

(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2018-530495

(P2018-530495A)

(43) 公表日 平成30年10月18日 (2018. 10. 18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 32/182 (2017. 01)	C O 1 B 32/182	4 G 1 4 6
C O 9 C 1/44 (2006. 01)	C O 9 C 1/44	4 H 1 0 4
C 1 O M 103/02 (2006. 01)	C 1 O M 103/02	4 J O 3 7
H O 1 M 4/587 (2010. 01)	H O 1 M 4/587	5 E O 7 8
H O 1 M 4/38 (2006. 01)	H O 1 M 4/38	5 H O 3 2
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求	(全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-565825 (P2017-565825)
 (86) (22) 出願日 平成28年6月30日 (2016. 6. 30)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年12月18日 (2017. 12. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/040369
 (87) 国際公開番号 W02017/004363
 (87) 国際公開日 平成29年1月5日 (2017. 1. 5)
 (31) 優先権主張番号 62/186, 420
 (32) 優先日 平成27年6月30日 (2015. 6. 30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 594066006
 アルベマール・コーポレーション
 アメリカ合衆国ルイジアナ州70801パ
 トンルージュ・フロリダストリート451
 110000741
 (74) 代理人 特許業務法人小田島特許事務所
 (72) 発明者 ツァン, インツィー
 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 パークス, ジョン・シー
 アメリカ合衆国ルイジアナ州70817パ
 トンルージュ・ウエザーウッドドライブ1
 8444

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、並びにその製造及びその使用

(57) 【要約】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットであって、こ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を除いて、(i) sp^2 炭素以外のいずれの元素または成分も含まないグラフェン層、及び(ii) ナノプレートレットの総重量に基づき、臭素として計算される、ナノプレートレット中のハロゲンの総含有量が、約5重量%以下である実質的に無欠陥のグラフェン層を含む前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレット。このようなナノプレートレットの製造方法及びこのようなナノプレートレットのための様々な最終用途も記載されている。ハロゲン化剥離グラファイトの全重量を基準として、臭素として計算されるハロゲンの全含有量が約5重量%以下であるハロゲン化剥離グラファイト及びハロゲン化剥離グラファイトの製造方法も提供される。

【選択図】 図1

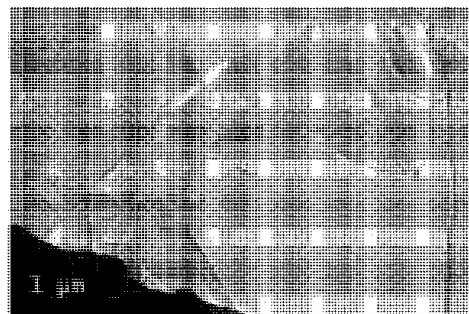


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グラフェン層を含むハロゲン化グラフェンナノプレートレットであって、前記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、(i) sp^2 炭素以外のいずれの元素または成分も含まないグラフェン層、及び(ii) ナノプレートレットの総重量に基づき臭素として計算される、ナノプレートレット中のハロゲンの総含有量が、約 5 重量 % 以下である実質的に欠陥のグラフェン層、を含む前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 2】

前記ナノプレートレットのグラフェン層の周囲に化学的に結合したハロゲンを有する請求項 1 に記載のハロゲン化グラフェンナノプレートレット。

10

【請求項 3】

前記ナノプレートレットのグラフェン層の周囲に化学的に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 ~ 2 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 4】

水中での分散性が向上した請求項 3 記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 5】

前記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 に記載のハロゲン化グラフェンナノプレートレット。

20

【請求項 6】

前記ナノプレートレットが、前記ナノプレートレットの総重量に基づいて、約 0.001 重量 % ~ 約 5 重量 % の範囲の総臭素含有量を有する請求項 5 に記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 7】

前記ナノプレートレットが、数層のグラフェンを含む請求項 5 に記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 8】

前記ナノプレートレットが 2 層のグラフェンを含む請求項 5 に記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

30

【請求項 9】

前記ナノプレートレットが、高分解能透過型電子顕微鏡法によって測定された約 0.335 nm の層間距離を有する請求項 7 または 8 に記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 10】

前記ナノプレートレットが、原子間力顕微鏡法によって測定された約 0.7 nm の厚さを有する 2 層のグラフェンを含む請求項 5 または 9 に記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 11】

不活性雰囲気下で約 800 までの温度で熱重量分析に付したときに無視できる重量損失を示す請求項 5 または 6 に記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

40

【請求項 12】

不活性雰囲気下で 900 にて熱重量分析に付したときに約 4 重量 % 以下の重量損失を示す請求項 5 または 6 に記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 13】

原子間力顕微鏡により測定された横方向のサイズが約 0.1 ~ 約 50 ミクロンの範囲にある請求項 5 に記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 14】

検出可能な化学的に結合した酸素不純物を有しない請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載のハロゲン化グラフェンナノプレートレット。

50

【請求項 15】

ハロゲン化剥離グラファイトの総重量に基づいて臭素として計算されたハロゲンの総含有量が、約 5 重量 % 以下であるハロゲン化剥離グラフェンナノプレートレット。

【請求項 16】

水と酸素の非存在下でハロゲン化剥離グラファイトを製造する方法であって、前記方法は：

I) 元素臭素、元素フッ素、一塩化ヨウ素、一臭化ヨウ素、一フッ化ヨウ素、及びこれらの任意の 2 つ以上の混合物から選択される二原子ハロゲンをグラファイトフレークと接触させてハロゲンインターカレートグラファイトを含む固体を形成し；そして

II) ハロゲンインターカレートグラファイトを酸素と水蒸気のない反応ゾーンに供給しながら、

(a) 約 400 以上の温度にハロゲンインターカレートグラファイトを急速に加熱し、ハロゲンインターカレートグラファイトを約 400 以上の温度に維持し、

(b) 前記反応ゾーン内で、 Br_2 、 F_2 、 ICl 、 IBr 、 IF 、またはこれらの任意の 2 つ以上の混合物から選択される二原子ハロゲンとハロゲンインターカレートグラファイトとの接触を維持し；そして

反応ゾーンからハロゲン化剥離グラファイトを引き抜き、

ハロゲン化剥離グラファイトにおけるハロゲン化剥離グラファイトの全重量を基準にして臭素として計算された総ハロゲン含有量が約 5 重量 % 以下であり；そして

III) 任意に、工程 I) 及び II) を 1 回以上順に繰り返すことを含む前記ハロゲン化剥離グラファイトを製造する方法。

【請求項 17】

IV) 前記ハロゲン化剥離グラファイトをハロゲン化グラフェンナノプレートレット解放処理に付してハロゲン化グラフェンナノプレートレットを形成し、そして

V) 任意に、工程 I)、II)、及び任意に、IV) を 1 回以上順に繰り返すことを含む請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記ハロゲンインターカレートグラファイトが流動床中で形成される請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

製造されたハロゲン化剥離グラファイトの、ハロゲン化剥離グラファイトの総重量に基づいて臭素として計算された総ハロゲン含有量が、約 0.001 重量 % ~ 約 5 重量 % の範囲にある請求項 16 に記載の方法。

【請求項 20】

製造されたハロゲン化グラフェンナノプレートレットの、ナノプレートレットの総重量に基づいて臭素として計算された総ハロゲン含有量が、約 0.001 重量 % ~ 約 5 重量 % の範囲にある請求項 17 に記載の方法。

【請求項 21】

前記グラファイトフレークが約 50 ミクロン以上の横方向寸法を有する請求項 16 ~ 19 のいずれかに記載の方法。

【請求項 22】

前記プロセスで使用される前記二原子ハロゲンが、元素臭素である請求項 16 ~ 20 のいずれかに記載の方法。

【請求項 23】

前記方法が連続プロセスとして行われる請求項 16 ~ 22 のいずれかに記載の方法。

【請求項 24】

前記方法がバッチプロセスとして行われる請求項 16 ~ 22 のいずれかに記載の方法。

【請求項 25】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットからなる電極を含むエネルギー貯蔵装置であって、前記ナノプレートレットが、グラフェン層を含み、且つナノプレートレットのグラフ

10

20

30

40

50

エン層の周囲を形成する炭素原子を除いて、(i) sp^2 炭素以外のいずれの元素または成分も含まないグラフェン層、及び(ii) ナノプレートレットの総重量に基づき、臭素として計算されるナノプレートレット中のハロゲンの総含有量が、約5重量%以下である実質的に欠陥のグラフェン層を含むことを特徴とする前記エネルギー貯蔵装置。

【請求項26】

前記エネルギー貯蔵装置が、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、リチウムイオンキャパシタ、スーパーキャパシタ、ナトリウムイオン電池、またはマグネシウムイオン電池である請求項25に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項27】

前記電極がアノードである請求項25に記載のエネルギー貯蔵装置。

10

【請求項28】

前記アノードがシリコンアノードである請求項27に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項29】

前記電極が、カーボンブラックを含有するアノードまたはカソードであり、そして臭素化グラフェンナノプレートレットが、アノードまたはカソード中のカーボンブラックの総重量を基準にして、アノードまたはカソード中に約0.1重量%以上のカーボンブラックを含む請求項25に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項30】

前記電極がカソードである請求項25に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項31】

前記エネルギー貯蔵装置が固体電解質を含む請求項25に記載のエネルギー貯蔵装置。

20

【請求項32】

前記アノードは、
炭素、ケイ素及び/または1つ以上のケイ素酸化物から選択される物質；
バインダー；
導電助剤；
カーボンブラック；及び
電流コレクタ

の内1つ以上を含む請求項27に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項33】

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25～32のいずれかに記載のエネルギー貯蔵装置。

30

【請求項34】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを約0.1～30重量%の範囲で含み、そして前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが、グラフェン層を含み、且つ前記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、(i) sp^2 炭素以外のいずれの元素または成分も含まないグラフェン層、及び(ii) 実質的に無欠陥のグラフェン層を有することを特徴とする、熱可塑性または熱硬化性組成物。

