

(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2019-50178

(P2019-50178A)

(43) 公開日 平成31年3月28日(2019.3.28)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	4/139	(2010.01)	HO 1 M	4/139	
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M	4/36	C
HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	4/38	Z
HO 1 M	4/134	(2010.01)	HO 1 M	4/134	
審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 17 頁)					

(21) 出願番号	特願2017-241590 (P2017-241590)	(71) 出願人	594066006
(22) 出願日	平成29年12月18日(2017.12.18)		アルベマール・コーポレーション
(31) 優先権主張番号	62/555, 413		アメリカ合衆国ルイジアナ州70801バ
(32) 優先日	平成29年9月7日(2017.9.7)		トンルージュ・フロリダストリート451
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	110000741
			特許業務法人小田島特許事務所
		(72) 発明者	インツィー・ツァン
			アメリカ合衆国ノースカロライナ州282
			14シャーロット・スターヒルレーン49
			27
		(72) 発明者	ツォン・タン
			アメリカ合衆国ノースカロライナ州282
			14シャーロット・スターヒルレーン49
			27
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含む電極スラリー及びその製造と用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高い導電率を有し、高い製造速度を可能にするバインダスラリーを形成するプロセスの提供。

【解決手段】A) ハロゲン化グラフェンナノプレートレットと一つ以上の極性溶媒を調合してスラリーを形成し、前記スラリーと一つ以上のバインダを化合させてバインダスラリーを形成すること、またはB) i) 極性溶媒にハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含んでいるスラリーと、ii) 一つ以上のバインダとを組み合わせるバインダスラリーを形成することを含む。ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、グラフェン層を含むと共に、ナノプレートレットのグラフェン層の周囲を形成している炭素原子以外に、(a) sp^2 カーボン以外の成分を含まないグラフェン層、及び(b) 実質的に無欠陥のグラフェン層を有し、ナノプレートレット中のハロゲン含量は、臭素換算でナノプレートレットの総重量をベースとして、5重量%以下である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

バインダスラリーを形成するプロセスであって、

A) ハロゲン化グラフェンナノプレートレットと一つ以上の極性溶媒とを混合してナノプレートレットスラリーを形成し、かつ前記ナノプレートレットスラリーと一つ以上のバインダを化合させてバインダスラリーを形成すること、

または、

B) i) 極性溶媒にハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含んでいるナノプレートレットスラリーと、ii) 一つ以上のバインダとを組み合わせることでスラリーを形成すること、を含み、

前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、グラフェン層を含むと共に、前記ナノプレートレットの前記グラフェン層の周囲を形成する炭素原子以外に、(a) sp^2 カーボン以外の如何なる元素も成分も含まないグラフェン層、及び(b)実質的に無欠陥のグラフェン層を有することにより特徴付けられ、

前記ナノプレートレット中のハロゲンの含量が、臭素として計算し、かつ前記ナノプレートレットの総重量をベースとして、5重量%以下である、プロセス。

【請求項 2】

前記バインダスラリーと一つ以上の活物質とを組み合わせることで電極スラリーを形成することを更に含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記バインダがポリビニリデンフルオリドである、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記極性溶媒が非プロトン性極性溶媒である、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 5】

前記極性溶媒が N メチル - 2 - ピロリジノンである、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 6】

前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが、前記ナノプレートレットの前記グラフェン層の周囲に化学結合したハロゲンを有している請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 7】

前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが、前記ナノプレートレットの前記グラフェン層の周囲に化学結合した臭素を有する臭素化グラフェンナノプレートレットである、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 8】

前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが臭素化グラフェンナノプレートレットである、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 9】

前記臭素化グラフェンナノプレートレットが、前記ナノプレートレットの前記総重量をベースとして約 0.001 重量% ~ 約 5 重量% の範囲の総臭素含量を有している、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記臭素化グラフェンナノプレートレットが数層構造のグラフェンを含み、及び/または、前記臭素化グラフェンナノプレートレットが 2 層構造のグラフェンを含んでいる、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記臭素化グラフェンナノプレートレットは、高解像度透過型電子顕微鏡で測定したときに約 0.335 nm の層間距離を有している請求項 8 または 9 に記載のプロセス。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

前記臭素化グラフェンナノプレートレットは、原子間力顕微鏡で測定したときに約 0 . 7 nm の厚さを有する 2 層構造のグラフェンを含んでいる、請求項 8 または 1 1 に記載のプロセス。

【請求項 1 3】

前記臭素化グラフェンナノプレートレットは、不活性雰囲気下で 9 0 0 の熱重量分析を受けたときに約 4 重量 % 以下の重量減少を示す、請求項 8 または 9 に記載のプロセス。

【請求項 1 4】

前記臭素化グラフェンナノプレートレットは、原子間力顕微鏡によって測定したときに約 0 . 1 ~ 約 5 0 ミクロンの範囲の横方向寸法を有している、請求項 8 または 9 に記載のプロセス。

10

【請求項 1 5】

前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、検出可能な化学結合した酸素不純物を含んでいない、請求項 1 乃至 1 4 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 1 6】

請求項 1 または請求項 3 乃至 1 5 のいずれかに記載のように形成されたバインダスラリー。

【請求項 1 7】

請求項 2 乃至 1 5 のいずれかに記載のように形成された電極スラリー。

【請求項 1 8】

20

電極材料の一つ以上の表面を前記電極スラリーで被覆することを更に含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 1 9】

前記プロセスによって形成された電極をエネルギー貯蔵装置に配置することを更に含む、請求項 1 8 に記載のプロセス。

【請求項 2 0】

請求項 1 8 に記載のように形成されたコーティング。

【請求項 2 1】

請求項 1 9 に記載のように形成されたエネルギー貯蔵装置。

【請求項 2 2】

30

前記エネルギー貯蔵装置がリチウムイオン電池である、請求項 2 1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 2 3】

前記電極がシリコン電極である、請求項 2 1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 2 4】

前記エネルギー貯蔵装置が固体状の電解質を含んでいる、請求項 2 1 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 2 5】

前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが臭素化グラフェンナノプレートレットである、請求項 2 1 乃至 2 2 のいずれかに記載のエネルギー貯蔵装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを用いて形成された電極スラリー、及びハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含む電極スラリーの用途に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

