

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7679409号
(P7679409)

(45)発行日 令和7年5月19日(2025.5.19)

(24)登録日 令和7年5月9日(2025.5.9)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 G	11/36 (2013.01)	H 0 1 G	11/36
H 0 1 G	11/06 (2013.01)	H 0 1 G	11/06
H 0 1 G	11/86 (2013.01)	H 0 1 G	11/86
H 0 1 G	11/70 (2013.01)	H 0 1 G	11/70
請求項の数 28 外国語出願 (全21頁)			
(21)出願番号	特願2023-18309(P2023-18309)	(73)特許権者	513295777
(22)出願日	令和5年2月9日(2023.2.9)		ナノラミック・インコーポレイテッド
(62)分割の表示	特願2019-529612(P2019-529612)		NANORAMIC, INC.
原出願日	平成29年12月1日(2017.12.1)		アメリカ合衆国01801マサチューセ
(65)公開番号	特開2023-65428(P2023-65428A)		ッツ州ウォバーン、コマース・ウェイ1
(43)公開日	令和5年5月12日(2023.5.12)	(74)代理人	0 - エル
審査請求日	令和5年3月10日(2023.3.10)		100145403
(31)優先権主張番号	62/429,727	(74)代理人	弁理士 山尾 憲人
(32)優先日	平成28年12月2日(2016.12.2)		100131808
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(72)発明者	弁理士 柳橋 泰雄
			ニコロ・ミケーレ・ブランビッラ
		(72)発明者	アメリカ合衆国02215マサチューセ
			ッツ州ボストン、ビーコン・ストリート
			924番、アパートメント2
			ファブリツィオ・マルティニー
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合電極

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
空間を画定するカーボンナノチューブのネットワークと、
空間に配置され、カーボンナノチューブのネットワークによって固定された炭素質材料と、
を備える結合材がない活性貯蔵層を備え、
活性貯蔵層は、エネルギー貯蔵を提供するように構成され、かつ非炭素不純物がない加熱処理された層であり、
カーボンナノチューブの長さは、活性貯蔵層の厚みより長く、
活性貯蔵層は、カーボンナノチューブと炭素質材料の静電力で互いに結合され、
カーボンナノチューブのネットワークは、活性貯蔵層の重さに基づいて0.5重量%から4重量%の範囲の量で活性貯蔵層中に存在し、
接着層が活性層と導電層との間に配置され、接着層が少なくとも50重量%のカーボンナノチューブを備える、装置。

【請求項2】
活性貯蔵層は、本質的に炭素質材料からなる、請求項1に記載の装置。

【請求項3】
炭素質材料は、活性炭を含む、請求項1に記載の装置。

【請求項4】
炭素質材料は、カーボンナノチューブの以外のナノ形態の炭素を備える、請求項1に記載

載の装置。

【請求項 5】

カーボンナノチューブのネットワークは、活性貯蔵層の重さの 1 % 未満を構成する、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 6】

接着層は、活性貯蔵層と導電層の間に配置された本質的にカーボンナノチューブからなる、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 7】

接着層に面する導電層の表面は、粗いまたは組織化された部分を備える、請求項 6 に記載の装置。

【請求項 8】

接着層に面する導電層の表面は、ナノ構造部分を備える、請求項 6 に記載の装置。

【請求項 9】

ナノ構造部分は、炭化物ナノウィスカを備える、請求項 8 に記載の装置。

【請求項 10】

活性貯蔵層は、不純物の存在を減らすためにアニールされている、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 11】

活性貯蔵層は、カーボンナノチューブのネットワーク及び炭素質材料の少なくとも一部を変形するために圧縮されている、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 12】

さらに活性貯蔵層を備える電極を備える、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 13】

さらに電極は、第 2 の活性貯蔵層を備える 2 側面電極である、請求項 12 に記載の装置。

【請求項 14】

さらに電極を備えるウルトラキャパシタを備える、請求項 12 に記載の装置。

【請求項 15】

ウルトラキャパシタは、3 . 0 V より大きい動作電圧を有する、請求項 14 に記載の装置。

【請求項 16】

ウルトラキャパシタは、3 . 2 V より大きい動作電圧を有する、請求項 14 に記載の装置。

【請求項 17】

ウルトラキャパシタは、3 . 5 V より大きい動作電圧を有する、請求項 14 に記載の装置。

【請求項 18】

ウルトラキャパシタは、4 . 0 V より大きい動作電圧を有する、請求項 14 に記載の装置。

【請求項 19】

ウルトラキャパシタは、少なくとも 250 の最大動作温度、少なくとも 1 . 0 V の動作電圧で、少なくとも 1000 時間の寿命を有する、請求項 14 に記載の装置。

【請求項 20】

ウルトラキャパシタは、少なくとも 250 の最大動作温度、少なくとも 2 . 0 V の動作電圧で、少なくとも 1000 時間の寿命を有する、請求項 14 に記載の装置。

【請求項 21】

ウルトラキャパシタは、少なくとも 250 の最大動作温度、少なくとも 3 . 0 V の動作電圧で、少なくとも 1000 時間の寿命を有する、請求項 14 に記載の装置。

【請求項 22】

ウルトラキャパシタは、少なくとも 250 の最大動作温度、少なくとも 4 . 0 V の動作電圧で、少なくとも 1000 時間の寿命を有する、請求項 14 に記載の装置。

10

20

30

40

50

【請求項 23】

ウルトラキャパシタは、少なくとも300の最大動作温度、少なくとも1.0Vの動作電圧で、少なくとも1000時間の寿命を有する、請求項14に記載の装置。

【請求項 24】

ウルトラキャパシタは、少なくとも300の最大動作温度、少なくとも2.0Vの動作電圧で、少なくとも1000時間の寿命を有する、請求項14に記載の装置。

【請求項 25】

ウルトラキャパシタは、少なくとも300の最大動作温度、少なくとも3.0Vの動作電圧で、少なくとも1000時間の寿命を有する、請求項14に記載の装置。

【請求項 26】

ウルトラキャパシタは、少なくとも300の最大動作温度、少なくとも4.0Vの動作電圧で、少なくとも1000時間の寿命を有する、請求項14に記載の装置。

【請求項 27】

溶媒にカーボンナノチューブを分散し、分散を形成するステップと、
炭素質材料と分散を混合し、スラリを形成するステップと、
層にスラリを塗布するステップと、
スラリを乾燥して実質的に溶媒を除去し、空間を画定するカーボンナノチューブのネットワークと、空間に配置され、カーボンナノチューブのネットワークによって結合された炭素質材料と、を備える活性貯蔵層を形成するステップと、を含み、
カーボンナノチューブの長さは、活性貯蔵層の厚みより長く、
カーボンナノチューブのネットワークは、活性貯蔵層の重さに基づいて0.5重量%から4重量%の範囲の量で活性貯蔵層中に存在し、
接着層が活性層と導電層との間に配置され、接着層が少なくとも50重量%のカーボンナノチューブを備え、
活性貯蔵層は、非炭素不純物がない加熱処理された層である、方法。

【請求項 28】

接着層上にスラリを塗布するステップを備える、請求項27に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2016年12月2日に出願された、「複合電極」と題する米国仮特許出願62/429,727の利益を主張し、そのすべての本明細書に援用する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブ（以後、CNTともいう）は、様々な特性を示す炭素構造である。特性の多くは、様々な技術領域で改善の機会を示唆する。これらの技術領域は、電子装置材料、光学材料及び導電及び他の材料を含む。例えば、CNTは、キャパシタのエネルギー貯蔵に役立つことを示している。

【0003】

しかしながら、CNTは、通常生産することが高価で、電極製造において特別な課題が存在する。したがって、CNTの有利な特性を示す一方で、材料に含まれるCNTの量を軽減する電極材料の必要性がある。

【発明の概要】

【0004】

出願人は、有利な特性を示す複合電極構造を開発した。いくつかの実施形態において、電極は、CNTの有利な特性を示す一方で、例えば重量で10%未満など、材料に含まれるCNTの量を軽減する。

【0005】

本明細書に記載されたタイプの電極は、高性能（例えば高動作電圧、高動作温度、高エネルギー密度、高電力密度、低等価直列抵抗など）を提供するためのウルトラキャパシタで

10

20

30

40

50

用いられることができる。

【 0 0 0 6 】

1つの態様において、空間を画定するカーボンナノチューブのネットワークと、空間に配置され、カーボンナノチューブのネットワークによって結合された炭素質材料とを含む活性貯蔵層を含み、活性層は、エネルギー貯蔵を提供するように構成される装置が開示さる。

