

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2022-508711
(P2022-508711A)

(43)公表日 令和4年1月19日(2022.1.19)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード(参考)
C O 1 B	32/194	(2017.01)	C O 1 B	32/194	4 G 1 4 6
H O 1 M	4/02	(2006.01)	H O 1 M	4/02	4 J 0 0 2
H O 1 M	4/13	(2010.01)	H O 1 M	4/13	5 E 0 7 8
H O 1 M	4/133	(2010.01)	H O 1 M	4/133	5 H 0 2 9
H O 1 M	10/0583	(2010.01)	H O 1 M	10/0583	5 H 0 5 0
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 42 頁) 最終頁に続く					

(21)出願番号	特願2021-545282(P2021-545282)	(71)出願人	510144959
(86)(22)出願日	令和1年10月15日(2019.10.15)		ラトガース,ザ ステート ユニバーシテ
(85)翻訳文提出日	令和3年6月14日(2021.6.14)		ィ オブ ニュー ジャージー
(86)国際出願番号	PCT/US2019/056274		アメリカ合衆国, 0 8 9 0 1 ニュージャ
(87)国際公開番号	W02020/081531		ージー, ニュー ブランズウィック, サマセ
(87)国際公開日	令和2年4月23日(2020.4.23)		ット ストリート 8 3
(31)優先権主張番号	62/745,839	(74)代理人	110000671
(32)優先日	平成30年10月15日(2018.10.15)		八田国際特許業務法人
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(72)発明者	ノスカー, トーマス, ジェイ.
			アメリカ合衆国, ニュージャージー, スト
			ックトン, グリーン ファーム レーン
			4
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 ナノグラファイトスポンジおよびその製造方法

(57)【要約】

本開示は、ナノグラファイトスポンジ（NGS）およびナノグラファイトスポンジを調製するための方法を提供する。開示されたナノグラファイトスポンジは、大きな表面積および細孔容積、低質量密度、良好な導電率および機械的特性を含む、多くの優れた特性を有する。これらの優れた特性により、ナノグラファイトスポンジは、バッテリーおよびスーパーキャパシターの電極、燃料電池や太陽電池、触媒や触媒担体、センサーなど、多くの用途に望ましい材料となっている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グラファイトミクロ粒子、単層グラフェンナノ粒子、多層グラフェンナノ粒子、およびそれらの2つ以上の組み合わせからなる群から選択される粒子を含み、前記粒子が機械的に剥離された単層および／または多層グラフェンナノ粒子を含む、ナノグラファイトスポンジ。

【請求項 2】

前記単層および／または多層グラフェンナノ粒子が、c 軸方向に沿って 50 ナノメートル未満の厚さである、請求項 1 に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 3】

前記粒子がスポンジの総重量の少なくとも 50 % を占める、請求項 1 または 2 に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 4】

炭素粒子をさらに含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 5】

熱可塑性ポリマーをさらに含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 6】

前記ナノグラファイトスポンジが、複数の連続気泡を含む連続気泡構造を有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 7】

前記連続気泡の平均孔径が約 1 ナノメートル～約 5 ミリメートルの範囲である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 8】

前記連続気泡が、その中に封入された追加の元素を含み、前記追加の元素が、Li、S、Si、Na、およびそれらの2つ以上の組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 9】

ブロック状に形成されている、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 10】

約 1 マイクロメートル～約 10 ミリメートルの範囲の直径を有する糸状に形成されている、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 11】

前記糸が、約 1 マイクロメートル～約 10 ミリメートルの範囲の長さを有するペレット状にさらに加工されている、請求項 10 に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 12】

前記糸が、約 0.1 マイクロメートル～約 100 マイクロメートルの範囲のサイズを有する粉末の形態にさらに加工されている、請求項 10 に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 13】

約 1 マイクロメートル～約 10 ミリメートルの範囲の厚さを有するシート／フィルム状に形成されている、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 14】

請求項 9 に記載のブロック、請求項 10 に記載の糸、または請求項 13 に記載のシート／フィルムから作製されたスポンジ構造を含む電極であって、前記電極がアノードまたはカソードであり、前記スポンジ構造を隣接するスポンジ構造から分離するための絶縁フィルムをさらに含む電極。

【請求項 15】

請求項 15 に記載の電極および輸送電解質媒体を含む充電式電池。

10

20

30

40

50

【請求項 16】

前記アノードと前記カソードとを絶縁するための絶縁フィルムをさらに含み、前記電極がフィルム形状であり、前記絶縁フィルムと共に 1 回または複数回折り畳まれている、請求項 15 に記載の充電式電池。

【請求項 17】

前記電極および前記絶縁フィルムが円筒形に巻かれている、請求項 16 に記載の充電式電池。

【請求項 18】

共有結合を介して前記単層および多層グラフェンナノ粒子に分子間架橋された熱可塑性ポリマーの鎖を含む、請求項 5 に記載のナノグラファイトスポンジ。

10

【請求項 19】

単層および多層グラフェンナノ粒子が表面化学を改変する他の元素でドーピングされている、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 20】

前記剥離した単層および多層グラフェンナノ粒子の表面化学またはナノ構造が改変されて、ポリマーマトリックスとの結合強度が向上し、強化されたポリマーマトリックス複合材料の強度および剛性を高められている、請求項 1～8 および 18 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 21】

1 つまたは複数の前記単層および／または多層グラフェンナノ粒子にそれぞれ共有結合している前記熱可塑性ポリマーの分子を含む、請求項 5 および 18 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジ。

20

【請求項 22】

1 つまたは複数の機械的に剥離された単層または多層グラフェンナノ粒子に結合または付着した、少なくとも 1 つの熱可塑性ポリマーの分子を含む、請求項 5 および 18～21 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項 23】

前記熱可塑性ポリマーが、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、アクリロニトリル、アクリロニトリルブタジエンスチレン (ABS) コポリマー、ポリアクリロニトリル (PAN)、芳香族熱可塑性ポリエステル、液晶ポリマー、ポリアリールエーテルケトン、ポリカーボネート (PC)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリエーテルケトン (PEK)、硫化ポリエチレン (PES)、ポリエチレンテレフタレート (PET または PETE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、ポリ乳酸 (PGA)、ポリ乳酸 (PLA)、ポリ乳酸-グリコール酸コポリマー (PLGA)、ポリオキシメチレンプラスチック (POM/アセタール)、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキシド (PPO)、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ポリスルホン (PSU)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE/TEFLON)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、熱可塑性エラストマー、熱可塑性ポリイミド、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE)、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリアミド-11 (nylon-11)、ポリアミド-12 (nylon-12)、ポリアミド-4, 6、ポリアミド-6 (ナイロン-6)、ポリアミド-6, 10、ポリアミド-6, 12、ポリアミド-6, 6 (ナイロン-6, 6)、ポリアミド-6, 9、およびそれらの 2 つ以上の混合物からなる群から選択される、請求項 5 および 18～22 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジ。

30

40

【請求項 24】

電池部品、キャパシター部品、スーパーキャパシター部品、センサー部品、燃料電池部品、太陽電池部品、触媒、触媒担体材料または吸収剤である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジを含む製品。

【請求項 25】

50

前記電池部品がアノードまたはカソードである、請求項 24 に記載の製品。

【請求項 26】

第 1 の電極、対電極、および電解質を含む充電式電池であって、
前記第 1 の電極が請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のナノグラファイトスポンジを含み、
前記第 1 電極および前記対電極にはアルカリ金属が挿入されており、かつ、前記電解質が、
有機溶媒、ならびに前記第 1 の電極および前記対電極と接触しているアルカリ金属の塩を含む、
充電式電池。

【請求項 27】

ナノグラファイトスポンジを形成するための方法であって、
(a) グラファイトミクロ粒子を溶融した熱可塑性ポリマー相に分散させること；
(b) 一連のせん断ひずみイベントを溶融ポリマー相に印加して、グラファイトの少なくとも 50 重量%が剥離され、c 軸方向に沿った厚さが 50 ナノメートル未満の単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相中の分布が形成されるまで、溶融したポリマー相が各イベントで連続的にグラファイトを剥離するようにして、グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料を形成すること；ならびに、
(c) 前記ポリマーが分解およびガス化してナノグラファイトスポンジを形成するのに十分な温度および持続時間で分解およびガス化するまで、前記複合材料を加熱することを含む、方法。

【請求項 28】

(d) 電気活性元素を含む前駆体を前記ナノグラファイトスポンジに蒸気浸透または液体浸透させて、電気活性元素が挿入されたナノグラファイトスポンジを形成すること
をさらに含む、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

溶融したポリマー相中に 1 つまたは複数の添加剤の均一な分布を形成することをさらに含み、前記添加剤は、電気活性元素のナノグラファイトスポンジへの挿入を促進する、請求項 27 または 28 に記載の方法。

【請求項 30】

前記グラファイト粒子が、軸方向溝付き伸長混合要素またはらせん状溝付き伸長混合要素を備えた一軸スクリュウ押出機を使用してポリマーマトリックスに組み込まれる、請求項 27 ～ 29 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 31】

前記グラファイト含有ポリマーマトリックスを繰り返し押し出し、前記グラファイトの剥離を誘発して、前記ポリマーマトリックス中にグラフェンナノ粒子の均一な分散液を形成する、請求項 27 ～ 30 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 32】

前記ポリマーが、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアクリル酸ナトリウム、およびそれらの 2 つ以上の混合物からなる群から選択される、請求項 27 ～ 31 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 33】

前記ポリマーが、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、アクリロニトリル、アクリロニトリルブタジエンスチレン (ABS) コポリマー、ポリアクリロニトリル (PAN)、芳香族熱可塑性ポリエステル、液晶ポリマー、ポリアリールエーテルケトン、ポリカーボネート (PC)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリエーテルケトン (PEK)、硫化ポリエチレン (PES)、ポリエチレンテレフタレート (PET または PETE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、ポリグリコール酸 (PGA)、ポリ乳酸 (PLA)、ポリ乳酸-グリコール酸共重合体 (PLGA)、ポリオキシメチレンプラスチック (POM/アセタール)、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキシド (PPO)、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ポリスルホン (PSU)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE/TEFLONO)、ポリ塩化ビニ

ル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、熱可塑性エラストマー、熱可塑性ポリイミド、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリアミド-11（ナイロン-11）、ポリアミド-12（ナイロン-12）、ポリアミド-4, 6、ポリアミド-6（ナイロン-6）、ポリアミド-6, 10、ポリアミド-6, 12、ポリアミド-6, 6（ナイロン-6, 6）、ポリアミド-6, 9、およびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される、請求項27～32のいずれか1項に記載の方法。

【請求項34】

前記グラファイトを分散させるステップが、前記グラファイトミクロ粒子を含む前記グラファイトを溶融した前記熱可塑性ポリマー相に分散させることを含み、前記グラファイトの少なくとも50重量%は、c軸方向に沿った厚さが1.0～1000マイクロメートルの間の多層グラファイト結晶からなる、請求項27～33のいずれか1項に記載の方法。

【請求項35】

前記一連のせん断ひずみイベントを印加するステップが、液体の前記熱硬化性ポリマーの前駆体相に一連のせん断ひずみイベントを印加することで、前記ポリマーの前駆体相内のせん断応力が前記グラファイトの層間せん断強度（ISS）以上とすることを含み、請求項27～34のいずれか1項に記載の方法。

【請求項36】

少なくとも90重量%の前記グラファイトが剥離されて、c軸方向に沿った50ナノメートル未満の厚さの前記単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相中に分散されるまで、前記一連のせん断ひずみイベントを印加する、請求項27～35のいずれか1項に記載の方法。

【請求項37】

前記グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料が、約0.1重量%～約50重量%のグラフェンを含み、請求項27～36のいずれか1項に記載の方法。

【請求項38】

増強された前記ポリマーマトリックス複合体が、共有結合を介して前記単層および多層グラフェンナノ粒子に分子間架橋された熱可塑性ポリマーの鎖を含む、請求項27～37のいずれか1項に記載の方法。

【請求項39】

前記単層および多層グラフェンナノ粒子の開裂が前記単層および多層グラフェンナノ粒子の基底面を横切って形成されるまで前記一連のせん断ひずみイベントを印加し、前記開裂のエッジは、1つまたは複数の溶融した前記熱可塑性ポリマーと反応して、前記熱可塑性ポリマーの鎖が、前記単層および多層グラフェンナノ粒子に直接共有結合して分子間架橋されている複合材料を提供する反応性フリーラジカル結合部位を含む、請求項27～38のいずれか1項に記載の方法。

【請求項40】

前記グラファイトが、前記剥離された単層および多層グラフェンナノ粒子の表面化学を改変する他の元素でドーピングされている、請求項27～39のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、米国特許法第119条（e）の下で、本明細書においてその全体が参照により援用される、2018年10月15日に出願された米国仮特許出願第62/745,839号に基づく優先権を主張する。

【0002】

本開示は、ナノグラファイトスポンジ（NGS）およびグラフェン強化ポリマーマトリックス（G-PMC）からナノグラファイトスポンジの製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

炭素原子の二次元（2D）単分子層であるグラフェンは、高い電気伝導率、高い熱伝導率、並外れた弾性、および剛性などのその魅力的な特性のために多くの注目を集めている。高い電気伝導率と熱伝導率を備えたグラフェンベースのポリマー複合材料は、電子デバイス、電磁シールド、熱管理などの多くの実用的な利用において非常に望ましいものである。

【0004】

しかしながら、グラフェンベースのポリマー複合材料の利用は、以下によって制限される：（1）比表面積が大きく、グラフェンシート間の分子間相互作用が強いため、ポリマーマトリックス中のグラフェンの分散が不十分であり；かつ、（2）フィラー含有量が少ない場合、グラフェンシートはポリマー鎖で覆われ、グラフェンシートが複合材料のパーコレーション限界に達するのを防ぐ。これらの複合材料の電気伝導率と熱伝導率は、分離されたフィラー粒子間の電子とフォノンのパーコレーションに強く依存しているため、複合材料の導電性を改善するには、ポリマーマトリックス内に導電性の相互接続ネットワークを形成するには、グラフェンシートの良い分散と高いフィラー含有量が必要である。

【0005】

ポリマーマトリックス中のグラフェンのより良い分散を達成するために、分子機能化などの戦略が調査されてきた。しかしながら、分子の機能化は、分散を改善する一方で、グラフェンシートの電子共役を損傷し、複合材料の導電性を損なう。均一な分布が改善されているにもかかわらず、これらの複合材料の電気伝導率は依然として予想レベルをはるかに下回っている。さらに、フィラーの高負荷は、一般に、重度の凝集と不十分な界面結合のために、複合材料の加工性と全体的な特性を妨げる。

【0006】

3Dのコンパクトに相互接続されたグラフェンネットワーク（例えば、ナノグラファイトスポンジ（NGS））の構築は、ポリマー複合材料の電気伝導率および熱伝導率の大幅な増加を提供し得る。ワンステップ水熱法、化学還元誘導法、金属イオン誘導プロセスなどの自己組織化戦略など、NGSを製造するためのいくつかの方法が提案されている。しかしながら、組み立て中のグラフェンシートの再スタックと凝集は依然として深刻な問題である。したがって、望ましいグラフェン3Dネットワークを使用してNGSを製造することは依然として課題である。

【0007】

したがって、ナノグラファイトスポンジ（NGS）を製造するための、容易で、低コストで、スケーラブルな方法に対する差し迫った必要性が存在する。

【発明の概要】

【0008】

本開示は、新規のナノグラファイトスポンジ（NGS）およびNGSの製造方法を提供する。前記NGSは、グラファイトミクロ粒子、単層グラフェンナノ粒子、多層グラフェンナノ粒子、およびそれらの2つ以上の組み合わせからなる群から選択される粒子を含み得る。前記粒子は、機械的に剥離された単層および／または多層グラフェンナノ粒子を含み得る。いくつかの実施形態では、前記単層および／または多層グラフェンナノ粒子は、c軸方向に沿って50nm未満の厚さである。いくつかの実施形態では、前記粒子は、スポンジの総重量の少なくとも50%を占め得る。いくつかの実施形態では、前記NGSはさらに炭素粒子を含む。いくつかの実施形態では、前記NGSは、熱可塑性ポリマーをさらに含む。

【0009】

本明細書に開示されるNGSは、複数の連続気泡を含む連続気泡構造を有し得る。前記連続気泡は、さまざまな形状、サイズ、および寸法を有し得る。いくつかの実施形態では、前記連続気泡の平均細孔サイズは、約1nm～約5mmの範囲である。前記連続気泡は、連続気泡内にカプセル化された追加の元素を含み得る。前記追加の元素の例としては、Li、S、Si、Na、およびそれらの2つ以上の組み合わせが挙げられ得る。前記NGS

としては、Li塩（例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiCl 、 Li_2SO_4 、 HCOOLi 、 CH_3COOLi 、 $\text{Li}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ ）、 $(\text{COOLi})_2$ 、 Li_2S 、 Li_2S_2 ）等などの他の塩（例えば、金属塩）が挙げられ得る。