グラフェンナノプレートレットは、板状結晶の形態のグラフェン層から構成されたナノ粒子である。グラフェンナノプレートレットは、類似の用途の使用についてカーボンナノチューブの望ましい代替物であると考えられている。

50

【 0 0 0 3 】

リチウムイオン電池についての現行の電極製造プロセスにおいては、活物質及び導電助剤は典型的に乾燥粉末の形態でバインダ含有溶液中に添加される。グラフェンナノプレートレットは、化学的に改質されたグラフェンナノプレートレットを含めて、電極にとって望ましい成分である。それらの小さいサイズにより、グラフェンナノプレートレットは溶媒中にうまく分散せず、それらの取り扱い及び電極への適用に課題を生じている。

【 0 0 0 4 】

電極製造プロセスの間における、活物質と導電助剤を適用するための改良された方法が望まれている。また望まれているものは、電極製造プロセスの間におけるグラフェンナノプレートレットを適用するための改良された方法である。

10

【 発 明 の 概 要 】

【 0 0 0 5 】

本発明は、極性溶媒中にハロゲン化グラフェンナノプレートレットとバインダを含むバインダスラリーを提供する。これらのバインダスラリーにおいて、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは良好に分散する。例えば、P V D Fであるバインダを1.0重量%有するNメチル-2-ピロリジノンに臭素化グラフェンナノプレートレットを含んでいるバインダスラリーは、2ヵ月以上の間安定である。

【 0 0 0 6 】

本発明はまた、ハロゲン化グラフェンナノプレートレット、活物質及びバインダを含んでいる電極スラリーを極性溶媒中に提供する。これらの電極スラリーはいくつかの利点をもたらす。ハロゲン化グラフェンナノプレートレットと活物質の両方が、従来通りに調製された電極スラリーにおけるよりも、本発明の実施において形成された電極スラリー内に一様に分散する。本発明の電極スラリーは、電極を調製するプロセスの間に（分離及び沈殿がなく）安定なままであることが認められた。

20

【 0 0 0 7 】

本発明の電極スラリーで形成された電極は、従来通りに調製された電極スラリーに比べ、高い導電率を有する。これは、同様の導電率を達成するために、より少ない量の導電助剤が必要であることを示す。より少ない量の導電助剤は、電極中の活物質の量がより多いことを可能にし、より高いエネルギー密度の電極に結びつく。電極スラリーの粘度は、通常、従来通りに調製された電極スラリーの粘度より低く、それは電極スラリーがより多量の固体を含むことを可能にする。より多量の固体は、存在する溶媒がより少なく、電極の調製の最後において取り除く溶媒がより少ないことを意味する。電極スラリー中の固体の含量がより高いことは、より高い製造速度、より高い出力、及び/またはより小さい装置を可能にする。本発明の電極スラリーを用いて調製される電極の向上した導電率は、より良好な電池性能を可能にする。

30

【 0 0 0 8 】

本発明の一実施形態は、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含むバインダスラリーを形成するプロセスを提供し、そのハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、そのナノプレートレットのグラフェン層の周囲を形成する炭素原子以外に、(a) sp^2 カーボン以外の如何なる元素も成分も含まないグラフェン層、及び(b)実質的に無欠陥のグラフェン層を有することによって特徴付けられ、かつナノプレートレット中のハロゲンの総含量は、臭素として計算し、かつナノプレートレットの総重量をベースとして、約5重量%以下である。

40

【 0 0 0 9 】

本発明の他の実施形態は、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含む電極スラリーを形成するためのプロセスを提供する。追加の実施形態は、電極スラリーと、電極の製造にその電極スラリーを用いるプロセスを含む。

【 0 0 1 0 】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、そのナノプレートレットのグラフェン層の周りに化学結合した臭素を有する臭素化グラフェンナノプレートレットである。好まし

50

い実施形態において、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、ナノプレートレットのグラフェン層の周囲に化学結合した臭素を有する臭素化グラフェンナノプレートレットである。

【0011】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットはまた、高い純度を有し、かつ検出可能な化学結合した酸素不純物をほとんどまたは全く含まない。従って、本発明に用いるハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、「純粋である」という説明または分類に適する。加えて、本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、実質的に如何なる構造欠陥をも含まない。これは、本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットの sp^2 グラフェン層の顕著な均一性と構造的な完全性に、少なくとも部分的に起因し得る。これらのナノプレートレットの追加の有利な特徴は、なかでも、市販のハロゲン含有グラフェンナノプレートレットと比べて優れた導電率と優れた物理的な特性である。

10

【0012】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットのうちで、好ましいナノプレートレットは臭素化グラフェンナノプレートレット、すなわちハロゲン原料として元素の臭素 (Br_2) を用いて形成されたナノプレートレットである。2層構造の臭素化グラフェンナノプレートレットがより好ましい。

【0013】

これらのハロゲン化グラフェンナノプレートレットを製造するための合成プロセスは、PCT公開WO2017/004363号に記載されている。また、下記の実施例は、本発明の実施において用いるハロゲン化グラフェンプレートレットを製造する方法を説明する。

20

【0014】

本発明のこれらの及び他の実施形態及び特徴は、以下の明細書、図面及び添付の請求の範囲から更に明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1A】0.9重量%の臭素化グラフェンナノプレートレットと1重量%のPVDFをNメチル-2-ピロリジノン(NMP)に含有する本発明のバインダスラリーを室温において2ヵ月間貯蔵した後の顕微鏡写真である。

30

【図1B】0.9重量%の臭素化グラフェンナノプレートレットと3重量%のPVDFをNMPに含有する本発明のバインダスラリーをホモジナイザにおいて15分間処理した後の顕微鏡写真である。

【図2】異なる量のカーボンブラック及び/または臭素化グラフェンナノプレートレットを用いて製造された電極についてのスループレーン導電率 (through-plane conductivity) の測定値のグラフである。

【図3】異なる量のカーボンブラック及び/または臭素化グラフェンナノプレートレットを用いて製造された電極についてのインプレーン導電率 (in-plane conductivity) の測定値のグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0016】