【 0 0 0 7 】

いくつかの実施形態において、活性層は、実質的に結合材がない。いくつかの実施形態において、活性層は、本質的にまたはそうでなく炭素質材料からなる。いくつかの実施形態において、活性層は、カーボンナノチューブと炭素質材料の間を静電力で結合される。いくつかの実施形態において、炭素質材料は、活性炭を含む。

10

【 0 0 0 8 】

いくつかの実施形態において、炭素質材料は、カーボンナノチューブ以外のナノ形態の炭素を含む。

【 0 0 0 9 】

いくつかの実施形態において、カーボンナノチューブのネットワークは、活性層の重さの50%未満、活性層の重さの10%未満、活性層の重さの5%未満、活性層の重さの1%未満を構成する。

【 0 0 1 0 】

いくつかの実施形態は、例えば、本質的にまたはそうでなくカーボンナノチューブからなる層などの、接着層を含む。いくつかの実施形態において、接着層は、活性層と導電層の間に配置される。

20

【 0 0 1 1 】

いくつかの実施形態において、接着層に面する導電層の表面は、粗いまたは組織化された部分を含む。いくつかの実施形態において、接着層に面する導電層の表面は、ナノ構造部分を含む。いくつかの実施形態において、ナノ構造部分は、炭化物ナノウィスカを含む。これらのナノウィスカは、導電層102の表面から一般に延在する、薄い細長い構造（例えばナノロッド）である。ナノウィスカは、100nm、50nm、25nm、10nmまたはそれ未満、例えば1nmから100nmの範囲またはその任意の部分的な範囲の半径厚さを有する。ナノウィスカは、その半径厚さの数倍の長手方向の長さ、例えば20nm、50nm、100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、1μm、5μm、10μmまたはそれより大きく、例えば20nmから100μmの範囲またはその任意の部分的な範囲の長手方向の長さを有する。

30

【 0 0 1 2 】

いくつかの実施形態において、活性層は、不純物の存在を減らすためにアニールされている。

【 0 0 1 3 】

いくつかの実施形態において、活性層は、カーボンナノチューブのネットワーク及び炭素質材料の少なくとも一部を変形するために圧縮されている。

【 0 0 1 4 】

いくつかの実施形態は、活性層を含む電極を含む。いくつかの実施形態は、電極を含むウルトラキャパシタを含む。いくつかの実施形態において、ウルトラキャパシタは、1.0V、2.0V、2.5V、3.0V、3.1V、3.2V、3.5V、4.0Vまたはそれより大きい動作電圧を有する。

40

【 0 0 1 5 】

いくつかの実施形態において、ウルトラキャパシタは、少なくとも250の最大動作温度、少なくとも1.0Vの動作電圧で、少なくとも1000時間の寿命を有する。いくつかの実施形態において、ウルトラキャパシタは、少なくとも250の最大動作温度、少なくとも2.0Vの動作電圧で、少なくとも1000時間の寿命を有する。いくつかの実施形態において、ウルトラキャパシタは、少なくとも250の最大動作温度、少なくとも3.0Vの動作電圧で、少なくとも1000時間の寿命を有する。いくつかの実施形

50

態において、ウルトラキャパシタは、少なくとも250の最大動作温度、少なくとも4.0Vの動作電圧で、少なくとも1000時間の寿命を有する。いくつかの実施形態において、ウルトラキャパシタは、少なくとも300の最大動作温度、少なくとも1.0Vの動作電圧で、少なくとも1000時間の寿命を有する。いくつかの実施形態において、ウルトラキャパシタは、少なくとも300の最大動作温度、少なくとも2.0Vの動作電圧で、少なくとも1000時間の寿命を有する。いくつかの実施形態において、ウルトラキャパシタは、少なくとも300の最大動作温度、少なくとも3.0Vの動作電圧で、少なくとも1000時間の寿命を有する。いくつかの実施形態において、ウルトラキャパシタは、少なくとも300の最大動作温度、少なくとも4.0Vの動作電圧で、少なくとも1000時間の寿命を有する。

10

【0016】

別の態様において、溶媒にカーボンナノチューブを分散し、分散を形成するステップと、炭素質材料に分散を混合し、スラリを形成するステップと、層にスラリを塗布するステップと、スラリを乾燥して実質的に溶媒を除去し、空間を画定するカーボンナノチューブのネットワークと、空間に配置され、カーボンナノチューブのネットワークによって結合された炭素質材料と、を備える活性層を形成するステップと、を含む方法である。いくつかの実施形態は、カーボンナノチューブの層を形成または塗布し、導電層上に接着層を提供するステップを含む。

【0017】

いくつかの実施形態において、塗布するステップは、接着層上にスラリを塗布するステップを含む。

20

【0018】

様々な実施形態は、前記要素または特徴のいずれか、または単独または任意に適切に組み合わせられた本明細書に記載された任意の要素または特徴を含むことができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】電極の概略図である。

【図2】電極の活性層の詳細な図の描写である。

【図3】2側面電極の概略図である。

【図4】電極の活性層を作る方法を描くフローチャートである。

30

【図5】電極に接着層を作る方法を描くフローチャートである。

【図6】典型的な混合装置の概略図である。

【図7A】スロットダイを特徴付ける被覆装置の概略図である。

【図7B】ドクターブレードを特徴付ける被覆装置の概略図である。

【図8A】ウルトラキャパシタの概略図である。

【図8B】セパレータのないウルトラキャパシタの概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

図1を参照しながら、電極100の典型的な実施形態は、例えばウルトラキャパシタまたはバッテリーなどのエネルギー貯蔵装置の使用のために開示される。電極は、導電層102（本明細書では集電体ともいう）、接着層104、及び活性層106を含む。本明細書に記載されたタイプのウルトラキャパシタで用いられるとき、活性層106は、例えば、電気二重層（よくヘルムホルツ層と当該技術分野でいわれる）の形態で電解質（図示せず）に表面界面を提供することによって、エネルギー貯蔵媒体として機能する。いくつかの実施形態において、接着層104は、例えば活性層106が導電層102に良好な接着を示す場合に、除かれることができる。

40

【0021】

いくつかの実施形態において、活性層106は、接着層104よりも厚く、例えば接着層104の厚さの1.5、2.0、5.0、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、500、1000倍さらにそれより大きい。例えば、いくつかの

50

実施形態において、活性層 106 の厚さは、接着層 104 の厚さの 1.5 から 1000 倍の範囲（または例えば 5 から 100 倍などの、その任意の部分的な範囲）である。例えば、いくつかの実施形態において、活性層 106 は、0.5 から 2500 μm の範囲または例えば 5 μm から 150 μm などのその任意の部分的な範囲の厚さを有する。いくつかの実施形態において、接着層 104 は、0.5 μm から 50 μm の範囲または例えば 1 μm から 5 μm などのその任意の部分的な範囲を有する。

【0022】

図 2 を参照しながら、いくつかの実施形態において、活性層 106 は、CNT 112 のマトリクス 110（例えば、CNT で形成されたウェブまたはネットワーク）によって結合された炭素質材料 108（例えば、活性炭）からなる。いくつかの実施形態において、例えば CNT の長さが活性層 106 の厚さより長いとき、マトリクス 110 を形成する CNT 112 は、活性層 106 の主表面に平行に主に横たわる。示されるように、CNT 112 がまっすぐなセグメントを形成しているが、いくつかの実施形態において、長い CNT が用いられたとき、CNT の一部またはすべては、代わりに曲がった、へびのような形状を有する。例えば、炭素質材料 108 が活性炭の塊を含む場合において、CNT 112 は、塊の間を曲がり、巻きつくことができる。

10

【0023】

いくつかの実施形態において、活性層は、例えばポリマ材料、接着剤などのその他の結合材料が実質的にない。言い換えると、そのような実施形態において、活性層は、実質的に炭素以外の任意の材料がない。例えば、いくつかの実施形態において、活性層は、質量で、少なくとも約 90 重量%、95 重量%、96 重量%、97 重量%、98 重量%、99 重量%、99.5 重量%、99.9 重量%、99.99 重量%、99.999 重量%またはそれより多い元素状炭素である。これに関わらず、マトリクス 110 は、例えば、剥がれ落ちる、層間はく離、粉末化などすることなく、活性層 106 の構造完全性を維持するために、炭素質材料 108 と結合して動作される。

20

【0024】

実質的にいかなる非炭素不純物がない活性層を使用すると、高電圧差、高温またはその両方が存在するように活性層の性能を上げることがわかった。理論に拘束されたくないが、不純物がないと、他の高温または高電圧条件で促進される、望まれない化学副反応の発生を防ぐと信じられる。

