEM 画像(図6B)は、充電-放電サイクル後に不均一な SEI が Si 層の表面に堆積し得ることを示した。この弾性 SEI 膜は、 CNF アレイ110が充電-放電サイクル中に生ずる大きな体膨張-収縮を受けるとき、 Si 層115を CNF 110の表面に固定するのに役立ち得る。図6B及び6Cにおける SEM 画像間における顕著な差異は、非リチオ化状態に対するリチオ化(充電)した状態における Si 層115の大きな膨張を示す。(しかし、幾つかの膨張は、電気化学セルを画像化のために装われるとき空気による Li の酸化に起因する場合がある。)初期充電-放電サイクル中の SEI 生成は、この差異を図3Aと図3Bとの間で Si 層115に見られることに留意されたい。図3Bにおいて、 Si は電解質と相互作用して、羽毛状構体相互間のギャップを埋める SEI を生ずる。この相互作用としては、混合、化学的反応、電荷結合、被包化等があり得る。 Si 層115は、従って、図3Bにおいてより均一に見える。しかし、 Si 層115

は、この場合、S i (羽毛状構体) と S E I との相互層を有する。これら交互層それぞれは、20 ~ 30 ナノメートルのオーダーであり得る。S E I 層はイオン透過性材料であり、このイオン透過性材料は、電解質と S i 層 1 1 5 (又は他の電極材料) との間の相互反応による生成物である。

【 0 0 5 6 】

S i 殻の結晶及び非晶質構造は、ラマン分光法によって明らかになった。図 9 に示すように、S i 層 1 1 5 を含む初期的 C N F アレイ 1 0 0 は、非晶質 S i に対応する $350 \sim 550 \text{ cm}^{-1}$ の範囲でオーバーラップする多重幅広帯域、及びナノ結晶 S i に対応する 480 cm^{-1} のより先鋭な帯域を示した。充電 - 放電検査後、先鋭ピークは、幅広帯域が 470 cm^{-1} における単独ピークに合流しつつ消失した。むき出しの C N F 1 1 0 は、この範囲で何らの特徴も示さない。結晶 S i ピークは、単結晶 S i (1 0 0) ウエハで測定されたものから $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ だけ、また他の微結晶 S i 材料から $\sim 20 \sim 30 \text{ cm}^{-1}$ だけダウシフトした。このシフトはおそらくずっと小さい結晶サイズ及び大きな不規則性に起因するものと思われる。元々の S i 層 1 1 5 は、図 3 A における羽毛状 T E M 画像に関連する非晶質マトリクスに埋設されたナノ結晶により構成されていると思われる。初期サイクル後、S i ナノ結晶は、サイクル稼働検査後の T E M 画像 (図 3 B 及び 3 C) に一致する非晶質 S i に転換した。しかし、S i 層 1 1 5 は、明らかに、純 S i N W における大きな長手方向膨張 (1 0 0 % にも達する) とは対照的に、C N F の長さに沿ってスライドしなかった。このことは、幾つかの実施形態において、シリコンの膨張は、主に、カーボンナノファイバに対して長手方向ではなく、半径方向であることを示している。幾つかの実施形態において、膨張は、S i の羽毛状構体相互間で生ずる。例えば、1 つの羽根における膨張は、上方及び下方に最も隣接する羽根の方向に生じ、羽根相互間のギャップを埋める。いずれの場合でも、膨張は、シリコンの層間剥離を従来よりも劇的に減少するよう層ずる。S i 層 1 1 5 は、したがって、1 2 0 サイクルにわたり C N F 1 1 0 に対して確実に固定された。L i ⁺ 挿入中における S i 殻の体積変化は、半径方向膨張が優勢的であるとともに、C N F - S i 界面は損なわれずに留まった。

【 0 0 5 7 】

本発明の種々の実施形態において、異なる長さ及びシリコン殻厚さを有する C N F 1 1 0 を有する。C N F 1 1 0 を生ずるときに制御され得る 1 つのファクタは、各 C N F 1 1 0 間の開放空間、すなわち、C N F アレイ 1 0 0 における C N F 相互間の平均距離である。この開放空間により、S i 層 1 1 5 は充電するとき半径方向に膨張でき、従って、幾つかの実施形態において安定性をもたらす。最適電極構体は、C N F 1 1 0 の長さ及び S i 層 1 1 5 の厚さの双方に依存するため、これによってより高い総 L i ⁺ 貯蔵容量が得られるようにする上で、より長い C N F 1 1 0 及びより厚い S i 層 1 1 5 を使用するのが望ましいことがあり得る。より長い C N F 1 1 0 は、より大きい貯蔵容量に相関する。図 1 0 A ~ 1 0 C は、公称厚さ 0.50、1.5 及び 4.0 μm それぞれで S i 層 1 1 5 を堆積させた 3 つの 10 μm 長さを有する長い C N F 1 1 0 のサンプルを使用して 15 回の充填 - 放電サイクルにわたる L i ⁺ 挿入 - 脱離容量及びクーロン効率のバリエーションを示す。第 1 サイクルに対して C / 10 レートで調整し、また第 2 サイクルに対して C / 5 レートで調整した後、その後のサイクルでは図 7 C におけるサンプル # 1 の測定と同様に非対称的レート (挿入に対して C / 2 及び脱離に対して C / 5) を使用した。この手順により、サイクル全体にわたりほぼ 1 0 0 % のクーロン効率及び最小劣化が得られた。公称厚さは、スパッタリング中に現場で水晶微量てんびんにより測定した。

【 0 0 5 8 】

3597 mAh g^{-1} 及び 3416 mAh g^{-1} のような高い比容量が、長さ 3.0 μm を有する C N F 1 1 0 上に厚さ 0.5 μm の S i 層 1 1 5 を有するもの (図 7 C 参照) と極めて類似して、厚さ 0.5 μm 及び 1.5 μm それぞれの S i 層 1 1 5 で得られた。この容量は 15 サイクルにわたりほぼ一定に維持された。しかし、S i 公称厚さが 4.0 μm の電極は、2221 mAh g^{-1} のみの相当低い比容量を示した。このことは、膨張により、S i 層 1 1 5 は隣接する C N F 1 1 0 から互いに接触し始め、S i 層のそれ以上の

膨張を制限し、またCNF相互間でのLi拡散を制限することを示す。この結果、シリコン被覆の一部しかリチウム挿入に活性を示さないことになった。したがって、サイクル安定性はより薄いSi層115を有するサンプルよりも悪化した。

【0059】

長さ10 μ mのCNF110を備えるCNFアレイ100上における同一量のSi（公称厚さ500nm）は、カーボン質量が3倍多いものであっても、長さ3 μ mのCNF110（3643mAhg⁻¹/図7C参照）とほぼ同一量のLi⁺貯蔵容量（3597mAhg⁻¹/図6A参照）を与える。このことは、CNF110の関与はLi⁺貯蔵を計算する上で無視し得るものであることの極めて強い証左である。Si被覆サンプルにおいてLi⁺イオンはほとんどCNF110内にはインターカレーションされず、このことは多重充電・放電サイクル中の構体安定性に貢献すると思われる。

10

【0060】

3つのサンプルにおけるLi⁺貯蔵比容量の変動は、図11A～11Cに示すSEM画像によって明らかにされたそれらの構造に深く関連した。図11A～11Cは新たに準備したCNFアレイ100（長さ～10 μ mのCNF110に基づく）の走査電子顕微鏡画像を示す。Si層115は、堆積中その場で水晶式微量てんびんを用いて測定した（1）0.5 μ m、（2）1.5 μ m、及び（3）4.0 μ mの公称Si厚さを使用して生成した。すべての画像は45°の角度から見た斜視図である。0.5 μ mの公称Si厚さでは、平均先端直径は、長さ10 μ mのCNFでは～388nmであり、長さ3.0 μ mのCNF110における～457nmの平均直径よりも相当小さいものであることが分かった。Si層115は、より薄い長さ10 μ mのCNF110に沿ってより均一に広がっていた。

20

【0061】

長さ10 μ mのCNF110を成長させるには、長さ3 μ mのCNF110を成長させるよりもおよそ6倍の120分かかったことに留意されたい。幾つかのニッケル触媒を、長いPECVDプロセス中にNH₃によってゆっくりとエッチングし、この結果、Niナノ粒子のサイズに連続的な還元を生じ、またテーパ付きの先端120（図12に示す）になった。CNF110の長さ変動は、さらに、長いCNF110とともに増加した。これら要因が相まって先端120の影効果を減少した。この結果、1.5 μ mの公称Si厚さであっても、Si層115で被覆したCNF110は互いにうまく分離する。10 μ m CNVアレイ110における1.5 μ m SiのSEM画像（図11B）は、3.0 μ m CNVアレイ110における0.50 μ m SiのSEM画像（図2B）に極めて類似する。しかし、公称Si厚さが4.0 μ mに増大すると、Si層115は、はっきりと互いに合体し、CNF110相互間の空間の大部分を填隙した（図11C参照）。このことはSi層115の体膨張を許容するに必要な自由空間を減少する。この結果、Li⁺貯蔵比容量は大幅に低下した。

30

【0062】

図11A及び11Bそれぞれはほぼ同数のCNF110を含むが、図11Bでは相当少なく見える先端120を有する。これはなぜなら、Si層115が単独CNF110（図1Aで示す断面）を含むナノファイバ/シリコン錯体を形成できるからである。又はSi層115は、シリコンの単独カバーの下に2、3又はそれ以上のCNF110を含むナノファイバ/シリコン錯体を形成できる。このことは、Si層115堆積プロセス中に2個又はそれ以上のCNF110が合体するとき生ずる。ナノファイバ/シリコン錯体は、1個又は複数個のCNF110を覆う連続的Si層115を含む構体である。2個のCNF110を含むナノファイバ/シリコン錯体の断面を図11Dに示す。種々の実施形態において、ナノファイバ/シリコン錯体のうち少なくとも1%、5%又は10%は1個よりも多いCNF110を含む。

40

【0063】

種々の実施形態において、0.50及び1.5 μ mの公称Si厚さを有するCNFアレイ100の場合、それぞれ3208 $\pm$ 343及び3212 $\pm$ 234mAhg⁻¹の比較可能質量・比容量を有する。4.0 μ mの公称Si厚さを有するサンプルは相当少ない容量2