【0010】

前記NGSは、様々なサイズ／寸法で、いずれかの形状または形態に製造され得る。一例では、前記NGSはブロックに形成され得る。他の例では、前記NGSは糸に形成され得る。前記糸は、約 $1\mu\text{m}$ ～約 10mm の範囲の直径を有し得る。前記糸は、約 $1\mu\text{m}$ ～約 10mm の範囲の長さのペレットにさらに製造され得る。前記糸はまた、約 $0.1\mu\text{m}$ ～約 $100\mu\text{m}$ の範囲のサイズを有する粉末形態にさらに製造され得る。前記糸に金属を含浸させ得て、それにより、前記金属は連続気泡内に含浸され、前記糸の表面にコーティングされる。いくつかの実施形態では、前記糸は、軽量の絶縁導電性ワイヤーを形成するために、その上に絶縁コーティングをさらに含み得る。

10

【0011】

さらに、前記NGSは、シート／フィルムに形成され得る。前記シート／フィルムは、約 $1\mu\text{m}$ ～約 10mm の範囲の厚さを有し得る。前記シート／フィルムは、中空中心のスパイラルチューブに巻かれ得る。前記中空中心のスパイラルチューブは、約 $10\mu\text{m}$ ～約 10mm の範囲の直径を有し得る。いくつかの実施形態では、前記スパイラルチューブは、前記シート／フィルムの1つまたは複数の層を含む。前記スパイラルチューブは、前記スパイラルチューブの中心の金属ワイヤーの周りに巻かれたシート／フィルムの1つまたは

20

複数の層をさらに含み得る。いくつかの実施形態では、前記スパイラルチューブは、軽量の絶縁された導電性ワイヤーを形成するために、その上に絶縁コーティングを含み得る。

【0012】

本開示はまた、NGSブロック、NGS糸、またはNGSシート／フィルムから製造されたスポンジ構造を含む電極を提供する。前記電極は、アノードまたはカソードであり得て、前記スポンジ構造を隣接するスポンジ構造から分離するための絶縁フィルムをさらに含み得る。また、本開示において企図されるのは、記載された電極および輸送液体媒体を含む充電式電池である。前記二次電池は、アノードおよびカソードを絶縁するための絶縁フィルムをさらに含み得て、ここで、前記電極は、フィルム形状であり、絶縁フィルムと共に1回または複数回折りたたまれている。前記電極および絶縁膜は、円筒形または平らなポーチ状に巻かれ得る。

30

【0013】

前記NGSは、共有結合を介して前記単層および多層グラフェンナノ粒子に分子間架橋された熱可塑性ポリマー鎖を含み得る。いくつかの実施形態では、前記単層および多層グラフェンナノ粒子は、表面化学を変更するために他の元素をドーピングされる。例えば、前記剥離した単層および多層グラフェンナノ粒子の表面化学またはナノ構造を改変して、前記ポリマーマトリックスとの結合強度を高め、前記ポリマーマトリックス複合体およびNGSの強度および剛性を高め得る。

【0014】

前記NGSは、1つまたは複数の前記単層および／または多層グラフェンナノ粒子にそれぞれ共有結合している熱可塑性ポリマー分子を含み得る。いくつかの実施形態では、前記NGSは、1つまたは複数の機械的に剥離された単層または多層グラフェンナノ粒子に結合または接着された少なくとも1つの熱可塑性ポリマー分子を含み得る。

40

【0015】

前記熱可塑性ポリマーは、アクリル、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、アクリロニトリル、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）コポリマー、ポリアクリロニトリル（PAN）、芳香族ポリスルホン、芳香族熱可塑性ポリエステル、液晶ポリマー、ポリアリールエーテルケトン、ポリカーボネート（PC）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエチレン、硫化ポリエチレン（PES）、ポリエチレンテレフタレート（PETまたはPE

50

TE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、ポリグリコール酸(PGA)、ポリ乳酸(PLA)、ポリ乳酸-グリコール酸共重合体(PLGA)、ポリオキシメチレンプラスチック(POM / アセタール)、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリスルホン(PSU)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE / TEFLON)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、熱可塑性エラストマー、熱可塑性ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、ポリアミド(PA)、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリアミド-11(ナイロン-11)、ポリアミド-12(ナイロン-12)、ポリアミド-4, 6、ポリアミド-6(ナイロン-6)、ポリアミド-6, 10、ポリアミド-6, 12、ポリアミド-6, 6(ナイロン-6, 6)、ポリアミド-6, 9、ポリアミド(PA)、およびそれらの2つ以上の混合物から選択され得る。

10

【0016】

本開示はまた、上記のNGSを含む製品を提供し、これは、電池部品、スーパーキャパシター部品、センサー部品、燃料電池部品、太陽電池部品、触媒、触媒担体材料または吸収剤であり得る。例えば、前記製品は、電池またはコンデンサーの電極(例えば、アノード、カソード)であり得る。前記製品は、アルカリ金属を挿入可能なNGSを含む第1の電極、アルカリ金属と挿入可能な対電極、ならびに最初の電極および対電極と接触している有機溶媒およびアルカリ金属の塩を含む電解質を有する再充電可能な電池であり得る。

20

【0017】

本開示はまた、NGSを形成するための方法を提供する。前記方法は以下を含む：(a) グラファイトミクロ粒子を溶融熱可塑性ポリマー相に分配すること；(b) 一連のせん断ひずみイベントを溶融ポリマー相に印加して、少なくとも1重量%、場合によっては少なくとも5重量%、場合によっては少なくとも10重量%、場合によっては少なくとも20重量%、場合によっては少なくとも50重量%、場合によっては少なくとも75重量%、場合によっては少なくとも95重量%のグラファイトが剥離されて、c軸方向に沿って50nm未満の単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布を形成し、それによってグラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料を形成するまで、前記溶融ポリマー相が、各イベントで連続的にグラファイトを剥離すること；ならびに、(c) 前記グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料を、ポリマーが分解してガス化してNGSを形成するまで加熱すること。いくつかの実施形態では、この方法はさらに以下を含む；(d) 電気活性元素を含む前駆体をNGSに蒸気または液体浸透させて、前記電気活性元素が挿入されたNGSを形成すること。

30

【0018】

いくつかの実施形態では、この方法は、前記溶融ポリマー相中に1つまたは複数の添加剤の均一な分布を形成することをさらに含む。前記添加剤は、電気活性元素のNGSへの挿入を促進する。いくつかの実施形態では、前記グラファイト粒子は、軸方向溝付き伸長混合エレメントまたはらせん状溝付き伸長混合エレメントを備えた一軸スクリュウ押出機を使用してポリマーマトリックスに組み込まれる。いくつかの実施形態では、前記グラファイト含有ポリマーマトリックスは、繰り返し押し出されて、前記グラファイトの剥離を誘発し、前記ポリマーマトリックス中にグラフェンナノ粒子の均一な分散を形成する。

40

【0019】

いくつかの実施形態では、前記グラファイトを分配するステップは、グラファイトミクロ粒子を含む前記グラファイトを溶融熱可塑性ポリマー相に分配することを含み、少なくとも10重量%、場合によっては少なくとも20重量%、場合によっては少なくとも30重量%、場合によっては少なくとも40重量%、場合によっては少なくとも50重量%のグラファイトが、c軸方向に沿って厚さ1.0~1000ミクロンの多層グラファイト結晶からなる。いくつかの実施形態では、前記一連のせん断ひずみイベントを印加するステップは、ポリマー前駆体相内のせん断応力がグラファイトの層間せん断強度(ISS)以上

50

となるように、一連のせん断ひずみイベントを前記液体熱硬化性ポリマー前駆体相に印加することを含む。

【0020】

いくつかの実施形態では、前記一連のせん断ひずみイベントは、前記グラファイトの少なくとも90重量%が剥離されて、c軸方向に沿って厚さが50nm未満の前記単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布を形成するまで印加される。いくつかの実施形態では、前記一連のせん断ひずみイベントは、少なくとも75重量%の前記グラファイトが剥離されて、c軸方向に沿って50nm未満の厚さの前記単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布するまで印加される。いくつかの実施形態では、前記一連のせん断ひずみイベントは、少なくとも10重量%、場合によっては少なくとも20重量%、場合によっては少なくとも30重量%の前記グラファイトが剥離されて、c軸方向に沿って50nm未満の厚さの前記単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布するまで印加される。前記一連のせん断ひずみイベントは、少なくとも90重量%の前記グラファイトが剥離されて、c軸方向に沿って10nm未満の厚さの前記単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布するまで印加される。前記一連のせん断ひずみイベントは、少なくとも75重量%の前記グラファイトが剥離されて、c軸方向に沿って10nm未満の厚さの前記単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布するまで印加される。前記一連のせん断ひずみイベントは、少なくとも30重量%の前記グラファイトが剥離されて、c軸方向に沿って10nm未満の厚さの前記単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布するまで印加される。

【0021】

いくつかの実施形態では、前記グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料は、約0.1重量%~約50重量%のグラフェンを含む。いくつかの実施形態では、前記グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料は、約1重量%~約30重量%のグラフェンを含む。いくつかの実施形態では、前記グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料は、約10重量%~約30重量%のグラフェンを含む。

【0022】

いくつかの実施形態では、前記強化ポリマーマトリックス複合体は、共有結合を介して前記単層および多層グラフェンナノ粒子に分子間架橋された熱可塑性ポリマー鎖を含む。いくつかの実施形態では、前記単層および多層グラフェンナノ粒子の開裂が前記単層および多層グラフェンナノ粒子の基底面を横切って形成されるまで、前記一連のせん断ひずみイベントを印加し、前記開裂のエッジは、1つまたは複数の溶融した前記熱可塑性ポリマーと反応して、熱可塑性ポリマーの鎖が、前記単層および多層グラフェンナノ粒子に直接共有結合して分子間架橋されている複合材料を提供する反応性フリーラジカルを含む。

【0023】

いくつかの実施形態では、前記グラファイトは、前記剥離された単層および多層グラフェンナノ粒子の表面化学を改変するために他の元素をドーピングされる。いくつかの実施形態では、前記剥離された単層および多層グラフェンナノ粒子の表面化学またはナノ構造は、前記ポリマーマトリックスとの結合強度を増強して、増強されたポリマーマトリックス複合体の強度および剛性を増大させるように改変される。いくつかの実施形態では、前記単層および多層グラフェンナノ粒子は、方向的に整列され、それにより、前記ポリマーマトリックスの一次元、二次元、または三次元の補強を提供する。

【0024】

本開示はまた、上記の方法に従って調製されるNGSを提供する。本開示はさらに、上記の方法に従って調製されるNGSを含む製品を提供する。いくつかの実施形態では、前記製品は、電池またはコンデンサーの電極であり得る。前記電極は、アノードまたはカソードであり得る。

【0025】

いくつかの実施形態では、本開示はさらに、アルカリ金属を挿入可能な第1の電極、アルカリ金属を挿入可能な対電極、ならびに有機溶媒と、第1の電極および対極に接触してい

るアルカリ金属の塩とを含む電解質を有する充電式電池を提供する。前記第1の電極および／または対極は、上記の方法に従って調製されるNGSを含む。

【0026】

本明細書に記載の本開示の前述および他の目的、特徴、および利点は、添付の図面に示されるように、それらの本発明の概念の特定の実施形態の以下の説明から明らかであろう。図面は、本開示の典型的な実施形態のみを示しており、したがって、範囲を限定すると見なされるべきではない。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】図1Aおよび図1B（総称して「図1」）は、連続気泡多孔質構造を有し、金属塩を含まないナノグラファイトスポンジ（NGS）（図1A）および金属塩を有するナノグラファイトスポンジ（NGS）（図1B）の例を示す。

【図2】図2A、図2B、図2C、図2D、図2E、および図2F（総称して「図2」）は、異なる形状で形成されるNGSの例を示している。

【図3】図3A、図3B、および図3C（総称して「図3」）は、金属ワイヤー（図3A）の周りにスパイラルシート／フィルムを巻くことによって形成されるNGSワイヤーの例を示す。図3Bは、絶縁コーティングを施したNGSワイヤーの例を示している。図3Cは、図3Bに示されるNGSワイヤーの断面図である。

【図4】図4A、図4B、および図4C（総称して「図4」）は、NGSを含む電極アセンブリの例を示す。図4Aは、金属塩を有するNGSで形成される電極と、硫化物塩を有する／有さないNGSで形成された第2の電極とを分離する絶縁フィルムを含む電池アセンブリを示す。図4Bおよび図4Cは、図4Aに示されるような電極アセンブリを示し、絶縁フィルムによって分離されたアノードおよびカソードを含む。前記電極アセンブリは、レンガ形状（図4A）およびらせん形状（図4B）に形成されている。

【図5】図5Aおよび図5B（総称して「図5」）は、リチウムイオン電池（LIB）で使用されるサンドイッチアセンブリの例（図5A）およびプリズムセルの例（図5B）を示す。

【図6】図6は、NGSを製造する例示的なプロセスを示している。

【発明を実施するための形態】

【0028】

【発明の詳細な説明】

三次元グラフェン構造であるナノグラファイトスポンジ（NGS）は、大きな表面積および細孔容積、低密度、良好な電気伝導率および機械的特性を含む多くの優れた特性を有する。NGSはその優れた特性により、吸収剤、触媒、触媒担体、センサー、電極（例えば、透明導電性電極、バッテリー電極、コンデンサー電極）、エネルギー貯蔵および変換、燃料電池、バッテリー、スーパーキャパシター、太陽電池、ならびに生物学的用途など、さまざまな用途で大きな可能性を有する。本開示の一態様は、新規のNGSおよびその用途を対象とし、本開示の別の態様は、グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料（G-PMC）からのNGSの製造方法を対象とする。

1. ナノグラファイトスポンジ（NGS）

本開示は、グラファイトマイクロ粒子およびグラフェンナノ粒子を含む新規なナノグラファイトスポンジ（NGS）を提供する。図1Aに示すように、グラファイトマイクロ粒子およびグラフェンナノ粒子は、3次元（3D）相互接続される、導電性の連続気泡多孔質ネットワークを形成する。このような相互接続された3D多孔質ネットワークは、電極の比表面積が大きく、電極アセンブリに高い電子伝導性を提供する。連続気泡のサイズは、ナノメートルからミリメートル（例えば、1nm～約10mm）の範囲であり得る。後のセクションで説明するように、細孔のサイズと構造、および表面特性は、機能性添加剤を添加することによって、および／またはNGSを製造するための方法の1つまたは複数の合成条件を調整することによって調整可能である。

【0029】

前記グラファイト／グラフェン粒子は、前記NGSの総重量の50重量％～100重量％（例えば、60重量％、70重量％、80重量％、90重量％、95重量％、99重量％）を占め得る。いくつかの実施形態では、前記グラファイト／グラフェン粒子の5重量％～90重量％、または10重量％～80重量％、または10重量％～70重量％、または10重量％～60重量％、または10重量％～50重量％重量％、または10重量％～40重量％、または10重量％～30重量％は、グラフェンナノ粒子である。前記グラフェンナノ粒子としては、グラフェン単層ナノ粒子、数層ナノ粒子、多層ナノ粒子、グラフェンフレーク、およびグラフェン小板が挙げられ得る。グラフェンナノ粒子は、本質的に純粋で汚染されていない形態であり得る。

【0030】

NGSを構成するグラファイトミクロ粒子およびグラフェンナノ粒子は、異なるサイズを有し得る。一例として、グラフェンナノ粒子は、c軸方向に沿って厚さが10～1,000nm（例えば、100nm、50nm、20nm、10nm）のサイズを有し得る。他の例では、少なくとも50重量％（例えば、少なくとも60重量％、少なくとも70重量％、少なくとも80重量％、少なくとも90重量％、少なくとも95重量％）の単層および多層グラフェンナノ粒子は、c軸方向に沿って50nm未満（例えば、40nm未満、30nm未満、20nm未満、10nm未満）の厚さである。

【0031】

前記NGSは、ポリマーをさらに含み得る。例えば、前記ポリマーは、前記NGSの調製プロセスから残存した熱可塑性ポリマーであり得る。NGSを調製する際に、グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料（G-PMC）は、G-PMCに含まれる熱可塑性ポリマーの一部または大部分を分解および／またはガス化する熱アニーリングプロセスに供され得る。前記NGSは、残留熱可塑性ポリマーおよび／または炭素粒子を含み得る。いくつかの実施形態では、前記熱可塑性ポリマーがガス化された後、それは、その分解から生じる炭素粉末を残存し得る。前記熱可塑性ポリマーは、たとえ残留量であっても、前記NGSの構造および機能に有益であり得る。例えば、前記熱可塑性ポリマーは、グラファイト／グラフェン粒子上に存在するものに加えて、官能化のための追加の部位を提供し得る。前記熱可塑性ポリマーは、グラファイト／グラフェン粒子間の相互作用を強化するための追加の担体を提供することにより、前記NGSの構造的品質を維持するのにも役立つ。