30

【0025】

上記されるように、いくつかの実施形態において、カーボンナノチューブのマトリクス 110 は、マトリクス 110 の CNT 112 の間の空間を満たす炭素質材料 108 を備える、活性層 106 のための構造骨格を提供する。いくつかの実施形態において、マトリクス 110 内の CNT 112 の間及びマトリクス 112 と他の炭素質材料 108 の間の静電力（例えばファンデルワールス力）は、実質的に、層の構造完全性を維持する結合力のすべてを提供する。

【0026】

いくつかの実施形態において、CNT 112 は、単層ナノチューブ（SWNT）、2 重層ナノチューブ（DWNT）、または多層ナノチューブ（MWNT）、またはそれらの混合物を含むことができる。個々の CNT 112 のマトリクス 110 が示されるが、いくつかの実施形態において、マトリクスは、CNT の相互接続されたバンドル、クラスタ、または集合体を含む。例えば、CNT が最初に垂直に並んで形成されるいくつかの実施形態において、マトリクスは、一列に並んだ CNT のブラシ状バンドルの少なくとも一部で構成される。

40

【0027】

本明細書で教示のためのいくつかの背景を提供するために、「並んだカーボンナノチューブ集合体を製造する装置と方法」と題する、米国特許第 7,897,209 を最初に参照する。前述の特許（「209 特許」）は、一列に並んだカーボンナノチューブ集合体を製造するプロセスを教示する。したがって、一列に並んだカーボンナノチューブ集合体の

50

形態で、CNTを製造する技術の1つの実施例である、209特許の教示は、本明細書で言われるCNTを収集するために用いられることができる。有利なことに、209特許の教示は、高純度を有する長いCNTを得るために用いられることができる。他の実施形態において、CNTを製造する当該技術分野で知られたその他の適切な方法は、用いられることができる。

【0028】

いくつかの実施形態において、活性層106は、次に形成されることができる。第1の溶液（本明細書でスラリとも言う）は、溶媒と例えば垂直に並んだカーボンナノチューブなどの、カーボンナノチューブの分散を含んで提供される。第2の溶液（本明細書でスラリとも言う）は、溶媒に分散された炭素を含む溶媒を含んで提供される。この炭素の追加物は、実質的に炭素からなる材料の少なくとも1つの形態を含む。炭素追加物の典型的な形態は、例えば、活性炭、炭素粉末、炭素繊維、レーヨン、グラフェン、エアロゲル、ナノホーン、カーボンナノチューブなどの少なくとも1つを含む。いくつかの実施形態において、炭素追加物は、実質的に炭素で形成される一方、代替の実施形態において、炭素の追加物は、例えば設計によって含められる添加物など、少なくともいくつかの不純物を含むかもしれないと認識される。

【0029】

いくつかの実施形態において、第1及び/または第2の溶液を形成するステップは、例えば超音波破碎機（ときにはソニフィアと言われる）または他の適切な混合装置（例えば高せん断ミキサ）を使って、溶媒と炭素材料を混合するのに機械エネルギーを導入するステップを含む。いくつかの実施形態において、混合物に混合物のキログラムあたりに導入される機械エネルギーは、少なくとも0.4 kWh/kg、0.5 kWh/kg、0.6 kWh/kg、0.7 kWh/kg、0.8 kWh/kg、0.9 kWh/kg、1.0 kWh/kgであるかまたはそれより大きい。例えば混合物に混合物のキログラムあたりに導入される機械エネルギーは、0.4 kWh/kgから1.0 kWh/kgの範囲または例えば0.4 kWh/kgから0.6 kWh/kgなどのその任意の部分的な範囲である。

【0030】

いくつかの実施形態において、用いられる溶媒は、無水溶媒を含む。例えば、溶媒は、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトン、アセトニトリルなどの少なくとも1つを含む。

【0031】

上記のように、2つの溶液は、「超音波による分解」（超音波場で実現される物理効果）を受ける。第1の溶液に関して、超音波による分解は、一般にカーボンナノチューブをほぐし、けば立たせ、さもなければ解析するのに適した期間実施される。第2の溶液に関して、超音波による分解は、一般に溶媒内の炭素追加物の良好な分散または混合を確実にするために適した期間実施される。いくつかの実施形態において、混合物に機械エネルギーを分け与える他の技術は、例えば攪拌または羽根車を用いた物理的な混合など、超音波による分解に追加してまたはその代わりに用いられる。

【0032】

第1の溶液及び第2の溶液の1つまたは両方が適切に超音波による分解がされるとすぐに、それらはその後混合され、混ぜ合わされた溶液を提供し、再び超音波による分解がされる。一般に、混ぜ合わされた混合物は、炭素追加物を備えるカーボンナノチューブの良好な混合を確実にするのに適した期間超音波による分解がされる。この第2の混合（その後以下に記載されるような適切な塗布と乾燥ステップが続く）は、マトリクス110の空間を満たす炭素質材料108を提供する炭素追加物を備える、CNT112のマトリクス110を含む活性層106の形態をもたらす。

【0033】

いくつかの実施形態において、機械エネルギーは、超音波破碎機（ときにはソニフィアと言う）または他の適切な混合装置（例えば高せん断ミキサ）を使って、混ぜ合わされた混合物に導入される。いくつかの実施形態において、混合物に混合物のキログラムあたりに

10

20

30

40

50

導入される機械エネルギーは、少なくとも 0.4 kWh/kg 、 0.5 kWh/kg 、 0.6 kWh/kg 、 0.7 kWh/kg 、 0.8 kWh/kg 、 0.9 kWh/kg 、 1.0 kWh/kg であるかまたはそれより大きい。例えば混合物に混合物のキログラムあたりに導入される機械エネルギーは、 0.4 kWh/kg から 1.0 kWh/kg の範囲または例えば 0.4 kWh/kg から 0.6 kWh/kg などのその任意の部分的な範囲である。

【0034】

いくつかの実施形態において、混ぜ合わされたスラリーは、接着層 104 または導電層 102 上に直接ウェット成形され、実質的に溶媒及びその他の液体のすべてが取り除かれるまで乾燥され（例えば加熱または真空または両方を適用することによって）、それにより活性層 106 を形成する。いくつかのそのような実施形態において、例えば、ある領域をマスクするまたは溶媒を案内する排出路を提供することによって、溶媒から下層（例えば、集電体が 2 側面動作を対象とするとき導電層 102 の下側）の様々な部分を保護することが望ましい。

10

【0035】

他の実施形態において、混ぜ合わされたスラリーは、他の場所で乾燥され、その後その他の適切な技術を用いて（例えばロールツーロール層塗布）、活性層 106 を形成するために、接着層 104 または導電層 102 上に移される。いくつかの実施形態において、乾いていない混ぜ合わされたスラリーは、適切な表面上に置かれ、活性層 106 を形成するために乾燥される。適切と見なされる任意の材料が、表面で用いられるが、表面からの次の除去がその特性によって容易になされるので、典型的な材料は、PTFE を含む。いくつかの実施形態において、活性層 106 は、所望の厚さ、領域、密度を示す、層を提供するためにプレスで形成される。

20

【0036】

いくつかの実施形態において、マトリクス 110 を形成する CNT 112 の平均長さは、少なくとも $0.1 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 、 $50 \mu\text{m}$ 、 $100 \mu\text{m}$ 、 $200 \mu\text{m}$ 、 $300 \mu\text{m}$ 、 $400 \mu\text{m}$ 、 $500 \mu\text{m}$ 、 $600 \mu\text{m}$ 、 $700 \mu\text{m}$ 、 $800 \mu\text{m}$ 、 $900 \mu\text{m}$ 、 $1000 \mu\text{m}$ またはそれより大きい。例えば、いくつかの実施形態において、マトリクス 110 を形成する CNT 112 の平均長さは、 $1 \mu\text{m}$ から $1000 \mu\text{m}$ の範囲、または例えば $1 \mu\text{m}$ から $600 \mu\text{m}$ など、その任意の部分的な範囲である。いくつかの実施形態において、CNT 112 の 50%、60%、70%、80%、90%、95%、99% 以上は、マトリクス 110 を構成する CNT 112 の平均長さの 10% 内の長さである。

30

【0037】

様々な実施形態において、他の炭素質材料 108 は、活性炭、カーボンブラック、グラファイトなどを含む、様々な形態の炭素を含むことができる。炭素質材料は、例えば、ナノチューブ、ナノロッド、シート状のグラフェン、フレーク、または曲がったフレーク形態、及び/または円錐形、ロッド、球状（C60 構造分子）などの形態のナノ粒子を含む炭素粒子を含むことができる。