50

$0.72 \pm 0.298 \text{ mAh g}^{-1}$ を有する。より薄いSi被覆は十分な活性を示し、非晶質Siがもたらす最大Li挿入容量が得られる。他方、面積・比容量はSi厚さに比例した増大し、 $0.50 \mu\text{m Si}$ における $0.373 \pm 0.040 \text{ mAh cm}^{-2}$ から $1.5 \mu\text{m Si}$ における $1.12 \pm 0.08 \text{ mAh cm}^{-2}$ に増加するが、 $4.0 \mu\text{m}$ の公称Si厚さでは線形曲線から低下して $1.93 \pm 0.28 \text{ mAh cm}^{-2}$ となる。 $4.0 \mu\text{m}$ マイクロメートルの公称シリコン厚さでは厚いSi被覆における過剰シリコンの一部しかLi貯蔵に有効に関与しない。 $4.0 \mu\text{m}$ の厚さはCNF 110相互間の平均距離よりも大きい。この電気化学的結果は、CNF 110相互間の空間がほぼ埋められていることを示す図11CのSEM画像で示される構造と一致する。

【0064】

本発明の種々の実施形態において、CNFアレイ100の構造は、長さ $\sim 30 \sim 40$ 、 $40 \sim 75$ 、 $75 \sim 125$ ミクロン（又はそれ以上若しくはそれらの組合せの長さ）、及び $\sim 50 \text{ nm}$ のオーダーの直径を有するCNF 110に対する $\sim 200 \sim 300 \text{ nm}$ の半径方向厚さのSi層を有する。幾つかの実施形態において、これらCNFアレイ100は、 ~ 10 ミクロン（ 10 ミクロンまで）、 $\sim 10 \sim 20$ ミクロン、 $\sim 10 \sim 50$ ミクロン、又はそれ以上の範囲における厚さを有する導電性フォイル上で成長させる。種々の実施形態において、Si（平坦表面上に $1.5 \mu\text{m}$ の公称厚さに等価）を長さ $10 \mu\text{m}$ のCNF 110上に堆積してCNFアレイ100を形成する。このことは、個別CNF 110が互いによく分離した状態で開放した垂直方向コア・殻のナノワイヤ構体を維持しつつ達成し、これによりリチウムイオンがCNFアレイ100のCNF 110間に貫入できるようにする。この独特なハイブリッドアーキテクチャにより、Li⁺挿入及び脱離中にSi層115は自由に半径方向の膨張/収縮ができる。 $3000 \sim 3650 \text{ mAh g}^{-1}$ の質量・比容量を有する高性能Li貯蔵はC/1レートでも得られた。この容量は、Si層115が十分活性を示す同一質量の非晶質Siで期待される最大値に匹敵する。この3Dナノ構造アーキテクチャによれば、短いLi⁺挿入・脱離経路を維持しつつSi材料のかさ量と有効な電氣的接続を可能にする。この結果、理論的限界に近い高容量が120回の充電・放電サイクルにわたり可能である。レートがC/10からC/0.5（又は2C）に20倍増加させても容量変化はほとんどしない。大きく改善された充電及びパワーレートでの高容量及び桁外れのサイクル安定性は、この新規な構造を高性能リチウムイオン電池の選択アノード材料に仕向ける。同一のコア・殻コンセプトは、Si殻をTiO₂、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄、Li₂O、Li₂O₂等と交換することによって、カソード材料に適用することができる。

【0065】

図13は、本明細書で説明したCNFアレイ100及び/又はCNF 110を生産する方法を示す。基板準備ステップ1310で基板105を準備する。基板105は随意的にCNF 110の成長に適したものとする。基板105は様々な材料、例えば、Cuを含むものとすることができる。基板105は、随意的に本明細書の他の箇所で説明した厚さを有する導電性フォイルとする。随意的な核生成部位準備ステップ1320において、CNF 110成長のための核生成部位を基板105上に準備する。Ni粒子のような種々の核生成材料は従来既知である。核生成部位は、随意的に本明細書の他の部分で教示したようなCNF 110間に平均距離を生ずる密度で設ける。核生成部位準備ステップ1320は、核生成がCNF 110又は同様な構体を成長させるのに不要である実施形態、又は成長させた後に結合剤をいずれかの場所に使用して基板105にCNF 110を取付ける実施形態では随意的である。

【0066】

CNF成長ステップ1330において、CNF 110を基板105上に成長させる、又は幾つかの実施形態において、基板105から分離する。CNF 110は、随意的に成長させ、本明細書の他の箇所で教示した積層コーン構体を作製する、又は長さに沿って黒鉛端縁が露出した構体を作製する、又は類似の可変構体を作製する。CNF 110は本明細書の他の箇所で教示した長さのうち任意の長さに成長させることができる。成長は随意的

10

20

30

40

50

に、Klankowski et al. J. Mater. Chem, 2013,1,1055における「A high-performance lithium-ion battery anode based on the core-shell heterostructure of silicon-coated vertically aligned carbon nanofibers」で教示又は引用されたPECDプロセスを用いて行う。

【0067】

Si層塗布ステップ1340において、Si層115のようなインターカレーション材料を成長したCNF110上に塗布する。幾つかの実施形態において、Si層塗布ステップ1340はCNF110を基板105に取付けた後に行う。塗布する材料は、本明細書の他の箇所で教示したいずれかの公称厚さにして、数10又は数100ナノメートルのSi層115厚さを生ずる。幾つかの実施形態において、Si層塗布ステップ1340は、CNF110の長さに沿う露出端縁に従う構造にインターカレーション材料を成長させるステップを含む。例えば、CNF110が本明細書で説明したカップ状構体を有するとき、Si層塗布ステップ1340は、例えば図3Aで示すような羽根状構体を成長させるステップを含む。

10

【0068】

随意的なPEM塗布ステップ1345において、出力増強材料（PEM：power enhancement material）をCNFアレイ100又はCNF110に付加する。幾つかの実施形態において、PEM塗布ステップ1345は、CNF110を基板105に取付けた後に行う。PEMは、一般的には本明細書の他の箇所で説明したように、結合剤及び表面効果優勢部位を含む。随意的な調整ステップ1350において、ステップ1310～1340を使用して作製したCNFアレイ100は、1回の又は複数回のリチウムインターカレーションサイクルを用いて調整する。

20

【0069】

図14Aは、本発明の種々の実施形態による出力増強材料1320を含むCNF110を示す。出力増強材料1320は、インターカレーション材料上、例えばシリコン層115上の層として塗布する。図14Bは、本発明の種々の実施形態による図14Aに示す出力増強材料1320の細部を示す。出力増強材料1320は、表面効果優勢部位1430及び随意的な結合剤1440を含む。しかし、シリコン層115はインターカレーション材料のうち一例である。シリコン層115を本明細書に説明する実施例として使用する場合でも、他のタイプのインターカレーション材料をシリコンに代用する又は組合せることができる。このような代替的又は付加的インターカレーション材料としては、Ag, Al, Bi, C, Se, Sb, Sn及びZnがある。図14に示すCNF110は、CNFアレイ100内における多数のCNF110のうち代表的な1つである。

30

【0070】

幾つかの実施形態において、表面効果優勢部位1430は、ファラデー反応で電荷キャリアを吸着する、例えば、電荷キャリアと酸化還元（レドックス）反応するよう構成したナノ粒子表面を有する。それら部位は「表面効果優勢（surface effect dominant）」と称されるが、これはすなわち、典型的にこれらナノ粒子に関して電荷キャリアとナノ粒子表面との間のファラデー反応がバルクのファラデー反応を優位に支配するからである。したがって、電荷キャリアは、ナノ粒子のバルクに対して表面でより多く反応しようとする。例えば、リチウムイオンは、ナノ粒子のバルク内に吸着されるよりもナノ粒子の表面に吸着しようとする。これらナノ粒子は、ときに表面レドックス粒子と称される。ファラデー反応は、結果的に大量のゆるく結合した電荷を蓄積し、したがって、大きな出力密度を生ずることができる疑似キャパシタをもたらす。疑似キャパシタにおいては電子が交換される（例えば、放出される）。この場合、電荷キャリアとナノ粒子との間で交換される。何らかの電位により結果的に電荷キャリアのナノ粒子内へのインターカレーションを生ずるが、これは表面効果優勢部位1430における相互作用のバルクを構成せず、幾つかのタイプのナノ粒子を劣化させ得る。ファラデー反応は、電気化学反応の結果として電荷が転移する（例えば、放出される）反応である。

40

【0071】

50

表面効果優勢部位 1430 を含むナノ粒子は、遷移金属酸化物、例えば、 TiO_2 、 VO_2 、 MnO 、 MnO_2 、 NiO 、酸化タンタル、酸化ルテニウム、酸化スズ、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄等により構成することができる。これらナノ粒子は、さらに、金属窒化物、炭素、活性炭、グラフェン、黒鉛、チタン酸塩 ($Li_4Ti_5O_{12}$)、結晶シリコン、錫、ゲルマニウム、金属水素化物、リン酸鉄、ポリアニリン、メソフェーズ炭素等により構成することができる。望ましいファラデー特性を有する上述の及び/又は対応材料の混合物も表面効果優勢部位 1430 に含まれるものと理解されたい。種々の実施形態において、これらナノ粒子は直径が 1、2、3、5、8、13、21 又は 34 未満とすることができる。ナノ粒子サイズの下限は、構成材料の分子サイズの数である。ナノ粒子は、少なくとも 2、3 個の分子を含む。より小さいサイズの場合は、より大きい平面に対して可能な吸着部位の容積率を与える。しかし、2 個の分子のみを有する粒子は安定性が低下した。ナノ粒子は、随意的に多層構造とする。例えば、遷移金属上、例えば、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Ta 、 Ru 、 Rb 、 Ti 、 Sn 、 V_2O_5 、 FeO 、 Cu 、若しくは Fe のコア上における TiO_2 層 (又は上述した他のナノ粒子材料のうち任意なもの)、又は何らかの他の材料コア上におけるグラフェン/黒鉛層を有することができる。幾つかの実施形態において、異なるコア材料は表面材料の反応電位に影響を与える。表面効果優勢部位 1430 の量は、随意的に望ましい出力密度及びエネルギー密度に基づいて選択する。例えば、より大きい出力密度は、インターカレーション材料の量につきより多い数の表面効果優勢部位 1430 にすることによって得ることができ、又はより多いエネルギー密度は、表面効果優勢部位 1430 の数につきより多い量のインターカレーション材料にすることによって得ることができる。本発明の幾つかの実施形態による利点は、歴史的に見て高いエネルギー密度及び出力密度の双方が同時に得られる点である。

