

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7206114号
(P7206114)

(45)発行日 令和5年1月17日(2023.1.17)

(24)登録日 令和5年1月6日(2023.1.6)

(51)Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/38 (2006.01)
H O 1 M 4/36 (2006.01)
H O 1 M 4/40 (2006.01)
H O 1 M 4/587 (2010.01)
H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 4/38 Z
H O 1 M 4/36 A
H O 1 M 4/40
H O 1 M 4/587
H O 1 M 10/052

請求項の数 22 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-563660(P2018-563660)
(86)(22)出願日 平成29年6月1日(2017.6.1)
(65)公表番号 特表2019-521476(P2019-521476A)
(43)公表日 令和1年7月25日(2019.7.25)
(86)国際出願番号 PCT/US2017/035484
(87)国際公開番号 WO2017/213959
(87)国際公開日 平成29年12月14日(2017.12.14)
審査請求日 令和2年3月18日(2020.3.18)
(31)優先権主張番号 15/175,715
(32)優先日 平成28年6月7日(2016.6.7)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者 518190776
ナノテク インストゥルメンツ, インコー
ポレイテッド
N a n o t e k I n s t r u m e n t s
, I n c .
アメリカ合衆国 オハイオ州 4 5 4 0 4
, デイトン, マクックアヴェニュー 1 2
4 0
(74)代理人 110001302
特許業務法人北青山インターナショナル
ツアーム, アルナ
(72)発明者
アメリカ合衆国 オハイオ州 4 5 0 6 6
, スプリングボロ, ピーキンロード 2 7
4 9

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 集積化3Dグラフェン-炭素-金属ハイブリッドフォームをベースとした電極を有するアルカリ
金属電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

アノード、カソード、前記アノードおよび前記カソードとイオンの接触する電解質、なら
びに前記アノードおよび前記カソードを電子的に分離する任意の多孔性セパレーターを
有するアルカリ金属電池において、前記アノードは、複数の細孔、細孔壁、および前記細
孔に存在するまたは前記細孔壁に堆積されたリチウム吸着金属またはナトリウム吸着金属
から構成される集積化3Dグラフェン-黒鉛-金属ハイブリッドフォームを含み、前記リ
チウム吸着金属は、リチウム金属電池において、Au、Ag、Mg、Zn、Ti、Na、
K、Al、Fe、Mn、Co、Ni、Sn、V、Cr、またはそれらの合金からなる群か
ら選択され、または、前記ナトリウム吸着金属は、ナトリウム金属電池において、Au、
Ag、Mg、Zn、Ti、Li、K、Al、Fe、Mn、Co、Ni、Sn、V、Cr、
またはそれらの合金からなる群から選択され、前記集積化3Dグラフェン-黒鉛-金属ハ
イブリッドフォームの総重量の0.1%~50%の量であり、前記細孔壁は、1/200
~1/2のグラフェンに対する黒鉛の重量比を有する黒鉛によって化学的に結合された単
層または数層のグラフェンシートを含み、前記数層のグラフェンシートは、X線回折で測
定される0.3354nm~0.40nmの面間間隔d₀₀₂を有する2~10層の積層
グラフェン面を有し、前記単層または数層のグラフェンシートは、実質的にゼロ%の非炭
素元素を有する純粋なグラフェン材料、または、0.001重量%~25重量%の非炭素
元素を有する非純粋なグラフェン材料を含み、前記非純粋なグラフェンは、グラフェン酸
化物、グラフェンフッ化物、グラフェン塩化物、グラフェン臭化物、グラフェンヨウ化物

10

20

、水素化グラフェン、窒素化グラフェン、ドープトグラフェン、化学官能化グラフェン、またはそれらの組合せから選択されることを特徴とするアルカリ金属電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のアルカリ金属電池において、前記アノードと接触するさらなる別個の離散アノード集電体と、前記カソードと接触する別個の離散カソード集電体と、をさらに含むことを特徴とするアルカリ金属電池。

【請求項 3】

請求項 1 に記載のアルカリ金属電池において、前記カソードは、複数の細孔および細孔壁から構成される集積化 3 D グラフェン—黒鉛ハイブリッドフォームを含み、前記カソードの細孔壁は、 $1/200 \sim 1/2$ のグラフェンに対する黒鉛の重量比を有する黒鉛によって化学的に結合された単層または数層のグラフェンシートを含み、前記数層のグラフェンシートは、X 線回折で測定される $0.3354 \text{ nm} \sim 0.40 \text{ nm}$ の面間間隔 d_{002} を有する 2 ～ 10 層の積層グラフェン面を有し、前記単層または数層のグラフェンシートは、実質的にゼロ%の非炭素元素を有する純粋なグラフェン材料、または、 $0.001 \text{ 重量} \% \sim 25 \text{ 重量} \%$ の非炭素元素を有する非純粋なグラフェン材料を含み、前記非純粋なグラフェンは、グラフェン酸化物、グラフェンフッ化物、グラフェン塩化物、グラフェン臭化物、グラフェンヨウ化物、水素化グラフェン、窒素化グラフェン、ドープトグラフェン、化学官能化グラフェン、またはそれらの組合せから選択されることを特徴とするアルカリ金属電池。

10

【請求項 4】

請求項 1 に記載のアルカリ金属電池において、前記集積化 3 D グラフェン—黒鉛—金属ハイブリッドフォームは、前記金属を用いずに測定した場合、 $0.005 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ の密度、 $50 \sim 3,200 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積、単位比重当たり少なくとも 200 W/mK の熱伝導率、および／または単位比重当たり $2,000 \text{ S/cm}$ 以上の電気導電率を有することを特徴とする、アルカリ金属電池。

20

【請求項 5】

請求項 1 に記載のアルカリ金属電池において、前記細孔壁は、純粋なグラフェンを含み、前記金属を用いずに測定した場合、前記集積化 3 D グラフェン—黒鉛—金属ハイブリッドフォームは、 $0.1 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ の密度、 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ の平均細孔サイズ、および $300 \text{ m}^2/\text{g} \sim 3,200 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有することを特徴とするアルカリ金属電池。

30

【請求項 6】

請求項 1 に記載のアルカリ金属電池において、前記細孔壁は、非純粋なグラフェン材料を含み、前記集積化 3 D グラフェン—黒鉛—金属ハイブリッドフォームは、 $0.01 \text{ 重量} \% \sim 20 \text{ 重量} \%$ の範囲の非炭素元素の含有量を含み、前記非炭素元素は、酸素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、窒素、水素またはホウ素から選択される元素を含むことを特徴するアルカリ金属電池。

【請求項 7】

請求項 1 に記載のアルカリ金属電池において、前記集積化 3 D グラフェン—黒鉛—金属ハイブリッドフォームは、前記金属を用いずに測定した場合、 $1 \text{ 重量} \%$ 未満の酸素含有量または非炭素含有量を有し、前記細孔壁は、 0.35 nm 未満のグラフェン間隔、単位比重当たり少なくとも 250 W/mK の熱伝導率、および／または単位比重当たり 2500 S/cm 以上の電気導電率を有することを特徴するアルカリ金属電池。

40

【請求項 8】

請求項 1 に記載のアルカリ金属電池において、前記集積化 3 D グラフェン—黒鉛—金属ハイブリッドフォームは、前記金属を用いずに測定した場合、 $0.01 \text{ 重量} \%$ 未満の酸素含有量または非炭素含有量を有し、前記細孔壁は、 0.34 nm 未満のグラフェン間隔を有する積層グラフェン面、単位比重当たり少なくとも 300 W/mK の熱伝導率、および／または単位比重当たり $3,000 \text{ S/cm}$ 以上の電気導電率を含むことを特徴するアルカリ金属電池。

50

【請求項 9】

請求項 1 に記載のアルカリ金属電池において、前記集積化 3 D グラフェン—黒鉛—金属ハイブリッドフォームは、前記金属を用いずに測定した場合、0. 0 1 重量%以下の酸素含有量または非炭素含有量を有し、前記細孔壁は、0. 3 3 6 n m未満のグラフェン間の間隔を有する積層グラフェン面、単位比重当たり少なくとも 3 5 0 W/mKの熱伝導率、および/または単位比重当たり 3, 5 0 0 S/cm以上の電気導電率を含むことを特徴するアルカリ金属電池。

【請求項 1 0】

請求項 1 に記載のアルカリ金属電池において、前記集積化 3 D グラフェン—黒鉛—金属ハイブリッドフォームは、前記金属を用いずに測定した場合、0. 3 3 6 n m未満のグラフェン間の間隔を有する積層グラフェン面、単位比重当たり 4 0 0 W/mK超の熱伝導率、および/または単位比重当たり 4, 0 0 0 S/cm超の電気導電率を含む細孔壁を有することを特徴するアルカリ金属電池。

10

【請求項 1 1】

請求項 1 に記載のアルカリ金属電池において、前記細孔壁は、0. 3 3 7 n m未満のグラフェン間の間隔を有する積層グラフェン面を含むことを特徴するアルカリ金属電池。

【請求項 1 2】

請求項 1 に記載のアルカリ金属電池において、前記細孔壁は、相互接続されたグラフェン面の 3 D 網目構造を含むことを特徴するアルカリ金属電池。

【請求項 1 3】

請求項 1 に記載のアルカリ金属電池において、前記集積化 3 D グラフェン—黒鉛—金属ハイブリッドフォームは、前記金属を用いずに測定した場合、0. 8 g/cm³より高い物理密度および 8 0 0 m²/g より大きい比表面積を有することを特徴するアルカリ金属電池。

20

【請求項 1 4】

請求項 1 に記載のアルカリ金属電池において、前記集積化 3 D グラフェン—黒鉛—金属ハイブリッドフォームは、前記金属を用いずに測定した場合、1. 0 g/cm³より高い物理密度および 5 0 0 m²/g より大きい比表面積を有することを特徴するアルカリ金属電池。

【請求項 1 5】

請求項 1 に記載のアルカリ金属電池を製造するための方法において、前記集積化 3 D グラフェン—黒鉛—金属ハイブリッドフォームは、前記電池が製造される前にリチウムまたはナトリウムで予め充填される、または前記アノードがリチウム供給源またはナトリウム供給源をさらに含むことを特徴する方法。

30

【請求項 1 6】

請求項 1 5 に記載の方法において、前記リチウム供給源は、リチウム合金中に 8 0 重量%以上のリチウム元素を有するリチウム金属またはリチウム合金の箔、粒子、またはフィラメントから選択される、または、前記ナトリウム供給源は、ナトリウム合金中に 8 0 重量%以上のナトリウム元素を有するナトリウム金属またはナトリウム合金の箔、粒子またはフィラメントから選択されることを特徴する方法。

40

【請求項 1 7】

複数の細孔、細孔壁、および前記細孔に存在するまたは前記細孔壁に堆積されたりチウム吸着金属またはナトリウム吸着金属から構成される集積化 3 D グラフェン—黒鉛—金属ハイブリッドフォームを含むアルカリ金属電池電極において、前記リチウム吸着金属は、リチウム金属電池において、Au、Ag、Mg、Zn、Ti、Na、K、Al、Fe、Mn、Co、Ni、Sn、V、Cr、またはそれらの合金から選択され、あるいは、前記ナトリウム吸着金属は、ナトリウム金属電池において、Au、Ag、Mg、Zn、Ti、Li、K、Al、Fe、Mn、Co、Ni、Sn、V、Cr、またはそれらの合金から選択され、前記集積化 3 D グラフェン—黒鉛—金属ハイブリッドフォームの総重量の 0. 1 %～5 0 %の量であり、前記細孔壁は、1/2 0 0～1/2 のグラフェンに対する黒鉛の重量

50

比を有する黒鉛によって化学的に結合された単層または数層のグラフェンシートを含み、前記数層のグラフェンシートは、X線回折で測定される $0.3354\text{ nm} \sim 0.40\text{ nm}$ の面間間隔 d_{002} を有する2～10層の積層グラフェン面を有し、前記単層または数層のグラフェンシートは、実質的にゼロ%の非炭素元素を有する純粋なグラフェン材料、または、 $0.001\text{ 重量}\% \sim 25\text{ 重量}\%$ の非炭素元素を有する非純粋なグラフェン材料を含み、前記非純粋なグラフェン材料は、グラフェン酸化物、グラフェンフッ化物、グラフェン塩化物、グラフェン臭化物、グラフェンヨウ化物、水素化グラフェン、窒素化グラフェン、ドーパドグラフェン、化学官能化グラフェン、またはそれらの組合せから選択されることを特徴するアルカリ金属電池電極。

【請求項18】

10

カソード、請求項17に記載の電極を含むアノード、前記アノードおよび前記カソードを電子的に分離する任意の多孔性セパレーター、および／または前記アノードおよび前記カソードとイオンの接触する電解質を有するアルカリ金属電池を製造するための方法において、前記集積化3Dグラフェン-黒鉛-金属ハイブリッドフォームは、前記リチウム吸着金属に対するリチウムの重量比または前記ナトリウム吸着金属に対するナトリウムの重量比は、 $1/100$ から $100/1$ である程度で、電池製造の前にリチウムまたはナトリウムで予め充填されていることを特徴する方法。

【請求項19】

請求項17に記載のアルカリ金属電池電極を製造するためのプロセスにおいて、

(a) エネルギー衝撃装置の衝撃チャンバにて黒鉛材料の複数の粒子および固体ポリマー担体材料の複数の粒子を混合して混合物を形成する工程と、

20

(b) 前記エネルギー衝撃装置を、前記黒鉛材料からグラフェンシートを剥離し、前記グラフェンシートを前記固体ポリマー担体材料の複数の粒子の表面に移動させて、前記衝撃チャンバ内でグラフェンコートされたまたはグラフェン包埋された前記固体ポリマー担体材料の複数の粒子を生成するのに十分な長さの時間の周波数および強度で動作させる工程と、

(c) 前記衝撃チャンバから前記グラフェンコートまたはグラフェン包埋された前記固体ポリマー担体材料の複数の粒子を回収する工程と、

(d) 前記グラフェンコートまたはグラフェン包埋された前記固体ポリマー担体材料の複数の粒子を前記リチウム吸着金属または前記金属の前駆体と混合して混合物を形成する工程と、

30

(e) 前記混合物をシート、フィルム、ロッドまたはフィラメント構造体に固化させる工程と、

(f) 前記構造体を熱分解して、前記固体ポリマー担体材料の複数の粒子のポリマーを、細孔、および前記グラフェンシートを結合させる炭素または黒鉛に熱変換して、前記集積化3Dグラフェン-黒鉛-金属ハイブリッドフォームのシート、フィルム、ロッドまたはフィラメントを形成する工程と、
を含むことを特徴とするプロセス。

【請求項20】

請求項17に記載のアルカリ金属電池電極を製造するためのプロセスにおいて、

40

(A) エネルギー衝撃装置の衝撃チャンバにて黒鉛材料の複数の粒子、固体ポリマー担体材料の複数の粒子、および粉碎媒体粒子を混合して混合物を形成する工程と、

(B) 前記エネルギー衝撃装置を、前記粉碎媒体粒子が、前記黒鉛材料粒子に衝撃を与え、前記黒鉛材料粒子からグラフェンシートを剥離し、前記グラフェンシートを前記固体ポリマー担体材料の複数の粒子の表面に移動させて、前記衝撃チャンバ内でグラフェンコートされたまたはグラフェン包埋された前記固体ポリマー担体材料の複数の粒子を生成するのに十分な長さの時間の周波数および強度で動作させる工程と、

(C) 前記衝撃チャンバから前記グラフェンコートまたはグラフェン包埋された前記固体ポリマー担体材料の複数の粒子を回収する工程と、

(D) 前記グラフェンコートまたはグラフェン包埋された前記固体ポリマー担体材料の複

50

数の粒子を前記リチウム吸着金属または前記金属の前駆体と混合して混合物を形成する工程と、

(E) 前記混合物をシート、フィルム、ロッドまたはフィラメント構造体に固化させる工程と、

(F) 前記構造体を熱分解して、前記固体ポリマー担体材料の複数の粒子のポリマーを、細孔、および前記グラフェンシートを結合させる炭素または黒鉛に熱変換して、前記集積化3Dグラフェン-黒鉛-金属ハイブリッドフォームのシート、フィルム、ロッドまたはフィラメントを形成する工程と、
を含むことを特徴とするプロセス。

【請求項21】

請求項19に記載のプロセスにおいて、前記混合物を固化させる前記工程(e)は、ロールツーロール方式で行われ、シート、フィルム、またはフィラメントのロールを形成し、これを熱分解して、前記集積化3Dグラフェン-黒鉛-金属ハイブリッドフォームのシート、フィルム、またはフィラメントを形成することを特徴とするプロセス。

【請求項22】

アルカリ金属電池の連続シート、フィルム、またはフィラメントを製造するプロセスにおいて、アノード層、セパレーター/電解質層、およびカソード層を積層する工程を含み、前記アノード層は、請求項19のプロセスによって製造された前記集積化3Dグラフェン-黒鉛-金属ハイブリッドフォームのシート、フィルム、ロッドまたはフィラメントを含むことを特徴とするプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、参照により本明細書に組み込まれる、2016年6月7日に出願された米国特許出願第15/175,715号明細書の優先権を主張する。

【0002】

本発明は、一般的に、アルカリ金属電池（例えば、リチウム金属電池またはナトリウム金属電池）の分野に関し、より詳細には、集積化3Dグラフェン-炭素-金属ハイブリッドフォームをベースとした電極を有するリチウムまたはナトリウム金属二次電池、ならびにこの電極および電池を製造するためのプロセスに関する。

【背景技術】

【0003】

アルカリ金属二次電池に関する批評的総括

充電式リチウムイオン(Li-ion)およびリチウム金属電池（例えば、リチウム硫黄、リチウム金属空気、およびリチウム金属酸化物電池）は、電気自動車(EV)、ハイブリッド電気自動車(HEV)、ならびにラップトップコンピュータおよび携帯電話などのポータブル電子機器における有望な電源としてみなされている。金属元素としてのリチウムは、任意の他の金属と比較して最も高い容量(3,861mAh/g)を有する。したがって、一般的に、リチウム金属電池は、リチウムイオン電池よりもはるかに高いエネルギー密度を有する。同様に、ナトリウム金属電池は、対応するナトリウムイオン電池より高いエネルギーを有する。

【0004】

歴史的に、充電式リチウム金属電池は、リチウム金属アノードと対になった、カソード活物質として、 TiS_2 、 MoS_2 、 MnO_2 、 CoO_2 、および V_2O_5 などの非リチウム化合物を用いて製造された。電池が放電される場合、リチウム金属アノードから電解質を通してカソードにリチウムイオンが移動し、カソードがリチウム化された。残念ながら、充放電を繰り返すと、リチウム金属は、アノードにデンドライトを形成し、これは最終的に成長してセパレーターを貫通し、内部短絡および爆発を引き起こした。この課題と関連した一連の事故の結果、こうした種類の二次電池の製造は、1990年代初期に止められた。

10

20

30

40

50

【0005】

これらの安全問題を解決するため、電解質またはアノードが改質されたいくつかの別の方法が提案された。第1の方法は、アノードとしてリチウム金属を黒鉛（リチウム挿入材料）と置き換えることを伴う。こうした電池の操作は、それぞれ、アノードおよびカソードで2つのリチウム挿入化合物の間にリチウムイオンを往復させることを伴い、それゆえ、「リチウムイオン電池」という名称である。おそらく、金属状態ではなくイオン状態のリチウムの存在のために、リチウムイオン電池は、本質的にリチウム金属電池より安全である。第2の方法では、液体電解質を乾燥したポリマー電解質で置き換えることを伴い、リチウム固体ポリマー電解質（ Li-SPE ）電池をもたらす。しかしながら、 Li-SPE は、典型的には、 80°C までの動作温度が必要なため、非常に限られた用途で見られている。第3の方法は、デンドライトの貫通におそらく耐性である固体電解質の使用を伴うが、固体電解質は、通常、室温で過度に低いリチウムイオン導電率を示す。この固体電解質方法の代替としては、デンドライトの貫通を止めるために、アノード活物質層とセパレーター層の間に硬質な固体保護層を使用することであるが、また、この典型的にはセラミック材料をベースとした層は、低いイオン導電率を有し、リチウム金属電池で作製し実施することは、困難であり費用が高い。さらに、このような硬質な脆い層を実施することは、現在のリチウム電池の製造プロセスおよび設備と適合しない。

10

【0006】

リチウムイオン（ Li-ion ）電池は、電気駆動車両用の有望なエネルギー貯蔵装置であるが、現況技術のリチウムイオン電池は、未だに費用と性能の目標を達成していない。典型的には、リチウムイオンセルは、炭素負極（アノード）に対して高電位で Li^+ を脱挿入する正極（カソード）としてリチウム遷移金属酸化物またはリン酸を使用する。黒鉛アノードの比容量は、 372mAh/g 未満であり、リチウム遷移金属酸化物またはリン酸をベースとしたカソード活物質の比容量は、典型的には $140\sim 200\text{mAh/g}$ の範囲にある。結果として、市販のリチウムイオンセルの比エネルギーは、典型的には $120\sim 220\text{Wh/kg}$ 、最も典型的には $150\sim 180\text{Wh/kg}$ の範囲にある。これらの比エネルギー値は、電池駆動の電気自動車が広く受け入れられるために必要とされるものよりも2～3倍低い。

20

【0007】

ハイブリッド（ HEV ）、プラグインハイブリッド電気自動車（ HEV ）、および全電池電気自動車（ EV ）の急速な発展に伴い、充電式電池に、著しく、より高い比エネルギー、より高いエネルギー密度、より高い比率容量、長いサイクル寿命、および安全性をもたらすアノードおよびカソード材料が急務に求められている。様々な進歩したエネルギー貯蔵装置の中で、リチウム空気（またはリチウム酸素）、ナトリウム空気（またはナトリウム酸素）、リチウム硫黄、およびナトリウム硫黄電池を含むアルカリ金属電池が、その高い比エネルギーにより特に魅力的である。

30

【0008】

リチウム酸素電池は、おそらく今日構成可能な最も高いエネルギー密度の電気化学セルである。リチウム酸素セルは、酸素質量が考慮される場合、 5.2kWh/kg の理論エネルギー密度を有する。良好に構成されたリチウム酸素電池は、リチウムイオン電池のエネルギー密度の15～20倍大きい、 $3,000\text{Wh/kg}$ のエネルギー密度を達成することができる。しかしながら、現在のリチウム酸素電池は、依然として、エネルギー効率が悪く、サイクル効率が悪く、デンドライトの形成および貫通の問題がある。