発明のより詳細な説明

本発明の実施において、ナノプレートレットスラリーは、極性溶媒とハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含んでいる。複数の極性溶媒を用いることができる。複数のタイプのハロゲン化グラフェンナノプレートレット (例えば、臭素化グラフェンナノプレートレット及びフッ化グラフェンナノプレートレット) を用いることができる。いくつかの実施形態において、ナノプレートレットスラリーは、極性溶媒とハロゲン化グラフェンナノプレートレットから構成され。

【0017】

本発明の実施におけるバインダスラリーは、ナノプレートレットスラリーとバインダが

50

ら形成され、かつ極性溶媒、ハロゲン化グラフェンナノプレートレット及びバインダを含む。複数のバインダを用いることができる。いくつかの実施形態において、バインダスラリーは、極性溶媒、ハロゲン化グラフェンナノプレートレット、及びバインダから構成される。本発明の実施のバインダスラリーを形成するときに、バインダが、一時に全部ではなく部分的に添加されることがある。

【0018】

バインダとナノプレートレットスラリーを組み合わせる本発明のバインダスラリーを形成するときに、高速混合装置を用いることがある。そのような高速混合装置は、オーバーヘッドミキサ（攪拌機）とホモジナイザを含んでいる。オーバーヘッドミキサの速度は一般的に約2000回転/分に達し、ホモジナイザについては、速度は、個々の装置に依存し、典型的に約500回転/分から約35,000回転/分の範囲である。

10

【0019】

バインダスラリーは、典型的に、約0.1重量%以上、好ましくは約0.1重量%～約15重量%、より好ましくは0.2重量%～約5重量%の濃度のバインダを含んでいる。ハロゲン化グラフェンナノプレートレットのバインダスラリー内の濃度は、約0.1重量%以上、好ましくは約0.1重量%～約10重量%、より好ましくは、0.2重量%～約5重量%、更により好ましくはバインダスラリーの0.2重量%～約1.0重量%である。

【0020】

本発明の実施の電極スラリーは、バインダスラリーと活物質から形成され、かつ極性溶媒、ハロゲン化グラフェンナノプレートレット、バインダ及び活物質を含んでいる。複数のタイプの活物質を用いることができる。いくつかの実施形態において、電極スラリーは、極性溶媒、ハロゲン化グラフェンナノプレートレット、バインダ、及び活物質から構成される。

20

【0021】

電極スラリーを形成するときには、一般的により多くのバインダが添加される。このことは、バインダスラリー内のバインダの量は、通常、電極スラリーに要求される量より少ないことを意味する。典型的に、バインダスラリー内のバインダの量は、電極スラリー内のバインダの総量の約15%～約60%である。例えば、バインダスラリーは約0.5重量%のバインダを含むことができ、そこから形成される電極スラリーは、約3.0重量%のバインダを含むことができる。

30

【0022】

バインダスラリー及び/または電極スラリーを形成するプロセスは、周囲の温度及び圧力において実行できる。酸素及び/または水の除外は、選択された極性溶媒及びバインダによっては、これらのプロセスにおいて、必須でないものとして行うことができる。ナノプレートレットスラリーは、固体と液体を組み合わせる（混合する）任意の好都合な手段により形成できる。同様に、バインダスラリーは、固体とスラリーを組み合わせる（混合する）任意の好都合な手段によって、形成できる。ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、ナノプレートレットスラリー中の溶媒に懸濁するが、バインダは溶解する。電極スラリーは、固体とスラリーを組み合わせる（混合する）任意の好都合な手段により形成される、活物質は、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットと同様に、通常は電極スラリー中において懸濁する。

40

【0023】

（典型的にカーボンの形態の）導電助剤は、バインダスラリーを形成する間に、バインダスラリーを形成した後に、電極スラリーを形成する間に、及び/または電極スラリーを形成した後に、添加できる。好ましくは、導電助剤はバインダスラリーの形成の後に添加される。

【0024】

必要に応じ、バインダスラリー及び/または電極スラリーは、溶媒との混合物においてスラリーを添加物と組み合わせることによって、形成できる。例えば、バインダスラリー

50

は、極性溶媒内において、バインダとナノプレートレットスラリーを混合することにより形成できる。同様に、電極スラリーは、極性溶媒内において、活物質とバインダスラリーを混合することにより形成できる。

【0025】

本発明のプロセスにおいて、極性溶媒は、その用途及び電極スラリー内に存在する他の物質に応じて、プロトン性あるいは非プロトン性とすることができ、一般的には極性有機溶剤、及び/または時には水である。好適な極性の溶媒には、アセトニトリル、アセトン、テトラヒドロフラン、スルホラン（テトラメチレンスルホン）、N、N - ジメチルホルムアミド、N、N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、Nメチル - 2 - ピロリジノンまたはベンゾニトリルといった非プロトン性極性溶媒、及び、水、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、1 - メチル - 1 - プロパノール、2 - メチル - 1 - プロパノール、ターシャリーブタノール、またはエチレングリコールといったプロトン性極性溶媒、が含まれる。二つ以上の極性溶媒の混合物を用いることができる。

【0026】

好適なバインダには、スチレンブタジエンゴムと、ポリビニリデンフルオリド（PVDF、ポリビニリデンジフルオリドとも称される）が含まれる。

【0027】

本発明の実施において、適切な陽極活性物には、これらには限定されないが、カーボン、シリコン、酸化チタン、及びリチウム酸化チタンが含まれる。陽極内の活物質のためのカーボンの適切な形態には、天然黒鉛、精製天然黒鉛、合成黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、カーボンブラック、粉末活性炭、等が含まれる。

【0028】

本発明の実施における適切な陰極活物質には、これらには限定されないが、リン酸リチウムといったリチウム塩、リチウムニッケルコバルト酸化アルミニウム、リチウムニッケルコバルト酸化物、リン酸鉄リチウム、酸化リチウムマンガン、リチウムニッケルマンガンスピネル、リチウムニッケルマンガンコバルトスピネル、及びリチウムコバルト酸化物を含むリチウム遷移金属塩が含まれる。