10

20

30

40

50

【0072】

ナノ粒子表面に電荷キャリアが吸着することによって、電荷キャリアは、従来キャパシタによってのみ得られたような出力密度をもたらす。これはすなわち、電荷放出が電荷キャリアのインターカレーション材料への拡散に依存しないからである。さらに、表面効果優勢部位 1430 をインターカレーション材料に極めて近接して配置することによって、電荷キャリアはインターカレーション材料から表面効果優勢部位 1430 に (又は電解質に直接) 移動できる。この結果、従来の電池に等しい、又はそれより大きいエネルギー密度が得られる。電池のエネルギー密度及びキャパシタの出力密度の双方が同一デバイス内で得られる。放電中インターカレーション材料内の電荷キャリアは表面効果優勢部位 1430 に移動し、したがって、これら表面効果優勢部位を再荷電することができる。

【0073】

幾つかの実施形態において、表面効果優勢部位 1430 はより大きい粒子上に配置する。例えば、粒子サイズは、1、10、25、100 又は 250 ミクロンより大きい (しかし、概して 1 ミリメートルより小さい) ものとすることができる。活性炭、黒鉛、及びグラフェンはこれらサイズの粒子であり得る材料である。さらに、活性炭は、出力増強材料 1320 に含まれるとともに、上述のナノ粒子直径に類似の表面効果優勢部位 1430 における細孔 (ポア) サイズを有する。本明細書の開示目的で説明すると、ナノ粒子は 1 μ m 未満の平均直径を有する粒子である。

【0074】

随意的な結合剤 1440 は、表面効果優勢部位 1430 をインターカレーション材料の近傍に維持するよう構成する。幾つかの実施形態において、表面効果優勢部位 1430 の分布は結合剤 1440 全体にわたり均一にする。例えば、表面効果優勢部位 1430 を含むナノ粒子は結合剤 1440 と混合してから結合剤 1440 をインターカレーション材料に塗布し、比較的均一な分布となるようにする。代案として、結合剤 1440 を塗布する前に、ナノ粒子をインターカレーション材料の表面に塗布することができる。この結果、インターカレーション材料の遠位側にある結合剤 1440 の領域よりもインターカレーション材料近傍に表面効果優勢部位 1430 の濃度 (結合剤 1440 における濃度) が一層高くなるようにすることができる。結合剤 1440 は、表面効果優勢部位 1430 又は関

連のナノ粒子をインターカレーション材料、例えば、シリコン層 1 1 5 に直接取付ける実施形態では随意的である。

【 0 0 7 5 】

結合剤 1 4 4 0 は電解質の電荷キャリアに対して透過性（多孔性）を有するものとする。結合剤 1 4 4 0 として適当な材料の例としては、ポリフッ化ビニリデン（P V D F : polyvinylidene fluoride）、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリル酸（P A A : polyacrylic acid）、カルボキシメチルセルロース（C M C）等がある。他の結合剤 1 4 4 0 としては、導電性ポリマー、グラファイト、グラフェン、金属ナノ粒子、カーボンナノチューブ、金属ナノワイヤ、スーパー P（導電性カーボンブラック）等がある。材料は、結合剤 1 4 4 0 が導電性例えば浸透限界となるのに十分な濃度にするのが好ましい。

10

【 0 0 7 6 】

表面効果優勢部位 1 4 3 0 をインターカレーション材料（例えば、シリコン層 1 1 5）の近傍に付加するのに必ずしも垂直方向整列 C N F 1 1 0 又は任意の支持フィラメントを使用する必要はない。例えば、図 1 5 は、本発明の種々の実施形態による、出力増強材料 1 3 2 0 及びインターカレーション材料で被覆した非整列 C N F 1 1 0 を有する電極表面を示す。これら実施形態において、C N F 1 1 0 は基板 1 0 5 に直接取付けず、しかし、結合剤 1 4 4 0 によって基板 1 0 5 の近傍に保持する。幾つかの実施形態において、図 3 B に例として示したカップ状構体を有する C N F 1 1 0 を図 1 5 に示すような非取付け形態に使用する。これら実施形態において、カップ状構体は、やはりシリコンが下層の C N F 1 1 0 から剥離するのを阻止するのに役立つ。ここで支持フィラメントの例として C N F 1 1 0 を使用することを示したが、任意の実施例として本明細書に記載した他のタイプの支持フィラメントを使用し、C N F 1 1 0 のカーボンナノファイバに対して補完又は交換することができる。

20

【 0 0 7 7 】

図 1 5 で示す実施形態は、例えば、先ず非取付け C N F 1 1 0 を成長させることによって生産することができる。これら C N F はシリコン層 1 1 5（又は何らかの他のインターカレーション材料）で被覆し、この被覆は、インターカレーション材料が被覆層として C N F 1 1 0 に全体的に接触するように行う。次に、被覆された C N F 1 1 0 を表面効果優勢部位 1 4 3 0 及び結合剤 1 4 4 0 と混合する。最後に結果として得られた混合物を基板 1 0 5 上に堆積する。

30

【 0 0 7 8 】

図 1 6 は、本発明の種々の実施形態による、出力増強材料 1 3 2 0、非整列 C N F 1 1 0 及び自由インターカレーション材料 1 6 1 0 を含む電極表面を示す。これら実施形態において、インターカレーション材料 1 6 1 0 は必ずしも C N F 1 1 0 の周りに被覆として配置する必要はない。インターカレーション材料 1 6 1 0 は、C N F 1 1 0 の表面に限定されず、結合剤 1 4 4 0 によって依然として基板 1 0 5 近傍に保持される点で自由である。

【 0 0 7 9 】

図 1 6 に示す実施形態は、例えば、結合剤 1 4 4 0、表面効果優勢部位 1 4 3 0、インターカレーション材料 1 6 1 0 及び C N F 1 1 0 を一緒に（任意の順番で）混合することによって生産することができる。この後この混合物を基板 1 0 5 に塗布する。これら実施形態において、C N F 1 1 0 は、結合剤 1 4 4 0 以外の手段によって、基板 1 0 5 に取付ける、又は取付けないようにすることができる。インターカレーション材料 1 6 1 0 は C N F 1 1 0 又は基板 1 0 5 に接触させる、及び / 又は接触させないようにすることができる。同様に、表面効果優勢部位 1 4 3 0 は、随意的に基板 1 0 5、C N F 1 1 0 及び / 又はインターカレーション材料 1 6 1 0 に接触させる。インターカレーション材料 1 6 1 0 は、随意的に、サイズが少なくとも 0.1、0.6、1、1.5、2、3、5、7、9、10、13、15、18、21、若しくは 29 μm 、又はそれらの間における任意の範囲にあるインターカレーション材料の粒子、懸濁液、クラスタ及び / 又は液滴を含むものとすることができる。

40

50

【0080】

図17は、本発明の種々の実施形態による、支持フィラメントがない、結合剤1440、表面効果優勢部位1430及びインターカレーション材料1610を含む電極表面を示す。これら実施形態において、表面効果優勢部位1430及びインターカレーション材料1610は、結合剤1440によって基板105の近傍に保持される。

【0081】

図18は、図15に示したのと同様の電極表面を示す。しかし、図18に示す実施形態においては、表面効果優勢部位1430はインターカレーション材料1610の極めて近傍に集中する。例えば、幾つかの実施形態において、表面効果優勢部位1430の少なくとも2%、10%、25%、50%、75%、又は80%がインターカレーション材料1610に接触する粒子上にある。インターカレーション材料1610に近接する表面効果優勢部位1430の増大した濃度は、本明細書の他の箇所で説明した方法を使用して得ることができる。この結果、結合剤1440内の他の容積部に対してインターカレーション材料1610の表面における表面効果優勢部位1430の濃度が増大する。

【0082】

図14C、19及び20は、それぞれ図14B、16及び17に示したのと同様の電極表面を示す。しかし、これら図で示す実施形態において、本発明による種々の実施形態によれば、表面効果優勢部位1430は自由インターカレーション材料に極めて近接して配置する。図18で示す実施形態のように、幾つかの実施形態において、表面効果優勢部位1430の少なくとも2%、10%、25%、50%、75%、又は80%がインターカレーション材料1610に接触する。幾つかの実施形態において、表面効果優勢部位1430を含むナノ粒子のより高い濃度がインターカレーション材料1610の表面から10~15ナノメートルよりも5ナノメートル以内に配置される。インターカレーション1610に近接する表面効果優勢部位1430の高い濃度は、溶液内におけるナノ粒子及びインターカレーション材料1610のゼータ電位を適切に選択し、ナノ粒子がインターカレーション材料1610の表面に2重の静電層を形成するようにする。ゼータ電位は、バルク液体における表面から離れるポイントに対する表面位置における界面2重層の電位である。ゼータ電位は随機的に25mV（絶対値）よりも大きいものとする。他の実施形態において、ナノ粒子は、結合剤1440を塗布する前にインターカレーション材料1610の表面に付着させる。

【0083】

図16~20に示すインターカレーション材料1610は、シリコン層115に対して本明細書で説明した材料のうち任意の1つ又は組合せ（シリコンを含む又は含まない）とすることができる。同様に、図16~20に示すCNF110は、本明細書で説明した種々のタイプのファイバのうち任意に1つ又は組合せ（カーボンナノファイバを含む又は含まない）とすることができる。例えば、これらCNF110は、分岐ファイバ、多重壁ファイバ、ワイヤ、エアロゲル、黒鉛、炭素、グラフェン、窒化ホウ素ナノチューブ等とすることができる。これらの図及び他の図で示した表面効果優勢部位1430及びCNF110の数は、単に説明上のものである。例えば、実際には表面効果優勢部位1430の数を相当多くすることができる。同様に、図示のインターカレーション材料1610及びシリコン層115の量及びサイズも説明上のものである。代替的实施形態は、より多い又はより少ない量、及びより大きい又はより小さいサイズにすることができる。同様に、PEM1420の深さ及びCNF110の長さは図に示すものから変動し得る。