【0038】

出願人は、本明細書のタイプの活性層が、層の CNT の質量の割合がかなり低いときでさえ、典型的な性能（例えば高導電、低抵抗、高電圧性能、及び高エネルギー及び電力密度）を提供することができるという予期せぬ結果を見つけ出した。例えば、いくつかの実施形態において、活性層は、CNT 以外の形態（例えば活性炭）で少なくとも約 50 重量%、60 重量%、70 重量%、75 重量%、80 重量%、85 重量%、90 重量%、95 重量%、96 重量%、97 重量%、98 重量%、99 重量%、99.5 重量% またはさらに多い元素状炭素である。特に、高性能ウルトラキャパシタを含むある用途において、95 重量% から 99 重量% の範囲の活性炭（残り CNT 112 を備える）である活性層 106 は、優秀な性能を示すことが示された。

40

【0039】

50

いくつかの実施形態において、CNT 112のマトリクス110は、活性層106を通る電流（例えばイオン伝導）のための高導電性パスの相互接続ネットワークを形成する。例えば、いくつかの実施形態において、高導電接点は、マトリクス110のCNT 112がお互いに交差する点、またはそれらが、1つのCNTから次のCNTに電荷キャリア（例えばイオン）の量子トンネル現象が可能であるのに十分に近い点で起きる。活性層が比較的質量が低い割合のCNT 112で、構成される（例えば、10重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1重量%またはそれ未満、例えば0.5重量%から10重量%の範囲で、または例えば1重量%から5.0重量%などのその任意の部分的な範囲）一方で、マトリクス110で形成される高導電性パスの相互接続ネットワークは、活性層106内及びそれを通して電流を促進する長い導電パス（例えば活性層106の厚さのオーダーの導電パス）を提供することができる。

10

【0040】

例えば、いくつかの実施形態において、マトリクス110は、相互接続されたCNTの1以上の構造を含み、構造は、構造を構成する構成要素CNTの平均長さの2、3、4、5、10、20、50、100、500、1000、10000またはそれより大きい倍率より長い次元以上に沿った全長を有する。例えば、いくつかの実施形態において、マトリクス110は、相互接続されたCNTの1以上の構造を含み、構造は、構造を構成する構成要素CNTの平均長さの2から10000倍（またはその任意の部分的な範囲）の全長を有する。例えば、いくつかの実施形態において、マトリクス110は、100μm、500μm、1000μm、10000μmまたはそれより大きい、例えば100μm - 10000μmの範囲、及びその任意の部分的な範囲の長さを有する高導電性パスを含むことができる。

20

【0041】

本明細書で用いられるように、用語「高導電性パス」は、CNT 112のそのマトリクス110を囲う、他の炭素質材料108（例えば活性炭）の導電性より高い導電性を有する相互接続されたCNTによって形成されたパスとして理解されるべきである。

【0042】

理論に拘束されたくないが、いくつかの実施形態において、マトリクス110は、パーコレーションしきい値より高い接続性を示すCNTの導電相互接続ネットワークとして特徴付けることができる。パーコレーションしきい値は、ランダムな組織における長距離接続性の形態である、パーコレーション理論に関する数学的概念である。しきい値未満でシステムサイズのオーダーのいわゆる「巨大な」接続構成要素は、存在しない一方で、それより大きいとシステムサイズのオーダーの巨大な構成要素が存在する。

30

【0043】

いくつかの実施形態において、パーコレーションしきい値は、活性層106のCNT 112の質量の割合を増やしなが、層の導電性を測定し、層の定数のその他のすべての特性を保持することによって決定される。いくつかのそのような場合、しきい値は、層の導電性が鋭い増加を示す質量の割合及び/または層の導電性がCNTの更なる追加で増加とともにただゆっくりと増加するより大きい質量の割合で識別される。そのようなふるまいは、活性層106の大きさのオーダーの長さで導電性パスを提供する相互接続されたCNT構造の形態で要求されるしきい値と交差することを示す。

40

【0044】

図1に戻って、いくつかの実施形態において、活性層106及び接着層104の一方または両方は、不純物（例えば、CNTの官能基、及び例えば水分、酸化物、ハロゲン化物など）を取り除くために加熱を与えられることによって、処理される。例えば、いくつかの実施形態において、層の一方または両方は、少なくとも100、150、200、250、300、350、400、450、500またはそれより高く、少なくとも1分、5分、10分、30分、1時間、2時間、3時間、12時間、24時間、またはそれより長く加熱されることができる。例えば、いくつかの実施形態において、層は、1000ppm、500ppm、100ppm、10ppm、1ppm、0.1p

50

p m未満またはそれより少なく層の水分を減らすために処理される。

【 0 0 4 5 】

図 1 に戻って、いくつかの実施形態において、接着層 1 0 4 は、カーボンナノチューブを有して形成される。例えば、いくつかの実施形態において、接着層 1 0 4 は、少なくとも約 5 0 重量 %、7 5 重量 %、8 0 重量 %、9 0 重量 %、9 5 重量 %、9 6 重量 %、9 7 重量 %、9 8 重量 %、9 9 重量 %、9 9 . 5 重量 %、9 9 . 9 重量 %、9 9 . 9 9 重量 %、9 9 . 9 9 9 重量 % の C N T である。いくつかの実施形態において、C N T は、例えば、2 0 1 5 年 7 月 3 0 日に公開された、「カーボンナノチューブのインライン製造」と題する米国特許公開公報第 2 0 1 5 0 2 1 0 5 4 8 号に記載されたそれらの、化学気相成長法技術を用いて、導電層 1 0 2 上に直接成長される。いくつかの実施形態において、C N T は、例えば、2 0 1 5 年 1 0 月 1 日に公開された、「カーボンナノチューブを用いた高電力及び高エネルギー電極」と題する、米国特許公開公報第 2 0 1 5 0 2 7 9 5 7 8 号に記載されたタイプのウェットまたはドライ転移プロセスを用いて、導電層 1 0 2 上に転移される。いくつかの実施形態において、接着層 1 0 4 は、接着層 1 0 4 の C N T と、炭素材料と活性層 1 0 6 の C N T の間の実質的に静電力（例えばファンデルワールス引力）のみを用いて、上部の活性層 1 0 6 に接着する。

10

【 0 0 4 6 】

いくつかの実施形態において、接着層 1 0 4 の C N T は、単層ナノチューブ (S W N T)、2 重層ナノチューブ (D W N T)、または多層ナノチューブ (M W N T)、またはそれらの混合物を含むことができる。いくつかの実施形態において、C N T は垂直に一列に並び、1 つの特定の実施形態において、接着層 1 0 4 の C N T は、主にまたはすべて S W N T 及び / または D W N T である一方で、活性層 1 0 6 の C N T は主にまたはすべて M W N T である。例えば、いくつかの実施形態において、接着層 1 0 4 の C N T は、少なくとも 7 5 %、少なくとも 9 0 %、少なくとも 9 5 %、少なくとも 9 9 % またはそれより多い S W N T または少なくとも 7 5 %、少なくとも 9 0 %、少なくとも 9 5 %、少なくとも 9 9 % またはさらにそれより多い D W N T である。いくつかの実施形態において、活性層 1 0 6 の C N T は、少なくとも 7 5 %、少なくとも 9 0 %、少なくとも 9 5 %、少なくとも 9 9 % またはそれより多い M W N T である。

20

【 0 0 4 7 】

いくつかの実施形態において、接着層 1 0 4 は、炭素質材料の層に圧力を与えることによって形成される。いくつかの実施形態において、この圧縮プロセスは、活性層 1 0 6 への接着を促進するような方法で、接着層 1 0 4 の構造を変える。例えば、いくつかの実施形態において、圧力は、C N T が垂直に一列に並んだアレイまたは垂直に一列に並んだ C N T の集合体を備える層に与えられ、それにより C N T を変形し、または壊す。

30

【 0 0 4 8 】

いくつかの実施形態において、接着層は、導電層 1 0 2 上に溶媒に混合された C N T (追加の炭素を含むまたはなしで) のウェットスラリを成形することによって形成される。様々な実施形態において、ウェットスラリから活性層 1 0 6 の形態において、上記されたそれらへ同様の技術が用いられる。