【請求項35】

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34に記載の組成物。

40

【請求項36】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含む潤滑剤組成物であって、前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが、グラフェン層を含み、そして前記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、(i) sp^2 炭素以外のいずれの元素または成分も含まないグラフェン層、及び(ii) 実質的に無欠陥のグラフェン層を有することを特徴とする、前記潤滑剤組成物。

【請求項37】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含む触媒系であって、前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが、グラフェン層を含み、そして前記ナノプレートレットのグラ

50

フェン層の周囲を形成する炭素原子を除いて、(i) sp^2 炭素以外のいずれの元素または成分も含まないグラフェン層、及び(ii)実質的に無欠陥のグラフェン層を有することを特徴とする、前記触媒系。

【請求項38】

前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが、炭素触媒、金属非含有触媒、光触媒、または触媒担体として使用される請求項37に記載の触媒系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

技術分野

本発明は、優れた特性を有する新規なハロゲン化グラフェンナノプレートレット、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新規な製造技術、及びこのようなハロゲン化グラフェンナノプレートレットに適した用途に関する。

【背景技術】

【0002】

背景

グラフェンナノプレートレットは、血小板形状を有するグラフェンの層からなるナノ粒子である。グラフェンナノプレートレットは、同様の用途に使用される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。

【0003】

当該技術分野で知られているグラフェンナノプレートレットの2つの主要な製造方法には、「ボトムアップ」と「トップダウン」がある。ボトムアップ法は、時間がかかり高価な化学蒸着等の方法で、一度に1原子または1層のグラフェンナノプレートレットを構築する。天然または合成グラファイトから始まる他の方法、トップダウン法は、多数の積み重ねられた層を数層または1層の粒子に分離するために様々なプロセスを使用する。剥離（「スコッチテープ」）、液相剥離、及びインターカレーション/剥離等のいくつかの一般的な技術が知られている。インターカレーション/剥離は、ある物質をグラファイトにインターカレーションし、その物質をグラファイトから蒸発または分解させる段階的プロセスであり、グラファイト層を膨張させ、分離し、剥離し、プレートレット（血小板）を形成する。様々な物質がグラファイトをインターカレーションするために当該技術分野で使用されている。

【0004】

いくつかのタイプのグラフェンナノプレートレットが市販されているが、優れた性能とイパビリティと共に優れた特性を有するグラフェンナノプレートレットが要望されている。本発明は、この要望を満たすものと考えられる。

【発明の概要】

【0005】

発明の概要

本発明は、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットであって、前記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、(i) sp^2 炭素以外のいずれの元素または成分も含まないグラフェン層、及び(ii)ナノプレートレットの総重量に基づき臭素として計算される、ナノプレートレット中のハロゲンの総含有量が、約5重量%以下である実質的に無欠陥のグラフェン層を含む前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを提供する。本発明はまた、ハロゲン化剥離グラファイトを提供する。剥離されたグラファイト中のハロゲンの総含有量は、ハロゲン化された剥離グラファイトの総重量に基づき臭素として計算され、約5重量%以下である。

【0006】

好ましい実施形態では、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的に結合したハロゲンを有するハロゲン化グラフェンナノプレートレットである。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

別の好ましい実施形態では、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的に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。

【 0 0 0 8 】

上記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットはまた、高純度であり、検出可能な化学的に結合した酸素不純物をほとんどまたは全く有しない。従って、本発明により得られるハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、「本来の (p r i s t i n e) 」との記述又は分類に適格である。さらに、本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、実質的にいかなる構造欠陥もない。これは、少なくとも部分的には、本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットの $s p^2$ グラフェン層の顕著な均一性及び構造的完全性に起因すると考えられる。これらのナノプレートレットのさらなる有利な特徴の中には、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較して優れた導電性及び優れた物理的特性がある。さらに、本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットの合成の間に溶媒を必要とせず、本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットを形成するために要求されるグラファイト酸化物形成のための中間工程もない。

10

【 0 0 0 9 】

本発明により、新しい合成プロセス技術も提供される。従って、そのプロセスの実施形態の1つでは、本発明は、ハロゲン化グラフェンプレートレットの連続的な製造方法を提供する。有利なことには、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本明細書に記載のプロセス技術は再現性があり、商業的規模で実施することができると考えられる。

20

【 0 0 1 0 】

従って、本発明は、その実施形態の1つでは、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、 $s p^2$ 炭素以外のいずれの元素または成分も含まないハロゲン化グラフェンナノプレートレットを製造する方法を提供する。これまで知られている限り、このようなハロゲン化ナノプレートレットは、いかなるプロセスによっても形成されたことはなく、初めてである。欠陥の無いことは、これらの製造に利用されるハロゲンを除いて、実質的に酸素または他の元素を含まない本発明のハロゲン化ナノプレートレットの高純度に、少なくとも部分的に起因すると考えられる。これらのハロゲン化グラフェンナノプレートレットのうち、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、すなわちハロゲン源として元素臭素 (Br_2) を用いて形成されたナノプレートレットである。

30

【 0 0 1 1 】

以下に記載するように、2層の臭素化グラフェンナノプレートレットが得られ、グラフェン層の周囲を形成する炭素原子を除いて、 $s p^2$ 炭素を唯一またはほぼ唯一の炭素として有することが分かった。これらの2層臭素化グラフェンナノプレートレットは、市販のナノプレートレットと比較して、より良好な導電性、より良好な物理的特性、及び他の非常に望ましい特性を示す。

【 0 0 1 2 】

本発明のこれら及び他の実施形態及び特徴は、以下の説明、図面、及び添付の特許請求の範囲からさらに明らかになるであろう。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 3 】

【 図 1 】 本発明の臭素化グラフェンナノプレートレットの一部の高分解能透過型電子顕微鏡 (T E M) 画像である。

【 図 2 】 本発明の方法で形成された一連の臭素インターカレートグラファイトの X 線粉末回折パターン、及びグラファイトの X 線粉末回折パターンのセットである。

【 図 3 】 本発明の2層臭素化グラフェンナノプレートレットの高分解能透過型電子顕微鏡 (T E M) 画像である。

50

【図 4】図 4 A は、本発明の方法で形成された、水中に分散された臭素化剥離グラファイトの写真である。図 4 B は、水面上のグラファイトの写真である。

【図 5】本発明の方法で製造された臭素化剥離グラファイトの窒素中の熱重量分析 (TGA) 結果と天然グラファイトの比較結果のグラフである。

【図 6】本発明の方法で製造された臭素化グラフェンナノプレートレットの空気中の熱重量分析 (TGA) 結果とグラファイト出発材料の比較結果のグラフである。

【発明の詳細な説明】

【0014】

本発明のさらなる詳細な説明

当該技術分野で知られているように、そして本明細書を通じて使用されているように、用語「インターカレーション」は、グラファイトの層の間に物質を置くことを意味する。用語「インターカレート剤」及び「インターカレント」は、本明細書全体にわたって交換可能に使用される。本明細書の全体にわたって使用され、当該技術分野で知られているように、用語「剥離」は、グラファイトの層間に存在する物質を除去し、グラファイト層の分離を増加させることを意味する。

【0015】

「本来 (pristine) のまたはほぼ本来の」とは、観察可能な損傷がないか、或いは、もし高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) または原子間力顕微鏡 (AFM) によって示されるようなグラフェン層の損傷が存在したとしても、そのような損傷は無視できるほどであり、即ち、考慮に値しないほどで重要ではない。例えば、このような損傷は、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観察可能な悪影響を及ぼさない。一般に、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットのいかなる損傷も、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが作製されるグラファイトに存在する損傷に由来する；グラファイト出発材料由来のいかなる損傷及び/または不純物も、生成物のハロゲン化グラフェンナノプレートレットに残る。

【0016】

本発明の実施において、インターカレート剤は二原子ハロゲン分子である。本明細書全体を通して使用される用語「二原子ハロゲン分子」及び「二原子ハロゲン」は、元素ハロゲン化合物及び二原子ハロゲン間化合物を含む。

【0017】

この文書全体を通して、 Br_2 は「元素臭素」と呼ばれ、 F_2 は「元素フッ素」と呼ばれることもある。

【0018】

本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットの形成に使用される二原子ハロゲン分子は、一般に、元素臭素 (Br_2)、元素フッ素 (F_2)、一塩化ヨウ素 (ICl)、一臭化ヨウ素 (IBr)、一フッ化ヨウ素 (IF) またはこれらのハロゲン化合物の 2 種以上の混合物である。臭素 (Br_2) は好ましい二原子ハロゲン分子である。

【0019】

本明細書を通して使用さ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「ハロゲン化」という用語は、グラフェンナノプレートレットの作製において Br_2 、 F_2 、 ICl 、 IBr 、 IF 、またはこれらの任意の組合せが使用されるグラフェンナノプレートレットを指す。同様に、ハロゲン化剥離グラファイトの場合、「ハロゲン化」という用語は、 Br_2 、 F_2 、 ICl 、 IBr 、 IF 、またはこれらの任意の組み合わせが剥離グラファイトの作製に使用される剥離グラファイトを指す。

【0020】

ハロゲン化剥離グラファイトは、本発明の実施形態であり、本発明の方法によって得ることができる。臭素化剥離グラファイトは、好ましいハロゲン化剥離グラファイトである。

【0021】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、本発明の一実施形態であり、本発明の方法によって得ることができる。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

10

20

30

40

50

化グラフェンナノプレートレットである。

【0022】

本発明の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、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、(i) sp^2 炭素以外のいかなる元素または成分も含まないグラフェン層、及び(ii)実質的に欠陥のないグラフェン層を有することを特徴とする。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総含有量は、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットの総重量に基づいて臭素として計算され、約5重量%以下である。

【0023】

「 sp^2 炭素以外の元素または成分も含まない」との語句は、不純物が、通常、ナノプレートレットの総重量に基づいて、百万分率(ppm; wt/wt)レベル以下であることを示す。典型的には、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%以下の酸素であり；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、グラファイト出発材料に由来する不純物であると考えられる。

10

【0024】

「実質的に欠陥のない」との句は、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が、正孔(hole)、五員環、及び七員環等の構造欠陥を実質的に含まないことを示す。