【0084】

種々の実施形態において、表面効果優勢部位1430を含むナノ粒子の量は、（放電状態で測って）インターカレーション材料1610又はシリコン層115の表面におけるナノ粒子の単分子層の、少なくとも0.1、0.5、0.7、0.9、1.1、1.3、1.5、2、3、5、10、25、50、若しくは100（又はこれら値間の任意の範囲）倍となるよう選択することができる。本明細書で使用する用語0.1単層は10%を示し、10×単分子層は10単分子層である。種々の実施形態において、表面効果優勢部位1430

を含むナノ粒子の量は、（放電状態で測って）インターカレーション材料 1 6 1 0 の表面におけるナノ粒子の、少なくとも 1、5、1 0、2 0、5 0、1 0 0、2 5 0、若しくは 5 0 0（又はこれら値における任意の組合せ）ナノメートル層となるよう選択する。単分子層で測った他の被覆密度又は付加さも可能である。ナノ粒子（表面効果優勢部位 1 4 3 0 を含む）の被覆率が 1.0 単分子層に達するとき、ナノ粒子は、インターカレーション材料 1 6 1 0 と結合剤 1 4 4 0 を移動する電解質の電荷キャリアとの間に層を形成することができる。例えば、幾つかの実施形態において、電解質は電荷キャリアとしてリチウムを含む。リチウムは結合剤 1 4 4 0 を移動し、また表面効果優勢部位 1 4 3 0 とファラデー反応を生ずることができ、この反応において、表面効果優勢部位 1 4 3 0 の 1 つからリチウムに対して電子が放出される。この電子はインターカレーション材料 1 6 1 0 を経て基板 1 0 5 からナノ粒子に転移（例えば、放出）される。ナノ粒子は充電プロセスのこの段階でバリヤを形成するので、電荷キャリアの限られた量しかインターカレーション材料 1 6 1 0 に達しない。表面効果優勢部位 1 4 3 0 における反応によって充電が優勢となる。幾つかの実施形態において、電荷キャリアとのファラデー反応が生ずる前には電荷キャリアのインターカレーション材料 1 6 1 0 内へのインターカレーションが不要であるため、充電は急速に行われる。表面効果優勢部位 1 4 3 0 の存在は、インターカレーションを生ずる前に初期ファラデー反応を生ずる表面積を大きく増大させる。表面効果優勢部位 1 4 3 0 は、電荷キャリアのインターカレーション材料 1 6 1 0 内へのインターカレーションに対する触媒として作用する。電荷キャリアは、表面効果優勢部位 1 4 3 0 で受取られる形態でインターカレートされる、又は金属酸化物のような他の形態でインターカレートされることができる。金属酸化物のようにインターカレートされる場合、酸化物の酸素はインターカレーションに続いて表面効果優勢部位 1 4 3 0 に戻るよう循環される。

【0085】

幾つかの実施形態において、ナノ粒子は不完全なバリヤを形成するので、幾つかの電荷キャリアは、充電のこの段階（例えば、本明細書で説明した電極を含む電力貯蔵デバイスを充電する初期段階）で依然としてインターカレーション材料 1 6 1 0 に達する。幾つかの実施形態のインターカレーション材料、例えばシリコンは、電荷キャリアのインターカレーションを生ずるときに膨張するため、インターカレーション材料 1 6 1 0 の表面積も増大する。このことは、ナノ粒子のインターカレーション材料 1 6 1 0 表面に対する表面被覆率を低下させ、また電荷キャリアに対するバリヤを形成する上でのナノ粒子の有効性を低下させる。したがって、充電が進行するにつれて、単位時間あたりより多くの電荷キャリアがインターカレーション材料 1 6 1 0 に達する。このことは、インターカレーション材料 1 6 1 0 内での反応によって充電が優勢になるまで随意に持続する。表面被覆率の減少は、電解質に露出する各ナノ粒子に対する表面効果優勢部位 1 4 3 0 の平均割合を増大させる。本明細書で使用する用語「表面被覆率」は、表面における種密度を表し、また単分子層の数（若しくはその分数形）、厚さ又は濃度等として測定することができる。

【0086】

幾つかの実施形態において、表面効果優勢部位 1 4 3 0 における電力貯蔵は、ファラデー表面反応を生ずる電位で行われるが、表面効果優勢部位 1 4 3 0 を含むナノ粒子内への電荷キャリアのインターカレーションは生じない。このことは、電荷キャリアの繰返されるインターカレーション及び脱インターカレーションによるナノ粒子劣化を防ぎ、またより長いサイクル寿命を可能にする。同一電極において、より高い電位、随意的に表面効果優勢部位 1 4 3 0 を有するナノ粒子内への電荷キャリアのインターカレーションを引き起こす電位で生ずるファラデー反応を介してインターカレーション材料 1 6 1 0 内に電力を貯蔵するのが望ましい。このことは、本発明の幾つかの実施形態において、基板 1 0 5 と電解質 1 2 5 との間に電位低下が存在するので発生することができる。

【0087】

リチウムが電荷キャリアである特別な実施例において、表面効果優勢部位 1 4 3 0 は TiO_2 ナノ粒子上に配置し、またインターカレーション材料 1 6 1 0 は主にシリコンとする。他の実施形態における特定電圧は、表面効果優勢部位 1 4 3 0 及びインターカレーシ

ョン材料 1 6 1 0 に含まれる化学種、並びに充電中に生ずる反応等に依存するものと理解されたい。種々の実施形態において、表面効果優勢部位 1 4 3 0 と基板 1 0 5 との間における電位差は、少なくとも 0.001、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0、1.3、1.7、2.0、2.2、若しくは 2.4 V、又はこれら値間の任意な範囲の電位差である。本明細書において使用する用語「電位」は、静電電位の絶対値（例えば、 $|x|$ ）を意味するものとして使用する。

【0088】

図 2 1 は、本発明の種々の実施形態による電極表面を組立てる方法を示す。組立てた電極表面は、例えば、電池、キャパシタ、又はハイブリッドデバイスにおけるアノードとして使用することができる。図 2 1 に示す方法は、随意的に本明細書の他の箇所で説明した種々の電極を生産するのに使用する。

10

【0089】

基板準備ステップ 2 1 1 0 において導電性基板を準備する。基板準備ステップ 2 1 1 0 は基板準備ステップ 1 3 1 0 に類似する。基板準備ステップ 2 1 1 0 において、随意的に CNF 1 1 0 又は他の支持フィラメントを成長させるのに適した基板 1 0 5 を準備する。本明細書で説明したように、基板 1 0 5 は、種々の材料、例えば、Cu, Au, Sn 等を含むことができる。基板 1 0 5 は、随意的に本明細書の他の箇所で説明した核形成部位を含む。

【0090】

随意的な CNF 準備ステップ 2 1 2 0 において、CNF 1 1 0（又は本明細書にきさいした他の支持フィラメント）を準備する。CNF 準備ステップ 2 1 2 0 は、図 1 7 及び 2 0 に示すような支持フィラメントがない電極を生産する実施形態では随意とする。幾つかの実施形態において、CNF 1 1 0 は、CNF 1 1 0 を基板 1 0 5 上に成長させることによって準備する。幾つかの実施形態において、CNF 1 1 0 は、後で基板 1 0 5 に塗布する混合物に CNF 1 1 0 を添加することによって準備する。幾つかの実施形態において、CNF 1 1 0 は基板 1 0 5 とは別個に生産し、後で基板 1 0 5 に取付ける。

20

【0091】

インターカレーション材料準備ステップ 2 1 3 0 において、インターカレーション材料 1 6 1 0 を準備する。インターカレーション材料 1 6 1 0 は先ず CNF 1 1 0 に塗布する。種々の実施形態において、インターカレーション材料 1 6 1 0 は、溶媒内のコロイド状懸濁液、ペースト等として蒸着を使用して塗布する。

30

【0092】

表面効果優勢部位 (SEDS: Surface Effect Dominant Sites) 準備ステップにおいて、表面効果優勢部位 1 4 3 0 を準備する。本明細書の他の箇所で説明したように、表面効果優勢部位 1 4 3 0 は、黒鉛、グラフェン、または活性炭のようなナノ粒子又はより大きな構体上に堆積させることができる。表面効果優勢部位 1 4 3 0 は、結合剤 1 4 4 0、又は溶媒内における懸濁液として、スパッタ堆積、電子堆積、蒸着を使用して、又はスプレー等を使用して準備する。幾つかの実施形態において、インターカレーション材料 1 6 1 0 のゼータ電位は、表面効果優勢部位 1 4 3 0 がインターカレーション材料 1 6 1 0 の表面に集中するよう選択する。

40

【0093】

塗布ステップ 2 1 5 0 において、インターカレーション材料 1 6 1 0、表面効果優勢部位 1 4 3 0 及び随意的な CNF 1 1 0 を基板 1 0 5 に塗布する。これら材料は様々な順番及び組合せで塗布することができる。例えば、インターカレーション材料 1 6 1 0 は CNF 1 1 0（予め基板 1 0 5 に取付けることもあり得る）に塗布し、次いで表面効果優勢部位 1 4 3 0 をインターカレーション材料 1 6 1 0 の頂面に塗布することができる。代案として、フリーの CNF 1 1 0、インターカレーション材料 1 6 1 0 を先ず混合し、次いで表面効果優勢部位 1 4 3 0 及び結合剤 1 1 4 0 を単独で又は組合せて添加する。本明細書の教示に基づいて、当業者であれば、異なる実施形態において、これら成分は任意の順序又は組合せで混合又は添加できることを理解できるであろう。さらに、これら成分は基板