【0029】

「純粋である、あるいはほぼ純粋である」とは、観察可能な損傷がない、または高解像度透過型電子顕微鏡（TEM）あるいは原子間力顕微鏡（AFM）のいずれかにより示されるような何らかの損傷がグラフェン層にある場合であっても、そのような損傷が無視できる、すなわち考慮に値しないくらい微々たるものである、ことを意味する。例えば、そのような如何なる損傷も、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットのナノ電子特性には観察可能な有害な効果を有しない。一般的に、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットにおける何らかの損傷は、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが製造される黒鉛に存在する損傷に由来し、グラファイトの出発原料からの何らかの損傷及び/または不純物は製品のハロゲン化グラフェンナノプレートレットに残留する。

【0030】

本文書の全体にわたって用いる、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットにおける「ハロゲン化された」という用語は、グラフェンナノプレートレットを調製する際にBr₂、F₂、ICl、IBr、IFあるいはそれらの任意の組み合わせが用いられたグラフェンナノプレートレットを指す。

【0031】

臭素化グラフェンナノプレートレットは、好ましいハロゲン化グラフェンナノプレートレットである。

【0032】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、グラフェン層を含み、かつナノプレートレットのグラフェン層の周囲を形成する炭素原子を除いて、(a) sp²カーボン以外の如何なる元素も成分も含まないグラフェン層、及び(b)実質的に無欠陥のグラフェン層

10

20

30

40

50

を有することによって特徴付けられる。ハロゲン化グラフェンナノプレートレットにおけるハロゲンの含量は、臭素として計算し、かつハロゲン化グラフェンナノプレートレットの総重量をベースとして、約 5 重量 % 以下である。

【 0 0 3 3 】

「 sp^2 カーボン以外の如何なる元素も成分も含まない」という言い回しは、ナノプレートレットの総重量をベースとして、不純物が通常は百万分率 (ppm、wt/wt) レベル以下であることを示す。典型的に、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは約 3 重量 % 以下の酸素、好ましくは約 1 重量 % 以下の酸素を有し、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットにおいて観察される酸素は、グラファイトの出発原料に由来する不純物であると考えられる。

10

【 0 0 3 4 】

「実質的に欠陥が無い」という言い回しは、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットのグラフェン層は、空孔、五員環及び七員環を含む構造的な欠陥が実質的にないことを示す。

【 0 0 3 5 】

いくつかの実施形態において、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、ナノプレートレットのグラフェン層の周囲に化学結合したハロゲンを含む。ハロゲン化グラフェンナノプレートレットのグラフェン層の周囲に化学結合し得るハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素及びそれらの混合物を含み、臭素が好ましい。

【 0 0 3 6 】

20

本発明のナノプレートレット中に存在するハロゲンの総量は変動し得るが、ナノプレートレット中のハロゲンの総含量は、約 5 重量 % 以下であり、好ましくは、用いる特定の 2 価ハロゲン組成物の量及び原子量により決定される、ナノプレートレットの総重量をベースとして約 0.001 重量 % ~ 約 5 重量 % 臭素の範囲の、臭素 (または臭素として計算される) 総含量に等価な範囲にある。より好ましくは、ナノプレートレット中のハロゲンの総含量は、ナノプレートレットの総重量をベースとして約 0.01 重量 % ~ 約 4 重量 % の範囲の臭素総含量と等価な範囲にある。いくつかの実施形態において、ナノプレートレット中のハロゲンの総含量は、好ましくは、ナノプレートレットの総重量をベースとして約 0.001 重量 % ~ 約 5 重量 % 臭素、より好ましくは、0.01 重量 % ~ 約 4 重量 % 臭素の範囲の臭素総含量と等価な範囲にある。

30

【 0 0 3 7 】

本文書の全体にわたって用いる「臭素として」、「臭素として報告される」、「臭素として計算される」という言い回し、及びハロゲンについての類似する言い回しは、特に明記しない限り、臭素について数値が計算されるハロゲンの量を指す。例えば、元素としてのフッ素を用いることができるが、ハロゲン化グラフェンナノプレートレット中のハロゲンの量は臭素の値として陳述される。

【 0 0 3 8 】

本発明の好ましい実施形態において、ハロゲン化された、特に臭素化されたナノプレートレットは、数層構造のグラフェンを含む。「数層構造のグラフェン」は、積層されたグラフェンナノプレートレットのグループが最高で約 10 個のグラフェン層、好ましくは約 1 ~ 約 5 個のグラフェン層を含むことを意味する。そのような数層構造のグラフェンは、典型的に、より大きい数のグラフェン層から成る相当のナノプレートレットに比べてより優れた特性を有する。2 層構造のグラフェンを含むハロゲン化グラフェンナノプレートレット、特に 2 層構造の臭素化グラフェンのナノプレートレットが特に好ましい。

40

【 0 0 3 9 】

特に好ましいハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、高解像度透過型電子顕微鏡 (TEM) で測定したときに層間距離が約 0.335 nm である、数層構造または 2 層構造の臭素化グラフェンナノプレートレットを含む、臭素化グラフェンナノプレートレットである。そのナノプレートレットが 2 層構造のグラフェンを含み、原子間力顕微鏡 (AFM) で測定したときにその 2 層構造の厚みが約 0.7 nm である、臭素化グラフェンナノ

50

プレートレットがまた特に好ましい。

【0040】

更に、本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、多くの場合、原子間力顕微鏡（AFM）で測定したときに、約0.1～約50ミクロン、好ましくは約0.5～約50ミクロン、より好ましくは約1～約40ミクロンの範囲の横方向寸法を有する。いくつかの用途において、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットについては、約1～約20ミクロンの横方向寸法が好ましい。横方向寸法は、層の厚みに対して垂直な方向における、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットの直線寸法である。

【0041】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレット、特に臭素化グラフェンナノプレートレットの他の有利な特徴は、優れた熱的安定性である。特に、臭素化グラフェンナノプレートレットは、不活性雰囲気の下で最高で約800の温度の熱重量分析（TGA）を受けたときに、無視できる程度の重量減少を示す。不活性雰囲気の下での900において、臭素化グラフェンナノプレートレットのTGA重量減少は、典型的に約4重量%以下、通常は3重量%以下である。更に、不活性雰囲気の下での臭素化グラフェンナノプレートレットのTGA重量減少温度は、臭素の量が増加するにつれて減少することが認められた。不活性雰囲気は、例えばヘリウム、アルゴンまたは窒素とすることができ、窒素が典型的に用いられかつ好ましい。