【0025】

いくつかの実施形態では、本発明の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的に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で化学的に結合することができるハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、及びこれらの混合物が含まれ；臭素が好ましい。

20

【0026】

本発明のナノプレートレットに存在するハロゲンの総量は変化し得るが、ナノプレートレット中のハロゲンの総含有量は約5重量%以下であり、好ましくは、使用される特定の二原子ハロゲン組成物の量及び原子重量によって決定されるナノプレートレットの総重量に基づいて、約0.001重量%～約5重量%の臭素の範囲にある全臭素含有量(または臭素として計算される)に等しい範囲である。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有量は、ナノプレートレットの総重量に基づいて約0.01重量%～約4重量%の臭素の範囲内の総臭素含有量に等しい範囲にある。いくつかの実施形態では、ナノプレートレット中のハロゲンの総含有量は、ナノプレートレットの総重量に基づいて、約0.001重量%～約5重量%の臭素、より好ましくは約0.01重量%～約4重量%の臭素の範囲にある総臭素含有量に等しい範囲にある。

30

【0027】

本発明のハロゲン化剥離グラファイト中に存在するハロゲンの総量は、変動してもよく、約5重量%以下、好ましくは、約0.001重量%～約5重量%の範囲内の総臭素含有量(または臭素として計算される)に相当する範囲であり、より好ましくは約0.01重量%～約4重量%の範囲であり、或いは好ましくは約0.001重量%～約5重量%の総ハロゲン含有量、より好ましくは約0.01重量%～約4重量%の範囲の総ハロゲン含有量を有し、この総ハロゲン含有量はハロゲン化剥離グラファイトの総重量に基づいて、臭素として計算される。

40

【0028】

本明細書全体を通じて使用される「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」との句及びハロゲンに関する類似語句は、特段の記載がない限り、その数値が臭素について計算されるハロゲンの量を指す。例えば、フッ素元素を使用してもよいが、ハロゲン化剥離グラファイト及び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、臭素の値として記載される。

50

【 0 0 2 9 】

本発明の好ましい実施形態では、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、数層のグラフェンを含む。「数層のグラフェン」とは、グループ分けされた積層の層状グラフェンナノプレートレットが、約 10 個までのグラフェン層、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。このような数層のグラフェンは、より多くの数のグラフェン層からなる対応するナノプレートレットと比較して、典型的に優れた特性を有する。2 層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 層臭素化グラフェンナノプレートレットが好ましい。

【 0 0 3 0 】

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) によって決定される層間の距離が約 0.335 nm である、数層または 2 層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。前記ナノプレートレットが 2 層グラフェンを含み、前記 2 層の厚さが原子間力顕微鏡法 (AFM) によって決定され、約 0.7 nm である臭素化グラフェンナノプレートレットも特に好ましい。

10

【 0 0 3 1 】

さらに、本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、原子間力顕微鏡 (AFM) により決定される横方向サイズが、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 ミクロンの範囲である。いくつかの用途では、約 1 ~ 約 20 ミクロンの横方向サイズがハロゲン化グラフェンナノプレートレットにとって好ましい。ハロゲン化グラフェンナノプレートレットでは、より大きな横方向サイズが、しばしば、より良好な導電性及び向上した物理的または機械的強度を提供する。横方向サイズは、層厚に垂直な方向のハロゲン化グラフェンナノプレートレットの線形サイズである。

20

【 0 0 3 2 】

本発明の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は、水中での分散性が向上している。この特性は、ナノプレートレットのグラフェン層の周囲に化学的に結合したハロゲンによってもたらされると理論付けられている。

【 0 0 3 3 】

本発明の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別の有利な特徴は、優れた熱安定性である。特に、臭素化グラフェンナノプレートレットは、不活性雰囲気下で約 800 までの温度で熱重量分析 (TGA) に付した場合の重量損失が無視できる程度である。不活性雰囲気下にて 900 で、臭素化グラフェンナノプレートレットの TGA 重量損失は、典型的には約 4 重量% 以下、通常約 3 重量% 以下である。さらに、本発明において、不活性雰囲気下での臭素化グラフェンナノプレートレットの TGA 減量温度は、臭素の量が増加するにつれて低下することが観察されている。不活性雰囲気は、例えば、ヘリウム、アルゴン、または窒素であり得るが、窒素が典型的に使用され、好ましい。

30

【 0 0 3 4 】

本発明の好ましい実施形態は、本明細書に記載の無水窒素雰囲気下で約 800 までの温度で熱重量分析 (TGA) に供されたときに無視できる重量損失しか有しないと同時に、向上した水中での分散性を有し、及び / または 2 層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。好ましくは、臭素化グラフェンナノプレートレットの TGA 重量損失は、900 において不活性雰囲気下で約 4 重量% 以下、より好ましくは 900 において不活性雰囲気下で約 3 重量% 以下である。

40

【 0 0 3 5 】

ハロゲン化剥離グラファイトは、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットの凝集層及び / または積み重ね層からなると考えられている。このため、ハロゲン化剥離グラファイトでは、ハロゲン含有量及びその好ましい態様は、総重量がハロゲン化剥離グラファイトの重量であることを除いて、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットについて記載したも

50

のと同じである。

【0036】

ハロゲン化剥離グラファイトを製造するための本発明の方法及びハロゲン化グラフェンナノプレートレットの製造方法の一部は、水及び酸素の非存在下で行われる。これらの方法は、

I) 元素臭素 (Br_2)、元素フッ素 (F_2)、一塩化ヨウ素 (ICl)、一臭化ヨウ素 (IBr)、一フッ化ヨウ素 (IF)、及びこれらの2種以上の混合物から選択される二原子ハロゲンを、グラファイトフレークと接触させてハロゲンインターカレートグラファイトを含む固体を形成し；及び

II) ハロゲンインターカレートグラファイトを酸素と水蒸気のない反応ゾーンに供給しながら、

(a) 約400 以上の温度にハロゲンインターカレートグラファイトを急速に加熱し、ハロゲンインターカレートグラファイトを約400 以上の温度に維持し、

(b) 前記反応ゾーン内で、 Br_2 、 F_2 、 ICl 、 IBr 、 IF 、またはこれらの任意の2つ以上の混合物から選択される二原子ハロゲンとハロゲンインターカレートグラファイトとの接触を維持し；そして

反応ゾーンからハロゲン化剥離グラファイトを引き抜き、

ハロゲン化剥離グラファイトの総ハロゲン含有量は、約5重量%以下であり；そして

III) 任意に、工程I) 及びII) を1回以上連続して繰り返し；

IV) 任意に、前記ハロゲン化剥離グラファイトをハロゲン化グラフェンナノプレートレット解放処理に付してハロゲン化グラフェンナノプレートレットを形成し、そして
V) 工程IV) を行う場合、任意に工程I)、II)、及び任意にIV) を1回以上順に繰り返すことを含む。

【0037】

ハロゲン化剥離グラファイトが所望の生成物である場合、ハロゲン化グラフェンナノプレートレット放出処理は行われない。

【0038】

本方法は、バッチプロセスとして、または連続プロセスとして行うことができる。連続プロセスとして実施される場合、ハロゲンインターカレートグラファイトの供給は連続的であることが好ましく、ハロゲン化剥離グラファイトの反応ゾーンからの引き抜きは、ハロゲンインターカレートグラファイトの反応ゾーンへの連続供給を可能にする速度であることが好ましい。供給が連続的である場合、供給物のわずかな中断は許容されるが、それは、中断の持続時間が反応において重大な混乱を引き起こさない程度に十分小さいという条件においてである。

【0039】

典型的には、本発明の方法の工程I) 及びII) が実施される環境は、湿気のない無酸素環境である。湿気のない無酸素環境は、使用する前に容器及び反応ゾーンをアルゴン、ヘリウム、または好ましくは窒素、等の不活性ガスでパージすることによって得ることができる。場合によっては、不活性ガス(アルゴン、ヘリウム、または好ましくは窒素)をキャリアガスとして使用することができる。本発明の方法の実施中、微量の酸素及び水(100部当たり数部のオーダー)は許容され得る。本方法の工程IV) は、湿気のない無酸素環境下で行う必要はない。

【0040】

明細書を通じて使用される「反応ゾーン」という用語は、ハロゲンインターカレートグラファイトが約400 以上で維持される領域を指す。本方法の工程II) は、チューブ反応器、例えばドロップ反応器のような反応器に供給されるハロゲンインターカレートグラファイトの急速加熱が可能な任意の反応器(反応ゾーン)で行うことができる。

【0041】

本発明の実施におけるグラファイト出発材料は、通常、粉末または好ましくはフレークの形態である。グラファイトの特定の形態(粉末、フレーク等)及びグラファイト源(天然

10

20

30

40

50

または合成)は、得られる結果に影響を与えないようである。グラファイトの平均粒径は約 $50\mu\text{m}$ (~ 270 標準U.S.メッシュ)以上である。好ましくは、グラファイトは約 $100\mu\text{m}$ (~ 140 標準U.S.メッシュ)以上の平均粒径を有する。より好ましくは、グラファイトは、約 $200\mu\text{m}$ (70 標準U.S.メッシュ)以上、さらに好ましくは約 $250\mu\text{m}$ (60 標準U.S.メッシュ)以上の平均粒径を有する。大きな平均粒径を有するグラファイトは、より多くの量の二原子ハロゲンがグラファイトにインターカレートされ、剥離がより容易に起こり、グラフェン層の数がより少ない生成物が得られることが分かった(より小さいグラファイトフレークと比較して)。約 $20\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有するグラファイトは、本発明の方法に付された時に、著しく膨張しないことも分かった。グラファイト出発材料中の欠陥及び/または不純物は、製品のハロゲン化剥離グラファイト及びハロゲン化グラフェンナノプレートレットに残る。

10

【0042】

膨張グラファイトは、市販されている製品であり、1セットのインターカレーション及び剥離工程の結果であり、その製造プロセスからいくらかの酸素を含み得る。商業的に入手可能な膨張グラファイトを本発明の方法に使用することができる。