50

105に塗布する前又は後で混合できるステップ2110~2150は任意の順序で行うことができる。塗布ステップ2150の後に、随意的に調整ステップ1350を行う。

【0094】

幾つかの実施形態において、図21に示す方法はインターカレーション材料1610及び表面効果優勢部位1430を溶剤内に十分分散する懸濁液として混合するステップを有する。この分散液は、随意的にCNF110に塗布する。この後この分散液の溶剤を混合物から蒸発させ、結果としてCNF110上における粉末又はコーティングとなる。結合剤1440はCNF110の塗布前又は塗布後に懸濁液に添加することができる。幾つかの実施形態において、表面効果優勢部位1430の塗布は、インターカレーション材料1610を堆積する最終段階で基板105にスパッタリングしている材料を変化させることによって行う。これら実施形態において、例えば、ほとんどすべてのインターカレーション材料1610を堆積した後にTiO₂をスパッタリングしている混合物に添加することができる。このことにより、インターカレーション材料1610の頂面における表面効果優勢部位1430としてTiO₂のスパッタ層を生ずる。

10

【0095】

図22は本発明の種々の実施形態による電荷貯蔵デバイスの動作方法を示す。この方法は、例えば、電荷貯蔵デバイスを充電するときに使用することができる。幾つかの実施形態において、この方法は、電荷貯蔵デバイスのアノード及びカソードに対してワイヤを介して充電デバイスに取付けるステップを有する。この電荷貯蔵デバイスはアノード及びカソードに電位を付与し、両者間に電位勾配を生ずる。図22に示すステップ群は、随意に同時発生的に生ずる、例えば、それらを同時に又は互いにオーバーラップ時間があるよう発生し得る。

20

【0096】

電位確立ステップ2210において、電位は電荷貯蔵デバイスで確立される。この電位は電荷貯蔵デバイスのアノード及びカソード間に存在する。このような電位は、電荷貯蔵デバイス内の基板105と電解質125との間の電位勾配を生ずる。この電位勾配は表面効果優勢部位1430とインターカレーション材料1610との場所間に電位差を発生することができる。種々の実施形態において、この電位差は、少なくとも0.001、0.2、0.3、0.4、0.5、0.8、1.0、1.3、1.7、2.0、若しくは2.4V、又はこれら値間の任意な範囲の電位差である。

30

【0097】

リチウム受取りステップ2220において、1つのあり得る実施例でリチウムとする電荷キャリアを1つの表面効果優勢部位1430で受取る。この電荷キャリアは、随意に結合剤1440を介して受取る。

【0098】

電荷転移ステップ2230において、電子は表面効果優勢部位1430から、リチウム受取りステップ2220で受取られる電荷キャリアに転移する(例えば、放出される)。この転移は、表面効果優勢部位1430と電荷キャリアとの間で電子を共有するステップを有する。電子は、ファラデー反応で転移し、また一般的に基板105から導かれる。この転移は、電荷キャリアが表面効果優勢部位1430の表面である場合に生じ、またその場所の電位で生ずる。電子転移の反応電位は、例えば、電荷キャリアの反応電位及び表面効果優勢部位1430の反応電位に依存する。反応電位は表面効果優勢部位1430及びその近傍のインターカレーション材料1610の双方に依存し得る。本明細書で使用する用語「反応電位」は、反応が適切な速度で生ずる電位を意味するのに使用する。反応における反応電位は、例えば、サイクリックボルタモグラムにおけるピークによって説明できる。他の実施例において、電気化学セルで生ずる

40



(ここで、Mは本明細書で説明した任意の遷移金属)の反応に必要な電位がこれら反応における反応電位である。反応電位は反応が生ずる環境に大きく依存し得る。例えば、上述した第2反応は2~10nmの範囲にある直径を有するTiO₂ナノ粒子の存在の下でよ

50

り低い反応電位を有し得る。同様に、反応電位は、インターカレーションに必要なエネルギー、表面効果優勢部位 1 4 3 0 及びインターカレーション材料 1 6 1 0 の密な近接性に影響され得る。

【0099】

リチウムインターカレートステップ 2 2 4 0 において、1つのあり得る実施例でリチウムとする電荷キャリアをインターカレーション材料 1 6 1 0 内にインターカレート（挿入）する。このステップは、インターカレーション材料 1 6 1 0 のバルク内部への電荷キャリアの移動を含む。電荷キャリアは、リチウム受取りステップ 2 2 2 0 において表面効果優勢部位 1 4 3 0 で受取られるのと同化学種として、又は代案として、表面効果優勢部位 1 4 3 0 で生ずる化学種として、インターカレーション材料 1 6 1 0 で受取ることができる。例えば、電荷キャリアは、表面効果優勢部位 1 4 3 0 で受取られる化学種の酸化物（例えば、 Li_2O 等）としてインターカレーション材料 1 6 1 0 で受取ることができる。

10

【0100】

電子転移ステップ 2 2 5 0 において、電子は、インターカレーション材料 1 6 1 0 からリチウムインターカレートステップ 2 2 4 0 における電荷キャリアに転移する。電子は、ファラデー反応で転移し、また一般的に基板 1 0 5 から導かれる。この転移は、電荷キャリアがインターカレーション材料 1 6 1 0 内にある場合に生じ、またその場所の電位で生ずる。電子転移の反応電位は、電荷キャリアの反応電位及びインターカレーション材料 1 6 1 0 の反応電位に依存する。反応電位はインターカレーション材料 1 6 1 0 及びその近傍の表面効果優勢部位 1 4 3 0 の双方に依存し得る。表面効果優勢部位 1 4 3 0 は、リチウムが電解質 1 2 5 からインターカレーション材料 1 6 1 0 に転移する上で触媒として作用することができる。本明細書の他の箇所で説明したように、この転移は、 Li_2O のような中間酸化物を介して生ずることができる。このステップにおける電子転移の仕事関数は、電子転移ステップ 2 2 3 0 における電子転移の仕事関数とは異なることがあり得る。例えば、種々の実施形態において、仕事関数は、少なくとも 0.001、0.3、0.4、0.5、0.8、1.0、1.3、1.7、2.0、若しくは 2.4 V、又はこれら値間の任意な範囲の電位差である。幾つかの実施形態において、表面効果優勢部位 1 4 3 0 を含むナノ粒子のバルク内よりもインターカレーション材料 1 6 1 0 内へリチウムをインターカレートするのが熱力学的に望ましい。しかし、表面効果優勢部位 1 4 3 0 の存在は、電荷キャリアのインターカレーション材料 1 6 1 0 内へのインターカレーションに対して触媒作用をすることができる。

20

30

【0101】

電荷キャリアが電子転移ステップ 2 2 3 0 で酸化物に転換する場合、電子転移ステップ 2 2 5 0 は酸素をインターカレーション材料 1 6 1 0 から表面効果優勢部位 1 4 3 0 に戻る転移を生ずるステップを含む。この酸素はインターカレーション材料 1 6 1 0 で電荷キャリアの酸化物として受取られ、またインターカレーション中電荷キャリアから放出される。酸素は、表面効果優勢部位 1 4 3 0 に戻る転移後に、電子転移ステップ 2 2 3 0 をさらに行うのに使用でき、すなわち、酸素はリサイクルされる。

【0102】

上述の図 2 2 の説明は、電荷キャリアがリチウム受取りステップ 2 2 2 0 で受取られ、また電荷キャリアがリチウムインターカレーションステップ 2 2 4 0 で 2 つの異なる個別電荷キャリア（同一タイプとすることがあり得る）であると仮定するが、種々の実施形態において、ステップ 2 2 2 0、2 2 3 0 及び 2 2 4 0 は同一の個別電荷キャリアによって行うことができる。例えば、幾つかの実施形態において、リチウム受取りステップ 2 2 2 0 は、1つの表面効果優勢部位 1 4 3 0 で電荷キャリアを受取るステップを含む。この後電子転移ステップ 2 2 3 0 は、電荷キャリアが表面効果優勢部位 1 4 3 0 と反応して中間化合物を生ずる反応を含む。幾つかの実施形態において、この反応は $2\text{Li}^+ + \text{MO} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{M}$ （ここで、M は本明細書で説明した任意の遷移金属及び Li_2O は結果として生じた中間化合物である）の反応を含む。リチウムインターカレートステップ 2

40

50

240において、中間化合物（例えば、 Li_2O ）はインターカレーション材料1610内にインターカレートされる、又は中間化合物における一方（又は双方）の Li が Li_2O の O からインターカレーション材料（例えば、 Li_xSi ）の原子に転移する。この転移は、結果として電子転移ステップ2230で分解される MO を生ずる。この実施例において、同一の個別 Li 原子がステップ2220～2230及び2240のそれぞれで関与することに留意されたい。電子転移ステップ2250は、図22に示す方法の実施形態では不要である。幾つかの実施形態において、 Li_2O のような中間物を含む反応シーケンス及び中間物を含まない反応シーケンスの双方とも単独充電サイクル中に生ずる。

【0103】

本明細書において、とくに幾つかの実施形態を図示及び／又は説明した。しかし、変更例及び改変例は、本発明の精神及び意図する範囲から逸脱することなく、上述の教示によって、また特許請求の範囲内に含まれる。例えば、上述の実施例は積層コーン構体を有する CNF に焦点を当てて説明したが、その教示は同様の又は代替的な構体を有する他の材料にも適用し得る。同様に、本明細書で Cu 基板及び Li 電荷キャリアを説明したが、他の基板及び電荷キャリアも当業者には明らかであろう。シリコン層115は、随意にシリコンに付加するインターカレーション材料を形成する、又はシリコンの代替物としてインターカレーション材料を形成する。例えば、錫、ゲルマニウム、炭素、黒鉛、グラフェン、シリコン、本明細書で説明した他の材料、又はそれらの組合せをインターカレーション材料として使用することができる。さらに、エアロゲル、ナノワイヤ、 TiO_2 （酸化チタン）、金属ワイヤ、カーボンワイヤ、又は窒化ホウ素ナノファイバを本明細書に記載したカーボンナノファイバの代わりに使用することができる。結合剤1440、表面効果優勢部位1430、インターカレーション材料1610及び CNF 110、並びに図面における他の要素の相対濃度は説明したものから大きく変動し得る。