40

【0009】

最も有望なエネルギー貯蔵装置の1つは、リチウムの理論容量が $3,861\text{mAh/g}$ であり、硫黄の理論容量が $1,675\text{mAh/g}$ であることから、リチウム硫黄（ Li-S ）セルである。その最も単純な形態では、リチウム硫黄セルは、正極としての元素硫黄と、負極としてのリチウムとからなる。リチウム硫黄セルは、 Li^+/Li^0 に対して2.2Vに近い反応 $\text{S}_8 + 16\text{Li} \rightleftharpoons 8\text{Li}_2\text{S}$ で表される還元対で動作する。この電気化学ポテンシャルは、従来の正極（例えば、 LiMnO_4 ）によって示されるものの約2/3

50

である。しかしながら、この欠点は、リチウムおよび硫黄の両方の非常に高い理論容量によって相殺される。したがって、従来のインターカレーションに基づくリチウムイオン電池と比較して、リチウム硫黄セルは、著しくより高いエネルギー密度（容量および電圧の積）をもたらす機会を有する。 Li_2S に対する完全な反応を仮定すると、エネルギー密度の値は、リチウムおよび硫黄の合計した重量または体積に基づいて、 $2,500\text{Wh/kg}$ および $2,800\text{Wh/l}$ にそれぞれ近づくことができる。総セル重量または体積に基づく場合、エネルギー密度は、それぞれ約 $1,000\text{Wh/kg}$ および $1,100\text{Wh/l}$ に達することができる。しかしながら、硫黄カソード技術の業界リーダーによって報告された現在のリチウム硫黄セルは、 $250\sim350\text{Wh/kg}$ の最大セル比エネルギーを有しており（全セル重量に基づく）、これは可能なものよりはるかに低い。要するに、その大きな可能性にもかかわらず、デンドライトに誘発された内部短絡、低い活物質利用効率、高い内部抵抗、自己放電、およびサイクルにおける急速な容量の退行などのいくつかの障害によって、リチウム硫黄電池の実際の実現性が妨げられている。これらの技術的バリアは、元素の硫黄の電気導電率が不十分であること、（アノード側に移動して、アノードで不活性化された Li_2S を生成する）有機電解質中のリチウムポリスルフィドの高い溶解性、およびリチウムデンドライトの形成および貫通によるものである。リチウム金属二次（充電式）電池の最も深刻な問題は、デンドライトの形成および貫通であることが依然として残っている。ナトリウム金属電池は、同様のデンドライトの問題を有する。

【0010】

単離されたグラフェンシートまたはナノグラフェンプレートリット（NGP）の製造に関する総括

したがって、高い活物質の質量負荷（高い面密度）、高い見掛け密度（高いタップ密度）を有する活物質、電子およびイオン輸送速度を著しく低下させない（例えば長い電子輸送距離を有さない）大きな電極厚さ、高い体積静電容量、および高い体積エネルギー密度を有するスーパーキャパシタが明らかに且つ切実に必要とされている。グラフェンをベースとした電極については、グラフェンシートの再積層、大きな比率の結合剤樹脂の必要性、および厚いグラフェン電極層を製造する難しさなどの問題もまた克服しなければならない。

【0011】

単層グラフェンシートは、二次元六方格子を占める炭素原子から構成される。多層グラフェンは、複数のグラフェン面から構成されるプレートリットである。個々の単層グラフェンシートおよび多層グラフェンプレートリットは、本明細書では集合的にナノグラフェンプレートリット（NGP）またはグラフェン材料と称される。NGPは、純粋なグラフェン（実質的に炭素原子99%）、わずかに酸化されたグラフェン（酸素5重量%未満）、グラフェン酸化物（酸素5重量%以上）、わずかにフッ素化されたグラフェン（フッ素5重量%未満）、グラフェンフッ化物（フッ素5重量%以上）、他のハロゲン化グラフェン、および化学官能化グラフェンを含む。

【0012】

我々の研究グループは、2002年の早期にグラフェン材料および関連する製造プロセスの開発を先駆けて進めてきた：（1）2002年10月21日に提出された出願、B. Z. Jang and W. C. Huang, 「Nano-scaled Graphene Plates」、米国特許第7,071,258号明細書（2006年7月4日）、（2）B. Z. Jang, et al. 「Process for Producing Nano-scaled Graphene Plates」、米国特許出願第10/858,814号明細書（2004年6月3日）、および（3）B. Z. Jang, A. Zhamu, and J. Guo, 「Process for Producing Nano-scaled Platelets and Nanocomposites」、米国特許出願第11/509,424号明細書（2006年8月25日）。

【0013】

また、我々の研究グループは、NGPおよびNGPナノコンポジットを製造するための様々なプロセスに関する最初の総括記事を公表した[Bor Z. Jang and A

10

20

30

40

50

Zhamu, 「Processing of Nano Graphene Platelets (NGPs) and NGP Nanocomposites: A Review」、J. Materials Sci. 43 (2008) 5092-5101]。4つの主な先行技術の方法に従いNGPを製造した。これらの利点と欠点は、以下のように短く要約される：

【0014】

方法1：グラフェン酸化物（GO）の化学的形成および還元

第1の方法（図1）は、黒鉛インターカレーション化合物（GIC）、または実際には、黒鉛酸化物（GO）を得るために、天然黒鉛粉末をインターカレントおよび酸化剤（例えば、それぞれ濃硫酸および硝酸）で処理することを伴う。[William S. Hummers, Jr., et al., Preparation of Graphitic Oxide, Journal of the American Chemical Society, 1958, p. 1339.]。インターカレーションまたは酸化の前に、黒鉛は、約0.335 nm ($L_d = 1/2 d_{002} = 0.335$ nm) のグラフェン間の面間隔を有する。インターカレーションおよび酸化処理により、グラフェン間の間隔は、典型的には0.6 nmより大きい値に増加する。これは、この化学経路中に黒鉛材料が受ける最初の膨張段階である。次いで、得られたGICまたはGOは、熱衝撃暴露法または溶液ベースの超音波支援グラフェン層剥離法を使用して、さらなる膨張（多くの場合に剥離と称される）を受ける。

【0015】

熱衝撃暴露法では、GICまたはGOを短時間（典型的には15～60秒）高温（典型的には800～1,050℃）に曝して、剥離またはさらに膨張した黒鉛の形成のためにGICまたはGOを剥離させまたは膨張させ、これは、典型的には、依然として互いに相互接続される黒鉛フレークから構成される「黒鉛ワーム（graphite worm）」の形態にある。この熱衝撃法は、いくつかの分離した黒鉛フレークまたはグラフェンシートを製造することができるが、通常、大部分の黒鉛フレークは相互接続されたままである。典型的には、剥離された黒鉛または黒鉛ワームは、次いで、空気粉碎、機械的せん断、または水中での超音波処理を用いたフレーク分離処理に供される。したがって、方法1は、基本的に3つの異なる手順を伴う：最初の膨張（酸化またはインターカレーション）、さらなる膨張（または「剥離」）、および分離。

【0016】

溶液ベースの分離方法では、膨張または剥離されたGO粉末は、水またはアルコール水溶液に分散され、超音波に供される。これらのプロセスでは、黒鉛のインターカレーションおよび酸化後（すなわち、最初の膨張後）および典型的には得られたGICまたはGOの熱衝撃暴露後に（2回目の膨張後）超音波が使用されることに留意することが重要である。あるいは、水中に分散されたGO粉末は、平面間の空間に存在するイオン間の反発力がグラフェン間のファンデルワールス力に打ち勝ち、グラフェン層の分離を生じるような方法で、イオン交換または長時間の精製手順に供される。

【0017】

この従来の化学製造プロセスに関連するいくつかの重大な問題が存在する。

（1）このプロセスでは、硫酸、硝酸、および過マンガン酸カリウムまたは塩素酸ナトリウムなどのいくつかの望ましくない化学物質を大量に使用する必要がある。

（2）化学処理プロセスは、長いインターカレーションおよび酸化時間、典型的には5時間～5日間を必要とする。

（3）強酸は、この長いインターカレーションまたは酸化プロセスの間、「黒鉛をむしばむ」（黒鉛を二酸化炭素に変換し、二酸化炭素はプロセス中に失われる）ことによって大量の黒鉛を消費する。強酸および酸化剤に浸された黒鉛材料の20～50重量%を失うことは珍しいことではない。

（4）熱剥離は、高温（典型的には800～1,200℃）を必要とし、したがって、非常にエネルギー集約的なプロセスである。

(5) 熱および溶液によって誘発される剥離の方法はともに、非常に時間のかかる洗浄および精製工程を必要とする。例えば、典型的には、2.5 kgの水を使用して1 gのGICを洗浄して回収し適切に処理する必要がある非常に大量の廃水を生成する。

(6) 熱および溶液によって誘発される剥離の方法の両方において、得られる生成物は、酸素含有量を減少させるためにさらなる化学的還元処理を受けなければならないGOプレートリットである。典型的には、還元後でさえ、GOプレートリットの電気導電率は、純粋なグラフェンのものよりもずっと低いままである。さらに、還元手順は、多くの場合に、ヒドラジンなどの毒性化学物質の利用を伴う。

(7) さらに、排水後にフレーク上に保持されるインターカレーション溶液の量は、100重量部の黒鉛フレーク当たり20~150重量部の溶液(pph)、より典型的には約50~120 pphの範囲であり得る。高温剥離の間、フレークによって保持された残留したインターカレート種は分解して、望ましくない様々な種の硫黄および窒素化合物(例えばNO_xおよびSO_x)を生成する。流出物は、環境に悪影響を及ぼさないようにするために高価な浄化手順を必要とする。

【0018】

本発明は、上に概説した制限または問題を克服するために行われた。

【0019】

方法2：純粋なナノグラフェンプレートリットの直接形成

2002年に、我々の研究チームは、ポリマーまたはピッチ前駆体から得られた、部分的に炭化または黒鉛化したポリマー炭素から単層および多層のグラフェンシートを単離することに成功した[B. Z. Jang and W. C. Huang, 「Nano-scaled Graphene Plates,」、2002年10月21日に提出された米国特許出願第10/274,473号明細書、現在、米国特許第7,071,258号明細書(2006年7月4日)]。Mack, et al [「Chemical manufacture of nanostructured materials」、米国特許第6,872,330号明細書(2005年3月29日)]は、黒鉛をカリウム溶融物にインターカレートし、得られたカリウムでインターカレートされた黒鉛をアルコールと接触させ、激しく剥離した黒鉛含有NGPを生成することを伴うプロセスを開発した。このプロセスは、カリウムおよびナトリウムなどの純粋なアルカリ金属は、水分に非常に敏感であり、爆発の危険性があるため、真空または非常に乾燥したグローブボックスの環境で注意深く行う必要がある。このプロセスは、NGPの大量生産には適していない。本発明は、上に概説した制限を克服するために行われた。

【0020】

方法3：無機結晶表面におけるナノグラフェンシートのエピタキシャル成長と化学気相堆積

基板における超薄グラフェンシートの小規模製造は、熱分解系エピタキシャル成長およびレーザー脱離-イオン化技術によって得ることができる。[Walt A. DeHeer, Claire Berger, Phillip N. First, 「Patterned thin film graphite devices and method for making same」、米国特許第7,327,000B2号明細書(2003年6月12日)]。1つのみのまたはいくつかの原子層を有する黒鉛のエピタキシャル膜は、その独特な特性およびデバイス基板としての大きな可能性のために技術的および科学的に重要である。しかしながら、これらのプロセスは、複合材料およびエネルギー貯蔵用途のための単離されたグラフェンシートの大量生産には適していない。本発明は、上に概説した制限を克服するために行われた。

【0021】

薄膜形態(典型的には2 nm未満の厚さ)でグラフェンを製造するための別のプロセスは、触媒化学気相堆積プロセスである。この触媒CVDは、NiまたはCu表面上の炭化水素ガス(例えば、C₂H₄)の接触分解を伴い、単層または数層のグラフェンを形成する。NiまたはCuを触媒とすることにより、800~1000℃の温度で炭化水素ガス分

10

20

30

40

50

子を分解して得られる炭素原子を、Cu箔表面に直接堆積させる、またはNi-C固体溶液状態からNi箔の表面に析出させて、単一層または数層のグラフェン（5層未満）のシートを形成する。NiまたはCu触媒化CVDプロセスは、その下にあるNiまたはCu層がもはや触媒作用を与えることができない5つを超えるグラフェン面（典型的には2nm未満）の堆積に適切でない。CVDグラフェン膜は、非常に高価である。

【0022】

方法4：ボトムアップ法（小分子からのグラフェンの合成）

Yang, et al. [「Two-dimensional Graphene Nanoribbons,」, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 4216-17] では、1, 4-ジヨード-2, 3, 5, 6-テトラフェニルベンゼンと4-ブ
ロモフェニルボロン酸との鈴木-宮浦カップリングで始まる方法を用いて12nmまでの
長さのナノグラフェンシートを合成した。得られたヘキサフェニルベンゼン誘導体をさら
に誘導体化し、小さなグラフェンシートに環融合した。これは、これまで非常に小さなグラ
フェンシートを製造してきた時間がかかるプロセスである。本発明は、上に概説した制限
を克服するために行われた。

10

【0023】

したがって、望ましくない化学物質量の低減（またはこれらの化学物質の一括除去）、プロセス時間の短縮、エネルギー消費量の低減、グラフェン酸化度の低減、望ましくない化学種の排水（例えば、硫酸）へのまたは空気（例えば、SO₂およびNO₂）への溶出の
低減または廃絶を必要とするグラフェン製造プロセスを緊急に必要としている。このプロ
セスは、より純粋な（より酸化および損傷されにくい）、より電気導電性の、より大きな
／より広いグラフェンシートを製造することができなければならない。さらに、これらの
グラフェンシートを容易にフォーム構造にすることができなければならない。

20

【0024】

我々の最近の研究は、上に概説したナノグラフェンプレートリットの確立された製造方法に従わない点で新規である、単離されたナノグラフェンプレートリットの無薬品製造プロセスを
あみだした。さらに、このプロセスは、費用対効果が高く、環境への影響が著しく
低減された新規なグラフェン材料を提供する点で、有用性が增強されている。さらに、本
明細書に開示されているように、我々は、グラフェンの無薬品製造とグラフェン-炭素ハイブリッド形態の形成を1つの単一操作に組み合わせた。

30

【0025】

本出願の請求の範囲を定義する目的のために、NGPまたはグラフェン材料には、純粋なグラフェン、酸化グラフェン、還元酸化グラフェン（RGO）、フッ化グラフェン、塩化グラフェン、臭化グラフェン、ヨウ化グラフェン、水素化グラフェン、窒素化グラフェン、化学官能化グラフェン、ドープトグラフェン（例えばBまたはNによってドーピングされた）の単一層および複数層（典型的に10層より少ない）の離散シート／プレートリットが含まれる。純粋なグラフェンは、本質的に0%の酸素を有する。RGOは典型的に、0.001重量%～5重量%の酸素含有量を有する。酸化グラフェン（RGOなど）は0.001重量%～50重量%の酸素を有することができる。純粋なグラフェン以外、全ての他のグラフェン材料は、0.001重量%～50重量%の非炭素元素（例えばO、H、N、B、F、Cl、Br、I、S等々）を有する。これらの材料はここでは、非純粋なグラフェン材料と称される。本発明のグラフェン-炭素フォームは純粋なまたは非純粋なグラフェンを含有することができ、発明された方法はこの柔軟性を可能にする。

40

【0026】

グラフェンフォームの製造の検討

一般的に言えば、フォームまたは発泡材料は、細孔（またはセル）および細孔壁（固体材料）から構成される。細孔は相互接続されて連続気泡フォームを形成することができる。グラフェンフォームはグラフェン材料を含有する細孔および細孔壁から構成される。グラフェンフォームを製造する3つの主な方法がある：

【0027】

50

第1の方法は、酸化グラフェン（GO）水性懸濁液を高圧オートクレーブ内で封止する工程と、GO懸濁液を高圧（数十または数百気圧）下で典型的に180～300℃の範囲の温度において長時間にわたって（典型的に12～36時間）加熱する工程とを典型的に必要なとする酸化グラフェンヒドロゲルの熱水還元である。この方法のための有用な参考文献をここに示す：Y. Xu, et al., “Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process” ACS Nano 2010, 4, 4324～4330。この問題に伴ういくつかの主要な問題がある：（a）高圧要件によって、それは工業規模の製造のために実用的でない方法になる。1つには、この方法は、連続的に実施することができない。（b）不可能ではないにしても、得られた多孔性構造体の細孔径および多孔度のレベルの制御を行なうことは困難である。（c）得られた還元酸化グラフェン（RGO）材料の形状および大きさを変化させるという観点から柔軟性はない（例えばそれをフィルム形状に製造することはできない）。（d）この方法は、水中に懸濁された超低濃度のGOの使用を必要とする（例えば2mg/mL=2g/L=2kg/kL）。非炭素元素の除去によって（50%まで）、2kg未満のグラフェン材料（RGO）／1000リットルの懸濁液を製造することができるだけである。さらに、高温および高圧の条件に耐えなければならない1000リットル反応器を運転することは実質的に不可能である。明らかに、これは、多孔性グラフェン構造体の大量生産のためのスケーラブルな方法ではない。

【0028】

第2の方法はテンプレート支援触媒CVD法に基づいており、それは、犠牲テンプレート（例えばNiフォーム）上のグラフェンのCVD堆積を必要とする。グラフェン材料は、Niフォーム構造体の形状および寸法に合致する。それ故、エッチング剤を使用してNiフォームをエッチングにより除去し、本質的に連続気泡フォームであるグラフェン骨格のモノリスを後に残す。この方法のための有用な参考文献をここに示す：Zongping Chen, et al., “Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition,” Nature Materials, 10 (June 2011) 424-428。このような方法に伴ういくつかの問題がある：（a）触媒CVDは本質的に、非常に緩慢な、高度にエネルギー集約的な、且つ費用がかかる方法である。（b）エッチング剤は典型的に非常に望ましくない化学物質であり、得られたNi含有エッチング溶液は汚染源である。溶解されたNi金属をエッチング剤溶液から回収または再循環させることは非常に難しく且つ費用がかかる。（c）Niフォームがエッチングにより除去されているときにセル壁に損傷を与えずにグラフェンフォームの形状および寸法を維持することは難題である。得られたグラフェンフォームは典型的に非常に脆く壊れやすい。（d）犠牲金属フォーム内の特定の箇所はCVD前駆体ガスに接触可能でない場合があるので、金属フォームの内部へのCVD前駆体ガス（例えば炭化水素）の輸送は難しいことがあり、不均一な構造体をもたらすことがある。

【0029】

また、グラフェンフォームを製造する第3の方法は、自己集合法を使用して酸化グラフェンシートでコートされる犠牲材料（例えばコロイドポリスチレン粒子、PS）を利用する。例えば、Choiらは、化学的に改質したグラフェン（CMG）紙を2つの工程において作製した：CMGとPS（2.0μmのPS球）との混合水性コロイド懸濁液の真空濾過によって自立PS／CMGフィルムを製造し、その後に、PSビードを除去して3Dマクロ細孔を生成する。[B. G. Choi, et al., “3D Macroporous Graphene Frameworks for Supercapacitors with High Energy and Power Densities,” ACS Nano, 6 (2012) 4020-4028.] Choiらは、濾過によって整列自立PS／CMG紙を製造し、それは負に帯電したCMGコロイド懸濁液および正に帯電したPS懸濁液を別々に調製することから開始した。CMGコロイド懸濁液と

10

20

30

40

50

P S懸濁液との混合物を制御されたp H (= 2) 下で溶液中に分散させ、そこで2つの化合物は同じ表面電荷を有した(CMGについては $+1.3 \pm 2.4$ mVおよびP Sについては $+6.8 \pm 5.6$ mVのゼータ電位値)。p Hが6に上昇するとき、それらの間の静電相互作用および疎水性特性のためにCMG(ゼータ電位 $= -2.9 \pm 3.7$ mV) およびP S球(ゼータ電位 $= +5.1 \pm 2.5$ mV) が集められ、これらはその後、濾過プロセスによってP S/CMG複合紙に統合された。また、この方法はいくつかの欠点を有する：(a) この方法は、酸化グラフェンおよびP S粒子の両方の非常に時間のかかる化学処理を必要とする。(b) トルエンによるP Sの除去はまた、弱化したマクロ多孔性構造体をもたらす。(c) トルエンは高度に調節された化学物質であり、非常に注意して処理されなければならない。(d) 細孔径は典型的に過度に大きく(例えば数 μ m)、多くの有用な用途のために大きすぎる。

10

【0030】

上記の考察は明らかに、グラフェンフォームを製造するためのあらゆる先行技術の方法またはプロセスは大きな欠陥を有することを示す。したがって、高導電性、機械的に強靱なグラフェン系フォーム(具体的には、統合3Dグラフェン-炭素ハイブリッドフォーム)を多量に製造するための費用効果が高いプロセスを提供することが本発明の目的である。このプロセスは、環境に優しくない化学物質の使用を伴わない。生成したグラフェン金属フォームがリチウム金属またはナトリウム金属電池のアノード層として使用される場合、リチウム吸着金属またはナトリウム吸着金属が、これらの細孔内に直ちにかつ容易に収容され、リチウムイオンまたはナトリウムイオンの迅速な侵入および均一な堆積を促進し容易にするような方法で、このプロセスは、多孔性レベルおよび細孔サイズの柔軟な設計および制御を可能にする。

20

【0031】

本発明の別の目的は、従来の黒鉛または炭素フォームのものと同等またはそれを超える熱伝導率、電気導電率、弾性率、および/または強度を示すグラフェン-炭素ハイブリッドフォームを製造するプロセスを提供することである。このようなハイブリッドフォームは、優れたアルカリ金属吸着金属を含む場合、導電性であり、リチウム金属二次電池のアノードにおけるリチウムの支持基材として用いられ、リチウムまたはナトリウムデンドライトの形成を抑制する。