【0042】

好ましいハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、2層構造のグラフェンナノプレートレットを含み、しかも、無水窒素の雰囲気下で最高で約800の温度における熱重量分析（TGA）を受けたときの重量減少が無視できる程度の、臭素化グラフェンナノプレートレットである。好ましくは、臭素化グラフェンナノプレートレットのTGA重量減少は、不活性雰囲気下での900において、約4重量%以下、好ましくは不活性雰囲気下の900において、3重量%以下である。

【0043】

それらの形成プロセスの終わりに、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、多くの場合、研磨、乾式または湿式の製粉、高剪断混合、及び超音波処理を含む、微粉化技術を受ける。超音波処理のための溶媒は、典型的に、一つ以上の極性溶媒である。超音波処理のための適切な溶媒は、上に記載した極性溶媒である。ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが超音波処理の影響下に置かれるときに、極性溶媒中にハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含む混合物は、本発明のプロセスにおいて、ナノプレートレットスラリーとして用いることができる。

【0044】

水分のない及び/または無酸素の環境でハロゲン化グラフェンナノプレートレットを処理する必要はない。

【0045】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、小規模（例えば、電話や自動車用の電池を含む、リチウムイオン電池の電極用途）から大規模（大量のエネルギー貯蔵、例えば電力プラントのための）に至るエネルギー貯蔵用途、または例えば電池やアキュムレータといったエネルギー貯蔵装置に用いることができる。より詳しくは、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、マグネシウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、及びリチウムイオンコンデンサ装置を含む、様々なエネルギー貯蔵用途の電極に用いることができる。

【0046】

電極スラリーは、電極材料の一つ以上の表面のコーティングを形成するために用いることができる。本発明の電極スラリーを用いて形成された電極は、エネルギー貯蔵装置の部品とすることができる。本発明のいくつかの実施形態において、ハロゲン化グラフェンナノプレートレット、好ましくは臭素化グラフェンナノプレートレットを含む電極を備えるエネルギー貯蔵装置が提供される。電極は、陽極または陰極とすることができる。いくつ

10

20

30

40

50

かの実施形態において、電極は、シリコンを含む電極、特にシリコンを含む陽極とすることができる。ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含む電極は、リチウムイオン電池内に存在できる。

【0047】

電極スラリーは、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含む。ハロゲン化グラフェンナノプレートレットの電極スラリー内の濃度は約0.1重量%以上、好ましくは約0.1重量%～約10重量%、より好ましくは0.2重量%～約5重量%、更により好ましくは0.2重量%～約1.0重量%である。より好ましくは、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、臭素化グラフェンナノプレートレットである。

【0048】

いくつかの実施形態において、活物質の量は、乾燥後に、陽極における活物質が典型的に約90重量%～約99重量%、より多くの場合に97重量%～約98重量%、陰極においては、活物質が通常は約90重量%～約97重量%、より多くの場合に91重量%～約96重量%、となるような量である。

【0049】

電極スラリーにおいて、バインダの濃度は約0.1重量%以上、好ましくは約0.1重量%～約15重量%、より好ましくは0.2重量%～約8重量%である。

【0050】

好ましくは、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは臭素化グラフェンナノプレートレットである。また、電極におけるハロゲン化グラフェンナノプレートレットの量は約0.1重量%以上が好ましい。電極はまたバインダを含んでいる。典型的なバインダには、スチレンブタジエンゴムとポリビニリデンフルオリド(PVDF、ポリビニリデンジフルオリドとも称する)が含まれる。これらの電極の好ましい実施形態において、改良は、ハロゲン化グラフェンナノプレートレット、好ましくは臭素化グラフェンナノプレートレットに導電助剤(複数可)の約10重量%～約100重量%を代替させることを含み、または、改良は、ハロゲン化グラフェンナノプレートレット、好ましくは臭素化グラフェンナノプレートレットにカーボン、シリコン及び/または1つ以上の酸化ケイ素の約1重量%以上を代替させることを含む。

【0051】

本文書の全体にわたって用いる、エネルギー貯蔵装置に関連する「カーボン」という用語は、天然黒鉛、精製天然黒鉛、合成黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、カーボンブラック、あるいはそれらの任意の組み合わせを指す。

【0052】

いくつかのエネルギー貯蔵装置において、臭素化グラフェンナノプレートレットは電極のための集電剤として作用することができる一方、他のエネルギー貯蔵装置においては、臭素化グラフェンナノプレートレットは電極の導電助剤または活物質として作用できる。

【0053】

以下の実施例は説明を目的として呈示するものであり、本発明の範囲に制限を課すことを目的としていない。

サンプルの特性及び性能テスト

【0054】

実施例1～3に記載される実験研究において、それらの物理的な特性と性能を評価するために、用いたサンプルを以下の方法で分析した。

【0055】

原子間力顕微鏡(AFM)-用いたAFM機器は、Bruker Corporation(マサチューセッツ州、ビレリカ)製のDimension Icon(登録商標)AFMであり、ScanAsyst(登録商標)プローブを用いるScanAsyst(登録商標)モードであった。その高解像度カメラ及びX-Y位置決めは迅速で効率的なサンプルナビゲーションを可能にする。試料はジメチルホルムアミド(DMF)に分散され、雲母上にコーティングされ、次いでAFMで分析された。

10

20

30

40

50

【0056】

高解像度透過型電子顕微鏡 (TEM) - A JEM - 2100 LaB6 TEM (米国 JEOL、マサチューセッツ州ピーボディー) を使用した。動作パラメータには、画像形成のための 200 kV の加速電圧と、元素分析のための TEM 用エネルギー分散型分光器 (EDS) (Oxford Instruments plc、英国) が含まれる。試料は、最初にジメチルホルムアミド (DMF) に分散され、かつ銅製グリッド上にコーティングされた。

【0057】

走査型電子顕微鏡 (SEM) - 電子画像化及び元素微量分析は、JSM 6300 FX V (米国 JEOL、マサチューセッツ州ピーボディー) 走査型電子顕微鏡により 5 ~ 25 keV で実施した。試料は、検査の前に金あるいは炭素の薄層で被覆した。エネルギー分散方式 X 線スペクトルは、低ノイズ接合型電界効果トランジスタを組み込んだ 5 つの終端装置を含む Si (Li) 検出器を有したエネルギー分散型分光計と、PentaFET Si (Li) 検出器 (製造業者不明) と呼ばれる電荷回復機構とを備えた、Inca (登録商標) システム (Oxford Instruments plc、英国) を用いて取得した。半定量濃度は観察された強度から算出した。値の精度はプラスマイナス 20 パーセントであると推定される。全ての値は重量百分率である。