【 0 0 4 9 】

いくつかの実施形態において、機械エネルギーは、超音波破碎機 (ときにはソニフィアと言う) または他の適切な混合装置 (例えば高せん断ミキサ) を使って、ウェットスラリに導入される。いくつかの実施形態において、混合物に混合物のキログラムあたりに導入される機械エネルギーは、少なくとも 0 . 4 k W h / k g、0 . 5 k W h / k g、0 . 6 k W h / k g、0 . 7 k W h / k g、0 . 8 k W h / k g、0 . 9 k W h / k g、1 . 0 k W h / k g であるかまたはそれより大きい。例えば混合物に混合物のキログラムあたりに導入される機械エネルギーは、0 . 4 k W h / k g から 1 . 0 k W h / k g の範囲または例えば 0 . 4 k W h / k g から 0 . 6 k W h / k g などのその任意の部分的な範囲である。

40

【 0 0 5 0 】

いくつかの実施形態において、ウェットスラリの固体炭素の割合は、1 0 重量 %、5 重

50

量%、4重量%、3重量%、2重量%、1重量%、0.5重量%、0.1重量%未満またはそれより少ない、例えば0.1重量%から10重量%の範囲または例えば0.1重量%から2重量%などの任意の部分的な範囲である。

【0051】

様々な実施形態において、導電層102は、例えば金属ホイル（例えばアルミニウムホイル）などの適切な導電性材料で作られる。いくつかの実施形態において、導電層102の表面は、例えば接着層104への接着を促進し、活性層106から良好な導電性を促進するために、粗くされ、パターン化され、さもなければ組織化される。例えば、いくつかの実施形態において、導電層は、例えば（機械的または化学的に）エッチングされる。いくつかの実施形態において、導電層102は、1 μm から1000 μm の範囲、または例えば5 μm から50 μm のその任意の部分的な範囲の厚さを有する。

10

【0052】

いくつかの実施形態において、導電層102は、ナノ構造表面を含む。例えば、2016年4月14日に公開された「エネルギー貯蔵装置におけるナノ構造電極」と題する国際特許公開第2016/057983号に記載されるように、導電層は、接着層104への接着を促進し、活性層106から良好な導電性を促進する、例えばウイスカ（例えば炭化物ウイスカ）などのナノスケールの特徴を含む上面を有する。典型的な集電体は、商標名TOYAL-CARBOとされる東洋アルミニウム株式会社から市販されている集電体である。

【0053】

いくつかの実施形態において、活性層106及び接着層104の一方または両方は、不純物（例えばCNTの官能基、水分、酸化物、ハロゲン化物などの不純物など）を取り除くために加熱及び/または真空を与えられることによって処理される。

20

【0054】

いくつかの実施形態において、活性層106及び接着層104の一方または両方は、例えばそれぞれの層の表面領域を増加するために、構成するCNTまたは他の炭素質材料の一部を壊すために、圧縮される。いくつかの実施形態において、この圧縮処理は、層の間の1以上の接着、層内のイオン輸送率、及び層の表面領域を増加する。様々な実施形態において、圧縮は、それぞれの層が電極100に塗られ、形成される前または後に与えられることができる。

30

【0055】

いくつかの実施形態において、接着層104は、活性層106が導電層102に直接配置されるように、除かれてもよい。

【0056】

図3を参照しながら、いくつかの実施形態において、電極100は、導電層102の2つの反対の主要表面のそれぞれに形成される接着層104と活性層106を備えた、両面であってもよい。いくつかの実施形態において、接着層104は、2側面電極100の一方または両方の側面で除かれてもよい。

【0057】

図4を参照すると、電極100の活性層106を作る方法200の典型的な実施形態が記載される。ステップ201において、CNTは、CNTの分散を形成するための溶媒に分散される。いくつかの実施形態において、分散は、攪拌、超音波による分解またはその2つの組み合わせを含む、2015年10月1日に公開された「カーボンナノチューブを用いた高電力及び高エネルギー電極」と題する米国特許公開広報第20150279578号に記載された技術のいずれかを用いて形成されることができる。様々な実施形態において、任意の適切な溶媒は、例えばエタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトン、アセトニトリルなどを含んで用いられる。一般に、例えば、加熱及び/または真空乾燥技術を用いて、以下に記載される乾燥ステップ204で、実質的に排除される溶媒を選ぶことが有利である。

40

【0058】

50

いくつかの実施形態において、CNT及び溶媒の混合物は、CNTを物理的に分離し、分散を促進することを助けるために、例えばマイクロチャネルの（例えばCNTの半径の大きさのオーダの直径を備えるチャネルを有する）アレイなどのフィルタを通される。

【0059】

いくつかの実施形態において、CNT分散は、例えば方法200の完了においてこれらの界面活性剤に由来する不純物の存在を避けるために、界面活性剤を追加することなく形成されることができる。

【0060】

ステップ202において、CNT分散は、スラリーを形成するために炭素質材料（例えば活性炭）と混合される。いくつかの実施形態において、スラリーは、攪拌、超音波による分解またはその2つの組み合わせを含む、2015年10月1日に公開された米国特許公開広報第20150279578号に記載された技術のいずれかを用いて形成されることができる。いくつかの実施形態において、スラリーは、固体炭素の割合が、20重量%、15重量%、10重量%、5重量%、2重量%、1重量%未満またはさらに少なく、例えば1重量%から20重量%の範囲、または例えば4%から6%のその任意の部分的な範囲である。スラリーの他の炭素質材料に対するCNTの質量比は、1:5、1:10、1:15、1:20、1:50、1:100未満またはそれより少なく、1:10から1:20の範囲、またはその任意の部分的な範囲である。

【0061】

ステップ203において、スラリーは、接着層104か、接着層104が除かれた場合、電極100の導電層102に塗布される。いくつかの実施形態において、スラリーは、シートの中に形成され、電極上を被覆する。例えば、いくつかの実施形態において、スラリーは、塗布された層の厚さを制御するために、スロットダイによって塗布される。他の実施形態において、スラリーは、導電層102に塗布され、その後例えばドクターブレードを用いて所望の厚さにレベリングされる。

【0062】

いくつかの実施形態において、スラリーは、電極100に塗布される前または後に、（例えば、カレンダ装置を用いて）圧縮される。いくつかの実施形態において、スラリーは、このステップ203の間に、（例えば、加熱、真空またはその組み合わせを適用することによって）部分的にまたは完全に乾燥される。

【0063】

ステップ204において、スラリーが乾燥されていないまたはステップ203の間に部分的にのみ乾燥されたならば、電極に塗布されるスラリーは、（例えば、加熱、真空またはその組み合わせを適用することによって）完全に乾燥される。いくつかの実施形態において、実質的に溶媒のすべて（及び例えば分散物質などその他の非炭素質材料）は、活性層106から取り除かれる。いくつかの実施形態において、もし不純物が乾燥ステップの後に残るならば、及び層を加熱する追加のステップ（例えばベークまたはアニール）が実行される。例えば、いくつかの実施形態において、活性層106及び接着層104の一方または両方が不純物（例えばCNTの官能基、及び例えば水分、酸化物、ハロゲン化物などの不純物）を取り除くために熱を与えられることによって処理される。

【0064】

図5を参照しながら、電極100の接着層104を作る方法300の典型的な実施形態が記載される。ステップ301において、CNTは、CNTの分散を形成するための溶媒に分散される。いくつかの実施形態において、分散は攪拌、超音波による分解またはその2つの組み合わせを含む、2015年10月1日に公開された米国特許公開広報第20150279578号に記載された技術のいずれかを用いて形成されることができる。様々な実施形態において、任意の適切な溶媒は、例えばイソプロピルアルコール、アセトニトリル、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒を含んで用いられる。一般に、以下に記載される乾燥ステップ304で、実質的に排除される溶媒を選ぶことが有利である。

【0065】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態において、CNT及び溶媒の混合物は、CNTを物理的に分離し、分散を促進することを助けるために、例えばマイクロチャネルの（例えばCNTの半径の大きさのオーダの直径を備えるチャネルを有する）アレイなどのフィルタを通される。

【0066】

いくつかの実施形態において、CNT分散は、例えば方法300の完了においてこれらの界面活性剤に由来する不純物の存在を避けるために、界面活性剤を追加することなく形成されることができる。

【0067】

ステップ302において、CNT分散は、スラリを形成するために、任意に追加の炭素質材料（例えば活性炭）と混合される。いくつかの実施形態において、追加の炭素質材料は、スラリが溶媒に分散されたCNTで構成されるように、除かれる。いくつかの実施形態において、スラリは、固体の割合が、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1重量%、0.5重量%、0.1重量%未満またはそれより少なく、0.1から5重量%の範囲またはその任意の部分的な範囲である。