【0043】

本発明の方法における二原子ハロゲン分子としては、通常、元素臭素(Br_2)、元素フッ素(F_2)、一塩化ヨウ素(ICl)、一臭化ヨウ素(IBr)、一フッ化ヨウ素(IF)またはこれらのハロゲン化合物の2種以上の混合物が挙げられる。これらの方法では、二原子ハロゲンとして元素臭素(Br_2)が好ましい。二原子ハロゲンが IF である場合、工程I)は、通常低温、一般に室温より低い温度で行われる。

20

【0044】

本方法の工程I)は、グラファイトと二原子ハロゲンとを接触させることによって行われる。本発明の実施において、二原子ハロゲンは、ガス状または液体状で 사용할ことができる。二原子ハロゲンは、ガスとして、または固体または液体として供給することができる。固体または液体は、次いでガス状にするために蒸発させられる。工程I)は、水及び酸素の非存在下で行われる。工程I)の間の温度は、通常周囲温度(約 $18\sim 25$)である。

【0045】

工程I)の好ましい実施形態では、グラファイトが流動床に入れられ、二原子ハロゲンガスがグラファイトの流動床を通して流れ、ハロゲンインターカレートグラファイトを形成する。

30

【0046】

工程II)において、ハロゲンインターカレーショングラファイトの剥離及びハロゲン化が起こり、ハロゲン化剥離グラファイトを形成する。工程II)において存在する二原子ハロゲンガスは、通常、ハロゲンインターカレートグラファイトの剥離によって提供される。工程II)は、水及び酸素の非存在下で行われる。

【0047】

ハロゲン化剥離グラファイトは、反応ゾーンを約 400 以上にすることによって、及び/または工程II)でハロゲン化剥離グラファイトを加熱することによって、 400 以上に急速に加熱され、維持される。工程II)における加熱としては、伝導、対流、及びハロゲンインターカレートグラファイトを放射線(例えば、赤外線またはマイクロ波)暴露すること、またはこれらの任意の組み合わせ等の方法が挙げられる。工程II)において、加熱は、好ましくは約 2 /秒以上、より好ましくは約 50 /秒以上、さらに好ましくは約 100 /秒以上、さらに好ましくは約 250 /秒以上の速度でなされる。好ましくは、加熱速度は、約 2 /秒 \sim 約 1000 /秒、より好ましくは約 50 /秒 \sim 約 1000 /秒、さらにより好ましくは約 250 /秒 \sim 約 1000 /秒の範囲である。

40

【0048】

工程II)において、滞留時間は、一般に、約 1 秒 \sim 約 5 時間、または約 1 秒 \sim 約 60 秒

50

、または約 0.1 分～約 2 時間、または約 1 時間～約 5 時間の範囲である。滞留時間が短いほど加熱速度が速く、滞留時間が長いほど加熱速度が遅くすることが好ましい。

【0049】

工程 I) 及び II) を繰り返す場合、好ましくは、グラファイトに対して工程 I) 及び II) の合計 3 セットを実施する (工程 I 及び II の 2 セットの追加)。所望により、より多くの (またはより少ない) 工程 I) 及び II) のセットを実施することができる。工程 I)、II) 及び IV) のセットを 1 回以上連続して繰り返す場合、グラファイトに対して工程 I)、II) 及び IV) の合計 3 セットを実施することが好ましい (工程 I)、II) 及び IV) の 2 セット追加)。所望により、より多くの (またはより少ない) 工程 I)、II) 及び IV) のセットを実施することができる。任意に、工程 I) 及び II) は、工程 IV) の後に 1 回以上繰り返すことができ、或いは工程 I) 及び II) のみと工程 I)、II) 及び IV) の繰り返しの組み合わせを行うことができる。

10

【0050】

グラファイト、ハロゲンインターカレートグラファイト、ハロゲン化剥離グラファイト、及び/またはハロゲン化グラフェンナノプレートレット等の粒子を移動させるための便利な方法は、それらを所望の位置に吹き込むことによるものである。グラファイト、ハロゲンインターカレートグラファイト、ハロゲン化剥離グラファイト、及び/またはハロゲン化グラフェンナノプレートレット等の固体粒子から二原子ハロゲンを分離するのに有用な装置は、サイクロンである。

20

【0051】

工程 I) 及び II) の圧力条件は、典型的には周囲圧力または過圧である；本方法は、減圧下または真空下で行うこともできる。過圧は、好ましくは約 15 p s i (1×10^5 P a) ～約 1000 p s i (6.9×10^6 P a)、より好ましくは約 20 p s i (1.4×10^5 P a) ～約 100 p s i (6.9×10^5 P a) の範囲である。本発明のいくつかの実施形態では、グラファイトは、例えば、約 5 トール (6.6×10^2 P a) ～約 700 トール (9.3×10^4 P a)、より好ましくは約 10 トール (1.3×10^3 P a) ～約 600 トール (8×10^4 P a) の減圧下であり得る。

30

【0052】

周囲圧力において、工程 II) における反応ゾーン内の温度は、典型的には約 400 以上、好ましくは約 400 ～約 1200、より好ましくは約 600 ～約 1100、さらに好ましくは約 750 ～約 1000 である。工程 II) を減圧下で実施する場合、より低い温度を用いることができる。一般に、反応ゾーン内の温度は約 3000 未満である。

40

【0053】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを形成する場合、ハロゲン化された剥離グラファイトは、ハロゲン化グラフェンナノプレートレット解放プロセスに付され、これは典型的には 1 つ以上の粒子サイズ低減技術である；2 つ以上の粒子サイズ縮小技術を使用する場合、これらの技術を組み合わせることができる。粒径減少技術には、磨砕 (g r i n d i n g)、乾式または湿式粉碎 (m i l l i n g)、高剪断混合、及び超音波処理が含まれるが、これらに限定されない。ハロゲン化グラフェンナノプレートレットの粉碎または磨砕及び超音波処理を行う場合、磨砕または粉碎は好ましくは超音波処理の前に行われる。超音波処理のための溶媒は、典型的には、1 種以上の極性モノプロトン性溶媒である。超音波処理に適した溶媒としては、N - メチル - 2 - ピロリジノン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等が挙げられる。実際、超音波処理工程では、水さえも、任意に及び好ましくは界面活性剤と共に用いることができる。1 種以上のイオン性及び/または非イオン性界面活性剤を使用することができ；適切な界面活性剤は当該技術分野において公知である。超音波処理されたハロゲン化グラフェンナノプレートレットを溶媒から分離するために、従来の分離技術 (例えば、ろ過または遠心分離) を使用することができる。

50

【0054】

ハロゲン化剥離グラファイトまたはハロゲン化グラフェンナノプレートレットを水不含有

50

び／または酸素不含の環境に保つ必要はない。

【 0 0 5 5 】

本方法の最後に、ハロゲン化剥離グラファイト（所望により）、またはハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、通常はスラリー、ウェットケーキまたは粉末の形態で収集される。粉末形態の場合、ハロゲン化剥離グラファイトまたはハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、フィルターまたは他の粒子収集装置によって捕捉することができる。

【 0 0 5 6 】

本方法中にハロゲンインターカレートグラファイトから放出される二原子ハロゲンガスは、本方法の工程 I I) の後に反応ゾーンから除去することができる。所望により、本方法中に放出された二原子ハロゲンガスを回収し、任意に本方法にリサイクルすることができる。

10

【 0 0 5 7 】

ここで図を参照すると、上記のように、図 1 は、本発明の臭素化グラフェンナノプレートレットの一部の高分解能透過電子顕微鏡（T E M）画像であり、この T E M 画像は、臭素化された本発明で得られたグラフェンナノプレートレットの大きい横方向サイズを示す。

【 0 0 5 8 】

図 2 には、本発明の方法で形成された一連の臭素インターカレートグラファイトの一連の X 線粉末回折パターンと、グラファイトのパターンが示されている。このシリーズでは、固定量のグラファイトを、元素状臭素とその量を増加させながら反応／接触させた。パターンは、最上部から最後から 2 番目のトレースまで、臭素の最低量から最高量まで配置されて、底部のトレースはグラファイト用である。X 線回折パターンが示されている生成物は、本発明の方法の工程 I) で製造された臭素インターカレートグラファイトである；下記の実施例 2 も参照。

20

【 0 0 5 9 】

図 3 において、高分解能透過型電子顕微鏡（T E M）画像は、本発明の 2 層臭素化グラフェンナノプレートレットの 2 つの層を、画像中の 2 つの平行な尾根または線として示している；両者の間の距離は約 0 . 3 3 5 n m と決定された（実施例 2 参照）。

【 0 0 6 0 】

図 4 A 及び 4 B は上面図である。図 4 A の水中の臭素化剥離グラファイトと、図 4 B のグラファイト及び水との比較は、図 4 A のサンプルが、臭素化された剥離グラファイトの水中への分散のために、塊状の質感を有することを示している。対照的に、図 4 B のサンプルは、グラファイトが水の表面上にあるため、滑らかな質感を有する。ハロゲン化剥離グラファイト（例えば、臭素化剥離グラファイト）は、本発明の方法の工程 I I) の生成物である；下記の実施例 2 も参照。

30

【 0 0 6 1 】

図 5 において、臭素化剥離グラファイトの N₂ 下での T G A は、それが非常に望ましい熱特性を有することを示している。臭素化剥離グラファイトの T G A 結果とグラファイトの結果とを比較すると、臭素化剥離グラファイトはグラファイトと同様の熱的挙動を有することが示されている。図 5 の臭素化剥離グラファイトは、本発明の方法の工程 I)、I I) 及び I I I) のように作製された。下記の実施例 2 も参照。

40

【 0 0 6 2 】

図 6 は、本発明の臭素化グラフェンナノプレートレットの空気中の T G A 重量損失が、グラファイト出発物質の空気中の T G A 重量損失と同様であることを示している。下記の実施例 2 を参照。

【 0 0 6 3 】

これに関連して、本発明の臭素化グラフェンナノプレートレットについて、分散性及び熱的挙動は、臭素化剥離グラファイトについて見出される水及び T G A の結果における分散性と非常に類似すると予想される。換言すれば、本発明の方法の工程 I V) におけるハロゲン化グラフェン解放手順は、水中分散性または熱的挙動に影響を及ぼすとは予想されない。