【0032】

本発明のさらに別の目的は、(a) 本質的に全炭素のみを含み、好ましくはメソスケールの細孔サイズ範囲(2~50 nm)を有する純粋なグラフェンをベースとしたハイブリッドフォーム、および(b) 少なくとも0.001重量%(典型的には0.01重量%~25重量%、最も典型的には0.1重量%~20重量%)のリチウム金属電池用途に使用することができる非炭素元素を含む非純粋なグラフェンフォーム(グラフェンフッ化物、グラフェン塩化物、窒素化グラフェン等)を提供することである。

30

【0033】

本発明の具体的な目的は、リチウムまたはナトリウムのデンドライトの問題を示さずに、長期間安定した充放電サイクル寿命を示すリチウム金属およびナトリウム金属二次電池のためのグラフェン-炭素-金属ハイブリッドフォームをベースとした電極を提供することである。

40

【発明の概要】

【0034】

本発明は、アルカリ金属電池(リチウムまたはナトリウム金属電池)のための集積化3Dグラフェン-炭素-金属ハイブリッドフォームをベースとした電極、および黒鉛材料の粒子およびポリマーの粒子からこのような電極を直接製造するプロセスを提供する。このプロセスは、驚くほど簡易で、迅速で、費用対効果が高く、環境に優しい。また、本発明は、このような独特の電極をアノードとして含むリチウム金属電池を提供する。

【0035】

好ましい実施形態において、リチウムまたはナトリウム金属電池は、アノード、カソード

50

、アノードとカソードを電氣的に分離する多孔性セパレーター、および／またはアノードとカソードのイオン接触状態の電解質を有し、この場合に、アノードは、複数の細孔、細孔壁、および細孔に存在するリチウム吸着金属またはナトリウム吸着金属（例えば、細孔に詰め込まれたナノ粒子または細孔壁表面に堆積されたコーティングとして）から構成される集積化3Dグラフェン-炭素-金属ハイブリッドフォームを含む。リチウム吸着金属（リチウム金属電池における）は、Au、Ag、Mg、Zn、Ti、Na、K、Al、Fe、Mn、Co、Ni、Sn、V、Cr、またはそれらの合金から選択され、総ハイブリッドフォーム重量または体積の0.1%~50%の量である。ナトリウム吸着金属（ナトリウム金属電池における）は、Au、Ag、Mg、Zn、Ti、Li、K、Al、Fe、Mn、Co、Ni、Sn、V、Cr、またはそれらの合金から選択され、総ハイブリッドフォーム重量または体積の0.1%~50%の量である。細孔壁は、1/200~1/2のグラフェンに対する炭素材料の重量比を有する炭素材料によって化学的に結合された単層または数層のグラフェンシートを含み、この場合に、数層のグラフェンシートは、X線回折で測定される0.3354nm~0.40nmの面間間隔 d_{002} を有する2~10層の積層グラフェン面を有し、単層または数層のグラフェンシートは、実質的にゼロ%の非炭素元素を有する純粋なグラフェン材料、または、0.001重量%~25重量%の非炭素元素を有する非純粋なグラフェン材料を含み、非純粋なグラフェン材料は、グラフェン酸化物、還元グラフェン酸化物、グラフェンフッ化物、グラフェン塩化物、グラフェン臭化物、グラフェンヨウ化物、水素化グラフェン、窒素化グラフェン、ドープトグラフェン、化学官能化グラフェン、またはそれらの組合せから選択される。

10

20

【0036】

好ましい一実施形態において、集積化3Dグラフェン-炭素-金属ハイブリッドフォームは、電池が作製される前にリチウムまたはナトリウムで予め充填されている、またはアノードは、リチウム供給源またはナトリウム供給源をさらに含む。リチウム供給源は、好ましくは、リチウム合金中に80重量%以上のリチウム元素を有するリチウム金属またはリチウム合金の箔、粒子、またはフィラメントから選択される。ナトリウム供給源は、好ましくは、ナトリウム合金中に80重量%以上のナトリウム元素を有するナトリウム金属またはナトリウム合金の箔、粒子またはフィラメントから選択される。

【0037】

前述のリチウムまたはナトリウム金属電池では、セルはそれぞれ、集積化グラフェン-炭素構造体自体が、電池が充電されたときリチウムを担持するアノード集電体であるアノード層を含む。したがって、アノード層は、さらなる別個の集電体（一般的に使用されるCu箔など）を含まない単層構造である。いくつかの別の実施形態において、リチウム金属電池は、アノードと接触する別個の離散アノード集電体をさらに含む。典型的には、カソード活物質層（ MoS_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 LiV_3O_8 、S、Se等などのカソード活物質を含む）と接触する別個の離散カソード集電体（例えばAl箔）が存在し、Al箔によって担持されている（コートされている）。

30

【0038】

数層のグラフェンシートは、X線回折によって測定される0.3354nm~0.40nmの面間間隔 d_{002} を有する2~10層の積層グラフェン面を有し、単層または数層のグラフェンシートは、本質的にゼロ%の非炭素元素を有する純粋なグラフェン材料、または、調整可能な0.001重量%~25重量%の非炭素元素を有する非純粋なグラフェン材料を含み、前述の非純粋なグラフェンは、グラフェン酸化物、還元グラフェン酸化物、グラフェンフッ化物、グラフェン塩化物、グラフェン臭化物、グラフェンヨウ化物、水素化グラフェン、窒素化グラフェン、ドープトグラフェン、化学官能化グラフェン、またはそれらの組合せから選択される。

40

【0039】

この電池において、3Dグラフェン炭素フォームは、リチウム吸着金属の不存在下で測定した場合、典型的には、0.005~1.7g/cm³（好ましくは0.1~1.7g/cm³）の密度、50~3,200m²/g（より典型的には300~3,200m²/g）の表面積を有する。

50

g) の比表面積、単位比重当たり少なくとも 200 W/mK の熱伝導率、および／または単位比重当たり $2,000 \text{ S/cm}$ 以上の電気導電率を有する。好ましくは、ハイブリッドフォームにおける平均細孔サイズは、 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ であり、比表面積は $500 \text{ m}^2/\text{g} \sim 3200 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0040】

いくつかの実施形態において、細孔壁は、非純粋なグラフェン材料を含み、ハイブリッドフォームは、 0.01 重量%～ 20 重量%の範囲の非炭素元素含有量を含み、非炭素元素は、酸素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、窒素、水素またはホウ素から選択される元素を含む。

【0041】

非常に独特のいくつかの実施形態において、リチウムまたはナトリウム金属電池は、 $200 \text{ nm} \sim 10 \text{ cm}$ の厚さまたは直径を有する連続長のフィラメント、ワイヤまたはシート形態である。

【0042】

電池アノードでは、細孔壁は、典型的には、相互接続されたグラフェン面の3D網目構造を含む。いくつかの実施形態において、フォーム（金属を有さないまたは金属充填前）は、 0.8 g/cm^3 より高い物理密度および $800 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積を有する。特定の実施形態において、グラフェン-炭素ハイブリッドフォームは、 1.0 g/cm^3 より高い物理密度および $500 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積を有する。特定の実施形態において、集積化3Dグラフェン-炭素ハイブリッドフォームを化学的または物理的に活性化して、比表面積をさらに増加させる。

【0043】

典型的には、グラフェン-炭素-金属ハイブリッドフォームは、 10 mg/cm^2 を超える充填を有する電極活物質を構成し、かつ／または、ハイブリッドフォームは、 $200 \mu\text{m}$ 以上の厚さを有する電極層を構成し、かつ／または、アノード活物質とカソード活物質の合計は、総スーパーキャパシタセル重量の 30 重量%を超える。好ましくは、ハイブリッドフォームは、 15 mg/cm^2 を超える充填を有する電極活物質を構成し、かつ／または、ハイブリッドフォームは、 $300 \mu\text{m}$ 以上の厚さを有する電極層を構成し、かつ／または、アノード活物質とカソード活物質の合計がスーパーキャパシタセルの重量の 40 重量%を超える。さらに好ましくは、ハイブリッドフォームは、 20 mg/cm^2 を超える充填を有する電極活物質を構成し、かつ／または、ハイブリッドフォームは、 $400 \mu\text{m}$ 以上の厚さを有する電極層を構成し、かつ／または、アノード活物質とカソード活物質の合計は、電池セルの 50 重量%を超える。最も好ましくは、ハイブリッドフォームは、 30 mg/cm^2 を超える充填を有する電極活物質を構成し、かつ／または、ハイブリッドフォームは、 $500 \mu\text{m}$ 以上の厚さを有する電極層を構成し、かつ／または、アノード活物質とカソード活物質の合計は、電池セルの 60 重量%を超える。

【0044】

また、集積化3Dグラフェン-炭素ハイブリッドフォーム、およびその中に含まれるリチウムまたはナトリウム吸着金属を含むリチウム金属電池電極が提供される。また、本発明は、このような集積化3Dグラフェン-炭素-金属フォームを電極活物質の相互接続網目構造として含む電極を製造するためのプロセスを提供する。このプロセスは、

(a) エネルギー衝撃装置の衝撃チャンバにて黒鉛材料の複数の粒子および固体ポリマー担体材料の複数の粒子を混合して混合物を形成する工程と、

(b) このエネルギー衝撃装置を、黒鉛材料からグラフェンシートを剥離し、グラフェンシートを固体ポリマー担体材料粒子の表面に移動させて、衝撃チャンバ内でグラフェンコートされたまたはグラフェン包埋されたポリマー粒子を生成するのに十分な長さの時間の周波数および強度で動作させる工程と（例えば、動作時、衝撃装置は、ポリマー粒子に運動エネルギーを与え、次いで黒鉛粒子の表面／縁部に衝突し、衝撃された黒鉛粒子からグラフェンシートを剥離する。これらの剥離されたグラフェンシートは、これらのポリマー粒子の表面に粘着する。本明細書においては、これは、グラフェンシートが黒鉛粒子から

10

20

30

40

50

任意の第3の実体に媒介されることなくポリマー粒子の表面に直接移動されることを意味する「直接移動」プロセスと称される)、

(c) 衝撃チャンバからグラフェンコートまたはグラフェン包埋されたポリマー粒子を回収する工程と、

(d) グラフェンコートまたはグラフェン包埋されたポリマー粒子をリチウム吸着金属またはこの金属の前駆体と混合して混合物を形成する工程と、

(e) 前述の混合物をシート、フィルム、ロッドまたはフィラメント構造体（または他の所望の形状）に固化させる工程と、

(f) 構造体を熱分解して、ポリマーを、細孔、およびグラフェンシートを結合させる炭素または黒鉛に熱変換して、集積化3Dグラフェン-炭素-炭素ハイブリッドフォームのシート、フィルム、ロッドまたはフィラメントを形成する工程と、

を含む。このフォーム構造体は、基本的には、その端部/縁部で炭素相によって結合されたグラフェンシートと、細孔内に存在するリチウム吸着金属から構成される。

【0045】

特定の別の実施形態において、複数の衝撃ボールまたは媒体が、エネルギー衝撃装置の衝撃チャンバに加えられる。この衝撃装置によって加速されたこれらの衝撃ボールは、黒鉛粒子の表面/縁部に衝突しこれからグラフェンシートを剥離する。これらのグラフェンシートは、これらの衝撃ボールの表面に一時的に移動される。これらのグラフェン支持衝撃ボールは、続いてポリマー粒子に衝突し、支持されたグラフェンシートをこれらのポリマー粒子の表面に移動させる。この一連の事象は、本明細書において「間接移動」プロセスと称される。間接移動プロセスのいくつかの実施形態において、工程(c)は、磁石を操作して、衝撃ボールまたは媒体をグラフェンコートまたはグラフェン包埋されたポリマー粒子から分離する工程を含む。

【0046】

固体ポリマー材料粒子は、10nm~1mmまたはそれ以上の直径または厚さを有するプラスチックまたはゴムのビード、ペレット、球、ワイヤ、繊維、フィラメント、ディスク、リボン、またはロッドを含むことができる。好ましくは、直径または厚さは、50nm~100μm、より好ましくは100nm~10μmである。固体ポリマーは、熱可塑性物、熱硬化性樹脂、ゴム、半貫通網目構造ポリマー、貫通網目構造ポリマー、天然ポリマー、またはそれらの組合せの固体粒子から選択することができる。一実施形態において、固体ポリマーは、工程(d)の前に溶媒中で溶融、エッチング、または溶解することによって部分的に除去される。

【0047】

特定の実施形態において、黒鉛材料は、天然黒鉛、合成黒鉛、高度に配向した熱分解黒鉛、黒鉛繊維、黒鉛ナノファイバー、黒鉛フッ化物、酸化黒鉛、化学修飾黒鉛、剥離黒鉛、再圧縮剥離黒鉛、膨張黒鉛、メソ炭素マイクロビード、またはそれらの組合せから選択される。好ましくは、黒鉛材料は、混合工程(a)の前に化学的処理または酸化処理に事前に曝されたことのないインターカレートされていなく酸化されていない黒鉛材料を含む。

【0048】

我々は、驚くべきことに、本発明を実施するために様々な衝撃装置を使用できることを認めた。例えば、エネルギー衝撃装置は、振動ボールミル、遊星ボールミル、高エネルギーミル、バスケットミル、攪拌型ボールミル、低温ボールミル、マイクロボールミル、タンブラーボールミル、連続ボールミル、攪拌式ボールミル、加圧式ボールミル、フリーザーミル、振動シーブ、ビードミル、ナノビードミル、超音波ホモジナイザーミル、遠心遊星ミキサー、真空ボールミル、または共振音波ミキサー(resonant acoustic mixer)であり得る。

【0049】

得られるグラフェン-炭素ハイブリッドフォームの炭素成分の形成において、高い炭素収率または炭化収率(例えば、30重量%超)を有するポリマー粒子を選択することができる。炭素収率は、揮発性ガスの一部になるのではなく、熱によって固体炭素相に変換され

10

20

30

40

50

るポリマー構造の重量パーセントである。高炭素収率ポリマーは、フェノール樹脂、ポリフルフリルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリオキサジアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾビスオキサゾール、ポリチアゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾビスチアゾール、ポリ（p-フェニレンビニレン）、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾビスイミダゾール、それらのコポリマー、それらのポリマーブレンド、またはそれらの組合せから選択されることができる。

【0050】

グラフェン-炭素ハイブリッドフォームにおいてより低い炭素含有量（より高いグラフェン割合）が望まれる場合、ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、アクリロニトリル-ブタジエン（ABS）、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルジフルオライド（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、それらのコポリマー、それらのポリマーブレンド、またはそれらの組合せから選択される低炭素収率ポリマーを含むことができる。

10

【0051】

これらのポリマー（高炭素収率および低炭素収率の両方）は、300～2500℃の温度で加熱される場合、グラフェンシートの縁部近くで優先的に核生成される炭素材料に変換されることに留意されたい。このような炭素材料は、グラフェンシート間の隙間を埋める働きをし、相互接続された電子導電経路を形成する。言い換えれば、得られたグラフェン-炭素ハイブリッドフォームは、炭素が結合されたグラフェンシートの集積化3D網目構造から構成され、グラフェンシートまたはドメイン間の電子およびフォノン（量子化された格子振動）が中断することなく連続的に移動することを可能にする。2500℃より高い温度でさらに加熱する場合、炭素相が「軟質炭素」または黒鉛化性であるという条件で、グラフェン結合炭素相は黒鉛化することができる。このような状況では、電気導電率と熱伝導率の両方がさらに向上する。

20

【0052】

したがって、特定の実施形態において、熱分解の工程は、200℃～2500℃の温度でポリマーを炭化させて炭素が結合されたグラフェンシートを得る工程を含む。場合により、その後、炭素が結合されたグラフェンシートを2500℃～3200℃の温度で黒鉛化して黒鉛が結合されたグラフェンシートを得ることができる。

30

【0053】

ポリマーの熱分解は、二酸化炭素および水などのこうした揮発性ガス分子の発生のために、得られたポリマー炭素相に細孔が形成される傾向があることに留意されたい。しかしながら、また、このような細孔は、炭化された場合、ポリマーが制約されなければ、崩壊する傾向が高い。我々は、驚くべきことに、ポリマー粒子の周りに巻かれたグラフェンシートは、炭素細孔壁が収縮して崩壊するのを抑制することができ、また、いくつかの炭素種は、これらの炭素種とともにグラフェンシートを結合するグラフェンシートの間の隙間に浸透することを発見した。得られた3D集積化グラフェンフォームの細孔サイズおよび細孔体積（多孔性レベル）は、出発となるポリマーサイズおよびポリマーの炭素収率に依存し、より少ない程度で熱分解温度に依存する。

40

【0054】

特定の好ましい実施形態において、固化工程は、これらのグラフェンコートされたポリマー粒子の塊を所望の形状に圧縮する工程を含む。例えば、グラフェンコートされた粒子の塊を押し込み圧縮して鋳型キャビティにすることにより、成形された未焼成体を容易に形成することができる。ポリマーを急速に加熱し溶融することができ、未焼成体をわずかに圧縮して熱によりともにポリマー粒子をわずかに融合させ、急速に冷却して未焼成体を凝固させることができる。次いで、この固化した未焼成体は、熱分解処理（ポリマー炭化、および場合により黒鉛化）に供される。

【0055】

いくつかの別の実施形態において、固化工程は、ポリマー粒子を溶融させて、グラフェン

50

シートをその中に分散させたポリマー溶融混合物を形成し、ポリマー溶融混合物を所望の形状に形成し、その形状を凝固させグラフェンポリマー複合構造体を形成する工程を含む。このような形状は、ロッド、フィルム（薄いまたは厚いフィルム、幅広または狭い、単一シートまたはロール）、繊維（短いフィラメントまたは連続長フィラメント）、プレート、インゴット、任意の規則的な形状または不規則な形状であり得る。次いで、このグラフェンポリマー複合体形状は、熱分解される。

【0056】

あるいは、固化工程は、溶媒中にポリマー粒子を溶解させて、その中にグラフェンシートを分散させたポリマー溶液混合物を形成し、ポリマー溶液混合物を所望の形状に形成し、溶媒を除去してその形状を凝固させグラフェンポリマー複合構造体を形成する工程を含むことができる。次いで、この複合構造体を熱分解して多孔性構造体を形成する。

10

【0057】

固化工程は、ポリマー粒子を溶融させて、その中にグラフェンシートを分散させたポリマー溶融混合物を形成し、この混合物をロッドの形態またはシートの形態に押し出す、混合物を繊維形態に紡糸する、混合物を粉末形態に噴霧する、または混合物をインゴットの形態に流延する工程を含むことができる。

【0058】

いくつかの実施形態において、固化工程は、ポリマー粒子を溶媒に溶解して、その中にグラフェンシートが分散されたポリマー溶液混合物を形成し、この溶液混合物をロッドの形態またはシートの形態に押し出す、混合物を繊維形態に紡糸する、溶液混合物を粉末形態に噴霧する、または溶液混合物をインゴットの形態に流延し、溶媒を除去する工程を含む。

20

【0059】

特定の実施形態において、ポリマー溶液混合物を噴霧してグラフェンポリマー複合コーティングまたはフィルムを生成し、次いでこれを熱分解（炭化、または炭化し黒鉛化）する。

【0060】

好ましくは、固化工程は、巨視的細孔を有する多孔性未焼成成形体においてグラフェンコートされたポリマー粒子を成形し、次いで、石油ピッチ、コールタールピッチ、芳香族有機材料（例えば、ナフタレンまたはピッチの他の誘導体）、モノマー、有機ポリマー、またはそれらの組合せから選択されるさらなる炭素供給源材料を細孔に浸透または含浸させる工程を含むことができる。有機ポリマーは、フェノール樹脂、ポリフルフリルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリオキサジアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾビスオキサゾール、ポリチアゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾビスチアゾール、ポリ（p-フェニレンビニレン）、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾビスイミダゾール、それらのコポリマー、それらのポリマーブレンド、またはそれらの組合せから選択されるさらなる高炭素収率ポリマーを含むことができる。グラフェンコートされたポリマー粒子の浸透した未焼成成形体が熱分解に供されるとき、ハイブリッドフォーム中のより高い炭素量が望まれる場合、これらの種はさらなる炭素供給源になる。

30

40

【0061】

本発明のグラフェン炭素ハイブリッドフォームの形状または寸法に制限はないことに留意されたい。好ましい実施形態において、集積化グラフェン炭素ハイブリッドフォームは、100 nm以上10 cm以下の厚さ、および少なくとも1メートル、好ましくは少なくとも2メートル、さらに好ましくは少なくとも10メートル、最も好ましくは少なくとも100メートルの長さを有する連続長ロールシート形態（連続フォームシートのロール）に作製される。このシートロールは、ロールツーロールプロセスによって製造される。シートロール形態に作製される先行技術のグラフェンをベースとしたフォームは存在していない。純粋系または非純粋系のどちらも、グラフェンフォームの連続長を製造するためにロールツーロールプロセスを利用することはこれまで可能であると考えられず提案され

50

もしなかった。

【0062】

電池電極用途では、グラフェン-炭素フォームは、好ましくは、2重量%未満、より好ましくは1重量%未満、さらにより好ましくは0.5重量%未満の酸素含有量または非炭素含有量を有し、細孔壁は、0.35nm未満のグラフェン間の間隔を有する積層グラフェン面、単位比重当たり少なくとも250W/mKの熱伝導率、および/または単位比重当たり2500S/cm以上の電気導電率を有する。

【0063】

さらに好ましい実施形態において、グラフェン-炭素ハイブリッドフォームは、0.01重量%未満の酸素含有量または非炭素含有量を有し、前記細孔壁は、0.34nm未満のグラフェン間の間隔を有する積層グラフェン面、単位比重当たり少なくとも300W/mKの熱伝導率、および/または単位比重当たり3,000S/cm以上の電気導電率を有する。

10

【0064】

さらに別の好ましい実施形態において、グラフェン-炭素ハイブリッドフォームは、0.01重量%以下の酸素含有量または非炭素含有量を有し、前記細孔壁は、0.336nm未満のグラフェン間の間隔を有する積層グラフェン面、0.7以下のモザイクスプレッド値、単位比重当たり少なくとも350W/mKの熱伝導率、および/または単位比重当たり3,500S/cm以上の電気導電率を有する。

【0065】

さらに別の好ましい実施形態において、グラフェンフォームは、0.336nm未満のグラフェン間の間隔を有する積層グラフェン面を含有する細孔壁、0.4以下のモザイクスプレッド値、単位比重当たり400W/mK超の熱伝導率、および/または単位比重当たり4,000S/cm超の電気導電率を有する。