【0032】

いくつかの実施形態では、前記熱可塑性ポリマーは、グラフェンナノ粒子と共有結合を形成することによって前記NGSの強度を向上させ得る。後のセクションで説明するように、前記NGSはグラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料（G-PMC）から調製され得る。G-PMCは、1つまたは複数の溶融熱可塑性ポリマーを含む溶融熱可塑性ポリマー相にグラファイトをその場で剥離することによって調製される。グラファイトの剥離および分布は、溶融ポリマー相に一連の開裂イベントを印加することによって実行され、前記溶融ポリマー相は、グラフェン層の厚さがより低いレベルに達するまで、各イベントでグラフェンを連続的に剥離する。このプロセス中に、剥離される多層グラフェンシートの開裂および分離が発生し、グラフェンシートに反応性エッジが生成される。活性化されたグラフェンは、前記グラフェンが基底面を横切って破壊するとき形成され、マトリックスに架橋し、または機能化のために他の化学的に不安定な基を結合するための潜在的なサイトを提供する。グラフェン開裂の反応性エッジは、前記熱可塑性ポリマーと反応して架橋する。したがって、架橋は、酸素を排除して、好ましくは不活性雰囲気下または真空中で行われ、その結果、前記反応性エッジは酸化されないか、さもなければ非反応性となる。グラフェンとポリマーマトリックスとの間に共有結合を形成すると、NGSの強度が大幅に向上する。

【0033】

前記NGSは、ナノサイズの「熱硬化性」グラフェン／ポリマークラスターを含むポリマー複合材料から形成され得る。新しく剥離された各グラフェンシートは、1つまたは複数

10

20

30

40

50

のポリマー鎖と共有結合を形成しうる。次に、前記ポリマー鎖は、より新しく剥離したグラフェンと追加の共有結合を形成し得る。これらのグラフェンシートは、追加のポリマーとより多くの共有結合を形成し得る。このプロセスは、共有結合したグラフェンおよびポリマーのナノサイズのクラスターを誘導し得る。これらのクラスターは、分子が化学的に結合しているポリマーの熱硬化性ブロックと本質的に同様の結合構造を有する。しかしながら、グラフェン／ポリマークラスターとは異なり、熱硬化性反応において、すべてのポリマーが互いに架橋し、最終的に大きな架橋ブロックを形成し、強力な剛性のある構造を有する固体の塊となる。熱硬化後、前記ポリマーは熱可塑性を失う。対照的に、グラフェン／ポリマークラスターは、通常、グラフェンとポリマーとの間のグローバルレベルの架橋ではなく、ローカルレベルによって形成される。したがって、前記ポリマーの一部のみがグラフェンシートで「架橋」される。熱硬化性とは対照的に、前記ポリマーは化学的に修飾されておらず、熱可塑性を保持している。

【0034】

熱可塑性ポリマーと機械的に剥離されたグラフェンナノ粒子との間の架橋の程度に応じて、前記複合材料は、前記ポリマーマトリックス内に散在する1つまたは複数のグラフェン／ポリマークラスターを含み得る。各グラフェン／ポリマークラスターは、サイズおよび形状が異なり得る。これらのグラフェン／ポリマークラスターは、新しく形成された複合材料に構造的剛性および熱硬化性特性をもたらす。しかしながら、熱硬化性樹脂とは対照的に、グラフェン／ポリマークラスターを含む複合材料は、その熱可塑性特性を保持し、通常の熱可塑性樹脂と同様に、再溶融して他の形状や製品に加工され得る。

【0035】

前記ポリマーは、アクリル、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、アクリロニトリル、アクリロニトリルブタジエンスチレン (ABS) コポリマー、ポリアクリロニトリル (PAN)、芳香族ポリスルホン、芳香族熱可塑性ポリエステル、液晶ポリマー、ポリアールエーテルケトン、ポリカーボネート (PC)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリエーテルケトン (PEK)、ポリエチレン、硫化ポリエチレン (PES)、ポリエチレンテレフタレート (PETまたはPETE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、ポリグリコール酸 (PGA)、ポリ乳酸 (PLA)、ポリ乳酸-グリコール酸共重合体 (PLGA)、ポリオキシメチレンプラスチック (POM／アセタール)、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキシド (PPO)、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ポリスルホン (PSU)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE／TEFLON)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、熱可塑性エラストマー、熱可塑性ポリイミド、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE)、ポリアミド (PA)、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリアミド-11 (ナイロン-11)、ポリアミド-12 (ナイロン-12)、ポリアミド-4, 6、ポリアミド-6 (ナイロン-6)、ポリアミド-6, 10、ポリアミド-6, 12、ポリアミド-6, 6 (ナイロン-6, 6)、ポリアミド-6, 9、ポリアミド (PA)、およびそれらの2つ以上の混合物のいずれか1つであり得る。

【0036】

前記NGSは、Li、S、Si、Na、およびそれらの2つ以上の組み合わせなどの1つまたは複数の追加の元素を含み得る。例えば、NGSとしては、ナトリウム塩、Li塩 (例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiCl 、 Li_2SO_4 、 HCOOLi 、 CH_3COOLi 、 $\text{Li}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ 、 $(\text{COOLi})_2$ 、 Li_2S 、 Li_2S_2) 等などの1つまたは複数の塩が挙げられ得る (図1B)。前記塩は、オープンセル内にカプセル化するか、またはグラフェン層間に挿入され得る。塩を含むNGSは、前記複合材料に金属塩を含むG-PMCから製造され得る。塩分を含むG-PMCをヒートチャンバーに通し、樹脂を軟化・液化する。樹脂の大部分が除去された後、プラスチック樹脂を分解するために追加の高温処理を行ってもよい。得られたNGSは、複数の連続気泡を有する連続気泡構造を含む。前記セル壁は、一次グ

ラフェン、グラファイト、炭素粒子、および／または残留プラスチック樹脂からなる。前記金属塩は、グラフェン／グラファイトの壁に囲まれたセル内に封入されている。

【0037】

後のセクションで提示されるように、前記NGSを調製するための独特の方法のために、前記NGSは、G-PMCをいずれかのカスタム設計されたサイズおよび形状に成形することによって、様々な形態／形状で製造され得る。したがって、図2に示されるように、前記NGSは、様々な形状（例えば、正方形、円形、三角形）、サイズ（例えば、センチメートル、ミリメートル、マイクロメートル、ナノメートル）、または形態（例えば、ロッド、ブロック、シート、フィルム、糸、粉末）を有し得る。例えば、前記NGSは、NGSスレッドに形成され得る（図2B）。熱アニーリングプロセスでは、前記NGSスレッドは、G-PMCスレッドを加熱チャンバーに通して軟化、液化、および／またはガス化することで形成され得て、プラスチック樹脂の大部分が除去される。必要に応じておよび／またはさらに、前記G-PMCスレッドは、前記プラスチック樹脂の残りを分解するために追加の熱処理を実行し得る。この熱プロセス中に、プラスチック樹脂は最初に軟化および液化され、次にG-PMCから抽出され、連続気泡スポンジが残存する。前記プラスチック樹脂は電気の絶縁体であるため、スポンジに残っているプラスチック樹脂が少ないほど、スポンジの電気伝導率は向上する。したがって、前記G-PMCスポンジは、さらに高温処理を実行し、プラスチック樹脂の大部分を本質的に分解して、スポンジ中のプラスチック樹脂の量をさらに減らし得る。分解した樹脂に由来する炭素粒子が前記スポンジに残存する。前記グラフェンおよび残留プラスチック樹脂は、前記スポンジの強度を与え、構造の完全性を提供する。プラスチック樹脂の残存量は、熱処理工程、例えば、黒鉛／プラスチック樹脂の比率を調整することにより制御され得る。

【0038】

前記連続気泡のサイズは、ナノサイズの気泡と同じくらい小さく、10mmのサイズの気泡と同じくらい大きくなり得る。ナノサイズの前記気泡が存在すると、前記スポンジの表面積が増加する。前記連続気泡のサイズは、前記NGSを調製するための1つまたは複数の条件、例えば、樹脂／グラファイトの初期混合比を調整することによって調整できる。前記樹脂／グラファイト比が高いほど、連続気泡のサイズが増加する。これは、樹脂／グラファイト比が高いグラフェン-ポリマーマトリックスでは、前記グラファイト／グラフェン粒子がよりまばらに分布しているため、前記NGSの連続気泡のサイズが増加するためである。前記NGSは様々な用途に合わせてカスタマイズできるため、前記NGSの連続気泡のサイズを調整できることは特に有利である。例えば、前記NGSを機能化する場合がある場合、またはリチウム、硫黄、ナトリウム塩などの他の元素を挿入する場合がある場合は、より大きなサイズの連続気泡が有益である。一方、前記連続気泡のサイズが小さいほど、前記NGSの表面積は増加する。表面積の大きいNGSは、より優れた導電体である。また、NGSが気体または液体の吸収剤として使用される場合、NGSの大きな表面積は有益である。例えば、表面積の大きいNGSは、水から有機汚染物質や油流出を除去するために使用され得る。

【0039】

前記NGSスレッドは、約1 μ m～約10mmの範囲の直径を有し得る。前記糸はさらに他の三次元構成に形成され得る（図2）。例えば、複数のNGSスレッドを束ねるか、または一緒に織り合わせて、より大きなNGS束を形成し得る（図2C）。前記NGSバンドルは、一緒にねじることで、偶発的な破損に対してより強力なスポンジロープを形成し得る。前記NGSの糸／束／ロープは、電気を絶縁し、輸送および操作を容易にするために、絶縁またはプラスチックコーティングなどの保護コーティングでコーティングされ得る。グラファイトは導電性材料であり、グラフェンは銅よりも導電性が高いため、電気を伝えるためのワイヤー／ケーブルとして使用され得る。これはまた、スポンジ構造では、グラファイトとグラフェンの両方がセル壁を形成し、導電性のための接触面を提供するためである。ナノサイズの気泡は壁の表面積を増加させ、電気伝導率を高め、バッテリーの充電速度を向上させる。グラフェンは、機械的に強い材料としても知られている（鋼の2

00倍超の強度)。前記NGSワイヤー／ケーブルは優れた導電性を有するが、金属ワイヤー／ケーブル(例えば、銅／アルミニウムワイヤ／ケーブル)よりも質量密度が低くなっている。重要なことに、後のセクションで説明するように、前記NGSの強度および導電率は、例えば、グラファイトのグラフェンへの剥離の程度を制御することによってカスタマイズされ得る。

【0040】

前記NGSはまた、微粉末グレードに製造され得る。前記粉末形態は、約 $0.1\mu\text{m}$ 〜約 $100\mu\text{m}$ の範囲のサイズを有し得る。前記NGSの粉末形態は、細いNGS糸を押し出すことによって調製され得る。前記NGSスレッドは、最初に小さなペレットに分割され得る。前記ペレットは、約 $1\mu\text{m}$ 〜約 10mm の範囲の長さを有し得る。前記NGSペレットは、前記NGSのミクロ粉末形態を得るために粉砕プロセスを実行し得る。前記粉末サイズは、粉砕の程度によって制御され得る。粉砕されたNGS粉末は、エアーチャンバーでさらに分離され、バルクから超ミクロ粒子を単離し得る。このプロセスにより、粉末の最小サイズを制御し得る。また、空気ろ過システムが空気中の粒子を除去しやすくし、作業による超微粉の吸入を防ぐ。また、グラフェン／グラファイト／カーボンパウダー／残留樹脂を含むNGS粉末は、剥離済みのグラフェン粉末の代わりに使用され得る。それはより安価であり、事前に剥離されたグラフェン粉末の吸入による潜在的な健康被害を排除する。

【0041】

前記NGSの粉末形態は、NGSパワーを液体担体と混合することによって懸濁液／溶液を生成するために使用され得る。前記懸濁液／溶液は、基板の表面特性を変更するために使用され得る。例えば、前記懸濁液／溶液は、前記基板の表面に印刷され得る。前記NGSの電気伝導率と熱伝導率により、表面にNGSが印刷された基板を、静電荷、電熱面を排除して車両で使用し得て、その他の電力伝導用途に使用され得る。たとえば、前記懸濁液／溶液は、リチウム塩とともに、アルミホイルをコーティングしてバッテリーのアノードを形成するためにも使用され得る。

【0042】

前記グラフェンスポンジ粉末は、残留グラファイト、残留プラスチック樹脂、および／または炭素粉末を伴う高度の剥離グラフェンからなる。事前に剥離されたグラフェンの低コストの代替品として使用され得る。前記グラフェンスポンジ粉末を塗料に混合して、耐食性を向上し得る。それは、二次電池のアノードとして使用するリチウム塩をコーティングするために、キャリアに混合され得る。また、フラットパネルにコーティングして、家や衣類のヒーターとしての暖房ボードとしても使用され得る。

【0043】

開示されたNGSは、金属と融合されて、NGS／金属ハイブリッド材料を形成し得る(図3)。例えば、上記のNGSワイヤー／ケーブルは、金属／NGSハイブリッドワイヤー／ケーブルであり得る。このようなNGS／金属ハイブリッドワイヤー／ケーブルは、抵抗率が低下するだけでなく、弾性および耐電流性が向上もする。さらに、前記NGS／金属ハイブリッドワイヤー／ケーブルは、銅線／ケーブルよりも質量密度が低下する。前記金属としては、アルミニウム、銅、金、白金、銀、鉄など、電流を伝達するための媒体として使用するのに適したいずれかの金属が挙げられ得る。前記金属としてはまた、金属合金、例えば、アルミニウム、銅、金、白金、銀、鉄などの合金が挙げられ得る。同様に、前記NGSフィルムを金属と融合してNGS／金属ハイブリッドフィルムを形成し得る。前記NGS／金属ハイブリッドワイヤー／ケーブルと同様に、このようなNGS／金属ハイブリッドフィルムは高い導電性および高い弾性の両方を示す。これらの利点により、前記NGS／金属ハイブリッドフィルムは、例えば、約 $1\mu\text{m}$ 〜約 10mm の間の薄い厚さで製造され得る。

【0044】

事前に剥離されたグラフェンをアルミニウムなどの金属に混合して、高い導電性を有する軽量の電線を製造する以前の試みは、いくつかの困難に直面してきた。第一に、既存の方

10

20

30

40

50

法は、プラスチック樹脂に事前に剥離されたグラフェンを混合するのと同様に、非常に限られた量のグラフェンしか金属にロードし得ない。第二に、前記金属中のグラフェンの分布を制御することは困難であり、したがって、混合物の多くの領域にグラフェンがほとんどまたはまったく残留しない。第三に、グラフェンと金属との間の非互換性は、前記金属中にグラフェンを分配することをより困難にした。

【0045】

本明細書に記載のスポンジ系は、この問題の解決策を提示する。グラフェンの濃度が高く、前記スポンジ内で相互に接続されており、グラフェンは銅よりも電気を伝える能力が高い。前記グラフェンスポンジスレッドは、アルミニウムなどの金属によってさらに強化されているため、強度が高く、機械的な力の影響を受けない。同時に、金属で強化されたNGSワイヤーは、一般的な金属ワイヤーよりも優れた導電性、優れた耐久性および強度、ならびに低い重量密度を提供する。

【0046】

したがって、前記NGS／金属ハイブリッド材料を調製するための出発材料としてNGSを使用することが有利である。前記NGSスレッドなどのNGSには、中身の無い連続気泡を有するためである。溶融金属タンクに浸して、前記スポンジに金属を含浸させ得る。次に、前記スポンジの糸が穴から引き出される。前記穴の直径はねじの直径よりわずかに大きく、金属でコーティングされたスポンジのねじの直径を制御する。前記金属は、アルミニウム、合金、または他の低融点金属であり得る。前記金属はスポンジ系を補強し、導電性を向上させる。外側の金属層が厚いほど、スポンジの糸は強くなる。前記電気は、スポンジスレッドおよび含浸金属のグラフェンおよびグラファイトを通過し得る。前記金属含浸NGSスレッドは、NGSスレッドが電線として使用されるように、絶縁外部コーティングでさらにコーティングされ得る（図3Bおよび図3C）。得られたNGSワイヤーは、銅線に比べて軽量である。

【0047】

NGSはまた、G-PMCをシートに押し出すことによって薄いシート／フィルム形態に形成され得て（図2D）、これをさらに薄いシートまたはフィルムにさえ伸ばし得る。また、押出ブロー成形（EBM）によって薄膜に作製され得る。次に、薄いシート／フィルムを加熱チャンバー内で処理して、プラスチック樹脂をシート／フィルムから排出し得て、その結果、連続気泡NGSシート／フィルムが得られる。シートまたはフィルムの厚さは、0.001mm～10mmの範囲であり得る（図2D）。前記シート／フィルムのゲージが薄いほど、スポンジから樹脂を簡単に取り除き得る。前記NGSシート／フィルムには、残留プラスチック樹脂の有無にかかわらず、グラフェン／グラファイト粒子が含まれ得る。いくつかの実施形態では、前記NGSシート／フィルムは、熱プロセス中の熱可塑性ポリマーの分解から生じる炭素粒子をさらに含み得る。他の形態のNGSと比較して、薄いシート／フィルムからプラスチック樹脂を簡単かつ迅速に除去し得る。