50

【 0 0 6 4 】

本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、その性能ケイバビリティ向上のために、小規模（例えば、携帯電話及び自動車用電池等のリチウムイオン電池のアノード用途）から大規模（質量エネルギーの貯蔵、例えば発電所）、または電池及び蓄電池等のエネルギー貯蔵装置までのエネルギー貯蔵装置に使用する能力を有する。これに関連して、本発明によって提供されるハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、開発中の様々なエネルギー貯蔵用途に使用できることを示唆していると考えるのは合理的である。このようなエネルギー貯蔵用途の例としては、シリコンアノード、固体電解質、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キャパシタ装置が挙げられる。このような装置の1つ以上が、リチウムイオン技術より性能が優れている可能性があると考えられる。

10

【 0 0 6 5 】

本発明のいくつかの実施形態では、本発明の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たエネルギー貯蔵装置が提供される。電極は、アノードまたはカソードであり得る。電極がアノードである場合、それはシリコンアノードでもよい。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、リチウム硫黄電池、リチウムイオンキャパシタ、スーパーキャパシタ、ナトリウムイオン電池、またはマグネシウムイオン電池に存在することができる。

20

【 0 0 6 6 】

いくつかの実施形態では、電極は、カーボンブラック（アノード中の活物質；カソード中の添加剤）を含有するアノードまたはカソードであり、この場合ハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、アノードまたはカソード中にカーボンブラックを、アノードまたはカソードにおけるカーボンブラックの総重量に基づいて、約0.1重量%以上含む。好ましくは、アノードは約0.1重量%～約98重量%のハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含み、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。

【 0 0 6 7 】

他の実施形態では、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含む電極は、さらに：
炭素、ケイ素及び/または1つ以上のケイ素酸化物から選択される少なくとも1つの物質
；
バインダー；
導電助剤；
カーボンブラック；及び
電流コレクタ
の1つ以上を含む。

30

【 0 0 6 8 】

好ましくは、電極はアノードであり；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。また、電極中には約0.1重量%以上のハロゲン化グラフェンナノプレートレットの量が好ましい。これらの実施形態では、アノードはバインダーを含むことが好ましい。典型的なバインダーとしては、スチレンブタジエンゴム及びポリフッ化ビニリデン（PVDF；ポリフッ化ビニリデンとも呼ばれる）が挙げられる。これらのアノードの好ましい実施形態では、改善として、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、導電助剤及び/またはカーボンブラックの約10重量%～約100重量%の代わりに有すること、あるいは、改善として、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、炭素、ケイ素、及び/または1つ以上の酸化ケイ素の約1重量%以上の代わりに有することが挙げられる。

40

【 0 0 6 9 】

本明細書を通じて使用されるエネルギー貯蔵装置に関連する用語「炭素」は、天然グラフ

50

ァイト、精製天然グラファイト、合成グラファイト、硬質炭素、軟質炭素、カーボンブラック、またはそれらの任意の組合せを指す。

【0070】

いくつかのエネルギー貯蔵装置では、本発明の臭素化グラフェンナノプレートレットは、電極（カソードまたはアノードのいずれか）の電流コレクタとして機能することができ、他のエネルギー貯蔵装置では、本発明の臭素化グラフェンナノプレートレットは、電極内の導電性添加剤として機能することができる。

【0071】

いくつかの熱硬化性組成物または熱可塑性組成物において、本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、熱管理添加剤として機能することができる。他の熱硬化性または熱可塑性組成物において、本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、導電性添加剤として機能することができる。さらに他の熱硬化性または熱可塑性組成物において、本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、物理的特性向上添加剤として機能し得る。

10

【0072】

本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、様々な用途の潤滑剤組成物においても有用であり得る。これに関連して、従来の弾性流体潤滑剤の欠点、及び表面粗さの研磨及び減摩のための潤滑剤の欠点については、米国特許第8,865,113号を参照。

【0073】

本発明のハロゲン化グラフェンナノプレートレットは、ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを炭素触媒、金属不含触媒、光触媒、または触媒担体として使用できる触媒系に使用することもできる。

20

【0074】

以下の実施例は、例示のために提示されており、本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0075】

サンプルの特性評価および性能試験

実施例に記載された実験作業では、使用されたサンプルを、それらの物理的特性及び性能を評価するために、以下の方法によって分析した。

【0076】

原子間力顕微鏡（AFM）- 使用されたAFM装置は、Bruker Corporation（Billerica, MA）がScanAsyst（登録商標）モードでScanAsyst（登録商標）プローブを用いて製造したDimension Icon（登録商標）AFMであった。高解像度カメラとX-Yポジショニングにより、迅速かつ効率的なサンプルナビゲーションが可能になる。サンプルをジメチルホルムアミド（DMF）に分散させ、マイカにコーティングし、AFMで分析した。

30

【0077】

高分解能透過電子顕微鏡（TEM）- JEOL 2100 Lab6 TEM（JEOL USA, Peabody, MA）を使用した。動作パラメータには、イメージングのための200 kVの加速電圧と、元素分析のためのTEM（Oxford Instruments plc, 英国）のためのエネルギー分散分光法（EDS）が含まれる。サンプルをまずジメチルホルムアミド（DMF）に分散させ、銅グリッド上にコーティングした。

40

【0078】

走査型電子顕微鏡（SEM）- 電子イメージング及び元素マイクロアナリシスをJSM 6300FXV（JEOL USA, Peabody, MA）走査型電子顕微鏡において5~25 keVで行った。試験の前に、試験片を金または炭素の薄い層で被覆した。エネルギー分散型X線スペクトルは、Si（Li）検出器を有するエネルギー分散型X線分光計を備えたInca（登録商標）システム（Oxford Instruments plc, 英国）を使用して得られ、上記Si（Li）検出器は、PentaFET Si（Li）検出器（メーカー不明）と呼ばれる低ノイズ接合電界効果トランジスタと電荷回復

50

メカニズムを組み込んだ5端子デバイスを備えている。半定量的濃度は観察された強度から算出された。値の精度は、プラスまたはマイナス20%と見積もられている。全ての値は重量%である。

【0079】

粉末X線回折計(XRD用) - 使用したサンプルホルダーには、Oリングで密封されたポリメチルメタクリレート(PMMA)ドームで隔離することができるマウント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が含まれていた。密着性を改良するために、プレートを高真空グリース(Apiezon(登録商標); M&I Materials Ltd., 英国)の非常に薄いフィルムで被覆し、粉末サンプルを迅速にプレート上に広げ、ガラススライドで平らにした。ドームとOリングを取り付け、アセンブリを回折計に移した。エネルギー分散型一次元検出器(Lynx Eye XE検出器; Bruker Corp., Billerica, MA)を備えたD8 Advance(Bruker Corp., Billerica, MA)でCu K線を用いて回折データを取得した。反復走査は、 0.04° ステップサイズ及び1ステップ当たり0.5秒の計数時間で、 $100 \sim 140^\circ 2\theta$ の角度範囲にわたって行った。1スキャンあたりの総時間は8.7分であった。ピークプロファイル分析は、Jade 9.0ソフトウェア(Materials Data Incorporated, Livermore, CA)を用いて行った。

10

【0080】

N₂等温線 - 液体窒素温度77Kで窒素吸着を測定するために、加速表面積及び多孔度測定システム(モデル番号ASAP 2420; Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA)を使用した。窒素吸着量を、適用された蒸気圧の関数として測定し、関数は吸着等温線を含んでいた。BET(Brunauer-Emmett-Teller)表面積は窒素吸着等温線に由来した。

20

【0081】

TGA - このTGA分析は、グローブボックスの内側に配置されたオートサンプラー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)を備えた同時DSC/TGA分析器を用いて行われた。サンプルを120°Cで20分間予備乾燥し、窒素または空気の流れの下、10°C/分で850°Cまで加熱した。残りの重量を温度とともに記録した。

30

【0082】

リチウムイオン電池試験 - エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(50/50)中1Mリチウムヘキサフルオロホスフェート溶液(EC/DMC中のLiPF₆)の電解質を用いて半電池試験を行った; 試験された電圧範囲は0~3Vである。アノードは、後述するように試験サンプルで作製され、リチウムを対極として用いた。市販の電池グレードのグラファイトをベースラインとして試験した。

【0083】

活物質として、グラファイトまたは50/50のグラファイト/臭素化グラフェンナノプレートレットのいずれかを、N-メチル-2-ピロリジノン(NMP)中の結合剤(ポリビニリデンフルオリド; PVDF)及びカーボンブラックと混合し、得られたペーストを、例えばMTIコーポレーションから入手可能なドクターブレード(Doctor Blade)を用いて銅箔(厚さ約20ミクロン)上にコーティングし、それから約2cmの直径の複数のコインセルを組み立てた。異なる充電/放電速度での容量を、8チャンネルバッテリーアナライザ(0.002-1mA、最大5V; モデル番号BST8-WA, MTI Corporation, Richmond, CA)を用いて測定した。

40

【0084】

スーパーキャパシタ試験 - このスーパーキャパシタ試験は、EC/DMC(50/50)中の2Mリチウムビス-(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(LiTFSI)の電

50

解質を用いて行い、試験した電圧範囲は0～2.5Vであった。約800m²/gの表面積の市販の粉末活性炭(PAC)をベースラインとして使用した。活物質として、市販のPACまたはPACと臭素化グラフェンナノプレートレットとの混合物のいずれかを、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)中のバインダーのポリフッ化ビニリデン(PVDF)及びカーボンブラックと混合し、得られたペーストを、ドクターブレードを用いて銅 фоль (約20ミクロンの厚さを有する)にコーティングし、それから約2cmの直径の複数のコイン型電池を組み立てた。サイクリックボルタンメトリー(CV)曲線は、0～2.5Vで20mV/s走査速度でポテンシオスタット(モデル番号SP-150, Bio-Logic Science Instruments SAS, Claix, フランス)で測定し、20回繰り返した。20回目の放電曲線の積分からキャパシタンスを計算した。