【0068】

ステップ303において、スラリは、電極100の導電層102に塗布される。いくつかの実施形態において、スラリは、電極上を被覆する。例えば、いくつかの実施形態において、スラリは、塗布された層の厚さを制御するために、スロットダイによって塗布される。他の実施形態において、スラリは、導電層102に塗布され、その後例えばドクターブレードを用いて所望の厚さにレベリングされる。

【0069】

いくつかの実施形態において、スラリは、電極100に塗布される前または後に、（例えば、カレンダ装置を用いて）圧縮される。いくつかの実施形態において、スラリは、このステップ303の間に、（例えば、加熱、真空またはその組み合わせを適用することによって）部分的にまたは完全に乾燥される。

【0070】

ステップ304において、スラリが乾燥されていないまたはステップ203の間に部分的にのみ乾燥されたならば、電極に塗布されるスラリは、（例えば、加熱、真空またはその組み合わせを適用することによって）完全に乾燥される。いくつかの実施形態において、実質的に溶媒のすべて（及び例えば分散物質などその他の非炭素質材料）は、活性層106から取り除かれる。いくつかの実施形態において、もし不純物が乾燥ステップの後に残るならば、層を加熱する追加のステップ（例えばベークまたはアニール）が実行される。例えば、いくつかの実施形態において、活性層106及び接着層104の一方または両方が不純物（例えばCNTの官能基、及び例えば水分、酸化物、ハロゲン化物などの不純物）を取り除くために熱を与えられることによって処理される。

【0071】

いくつかの実施形態において、接着層104を形成する方法300及び活性層106を形成する方法200は、接着層104の後に上の活性層106が引き続いて形成されるように順番に実行される。いくつかの実施形態において、前述の方法が、例えば本明細書で記載されるタイプの2側面電極を形成するために、繰り返されることができる。

【0072】

有利なことに、いくつかの実施形態において、接着層104を形成する方法300及び/または活性層106を形成する方法200は、例えば数十メートル以上の長さの電極シートの大量生産ができるように、ロールツーロールプロセスとして実施されることができる。

【0073】

図6は、接着層104を形成する方法300及び/または活性層106を形成する方法200を実施するための典型的な混合装置400を示す。簡潔にするために、装置400は、方法200を用いて活性層106を形成する際に使用すると記載される。しかしながら、当業者にとって明白なように、装置400は、容易に接着層104を形成する方

10

20

30

40

50

法 3 0 0 を実施するように構成されることができる。

【 0 0 7 4 】

装置 4 0 0 は、混合容器 4 0 1 を含む。混合容器は、溶媒、カーボンナノチューブ、及び（任意に）上記されたタイプの追加の炭素質材料から構成されるスラリを受け入れる。いくつかの実施形態において、このスラリ（またはその構成要素）は、最初に混合容器 4 0 1 で形成される。他の実施形態において、スラリは、どこかで形成された後、混合容器 4 0 1 に移される。

【 0 0 7 5 】

いくつかの実施形態において、混合容器 4 0 1 は、例えば、羽根車または高せん断ミキサなど、スラリを混合するための 1 以上の機構を含む。いくつかの実施形態において、混合機構は、例えば 1 0 0 0 回転 / 分（RPM）以上までの、制御率で、スラリを攪拌できるものが提供される。いくつかの実施形態において、混合容器は、例えば超音波破砕機、ミキサ（例えば高せん断ミキサ）、ホモジナイザまたはその他の既知の適切な装置など、スラリへ機械エネルギーを与えるための 1 以上の装置を含むことができる。いくつかの実施形態において、混合容器は、例えば、電気ヒータ、冷却水を循環するためのチューブ、またはその他の当該技術分野で既知のそのような装置など、1 以上の加熱及び / または冷却要素を用いて、温度制御される。

【 0 0 7 6 】

混合容器 4 0 1 のスラリは、例えばポンプ 4 0 3 を用いてパイプまたはチューブなどの、フローライン 4 0 2 を通って循環される。ポンプ 4 0 3 は、例えばぜん動ポンプなどの、任意の適切な形態である。フローメータ 4 0 4 は、フローライン 4 0 2 を通るスラリの流量を測定するために設けられる。フィルタ 4 0 5 は、例えば所望のしきい値より大きいサイズを有する固体材料の塊を取り除くために、フローライン 4 0 2 を通って流れるスラリをろ過するために設けられる。

【 0 0 7 7 】

いくつかの実施形態において、例えば混合容器 4 0 1 が超音波破砕機を含まないとき、インライン超音波破砕機 4 0 6 は、フローライン 4 0 2 を通って流れるスラリを超音波による分解をするために設けられる。例えば、いくつかの実施形態において、米国、ニュージャージー州 0 8 0 8 5、ハイヒルロードステデスポロ 1 6 5 4、トーマスサイエンティフィックから市販されているブランソンデジタル S F X - 4 5 0 超音波破砕機などの超音波破砕機を通る流れが用いられる。

【 0 0 7 8 】

いくつかの実施形態において、例えばフローライン 4 0 2 の周りに配置されたスリーブで並べられた熱交換器など、温度制御装置 4 0 7 は、フローライン 4 0 2 を通って流れるスラリの温度を制御するために設けられる。

【 0 0 7 9 】

いくつかの実施形態において、バルブ 4 0 8 は、混合容器 4 0 1 に戻って再循環されるフローライン 4 0 2 を通って流れるスラリの第 1 の部分を導くように選択的に制御される一方で、第 2 の部分は、例えば被覆装置 5 0 0 などに、外部に出力されることができるように設けられる。いくつかの実施形態において、例えば圧力センサまたは流量センサなどのセンサ 4 0 9 は、スラリの出力部の 1 以上の態様を感知するために設けられる。

【 0 0 8 0 】

様々な実施形態において、装置 4 0 0 の要素のいずれかまたはすべては、混合装置 4 0 0 の自動モニタ及び / または制御を提供するために 1 以上のコンピュータ装置と動作可能なように接続される。例えば、超音波破砕機 4 0 6 は、例えば電力及びデューティサイクルなどその操作パラメータを制御するためにデジタル制御を含む。

【 0 0 8 1 】

様々な実施形態において、被覆装置 5 0 0 は、当該技術分野で既知の任意の適切なタイプである。例えば、図 7 A は、例えばローラ 5 0 4 に渡って動く基板 5 0 3（例えばむき出しまたはすでに接着層 1 0 4 で被覆された導電層 1 0 2）上の分配チャネル 5 0 2 を通

10

20

30

40

50

る混合装置 400 などのソースから、受け入れられたスラリを分配するスロットダイ 501 を特徴付ける被覆装置 500 の典型的な実施形態を示す。ローラ 504 上の基板 503 上のスロットダイの高さを設定し、チャンネル 502 のスラリの流量と圧力を制御することによって、塗布されるコーティングの厚さと密度を制御できる。いくつかの実施形態において、チャンネル 502 は、動作の間均一なコーティングを提供するためにスラリの定流を確実にすることを助けるため、1 以上のリザーバを含んでもよい。

【0082】

図 7 B は、例えばローラ 604 に渡って動く基板 603（例えばむき出しまたはすでに接着層 104 で被覆された導電層 102）上の 1 以上の塗布器 602（1 つが示される）によって塗布される混合装置 400 などのソースから、受け入れられたスラリをレベリングするドクターブレード 601 を特徴付ける被覆装置 500 の典型的な実施形態を示す。基板 603 の移動する方向は、太い黒矢印によって示される。ローラ 604 上の基板 603 上のドクターブレード 601 の高さを設定し、塗布器 602 によってスラリの流量と圧力を制御することによって、塗布されるコーティングの厚さと密度を制御できる。単一のドクターブレード 601 が示されるが、複数のブレード、例えばコーティングの粗い厚さを設定するために第 1 のブレードを用い、微細に平滑なコーティングを提供するために第 1 のブレードから下向きに配置された第 2 のブレードを用いる。

【0083】

さらに、使用者に広い温度範囲で改善した性能を提供する電極を組み込んだキャパシタが本明細書で開示される。そのようなウルトラキャパシタは、エネルギー貯蔵セルと、筐体に気密密閉された電解質システムを備え、セルは、電氣的に正接点と負接点に連結され、ウルトラキャパシタは、約 -100 から約 300 以上の温度範囲または例えば、-40 から 200、-40 から 250、-40 から 300、0 から 200、0 から 250、0 から 300 などのその任意の部分的な範囲内の温度で動作するように構成される。いくつかの実施形態において、そのようなウルトラキャパシタは、1.0 V、2.0 V、3.0 V、3.2 V、3.5 V、4.0 V またはそれ以上の電圧で、1000 時間を超える寿命で動作することができる。