20

【0066】

好ましい実施形態において、細孔壁は、0.337nm未満のグラフェン間の間隔を有する積層グラフェン面および1.0未満のモザイクスプレッド値を有する。好ましい実施形態において、グラフェンフォームは、80%以上の黒鉛化度（好ましくは90%以上）および/または0.4未満のモザイクスプレッド値を示す。好ましい実施形態において、細孔壁が、相互接続グラフェン面の3次元網目構造を含有する。

30

【0067】

好ましい実施形態において、固体グラフェン-炭素ハイブリッドフォームは、2nm~50nmの細孔径を有するメソスケールの細孔を含有する。また、固体グラフェンフォームは、ミクロンスケールの細孔（1~500μm）またはメソスケールの細孔500nm~1μmを含有するように製造され得る。

【0068】

特定の実施形態において、グラフェンコートまたはグラフェン包埋されたポリマー粒子を固化させる工程（d）は、ロールツーロール方式で行われ、グラフェン-ポリマー複合構造シートまたはフィルムのロールを形成し、これを熱分解して、集積化3Dグラフェン-炭素ハイブリッドフォームのシートまたはフィルムを形成する。好ましくは、熱分解の工程（e）の後に、集積化3Dグラフェン-炭素ハイブリッドフォームを化学的または物理的に活性化する工程が続く。

40

【0069】

また、リチウム金属電極の連続シートを製造するプロセスが提供される。このプロセスは、アノード層、セパレーター/電解質層、およびカソード層を積層する工程を含み、この場合に、アノード層は、本発明のプロセスによって製造される集積化3Dグラフェン-炭素ハイブリッドフォームの連続シートまたはフィルムを含む。ハイブリッドフォームの連続シートまたはフィルムは、積層されてリチウム金属電池シートを形成する前に、液体またはゲル電解質で予め充填される。このようなシート状の電池は、巻かれ、捻られ、または上下に折り畳まれ、多くの独特の形状を作ることができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】図1は、非常に時間のかかる化学酸化／インターカレーション、濯ぎ、および高温剥離手順を伴う、高度に酸化されたNGPを製造する最も一般的に使用される先行技術のプロセスを示すフローチャートである。

【図2A】図2（A）は、集積化3次元グラフェン－炭素ハイブリッドフォームを製造するための本発明のプロセスを示すフローチャートである。

【図2B】図2（B）は、グラフェンシートをともに結合して3Dグラフェン－炭素ハイブリッドフォームを形成する、炭素へのポリマーの熱誘導変換の略図である。グラフェンコートされたポリマー粒子の成形された構造は、高度に多孔性の構造に変換される。

10

【図2C】図2（C）は、フォームの細孔に存在する（例えば、細孔壁にコートされた）リチウムまたはナトリウム吸着金属を含む3Dグラフェン－炭素ハイブリッドフォームである。

【図2D】図2（D）は、先行技術のリチウム金属電池セルの略図である。

【図3A】図3（A）は、金属含浸前の3Dグラフェン－炭素ハイブリッドフォームの内部構造のSEM画像である。

【図3B】図3（B）は、金属含浸のない3Dグラフェン－炭素ハイブリッドフォームの内部構造のSEM画像である。

【図4A】図4（A）は、本発明のプロセスによって製造された3D集積化グラフェン－炭素フォーム、メソフェーズピッチ由来の黒鉛フォーム、およびNiフォームテンプレート支援CVDグラフェンフォームの熱伝導率の値対比重である。

20

【図4B】図4（B）は、3Dグラフェン－炭素フォームと水熱還元GOグラフェンフォームの熱伝導率値である。

【図5】図5は、最終（最大）熱処理温度の関数としてプロットされた3Dグラフェン－炭素ハイブリッドフォームおよび純粋なグラフェンフォーム（発泡剤を用いて流延し、次いで熱処理することにより調製）の熱伝導率値である。

【図6】図6は、3Dグラフェン炭素フォームおよび水熱還元GOグラフェンフォームの電気導電率値である。

【図7A】図7（A）は、2組のリチウム金属セル：（a）リチウム箔と物理的に接触している窒素ドープトグラフェン－炭素－金属（Zn）ハイブリッドフォームをアノード活物質として含む第1のセル、（b）リチウム吸着金属（Zn）を含まない第2のセルのラゴーンプロット（質量出力密度対エネルギー密度）である。

30

【図7B】図7（B）は、2組のリチウム金属セル：（a）リチウム箔と物理的に接触している窒素ドープトグラフェン－炭素－金属（Zn）ハイブリッドフォームをアノード活物質として含む第1のセル、（b）リチウム吸着金属（Zn）を含まない第2のセルのサイクル挙動である。

【図8】図8は、2つのナトリウム金属セル：純粋なグラフェン－炭素－金属（Mg）フォームと、アノード活物質としてNa箔およびカソード活物質としてNaFePO₄のシートを含む1つのセル、ならびに純粋なグラフェン－炭素フォーム（但し、ナトリウム吸着金属を含まない）と、アノード活物質としてNa箔のシートを含むもう1つのセルの電池セル容量減衰曲線である。

40

【発明を実施するための形態】

【0071】

図2（D）に図解的に説明されるように、典型的には、先行技術のリチウム金属セルは、アノード集電体202（例えば、厚さ8～12μmの銅箔）、アノード活物質層204（リチウム金属またはリチウムが豊富な金属合金箔）、多孔性セパレーター230、カソード活物質層208（V₂O₅、MoS₂粒子234などのカソード活物質と、図示しないが、樹脂結合剤で全て接着される導電性添加剤を含む）、カソード集電体206（例えば、Al箔）、アノード活物質層204（以下、単に「アノード層」とも称される）とカソード活物質層208（または、単に「カソード層」）との両方にイオンの接触して配置

50

される電解質から構成される。セル全体は、薄いプラスチックアルミニウム箔積層体をベースとした封体などの保護ハウジングに入れられる。先行技術のナトリウム金属セルは、同様に構成されているが、アノード活物質層は、ナトリウム金属、またはナトリウムが豊富な金属の箔、またはナトリウムの粒子である。

【0072】

先行技術のリチウムまたはナトリウム金属電池は、典型的には、以下の工程を含むプロセスによって製造される：（a）第1の工程は、カソード活物質（例えば、活性炭）の粒子、導電性フィラー（例えばアセチレンブラック）、樹脂結合剤（例えばPVDF）の粒子を溶剤（例えばNMP）中で混合し分散させてカソードスラリーを形成する工程である。

（b）第2の工程は、Al箔の表面にカソードスラリーをコートし、スラリーを乾燥させてAl箔にコートされた乾燥したカソード電極を形成する工程である。（c）第3の工程は、Cu箔（アノード集電体として）、LiまたはNa箔のシート（あるいはリチウム合金またはナトリウム合金箔）、多孔性セパレーター層、およびカソード電極コートされたAl箔シートとともに積層して、5層のアセンブリを形成し、これを所望のサイズに切断してスリットし積層して矩形構造体（形状の例として）を形成するまたは巻き上げて円筒形セル構造体を形成する工程である。（d）次いで、矩形または円筒形の積層構造体を、アルミニウムプラスチック積層封体または鋼ケーシングに入れる。ならびに（e）次いで、液体電解質を積層した構造体内に注入してリチウム電池セルを形成する。

【0073】

リチウム金属およびナトリウム金属の高い比容量のため、安全性の問題に対する解決策を策定可能であるという条件で、リチウム金属またはナトリウム金属をアノード活物質として利用するアルカリ金属充電式電池によって、最も高い電池エネルギー密度を達成することができる。これらのセルは、（a）カソードにリチウム挿入またはナトリウム挿入化合物を有する従来のリチウムまたはナトリウム金属電池、（b）金属酸化物の代わりにカソードとして酸素（および黒鉛または硬質炭素の代わりにアノードとしてリチウムまたはナトリウム金属）を使用するリチウム空気またはナトリウム酸素セル、（c）リチウム硫黄またはナトリウム硫黄セル、（d）リチウムセレンセル、またはナトリウムセレンセル、ならびに（e）グラフェンを主要なカソード活物質として用いたリチウムグラフェンまたはナトリウムグラフェンセルを含む。

【0074】

リチウム酸素電池は、おそらく今日構成可能な最も高いエネルギー密度の電気化学セルである。リチウム酸素セルは、酸素質量が考慮される場合、 $5,200\text{Wh/kg}$ の理論エネルギー密度を有する。良好に構成されたリチウム酸素電池は、 $3,000\text{Wh/kg}$ のエネルギー密度を達成することができ、これはリチウムイオン電池のものの15～20倍大きい。しかしながら、現行のリチウム酸素電池は、依然としてエネルギー効率が悪く、サイクル効率が悪く、デンドライト形成の問題がある。リチウム硫黄セルでは、カソード材料としての元素の硫黄（S）は、 $1,672\text{mAh/g}$ の高い理論リチウム貯蔵容量を示す。リチウム金属アノードの場合、リチウム硫黄電池は、約 $1,600\text{Wh/kg}$ の理論エネルギー密度を有する。その大きな可能性にもかかわらず、リチウム硫黄電池の実際的な実現は、活物質の低い利用率、高い内部抵抗、自己放電、およびサイクルにおける急速な容量低下などのいくつかの障害によって妨げられている。これらの技術的障壁は、元素の硫黄の電気導電率が低いこと、有機電解質中のリチウムポリスルフィドの高い溶解性、不活性化された Li_2S の形成、およびアノードにおけるリチウムデンドライトの形成に起因する。世界中で大きな努力がなされているにもかかわらず、デンドライトの形成は、リチウム金属アノードを有する全種類の高エネルギー密度電池の広範な実施に対する唯一の最も重要な科学的および技術的障壁として留まっている。

【0075】

我々は、高いエネルギー密度および／または高い出力密度を示す、デンドライト耐性の高い、グラフェン／炭素／金属フォームが可能なリチウム金属セルまたはナトリウム金属セルの構成を発見した。セルはそれぞれ、アノード活物質として集積化グラフェン炭素-

10

20

30

40

50

金属フォームを含み、この場合に、図2 (C) のリチウムまたはナトリウム吸着金属 2 4 a または 2 4 b は、この集積化フォーム構造体の細孔壁に堆積される、またはその内部に収容される。この集積化 3 D グラフェン-炭素フォームは、リチウムまたはナトリウム吸着金属を収容するために、細孔 (例えば、図2 (B) の 1 8 a および 1 8 b) を有する、炭素結合剤 (例えば、1 6 a および 1 6 b) によって結合されたグラフェンシート (例えば、図2 (B) の 1 2) から構成される。この炭素結合剤は、炭素前駆体 (例えば、ポリマー粒子 1 4) に由来する。このポリマー粒子は、低い炭素収率を有する場合 (例えば、ポリエチレン粒子)、熱分解して巨視的な細孔 (例えば、1 8 a) を生成することができる。高炭素収率ポリマー (例えば、ポリイミド) を熱分解して、2 ~ 5 0 n m の細孔サイズ範囲を有するメソスコピック細孔 (例えば 1 8 b) を生成することができる。

10

【0076】

この集積化グラフェン-炭素-金属フォームは、セルが製造される前または後に、リチウム化 (リチウムで充填) またはナトリウム化 (ナトリウムで充填) することができる。例えば、セルが製造されるとき、リチウムまたはナトリウム金属 (または金属合金) の箔または粒子を、アノードで (例えば集積化フォーム層と多孔性セパレーターの間) 実施して、このフォームにリチウムまたはナトリウムを供給することができる。最初の電池放電サイクルの間、リチウム (またはナトリウム) がイオン化され、リチウム (またはナトリウム) イオン (Li^+ または Na^+) が電解質に供給される。これらの Li^+ または Na^+ イオンは、カソード側に移動し、カソード活物質 (例えば、バナジウム酸化物、 MoS_2 、S 等) によって捕捉されて貯蔵される。

20

【0077】

電池のその後の再充電サイクルの間、 Li^+ イオンまたは Na^+ イオンが、カソード活物質によって放出され、アノードに移動して戻る。これらの Li^+ イオンまたは Na^+ イオンは、細孔壁を通り自然に拡散し、細孔の内部またはフォームの内部細孔壁に収容されたリチウムまたはナトリウム吸着金属に到達する。このようにして、フォームはリチウム化またはナトリウム化されると言われる。あるいは、セル構造内にアノード層として組み込まれる前に、集積化フォームを電気化学的にリチウム化またはナトリウム化 (本明細書では「前リチウム化」または「前ナトリウム化」と称される) することができる。これは、集積化グラフェン-炭素-金属フォーム層を液体電解質の存在下でリチウムまたはナトリウム箔に接触させることにより、あるいは、液体電解質を含む電気化学反応器チャンバ内に、作用電極として集積化グラフェン-炭素-金属フォーム層を、および対電極としてリチウム/ナトリウム箔またはロッドを実施することによって達成することができる。作用電極と対電極の間に電流を導入することにより、フォームにリチウムまたはナトリウムを導入することができ、この場合に、 Li^+ イオンまたは Na^+ イオンがフォームの細孔に拡散して、その中に予め収容されたリチウムまたはナトリウム吸着金属を有するリチウムまたはナトリウム合金を形成する。

30

【0078】

グラフェンは、ハニカム状の格子に配列された sp^2 炭素原子の単原子の厚い層である。グラフェンは、黒鉛、活性炭、黒鉛繊維、カーボンブラック、およびメソフェーズ炭素ビードから容易に調製することができる。単層グラフェンおよびそのわずかに酸化された形態 (GO) は、 $2670 \text{ m}^2/\text{g}$ もの高い比表面積 (SSA) を有することができる。実効電極電流密度を劇的に減少させるのはこの高い表面積であり、その結果、リチウムデンドライト形成の可能性を大幅に低減または排除する。しかしながら、我々は、予期しないことに、戻ってきたリチウムイオンまたはナトリウムイオン (電池充電中にカソードからアノードに戻ってくるイオン) が、グラフェンシートに均一に堆積し、リチウムまたはナトリウム吸着金属の不存在下で単独で、多孔性グラフェン構造 (例えば、グラフェンフォーム) においてこれらのグラフェンシートに良好に接着することは困難であることを認めた。リチウムまたはナトリウムは、グラフェン表面に良好に接着しない、またはこれから脱着する傾向が強く、これにより可逆的なリチウム/ナトリウム貯蔵にもはや関与しない単離されたリチウムまたは単離されたナトリウムのクラスターになる。我々は、驚くべき

40

50

ことに、グラフェン表面に存在する、またはグラフェンフォームの細孔に存在する場合、こうしたリチウムまたはナトリウム吸着金属は、電池充電工程中にリチウム／ナトリウムを受容し収容する安全で信頼性のある部位を提供することをさらに認めた。また、得られたリチウム合金またはナトリウム合金は、その後の電池放電工程中にカソード側に移動するリチウムまたはナトリウムイオンを電解質に可逆的に放出することができる。

【0079】

本発明は、黒鉛材料の粒子およびポリマーの粒子から、集積化3Dグラフェン-炭素ハイブリッドフォームをベースとした電極を直接製造する方法を提供する。図2(A)に図解的に示されるように、この方法は、黒鉛材料の複数の粒子と固体ポリマー担体材料の複数の粒子を混合して混合物を形成することで始まり、これは、エネルギー衝撃装置の衝撃チャンバに封入される（例えば、振動ボールミル、遊星ボールミル、高エネルギーミル、バスケットミル、攪拌型ボールミル、低温ボールミル、マイクロボールミル、タンブラーボールミル、連続ボールミル、攪拌式ボールミル、加圧式ボールミル、フリーザーミル、振動シーブ、ビードミル、ナノビードミル、超音波ホモジナイザーミル、遠心遊星ミキサー、真空ボールミル、または共振音波ミキサー）。動作時に、このエネルギー衝撃装置は、それに含まれる固体粒子に運動エネルギーを与え、ポリマー粒子が高強度および高周波数で黒鉛粒子に衝突することを可能にする。

【0080】

典型的な動作条件では、このような衝撃を受ける事象により、黒鉛材料からグラフェンシートが剥離し、グラフェンシートが固体ポリマー担体粒子の表面に移動する。これらのグラフェンシートは、ポリマー粒子の周りを巻き、衝撃チャンバの内部にグラフェンコートまたはグラフェン包埋されたポリマー粒子を形成する。これは、本明細書においては、任意の第3の実体に媒介されることなく、グラフェンシートが黒鉛粒子からポリマー粒子の表面に直接移動されることを意味する、「直接移動」プロセスと称される。

【0081】

あるいは、複数の衝撃ボールまたは媒体を、エネルギー衝撃装置の衝撃チャンバに加えることができる。衝撃装置によって加速されたこれらの衝撃ボールは、黒鉛粒子からグラフェンシートを剥離するのに好ましい角度で、高い運動エネルギーにより黒鉛粒子の表面／縁部に衝突する。これらのグラフェンシートは、これらの衝撃ボールの表面に一時的に移動される。これらのグラフェン支持衝撃ボールは、その後、ポリマー粒子と衝撃し、支持されたグラフェンシートをこれらのポリマー粒子の表面に移動させる。この一連の事象は、本明細書においては「間接移動」プロセスと称される。これらの事象は非常に高い頻度で起こり、したがって、ポリマー粒子の大部分は、典型的には1時間未満でグラフェンシートによって覆われる。間接移動プロセスのいくつかの実施形態において、工程(c)は、磁石を操作して、衝撃ボールまたは媒体を、グラフェンコートまたはグラフェン包埋されたポリマー粒子から分離する工程を含む。

【0082】

次いで、この方法は、衝撃チャンバからグラフェンコートまたはグラフェン包埋されたポリマー粒子を回収し、グラフェンコートまたはグラフェン包埋されたポリマー粒子を所望の形状のグラフェン-ポリマー複合構造体に固化させる工程を含む。この固化工程は、グラフェンコートまたは包埋された粒子を所望の形状に機械的に押し込めるだけの成形工程と同じくらい簡易であり得る。あるいは、この固化工程は、ポリマー粒子を溶融させて、グラフェンシートがその中に分散されたポリマーマトリックスを形成することを伴うことができる。このようなグラフェン-ポリマー構造体は、任意の実用的な形状または寸法（シート、フィルム、繊維、ロッド、プレート、シリンダー、または任意の規則的な形状または不規則的な形状）であり得る。

【0083】

次いで、グラフェン-ポリマー成形体または複合構造体は、熱分解されて、グラフェンシートを結合する炭素または黒鉛にポリマーを熱的に変換して、集積化3Dグラフェン-炭素ハイブリッドフォームを形成する。次いで、このフォームは、様々な手段（例えば、溶

10

20

30

40

50

融浸漬、溶液含浸、化学蒸気浸透、物理蒸気浸透、スパッタリング、電気化学堆積など）によって、所望の（通常は少量の）量の所望のリチウム吸着金属で含浸される。あるいは、金属含有前駆体（例えば、有機金属分子）を熱分解の前にグラフェン-ポリマー成形体または複合構造体に組み込むことを選択することができる。その後の熱分解（熱処理）の間、前駆体は、フォームの細孔に存在するまたは細孔壁に接着する金属相に熱的に変換または還元される。

【0084】

こうしたグラフェン-炭素-金属フォーム構造体は、所望の電極の最終形状および寸法で事前に存在することができる、または所望の電極の最終形状および寸法に切断およびトリミングされることができる。このような電極は、予めリチウム化され、またはリチウム箔に取り付けられ、次いで電解質で直接含浸されて電解質含浸フォーム電極層（例えば、アノード）を形成することができる。次いで、アノード層、セパレーター、およびカソード層を積層して（アノード集電体および／またはカソード集電体の有無にかかわらず）リチウム電池セルを形成することができ、次いで、封体またはケーシング（例えば、積層プラスチック-アルミニウムハウジング）に包装される。あるいは、未含浸アノード層、セパレーター層、および未含浸カソード層とともに積層し（外部から加えられた集電体の有無にかかわらず）電池を形成し、これをハウジングに挿入し、電解質で含浸させ、包装されたリチウム電池セルを形成する。

【0085】

集積化3Dグラフェン-炭素ハイブリッドフォームの炭素成分の形成のために、高い炭素収率または炭化収率（例えば、揮発性ガスの一部になるのではなく、ポリマーの30重量%超が固体炭素相に変換される）を有するポリマー粒子を選択することができる。高炭素収率ポリマーは、フェノール樹脂、ポリフルフリルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリオキサジアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾビスオキサゾール、ポリチアゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾビスチアゾール、ポリ（p-フェニレンビニレン）、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾビスイミダゾール、それらのコポリマー、それらのポリマーブレンド、またはそれらの組合せから選択されることができる。熱分解されると、図2（B）の下部に示されるように、これらのポリマーの粒子が多孔性になる。

【0086】

グラフェン-炭素ハイブリッドフォームにおいて、より低い炭素含有量（炭素の割合に対してより高いグラフェンの割合）およびより低いフォーム密度が望ましい場合、ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、アクリロニトリル-ブタジエン（ABS）、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルジフルオライド（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、それらのコポリマー、それらのポリマーブレンド、またはそれらの組合せから選択される低炭素収率ポリマーを含むことができる。熱分解されると、図2（B）の中央部に示されるように、これらのポリマーの粒子は多孔性になる。

【0087】

300〜2,500℃の温度で加熱すると、これらのポリマー（高炭素収率および低炭素収率の両方）は、炭素材料に変換され、これは優先的にグラフェンシートの縁部近くで核生成される。このような炭素材料は、グラフェンシート間の隙間を自然に埋め、相互接続された電子導電経路を形成する。実際に、得られたグラフェン-炭素ハイブリッドフォームは、中断することなくグラフェンシート間またはドメイン間の電子およびフォノン（量子化された格子振動）を連続的に輸送することを可能にする炭素が結合されたグラフェンシートの集積化3D網目構造から構成される。2500℃を超える温度でさらに加熱すると、炭素相が黒鉛化して電気導電率および熱伝導率がさらに上昇し得る。また、黒鉛化時間が1時間を超えると、非炭素元素の量は、典型的には、1重量%未満に減少する。