【0048】

上記のように、前記塩含有NGSシート／フィルムは、前記樹脂が複合材料から排出された後、塩含有G-PMCから製造され得る。得られるNGSシート／フィルムは、グラフェン／グラファイト／残留樹脂／金属塩またはグラフェン／グラファイト／残留樹脂／炭素粒子／金属塩を含み得る。連続気泡のサイズは、初期の樹脂／グラファイト比を変更することで調整され得る。前記樹脂／グラファイト比が高いほど、気泡サイズは増加する。前記金属塩はセルに封入され、グラフェン／グラファイト／炭素粒子／残留樹脂で構成されるセル壁に囲まれている。

【0049】

前記NGSシート／フィルムは、連続ロールに巻き上げられ得る（図2E）。前記スポンジシート／フィルムは、直径0.01mm～10mmの中空の中心を有する連続管にらせん状に巻かれ得る（図2F）。前記スポンジスパイラル巻きチューブは、単層シート／フィルムまたは多層シート／フィルムで製造され得る。前記チューブ構造は、前記シート／フィルムの曲がり／裂け目／損傷に対する耐性を高め、電気伝導性を中断することなく保

10

20

30

40

50

護する。前記スポンジのらせん状に巻かれた管は、中央に金属線を有することによってさらに強化され得る（図3A）。前記金属は、銅、アルミニウム、鋼または他の合金であり得る。前記金属ワイヤーはスパイラルチューブに引張強度を提供し、チューブにわずかに重量を追加するが、破損およびその他の損傷に抵抗する。前記スポンジチューブは、絶縁外層で包んでそれを電線にし得る（図3Bおよび図3C）。電力を伝導するための連続性を維持しながら、破損／亀裂に対してより柔軟で耐久性を有する。それは軽量で導電性が高く、銅／アルミニウム線／ケーブルの代替品として役立つ。さらに、保護外層でコーティングされたグラフェンスポンジ中空スパイラルチューブは、効率的な熱交換器であり得る。例えば、気体または液体の流体がチューブを通して流れ、周囲の環境に熱を出し入れし得る。

10

【0050】

図4による金属含有NGSシート／フィルムは、他のNGSシート／フィルムと対にされ、絶縁フィルムによって分離され、次に、1回または複数回折りたたまれ輸送用液体媒体を充填され、高密度の充電容量および高速の充電速度を有するコンパクトサイズの充電式バッテリーを形成し得る。前記グラフェンおよびグラファイトは導電性が高いため、アノードおよびカソードの導体としてアルミニウムや銅箔を必要としない（図4）。アノードにおいて、前記連続気泡が大量の金属イオンを保持する。高レベルのグラフェン含有量は、金属イオンとの良好な電氣的接触を保証する。したがって、金属イオンを充電および放電し得る。カソードにおいて、前記連続気泡は、気泡内のグラファイトに保持される金属イオンのための巨大な接触面を有している。前記連続気泡は、充電および放電段階での金属イオンの膨張および収縮に対応するための大きなスペースを提供する。さらに、前記連続気泡は、樹枝状結晶の成長を引き起こすことなく気泡内に金属イオンを保持させ、したがって、充電式電池の耐用年数を延長する（図5）。

20

【0051】

1. 1. グラフェン電池およびスーパーキャパシター
前記相互接続されたネットワークの高い導電性、3D多孔質構造、高い電気化学的安定性、ならびに高い弾性および機械的安定性のために、NGSは、バッテリー、スーパーキャパシター、燃料電池、太陽電池など、エネルギー貯蔵および変換の分野での用途にとって魅力的な材料である。本開示は、上記のNGSを含む製品を提供する。前記製品は、電池（例えば、グラフェン電池、リチウムイオン電池、グラフェン／リチウム－硫黄電池）もしくはコンデンサー（例えば、スーパーキャパシター）またはその一部であり得る。例えば、前記NGSは、電極（例えば、アノード、カソード）を形成するために使用され得る。いくつかの実施形態では、本開示はさらに、モバイルデバイス、電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV）、またはスマートエネルギーシステムなどの一般的な日用品に使用され得るNGS含有充電式電池を提供する。NGSを含む充電式電池は、サイクルタイムの短縮および電極密度の向上を可能にする。また、充電をより長く保持する機能を有し、バッテリーの寿命を延ばす。

30

【0052】

前記二次電池は、アノード、カソード、1つまたは複数の絶縁層、および導電性媒体から構成される。前記導電性媒体は、アノードおよびカソードと接触している有機溶媒およびアルカリ金属の塩を含む電解質であり得る。前記アノードは、前記連続気泡に封入され、グラフェン／グラファイト壁と接触し得るアルカリ金属を挿入され得る。

40

【0053】

前記アノードは、上記のように、スポンジ状のシート／フィルム（例えば、NGSシート／フィルム）から作製され得る。例えば、前記アノードは、グラフェン／グラファイト／炭素粒子／残留樹脂／金属塩を含むNGSシート／フィルムで作製され得る。前記NGSシート／フィルムは連続気泡構造であり、導電性が高い。前記気泡サイズは、ナノメートルサイズからミリメートルサイズの範囲である。前記気泡壁はグラフェン／グラファイト／残留樹脂の混合物からなるが、前記グラフェンはスポンジの構造を提供し、樹脂はその柔軟性を高める。前記NGSシート／フィルムは、絶縁層コーティング／カバーで覆され

50

得る。次に、反対側のNGSシート／フィルムで折りたたんでカソードおよびアノードを形成する。導電性媒体を導入して、前記NGSのすべての連続気泡を満たす。このアセンブリは、充電式バッテリーを構成する。充電または放電中、金属イオン（例えば、リチウム、硫黄、ナトリウム）は、カソードおよびアノードの間の絶縁コーティングを通過し、エネルギーが蓄積または放電される。このNGSバッテリー構成において、導体として銅やアルミニウムは必要ない。その結果、バッテリーの重量は大幅に軽量化される。このような純粋なNGS電極は、NGSの優れた機械的剛直性を理由としても可能となる。このグラフェンスポンジ構造は、金属塩との接触表面積が大きいいため、特定の体積により多くの塩を収容し得るため、電力密度が高くなる。また、グラフェン／グラファイトは導電性の高い材料であるため、大電流の充放電に対応し得る。これにより、充電式バッテリーの充電時間が短縮される。さらに、前記金属塩は前記連続気泡に封入されているため、気泡の中空スペースは金属塩の膨張および収縮に対応し得る。したがって、前記NGSバッテリーは、破壊的なデンドライトの成長を抑制し、バッテリーの寿命を延ばし得る。バッテリーへのNGSの適用については、次のセクションで詳しく説明する。

10

【0054】

リチウム硫黄電池の場合、硫黄イオンの担持材料としてグラフェンを使用すると、大きな表面積、高い化学的／熱的安定性、良好な機械的強度および高い電気伝導率などのその独特の特性のおかげで、硫黄電池に関連する問題のいくつかが排除される。高い表面積は硫黄の良好な分散を提供し、硫黄イオンの移動を制御し、カソードへの硫黄イオンの蓄積を排除する。本開示に記載されているワンポット合成は、グラフェンに担持された硫黄粒子を生成するためにも使用され得る。

20

【0055】

NGS含有電池は、多くの形態で入手可能である。図5Aは、NGS含有充電式電池の例を示している。再充電可能な気泡を形成するために、前記アノードは、図5Aに一般的に示されるように、層状または「サンドイッチ」構造を形成するために他の要素と組み合わせられる。したがって、NGSスポンジアノード120は、リチウムを可逆的に組み込み得る電気化学的に活性なカソードまたは対電極150とともに組み立てられる。対向電極150は、リチウム挿入可能であるか、さもなければリチウムと可逆的に反応し得る粒子状材料を組み込み得る。前記粒子状材料は、シート状の導電性カソード集電体160上に配置される。粒子状のリチウム挿入可能なカソード材料は、遷移金属カルコゲニドであり得る。好ましい組成物には、硫化モリブデン、酸化バナジウム、酸化マンガンなどの従来のリチウムイオン電池（LIB）カソード材料が含まれる。前記粒子状カソード材料は、LIBに従来のスラリー化およびコーティングプロセスによって、シート状の集電体160上に分配され得る。マイクロポラスポリプロピレンまたはポリマーメッシュであり得るシート状の多孔性の電気絶縁性分離器140が、アノード120とカソード150との間に挿入される。

30

【0056】

いくつかの構成では、リチウム金属シートがアノード120とセパレーター140との間に配置され、その結果、前記リチウムシートは、アノード120に隣接し、アノード120と接触する。前記リチウム金属シート130のサイズは、シートの表面がアノード120の表面と同一の広がりを持つように選択され得て、前記シート130の厚さは、以下で論じられるように、挿入反応のために正しい量のリチウムが存在するように選択される。サンドイッチ構造100は、カソード集電体160上に配置された追加のセパレーター170をさらに含み得る。このサンドイッチ構造は、さまざまな電池構成（例えば、スパイラル／円筒気泡、プリズム気泡、ポーチ気泡、ボタン気泡）を構築するために使用され得るプリズム気泡の例を図5Bに示す。

40

【0057】

電解質、好ましくは適切な有機溶媒に分散され、前記カソードおよびアノード材料の両方と適合性のあるリチウム塩または他のリチウム含有化合物を含む電解質が気泡内で使用される。前記セパレーターおよび粒子状物質を濡らし得る電解質溶媒が望ましい。前記電解

50

質溶媒としては、エステル溶媒、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、またはそれらの混合物が挙げられ得る。使用され得る他の溶媒の例としては、これらに限定されないが、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MTHF）、テトラヒドロフラン、スルホラン、ジメチルサルファイト、モノグライム（1, 2-ジメトキシエタン）、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、p-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、ジメトキシメタン、ジエチルエーテル、およびトリメトキシエタンが挙げられ得る。適切な電解質塩としては、これらに限定されないが、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3F 、 LiAlCl_4 、 LiBr 、およびそれらの混合物が挙げられ得る。

【0058】

前記リチウム金属はアノードよりも高い電気化学ポテンシャルを有するので、前記気泡への電解質の添加により、シート130内のリチウム金属をアノード120の炭素質組成物に挿入する。事実上、アノード120およびリチウムシート130は、炭素質電極およびリチウム電極を有する一時的な気泡を構成する。シート130は、電気的および物理的にアノード120に接続されているため、この一時的な気泡は短絡化されている。その結果、一時的な気泡が放電し、リチウムが高電位電極（シート130）から低電位電極（アノード120）に通過する。このような初期リチウム化プロセスは、ほぼ室温（20℃）以下で実施され得る。最初のリチウム化プロセスは、シート130内のリチウム金属が、 Li_xC_6 の形成においてアノード120の炭素によって完全に消費されるまで、またはアノード120がリチウムで飽和するまで、いずれか早い方まで続く。

【0059】

充電式電池に加えて、NGSを使用して、グラフェンスーパーキャパシター（例えば、二重層キャパシター、疑似キャパシター）を製造し得る。スーパーキャパシターは、バッテリーよりも電力密度が高く、従来の誘電体コンデンサーよりもエネルギー密度が高く、ライフサイクルが長いため、持続可能な電源として通常使用される有用な電気化学エネルギー貯蔵デバイスである（電気自動車やモバイル電子デバイスなど）。スーパーキャパシターは、分極によって電極および電解質の界面に電荷を蓄積することによってエネルギーを蓄積する。活性炭は伝統的に電極材料として使用されてきたが、高電圧で動作し得ないことがその主な欠点である。グラフェンおよびその誘導体は、そのオープンポア構造、高い導電性、高い比表面積、生産の可能性、および低コストのため有用であり；これらはすべて、スーパーキャパシターにとって望ましい属性である。しかしながら、グラフェンシートは、互いに十分に分離されていない限り、強力な π - π スタッキングおよびファンデルワールス相互作用によって不可逆的な凝集体を形成する傾向がある。一方、前記電気化学的バインダーおよび添加剤は通常、グラフェンベースの電極を製造するために必要であり、結果として得られる電極の比静電容量に悪影響を及ぼす。高い導電率および大きな比表面積を有する2Dグラフェン、3D多孔質NGSが直面するこれらの課題のため、電解質イオンの短い拡散経路および電子の高速輸送チャネルは理想的なスーパーキャパシター材料である。

【0060】

NGSはまた、燃料電池で使用され得て、酸化において金属および合金を支持する触媒または触媒担体として使用され得る。2Dグラフェンシートと比較して、NGSは電子/イオン輸送のためのより大きな活性表面積を有する。NGSのグラフェン表面の均一性も凝集を排除し、支持体全体に白金粒子の均一な分布を促進する。NGSは、窒素プラズマ処理を行った後、窒素をドーピングされ得る。ドーピングされたNGSは、その表面に窒素ベースの官能基を有しており、白金ナノ粒子によるより良い分散および装飾を可能にする。NGSに窒素をドーピングすると、導電率および電極触媒活性が向上する。

【0061】

1. 2. 他の用途

1. 2. 1. 触媒および触媒担体

NGSはグラフェンベースの触媒として使用され得る。有機合成、センサー、環境保護、

およびエネルギー関連システムで使用され得る。NGSは、従来のグラフェンベースの触媒に関連する欠点、例えば、特性を大幅に低下させる、構造欠陥による大きな抵抗およびグラフェンシートの強力な平面スタッキングを克服する。NGSの3D多孔質相互接続ネットワークは、イオンの拡散および移動速度に有益であり、迅速な電荷移動および伝導のための、特別な反応微小環境および伝導性多重化経路を提供する。NGSは、多くの触媒システムでの用途向けに、金属を含まない触媒として、または金属、金属酸化物、触媒前駆体を収容するための剛直なマトリックスとして使用するのに望ましい。

【0062】

NGSは、触媒担体として使用され得る。NGSの3D多孔質構造は、物質移動を促進し、触媒表面へのアクセスを最大化する。したがって、NGSは触媒活物質の担体に最適である。触媒の分離の容易さ、高い回転率、低い触媒負荷、およびリサイクル可能性により、NGSは産業環境に適用され得る。

【0063】

1. 2. センサーおよび生物学の用途

それらの低質量密度、大きな表面積、良好な機械的安定性、および高い電気伝導率のために、NGSは、バイオセンサーおよびガス感知装置に用いられ得る。3D構造NGSは、薬物、生体分子、細菌、さらには細胞を収容するのにも適しており、生体内の3D環境に類似している。例えば、NGSは、抗がん剤などの治療薬を送達するためのナノキャリアとして使用され得る。

【0064】

2. ナノグラファイトスポンジ(NGS)の調製

いくつかの方法が開示されているが、NGSなどの高度に秩序化されたグラフェンベースの材料を調製することは、依然として非常に困難である。したがって、本開示の目的の1つは、グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料(G-PMC)から上記のNGSの製造方法を提供することである。ここで図6を参照し、G-PMCを、溶融熱可塑性ポリマーマトリックスに分散した十分に結晶化したグラファイト粒子の系内剥離を含むポリマー処理方法によって調製する(601)。グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料から、典型的なプラスチック成形プロセス(602)を使用して成形形状を形成し得る。次に、成形された部品を、砂または他のセラミック粒子の「ソフトモールド」内のオープンに入れて、ポリマーが分解してガス化するまでオープン内でゆっくりと加熱する(603)。例えば、加熱温度は、ポリマーをガス化または分解するのに十分な時間(例えば、20時間)、ポリマーのT_g(ガス化温度)またはその近傍まで上昇させ得る。加熱プロセスは、高圧環境または低圧環境(例えば、真空)で実施され得る。いくつかの実施形態では、前記加熱プロセスはまた、不活性ガス雰囲気中で実施され得る。例えば、グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料を、窒素またはアルゴンガスで満たされたオープンチャンバー内で加熱し得る。いくつかの実施形態では、温度をT_gに上げる前に、加熱温度を、一定期間(例えば、20時間)、ポリマーのT_m(溶融温度)またはその近くまで上昇させ得る。一例では、グラフェン強化PA-6-6ポリマーマトリックス複合材料を最初に約62°Cで約20時間加熱し、次に約262°Cで約20時間加熱した。他の例では、グラフェン強化PEEKポリマーマトリックス複合材料を最初に約200°Cで約20時間加熱し、次に約280°Cで約20時間加熱した。得られたG-PMCは、ポリマーが制御された雰囲気(604)でポリマーを分解およびガス化するのに十分な温度および持続時間で液化およびガス化するまで複合材料を加熱することによってNGSに変換される。いくつかの条件では、電極で使用するためのNGSを調製するために、NGSの組成は、有機金属または無機前駆体を使用した電気活性元素の蒸気または液体浸透によってさらに変更される(605)。

【0065】

系内で剥離を実施するための媒体として使用されるポリマー、および潜在的な添加剤は、リチウム、またはシリコン、ナトリウム、または硫黄などの他のイオンを付着させるという点で有用な材料を残存させ得る。これらの原子を含むポリマーの例としては、ポリジメ

10

20

30

40

50

チルシロキサン、ポリフェニレンサルファイド、およびポリアクリル酸ナトリウムが挙げられるが、これらに限定されない。シリカ、ナトリウム含有粉末、または硫黄の粉末は、グラファイトを剥離する前、またはポリマーグラファイト複合材料を混合する最終段階の直前に添加され得る。