【0058】

粉末 X 線回折計 (XRD 用) - 用いた試料ホルダーは、オーリングでシールされたポリメチルメタクリレート (PMMA) ドームで分離できる取付台にセットされた、シリコンゼロバックグラウンドプレートを含んでいた。プレートは密着性が高まるように高真空グリース (Apiezon (登録商標) M & I Materials Ltd.、英国) のきわめて薄いフィルムで被覆し、粉末状の試料はプレート上に速やかに拡散させ、ガラススライドで平坦にした。ドームとオーリングを取り付け、そのアセンブリは回折計に移動させた。回折データは、エネルギー分散一次元検出器 (Lynx Eye XE detector、Bruker Corp.、マサチューセッツ州ビレリカ) を備えた、D8 Advance (Bruker Corp.、マサチューセッツ州ビレリカ) 上の Cu K α 放射線により取得された。反復スキャンは、100 度 ~ 140 度の 2 θ 角範囲と、0.04 度のステップサイズとステップ当たり 0.5 秒の計数時間で実施した。スキャン当たりのトータル時間は 8.7 分であった。ピークプロファイル解析は、Jade 9.0 ソフトウェア (Materials Data Incorporated、カリフォルニア州リバモア) によって、実行した。

【0059】

TGA - TGA 分析は、グローブボックスの内部に位置決めした、オートサンブラ及びシリコンカーバイド炉 (モデル番号 STA 449 F3、Netzsch - Geratebau GmbH、ドイツ) を有する、同時 DSC / TGA アナライザを用いて実行した。サンプルは、120 において、20 分間にわたり予め乾燥し、次いで窒素あるいは空気の流れの下で 10 / 分で最高 850 に加熱した。残りの重量を温度と共に記録した。

【0060】

実施例 1 ~ 3 は、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットの合成を示し、PCT 公開 WO 2017 / 004363 号から転載されている。

実施例 1

【0061】

粒子の 35 % が 300 ミクロンより大きく、粒子の 85 % が 180 ミクロンより大きい、天然黒鉛のそれぞれ 2 グラムのいくつかのサンプル (Asbury Carbons、ニュージャージー州アズプリー) を、0.2 ml、0.3 ml、0.5 ml、1 ml、1.5 ml または 3 ml の液体臭素 (Br₂) に、室温において、24 時間接触させた。24 時間後、ガラス瓶の中の臭素蒸気の濃度が高いほど、臭素蒸気によるガラス瓶の中の色は暗かった。結果として生じた臭素がインターカレートされた材料を X 線粉末回折 (X R

10

20

30

40

50

D) で分析した。臭素蒸気が飽和に達すると、液体臭素の存在で示すように「第 2 ステージ」の臭素がインターカレートされた黒鉛が形成された。これらの実施例の残りの全てのインターカレーション段階においては、特別に言及する場合を除き、第 2 ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛を得るために、インターカレーション段階の間に飽和臭素蒸気圧を維持した。

実施例 2

【 0 0 6 2 】

実施例 1 で用いたものと同じ粒子サイズの天然黒鉛 (4 g) を、室温において、6 4 時間、4 g の液体臭素と接触させた。第 2 ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛の形成を確実にするために、過剰な液体臭素を存在させた。窒素でプレバージしたドロップチューブ反応器 (直径 5 c m) の内部に、4 5 分間、反応器を 9 0 0 に維持しつつ、第 2 ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛の全てを連続的に供給した。反応器の温度を 9 0 0 に保ちつつ、ドロップ反応器内の臭素蒸気圧を 6 0 分間維持した。反応器内の固体材料を窒素流で冷却した。

【 0 0 6 3 】

第 2 ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛の形成を確実にするために、冷却した固体材料の一部 (3 g) を、1 6 時間、室温において、過剰な液体臭素を存在させつつ、液体臭素 (4 g) に接触させた。続いて、この第 2 ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛の全てを、窒素でプレバージしたドロップチューブ反応器 (直径 5 c m) の内部に、3 0 分以内で連続的に供給した。第 2 ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛を供給する間、反応器を 9 0 0 に維持した。反応器の温度を 9 0 0 に保ちつつ、臭素蒸気圧を 6 0 分間、ドロップ反応器内に維持した。反応器内の固体材料を窒素流で冷却した。

【 0 0 6 4 】

第 2 ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛の形成を確実にするために、得られたばかりの冷却した固体材料の一部 (2 g) を、過剰な液体臭素を存在させつつ、1 6 時間、室温において、液体臭素 (2 . 5 g) に接触させた。続いて、この第 2 ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛の全てを、窒素でプレバージしておいたドロップチューブ反応器 (直径 5 c m) の内部に 2 0 分以内で連続的に供給した。第 2 ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛を供給する間、反応器を 9 0 0 に維持した。反応器の温度を 9 0 0 に保ちつつ、ドロップ反応器内の臭素蒸気圧を 6 0 分間維持した。反応器内の固体材料を窒素流で冷却した。

【 0 0 6 5 】

得られたばかりの冷却した固体材料の一部をジメチルホルムアミド (D M F) 内に分散させ、6 分間超音波処理を受けさせ、次いで T E M 及び A F M で分析した。T E M の結果は臭素化グラフェンナノプレートレットが 2 層構造のグラフェンから成ることを示し、かつ T E M の分析はまた 2 つのグラフェン層の間の距離 (d 0 0 2) が約 0 . 3 3 5 ナノメートルであることを示した。このことは、これらのグラフェン層に損傷がなく、グラフェン層が s p²カーボンだけを含んでいることを意味している。A F M の分析は、サンプルが 2 層構造のグラフェンを含むことを確認し、更に 2 層構造のグラフェンの厚みが約 0 . 7 n m であることを示した。このことは、グラフェン層に損傷がなく、かつグラフェン層中に s p²カーボンだけが存在することを確認するものである。