【0104】

本明細書で教示した電極は、キャパシタ、電池及びそれらのハイブリッド体を含む広範囲にわたるエネルギー貯蔵デバイスに設けることができる。これらエネルギー貯蔵デバイスは、例えば照明システム、携帯電子機器、負荷バランシング装置、通信デバイス、バックアップ電源、車両、及びコンピュータ装置に使用できる。本明細書で教示したコンセプトは多くの場合、カソード並びにアノードに適用することができる。

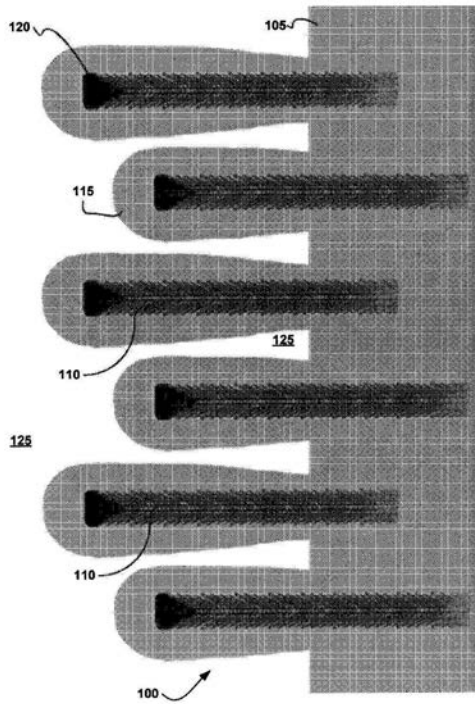
【0105】

VACNF 成長、シリコン堆積、顕微鏡法及び分光法の特徴、電気化学セルの組立て、並びに充放電検査の詳細については、2012年7月3日出願の米国仮特許出願第61/667,876号に記載されている。

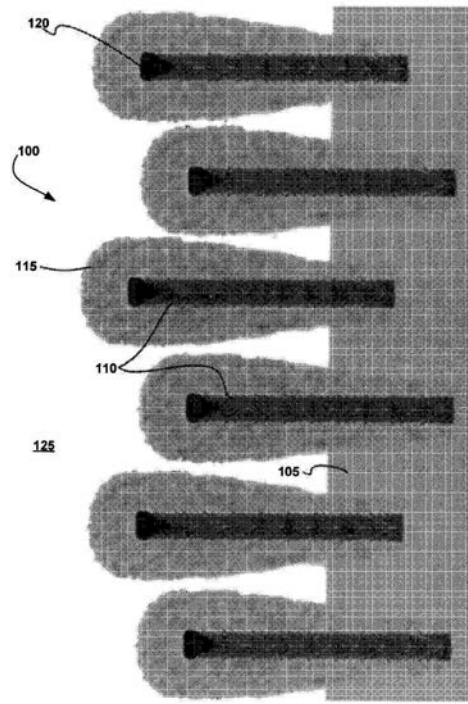
【0106】

本明細書に記載した実施形態は本発明を説明するためのものである。本発明のこれら実施形態は説明上の参考として記載し、本明細書に記載の方法又は特定の構造に対して種々の変更又は適応化は当業者には明らかであろう。本発明の教示に依存し、本発明の教示により進展するすべてのこのような変更、適応化又は改変は本発明の精神及び範囲内にあると見なされる。したがって、これらの説明及び図面は限定的なものではなく、本発明は記載された実施形態のみに限定されるものではないことを理解されたい。