【0088】

有機ポリマーは、典型的には、熱処理によって減少または除去することができるかなりの量の非炭素元素を含むことに留意されたい。このように、ポリマーの熱分解は、得られたポリマーの炭素相において細孔の形成をもたらす二酸化炭素および水などの揮発性ガス分子の形成および発生を引き起こす。しかしながらまた、このような細孔は、炭化されたときにポリマーが抑制されない場合（非炭素元素が放出されながら炭素構造体が収縮することができる）、崩壊する傾向が高い。驚くべきことに、我々は、ポリマー粒子の周りに巻かれたグラフェンシートが、炭素細孔壁が崩壊するのを抑制することができることを発見した。また、その間に、いくつかの炭素種は、グラフェンシート間の隙間に浸透し、これらの種がグラフェンシートをともに結合する。得られた3D集積化グラフェンフォームの細孔サイズおよび細孔体積（多孔性レベル）は、出発となるポリマーのサイズおよびポリマーの炭素収率に主として依存する。

10

【0089】

黒鉛材料は、黒鉛シートの供給源として、天然黒鉛、合成黒鉛、高配向熱分解黒鉛、黒鉛繊維、黒鉛ナノ繊維、黒鉛フッ化物、酸化黒鉛、化学修飾黒鉛、剥離黒鉛、再圧縮剥離黒鉛、膨張黒鉛、メソ炭素マイクロビード、またはそれらの組合せから選択されることができる。これに関して、本発明のプロセスに関連するいくつかのさらなる驚くべき要素がある：

（1）グラフェンシートは、より重くより硬質な衝撃するボール（例えば、ボールミルに一般的に使用される二酸化ジルコニウムまたは鋼ボール）を使用せずに、ポリマー粒子のみを使用することによって、天然黒鉛から剥離することができる。剥離したグラフェンシートは、ポリマー粒子表面に直接移動され、ポリマー粒子の周りにしっかりと巻かれる。

20

（2）また、衝撃ポリマー粒子が、非晶性炭素のスキン層を有することが知られているメソ炭素マイクロビード（MCMB）などの人工黒鉛からグラフェンシートを剥離することができることは驚くべきことである。

（3）より硬質な衝撃ボールに支援され、また、炭素または黒鉛繊維の内部構造を構成する炭素原子のグラフェン状平面を剥離して、ポリマー粒子表面に移動することができる。これは、先行技術では教示も提案もされていない。

（4）本発明は、グラフェンシートを製造する先行技術のプロセスに関連する欠点の本質的に全てを回避する著しく簡易で、迅速な、拡張性のある、環境に優しい、コスト効率の良いプロセスを提供する。グラフェンシートは、直ちにポリマー粒子に移動され、ポリマー粒子の周りに巻かれ、次いで、容易に集積化3Dグラフェン-炭素ハイブリッドフォームに変換される。

30

【0090】

出発となる黒鉛をある程度意図的に酸化した（例えば、酸素を2～15重量%含む）場合、グラフェン-炭素ハイブリッドフォームの細孔壁に特定の所望の親水性を付与することができる。あるいは、わずかな酸化環境で炭化処理を行うことができる場合、酸素含有官能基を炭素相に結合させることができる。

【0091】

高い電気または熱伝導率が望まれる場合、黒鉛材料は、衝撃チャンバ内に配置される前に化学的処理または酸化処理に事前に曝されたことがないインターカレートされていなく酸化されていない黒鉛材料から選択することができる。代替的または追加的に、グラフェン-炭素フォームは、2500℃より高い温度で黒鉛化処理を受けることができる。得られる材料は、その高い電気導電率（例外的に低い内部抵抗を意味する）のためにスーパーキャパシタ電極として使用するのに特に有利である。スーパーキャパシタセルの低い等価直列抵抗は、高出力密度を達成するために不可欠である。

40

【0092】

グラフェン-炭素フォームは、黒鉛化処理の間および／または後に圧縮を受けることができる。この操作により、グラフェンシートの配向性と多孔率を調整することができる。

【0093】

グラフェン材料が、酸化グラフェン、還元酸化グラフェン、フッ化グラフェン、塩化グラ

50

フェン、臭化グラフェン、ヨウ化グラフェン、水素化グラフェン、窒素化グラフェン、化学官能化グラフェン、ドープトグラフェン、またはそれらの組合せからなる非純粋なグラフェン材料の群から選択され、そして最高熱処理温度（例えば第1および第2の熱処理温度の両方）が2, 500℃未満である場合、得られた固体グラフェンフォームは典型的に、0.01重量%～2.0重量%の範囲の非炭素元素の含有量を含有する（非純粋なグラフェンフォーム）。

【0094】

X線回折パターンは、CuK α 放射線を備えたX線回折計を使用して得られた。回折ピークのシフトおよび広幅化は、ケイ素粉末標準を使用して校正された。黒鉛化度、 g は、メーリング (Mering) の式 $d_{002} = 0.3354g + 0.344(1-g)$ (式中、 d_{002} は、nm単位の黒鉛またはグラフェン結晶の中間層間隔である) を使用して、X線パターンから計算された。この式は、 d_{002} が約0.3440 nm以下であるときにだけ有効である。0.3440 nmよりも高い d_{002} を有するグラフェンフォーム壁は、スペーサーとして作用してグラフェン間の間隔を増加させる酸素含有またはフッ素含有官能基（例えば、グラフェン分子平面の表面またはエッジ上の-F、-OH、>O、および-COOHなど）の存在を反映する。

【0095】

SEM、TEM、制限視野回折、X線回折、AFM、ラマン分光法、およびFTIRの組合せを使用する綿密な研究は、グラフェンフォーム壁はいくつかの非常に大きいグラフェン面（典型的に>>20 nm、より典型的には>>100 nm、しばしば>>1 μ m、そして、多くの場合、>>10 μ m、またはさらに>>100 μ mの長さ／幅を有する）から構成されることを示す。最終熱処理温度が2, 500℃よりも低い場合、これらの巨大グラフェン面は、しばしばファンデルワールス力（従来の黒鉛微結晶におけるように）だけでなく、共有結合によっても厚さ方向（ c 軸結晶方向）に沿って積層および接合される。これらの場合、理論によって限定されることを望まないが、ラマンおよびFTIR分光法研究は、黒鉛中における従来の sp^2 だけでなく sp^2 （支配的）および sp^3 （弱いが存在している）電子配置の共存を示すと思われる。

【0096】

集積化3Dグラフェン-炭素ハイブリッドフォームは、複数の細孔および細孔壁から構成され、この場合に、細孔壁は、1/100～1/2のグラフェンに対する炭素材料の重量比を有する炭素材料によって化学的に結合された単層または数層のグラフェンシートを含み、数層のグラフェンシートは、X線回折で測定される0.3354 nm～0.36 nmの面間間隔 d_{002} を有する2～10層の積層グラフェン面を有し、単層または数層のグラフェンシートは、実質的にゼロ%の非炭素元素を有する純粋なグラフェン材料、または、0.01重量%～25重量%の非炭素元素を有する非純粋なグラフェン材料（より典型的には15%未満）を含み、非純粋なグラフェン材料は、グラフェン酸化物、還元グラフェン酸化物、グラフェンフッ化物、グラフェン塩化物、グラフェン臭化物、グラフェンヨウ化物、水素化グラフェン、窒素化グラフェン、化学官能化グラフェン、またはそれらの組合せから選択される。下にあるポリマー粒子を含む複数の単層または数層のグラフェンは、互いに重なり合ってグラフェンシートの積層を形成することができる。積層は、5 nm超の厚さ、場合によっては、10 nm超の厚さ、またはさらには100 nm超の厚さを有することができる。

【0097】

金属含浸の前、集積化3Dグラフェン-炭素ハイブリッドフォームは、典型的には、0.001～1.7 g/cm³の密度、50～3,000 m²/gの比表面積、単位比重当たり少なくとも200 W/mKの熱伝導率、および／または単位比重当たり2,000 S/cm以上の電気導電率を有する。好ましい実施形態において、細孔壁は、X線回折によって測定される0.3354 nmから0.40 nmまでの面間間隔 d_{002} を有する積層グラフェン面を含む。

【0098】

グラフェンシートの多くは、互いに共有結合を介して縁部から縁部まで同化され、集積化グラフェンの実体を形成することができる。これらの同化されていないシートまたはより短い同化されたシートの自由な端部の間の間隙は、ポリマーから変換された炭素相によって結合される。これらの独特の化学組成（酸素またはフッ素含有量等を含む）のために、モルホロジー、結晶構造（グラフェン間の間隔を含む）、および構造特徴（例えば配向度、わずかな欠陥、化学結合およびグラフェンシート間の間隙がないこと、ならびにグラフェン面方向に沿って割り込みがほとんどないこと）、グラフェン-炭素ハイブリッドフォームは、著しい熱伝導率、電気導電率、機械的強度、および剛性（弾性率）の独特の組合せを有する。

【0099】

前述の特徴および特性は、以下の理由により、集積化3Dグラフェン-炭素-金属ハイブリッドフォームを理想的な電池アノードにする。

1) グラフェンシートは炭素相によって結合されて、グラフェン面と相互分散細孔の集積化3D網目構造を形成することから、他の単離/分離されたグラフェンシートがともに再積層される（これにより比表面積を減少させる）可能性はない。グラフェンシートの再積層は、表面積を減少させ、リチウムデンドライト形成に対する改善された耐性に別の面で好ましくない交換電流密度を増加させる可能性がある。

2) また、炭素相で埋められたこのようなグラフェンシートの3D網目構造は、中断することなく電子導電経路の3D網目構造を提供し、電子輸送に対する低い抵抗を可能にする。

3) 外部から加えられた導電性添加剤（エチレンブラックなど）および樹脂結合剤を使用していないことから、非活物質（エネルギー貯蔵容量を加えることなく余分な重量および体積を電池セルに別の面で加える材料）の量を最小限にすることが示唆される。

4) 電極を対電極とセパレーター層で積層してセルを形成する前または後に、ハイブリッドフォーム電極を電解質で含浸させる適応性がある。このハイブリッドフォーム構造の驚くほど有利な特徴は、最初に細孔のサイズを大きくし、化学的に濡れ性にし、電解質流体に利用可能である適応性である。所望の量の電解質が含浸されると、含浸されたフォームを圧縮して、（グラフェンシートの比表面積を減少させることなく）細孔のサイズおよび電極の厚さおよび体積を減少させることができる。ここでこの特徴により、先行技術の電池電極において通常は相互に排他的であると考えられる電極の高い比表面積と高いタップ密度の両方を達成することが可能になる。ここで、高い体積エネルギー密度と高い質量エネルギー密度の両方を達成することが可能である。

5) 3Dグラフェン-炭素ハイブリッド構造および化学反応は、リチウム吸着金属を受容するように容易に調整することができる。

6) このように、本発明のプロセスは、従来のリチウム金属電池のセル製造プロセスに勝る多数の全く予期しない利点を示す。

【0100】

リチウム吸着金属材料は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Pd、Ag、Cd、Au、Pt、W、Al、Sn、In、Pb、Bi、それらの合金、またはそれらの混合物から選択される金属を含むことができる。任意の遷移金属を使用することができるが、好ましくは、金属は、Cu、Al、Ti、Sn、Ag、Au、Fe、またはそれらの合金から選択される。

【0101】

多孔性黒鉛フィルムを金属または金属合金で含浸する工程は、電気化学堆積またはめっき、パルスパワー堆積、溶液含浸、電気泳動堆積、無電解めっきまたは堆積、金属溶融合浸、金属前駆体含浸、化学堆積、物理気相堆積、物理気相浸透、化学気相堆積、化学気相浸透、スパッタリング、またはそれらの組合せを含むことができる。これらの個々の操作そのものは、当技術分野で周知である。例えば、電気化学堆積において、電気化学チャンバ（例えば、電解質を含む簡易な浴）で、多孔性黒鉛フィルムを一方の端子（例えば負極）に接続し、所望の金属（例えばCu、Zn、またはNi）片を反対側の端子（例えば正極

10

20

30

40

50

)に接続することによって、直流電流を課すことができる。

【0102】

電解質は、電池の重要な成分である。広い範囲の電解質を、本発明を実施するために使用することができる。他のタイプを使用することができるが、最も好ましいのは、非水性ポリマーゲル、および固体電解質である。ポリマー、ポリマーゲル、および固体電解質が、液体電解質より好ましい。

【0103】

本明細書で用いられる非水性電解質は、電解質塩を非水性溶媒に溶解させて製造することができる。リチウム二次電池のための溶媒として用いられている任意の公知の非水性溶媒を用いることができる。エチレンカーボネート (EC)、および前述のエチレンカーボネートより融点が低く、ドナー数が18以下の非水性溶媒の少なくとも1種を含む混合溶媒から主としてなる非水性溶媒 (以下、第2の溶媒と称される) を好適に用いることができる。この非水性溶媒は、(a) 電解質の還元分解または酸化分解を抑制する効果があり、(b) 電気導電率が高いという点で有利である。エチレンカーボネート (EC) からのみ構成される非水性電解質は、炭素質フィラメント材料に対して比較的安定であるという点で有利である。しかしながら、ECの融点は、39~40℃と比較的高く、その粘度は、比較的高いため、その電気導電率が低く、EC単独では室温以下で動作させる二次電池電解質としては使用に不適當である。ECとの混合物において使用される第2の溶媒は、溶媒混合物の粘度をEC単独の粘度よりも低くするよう機能し、これにより混合溶媒のイオン導電性を促進する。さらに、ドナー数18以下 (エチレンカーボネートのドナー数は16.4) の第2の溶媒を用いると、前述のエチレンカーボネートを容易かつ選択的にリチウムイオンで溶媒和することができるので、黒鉛化でよく発達した炭素質材料との第2の溶媒の還元反応は、抑制されていると考えられる。さらに、第2の溶媒のドナー数を18以下に制御することにより、リチウム電極への酸化分解電位を4V以上に容易に高めることができ、その結果、高電圧のリチウム二次電池を製造することが可能である。

【0104】

好ましい第2の溶媒は、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルプロピオネート、メチルプロピオネート、プロピレンカーボネート (PC)、γ-ブチロラクトン (γ-BL)、アセトニトリル (AN)、酢酸エチル (EA)、蟻酸プロピル (PF)、蟻酸メチル (MF)、トルエン、キシレンおよび酢酸メチル (MA) である。これらの第2の溶媒は、単独で、または2つ以上の組合せで用いてもよい。より望ましくは、この第2の溶媒は、16.5以下のドナー数を有するものから選択されるべきである。この第2の溶媒の粘度は、25℃で28cps以下で好ましくはあるべきである。

【0105】

非水性電解液に組み込まれる電解質は、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、ホウフッ化リチウム (LiBF_4)、ヘキサフルオロヒ化リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3) およびビス-トリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] などのリチウム塩から選択されることができる。中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が好ましい。非水性溶媒中の前述の電解質塩の含有量は、好ましくは0.25~5モル/l、より好ましくは0.5~3.5モル/lである。

【0106】

ナトリウム金属電池の場合、有機電解質は、過塩素酸ナトリウム (NaClO_4)、過塩素酸カリウム (KClO_4)、六フッ化リン酸ナトリウム (NaPF_6)、六フッ化リン酸カリウム (KPF_6)、ホウフッ化ナトリウム (NaBF_4)、ホウフッ化カリウム (KBF_4)、ヘキサフルオロアルセニドナトリウム、ヘキサフルオロアルセニドカリウム、トリフルオロメタスルホン酸ナトリウム (NaCF_3SO_3)、トリフルオロメタスルホン酸カリウム (KCF_3SO_3)、ビス-トリフルオロメチルスルホニルイミドナトリウム ($\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、ビス-トリフルオロメチルスルホニルイミド

10

20

30

40

50

カリウム ($\text{KN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、イオン性液体塩、またはそれらの組合せから好ましくは選択されるアルカリ金属塩を含むことができる。

【0107】

イオン性液体は、イオンだけから構成される。イオン性液体は、所望の温度を超えるときに熔融状態または液体状態である低融解温度塩である。例えば、塩は、その融点が 100°C 未満である場合イオン性液体であると考えられる。融解温度が室温 (25°C) 以下である場合、塩は室温のイオン性液体 (RTIL) と称される。IL 塩は、大きなカチオンと電荷非局在化アニオンとの組合せのために、弱い相互作用を特徴としている。これによって、可撓性 (アニオン) および非対称 (カチオン) のために結晶化する傾向は低い。

【0108】

典型的なおよび公知のイオン性液体は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EMI) カチオンと N, N-ビス (トリフルオロメタン) スルホンアミド (TFSI) アニオンとの組合せによって形成される。この組合せは、多くの有機電解質溶液と同等のイオン導電率および低い分解傾向ならびに約 $300\sim 400^\circ\text{C}$ までの低い蒸気圧を有する流体をもたらす。これは、一般的に低い揮発性および不燃性、したがって、電池のためにずっと安全な電解質を意味する。

【0109】

イオン性液体は、非常に多種多様なそれらの成分の調製の容易さのために本質的に無制限の数の構造的異形になる有機イオンから根本的に構成される。したがって、様々な種類の塩を使用して、与えられた用途のための所望の性質を有するイオン性液体を設計することができる。これらには、とりわけ、カチオンとしてイミダゾリウム、ピロリジニウムおよび第四アンモニウム塩ならびにアニオンとしてビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、ビス (フルオロスルホニル) イミド、およびヘキサフルオロホスフェートが含まれる。それらの組成物に基づいて、イオン性液体は、各々のタイプが特定の用途に適している、非プロトン、プロトンおよび双性イオンタイプが基本的に含まれる異なったクラスになる。

【0110】

室温のイオン性液体 (RTIL) の一般的なカチオンには、限定されないが、テトラアルキルアンモニウム、ジ-、トリ-、およびテトラ-アルキルイミダゾリウム、アルキルピロリジニウム、ジアルキル-ピロリジニウム、ジアルキルピペリジニウム、テトラアルキルホスホニウム、およびトリアルキルスルホニウムが含まれる。RTIL の一般的なアニオンには、限定されないが、 BF_4^- 、 $\text{B}(\text{CN})_4^-$ 、 CH_3BF_3^- 、 $\text{CH}_2\text{CHBF}_3^-$ 、 CF_3BF_3^- 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3^-$ 、 $n-\text{C}_3\text{F}_7\text{BF}_3^-$ 、 $n-\text{C}_4\text{F}_9\text{BF}_3^-$ 、 PF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{COCF}_3)(\text{SO}_2\text{CF}_3)^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 、 SCN^- 、 SeCN^- 、 CuCl_2^- 、 AlCl_4^- 、 $\text{F}(\text{HF})_{2.3}^-$ 等々が含まれる。比較して言えば、イミダゾリウム系またはスルホニウム系カチオンとハロゲン化物錯アニオン、例えば AlCl_4^- 、 BF_4^- 、 CF_3CO_2^- 、 CF_3SO_3^- 、 NTf_2^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、または $\text{F}(\text{HF})_{2.3}^-$ などとの組合せは、良い作業導電率を有する RTIL をもたらす。

【0111】

RTIL は、高い固有イオン導電率、高い熱安定性、低い揮発性、低い (ほとんどゼロ) 蒸気圧、不燃性、室温を超えるおよび室温未満の広範囲の温度で液体のままである能力、高い極性、高い粘度、および広い電気化学窓などの典型的な性質を有することができる。高い粘度以外これらの性質は、電池中の電解質の構成成分 (塩および/または溶剤) として RTIL を使用する場合、望ましい特質である。

【0112】

カソード活物質は、リチウム含有ニッケル酸化物、コバルト酸化物、ニッケル-コバルト酸化物、バナジウム酸化物、およびリチウム鉄リン酸などの多種多様な酸化物から選択することができる。これらの酸化物は、典型的には、金属元素またはいくつかの金属元素で

10

20

30

40

50

あるドーパントを含むことができる。また、カソード活物質は、二硫化チタン、二硫化モリブデン、および金属硫化物などのカルコゲン化合物から選択されることができる。より好ましくは、リチウムコバルト酸化物（例えば Li_xCoO_2 、式中、 $0.8 \leq x \leq 1$ ）、リチウムニッケル酸化物（例えば LiNiO_2 ）、リチウムマンガン酸化物（例えば LiMn_2O_4 および LiMnO_2 ）、リン酸鉄リチウム、リン酸マンガン-鉄リチウム、リン酸バナジウムリチウム等である。また、硫黄またはポリスルフィドリチウムは、リチウム硫黄セルで使用するすることができる。

【0113】

充電式リチウム金属電池は、カソード活物質として、 TiS_2 、 MoS_2 、 MnO_2 、 CoO_2 、 V_3O_8 、および V_2O_5 などの非リチウム化合物を使用することができる。

10

リチウムバナジウム酸化物は、 VO_2 、 Li_xVO_2 、 V_2O_5 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 、 V_3O_8 、 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_7$ 、 V_4O_9 、 $\text{Li}_x\text{V}_4\text{O}_9$ 、 V_6O_{13} 、 $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、それらのドーパントバージョン、それらの誘導体、およびそれらの組合せからなる群から選択されることができる。一般的には、無機材料系カソード材料は、金属炭化物、金属窒化物、金属ホウ化物、金属ジカルコゲナイド、またはそれらの組合せから選択されることができる。好ましくは、所望の金属酸化物または無機材料は、ナノワイヤ、ナノディスク、ナノリボン、またはナノプレートレット形態における、ニオブ、ジルコニウム、モリブデン、ハフニウム、タンタル、タングステン、チタン、バナジウム、クロム、コバルト、マンガン、鉄、またはニッケルの酸化物、ジカルコゲナイド、トリカルコゲナイド、スルフィド、セレン化物、またはテルル化物から選択される。これらの材料は、グラフェン材料のシートとの簡易な混合物の形態であることができるが、好ましくはグラフェンシートの表面に物理的または化学的に結合されるナノ粒子またはナノコーティングの形態である。

20

【0114】

好ましくは、ナトリウム金属電池のカソード活物質は、 NaFePO_4 、 KFePO_4 、 $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{FePO}_4$ 、 $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 NaFeF_3 、 NaVPO_4F 、 KVPO_4F 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ 、 Na_xVO_2 、 $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 Na_xCoO_2 、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ 、 Na_xMnO_2 、 $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2/\text{C}$ 、 $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ 、 $\text{NaFe}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Cu}_{0.56}\text{Ni}_{0.44}\text{HCF}$ 、 NiHCF 、 Na_xMnO_2 、 NaCrO_2 、 KCrO_2 、 $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 NiCo_2O_4 、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{FeS}_2$ 、 Sb_2O_4 、 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{C}$ 、 $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$ 、 Se_zS_y ($y/z=0.01\sim100$)、 Se 、アルオード鉱、またはそれらの組合せ（式中、 x は $0.1\sim1.0$ である）から選択されるナトリウムインターカレーション化合物またはカリウムインターカレーション化合物を含む。