【0066】

前記スポンジは、電解質と接触するための巨大な内部表面積を有し、大電流の引き込みを可能にする。前記スポンジ自体は連続気泡形状であり、達成可能な樹状突起の体積のサイズは限られているが、大きな体積を有し得る。グラフェンの機械的特性は、充電／放電サイクル中の電極の体積変化による崩壊および大きなデンドライトの成長を抑制するナノカーボンスポンジを提供し、それによって高性能LIBの寿命を延長する。

10

【0067】

一態様では、本開示は、ナノグラファイトスポンジを形成するための方法を提供する。この方法は、(a) グラファイトミクロ粒子を溶融熱可塑性ポリマー相に分配すること；(b) 一連のせん断ひずみイベントを前記溶融ポリマー相に印加して、少なくとも1重量%、場合によっては少なくとも5重量%、場合によっては少なくとも10重量%、場合によっては少なくとも20重量%、場合によっては少なくとも50重量%、場合によっては少なくとも75重量%、場合によっては少なくとも95重量%のグラファイトが剥離されるまで、溶融ポリマー相が各イベントで連続的にグラファイトを剥離し、c軸方向に沿って厚さが50nm未満の単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布を形成し、それによってグラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料を形成すること；ならびに、(c) 前記グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料を、前記ポリマーが分解してガス化してナノグラファイトスポンジを形成するまで加熱すること、を含む。いくつかの実施形態では、この方法は、(d) 電気活性元素を含む前駆体を前記ナノグラファイトスポンジに蒸気浸透または液体浸透させて、電気活性元素が挿入されたナノグラファイトスポンジを形成することをさらに含む。

20

【0068】

いくつかの実施形態では、この方法は、前記溶融ポリマー相中に1つまたは複数の添加剤の均一な分布を形成することをさらに含む。前記添加剤は、前記電気活性元素の前記ナノグラファイトスポンジへの挿入を促進する。前記添加剤は、前記グラファイトを剥離する前、またはポリマーグラファイト複合材料を混合する最終段階の直前に添加され得る。前記添加剤の例としては、チタン、硫黄、シリカおよびケイ酸塩、リン、リチウム、およびアルミニウムベースのケイ酸塩が挙げられ得るが、これらに限定されない。

30

【0069】

3. グラフェン強化ポリマーマトリックス (G-PMC) の調製

本開示は、十分に結晶化されたグラファイト粒子を含むポリマー複合材料を、前記NGSが形成されるナノ分散単層または多層グラフェン粒子に変換するための高効率混合方法を記載する。この方法は、繰り返しの高いせん断ひずみ速度を与えるバッチミキサーまたは押出機で配合することによるグラファイト層の系内での剥離を含む。どちらのプロセスでも、混合時間が長くなると、前記ポリマーマトリックス複合材料 (PMC) 内のグラフェンナノ粒子へのグラファイトの剥離が促進される。さらに、添加剤を使用して十分なグラフェン／ポリマー結合を促進し、それによってグラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料 (G-PMC) を製造し得る。この方法は低コストで、比剛性と強度の向上、電気／熱伝導率の向上、光学的透明性の保持など、多くの特性上の利点を提供するG-PMCを製造する。

40

【0070】

バッチ混合プロセスまたは単軸スクリュウ押し出し中に繰り返される配合を使用して、初期のグラファイト粒子分散液を個別のグラフェンナノ粒子の均一なナノ分散液に徐々に変換する。いくつかの条件では、処理中に不活性ガスまたは真空が使用され得る。この方法は、今日の研究の多くの主要な推進力である「化学的」剥離と区別するために、本明細書では「機械的」剥離として記載されている。前記機械的方法の利点は、高せん断混合中に

50

汚染のないグラフェン-ポリマー界面が形成されるため、良好な界面接着または結合が保証されることである。系内剥離の他の利点は、グラフェンフレークの作製および操作を回避し、前記ポリマーマトリックス相にそれらを均一に分散させることである。

【0071】

系内でのせん断ひずみイベントの数に応じて、この方法では、多層グラフェン、グラフェンフレーク、グラフェンプレートレット、数層グラフェン、または単層グラフェンが純粋で汚染されていない形で提供される。血小板はダイヤモンドのような剛性があり、ポリマー強化に使用される。あらゆる形態のグラフェンは、ポリマーの補強材として亀裂の伝播を抑制することにより、ポリマーの靱性を高める。グラフェンは、電気伝導性および熱伝導性を提供するために、ポリマーや他の組成物への添加剤として使用され得る。グラフェンの熱伝導率のため、グラフェンは電子デバイスおよびレーザーの熱管理に望ましい添加剤となる。

10

【0072】

前記グラフェンは、その後の製造処理のための従来の手段によってペレット化され得るG-PMCとして、そのまま使用するのに適したグラフェン-ポリマー混合物として製造され得る。あるいは、より高濃度のグラファイトを最初に使用して、ペレット化されて次にグラフェンを強化剤としてポリマー組成物に添加して使用もされ得る濃縮形態のグラフェン-ポリマーマスターバッチを提供し得る。さらなる代替として、前記グラフェンは、例えば、燃焼または選択的溶解によってポリマーから分離されて、本質的に純粋なグラフェンの粒子を提供し得る。

20

【0073】

比較的高濃度（例えば、約20%）の十分に結晶化されたグラファイトを含む、グラファイトに富む鉱物堆積物の利用可能性は、低コストで実質的に無尽蔵の原材料の供給源となる。以下に説明するように、採掘された材料からのグラファイト粒子の抽出は、費用効果的に達成され得る。高純度で優れた結晶性の合成黒鉛（熱分解黒鉛など）も同じ目的で使用され得る。しかしながら、この場合、バッチ混合または押出配合によって誘発される剥離プロセスにより、グラフェンナノ粒子が比較的広い領域に配向している積層複合材料が製造される。このような積層複合材料は、特定の用途に適し得る。

【0074】

ポリマーマトリックス内のグラファイトの機械的剥離は、繰り返しの高せん断ひずみイベントを与えて、グラファイトミクロ粒子をポリマーマトリックス内の多層または単層グラフェンナノ粒子に機械的に剥離するポリマー処理技術によって達成され得る。

30

【0075】

一連のせん断ひずみイベントは、本質的に同じ時間間隔にわたって、溶融ポリマーを交互の一連のより高いおよびより低いせん断ひずみ速度に印加し、その結果せん断ひずみ速度に関連する一連の脈動する、より高いおよびより低いせん断力を、溶融ポリマー中のグラファイト粒子に印加することとして定義される。より高いおよびより低いせん断ひずみ速度は、第2のより低いせん断ひずみ速度の少なくとも2倍の大きさである第1のより高いせん断ひずみ速度として定義される。最初のせん断ひずみ速度は100~10,000秒⁻¹の範囲である。より高いせん断ひずみパルスおよびより低いせん断ひずみパルスの少なくとも1,000~10,000,000を超える交互パルスが溶融ポリマーに印加され、剥離したグラフェンナノ粒子を形成する。グラファイト粒子をグラフェン粒子に剥離するために必要な交互パルスの数は、このプロセスの開始時の元のグラファイト粒子の寸法に依存し得ており、すなわち、より小さな元のグラファイト粒子は、より大きな元のグラファイト粒子よりもグラフェンに達するために必要な交互パルスの数が少なくなり得る。これは、過度の実験をすることなく、本明細書によって導かれる当業者によって容易に決定され得る。

40

【0076】

いくつかの実施形態では、この方法は、一連のせん断ひずみイベントを印加して、1000秒⁻¹以下（例えば、1000秒⁻¹、900秒⁻¹、800秒⁻¹、700秒⁻¹、

50

600 秒⁻¹、500 秒⁻¹、400 秒⁻¹、300 秒⁻¹、200 秒⁻¹、100 秒⁻¹、50 秒⁻¹) のせん断速度を生成することを含む。

【0077】

高せん断混合の後、前記グラフェンフレークは、溶融ポリマー中に均一に分散され、ランダムに配向され、そして高いアスペクト比を有する。前記グラフェンの配向は、多くの異なる方法で達成され得る。従来の延伸、圧延、および押し出し方法を使用して、PMC 繊維、フィラメント、リボン、シート、またはその他の長尺形状内でグラフェンを方向的に整列させ得る。G-PMC を製造および特性評価する方法は、以下を含む 4 つの主要なステップで構成されている：

1. 鉱物源からの結晶性黒鉛粒子の抽出；
2. 抽出されたグラファイト粒子のポリマーマトリックス相への組み込み、および高効率の混合／剥離プロセスにより、グラファイト含有ポリマーのグラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料 (G-PMC) への変換；
3. 多層グラフェンおよびグラフェンナノ粒子の機械的剥離および分布の程度を決定するための形態分析；ならびに、
4. 機械的剥離の関数として多層グラフェンまたはグラフェン結晶サイズを決定するための X 線回折分析。

【0078】

高度に結晶性の黒鉛は、以下に記載されるように、多段階プロセスによって黒鉛鉱石から抽出され得る。

【0079】

1. 破碎：鉱山から掘削された黒鉛鉱石の棒を万力に入れて破碎し得る。

【0080】

2. 粉碎：粉碎された黒鉛鉱石を、乳鉢および乳棒で粉碎する。

【0081】

3. サイズ縮小：粉碎した黒鉛鉱石を、メッシュサイズが 1 mm で、サイズを小さくしたふるいに入れ得る。スクリーンを通過しない大きな破片を、乳鉢および乳棒で粉碎してから、再び 1 mm メッシュサイズまでサイズを縮小し得る。最終的に、すべての材料が 1 mm メッシュサイズを通過して、グラファイト鉱石粉末が得られた。

【0082】

4. 水による密度分離：1 mm サイズの粉末は、水で満たされたカラムに入れられ、固体のより密度の高い部分とより密度の低い部分との間に明確な分離が形成されるまで攪拌され得る。グラファイトは水の密度 (1 g / cm³) に近いのに対し、シリコンははるかに密度が高い (2.33 g / cm³)。最上部の物質を水とともに吸い上げられ、次に乾燥させる。乾燥粉末黒鉛は、分離鉱物黒鉛 (SMG) と呼ばれる。

【0083】

商業的慣行では、非常に大型の破碎機および粉碎機が利用可能であり、トン数量の混合粉末を生成し、そこから、グラファイト成分を標準的な浮揚法によって分離し得る。

【0084】

したがって、G-PMC を製造する系内での剥離方法が提供される。この方法では、ミクロンサイズの結晶性グラファイト粒子とともに均一にブレンドされたポリマーは、ポリマーがグラファイト粒子に付着する温度で、バッチ混合または押し出し中に繰り返し配合要素処理にかけられる。典型的なポリマーは、配合温度で 100 cps を超える熱粘度 (グラファイトなし) を有している。配合温度はポリマーによって異なり、室温 (室温で溶融するポリマーの場合) ~ 600 °C 範囲で変動する。典型的な配合温度は 180 °C ~ 400 °C の範囲である。

【0085】

一実施形態では、前記押出配合要素は、その開示は、参照により本明細書に援用される、米国特許第 6,962,431 号に記載されている通りであり、軸方向溝付き伸長混合要素またはらせん状の溝付き拡張混合要素として知られる配合セクションを有する。前記配

10

20

30

40

50

合セクションは、ポリマーおよびグラファイトの流れを伸ばすように作用し、その後、材料の折り畳みおよび伸長が繰り返される。これにより、優れた分配混合が実現し、その結果、グラファイト粒子が徐々に剥離して個別のグラフェンナノ粒子となる。バッチミキサーには、同等の混合要素をも備え得る。いくつかの実施形態では、標準タイプの射出成形機は、組成物が射出成形されるときに材料を配合する目的で、標準スクリュウを配合スクリュウと交換するように変更される。そのような装置は、その開示全体が参照により本明細書に援用される、米国特許出願公開第2013/0072627号に開示される。

【0086】

したがって、各配合パスの効果は、元のグラファイト粒子が徐々に非常に多数のグラフェンナノ粒子に変換されるように、グラフェン層を次々にせん断することである。適切な数の前記パスの後、最終結果は、ポリマーマトリックス相における離散グラフェンナノ粒子の均一な分散である。混合時間が長くなるか、または配合要素を通過する回数が増え、グラファイトの結晶サイズが小さくなり、ポリマーマトリックス内のグラフェンナノ粒子へのグラファイトの剥離が促進されるが；せん断イベントは、ポリマーを劣化させるような期間であってはならない。

【0087】

マルチパス押出中にグラフェンナノ粒子の含有量が増加するにつれて、ポリマー／グラフェン界面の数の増加の影響により、ポリマーマトリックスの粘度が増加する。複合構造の継続的な改良を確実にするために、前記押出パラメーターは、複合材料のより高い粘度を補償するように調整される。

【0088】

米国特許第6,962,431号に記載されているような混合要素を用いて、複合材料に必要な数のパスに供するための自動押出システムが利用可能であり、流れを押出機の入力に戻すための再循環ストリームを備えている。グラフェン強化PMCの処理は直接的であり、グラフェン粒子の操作がないため、製造コストが低くなる。

【0089】

グラファイトを機械的に剥離して多層グラフェンおよび／または単層グラフェンとするため、処理中にポリマーに発生するせん断ひずみ速度は、グラファイト粒子のせん断応力を、グラファイトの2つの層を分離するために必要な臨界応力または層間せん断強度（ISS）よりも大きくする必要がある。ポリマー内のせん断ひずみ速度は、ポリマーのタイプと、ミキサーの形状、処理温度、1分あたりの回転数（RPM）などの処理パラメーターによって制御される。

【0090】

一定の温度で、せん断ひずみ速度（ $\dot{\gamma}$ ）が式1に示されるようにRPMに線形に依存することを考慮すると、特定のポリマーに必要な処理温度および速度（RPM）は、ポリマーレオロジーデータから決定可能である。ミキサーの形状は、ローターの半径 r 、ならびにローターおよびバレルの間のスペース Δr として表示される。

【0091】

式1： $\dot{\gamma} = (2\pi r / \Delta r) (RPM / 60)$

3つの異なる温度で特定のポリマーについて収集されたポリマーレオロジーデータは、対数せん断応力対対数せん断ひずみ速度グラフを提供する。グラファイトのISSは0.2 MPa～7 GPaの範囲であるが、新規の方法でISSを0.14 GPaで定量化した。したがって、処理中にポリマーマトリックス内のグラファイトを機械的に剥離するため、ポリマー内のせん断応力がグラファイトのISS以上となるように、必要な処理温度、せん断ひずみ速度、およびRPMは、一定温度でポリマーについて収集された対数せん断応力対対数せん断ひずみ速度のグラフから、特定のポリマーについて決定可能である。通常の処理条件下では、ポリマーは粘着テープの粘着面のように振る舞うのに十分な表面エネルギーを有しているため、ポリマー溶融物とグラファイト粒子との間でせん断応力を共有し得る。

【0092】

NGSが形成されるG-PMCは、次に、グラファイトミクロ粒子を溶融熱可塑性ポリマー相に分配することによって形成され、一連のせん断ひずみイベントを溶融ポリマー相に印加して、少なくとも1重量%、場合によっては少なくとも5重量%、場合によっては少なくとも10重量%、場合によっては少なくとも20重量%、場合によっては少なくとも50重量%、場合によっては少なくとも75重量%、場合によっては少なくとも95重量%のグラファイトが剥離され、c軸方向に沿って厚さが50nm未満の単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布を形成するまで、溶融ポリマー相が各イベントでグラファイトを連続的に剥離する。いくつかの実施形態では、前記一連のせん断ひずみイベントは、グラファイトの少なくとも50重量%が剥離されて、c軸方向に沿って厚さが50nm未満の単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布を形成するまで印加され得る。いくつかの実施形態では、前記一連のせん断ひずみイベントは、グラファイトの少なくとも75重量%が剥離して、c軸方向に沿って厚さが50nm未満の単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布を形成するまで印加され得る。

10

【0093】

いくつかの実施形態では、前記一連のせん断ひずみイベントは、グラファイトの少なくとも90重量%が剥離して、c軸方向に沿って厚さが50nm未満の単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布を形成するまで印加され得る。いくつかの実施形態では、前記一連のせん断ひずみイベントは、グラファイトの少なくとも50重量%が剥離して、c軸方向に沿って厚さが10nm未満の単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布を形成するまで印加され得る。いくつかの実施形態では、前記一連のせん断ひずみイベントは、グラファイトの少なくとも75重量%が剥離して、c軸方向に沿って厚さが10nm未満の単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布を形成するまで印加され得る。いくつかの実施形態では、前記一連のせん断ひずみイベントは、グラファイトの少なくとも90重量%が剥離して、c軸方向に沿って厚さが10nm未満の単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相に分布を形成するまで印加され得る。

20

【0094】

本発明での使用に適したグラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料は、粒子の総複合重量の約5重量%~約50重量%、好ましくは約20重量%~約40重量%、より好ましくは約25重量%~約35重量%、最も好ましくは約30重量%~約35重量%の熱可塑性ポリマーマトリックス中に本質的に均一な分布を含み、その粒子は、グラファイトミクロ粒子、単層グラフェンナノ粒子、多層グラフェンナノ粒子、およびそれらの2つ以上の組み合わせからなる群から選択され、少なくとも50重量%の粒子がc軸方向に沿って50nmの厚さより少ない単層および/または多層グラフェンナノ粒子からなる。