【 0 0 6 6 】

E D S 分析は、サンプル内に、0 . 9 重量 % の臭素、並びに 9 7 . 7 重量 % のカーボン、1 . 3 重量 % の酸素、及び 0 . 1 重量 % の塩素があることを明らかにした。

【 0 0 6 7 】

サンプルが少なくとも 4 ミクロンより大きい横方向寸法を有した 2 層構造の臭素化グラフェンナノプレートレットから成ることが見出され、サンプルはまた約 9 ミクロンの横方向寸法を有する 4 層構造の臭素化グラフェンナノプレートレットを含んでいた。

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

50

インターカレーション及び剥離段階の第3セットからの冷却させた固体材料の一部は、超音波処理を受けるのではなく、窒素の下でのTGAを受けた。最高で800℃でのサンプルの重量減少は約1%未満であった。グラファイト出発原料の一部をTGAで分析した。また、黒鉛からの重量減少は、N₂内での最高800℃まで無視できるほどだった。従って、N₂内での最高800℃までの無視できるほどの重量減少は、本発明の臭素化グラフェンナノプレートレットの他の特徴であると結論された。

【0069】

インターカレーション及び剥離段階の第3セットからの冷却した固体材料の一部は、超音波処理を受けるのではなく、空気の下でのTGAを受けた。サンプルの重量減少は約700℃において始まった。グラファイト出発原料の一部もまた、TGAで分析した。黒鉛からの重量減少は、空気中においては約700℃で始まることが認められた。

10

【0070】

インターカレーション及び剥離段階の第3セットからの冷却した固体材料の他の部分(0.2グラム)と黒鉛(0.2g)を別個の250mlの量の水と混合した。冷却した固体材料(臭素化はく離グラファイト)は水に容易に分散したが、黒鉛は水の上に浮いた。これらの結果は、本発明の臭素化グラフェンナノプレートレットが水中において、高い分散性を備えていることを示している。

実施例3

【0071】

実施例1にて用いたものと同じ粒子サイズの天然黒鉛(4g)を、室温において、48時間、6gの液体臭素に接触させた。第2ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛の形成を確実にするために、過剰な液体臭素を存在させた。第2ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛の全てを、窒素でプレバージしておいたドロップチューブ反応器(直径5cm)の内部に、反応器を900℃に維持しつつ、60分間、連続的に供給した。反応器の温度を900℃に保ちつつ、ドロップ反応器内の臭素蒸気圧を60分間維持した。反応器内の固体材料を窒素流で冷却した。

20

【0072】

第2ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛の形成を確実にするために、冷却した固体材料の一部(3g)を、過剰な液体臭素を存在させつつ、室温において、16時間、液体臭素(4.5g)に接触させた。続いて、この第2ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛の全てを、窒素でプレバージしておいたドロップチューブ反応器(直径5cm)の内部に30分間連続的に供給した。第2ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛を供給する間、反応器を900℃に維持した。反応器の温度を900℃に保ちつつ、ドロップ反応器内の臭素蒸気圧を30分間維持した。反応器内の固体材料を窒素流で冷却した。

30

【0073】

第2ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛の形成を確実にするために、得られたばかりの冷却した固体材料の一部(2g)を、過剰な液体臭素を存在させつつ、室温において、24時間、液体臭素(3g)に接触させた。続いて、この第2ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛の全てを、窒素でプレバージしておいたドロップチューブ反応器(直径5cm)の内部に20分間連続的に供給した。第2ステージの臭素がインターカレートされた黒鉛を供給する間、反応器を900℃に維持した。反応器温度を900℃に保ちつつ、ドロップ反応器内の臭素蒸気圧を60分間維持した。反応器内の固体材料を窒素流で冷却した。

40

【0074】

インターカレーション及び剥離段階の第3セットからの冷却した固体材料の一部を、臭素含量について湿式滴定法で分析すると、サンプルの2.5重量%の臭素があった。

【0075】

インターカレーション及び剥離段階の第3セットからの冷却した固体材料の一部(1g)を、50mlのNMPと混合し、超音波処理し、臭素化グラフェンナノプレートレット

50

を取得するために濾過した。フィルターケーキを 130 で 12 時間真空乾燥させた。

実施例 4

【0076】

図 1 A は、N メチル - 2 - ピロリジノン (NMP) 内に 0.9 重量 % の臭素化グラフェンナノプレートレットと 1 重量 % の P V D F を含む、室温において 2 ヶ月間貯蔵した後の、本発明のバインダスラリーの顕微鏡写真である。

【0077】

図 1 B に示す分散は、その貯蔵の前に、図 1 A のバインダスラリーの一部により多くの P V D F (トータルで 3 重量 % まで) を添加し、かつホモジナイザ (I K A (登録商標)

U l t r a - T u r r a x (登録商標) T 8 ホモジナイザ、5,000 ~ 25,000 回転 / 分) で 15 分間処理して調製した、本発明によるバインダスラリーである。

実施例 5

【0078】

導電率の測定を、いくつかのサンプルについて行い、かつ乾燥電極コーティング上で実行した。コーティングは、3 重量 % の P V D F、1.5 重量 % のカーボンブラック、臭素化グラフェンナノプレートレット、及び活物質 (リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、NMC) を含む本発明の電極スラリーから形成した。臭素化グラフェンナノプレートレットは、1 つの行程においてスラリーの 0.5 重量 % であり、他の行程においてスラリーの 1.0 重量 % であった。0.5 重量 % の臭素化グラフェンナノプレートレットを含む電極スラリーは、64 重量 % の全固形分と 4300 m P a の粘度を有していた。

【0079】

比較のコーティングを、バインダ (3 重量 % の P V D F)、活物質 (NMC) 及びカーボンブラックを含む電極スラリーから形成した。カーボンブラックの量は、各行程において異なり、それぞれ 1.0 重量 %、2.0 重量 %、3 重量 %、及び 4 重量 % であった。1.0 重量 % のカーボンブラックを含む比較の電極スラリーは、60 重量 % の全固形分と 11,850 m P a の粘度を有していた。