30

【0115】

有機材料またはポリマー材料系カソード材料は、ポリ（アントラキノニルスルフィド）（PAQS）、リチウムオキシカーボン、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物（PTCDA）、ポリ（アントラキノニルスルフィド）、ピレン-4, 5, 9, 10-テトラオン（PYT）、ポリマーが結合したPYT、キノ（トリアゼン）、レドックス活性有機材料、テトラシアノキノジメタン（TCNQ）、テトラシアノエチレン（TCNE）、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサメトキシトリフェニレン（HMTTP）、ポリ（5-アミノ-1, 4-ジヒドロキシアントラキノン）（PADAQ）、ホスファゼンジスルフィドポリマー（ $[(\text{NPS}_2)_3]_n$ ）、リチウム化1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラオールホルムアルデヒドポリマー、ヘキサアザトリナフチレン（HATN）、ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル（HAT(CN)₆）、5-ベンジリデン

40

50

ヒダントイン、イサチンリチウム塩、ピロメリット酸ジイミドリチウム塩、テトラヒドロキシ-p-ベンゾキノ誘導体 (THQLi₄)、N, N'-ジフェニル-2, 3, 5, 6-テトラケトピペラジン (PHP)、N, N'-ジアリル-2, 3, 5, 6-テトラケトピペラジン (AP)、N, N'-ジプロピル-2, 3, 5, 6-テトラケトピペラジン (PRP)、チオエーテルポリマー、キノン化合物、1, 4-ベンゾキノ、5, 7, 12, 14-ペンタセントロン (PT)、5-アミノ-2, 3-ジヒドロ-1, 4-ジヒドロキシアントラキノ (ADDAQ)、5-アミノ-1, 4-ジヒドロキシアントラキノ (ADAQ)、カリックスキノ、Li₄C₆O₆、Li₂C₆O₆、Li₆C₆O₆、Na_xC₆O₆ (x=1~3)、Na₂(C₆H₂O₄)、Na₂C₈H₄O₄ (Naテレフタレート)、Na₂C₆H₄O₄ (リチウムトランスートランスームコン酸)、またはこれらの組合せから選択されることができる。

10

【0116】

チオエーテルポリマーは、ポリ[メタンテトライル-テトラ(チオメチレン)] (PMTM)、ポリ(2, 4-ジチオペンタニレン) (PDTP)、主鎖チオエーテルポリマーとしてポリ(エテン-1, 1, 2, 2-テトラチオール) (PETT)を含むポリマー、共役芳香族部分からなる主鎖を有し、チオエーテル側鎖をペンダントとして有する側鎖チオエーテルポリマー、ポリ(2-フェニル-1, 3-ジチオラン) (PPDT)、ポリ(1, 4-ジ(1, 3-ジチオラン-2-イル)ベンゼン) (PDDTB)、ポリ(テトラヒドロベンゾジチオフェン) (PTHBDT)、ポリ[1, 2, 4, 5-テトラキス(プロピルチオ)ベンゼン] (PTKPTB、またはポリ[3, 4(エチレンジチオ)チオフェン] (PEDTT)から選択される。

20

【0117】

リチウム金属電池またはナトリウム金属電池におけるカソード活物質として使用できる有機材料としては、銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、錫フタロシアニン、鉄フタロシアニン、鉛フタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、バナジルフタロシアニン、フルオロクロムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、マンガンフタロシアニン、ジリチウムフタロシアニン、アルミニウムフタロシアニクロライド、カドミウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、コバルトフタロシアニン、銀フタロシアニン、無金属フタロシアニン、それらの化学誘導体、またはそれらの組合せから選択されるフタロシアニン化合物を挙げることができる。

30

【0118】

以下の実施例は、本発明を実施する最良の形態に関するいくつかの特定の詳細を説明するために使用され、本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

【実施例】

【0119】

実施例1：ポリプロピレン粉末をベースにした固体ポリマー担体粒子を介したフレック黒鉛からのグラフェン-炭素ハイブリッドフォームの製造

実験では、1kgのポリプロピレン (PP) ペレット、50gのフレック黒鉛、50メッシュ (平均粒径0.18mm; Asbury Carbons, Asbury NJ) および250gの磁気ステンレス鋼ボールを高エネルギーボールミル容器に入れた。ボールミルを300rpmで2時間操作した。容器の蓋を取り外し、磁石を介してステンレス鋼ボールを取り出した。ポリマー担体材料は、暗色のグラフェン層でコートされていることが判明した。担体材料を50メッシュのふるいにわたり置き、少量の未処理のフレック黒鉛を除去した。

40

【0120】

次いで、コートされた担体材料の試料を、80℃でテトラクロロエチレン中に24時間浸漬してPPを溶解させ、生成したグラフェンシートの性質を決定する目的でグラフェンシートを有機溶媒中に分散させた。溶媒を除去した後、単離されたグラフェンシート粉末が回収され、ほとんどが数層のグラフェンシートであることが判明した。次いで、残りのグラフェンコートされたPP担体粒子を、成形キャビティ内で成形して未焼成成形体を形成

50

し、次いでこれを密封されたるつぼ中で350℃にて、次いで600℃で2時間熱処理して、グラフェン-炭素フォームの試料を製造した。製造したフォームを図3(A)および図3(B)に示す。

【0121】

別の実験では、同じバッチのPPペレットおよびフレーク黒鉛粒子（衝撃鋼ボールを用いず）を、同じ高エネルギーボールミル容器に入れ、ボールミルを同じ条件下で同じ期間操作した。結果を、衝撃ボールで支援された操作から得られた結果と比較した。PP溶出時にPP粒子から単離された別個のグラフェンシートは、ほとんどが単層グラフェンである。このプロセスから製造されたグラフェン-炭素フォームは、より高いレベルの多孔度（より低い物理密度）を有する。

10

【0122】

本明細書においては、ポリプロピレン（PP）を例として使用しているが、グラフェン-炭素ハイブリッドフォームの製造のための担体材料はPPに限定されない。ポリマーが粒子形態にされることができるという条件で、いかなるポリマーでもあり得る。また、我々は、外部から加えられた衝撃ボールを使用することなく、熱可塑性物、熱硬化性物、ゴム、ワックス、マスティック、ガム、および有機樹脂等の粒子を担体粒子として用いて実験を行った。未硬化のまたは部分硬化した熱硬化性樹脂（エポキシドおよびイミドベースのオリゴマーまたはゴムなど）は、室温以下（例えば極低温）で粒子形態にすることができることに留意されたい。したがって、部分的に硬化した熱硬化性樹脂粒子でさえ、ポリマー担体として使用することができる。

20

【0123】

集積化グラフェン-炭素フォームにおけるリチウムまたはナトリウム吸着金属としてより高い融点の金属（例えば、Au、Ag、Ni、Co、Mn、FeおよびTi）の組み込みのために、少量だが制御された量の所望の金属を、担体ポリマー粒子の表面に堆積させた。次いで、これらの金属コートされたポリマー粒子を衝撃媒体として使用した（ジルコニアビードなどの外部から加えられた粉碎媒体を使用せずに）。グラフェンシートを黒鉛粒子表面から剥離し、金属コーティング表面に付着し、その下にあるポリマー粒子を覆った。これらの粒子をともに成形し、次いで熱分解（炭化）に供してポリマーを炭素に変換した。驚くべきことに、炭素原子は金属コーティング層の周りに浸透して、グラフェンシートをともに結合し、これによってグラフェン-炭素-金属ハイブリッドフォーム構造を形成することができた。

30

【0124】

Mg、Zn、Na、K、およびSnなどのより低い融点の金属を組み込むために、グラフェン-炭素フォームを形成した後に、金属溶融合浸または電気化学浸透（メッキ）を実施した。電気化学的方法は全ての金属に適用可能であることに留意されたい。

【0125】

我々は、多層グラフェンをベースとしたフォームと比較して、単層グラフェン壁ベースのグラフェン-炭素フォームは、所望のリチウムまたはナトリウム吸着金属で含浸させることがより容易であることを認めた。さらに、高い比表面積を有する単層グラフェン壁をベースとしたフォームは、デンドライト形成の抑制においてより有効であることが判明している。

40

【0126】

グラフェン-炭素-金属ハイブリッドフォームをベースとしたアノード構造の相対的安定性を決定するために、対称層状リチウムフォーム電極セル、対称層状リチウムフォーム（無金属）電極セル、および露出したりチウム箔対の電圧プロファイルが、1mA/cm²の公称電流密度（考慮されていないフォーム比表面積、単に電極表面積）で200サイクル超にわたり得られた。対称層状リチウムフォーム電極セルは、無視できるヒステリシスで安定した電圧プロファイルを示したが、露出したりチウム箔は、サイクル中のヒステリシスが100サイクル後にほぼ100%急速に増加したことを示した。対称層状リチウムフォーム（無金属）電極セルのヒステリシス成長速度は、対称層状リチウムフォーム電極

50

セルのヒステリシス成長速度よりはるかに大きい、露出したリチウム箔のヒステリシス成長速度よりも低い。対称層状リチウムフォームの電極セルの場合、ヒステリシスが明らかに増加することなく、充電および放電の両方の状態での平坦な電圧プラトーを全サイクルにわたり維持することができる。これは、露出したリチウム電極と比較して顕著な改善であり、それぞれの剥離／めっきプロセスの初期段階および最終段階の両方で一貫してより高い過電圧で変動する電圧プロファイルを示した。300サイクル後、デンドライト形成の兆候はなく、リチウム堆積は、対称層状リチウムフォーム電極セルにおいて非常に均一である。対称層状リチウムフォーム（無金属）電極セルでは、一部のリチウムは、細孔に完全に入るのではなく、細孔の外表面に不均一に堆積する傾向がある。典型的には、露出したリチウム箔電極の場合、デンドライトは30サイクル未満で成長し始める。

10

【0127】

実施例2：グラフェン供給源として膨張黒鉛（厚さ100nm超）を用い、ポリマー固体担体粒子としてアクリロニトリル-ブタジエンスチレンコポリマー（ABS）を用いたグラフェン-炭素ハイブリッドフォーム

実験では、固形担体材料粒子として100gのABSペレットを、5gの膨張黒鉛と共に16オンスのプラスチック容器に入れた。この容器を、音響混合ユニット（Resodyn Acoustic mixer）に入れ、30分間処理した。処理後、担体材料の粒子は、炭素の薄い層でコートされていることが判明した。担体材料の小さな試料をアセトンに入れ、超音波エネルギーに供してABSの溶解を速める。溶液を適切なフィルターを用いて濾過し、さらなるアセトンで4回洗浄した。洗浄後、濾液を60℃に設定した真空オーブン中で2時間乾燥させた。この試料を光学顕微鏡法およびラマン分光法で調べ、グラフェンであることが判明した。残りのペレットを押し出して、グラフェン-ポリマーシート（厚さ1mm）を作成し、次いでこれを炭化して異なる温度および圧縮条件下でグラフェン-炭素フォーム試料を調製した。次いで、グラフェン-炭素フォームを少量のリチウムまたはナトリウム吸着金属（Mg、Zn、Na、KおよびSnの0.1重量%～30重量%）で含浸させた。

20

【0128】

実施例3：メソ炭素マイクロビード（グラフェン供給源材料として（MCMB））およびポリアクリロニトリル（PAN）繊維（固体担体粒子として）からのグラフェン-炭素ハイブリッドフォームの製造

30

一例では、100gのPAN繊維セグメント（担体粒子として2mmの長さ）、5gのMCMB（China Steel Chemical Co.、Taiwan）、および50gのジルコニアビードを振動ボールミルに入れ、2時間処理した。プロセスが完了した後、振動ミルを開け、担体材料がグラフェンシートの暗色のコーティングでコートされたことが判明した。明確に異なるサイズおよび色を有するジルコニア粒子を手作業で除去した。次いで、グラフェンコートされたPAN繊維が成形され、ともに溶解されていくつかの複合フィルムを形成した。フィルムを、250℃で1時間（室内空气中）、350℃で2時間、1000℃で2時間（アルゴンガス雰囲気下）熱処理を行い、グラフェン-炭素フォーム層を得た。次いで、炭化されたフォーム層の半分を、2850℃に加熱し、この温度で0.5時間維持した。次いで、グラフェン-炭素フォームを少量のリチウムまたはナトリウム吸着金属（0.1重量%～35重量%のMg、Zn、Na、K、LiおよびSn）で含浸させた。

40

【0129】

実施例4：フリーザーミルにおけるポリマー担体として硬化したフェノール樹脂の粒子一実験においては、10gのAgコートまたはAuコートされたフェノール樹脂粒子を、SPEXミル試料ホルダー（SPEX Sample Prep, Metuchen, NJ）に、0.25gの黒鉛化されたポリイミドから誘導されたHOPG粉末、および磁気ステンレス鋼衝撃体とともに入れた。試料ホルダーには衝撃ボールは含まれなかった以外は、同じ実験を行った。これらのプロセスは、完成品への水の凝縮を低減するために、1%湿度の「乾燥室」で実施した。SPEXミルを10～120分間操作した。操作後、試

50

料ホルダーの内容物を選別して、残ったHOPG粉末および衝撃ボール（使用時）を除去することによって、グラフェンコートされた樹脂粒子を回収した。

【0130】

両方の場合に（衝撃ボールの有無）、得られたグラフェンが巻かれた金属コートされた樹脂粒子を、デジタル光学顕微鏡法と走査型電子顕微鏡（SEM）の両方を用いて検査した。粉碎操作時間と共に樹脂粒子の周りに巻かれたグラフェンシートの厚さが増加し、同じ操作期間の場合、衝撃体で支援された操作がより厚いグラフェンコーティングをもたらすことが認められた。

【0131】

グラフェンが巻かれた金属コートされた樹脂粒子の塊を圧縮して、未焼成成形体を形成し、次いで400℃、次いで1000℃の熱分解処理に供し、グラフェン細孔壁にコートされたAgまたはAuを含むグラフェン-炭素-金属フォームを製造した。

10

【0132】

実施例5：グラフェン供給源として天然黒鉛粒子、固体担体粒子としてポリエチレン（PE）およびナイロン6／6ビード、および加えられた衝撃ボールとして任意のセラミックまたはガラスビード

実験では、遊星ボールミルの容器に0.5kgのPEまたはナイロンビード（固体担体材料として）、50gの天然黒鉛（グラフェンシート供給源）および250gのジルコニア粉末（衝撃ボール）を入れた。ボールミルを300rpmで4時間操作した。容器の蓋を取り外し、ジルコニアビード（グラフェンコートされたPEビードとは異なるサイズおよび重量）を振動スクリーンを通して取り出した。ポリマー担体材料粒子は、暗色のグラフェン層でコートされていることが判明した。担体材料を50メッシュのふるいにわたり置き、少量の未処理のフレーク黒鉛を除去した。別の実験では、衝撃ボールとしてガラスビードを使用し、他のボールミル操作条件は同じままであった。

20

【0133】

グラフェンコートされたPEペレットの塊およびグラフェンコートされたナイロンビードの塊を、別々に鋳型キャビティにて成形し、PEまたはナイロンの融点より上で短時間加熱し、次いで急速に冷却して2つの未焼成成形体を形成した。比較のために、2つの対応する成形体を、コートされていないPEペレットの塊およびコートされていないナイロンビードの塊から調製した。次いで、これらの4つの成形体を熱分解に供した（チャンバ内で成形体を100℃から650℃まで加熱することによる）。結果は非常に驚くべきものであった。グラフェンコートされたポリマー粒子の成形体は、元の成形体（3cm×3cm×0.5cm）の寸法に相当する寸法を有するグラフェン-炭素ハイブリッドフォーム構造体に変換されることが判明した。これらの構造体のSEM検査は、炭素相が、グラフェンシートの端部近くに存在し、これらの炭素相が、グラフェンシートをともに結合するように作用することを示している。図2（A）に図解的に説明されるように、炭素が結合したグラフェンシートは、元来のポリマー粒子が占める空間に使用されるものに存在する細孔を有するグラフェン-炭素ハイブリッド細孔壁の骨格を形成する。

30

【0134】

対照的に、コートされていないペレットまたはビードからの2つの成形体は、収縮して、本来の成形体体積の約15%～20%の体積を有する本質的に2つの炭素の固体の塊になった。これらの非常に収縮した固体の塊は、実質的に細孔のない炭素材料であり、フォーム材料ではない。

40

【0135】

次いで、グラフェン-炭素フォームを少量のリチウムまたはナトリウム吸着金属（0.1～35重量%のMg、Zn、Na、K、Li、およびSn）で電気化学的に含浸させた。

【0136】

実施例6：固体ポリマー担体粒子としてのマイクロサイズのゴム粒子

この実験は、マイクロサイズのゴム粒子の調製から始まった。環境条件下で1分間、ホモジナイザーを用いて、メチルヒドロジメチルシロキサンポリマー（20g）とポリジメチ

50

ルシロキサン、ビニルジメチル末端ポリマー（30 g）の混合物を得た。Tween 80（4.6 g）を加え、混合物を20秒間均質化した。白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（メタノール15 g中0.5 g）を加え、10秒間混合した。この混合物を、350 gの蒸留水に加え、15分間均質化することにより安定なラテックスを得た。ラテックスを60℃まで15時間加熱した。次いで、ラテックスを、無水硫酸ナトリウム（20 g）で脱乳化し、真空下で濾過し、蒸留水で洗浄し、25℃で真空下にて乾燥させることによりシリコーンゴム粒子を得た。得られたゴム粒子の粒径分布は3～11 μmであった。

【0137】

一例では、10 gのゴム粒子、2 gの天然黒鉛、および5 gのジルコニアビードを、振動ボールミルに入れ、2時間処理した。プロセスが完了した後、振動ミルを開け、ゴム粒子はグラフェンシートの暗色のコーティングでコートされたことが判明した。ジルコニア粒子を手作業で除去した。次いで、グラフェンコートされたゴム粒子を、5重量%の石油ピッチ（結合剤として）と混合して、機械的にともに成形されて、いくつかの複合シートを形成した。次いで、この複合シートを、350℃で1時間、650℃で2時間、1000℃で1時間、管状炉にて熱処理し、グラフェン-炭素フォーム層を得た。次いで、グラフェン-炭素フォームを少量のリチウムまたはナトリウム吸着金属（0.1～35重量%のMg、Zn、Na、K、Li、およびSn）で電気化学的に含浸させた。

【0138】

実施例7：グラフェンフッ化物-炭素ハイブリッドフォームの調製

典型的な手順では、グラフェン-炭素ハイブリッドフォームのシートを、密封したオートクレーブ反応器中で三フッ化塩素の蒸気によってフッ素化して、フッ素化グラフェン-炭素ハイブリッドフィルムを得た。様々な持続期間のフッ化時間で、様々な度合いのフッ素化を達成することができた。次いで、グラフェンフッ化物-炭素フォームを、少量のリチウムまたはナトリウム吸着金属（0.1重量%～35重量%のMg、Zn、Na、K、Li、およびSn）で電気化学的に含浸させた。純粋なグラフェンおよび還元グラフェン酸化物ベースのフォームと比較して、グラフェンフッ化物-炭素ハイブリッドフォームは、リチウムイオン電池産業において一般的に使用される電解質と化学的により適合性があることが判明している。

【0139】

実施例8：グラフェン酸化物-炭素ハイブリッドフォームおよび窒素化グラフェン-炭素ハイブリッドフォームの調製

実施例3で調製した数片のグラフェン-炭素フォームを、30%過酸化水素水溶液に2～48時間浸漬して、2～25重量%の酸素含有量を有する、グラフェン酸化物（GO）フォームを得た。

【0140】

いくつかのGOフォーム試料を、異なる割合の尿素と混合し、混合物をマイクロ波反応器（900W）中で0.5～5分間加熱した。生成物を脱イオン水で数回洗浄し、真空乾燥させた。得られた生成物は、窒素化グラフェンフォームであった。窒素含有量は、元素分析によって測定され3重量%から17.5重量%であった。次いで、グラフェン-炭素フォームを、少量のリチウムまたはナトリウム吸着金属（0.1～35重量%のMg、Zn、Na、K、Li、およびSn）で電気化学的に含浸させた。

【0141】

実施例9：様々なグラフェンフォームおよび従来の黒鉛フォームの熱的および機械的試験
様々な従来の炭素またはグラフェンフォーム材料からの試料を熱伝導率を測定するための試料に機械加工した。メソフェーズピッチ由来のバルク熱伝導率は、67 W/mK～151 W/mKの範囲であった。試料の密度は0.31～0.61 g/cm³であった。重量が考慮されるとき、ピッチ由来のフォームの特定の熱伝導率は、約67/0.31=216および151/0.61=247.5 W/mK/比重（または/物理的密度）である。

【0142】

0.51 g/cm³の平均密度を有する試料の圧縮強さは測定すると3.6 MPaであり、圧縮弾性率は測定すると74 MPaであった。それと対照して、同等の物理的密度を有する本発明のグラフェンフォーム試料の圧縮強さおよび圧縮弾性率はそれぞれ6.2 MPaおよび113 MPaである。

【0143】

図4 (A) に示されるのは、3Dグラフェンフォーム、メソフェーズピッチ由来の黒鉛フォーム、およびNiフォームテンプレート支援CVDグラフェン-炭素フォームの熱伝導率の値対比重である。これらのデータは明らかに、以下の予想外の結果を実証する：

1) 本発明の方法によって製造された、集積化3Dグラフェン-炭素フォームは、同じ物理的密度が与えられたとすると、メソフェーズピッチ由来の黒鉛フォームおよびNiフォームテンプレート支援CVDグラフェンの両方と比較したとき著しく高い熱伝導率を示す。