30

【0095】

いくつかの実施形態によれば、前記グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料は、グラファイトおよびグラフェン粒子の総複合材料重量の約1重量%~約50重量%の間の本質的に均一な分布を含む。いくつかの実施形態では、前記グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料は、グラファイトおよびグラフェン粒子の総複合材料重量の約4重量%~約40重量%の間を含む。いくつかの実施形態では、前記グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料は、グラファイトおよびグラフェン粒子の総複合材料重量の約6重量%~約30重量%の間を含む。いくつかの実施形態では、前記グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料は、グラファイトおよびグラフェン粒子の総複合材料重量の約8重量%~約20重量%の間を含む。

40

【0096】

本開示によるグラフェン強化ポリマーは、典型的には、約0.1重量%~約50重量%の間のグラフェンを含む。いくつかの実施形態では、前記ポリマーは、約1.0重量%~約30重量%のグラフェンを含む。いくつかの実施形態では、約1.0重量%~約10重量%のグラフェンを含む。ポリマーマスターバッチは、通常、約5重量%~約50重量%のグラフェンを含み、より一般的には、約10重量%~約30重量%のグラフェンを含む。

50

【0097】

本明細書で定義される場合、「本質的に均一」は、グラフェン粒子が溶融熱可塑性ポリマー相全体に十分に分布しており、その結果、前記複合材料の個々のアリコートは、平均値の約10重量%以内、好ましくは平均値の約5重量%以内、より好ましくは平均値の約1重量%以内に同量のグラフェンを含むことを意味する。

【0098】

前記熱可塑性ポリマーは、せん断ひずみ下でグラファイトからグラフェンを剥離するのに十分なタイプおよびグレードのものである。前述のように、前記熱可塑性ホストポリマーの例としては、前述のポリエーテルスルホン、ポリアリーレート、ポリフェニレンエーテル／オキシド、ポリアリールエーテルケトン、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリエチレンスルフィド（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート（PEN）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリスルホン（PSU）、ポリカーボネート（PC）、芳香族熱可塑性ポリエステル、芳香族ポリスルホン、熱可塑性ポリイミド、熱可塑性エラストマー、ポリエチレン、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などのアクリル、ポリアクリロニトリル（PAN）、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）共重合体など、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE／TEFLON（登録商標））、ポリアミド（PA）、ポリ乳酸（PLA）、ポリグリコール酸（PGA）、ポリ乳酸－グリコール酸共重合体（PLGA）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリオキシメチレンプラスチック（POM／アセタール）、ポリジメチルシロキサン（PDMS）、ナイロン、天然ゴム（NR）、アクリル、液晶ポリマー（LCP）、およびそれらの2つ以上の混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0099】

いくつかの実施形態では、前記熱可塑性ポリマーは、ポリアミド、ポリスチレン、ポリフェニレンサルファイド、高密度ポリエチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）ポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリ乳酸（PLA）、ポリグリコール酸（PGA）、およびポリ乳酸－グリコール酸コポリマー（PLGA）からなる群から選択される。ポリアミドとしては、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、および芳香族ポリアミドが挙げられる。脂肪族ポリアミドは芳香族部位を含まない。いくつかの実施形態では、前記脂肪族ポリアミドは、ポリアミド－6，6（ナイロン－6，6）、ポリアミド－6（ナイロン－6）、ポリアミド－6，9；ポリアミド－6，10；ポリアミド－6，12；ポリアミド－4，6；ポリアミド－11（ナイロン－11）、ポリアミド－12（ナイロン－12）およびその他のナイロンからなる群から選択される。ナイロンは、脂肪族ジアミンと脂肪族二酸から誘導される脂肪族ポリアミドのよく知られた分類である。

【0100】

あるいは、ナイロンとしても分類される他のポリアミドは、カプロラクタムに由来するナイロン－6（PA－6、ポリカプロラクタム）などのラクタムの開環重合に由来する。特に好ましい実施形態では、前記脂肪族ポリアミドは、ヘキサメチレンジアミンおよびアジピン酸から誘導されるポリアミド－6，6である。半芳香族ポリアミドは、脂肪族部分と芳香族部分の混合物を含み、例えば、脂肪族ジアミンおよび芳香族二酸から誘導され得る。前記半芳香族ポリアミドは、ヘキサメチレンジアミンおよびテレフタル酸から誘導されるPA－6Tなどのポリフタルアミドであり得る。アラミドとしても知られる芳香族ポリアミドは、芳香族部分を含み、例えば、芳香族ジアミンおよび芳香族二酸から誘導され得る。前記芳香族ポリアミドは、パラフェニレンジアミンおよびテレフタル酸から誘導されるものなどのパラアラミドであり得る。後者の代表的なものとしてはKEVLAR（登録商標）が挙げられる。

【0101】

特定の実施形態では、前記熱可塑性ホストポリマーは芳香族ポリマーである。本明細書で定義される場合、「芳香族ポリマー」という用語は、ポリマー主鎖の一部として、またはこの際リンカーを介してポリマー主鎖に結合する置換基としてでもよい、芳香族部分を含むポリマーを指す。リンカーとしては、メチレン、エチレン、およびプロピレンなどの線状または分枝状のアルキレン基、ヘテロ原子は酸素、窒素、および硫黄からなる群から選択され、Rは水素および低級アルキルから選択される、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-OCH(CH_3)-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-NRCH_2-$ 、 $-CH_2NR-$ などの線状または分枝状のヘテロアルキレン基が挙げられる。リンカーは、 $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-S-$ などのヘテロ原子でもあり得る。前記リンカーに硫黄が含まれている場合、その硫黄原子は酸化されていてもよい。前記芳香族部分は、単環式部分、例えば、フェニル、および多環式部分、例えば、インドールナフタレン、アントラセンなどから選択され、この際、Rが上記のように定義される、アミノ、 NHR 、 NR_2 、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アルキルチオ、アルコキシ、アルキル、ハロアルキル、 CO_2R 、およびそれらの2つ以上の組み合わせで置換されていてもよい。前記芳香族部分はまた、酸素、窒素、および硫黄からなる群から選択され、この際、上記のように置換されていてもよい1～3個のヘテロ原子を含むヘテロアリアルであり得る。前記芳香族ポリマーは、好ましくは、ポリマー主鎖の一部として、または主鎖上の置換基として、上記のように置換されていてもよいフェニル基を含み、後者は、上記のようにリンカーを介していてもよい。特定の実施形態では、前記置換されていてもよいフェニル基は、置換されていてもよいフェニレン基としてポリマー主鎖内に含まれる。特定の実施形態では、前記置換されていてもよいフェニル基は、上記のように、リンカーを介して接続されていてもよい、ポリマー主鎖上の置換基である。

10

20

【0102】

上に開示されたグラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料の一実施形態では、剥離されたグラフェンナノ粒子の表面化学を改変するために、前記グラファイトに他の元素をドーピングし得る。好ましくは、前記グラファイトは膨張黒鉛である。具体的かつ好ましくは、分散グラファイトの表面化学またはナノ構造を、ポリマーマトリックスと結合するように修飾して、前記グラフェン強化複合材料の強度および剛性を向上させ得る。一実施形態では、グラフェンナノ粒子の方向性整列を使用して、ポリマーマトリックス相の一次元、二次元、または三次元の強化を獲得する。一実施形態では、前記ポリマー鎖は、前記シートの縁に反応性結合部位を有する炭素原子を有する単層または多層グラフェンシートによって分子間架橋される。

30

【0103】

本開示の一態様では、上記のグラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料は、充填剤、染料、顔料、離型剤、加工助剤、炭素繊維、導電性を向上させる化合物、および熱伝導性を向上させる化合物から選択される少なくとも1つの添加剤をさらに含む。

【0104】

一実施形態では、前記グラファイト粒子は、グラファイト含有鉱物をミリメートルサイズの寸法に破碎および粉碎すること、ミリメートルサイズの粒子をマイクロサイズの寸法に縮小すること、ならびにグラファイト含有鉱物からマイクロサイズのグラファイト粒子を抽出することによって調製される。一実施形態では、前記グラファイト粒子は、軸方向溝付き伸長混合要素またはらせん状溝付き伸長混合要素を有する一軸スクリュウ押出機を使用して、溶融ポリマー相に分配される。一実施形態では、前記グラファイト含有溶融ポリマー相は、繰り返し押出しされて、グラファイト材料の剥離を誘発し、熱可塑性ポリマーマトリックス中に単層および多層グラフェンナノ粒子の本質的に均一な分散を形成する。

40

【0105】

いくつかの実施形態では、架橋G-PMCは、1つまたは複数の溶融熱可塑性ポリマーを含む溶融熱可塑性ポリマー相にグラファイトマイクロ粒子を分配することを含む方法によっ

50

て形成される。次に、一連のせん断ひずみイベントが溶融ポリマー相に印加され、前記溶融ポリマー相が、グラフェン層の厚さがより低いレベルに達するまで、各イベントでグラフェンを連続的に剥離し、その後、剥離した多層グラフェンシートの開裂が発生し、熱可塑性ポリマーと反応して架橋する多層シート上に反応性エッジを生成する。

【0106】

したがって、活性化グラフェンは、グラフェンが基底面を横切って開裂するときに形成され、マトリックスへの架橋または官能化のために他の化学的に不安定な基を結合するための潜在的な部位を提供する。したがって、前記架橋は、酸素を排除して、好ましくは不活性雰囲気または真空中で行われ、その結果、前記反応性エッジは酸化されないか、さもなければ非反応性となる。グラフェンおよびマトリックスの間に共有結合を形成すると、前記複合材料の強度が大幅に向上する。架橋するポリマーとしては、紫外線（UV）光によって分解されるポリマーが挙げられる。これには、ポリスチレンなどの芳香族、例えばベンゼン環を含むポリマー、ポリプロピレンなどのような三級炭素を含むポリマー、ポリ（アルキレンオキシド）などの骨格酸素を含むポリマーなどが挙げられる。

【0107】

いくつかの実施形態では、前記架橋G-PMCは、粒子へと粉碎され、非架橋ホストポリマーとブレンドされて、ホストポリマーの強化剤として機能し得る。前記非架橋ポリマーは、2つのポリマー種間の鎖の絡み合いのために、架橋ポリマーの特性を獲得する。本開示はまた、他のポリマーとブレンドして高強度複合材料を形成し得る粒子形態の架橋ポリマーを含む。一実施形態では、架橋ポリスチレンおよびポリメチルメタクリレート（PMMA）粒子を、ホストポリマーの強化剤として使用し得る。本発明による組成物は、本発明の架橋ポリマー粒子の約1重量%～約75重量%の間で強化されたホスト熱可塑性ポリマーを含む。一実施形態では、前記ホストポリマーは、約10重量%～約50重量%の架橋ポリマー粒子で強化されている。

【0108】

いくつかの実施形態では、前記グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料は、ポリアミドで架橋されたグラファイトを含む。好ましくは、前記ポリアミドは脂肪族または半芳香族ポリアミドである。より好ましくは、前記ポリアミドは、ポリアミド-6, 6; ポリアミド-6（ナイロン-6）; ポリアミド-6, 9; ポリアミド-6, 10; ポリアミド-6, 12; ポリアミド-4, 6; ポリアミド-11（ナイロン-11）、ポリアミド-12（ナイロン-12）およびその他のナイロン; 特にPA-6, 6（ナイロン-6, 6）からなる群から選択される脂肪族ポリアミドである。好ましくは、前記グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料は、グラフェンの系内での剥離の前に、約35%のグラファイトを含む。この方法で架橋されたポリアミドは、非常に高い比強度特性を有し、自動車、航空、航海、および航空宇宙の用途に適している。例えば、前記架橋ポリアミドは、その高い融点および耐クリープ性のために、ピストン、バルブ、カムシャフト、ターボチャージャーなどのエンジン部品に使用され得る。本発明の架橋ポリアミドから、それぞれのブレードを含むターボチャージャーのタービンおよび圧縮機部分の回転部分を形成することは、結果として生じる重量の減少のために、ターボチャージャーの遅れを低減するであろう。

【0109】

4. 定義

本明細書で使用される場合、単数形「a」、「an」、および「the」は、文脈が明らかに他のことを指示しない限り、複数の参照を含む。特に定義されていない限り、本明細書ではすべての技術用語および科学用語が使用される。

【0110】

本明細書で使用される場合、「および／または」という用語は、物のいずれか1つ、物の任意の組み合わせ、またはこの用語が関連する物のすべてを意味する。

【0111】

本発明の組成物は、請求される成分を含むか、本質的にそれらからなるか、またはそれら

10

20

30

40

50

からなり得る。「含んでいる」(および「含む」や「含む(三人称単数形)」などのいずれかの形式の構成)、「有している」(および「有する」や「有する(三人称単数形)」などのいずれかの形式の含む)、「挙げられている」(および「挙げられる」や「挙げられる(三人称単数形)」などの包含形式または「含有している」(および「含有する」や「含有する(三人称単数形)」などのいずれかの形式の包含)は、包括的または制限がなく、追加の引用されていない要素または方法の手順を除外するものではない。

【0112】

本明細書で使用される場合、「グラフェン」という用語は、ベンゼン環構造に密に詰め込まれた炭素原子の単層に与えられた名前を指す。グラフェンは、単独で使用される場合、多層グラフェン、グラフェンフレーク、グラフェンプレートレット、および純粋で汚染されていない形態の数層グラフェンまたは単層グラフェンを指し得る。

10

【0113】

本明細書で使用される場合、グラフェンが形成される出発材料であるグラファイトは、各層の炭素原子が六角形の格子に配置された層状の平面構造から構成される。前記平面層は、「a」軸および「b」軸を有するものとして定義され、「c」軸は、「a」軸および「b」軸によって定義される平面に垂直である。本発明の方法によって生成されたグラフェン粒子は、「a」軸または「b」軸距離を「c」軸距離で割ることによって定義されるアスペクト比を有する。本発明のナノ粒子のアスペクト比の値は25:1を超え、典型的には50:1~1000:1の範囲である。

【0114】

本明細書で使用される場合、グラファイトミクロ粒子は、グラファイトの少なくとも50%が、格子構造のc軸に沿って厚さ1.0~1000ミクロンの範囲の多層グラファイト結晶からなるグラファイトとして定義される。通常、グラファイトの75%は、100~750ミクロンの厚さの結晶からなる。膨張黒鉛もまた使用され得る。膨張黒鉛は、天然フレークグラファイトの結晶格子面を強制的に離し、例えば、フレークグラファイトをクロム酸の酸浴に浸し、次に濃硫酸に浸すことによってグラファイトを膨張させることによって製造される。本発明において使用に適した膨張黒鉛としては、MESOGRAFなど、二分子層レベルで縁が開いている膨張黒鉛が挙げられる。

20

【0115】

本明細書で使用される場合、「ナノグラファイトスポンジ」、「NGS」、「グラフェンスポンジ」、および「三次元グラフェンネットワーク」という用語は、交換可能に使用される。

30

【0116】

本明細書に開示される刊行物は、本発明の出願日前のそれらの開示のためにのみ提供される。本明細書のいかなるものも、本発明が先行発明のためにそのような刊行物に先行する権利がないことを認めるものと解釈されるべきではない。さらに、提供される発行日は、個別に確認する必要がある実際の発行日とは異なる場合がある。

【0117】

5. 実施例

グラフェンナノフレーク(GNF)ーポリマー複合材料の熱処理

40

35重量%のGNFーポリ(エーテルーエーテルーケトン)(PEEK)複合材料の構造および特性に対する製造後の熱処理の影響を調査した。複合サンプルは、溶融ポリマー中の300Mmグラファイトシートを系内で剥離し、補強材を数層または単層グラフェンに減少させる機能を有する、特別に設計された剥離/射出成形機によって製造された。PEEKサンプルは、その開示が参照により援用される、米国特許第10,329,391号に記載されている方法によって調製された。その後の熱処理の特徴は、ポリマーマトリックス相の融点のすぐ上の温度での少なくとも1回の長時間のアニーリングであり、そこではGNFとポリマーマトリックスとの間で反応が起こる。

【0118】

35重量%GNFーPEEK複合材料

50

35重量%GNF-PEEKサンプルの熱処理は、抵抗加熱された炉内で実施され、各サンプルは、炉内に垂直に配置された。最初の実験では、複合試験片を5℃/分の速度で200℃、400℃、および600℃に加熱し、各温度で20分間保持した。400℃および600℃で20分間加熱されたサンプルでは、PEEKマトリックス相が大幅に分解され、多孔質のグラファイト材料が残存した。さらに、前記試験片は、サンプル内のPEEK分解ガスの蓄積による膨潤を示した。浮力効果から予想されるように、ほとんどの膨張は標本の上半分で発生した。

【0119】

380℃を超える（ T_m をはるかに超える）35重量%GNF-PEEKサンプルのワンステップ熱処理は、PEEKマトリックスのガス化のために、全体的な膨潤を引き起こした。予想されるように、PEEKマトリックスの分解はサンプル表面で始まり、サンプルの内部に伝播するため、グラフェンナノフレイクの多孔質プリフォームが作製される。35重量%のグラファイト-PEEK複合材料の構造および特性を変更するために、2段階の熱処理をも使用した。それは、複合材料を200℃で20時間、次に380℃以上で18時間加熱を含み、その後一部のサンプルを600℃で60分間熱処理した。