【0084】

図 8 A 及び 8 B で示されるように、キャパシタの典型的な実施形態が示される。それぞれの場合において、キャパシタは、ウルトラキャパシタ 10 である。図 8 A と図 8 B の差は、図 8 A の典型的なウルトラキャパシタ 10 でセパレータを含むことである。本明細書で開示されたコンセプトは、一般的に任意の典型的なウルトラキャパシタ 10 に等しく適用する。ある実施形態のある電解質は、セパレータのない典型的なウルトラキャパシタ 10 を構成するのに最適である。特に明記しない限り、本明細書の議論は、セパレータがあるかないかにかかわらず任意のウルトラキャパシタ 10 に等しく適用する。

【0085】

典型的なウルトラキャパシタ 10 は、電気二重層キャパシタ（EDLC）である。EDLC は、電極 3 の少なくとも 1 つの組を含む（電極 3 が単に本明細書で参照する目的で、負極 3 及び正極 3 と言うことができる）。ウルトラキャパシタ 10 に組み立てられたとき、電極 3 のそれぞれ（それぞれ上の図 1 で示されるタイプの電極 100 である）は、電解質界面に電荷の二重層が存在する。いくつかの実施形態において、複数の電極 3 が含まれる（例えばいくつかの実施形態において、電極 3 の少なくとも 2 つの組が含まれる）。しかしながら、議論の目的のために、電極 3 の 1 つの組のみが示される。本明細書の慣例として、電極 3 の少なくとも 1 つは、炭素ベースのエネルギー貯蔵媒体 1（例えば図 1 で示される電極 100 の活性層 106）を用い、電極のそれぞれは、炭素ベースのエネルギー貯蔵媒体 1 を含むと仮定する。金属電極は、表面領域において（少なくとも規模のオーダーで）大きく異なるため、電解コンデンサは、ウルトラキャパシタと異なることに留意すべきである。

【0086】

電極 3 のそれぞれは、図 1 で示される電極 100 の導電層 102 である、それぞれの集

10

20

30

40

50

電体 2（集電装置ともいう）を含む。いくつかの実施形態において、電極 3 は、セパレータ 5 で分離される。一般に、セパレータ 5 は、正極 3 から負極 3 を分離するために用いられる薄い構造材料（通常シート）である。セパレータ 5 は、また電極 3 の組を分離する働きをする。組み立てられるとすぐに、電極 3 とセパレータ 5 は、貯蔵セル 1 2 を提供する。いくつかの実施形態において、炭素ベースのエネルギー貯蔵媒体 1 は、電極 3 の 1 つまたは両方に含まれないことに留意する。すなわち、いくつかの実施形態において、それぞれの電極 3 は、集電体 2 のみからなる。集電体 2 を提供するために用いられる材料は、その表面領域を増加するために、粗面化、陽極酸化などがなされることができる。これらの実施形態において、集電体 2 は単独で電極 3 として働く。これを考慮して、しかしながら、本明細書で用いられるように、用語「電極 3」は一般にエネルギー貯蔵媒体 1 と集電体 2 の組み合わせをいう（これは少なくとも前述の理由から限定ではない）。

10

【0087】

電解質 6 の少なくとも 1 つの形態は、ウルトラキャパシタ 1 0 に含まれる。電解質 6 は、電極 3 とセパレータ 5 の間の空間を満たす。一般に、電解質 6 は、荷電イオンに関係しない物質である。物質を溶かす溶媒は、適切に電解質 6 のいくつかの実施形態において含まれる。電解質 6 は、イオン輸送によって電気を通す。

【0088】

いくつかの実施形態において、電解質 6 は、ゲルまたは固体形態である（例えばイオン液体をしみこませたポリマ層）。そのような電解質の例は、2015 年 7 月 9 日公開の「高温エネルギー貯蔵装置における進歩した電解質」と題する国際特許公開第 2015/102716 号に提供される。

20

【0089】

他の実施形態において、電解質 6 は、例えば、高温用途に適するタイプの、例えばイオン液体などの非水液体形態である。そのような電解質の例は、2015 年 7 月 9 日公開の「高温エネルギー貯蔵装置における進歩した電解質」と題する国際特許公開第 2015/102716 号に提供される。

【0090】

いくつかの実施形態において、貯蔵セル 1 2 は、その後円筒形または角柱の筐体 7 にパッケージされる巻き付く形態または角柱の形態の 1 つに形成される。電解質 6 が含まれるとすぐに、筐体 7 は、気密密閉される。様々な実施例において、パッケージは、レーザ、超音波及び/または溶接技術を使用する技術によって、気密密閉される。貯蔵セル 1 2 の頑丈な物理的保護を提供することに加えて、筐体 7 は、筐体 7 内のそれぞれの端子 8 に電気伝送を提供するために外部接触を構成する。端子 8 のそれぞれは、次に一般にエネルギー貯蔵媒体 1 に連結される電気リードを通して、エネルギー貯蔵媒体 1 に貯蔵されるエネルギーに電気アクセスを提供する。

30

【0091】

本明細書で議論されるように、「気密」は、品質（すなわちリークレート）が、大気雰囲気中の圧力と温度における、秒あたりの 1 立方センチメートルのガス（例えばヘリウム）を意味する「 $\text{atm} \cdot \text{cc} / \text{second}$ 」の単位で定義される密閉をいう。これは「 $\text{standard He} \cdot \text{cc} / \text{sec}$ 」の単位表現と等価である。さらに、 $1 \text{ atm} \cdot \text{cc} / \text{sec}$ は、 $1.01325 \text{ mbar} \cdot \text{liter} / \text{sec}$ に等しいと認識される。一般に、本明細書で開示されるウルトラキャパシタ 1 0 は、約 $5.0 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{cc} / \text{sec}$ 以下のリークレートを有する気密密閉を提供することができ、約 $5.0 \times 10^{-10} \text{ atm} \cdot \text{cc} / \text{sec}$ 以下のリークレートを示すことができる。また、成功した気密密閉の性能は、適切に、使用者、設計者または製造者によって判断されるべきで、「気密」は最終的に使用者、設計者、製造者または他の利害関係者によって定義されるべき標準という意味を含むものと考えられる。

40

【0092】

リーク検知は、例えばトレーサガスの使用によってなされる。例えばリークテストのためのヘリウムなどのトレーサガスを用いることは、ドライで、早く、正確で、非破壊の方

50

法であるため、有利である。この技術の１つの例において、ウルトラキャパシタ１０は、ヘリウムの環境に置かれる。ウルトラキャパシタ１０は、加圧されたヘリウムを受ける。ウルトラキャパシタ１０は、その後ヘリウムの存在をモニタできる検知器（例えば原子吸収ユニット）に接続された真空チャンバに置かれる。加圧時間、圧力、内部容積の知識によって、ウルトラキャパシタ１０のリークレートは、決定される。

【００９３】

いくつかの実施形態において、少なくとも１つのリード（本明細書ではタブともいう）は、集電体２のそれぞれの１つと電氣的に連結される。（ウルトラキャパシタ１０の極性に応じて）複数のリードは、一緒にグループに分けられ、それぞれの端子８に連結される。次に、端子８は、「接点」（例えば筐体７の一方及び外部電極（本明細書で慣例として「フィードスルー」または「ピン」とも言う））と言われる、電気アクセスに連結される。適切な典型的なデザインは、２０１５年７月９日公開の「高温エネルギー貯蔵装置における進歩した電解質」と題する国際特許公開第２０１５／１０２７１６号に提供される。

10

【００９４】

ウルトラキャパシタ１０の様々な形態は、結合される。様々な形態は、例えば、少なくとも１つの機械コネクタの使用によって、接点をお互いに電氣的に接触させることによってなど、例えば接点を溶接するなど、既知の技術を用いて結合される。複数のウルトラキャパシタ１０は、並列及び直列方法の少なくとも１つで電氣的に接続される。

【００９５】

本明細書で使用される、記号「重量％」は、重量パーセントを意味する。例えば、溶媒の溶質の重量パーセントをいうとき、「重量％」は、溶質によって構成された溶質及び溶媒の混合物の総質量の割合をいう。