10

2) これは、CVDグラフェンが、酸化に曝されていない本質的に純粋なグラフェンであり、グラフェン-炭素ハイブリッドフォームと比較して、高い熱伝導率を示したはずであるという考えの観点から、非常に驚くべきことである。ハイブリッドフォームの炭素相は、一般的に、結晶化度が低く（あるものは非晶質炭素である）、このため、グラフェン単独と比較して熱伝導率または電気導電率はるかに低い。しかしながら、炭素相が、グラフェンシートと結合して本発明の方法によって製造された集積化構造体を形成する場合、得られるハイブリッド形態は、全てが純粋なグラフェンフォームと比較して熱伝導率を示す。本明細書におけるグラフェン-炭素ハイブリッドフォームで認められるこれらの例外的に高い熱伝導率値は、大変驚くべきことである。これは、別の面で、単離されたグラフェンシートが、今や炭素相によって結合され、電子およびフォノンの妨害されない輸送のための橋渡しを提供するという考察によるであろう。

20

3) 本発明のハイブリッドフォーム材料の比導電率値は、単位比重当たり250~500 W/mKの値を示すが、他のタイプのフォーム材料のものは、典型的には、単位比重当たり250 W/mK未満である。

4) 図5には、ともに最終（最大）熱処理温度にわたってプロットされた、一連の3Dグラフェン炭素フォームおよび一連の純粋なグラフェン由来のフォームの熱伝導率データが要約されている。両方のタイプの材料において、熱伝導率は最終のHTTと共に単調に増加する。しかしながら、本発明のプロセスは、純粋なグラフェンフォームよりも優れたグラフェン-炭素フォームの費用効果的で環境に優しい製造を可能にする。これはもう一つの予期せぬ結果である。

30

5) 図4 (B) は、本発明のハイブリッドフォームおよび熱水還元されたGOグラフェンフォームの熱伝導率値を示す。3Dグラフェン-炭素フォームおよび熱水還元されたGOグラフェンフォームの電気導電率値を図6に示す。これらのデータは、同じ量の固体材料の場合、本発明のグラフェン-炭素フォームが本質的に最も導電性であり、電子およびフォノン輸送経路における連続性の重要性を反映するという考えをさらに支持する。炭素相は、グラフェンシート間の隙間または中断を埋める。

【0144】

実施例10：様々なグラフェンフォームおよび従来の黒鉛フォームの特性決定
いくつかの一連のグラフェン-炭素フォーム材料の内部構造（結晶構造および配向）がX線回折を使用して調査された。天然黒鉛のX線回折曲線は典型的に、約 $2\theta = 26^\circ$ のピークを示し、約0.3345 nmのグラフェン間の間隔（ d_{002} ）に相当する。ハイブリッドフォーム材料のグラフェン壁は、典型的には、0.3345 nmから0.40 nmの d_{002} の間隔を示すが、より典型的には0.34 nmまでの d_{002} の間隔を示す。

40

【0145】

1時間にわたる圧縮下でフォーム構造の熱処理温度が2,750℃で、 d_{002} 間隔は、黒鉛単結晶の d_{002} 間隔に等しい、約0.3354 nmに減少する。さらに、高強度を有する第2の回折ピークは、（004）面からのX線回折に相当する $2\theta = 55^\circ$ に出現する。同じ回折曲線上の（002）強度に対する（004）ピーク強度、またはI（00

50

4) $I(002)$ 比は、グラフェン面の結晶完成度および好ましい配向の良い表示である。2, 800℃よりも低い温度で熱処理された全ての黒鉛材料について $I(004)/I(002)$ ピークは存在していないかまたは比較的弱いどちらかであり、 $I(004)/I(002)$ 比 <0.1 である。3, 000~3, 250℃で熱処理された黒鉛材料（例えば、高度配向熱分解黒鉛、HOPG）の $I(004)/I(002)$ 比は、0.2~0.5の範囲である。対照的に、1時間にわたって2, 750℃の最終HTTで調製されたグラフェンフォームは、0.78の $I(004)/I(002)$ 比および0.21のモザイクスプレッド値を示し、良い程度の好ましい配向を有するほぼ完全なグラフェン単結晶である細孔壁を示す（圧縮力の下で調製した場合）。

【0146】

「モザイクスプレッド」値は、X線回折強度曲線の (002) 反射の半値全幅から得られる。秩序化度のためのこの指標は、黒鉛またはグラフェン結晶サイズ（または結晶粒径）、粒界およびその他の欠陥の量、および好ましい結晶粒配向度を特性決定する。黒鉛のほぼ完全な単結晶は、0.2~0.4のモザイクスプレッド値を有することを特性とする。我々のグラフェンフォームのいくつかは、2, 500℃以上の最終熱処理温度を使用して製造されるときに0.3~0.6のこの範囲のモザイクスプレッド値を有する。

【0147】

以下は、より重要な結果の一部の要約である。

1) 一般的には、衝撃ボールの添加は、黒鉛粒子からグラフェンシートを剥離するプロセスを加速するのに役立つ。しかしながら、このオプションは、グラフェンコートされたポリマー粒子が製造された後に、これらの衝撃ボールの分離を必要とする。

2) 衝撃ボール（例えば、セラミック、ガラス、金属ボール等）が使用されない場合、より硬質のポリマー粒子（例えば、PE、PP、ナイロン、ABS、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン等、およびそれらのフィラー補強版）は、より軟質のポリマー粒子（例えば、ゴム、PVC、ポリビニルアルコール、ラテックス粒子）と比較して黒鉛粒子からグラフェンシートを剥離することがより可能である。

3) 外部から加えられた衝撃ボールを用いない場合、同じ1時間の操作時間の場合に、より軟質のポリマー粒子は、0.001~5重量%のグラフェン（主として単層グラフェンシート）を有するグラフェンコートまたはグラフェン包埋された粒子を生じる傾向があり、より硬質のポリマーボールは、0.01~30重量%のグラフェン（主に単層および数層のグラフェンシート）を有するグラフェンコートされた粒子をもたらす傾向がある。

4) 外部から加えられた衝撃ボールを用いる場合、全てのポリマーボールは、0.001重量%~約80重量%のグラフェンシート（グラフェンシートの30重量%を超える場合、主に数層のグラフェン、10層未満）を支持することが可能である。

5) 典型的には、本発明のグラフェン-炭素ハイブリッドフォーム材料は、従来の先行技術の方法によって製造された対応物と比較して、著しくより高い構造的完全性（例えば、圧縮強度、弾性、および弾力性）、ならびにより高い熱伝導率を示す。

6) 黒鉛フォームまたはグラフェンフォームを製造するための全ての先行技術のプロセスは、約0.2~0.6 g/cm³の範囲のみの物理密度を有するマクロ多孔性フォームを与えるように見え、細孔サイズは、意図される用途のほとんどにおいて典型的には大き過ぎる（例えば、20から300 μm）ことを指摘することは重要である。対照的に、本発明は、0.001 g/cm³ほど低く、かつ1.7 g/cm³ほど高くあり得る密度を有するグラフェンフォームを生成するプロセスを提供する。細孔サイズは、微視的（2 nm未満）から、メソスケール（2~50 nm）、およびマクロスケール（例えば、1~500 μm）まで変動されることができる。様々なタイプのグラフェンフォームを設計する際のこのレベルの適応性および汎用性は、先行技術のプロセスによってはまったく前例がなく無比である。

7) また、本発明の方法は、様々な用途の必要性（例えば、油で汚染された水からの油の回収、水または他の溶媒からの有機溶媒の分離、熱放散等）に対応する化学組成（例えば、F、OおよびN含有量等）に対して便利で適応性のある制御を可能にする。

10

20

30

40

50

【0148】

実施例11：集積化グラフェン-炭素-金属フォームの調整に関するさらなる例
いくつかの手順を用いて、グラフェンフォームの細孔に金属を含浸させることができる：電気化学堆積またはめっき、パルス出力堆積、電気泳動堆積、無電解めっきまたは堆積、金属溶融合浸（ZnおよびSnなどの、低融点金属にとってより便利）、金属前駆体含浸（金属前駆体の含浸に続いて前駆体の金属への化学的または熱的変換）物理気相堆積、物理気相浸透、化学気相堆積、化学気相浸透、およびスパッタリング。

【0149】

例えば、精製した硫酸亜鉛（ $ZnSO_4$ ）はZnへの前駆体であり、硫酸亜鉛を溶液含浸によって細孔に含浸させ、次いで電気分解によりZnに変換することができる。この手順では、硫酸亜鉛溶液を、鉛アノードとグラフェンフォームカソードを含むタンクで電解質として使用した。電流はアノードとカソードの間を通され、金属亜鉛が還元反応によってカソードに対してメッキされる。

10

【0150】

純粋な金属Cuは、CTAB水溶液中でヒドラジンで塩化第二銅を還元することによって合成された（グラフェンフォームの細孔の内部で）。蓋をした反応チャンバ内で溶液のpHを10まで調整するためのアンモニア溶液の使用、および還元剤としてヒドラジンの使用は、純粋なCuの合成にとって重要であった。反応溶液は、最終的にワインレッドの色になり、そのUV/可視吸収スペクトルは、574nmに吸収帯を示し、金属Cuの生成を示した。

20

【0151】

また、Cuの浸透は、 $[Cu(OOCC_2F_5)(L)]$ 、L=ビニルトリメチルシランまたはビニルトリエチルシランを前駆物質として400~700℃の温度で使用する化学気相成長法によって達成された。前駆Cu錯体は、標準的なシュレンク法（Schlenk technique）を用いてアルゴン雰囲気下で実施した。

【0152】

より高い融点の金属の例として、前駆体の浸透および化学的変換を用いて金属の含浸を得ることができる。例えば、ニッケロセンの水素化分解は、超臨界二酸化炭素中の低温（70℃未満）での自己触媒プロセスによって起き、比較的均一に分散したNi金属フィルムまたは粒子をグラフェンフォームの細孔において生成することができる。前駆体としてニッケロセン（ $NiCp_2$ ）を用い、還元剤として水素を用いた。高純度の二酸化炭素および高純度の水素を、さらに精製することなく使用した。実験は高压反応器（オートクレーブ）中で行った。

30

【0153】

典型的な実験では、70~90mgの $NiCp_2$ を高压反応器に充填した。前駆体の充填後、低压の新鮮な二酸化炭素を用いて、反応器から空気をパージするために、70℃で10分間システムをパージした。パージ後、高压の二酸化炭素を高压シリンジポンプを介して反応器に供給した。超臨界（sc）二酸化炭素溶液の温度は、溶解条件（ $T=70^\circ C$ 、 $P=17MPa$ ）で4時間加熱テープにより安定化され、均一な溶液を形成した。 $NiCp_2$ の溶解中、水素は、60℃で3.5MPaの圧力で、別のきれいな空気のない高压マニホールド容器に供給された。次いで、高压シリンジポンプを用いて、34.5MPaの圧力まで新鮮な二酸化炭素を容器にさらに充填した。この水素/sc二酸化炭素溶液は、高压反応器に注入する前にこの状態で2時間を超えて安定に保持した。水素/sc二酸化炭素の注入時に、容器内の圧力は、34.5から13MPaに低下し、反応器に供給される水素の量を定量することができた。水素注入プロセスを繰り返して、反応器システム中のニッケロセンに対して50~100モル過剰の水素を得た。水素を添加すると、 $NiCp_2$ を含むsc二酸化炭素溶液は緑色を維持し、反応系を70℃、17MPaで7~8時間静置した。7~8時間後、黒鉛フィルムの細孔内に実質的なNiフィルムの堆積を得た。

40

【0154】

我々は、溶融状態のZn（融点=419.5℃）およびSn（MP=231.9℃）が、

50

GO層および本発明のグラフェン-炭素フォームを熱処理することによって調製された多孔性グラフェンフォームの細孔または隙間（グラフェンシート間または分子間）に容易に浸透することを見出した。

【0155】

実施例12：様々なリチウム金属およびナトリウム金属セルの評価

従来のセルにおいて、電極（カソード）は典型的に、85%の電極活物質（例えば MoS_2 、 V_2O_5 無機ナノディスク等々）、5%のSuper-P（アセチレンブラック系導電性添加剤）、および10%のPTFEから構成され、それらは混合されてAl箔上にコートされた。電極の厚さは約50～150 μm である。リチウム金属電池およびナトリウム金属電池を製造するために、多種多様なカソード活物質が実施された。

10

【0156】

各々の試料のために、コインサイズおよびパウチセルの両方をグローブボックス内で組み立てた。充電貯蔵容量はArbin SCTS電気化学試験装置を使用して定電流実験で測定された。サイクリックボルタンメトリー（CV）および電気化学インピーダンス分光法（EIS）は電気化学ワークステーション（CHI 660 System, USA）で実施された。

【0157】

それぞれの試料について、いくつかの電流密度（充電／放電率を表わす）を課して電気化学応答を決定し、ラゴンプロット（出力密度対エネルギー密度）の構成の必要とされるエネルギー密度および出力密度値の計算を可能にした。

20

【0158】

図7（A）に示すのは、2組のリチウム金属セルのラゴンプロット（質量密度対エネルギー密度）である：（a）リチウム箔と物理的に接触している窒素ドープトグラフェン-炭素-金属（Zn）ハイブリッドフォームをアノード活物質として含む第1のセル、（b）リチウム吸着金属（Zn）を含まない第2のセル。これらのプロットは、これら2つのセルのエネルギー密度および出力密度の範囲が同等であることを示している。しかしながら、30回の充放電サイクル後に採取されたセル試料のSEM試験は、リチウム吸着金属を含む試料が、フォーム構造体の細孔の内部に閉じ込められ、リチウムデンドライトを形成する傾向を有しない、充電中にカソードから戻ってくる全てのリチウムイオンを本質的に有することを示している。対照的に、リチウム吸着金属を含まないセルでは、リチウム金属は、グラフェンフォームの外表面にあまり均一でない様式で再めつきされる傾向がある。さらに驚くべきことに、図7（B）に示すように、窒素ドープトグラフェン-炭素-金属（Zn）ハイブリッドフォームを含むセルは、より安定したサイクル挙動を示す。

30

【0159】

2つのナトリウム金属セルの電池セル容量減衰曲線が図8に示される。1つのセルは、純粋なグラフェン-炭素-金属（Mg）フォームと、アノード活物質としてNa箔のシートと、カソード活物質として NaFePO_4 を含む。比較のためにまた、純粋なグラフェン-炭素フォーム（但し、ナトリウム吸着金属は含まない）およびアノード活物質としてNa箔のシートを含むナトリウム金属セルについて調べた。グラフェン-炭素セルに存在するナトリウム吸着金属を有するセルは、著しくより安定したサイクル挙動を示す。

40

【0160】

結論として、我々は、デンドライトの問題を克服するために、リチウム金属電池またはナトリウム金属電池に使用できる、絶対的に新しい、新規な、予想外の、そして明らかに異なったクラスの、導電性の高いグラフェン-炭素-金属ハイブリッドフォーム材料を良好に開発した。このクラスの新しい材料は、従来のリチウムイオンセルと比較してはるかに高いエネルギー密度を有するリチウム金属およびナトリウム金属電池を使用することを可能にした。

【図1】

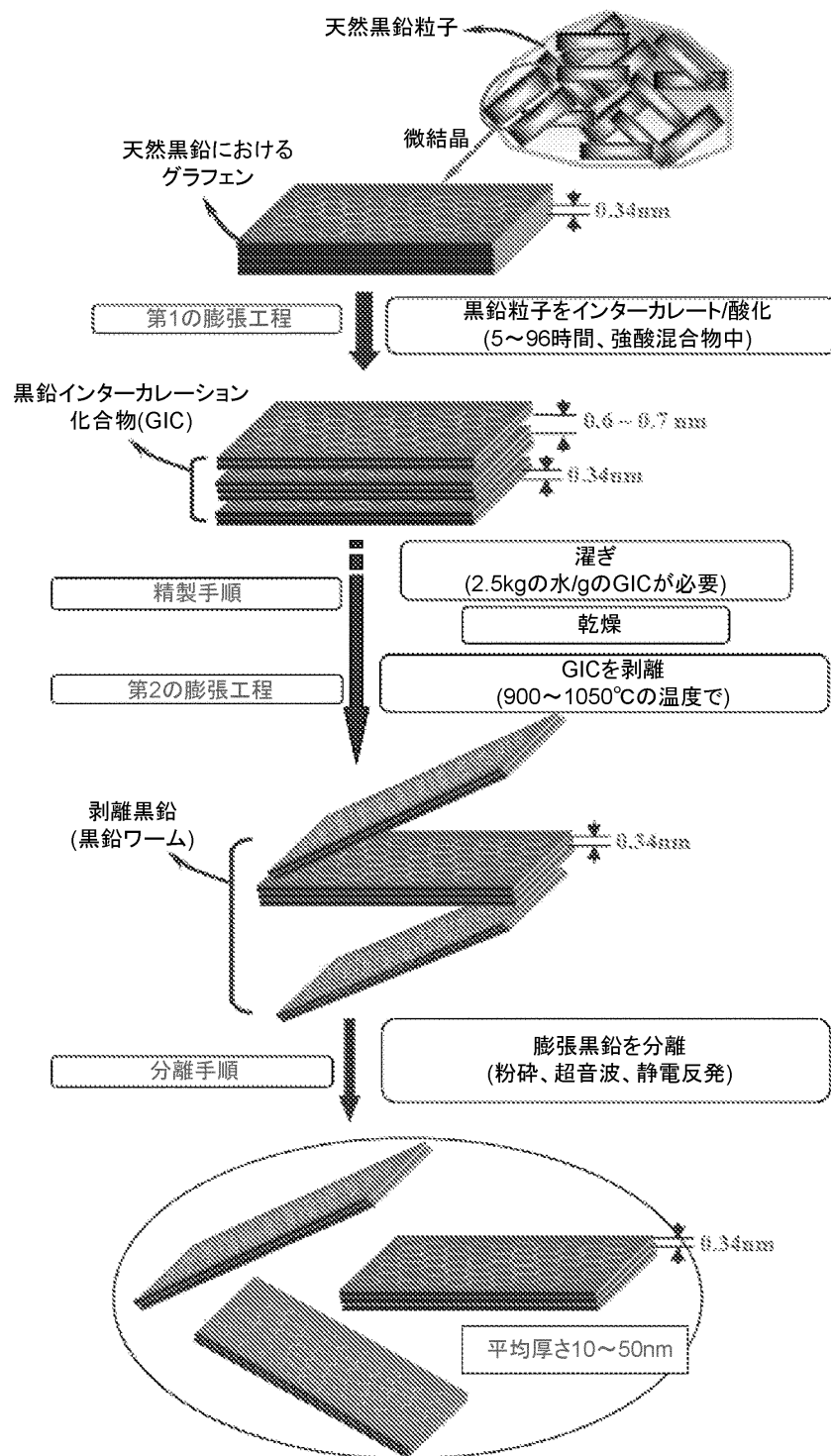


図1

【図 2 A】

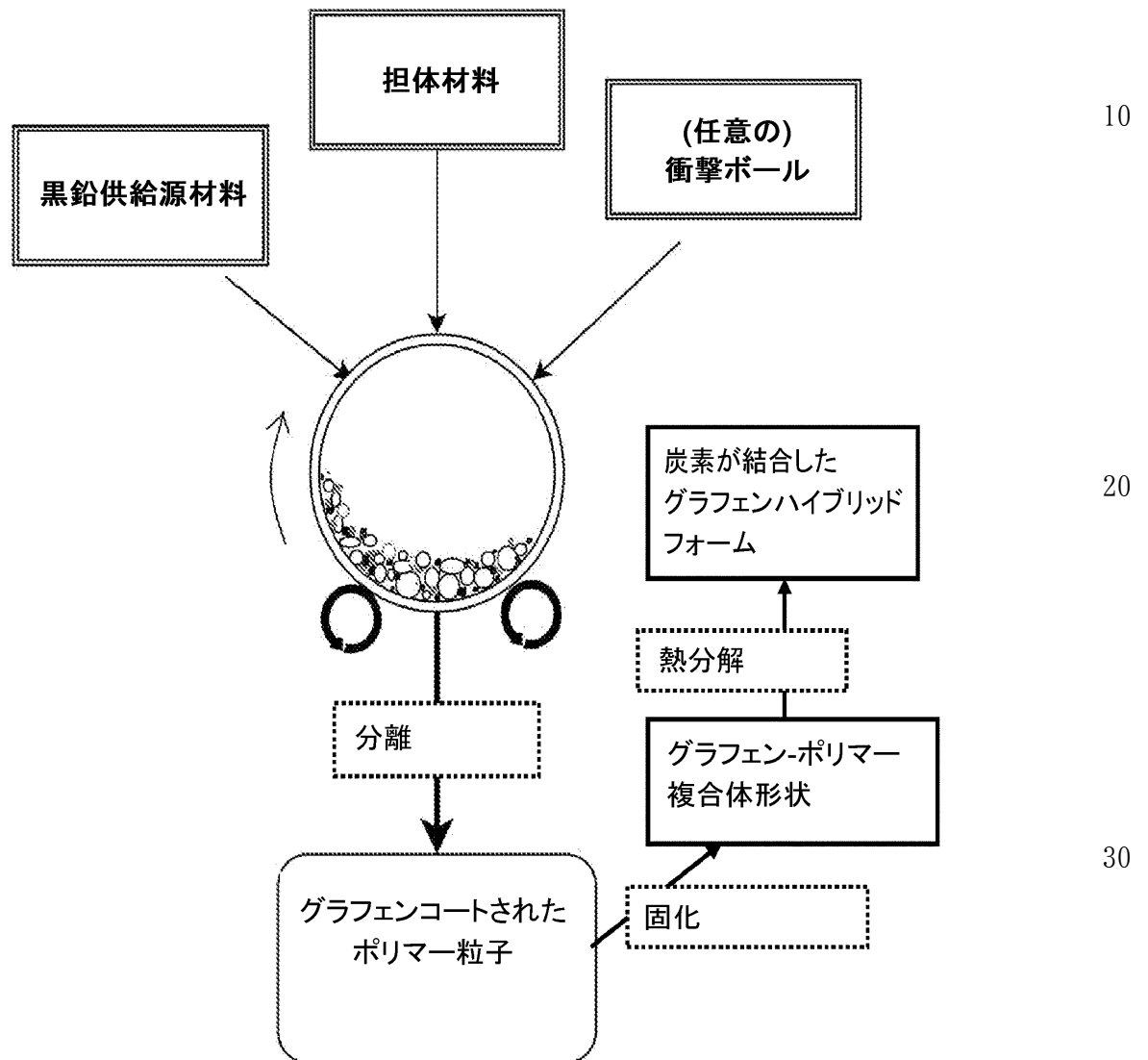


図 2(A)