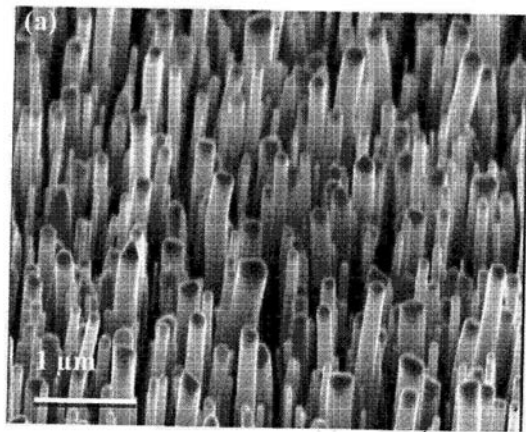
【図 1 A】



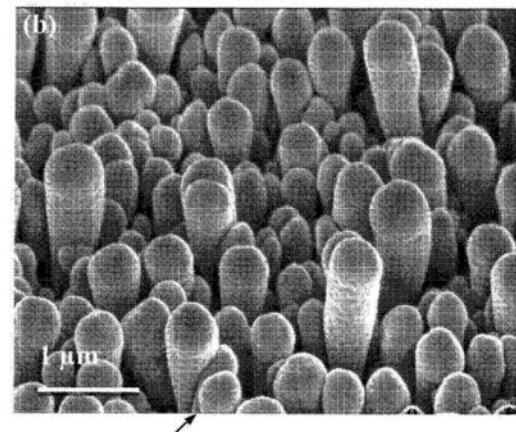
【図 1 B】



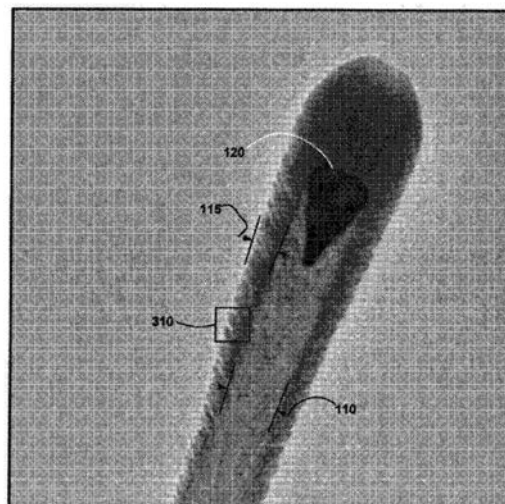
【図 2 A】



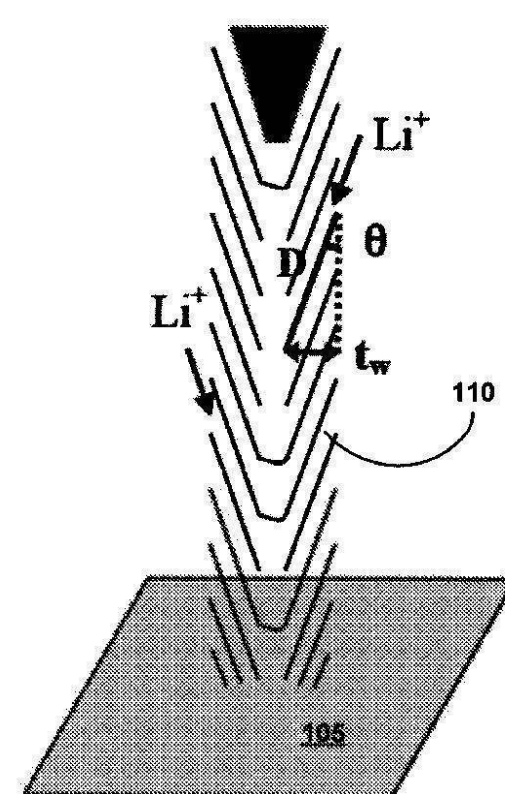
【図 2 B】



【 図 3 A 】

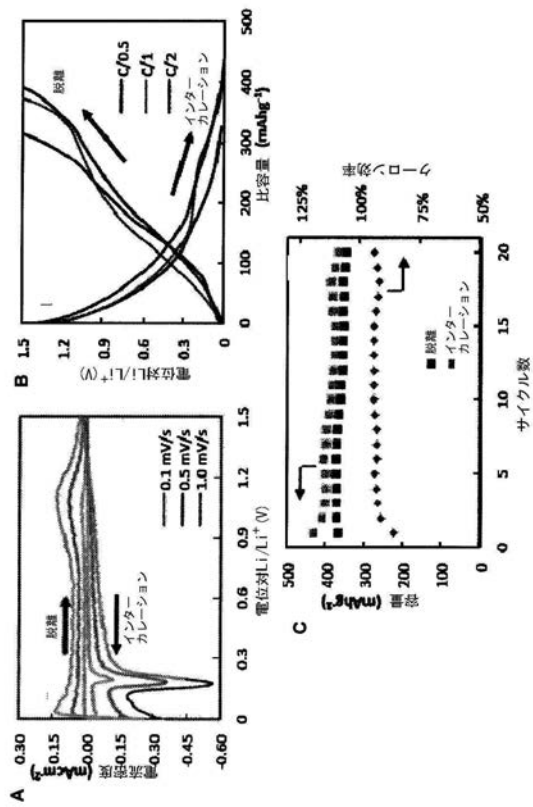


【 図 4 】

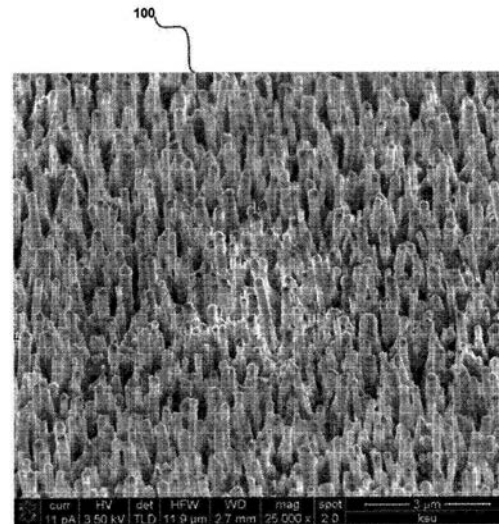


【 図 3 C 】

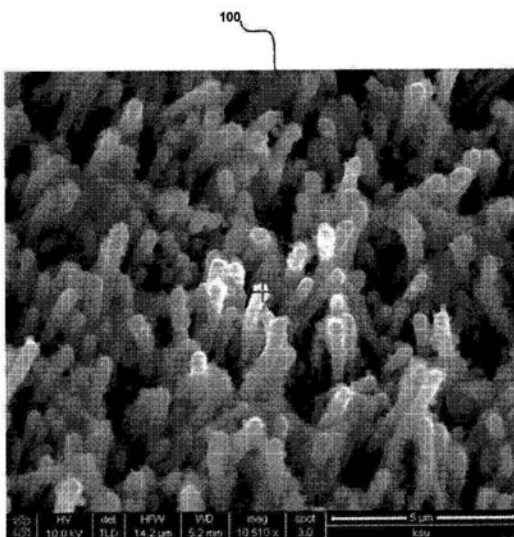
【図 5】



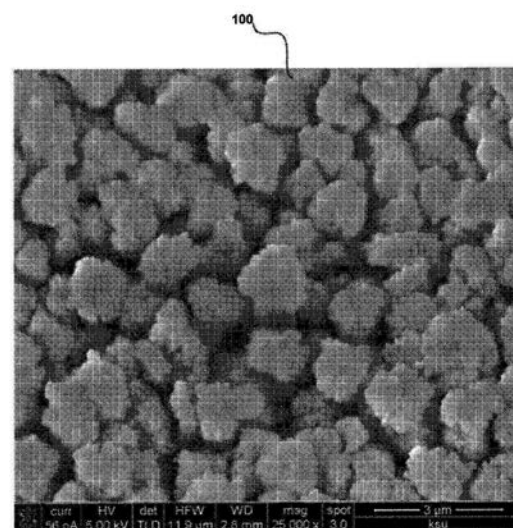
【図 6 A】



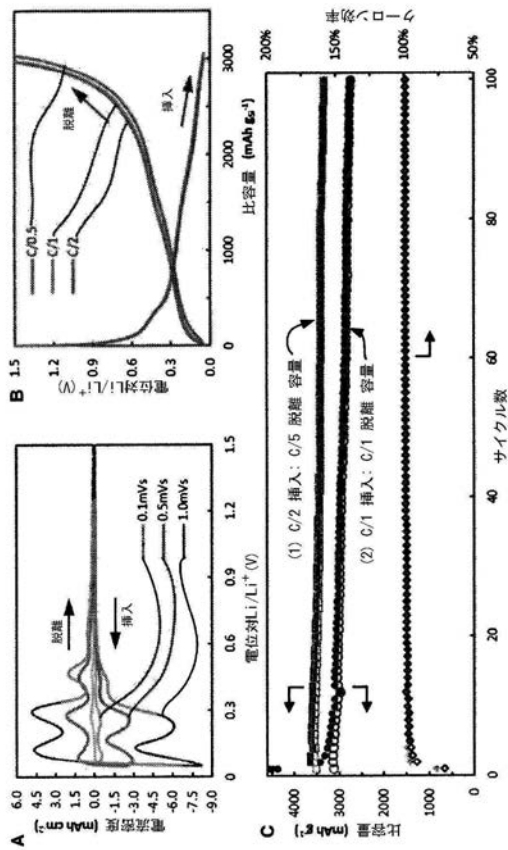
【図 6 B】



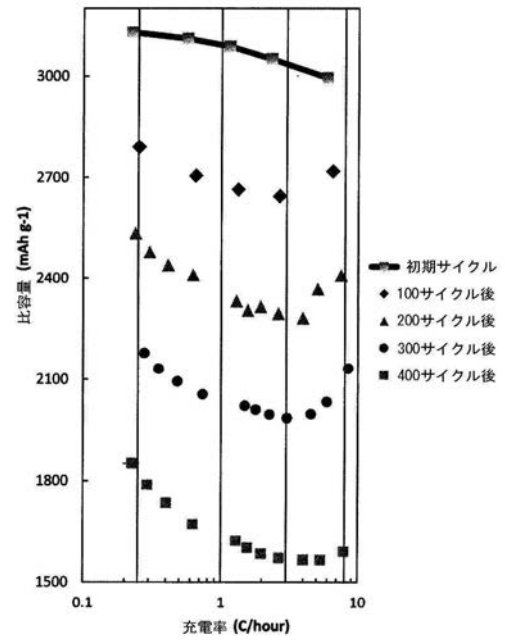
【図 6 C】



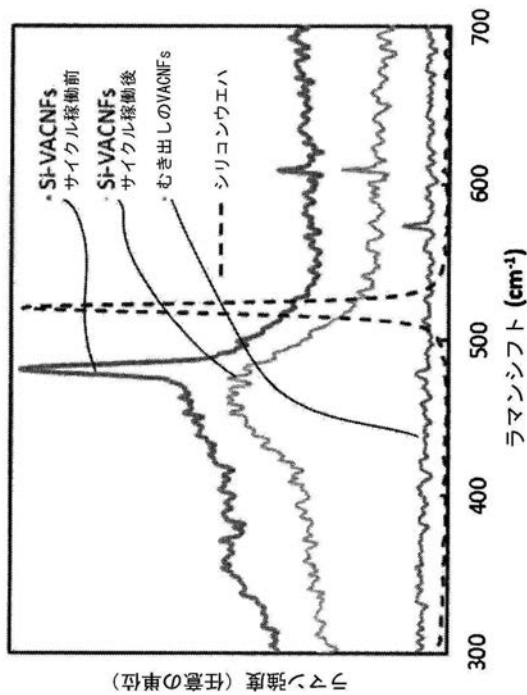
【図7】



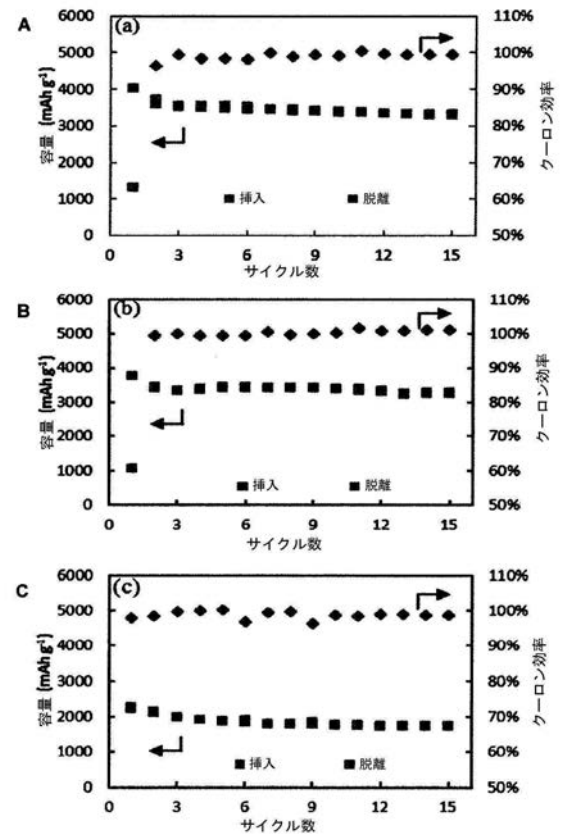
【図8】



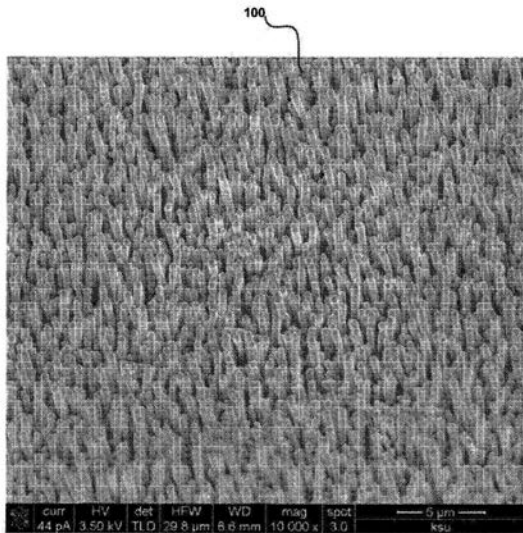
【図9】



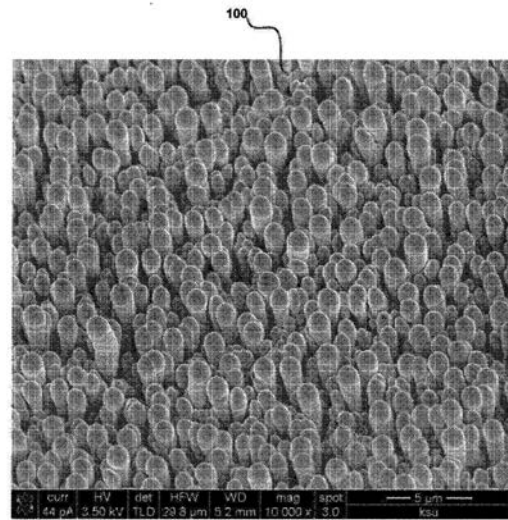
【図10】



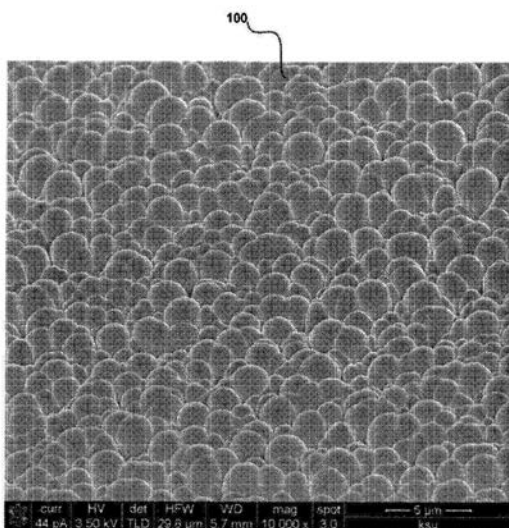
【図 1 1 A】



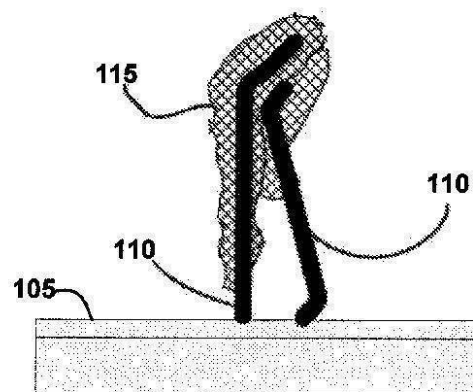
【図 1 1 B】



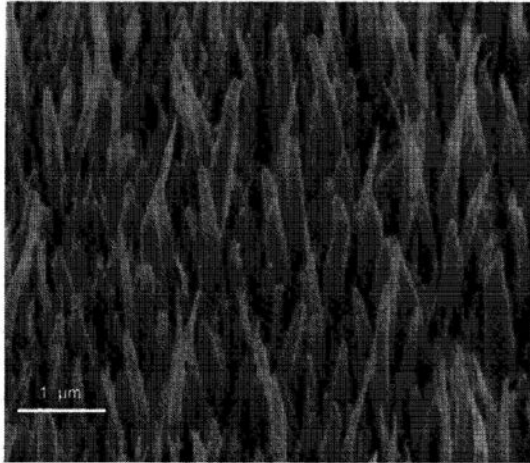
【図 1 1 C】



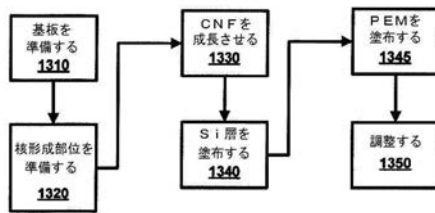
【図 1 1 D】



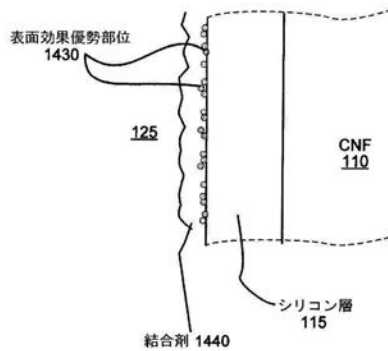
【図 1 2】



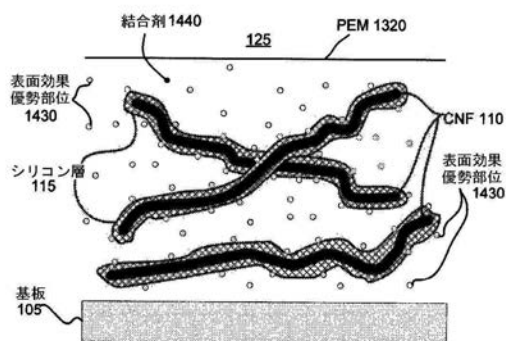
【図 1 3】



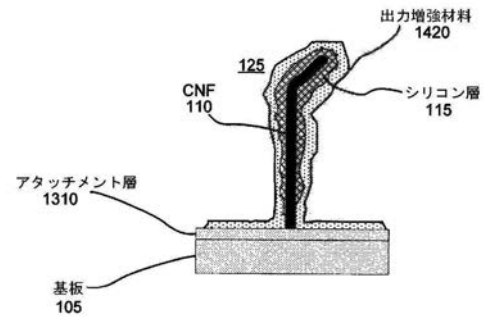
【図 1 4 C】



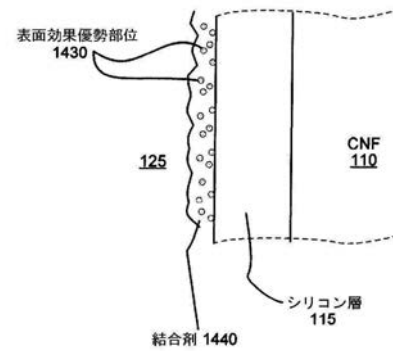
【図 1 5】



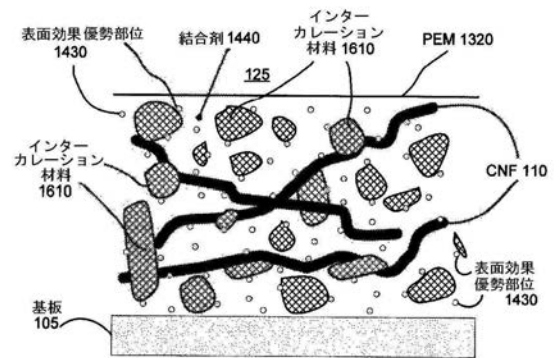
【図 1 4 A】



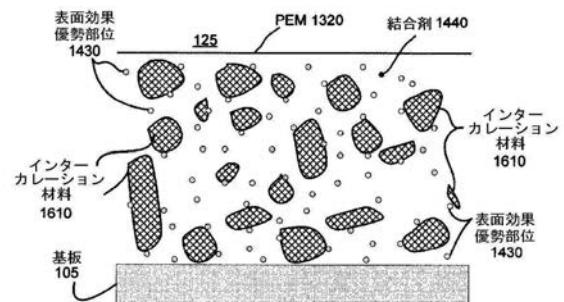
【図 1 4 B】



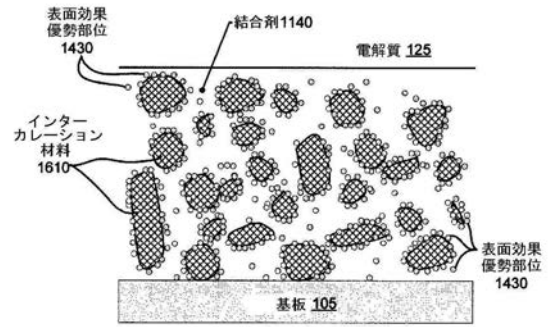
【図 1 6】



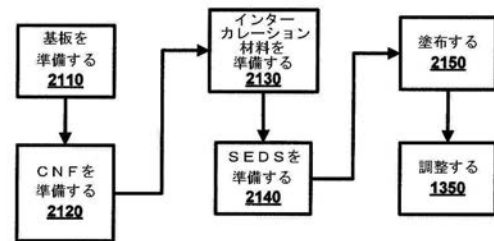
【図 1 7】



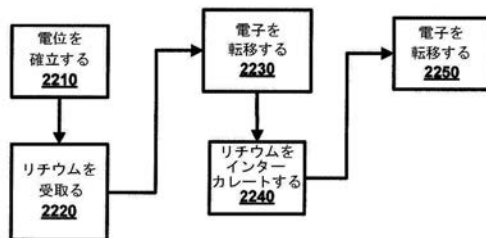
【 図 2 0 】



【 図 2 1 】



【 図 2 2 】



【手続補正書】

【提出日】令和2年10月23日(2020.10.23)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性基板と、

インターカレーション材料層であって、

インターカレーション材料、及び

その中に分布している、1つ以上の電荷キャリアを可逆的に吸着するように選択された複数のナノ粒子、

を備える、インターカレーション材料層と、

を含み、

前記インターカレーション材料層は、複数の支持構造を更に含み、

前記複数の支持構造は、複数の分離カーボンナノチューブを更に含み、前記複数の分離カーボンナノチューブは、前記導電性基板に近接してかつ前記導電性基板から離されて配置されており、

前記複数のナノ粒子のそれぞれは、内部ナノ粒子コア及び外部ナノ粒子層を含み、

前記内部ナノ粒子コアは、シリコンを含む、電極。

【請求項 2】

前記複数のナノ粒子は、前記インターカレーション材料層内を漂っている、前記インターカレーション材料の表面へ付着している、又はこれらの組み合わせである、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

前記導電性基板が、Cu、Au、及びSnのうちの1つ以上を更に含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 4】