【0120】

600℃において60分間の後熱処理後、PEEKマトリックスの分解は本質的に完了し、いくつかの剛性を示す多孔質グラファイトプリフォームを残存させた。後者は、隣接するGNF間に架橋を形成する熱分解PEEK（アモルファスカーボン）の一部の存在に起因する。興味深いことに、この効果は、反応性または非反応性材料による多孔質グラファイトプリフォームのその後の浸透の機会を広げる。600℃でサンプルを1時間加熱するシングルステップにおいても同じ結果が得られた。

【0121】

600℃の後加熱処理の前後の35重量%GNF-PEEKの小さなサンプルを、濃硫酸（98%）に24時間浸漬した。熱処理されたサンプルは酸に浸されても残存したが、未処理のサンプルは残存しなかった。実際、後者は完全に分解し、酸性溶液中でGNFの微細な懸濁液を形成した。この試験は、アニーリング処理により、複合材料内の隣接するGNF間に効果的な結合が導入され、酸エッチングによって残りのPEEKが除去されると、適度に剛性のある多孔質GNFベースの構造が実現されることを示している。考えられるメカニズムの1つは、多孔質構造内の隣接するGNF間の熱分解炭素の架橋の形成である。

【0122】

本明細書に開示および請求されるすべての方法および装置は、本開示に照らして過度の実験なしに製造および実行され得る。本発明は好ましい実施形態に関して記載されてきたが、本発明の概念、精神、および範囲から逸脱することなく、装置、方法、および方法の一連のステップにバリエーションを適用し得ることは、当業者には明らかであろう。より具体的には、同じまたは同様の結果が達成される一方で、特定の成分が本明細書に記載の成分に添加、組み合わせ、または置換され得ることが明らかであろう。当業者に明らかなそのような類似の代替物および改変はすべて、定義された本発明の精神、範囲、および概念の範囲内であると見なされる。

【0123】

上に開示された特徴および機能、ならびに代替物は、他の多くの異なるシステムまたは用途に組み合わせられ得る。様々な現在予見しないまたは予期しない代替、修正、変形または改善を当業者が行い得て、それらのそれぞれはまた、開示された実施形態に包含されることを意図している。

10

20

30

40

50

【図1】

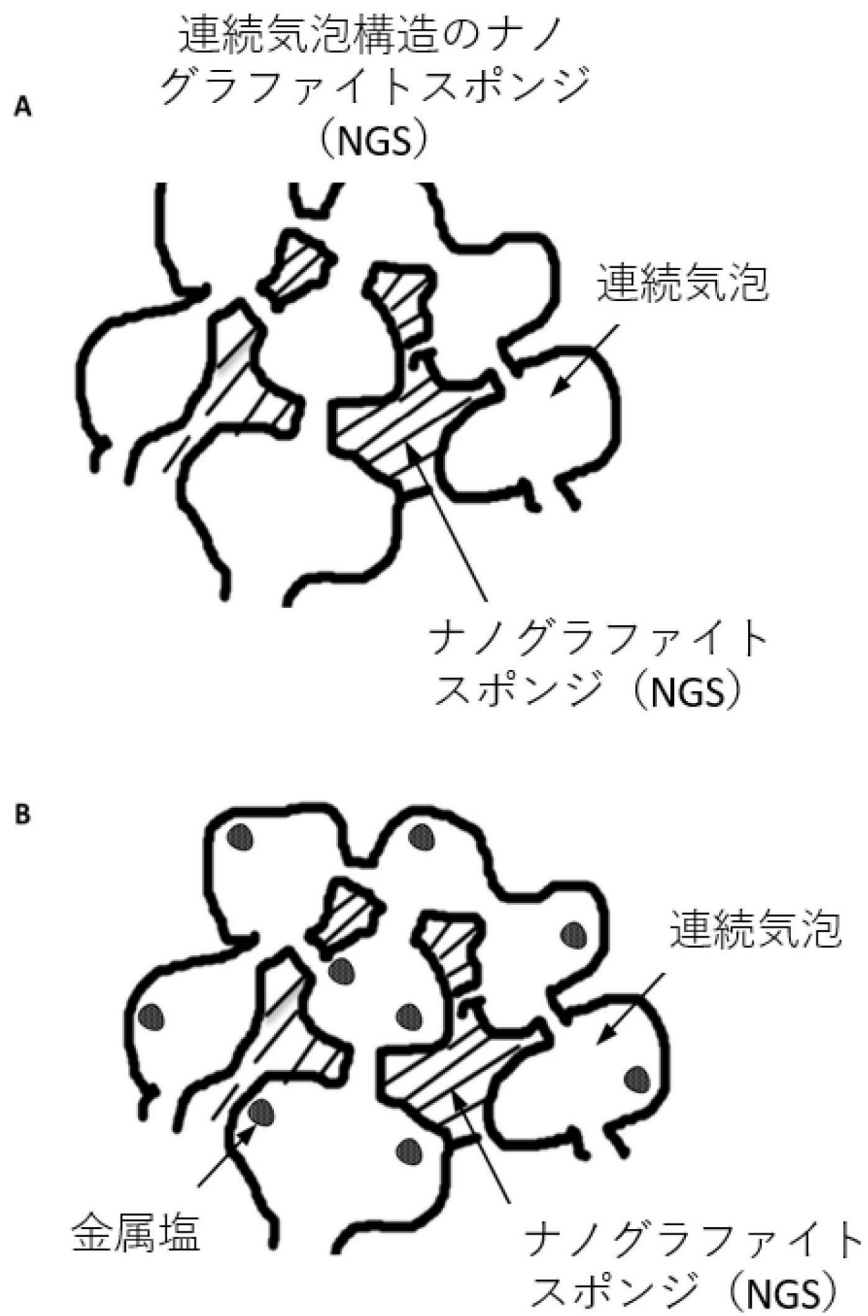
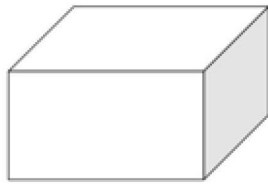


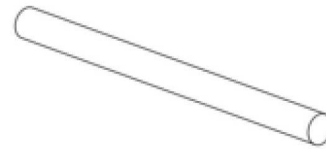
図1A, 1B

【図2】

A NGSブロック



B NGS糸



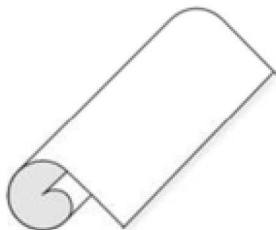
C NGS糸巻き



D NGSシート／フィルム

NGSシート／フィルム
ロール

E

中央が中空のNGS
スパイラル巻きチューブ

F

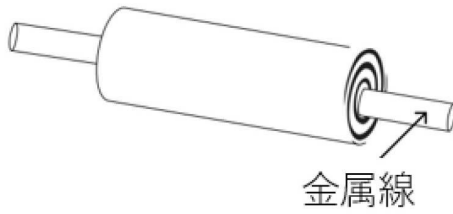


中空中央

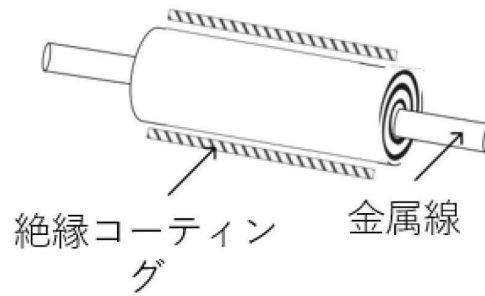
図2A, 2B, 2C,
2D, 2E, 2F

【図3】

金属線に巻かれた
スパイラルシートフィルム

A

絶縁コーティングされ、金属線に
巻かれたスパイラルシートフィルム

B

金属含浸スポンジ
ワイヤーの断面図

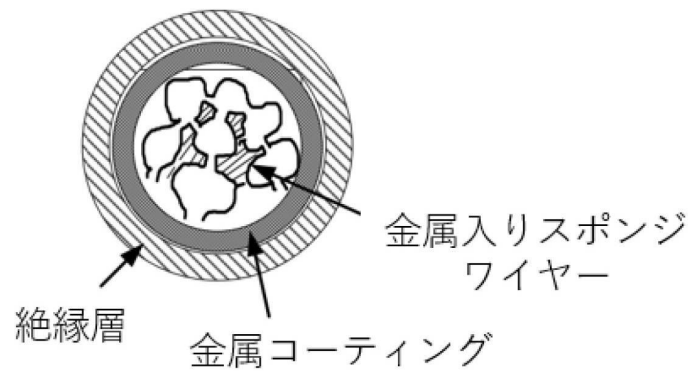
C

図3A, 3B, 3C

【図4】

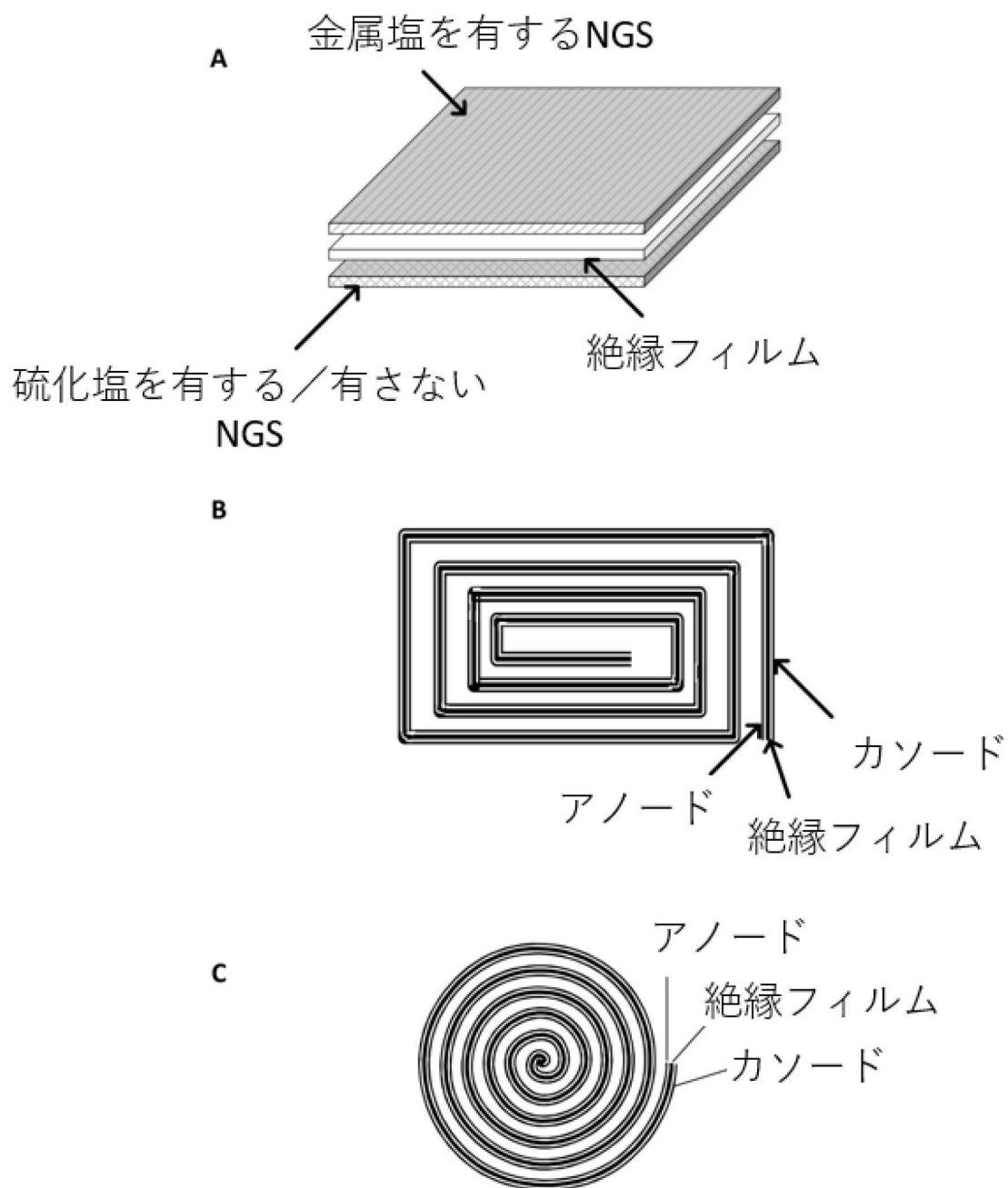
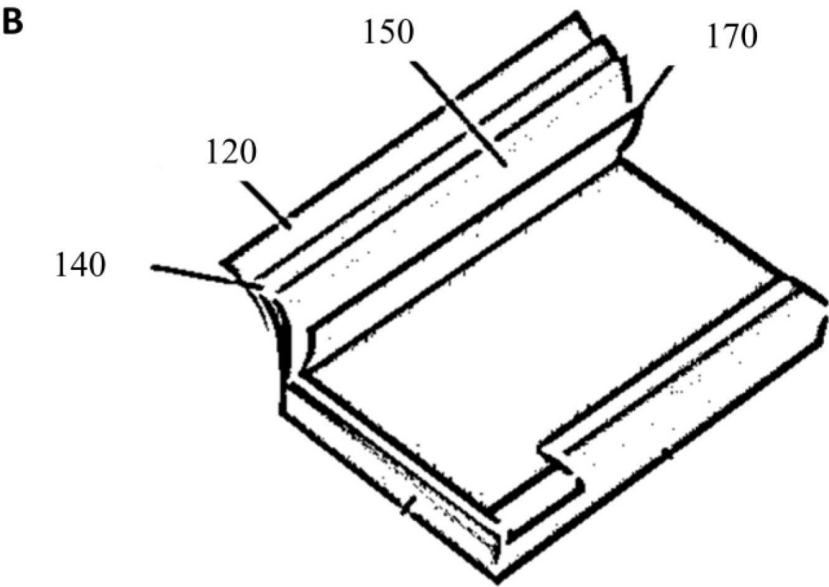
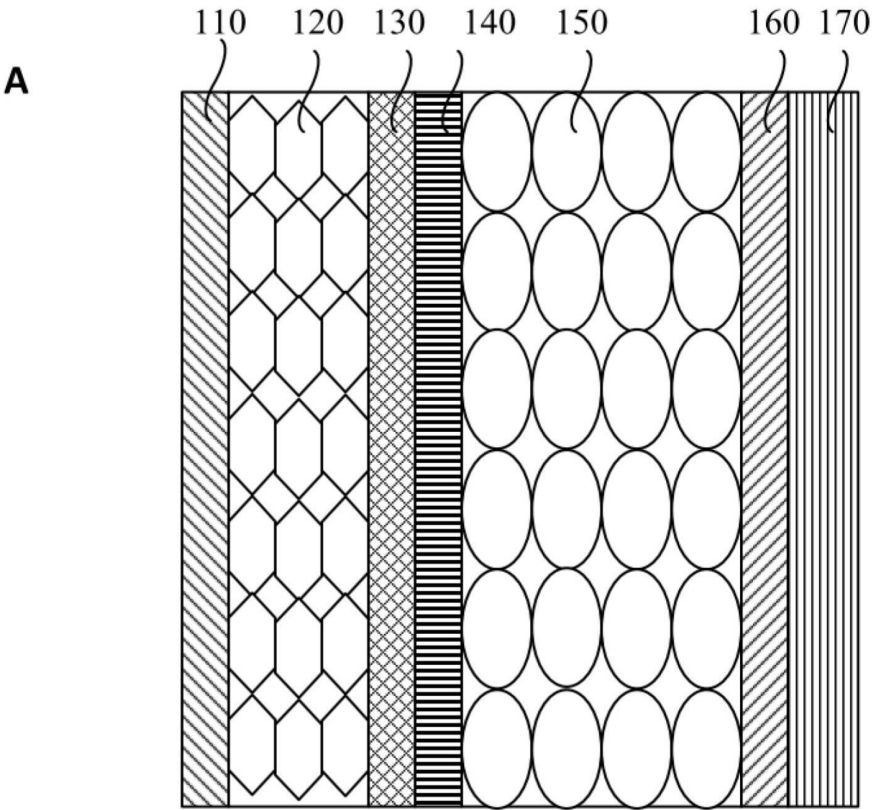