20

【００９６】

上述の公開公報及び特許出願のそれぞれの全内容は、本明細書で援用する。引用された文献のいずれかが本開示と矛盾する場合において、本開示が支配するものとする。

【００９７】

本発明が、典型的な実施形態を参照して記載される一方で、様々な変更がなされ、等価物が、本発明の範囲から逸脱しないでその要素に代替されることが理解されるであろう。例えば、いくつかの実施形態において、前述の層の１つは、その内に複数の層を含むことができる。さらに、多くの改良は、その本質的な範囲から逸脱しないで、特定の装置、状況または材料を本発明の教示に適応することが理解されるであろう。それゆえ、本発明は、この発明の実行するために期待されたベストモードとして開示される特定の実施形態に限定されず、本発明は、添付された請求項の範囲内に落とし込まれる全ての実施形態を含むであろうことが意図される。

30

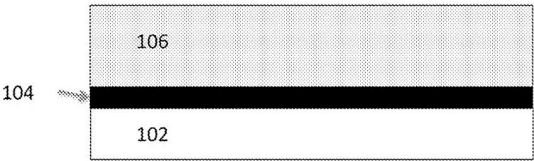
40

50

【図面】

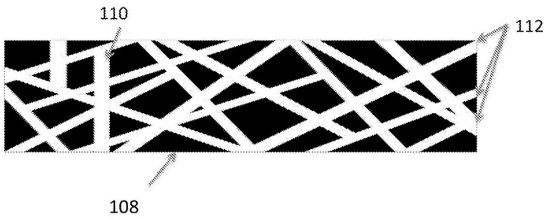
【図 1】

100



【図 2】

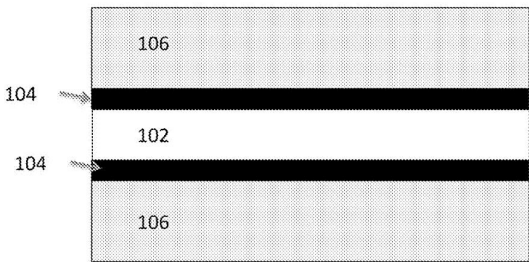
106



10

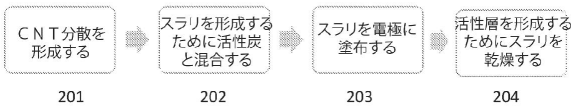
【図 3】

100



【図 4】

200



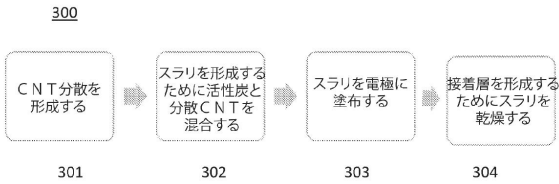
20

30

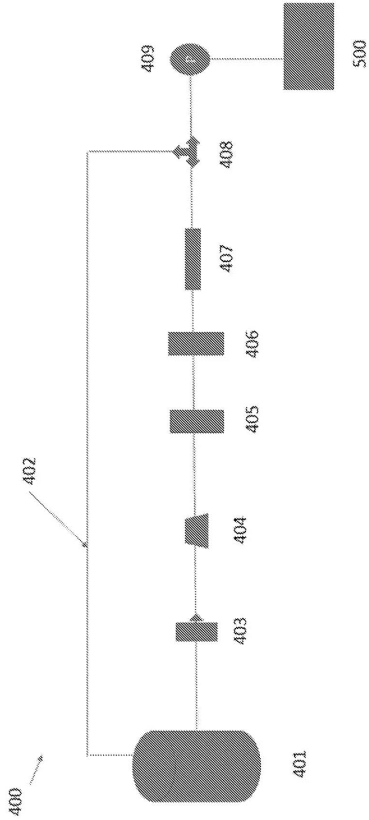
40

50

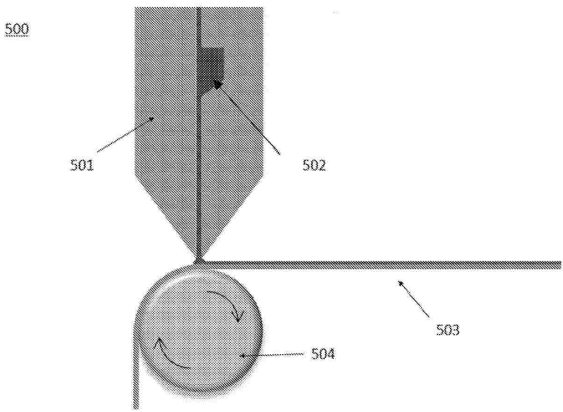
【図 5】



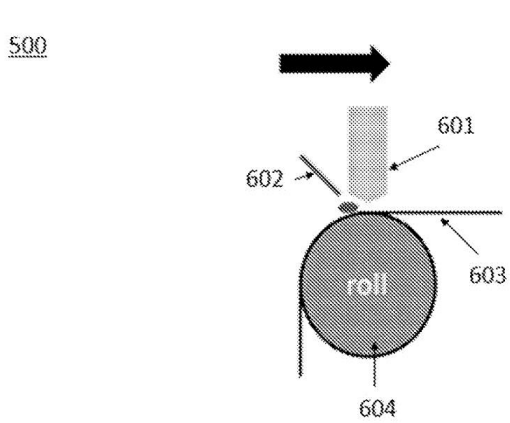
【図 6】



【図 7 A】



【図 7 B】



10

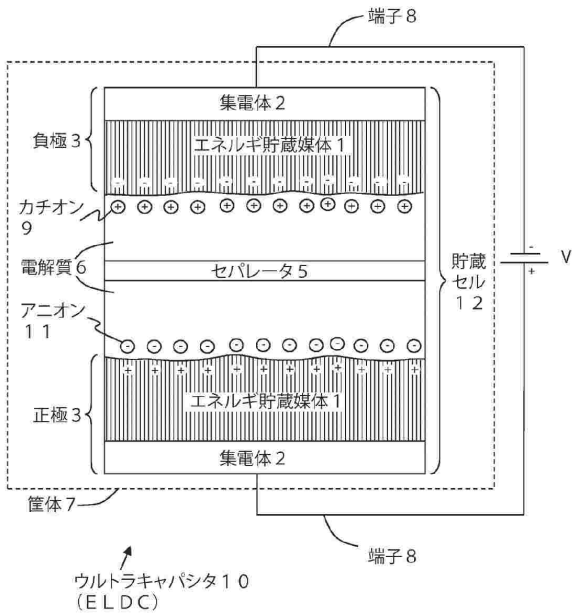
20

30

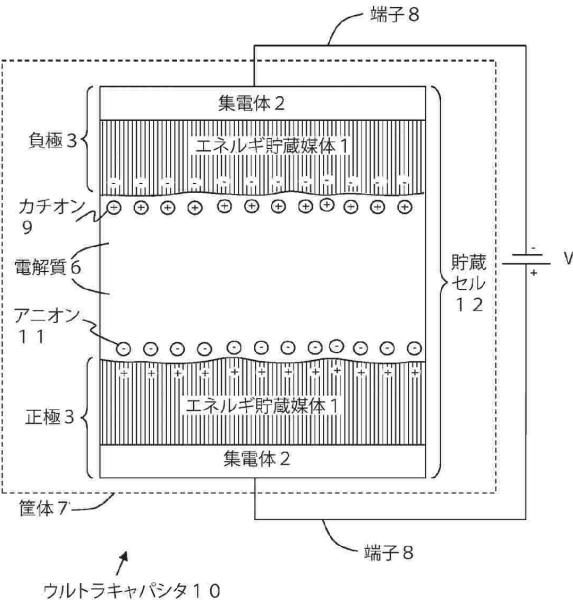
40

50

【図 8 A】



【図 8 B】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

アメリカ合衆国 0 2 1 2 7 マサチューセッツ州ボストン、ケイ・ストリート 2 4 9 番、ユニット・ビー

(72)発明者 ダニエル・リッチ

アメリカ合衆国 0 2 1 3 9 マサチューセッツ州ケンブリッジ、メモリアル・ドライブ 5 4 0 番、アパートメント 1 1 0 1

審査官 田中 晃洋

(56)参考文献

特開 2 0 1 4 - 2 2 9 8 8 6 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 6 / 0 5 7 9 8 3 (W O , A 1)

特開 2 0 0 9 - 2 4 6 3 0 6 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 0 8 1 3 8 4 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 0 1 3 3 4 4 (U S , A 1)

特表 2 0 1 4 - 5 2 3 8 4 1 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 5 / 0 7 2 3 7 0 (W O , A 1)

特開 2 0 1 1 - 8 2 4 8 5 (J P , A)

特開平 1 1 - 1 4 5 0 0 2 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 G 1 1 / 3 6

H 0 1 G 1 1 / 0 6

H 0 1 G 1 1 / 8 6

H 0 1 G 1 1 / 7 0