10

【0085】

実施例 1

35%の300ミクロンより大きい粒子及び85%の180ミクロンより大きい粒子を有する天然グラファイト(Asbury Carbons, Asbury, New Jersey)の個々に2グラムであるいくつかサンプルを、0.2mL、0.3mL、0.5mL、1mL、1.5mLまたは3mLの液体臭素(Br₂)で室温において24時間接触させる。24時間後、バイアル中の臭素蒸気濃度が増加するにつれて、臭素蒸気からのバイアル中の色が濃くなった。得られた臭素インターカレート物質をX線粉末回折(XRD)により分析した。図2に見られるように、目で観察可能な量の臭素蒸気で、異なる臭素インターカレート化合物が形成された。液体臭素の存在によって示されるように、臭素蒸気が飽和に達すると、「段階-2」の臭素インターカレートグラファイトが形成した。これらの実施例の残りの全てのインターカレーション工程において、特に言及した場合を除いて、段階-2の臭素インターカレートグラファイトを得るためにインターカレーション工程中に飽和臭素蒸気圧を維持した。

20

【0086】

実施例 2

実施例1で使用したのと同じ粒径の天然グラファイト(4g)を、4gの液体臭素と室温で64時間接触させた。過剰の液体臭素が存在し、段階-2の臭素インターカレートグラファイトの形成を確実にした。全ての段階-2の臭素インターカレートグラファイトを、窒素で予めパージしたドロップチューブ反応器(直径5cm)に、反応器を900に維持しながら45分間にわたって連続的に供給した。反応器の温度を900に保ちながら、臭素蒸気圧をドロップ反応器中で60分間維持した。反応器中の固体物質を窒素流で冷却した。

30

【0087】

冷却した固体材料の一部(3g)を、液体臭素(4g)と室温で16時間接触させ、過剰の液体臭素を存在させることにより、段階-2の臭素インターカレートグラファイトの形成を確実にした。次いで、この段階-2の臭素インターカレートグラファイトの全てを、窒素で予めパージしたドロップチューブ反応器(直径5cm)に30分以内に連続的に供給した。段階-2の臭素インターカレートグラファイトの供給中、反応器を900に維持した。反応器の温度を900に保ちながら、臭素蒸気圧をドロップ反応器で60分間維持した。反応器中の固体物質を窒素流で冷却した。

40

【0088】

今得られた冷却した固体材料の一部(2g)を、液体臭素(2.5g)と室温で16時間接触させ、過剰の液体臭素を存在させることにより、段階-2の臭素インターカレートグラファイトを確実に形成させた。次いで、この段階-2の臭素インターカレートグラファイトの全てを、窒素で予めパージしたドロップチューブ反応器(直径5cm)に20分以内に連続的に供給した。段階-2の臭素インターカレートグラファイトの供給中、反応器を900に維持した。反応器の温度を900に保ちながら、臭素の蒸気圧をドロップ反応器中で60分間維持した。反応器中の固体物質を窒素流で冷却した。

50

【0089】

今得られた冷却した固体材料の一部をジメチルホルムアミド（DMF）中に分散させ、6分間超音波処理した後、TEM及びAFMで分析した。TEM分析の結果、臭素化グラフェンナノプレートレットは2層のグラフェンを含み、TEM分析では2つのグラフェン層間の距離（d002）は約0.335 nmであること（図3参照）を示しており、これはグラフェン層がグラフェン層中では欠陥がなく、sp²炭素のみを含有していることを意味している。AFM分析は、サンプルが2層グラフェンを含み、また、2層グラフェンの厚さが約0.7 nmであることも示し、これにより、グラフェン層は欠陥がなく、グラフェン層内にはsp²炭素のみが存在することが確認された。

【0090】

EDS分析は、サンプル中に0.9重量%の臭素、並びに97.7重量%の炭素、1.3重量%の酸素、及び0.1重量%の塩素が存在することを明らかにした。

【0091】

サンプルは、少なくとも4ミクロンを超える横方向サイズを有する2層臭素化グラフェンナノプレートレットを含むことが見出された。サンプルはまた、約9ミクロンの横方向サイズを有する4層臭素化グラフェンナノプレートレットも含んでいた。

【0092】

第3セットのインターカレーション及び剥離工程からの冷却された固体材料の一部を、超音波処理に付するのではなく、窒素下でTGAに付した。800 °Cまでのサンプルの重量損失は約<1%であった。グラファイト出発材料の一部もTGAによって分析した。グラファイトからの重量損失はN₂中で800 °Cまで無視できるものであった。従って、800 °CまでのN₂における無視できる重量損失は、本発明の臭素化グラフェンナノプレートレットの別の特有の特徴であると結論づけられた。

【0093】

第3セットのインターカレーション及び剥離工程からの冷却された固体材料の一部を、超音波処理に付するのではなく、空气中でTGAに付した。サンプルの重量損失は約700 °Cで始まった。グラファイト出発材料の一部もTGAによって分析した。グラファイトからの重量損失も、空气中において約700 °Cで始まることが観察された。図6を参照。

【0094】

第3セットのインターカレーション及び剥離工程からの冷却された固体材料の別の一部（0.2グラム）及びグラファイト（0.2グラム）を別々の250 mL量の水と混合した。冷却された固体材料（臭素化剥離グラファイト）は水中に容易に分散し、一方グラファイトは水の上に浮かんた。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で高い分散性を有することを示している。

【0095】

実施例3

実施例1で使用したのと同じ粒径の天然グラファイト（4 g）を6 gの液体臭素と室温で48時間接触させた。過剰の液体臭素が存在しているので、段階-2の臭素インターカレートグラファイトの形成を確実にした。段階-2の臭素インターカレートグラファイトの全てを、窒素で予めパージしたドロップチューブ反応器（直径5 cm）に、反応器を900 °Cに維持しながら、60分間かけて連続的に供給した。反応器の温度を900 °Cに保ちながら、臭素の蒸気圧をドロップ反応器中で60分間維持した。反応器中の固体物質を窒素流で冷却した。

【0096】

冷却した固体材料の一部（3 g）を、室温で16時間、液体臭素（4.5 g）と接触させ、過剰の液体臭素を存在させることにより、段階-2の臭素インターカレートグラファイトの形成を確実にした。次いで、この段階-2の臭素インターカレートグラファイトの全てを、窒素で予めパージしたドロップチューブ反応器（直径5 cm）に30分間連続的に供給した。段階-2の臭素インターカレートグラファイトの供給中、反応器を900 °Cに維持した。反応器の温度を900 °Cに保ちながら、臭素の蒸気圧をドロップ反応器中で3

10

20

30

40

50

0 分間維持した。反応器中の固体物質を窒素流で冷却した。

【0097】

今得られた冷却された固体材料の一部(2 g)を室温で24時間、液体臭素(3 g)と接触させ、過剰の液体臭素を存在させることにより、段階-2の臭素インターカレートグラファイトの形成を確実にした。次いで、この段階-2臭素インターカレートグラファイトの全てを、窒素で予めパージしたドロップチューブ反応器(直径5 cm)に20分間連続的に供給した。段階-2の臭素インターカレートグラファイトの供給中、反応器を900に維持した。反応器の温度を900に保ちながら、臭素の蒸気圧をドロップ反応器中で60分間維持した。反応器中の固体物質を窒素流で冷却した。

【0098】

第3セットのインターカレーション及び剥離工程からの冷却された固体材料の一部を、臭素含有量のための湿潤滴定法によって分析したところ、サンプル中に2.5重量%の臭素が存在していた。

【0099】

第3セットのインターカレーション及び剥離工程からの冷却された固体材料の一部(1 g)を50 mLのNMPと混合し、超音波処理し、次いでろ過して臭素化グラフェンナノプレートレットを得た。フィルターケーキを130で12時間真空乾燥した。

【0100】

実施例4

実施例3で得た臭素化グラフェンナノプレートレット(0.4 g)、グラファイト(0.4 g)、カーボンブラック(0.1 g)及びPVDF(0.1 g)をNMP中で混合し、銅箔上にコーティングした。直径2 cmの6個のコイン電池を、リチウムイオン電池試験用の銅箔上のこのコーティングからのアノードを用いて組み立てた。電池は最初にC/20で1回、次いでC/2で20回、その後10Cで500回の充放電を行った。20サイクル目のC/2充放電率での電池の平均容量は、活物質1 g当たり210 mAh、及び臭素化グラフェンナノプレートレット1 g当たり262 mAhであり、そして500サイクル目の10C充放電率での電池の平均容量は、活物質1 g当たり64 mAh、及び臭素化グラフェンナノプレートレット1 g当たり98 mAhである。

【0101】

比較例1

グラファイト(0.8 g)、カーボンブラック(0.1 g)、及びPVDF(0.1 g)をNMP中で混合し、銅箔上にコーティングした。直径2 cmの6個のコイン電池を、Liイオン電池試験用のこのコーティングからのアノードを用いて組み立てた。細胞は最初にC/20で1回、次いでC/2で20回、次いで10Cで500回の充放電を行った。20サイクル目のC/2充放電率における電池の平均容量は、活物質(グラファイト)1 g当たり159 mAhであり、500サイクル目の10C充放電率における電池の平均容量は活物質(グラファイト)の30 mAh/gであった。

【0102】

実施例5

実施例3で得た臭素化グラフェンナノプレートレット(0.2 g)、粉末活性炭(0.6 g)、カーボンブラック(0.1 g)及びPVDF(0.1 g)をNMP中で混合し、銅箔上にコーティングした。スーパーキャパシタの試験のために、直径2 cmの9個の対称コイン電池をこのコーティングからの両電極を用いて組み立てた。電池の平均静電容量は、活物質1 gあたり46.5 Fであった。

【0103】

実施例6

実施例3で得た臭素化グラフェンナノプレートレット(0.1 g)、粉末活性炭(0.8 g)及びPVDF(0.1 g)をNMP中で混合し、銅箔上にコーティングした。スーパーキャパシタの試験のために、直径2 cmの9個の対称コイン電池を、このコーティングからの両電極を用いて組み立てた。電池の平均静電容量は活物質1 g当たり63 Fである