前記インターカレーション材料は、前記複数の支持構造に結合されている、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 5】

前記複数の支持構造のそれぞれは、黒鉛及び炭素質材料のうちの少なくとも1つを含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 6】

前記1つ以上の電荷キャリアは、リチウムイオンを含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 7】

前記複数のナノ粒子は、ファラデー反応により、前記複数のナノ粒子のそれぞれの表面上の前記1つ以上の電荷キャリアに電子を供与するように選択される、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 8】

前記複数のナノ粒子は、TiO₂、V₂O₅、MnO、MnO₂、NiO、酸化タンタル、酸化ルテニウム、酸化ルビジウム、酸化錫、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、炭素、活性炭、グラフェン、黒鉛、チタン酸塩(Li₄Ti₅O₁₂)、結晶シリコン、錫、ゲルマニウム、金属水素化物、リン酸鉄、ポリアニリン、及びメソフェーズ炭素の少なくとも1つを含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 9】

前記複数のナノ粒子のそれぞれの前記外部ナノ粒子層は、少なくともTiO₂を更に含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 10】

前記インターカレーション材料層は、S i、A g、A l、B i、C、S e、S b、S n、及びZ nのうちの少なくとも1つを含む、請求項1に記載の電極。

【請求項 11】

導電性基板と、

前記導電性基板に近接してかつ前記導電性基板から離されて保持されている複数の支持構造と、

前記複数の支持構造と共に散在している複数の多層ナノ粒子であって、ファラデー反応により電荷キャリアを吸着し、或いは電荷キャリアのインターカレーションを生ずる表面効果優勢部位を提供する、複数の多層ナノ粒子と、

を含み、

前記複数の多層ナノ粒子は、シリコンを含む内部層を含む、電極。

【請求項 12】

前記複数のナノ粒子は、平均1 μ m未満の直径を有する、請求項11に記載の電極。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 G 11/86 (2013.01)		H 0 1 G 11/86		
H 0 1 G 11/30 (2013.01)		H 0 1 G 11/30		

(31)優先権主張番号 13/725,969
 (32)優先日 平成24年12月21日(2012.12.21)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)

(31)優先権主張番号 61/752,437
 (32)優先日 平成25年1月14日(2013.1.14)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)

(31)優先権主張番号 13/779,409
 (32)優先日 平成25年2月27日(2013.2.27)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)

(31)優先権主張番号 61/806,819
 (32)優先日 平成25年3月29日(2013.3.29)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)

(72)発明者 ロナルド エイ ロジェスキー
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 3 0 6 パロアルト シャーマン アベニュー 4 2 5
 スイート 2 3 0 ピーターズ パーニー エルエルビー内

F ターム(参考) 5E078 AA01 AB01 BA09 BA15 BA30 BA32 DA11 FA23
 5H017 AA03 AS02 CC01 DD01 EE01 HH03 HH05
 5H050 AA07 AA19 BA16 CB11 DA03 DA04 DA07 DA09 DA10 DA11
 EA02 EA08 EA09 EA11 EA12 EA23 FA02 FA09 FA12 FA16
 FA17 FA18 HA02 HA05 HA12

【外国語明細書】
2021022575000001.pdf