図4A, 4B, 4C

【図 5】



【図 6】

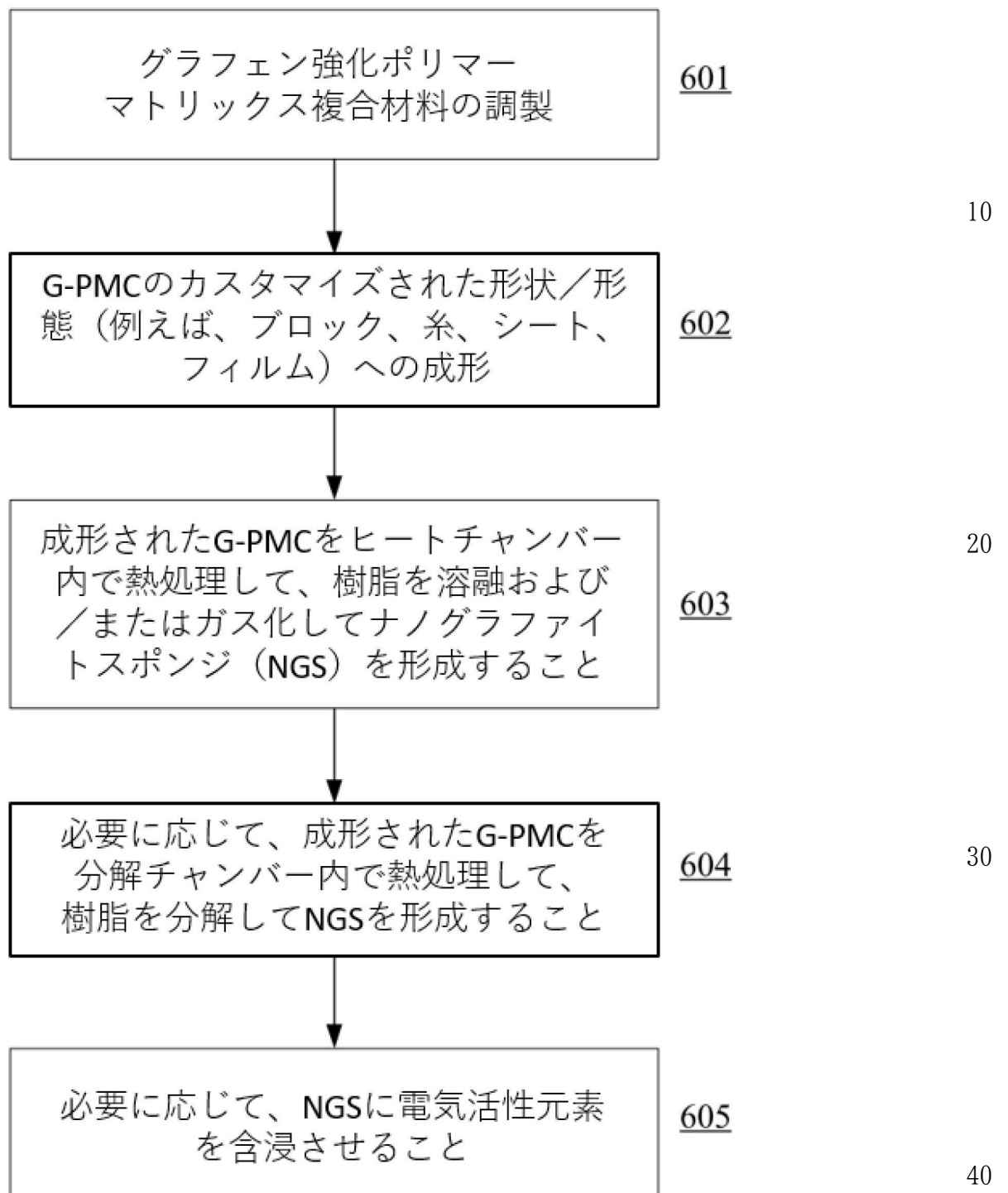


図6

【手続補正書】

【提出日】 令和3年6月30日(2021.6.30)

【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】

グラファイトミクロ粒子、単層グラフェンナノ粒子、多層グラフェンナノ粒子、およびそれらの2つ以上の組み合わせからなる群から選択される粒子を含み、前記粒子が機械的に剥離された単層および／または多層グラフェンナノ粒子を含む、ナノグラファイトスポンジ。

【請求項2】

前記単層および／または多層グラフェンナノ粒子が、c軸方向に沿って50ナノメートル未満の厚さである、請求項1に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項3】

前記粒子がスポンジの総重量の少なくとも50%を占める、請求項1または2に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項4】

熱可塑性ポリマーをさらに含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項5】

共有結合を介して前記単層および多層グラフェンナノ粒子に分子間架橋された熱可塑性ポリマーの鎖を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項6】

単層および多層グラフェンナノ粒子が表面化学を改変する他の元素でドーブされている、請求項1～5のいずれか1項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項7】

前記剥離した単層および多層グラフェンナノ粒子の表面化学またはナノ構造が改変されて、ポリマーマトリックスとの結合強度が向上し、強化されたポリマーマトリックス複合材料の強度および剛性を高められている、請求項1～6のいずれか1項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項8】

1つまたは複数の前記単層および／または多層グラフェンナノ粒子にそれぞれ共有結合している前記熱可塑性ポリマーの分子を含むか、あるいは、1つまたは複数の機械的に剥離された単層または多層グラフェンナノ粒子に結合または付着した、少なくとも1つの熱可塑性ポリマーの分子を含む、請求項4～7のいずれか1項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項9】

前記熱可塑性ポリマーが、ポリジメチルシロキサン(PDMS)、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、アクリロニトリル、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)コポリマー、ポリアクリロニトリル(PAN)、芳香族熱可塑性ポリエステル、液晶ポリマー、ポリアリーールエーテルケトン、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリエーテルケトン(PEK)、硫化ポリエチレン(PES)、ポリエチレンテレフタレート(PETまたはPETE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、ポリ乳酸(PGA)、ポリ乳酸(PLA)、ポリ乳酸-グリコール酸コポリマー(PLGA)、ポリオキシメチレンプラスチック(POM/アセタール)、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキシド(PPo)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリスルホン(PSU)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE/TEFLONO)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、熱可塑性エラストマー、熱可塑性ポリイミド、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリアミ

10

20

30

40

50

ド-11 (nylon-11)、ポリアミド-12 (nylon-12)、ポリアミド-4, 6、ポリアミド-6 (ナイロン-6)、ポリアミド-6, 10、ポリアミド-6, 12、ポリアミド-6, 6 (ナイロン-6, 6)、ポリアミド-6, 9、およびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される、請求項4～8のいずれか1項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項10】

複数の連続気泡を含む連続気泡構造を有する、請求項1～9のいずれか1項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項11】

前記連続気泡の平均孔径が約1ナノメートル～約5ミリメートルの範囲である、請求項10に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項12】

前記連続気泡が、その中に封入された追加の元素を含み、前記追加の元素が、Li、S、Si、Na、およびそれらの2つ以上の組み合わせからなる群から選択される、請求項10に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項13】

ブロック状；約1マイクロメートル～約10ミリメートルの範囲の直径を有する糸状；約1マイクロメートル～約10ミリメートルの範囲の長さを有するペレット状；約0.1マイクロメートル～約100マイクロメートルの範囲のサイズを有する粉末の形態；または、約1マイクロメートル～約10ミリメートルの範囲の厚さを有するシート／フィルム状に形成されている、請求項1～12のいずれか1項に記載のナノグラファイトスポンジ。

【請求項14】

請求項13に記載のブロック、糸、またはシート／フィルムから作製されたスポンジ構造を含む電極であって、前記電極がアノードまたはカソードであり、前記スポンジ構造を隣接するスポンジ構造から分離するための絶縁フィルムをさらに含む電極。

【請求項15】

請求項14に記載の電極および輸送電解質媒体を含む充電式電池。

【請求項16】

前記アノードと前記カソードとを絶縁するための絶縁フィルムをさらに含み、前記電極がフィルム形状であり、前記絶縁フィルムと共に1回または複数回折り畳まれている、請求項15に記載の充電式電池。

【請求項17】

電池部品、キャパシター部品、スーパーキャパシター部品、センサー部品、燃料電池部品、太陽電池部品、触媒、触媒担体材料または吸収剤である、請求項1～13のいずれか1項に記載のナノグラファイトスポンジを含む製品。

【請求項18】

前記電池部品がアノードまたはカソードである、請求項17に記載の製品。

【請求項19】

第1の電極、対電極、および電解質を含む充電式電池であって、前記第1の電極が請求項1～13のいずれか1項に記載のナノグラファイトスポンジを含み、前記第1電極および前記対電極にはアルカリ金属が挿入されており、かつ、前記電解質が、有機溶媒、ならびに前記第1の電極および前記対電極と接触しているアルカリ金属の塩を含む、充電式電池。

【請求項20】

ナノグラファイトスポンジを形成するための方法であって、

(a) グラファイトマイクロ粒子を溶融した熱可塑性ポリマー相に分散させること；

(b) 一連のせん断ひずみイベントを溶融ポリマー相に印加して、グラファイトの少なくとも50重量%が剥離され、c軸方向に沿った厚さが50ナノメートル未満の単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相中の分布が形成されるまで、溶融したポリマー相が各イベントで連続的にグラファイトを剥離するようにして、グラフェン強化ポリマー

10

20

30

40

50

マトリックス複合材料を形成すること；ならびに、

(c) 前記ポリマーが分解およびガス化してナノグラファイトスポンジを形成するのに十分な温度および持続時間で分解およびガス化するまで、前記複合材料を加熱することを含む、方法。

【請求項 2 1】

(d) 電気活性元素を含む前駆体を前記ナノグラファイトスポンジに蒸気浸透または液体浸透させて、電気活性元素が挿入されたナノグラファイトスポンジを形成することを含む、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記グラファイトを分散させるステップが、前記グラファイトミクロ粒子を含む前記グラファイトを溶融した前記熱可塑性ポリマー相に分散させることを含み、前記グラファイトの少なくとも 5 0 重量%は、c 軸方向に沿った厚さが 1. 0 ~ 1 0 0 0 マイクロメートルの間の多層グラファイト結晶からなる、請求項 2 0 または 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記一連のせん断ひずみイベントを印加するステップが、液体の前記熱硬化性ポリマーの前駆体相に一連のせん断ひずみイベントを印加することで、前記ポリマーの前駆体相内のせん断応力が前記グラファイトの層間せん断強度 (I S S) 以上とすることを含む、請求項 2 0 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 4】

少なくとも 9 0 重量%の前記グラファイトが剥離されて、c 軸方向に沿った 5 0 ナノメートル未満の厚さの前記単層および多層グラフェンナノ粒子の溶融ポリマー相中に分散されるまで、前記一連のせん断ひずみイベントを印加するか；または、前記単層および多層グラフェンナノ粒子の開裂が前記単層および多層グラフェンナノ粒子の基底面を横切って形成されるまで前記一連のせん断ひずみイベントを印加し、前記開裂のエッジは、1 つまたは複数の溶融した前記熱可塑性ポリマーと反応して、前記熱可塑性ポリマーの鎖が、前記単層および多層グラフェンナノ粒子に直接共有結合して分子間架橋されている複合材料を提供する反応性フリーラジカル結合部位を含む、請求項 2 0 ~ 2 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 5】

増強された前記ポリマーマトリックス複合体が、共有結合を介して前記単層および多層グラフェンナノ粒子に分子間架橋された熱可塑性ポリマーの鎖を含む、請求項 2 0 ~ 2 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記グラファイトが、前記剥離された単層および多層グラフェンナノ粒子の表面化学を改変する他の元素でドーピングされている、請求項 2 0 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記グラフェン強化ポリマーマトリックス複合材料が、約 0. 1 重量% ~ 約 5 0 重量%のグラフェンを含む、請求項 2 0 ~ 2 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 8】

溶融したポリマー相中に 1 つまたは複数の添加剤の均一な分布を形成することをさらに含み、前記添加剤は、電気活性元素のナノグラファイトスポンジへの挿入を促進する、請求項 2 0 ~ 2 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記グラファイト粒子が、軸方向溝付き伸長混合要素またはらせん状溝付き伸長混合要素を備えた一軸スクリュウ押出機を使用してポリマーマトリックスに組み込まれる、請求項 2 0 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 0】

前記グラファイト含有ポリマーマトリックスを繰り返し押し出し、前記グラファイトの剥離を誘発して、前記ポリマーマトリックス中にグラフェンナノ粒子の均一な分散液を形成する、請求項 2 0 ~ 2 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項31】

前記ポリマーが、ポリジメチルシロキサン（PDMS）、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、アクリロニトリル、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）コポリマー、ポリアクリロニトリル（PAN）、芳香族熱可塑性ポリエステル、液晶ポリマー、ポリアリールエーテルケトン、ポリカーボネート（PC）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリエーテルケトン（PEK）、硫化ポリエチレン（PES）、ポリエチレンテレフタレート（PETまたはPETE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリグリコール酸（PGA）、ポリ乳酸（PLA）、ポリ乳酸-グリコール酸共重合体（PLGA）、ポリオキシメチレンプラスチック（POM／アセタール）、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリスルホン（PSU）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE／TEFLON）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、熱可塑性エラストマー、熱可塑性ポリイミド、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリアミド-11（ナイロン-11）、ポリアミド-12（ナイロン-12）、ポリアミド-4, 6、ポリアミド-6（ナイロン-6）、ポリアミド-6, 10、ポリアミド-6, 12、ポリアミド-6, 6（ナイロン-6, 6）、ポリアミド-6, 9、およびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される、請求項20～30のいずれか1項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 19/56274		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC - H01G 11/06; H01G 11/52; H01G 11/66 (2019.01) CPC - H01G 11/24; H01G 11/32; H01G 11/36				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) See Search History document				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched See Search History document				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) See Search History document				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 2014/0042390 A1 (The Regents of University of California) 13 February 2014 (13.02.2014) para [0016], [0020], [0076], [0082]	1-3		
A	Paton et. al. 'Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids', Nature Mater 13, 20 April 2014 (20.04.2014) retrieved via the Internet on 9 December 2019 (09.12.2019) <url: https://www.nature.com/articles/nmat3944> Abstract	1-3		
A	US 2015/0267030 A1 (Rutgers, the State University of New Jersey) 24 September 2015, entire document, particularly para [0009].	27-29		
A	US 2017/0218141 A1 (Rutgers, the State University of New Jersey) 03 August 2017 (03.08.2017) entire document, particularly para [0014], [0015], [0016]	27-29		
A	US 2014/0183415 A1 (Cheil Industries Inc.) 03 July 2014 (03.07.2014) entire document	1-3, 27-29		
A	US 2016/0332136 A1 (Nanyang Technological University) 17 November 2016 (17.11.2016) entire document	1-3, 27-29		
A	US 2012/0328946 A1 (Bosnyak et. al.) 27 December 2012 (27.12.2012) entire document	1-3, 27-29		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 09 December 2019		Date of mailing of the international search report 13 JAN 2020		
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Les Young Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 19/56274

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☒ Claims Nos.: 4-26, 30-40
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

10

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

20

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

30

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (2)) (July 2019)

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<i>H O 1 M</i>	<i>10/052</i>	<i>(2010. 01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>10/052</i>
<i>H O 1 M</i>	<i>10/0566</i>	<i>(2010. 01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>10/0566</i>
<i>H O 1 M</i>	<i>4/62</i>	<i>(2006. 01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>4/62</i> Z
<i>H O 1 M</i>	<i>4/587</i>	<i>(2010. 01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>4/587</i>
<i>H O 1 G</i>	<i>11/42</i>	<i>(2013. 01)</i>	<i>H O 1 G</i>	<i>11/42</i>
<i>H O 1 G</i>	<i>11/38</i>	<i>(2013. 01)</i>	<i>H O 1 G</i>	<i>11/38</i>
<i>C O 8 K</i>	<i>3/04</i>	<i>(2006. 01)</i>	<i>C O 8 K</i>	<i>3/04</i>
<i>C O 8 L</i>	<i>101/00</i>	<i>(2006. 01)</i>	<i>C O 8 L</i>	<i>101/00</i>

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

(72)発明者 キア, バーナード, エイチ.

アメリカ合衆国, ニュージャージー, ホワイトハウス ステーション, キャンベルズ ブルック
ロード 10

(72)発明者 ヒー, ノーフエル, ツーヒア

アメリカ合衆国, ニュージャージー, ピスカタウェイ, ダヴィットソン ロード 866

(72)発明者 リンチーブランゾイ, ジェニファー, ケイ.

アメリカ合衆国, ニュージャージー, フランクリン パーク, サファイア レーン 138

(72)発明者 テベティア, アーヤ, シン

アメリカ合衆国, ニュージャージー, ピスカタウェイ, リバー ロード 671

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA02 AB06 AB07 AC03A AD20 AD22 AD26 AD28 BA02

CB01 CB19 CB35

4J002 AA011 BG011 BG061 BG101 BN151 BN161 CF212 CP031 DA026 FB086

FB097 FB168

5E078 AA01 AB01 BA18 BA42 BA64 BA65 BA66

5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AJ06 AJ11 AJ14 AK02 AK05 AL06 AL07

AL12 AM02 AM03 AM04 AM07 BJ15 CJ01 CJ02 CJ08 CJ23

CJ30 DJ04 DJ08 DJ13 DJ15 DJ16 EJ04 EJ12 EJ14 HJ01

HJ04 HJ05 HJ06

5H050 AA07 AA08 AA09 AA12 AA14 AA19 BA16 BA17 CA02 CA05

CA11 CB07 CB08 CB12 DA09 DA10 DA11 DA19 EA08 EA09

EA23 EA24 EA26 EA28 FA13 FA16 FA17 GA01 GA02 GA10

GA23 GA29 HA01 HA04 HA05 HA06