10

20

30

40

50

。

【 0 1 0 4 】

比較例 2

粉末状の活性炭（ 0 . 8 g ）、カーボンブラック（ 0 . 1 g ）及び P V D F （ 0 . 1 g ）を N M P 中で混合し、銅箔上にコーティングした。スーパーキャパシタの試験のために、直径 2 c m の 9 個の対称コイン電池をこのコーティングからの両電極を用いて組み立てた。電池の平均静電容量は活物質 1 g あたり 5 3 F である。

【 0 1 0 5 】

本明細書及び特許請求の範囲のどこかにおいて化学名または化学式で言及される成分は、単数形または複数形で言及されているかどうかにかかわらず、それらが化学名または化学種によって示される別の物質（例えば、別の成分、溶媒等）と接触する前に存在しているとみなされる。どのような化学的な変化、変換、及び / または反応が、得られる混合物または溶液中で起こるとしても、このような変化、変換、及び / または反応は本開示に従い求められる条件の下で特定の成分と一緒にもたらす自然な結果であるので、問題にはならない。従って、成分は、所望の操作の実施、または所望の組成物の形成に関連して結びついた構成要素とみなされる。また、以下の特許請求の範囲が、たとえ、現時点での物質、成分及び / または構成要素を言及しているとしても（「 c o m p r i s e s （含む）」、「 i s （である）」等）、その言及は、本開示に従って、1 つ以上の他の物質、成分、及び / または構成要素と最初に接触、混合または混合される直前の時点で存在していた物質、成分または構成要素に対してである。従って、本開示に従い、かつ化学者の通常の技術を用いて実施される場合、物質、成分または構成要素が、接触、混合または混合操作の過程で化学反応または変換によって本来の同一性を失っているかもしれないとの懸念は、実際的で無い。

【 0 1 0 6 】

本発明は、本明細書に記載された材料及び / または手順を含むか、それらからなるか、またはそれらから実質的になることができる。

【 0 1 0 7 】

本明細書で使用される場合、本発明の組成物中の成分の量を部分変更するか、或いは本発明の方法において使用される、用語「約」は、例えば、実際の世界における濃縮液または使用溶液を調製するために使用される典型的な測定手順及び液体取り扱い手順により；これらの手順における偶発的な誤りにより；組成物を製造するためにまたは方法の実施のために使用される成分の製造、供給源、または純度における差異により；及びそのほかにより起こる数量の変化に言及している。用語「約」はまた、特定の初期混合物から得られる組成物の異なる平衡条件に起因して起こる異なる量も包含する。用語「約」によって修飾されているかどうかにかかわらず、請求項はその量と同等のものを含む。

【 0 1 0 8 】

本明細書中で使用される、冠詞「 a 」または「 a n 」は、明示的に別段に示されている場合を除いて、説明または特許請求の範囲を限定することを意図したものではなく、冠詞が言及する単一の要素に対する限定、説明、または請求項と解釈されるべきではない。むしろ、本明細書中で使用されている冠詞「 a 」または「 a n 」は、その本文がそうでないことを明示的に示していない限り、1 つ以上のそのような要素を包含するように意図されている。

【 0 1 0 9 】

本発明は、その実施においてかなりの変動を受けやすい。このため、前述の説明は、本発明を限定するものではなく、本発明を上記の特定の例示に限定するものと解釈すべきではない。

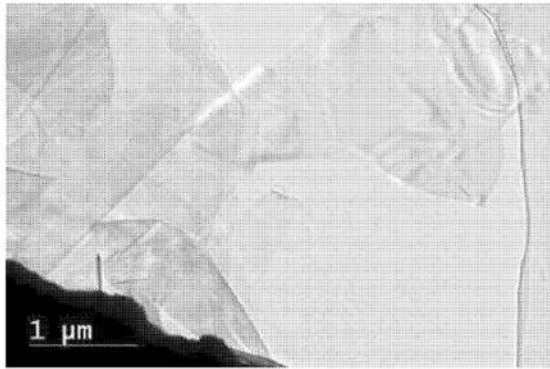
10

20

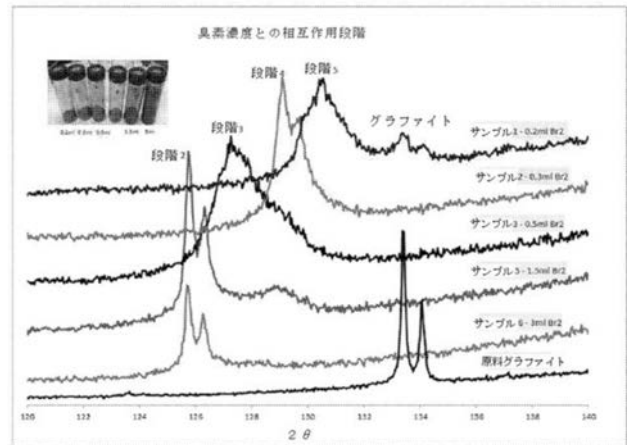
30

40

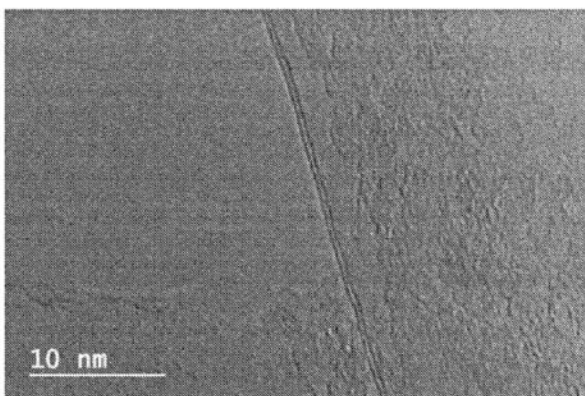
【図 1】



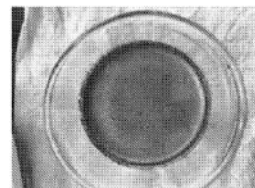
【図 2】



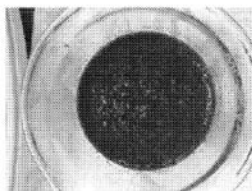
【図 3】



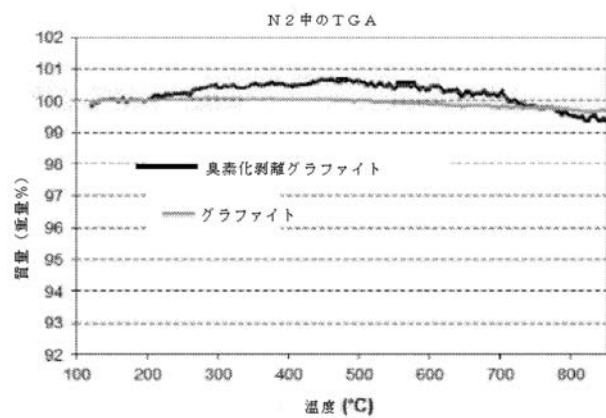
【図 4 B】



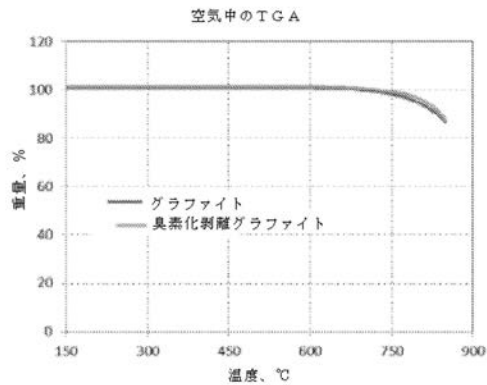
【図 4 A】



【図 5】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成30年1月5日(2018.1.5)

【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】

グラフェン層を含むハロゲン化グラフェンナノプレートレットであって、前記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、(i) sp^2 炭素以外のいずれの元素または成分も含まないグラフェン層、及び(ii) ナノプレートレットの総重量に基づき臭素として計算される、ナノプレートレット中のハロゲンの総含有量が、約 5 重量% 以下である実質的に欠陥のグラフェン層、を含む前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 2】

前記ナノプレートレットのグラフェン層の周囲に化学的に結合したハロゲンを有する請求項 1 に記載のハロゲン化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 3】

前記ナノプレートレットのグラフェン層の周囲に化学的に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 ~ 2 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 4】

前記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 に記載のハロゲン化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 5】

前記ナノプレートレットが、前記ナノプレートレットの総重量に基づいて、約 0.001 重量%～約 5 重量%の範囲の総臭素含有量を有する請求項 4 に記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 6】

前記ナノプレートレットが、数層のグラフェン、好ましくは 2 層のグラフェン、を含む請求項 4 に記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 7】

前記ナノプレートレットが、高分解能透過型電子顕微鏡法によって測定された約 0.335 nm の層間距離を有する請求項 6 に記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 8】

前記ナノプレートレットが、原子間力顕微鏡法によって測定された約 0.7 nm の厚さを有する 2 層のグラフェンを含む請求項 4 または 7 に記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 9】

不活性雰囲気下で 900℃にて熱重量分析に付したときに約 4 重量%以下の重量損失を示す請求項 4 または 5 に記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 10】

原子間力顕微鏡により測定された横方向のサイズが約 0.1～約 50 ミクロンの範囲にある請求項 4 に記載の臭素化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 11】

検出可能な化学的に結合した酸素不純物を有しない請求項 1～10 のいずれかに記載のハロゲン化グラフェンナノプレートレット。

【請求項 12】

ハロゲン化剥離グラファイトの総重量に基づいて臭素として計算されたハロゲンの総含有量が、約 5 重量%以下であるハロゲン化剥離グラフェンナノプレートレット。

【請求項 13】

水と酸素の非存在下でハロゲン化剥離グラファイトを製造する方法であって、前記方法は：

I) 元素臭素、元素フッ素、一塩化ヨウ素、一臭化ヨウ素、一フッ化ヨウ素、及びこれらの任意の 2 つ以上の混合物から選択される二原子ハロゲンをグラファイトフレークと接触させてハロゲンインターカレートグラファイトを含む固体を形成し；そして