【0080】

図 2 はスループレーン導電率の測定値のグラフであり、図 3 はインプレーン導電率の測定値のグラフである。図 2 及び図 3 において、符号 A が付された線は、臭素化グラフェンナノプレートレットを含んでいるサンプルのものであり、X 軸上の量は、サンプル中の臭素化グラフェンナノプレートレットとカーボンブラックの組み合わせ重量である。同様に、図 2 及び図 3 において、符号 B を付した線は比較サンプルのものであり、かつ X 軸上の量はサンプル中のカーボンブラックの量である。これらの結果は、臭素化グラフェンナノプレートレットが存在するときに、スループレーン導電率及びインプレーン導電率が向上することを示している。

【0081】

本明細書または請求の範囲のどこかにおいて、化学名あるいは化学式で言及される元素は、単数あるいは複数で言及されるかどうかにかかわらず、化学名または化学的種類 (例えば、他の成分、溶媒など) で言及される他の物質と接触する前にそれらが存在するものとして特定される。結果として生じた混合物または溶液内で、どのような化学的な変化、変換及び / または反応が生じたとしても、そのような変化、変換及び / または反応は、本開示に従って要求される状態の下で特定の成分を一体にもたらしことの自然な結果であって、問題ではない。従って、当該成分は、所望の動作を実行することに関連して、または所望の組成物を形成する際にまとめられる含有物であると特定される。また、請求の範囲が物質、成分及び / または含有物に現在時制 (「含む」「ある」その他) で言及しているが、その言及は、本開示に従って一つ以上の他の物質、成分及び / または含有物と最初に接触し、ブレンドされ、あるいは混合される直前の時点において存在した物質、成分または含有物に言及するものである。接触、ブレンドあるいは調合の間における化学反応または変化により、物質、成分あるいは含有物がその本来の独自性を失い得るという事実は、この開示に従ってかつ化学の当業者により実行される場合、実際的な問題ではない。

【 0 0 8 2 】

本発明は、本明細書に詳述する材料及び / または手法を備え、含み、それから本質的に構成することができる。

【 0 0 8 3 】

本明細書に用いる、本発明の組成物の成分の量を修飾しあるいは本発明の方法に用いる「約」という用語は、例えば、現実世界における典型的な測定及び濃縮物を製造するために用いる液体の取り扱い手法あるいは溶液の使用、これらの手法における偶然のエラー、組成物を製造しあるいは方法を実行するために用いる製品、原料、あるいは成分の純度の差、等により発生し得る数値的な量の変動を指す。「約」という用語はまた、特定の初期混合物から生じる組成物の異なる平衡条件によって異なる量をもまた包含する。「約」という用語により修飾されているか否かに関わらず、請求の範囲はその量の等価物を含んでいる。

10

【 0 0 8 4 】

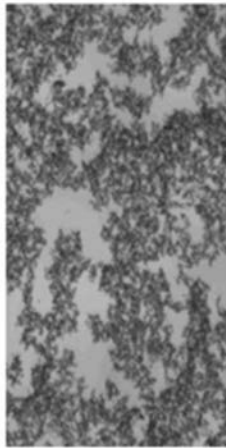
明白に示されている場合を除いて、本明細書に用いる冠詞「a」あるいは「an」は、明細書あるいは請求の範囲を、その冠詞が及ぶ単一の要素に限定することを意図しておらず、かつ限定するものと解釈されてはならない。むしろ、本明細書に用いる冠詞「a」あるいは「an」は、テキストが明白に示していない限り、一つ以上のそのような要素をカバーすることが意図されている。

【 0 0 8 5 】

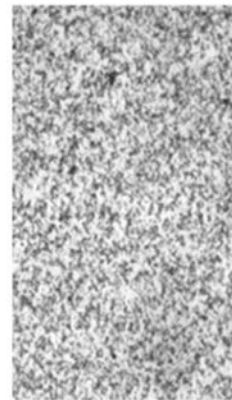
本発明は、その実施において、大幅な変形の余地がある。従って、上記の説明は、先に示した特定の実施例に本発明を限定することを意図しておらず、かつ限定するものと解釈されてはならない。

20

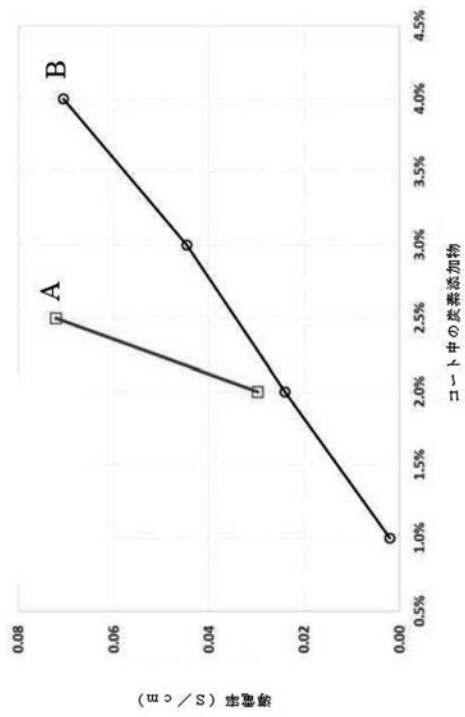
【 図 1 A 】



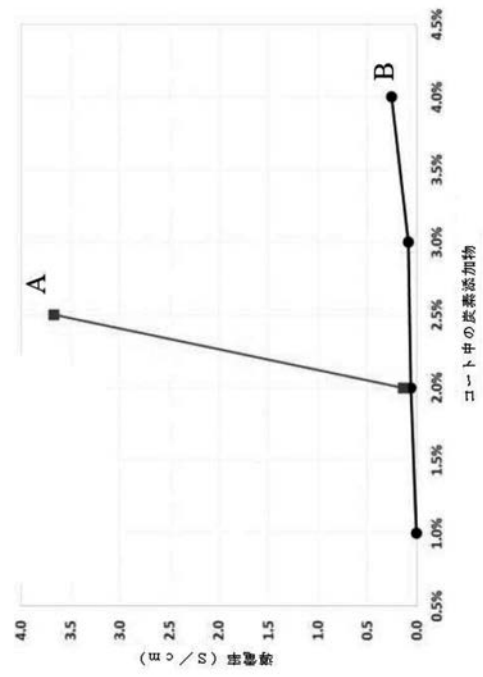
【 図 1 B 】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA02 AA19 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08
CB09 CB11 DA10 DA11 DA13 EA08 EA24 FA18 GA02 GA10
GA22 GA27 HA01 HA04 HA14