II) ハロゲンインターカレートグラファイトを酸素と水蒸気のない反応ゾーンに供給しながら、

(a) 約 400℃以上の温度にハロゲンインターカレートグラファイトを急速に加熱し、ハロゲンインターカレートグラファイトを約 400℃以上の温度に維持し、

(b) 前記反応ゾーン内で、Br₂、F₂、ICl、IBr、IF、またはこれらの任意の 2 つ以上の混合物から選択される二原子ハロゲンとハロゲンインターカレートグラファイトとの接触を維持し；そして

反応ゾーンからハロゲン化剥離グラファイトを引き抜き、

ハロゲン化剥離グラファイトにおけるハロゲン化剥離グラファイトの全重量を基準にして臭素として計算された総ハロゲン含有量が約 5 重量%以下であり；そして

III) 任意に、工程 I) 及び II) を 1 回以上順に繰り返すことを含む前記ハロゲン化剥離グラファイトを製造する方法。

【請求項 14】

IV) 前記ハロゲン化剥離グラファイトをハロゲン化グラフェンナノプレートレット解放処理に付してハロゲン化グラフェンナノプレートレットを形成し、そして

V) 任意に、工程 I)、II)、及び任意に、IV) を 1 回以上順に繰り返すことを含む請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記ハロゲンインターカレートグラファイトが流動床中で形成され、製造されたハロゲン化剥離グラファイトの、ハロゲン化剥離グラファイトの総重量に基づいて臭素として計算された総ハロゲン含有量が、約 0.001 重量% ~ 約 5 重量% の範囲にある請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

製造されたハロゲン化グラフェンナノプレートレットの、ナノプレートレットの総重量に基づいて臭素として計算された総ハロゲン含有量が、約 0.001 重量% ~ 約 5 重量% の範囲にある請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

前記グラファイトフレークが約 50 ミクロン以上の横方向寸法を有する請求項 13 ~ 15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

前記プロセスで使用される前記二原子ハロゲンが、元素臭素である請求項 13 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 19】

前記方法が連続プロセスとして行われる請求項 13 ~ 18 のいずれかに記載の方法。

【請求項 20】

前記方法がバッチプロセスとして行われる請求項 13 ~ 18 のいずれかに記載の方法。

【請求項 21】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットからなる電極を含むエネルギー貯蔵装置であって、前記ナノプレートレットが、グラフェン層を含み、且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、(i) sp^2 炭素以外のいずれの元素または成分も含まないグラフェン層、及び (ii) ナノプレートレットの総重量に基づき、臭素として計算されるナノプレートレット中のハロゲンの総含有量が、約 5 重量% 以下である実質的に無欠陥のグラフェン層を含むことを特徴とする前記エネルギー貯蔵装置。

【請求項 22】

前記エネルギー貯蔵装置が、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、リチウムイオンキャパシタ、スーパーキャパシタ、ナトリウムイオン電池、またはマグネシウムイオン電池である請求項 21 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 23】

前記電極がアノードまたはカソードである請求項 21 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 24】

前記アノードがシリコンアノードであるか、あるいは前記アノードが、炭素、ケイ素及び/または 1 つ以上のケイ素酸化物から選択される物質；

バインダー；

導電助剤；

カーボンブラック；及び

電流コレクタ

の内 1 つ以上を含む請求項 23 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 25】

前記電極が、カーボンブラックを含有するアノードまたはカソードであり、そして臭素化グラフェンナノプレートレットが、アノードまたはカソード中のカーボンブラックの総重量を基準にして、アノードまたはカソード中に約 0.1 重量% 以上のカーボンブラックを含む請求項 21 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 26】

前記エネルギー貯蔵装置が固体電解質を含む請求項 21 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 27】

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 21 ~ 26 のいずれかに記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 28】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを約 0.1 ~ 30 重量%の範囲で含み、そして前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが、グラフェン層を含み、且つ前記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、(i) sp^2 炭素以外のいずれの元素または成分も含まないグラフェン層、及び(ii)実質的に無欠陥のグラフェン層を有することを特徴とする、熱可塑性または熱硬化性組成物。

【請求項 29】

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 28 に記載の組成物。

【請求項 30】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含む潤滑剤組成物であって、前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが、グラフェン層を含み、そして前記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、(i) sp^2 炭素以外のいずれの元素または成分も含まないグラフェン層、及び(ii)実質的に無欠陥のグラフェン層を有することを特徴とする、前記潤滑剤組成物。

【請求項 31】

ハロゲン化グラフェンナノプレートレットを含む触媒系であって、前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが、グラフェン層を含み、そして前記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、(i) sp^2 炭素以外のいずれの元素または成分も含まないグラフェン層、及び(ii)実質的に無欠陥のグラフェン層を有することを特徴とする、前記触媒系。

【請求項 32】

前記ハロゲン化グラフェンナノプレートレットが、炭素触媒、金属非含有触媒、光触媒、または触媒担体として使用される請求項 31 に記載の触媒系。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2016/040369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B31/04 B01J27/08 B01J27/20 H01M4/133
ADD.

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)

C01B B01J H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JIAN ZHENG ET AL: "Production of Graphite Chloride and Bromide Using Microwave Sparks", SCIENTIFIC REPORTS, vol. 2, 17 September 2012 (2012-09-17), XP055303203, DOI: 10.1038/srep00662	1-33
Y	page 1, lines 1-23 page 2, left-hand column, line 2 - right-hand column, line 17; figures 1,2 page 3, left-hand column, line 1 - right-hand column, line 17 figure 3 page 4, right-hand column, line 18 - page 5, right-hand column, line 13 Methods; page 5 - page 6 the whole document ----- -/--	34-38

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"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

19 September 2016

Date of mailing of the international search report

28/09/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Follens, Lana

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/040369

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JAMES R. GAIER ET AL: "Effects of milling brominated P-100 graphite fibers", JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, vol. 2, no. 02, 1 April 1987 (1987-04-01), pages 195-200, XP055303178, US	1-15
A	ISSN: 0884-2914, DOI: 10.1557/JMR.1987.0195 page 195, left-hand column, lines 5-8 page 195, right-hand column, line 9 - page 196, left-hand column, line 3 table II page 200, left-hand column, line 36 - right-hand column, line 13 the whole document	16-38
X	----- FAN LIWEI ET AL: "One-step synthesis of chlorinated graphene by plasma enhanced chemical vapor deposition", APPLIED SURFACE SCIENCE, vol. 347, 28 April 2015 (2015-04-28), pages 632-635, XP029160262, ISSN: 0169-4332, DOI: 10.1016/J.APSUSC.2015.04.147	1,2,14
A	page 632, left-hand column, lines 1-13 page 633, left-hand column, lines 1-8; figures 1,3 4. Conclusions; page 634 the whole document	3-13, 15-38
X	----- WIDENKVIST E ET AL: "FAST TRACK COMMUNICATION; Mild sonochemical exfoliation of bromine-intercalated graphite: a new route towards graphene", JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING LTD, GB, vol. 42, no. 11, 15 May 2009 (2009-05-15), page 112003, XP020158291, ISSN: 0022-3727	1-15
A	2. Results and discussion; pages 2-3; figures 1,2,3 the whole document	16-38
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/040369

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TANAIKE OSAMU ET AL: "Exfoliation of graphite by pyrolysis of bromine-graphite intercalation compounds in a vacuum glass", JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, vol. 73, no. 12, 6 November 2011 (2011-11-06), pages 1420-1423, XP028944991, ISSN: 0022-3697, DOI: 10.1016/J.JPCS.2011.10.046	15-24
A	2. Experimental; page 1420 - page 1421; figures 1,3 page 1422, right-hand column, line 5 - page 1423, left-hand column, line 8 the whole document	1-14, 25-38
X	----- US 2008/206124 A1 (JANG BOR Z [US] ET AL) 28 August 2008 (2008-08-28)	1-24
A	paragraphs [0026] - [0030], [0034] - [0051]; figure 2; example 1 the whole document	25-38
Y	----- CHUNG D D L: "Review Exfoliation of graphite", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DORDRECHT, vol. 22, no. 12, 1 December 1987 (1987-12-01), pages 4190-4198, XP001276874, ISSN: 0022-2461	34-38
A	2. Applications of exfoliated graphite; page 4190 - page 4191 the whole document	1-33

Information on patent family members

PCT/US2016/040369

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 M 4/48 (2010.01)	H 0 1 M	4/48	5 H 0 5 0	
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z	
H 0 1 M 12/08 (2006.01)	H 0 1 M	12/08	K	
H 0 1 M 4/134 (2010.01)	H 0 1 M	4/134		
H 0 1 M 4/133 (2010.01)	H 0 1 M	4/133		
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13		
C 0 1 B 32/19 (2017.01)	C 0 1 B	32/19		
H 0 1 G 11/06 (2013.01)	H 0 1 G	11/06		
H 0 1 G 11/36 (2013.01)	H 0 1 G	11/36		
C 1 0 N 30/06 (2006.01)	C 1 0 N	30:06		
C 1 0 N 40/00 (2006.01)	C 1 0 N	40:00	Z	

(81)指定国 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,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,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

(72)発明者 カドルマス , クランシー・アール

アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 7 9 1 ザカリー・ウォーターオークドライブ 4 0 3 1

(72)発明者 オデイ , ジョセフ・エム

アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 8 0 9 バトンルージュ・フォックスゲートドライブ 9 0 4 8

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA27 AB07 AC02A AC02B AC03A AC03B AC19B AC25A AC25B
AC27A AC27B AD23 AD24 AD25 AD35 AD37 AD40 BA02 BC02
BC23 BC41 CB26
4H104 AA04A LA03 PA50
4J037 AA01 CA05 DD05 EE25 FF11
5E078 AA01 AB01 AB06 BA13 BA18 BA44 BA53 BB33
5H032 AA01 AS02
5H050 AA08 AA12 BA15 BA16 BA17 BA20 CA11 CA15 CB02 CB07
CB08 CB11 DA10 EA10 FA17 GA02 GA26 GA28 HA01 HA04
HA13