【図2B】

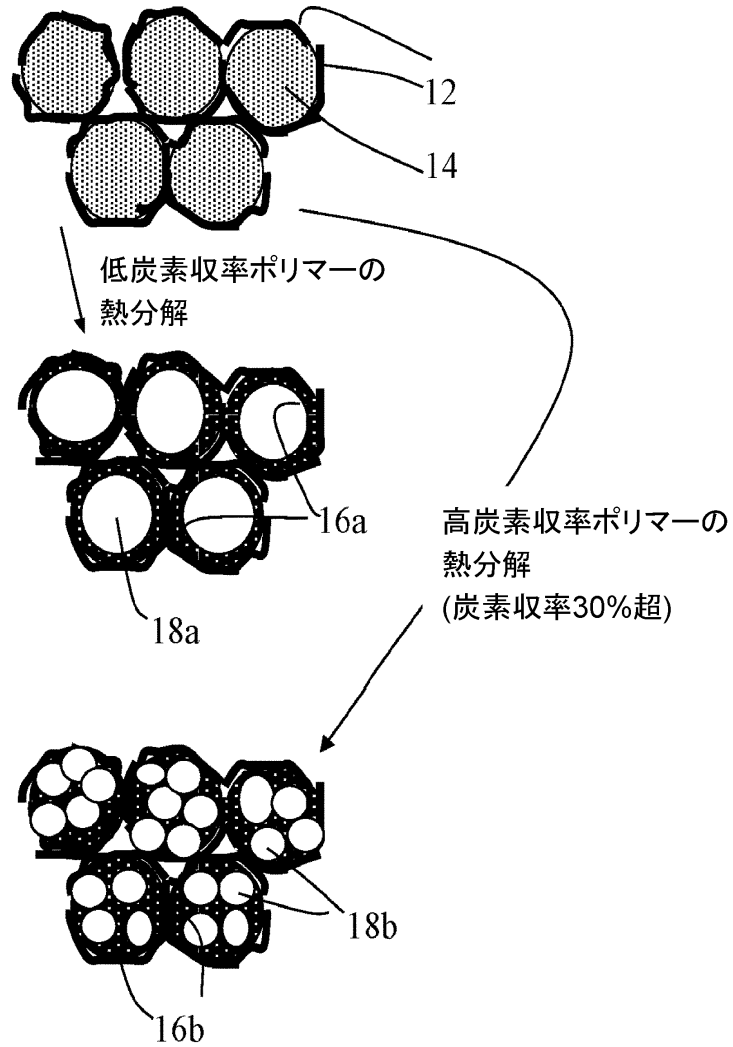
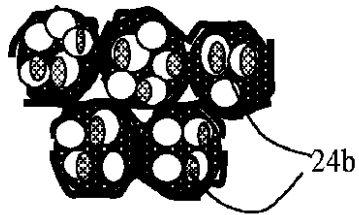
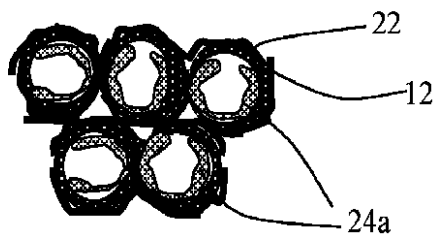


図2(B)

【図 2 C】

**FIG. 2(C)**

【図 2 D】

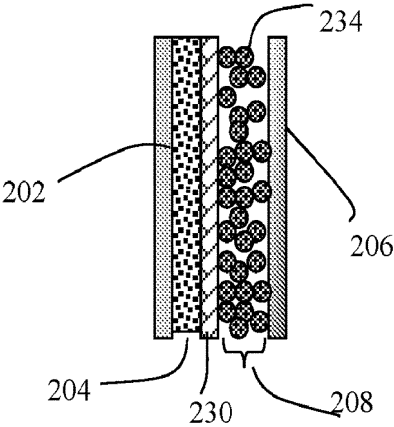
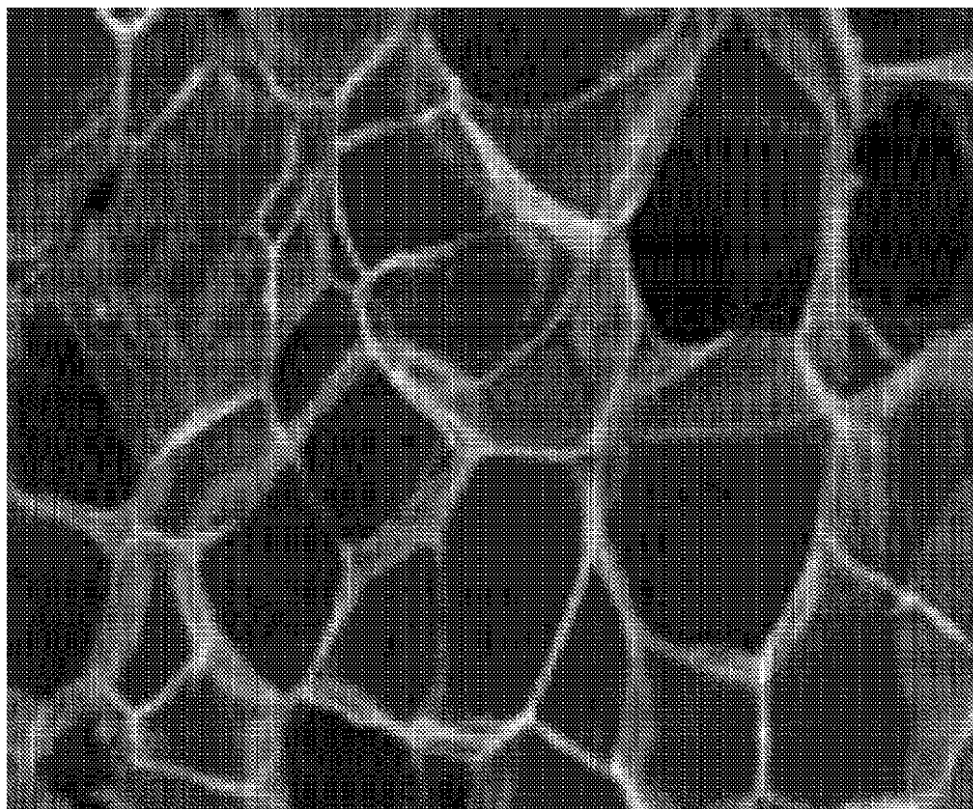


図 2(D) 先行技術

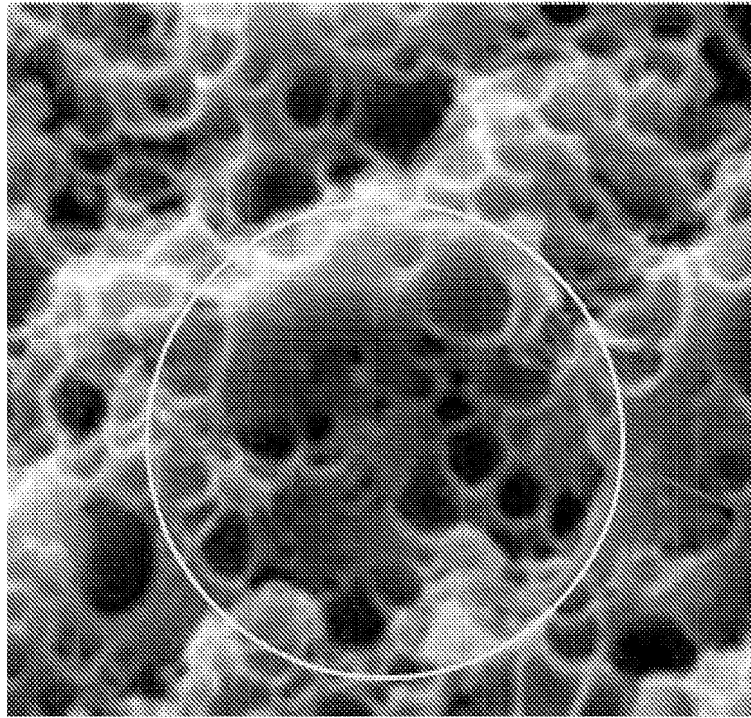
【図 3 A】



— 100 μm

FIG. 3(A)

【図3B】



1ポリマー粒子から

図3(B)

【図 4 A】

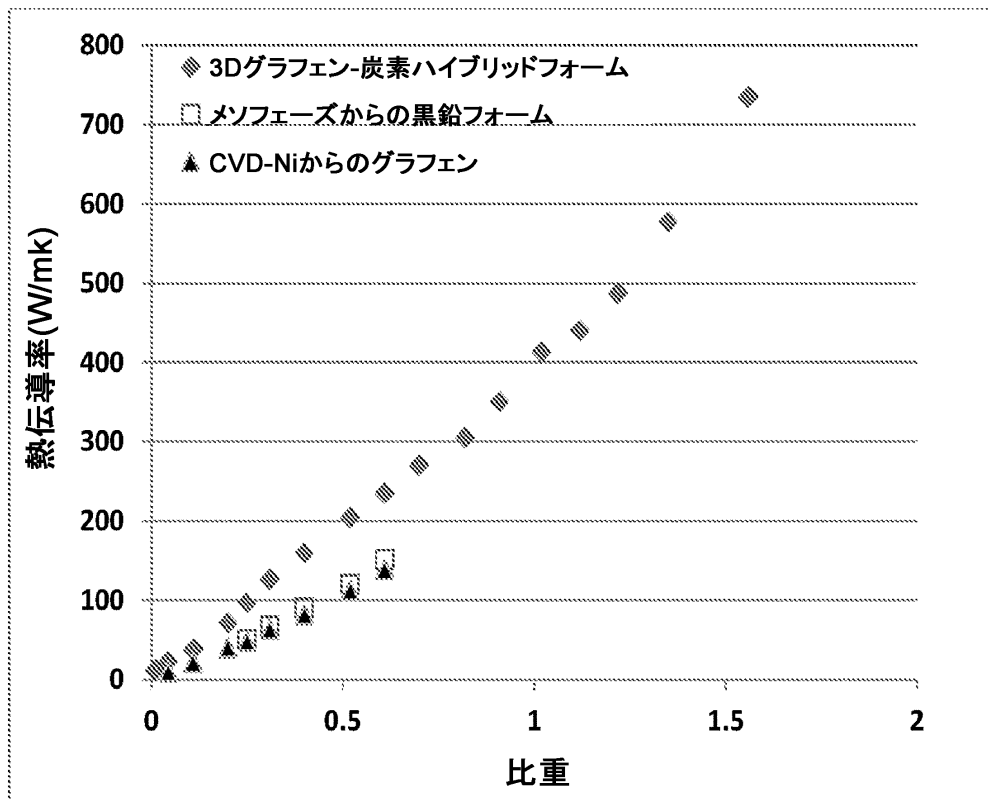


図 4(A)

【図4 B】

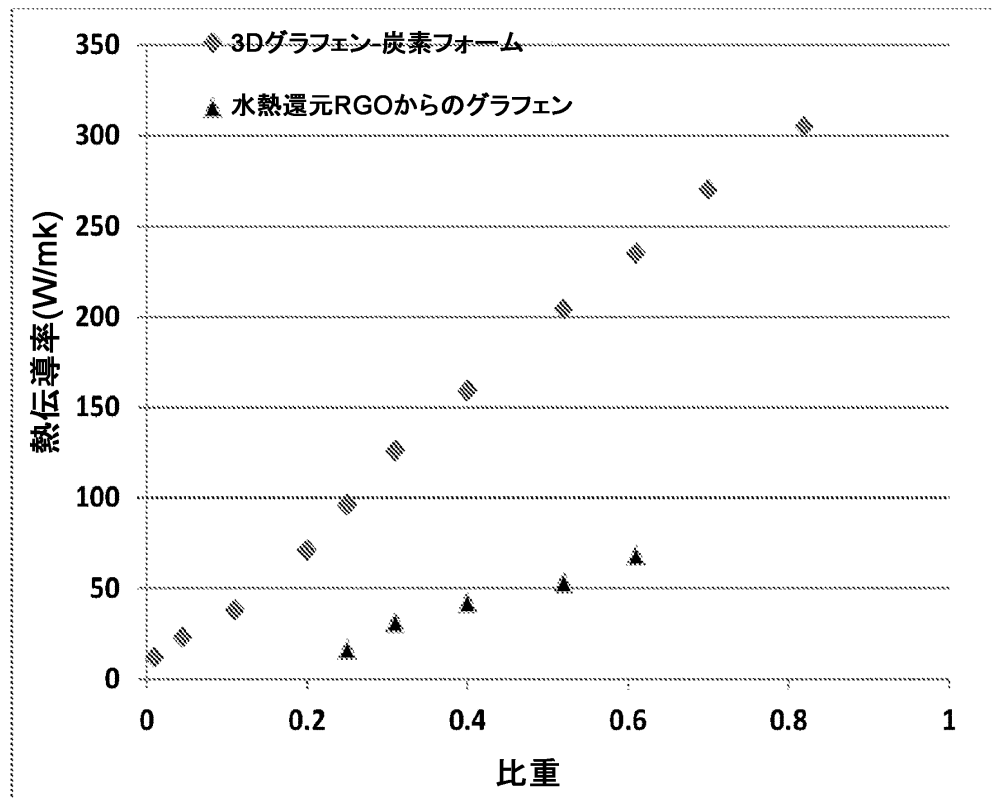


図 4(B)

【図5】

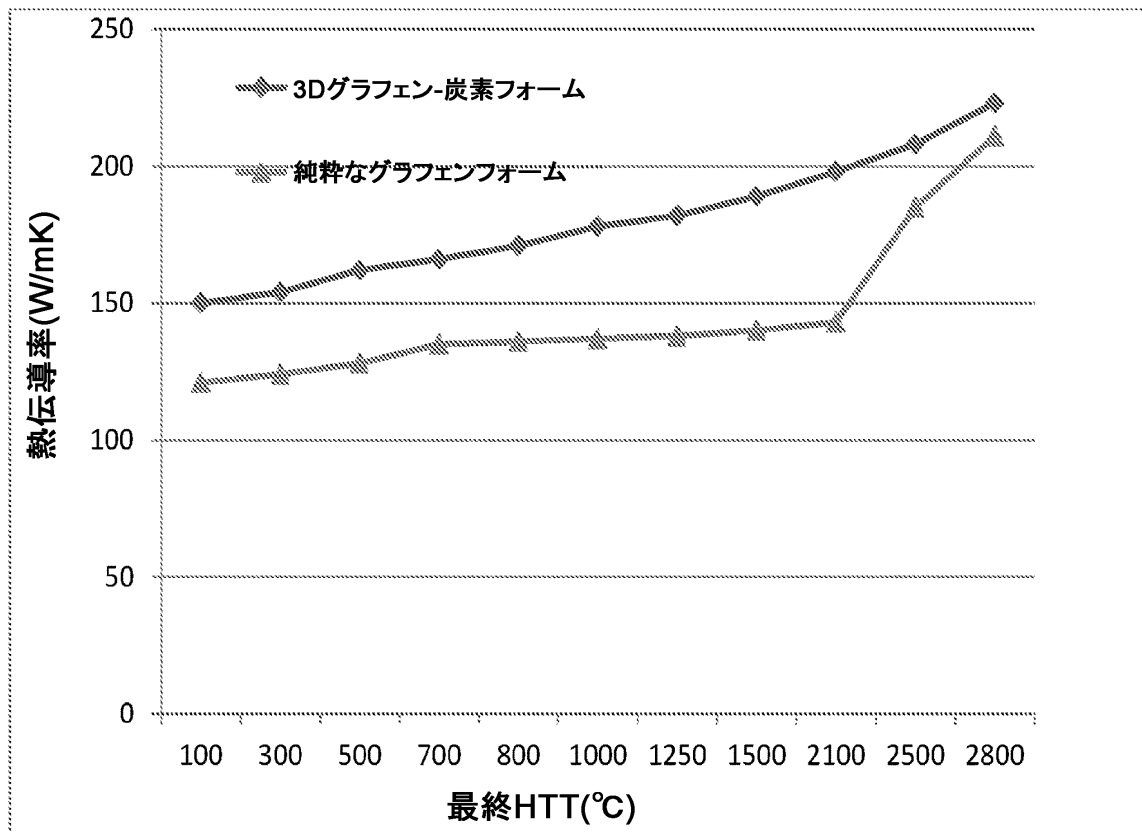


図5

【図6】

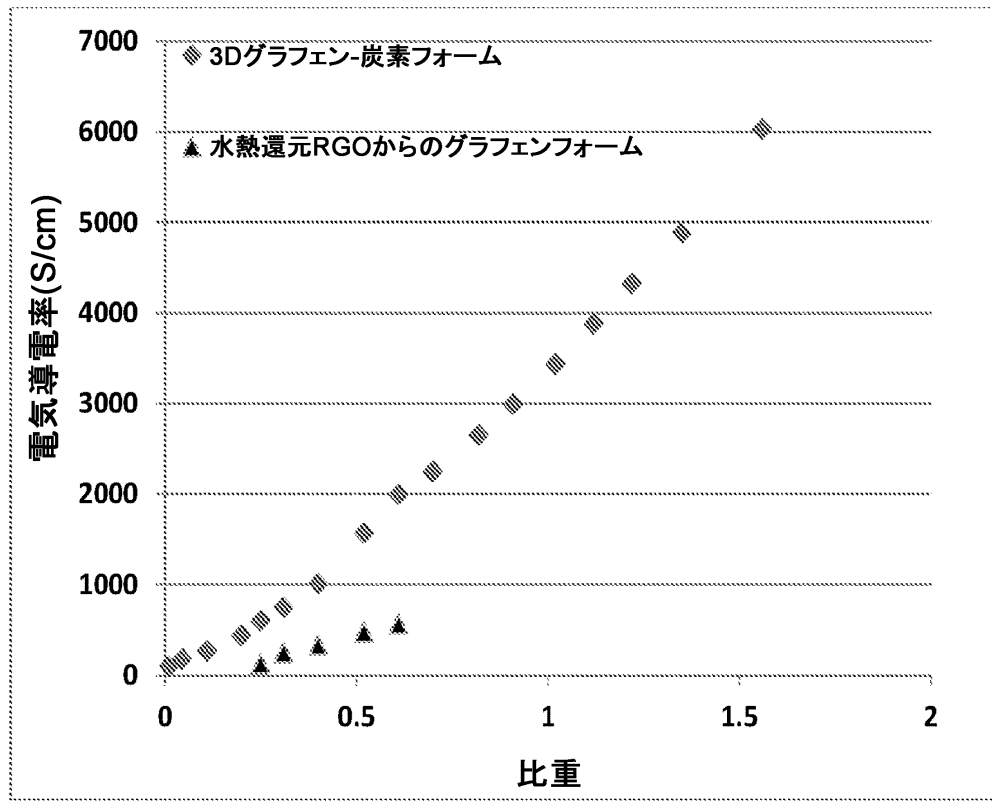


図6

【図 7 A】

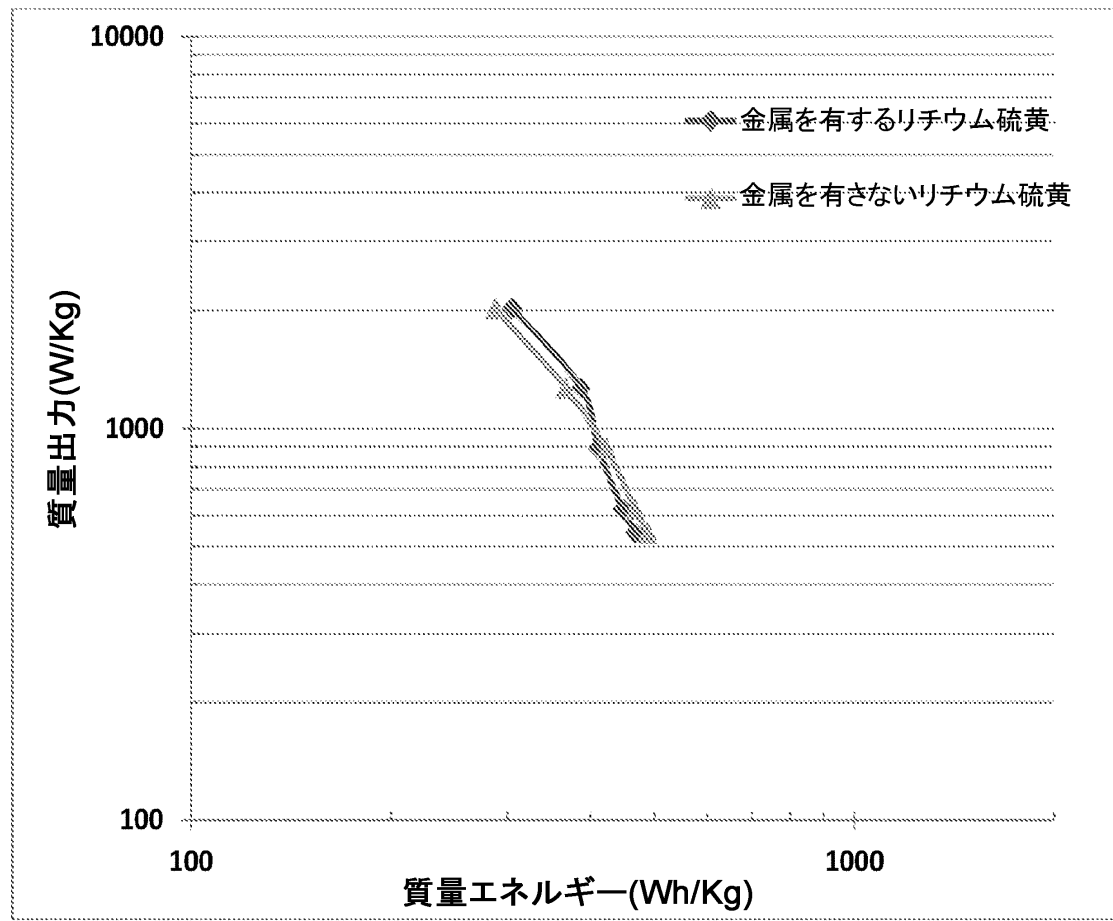


図 7(A)

【図 7 B】

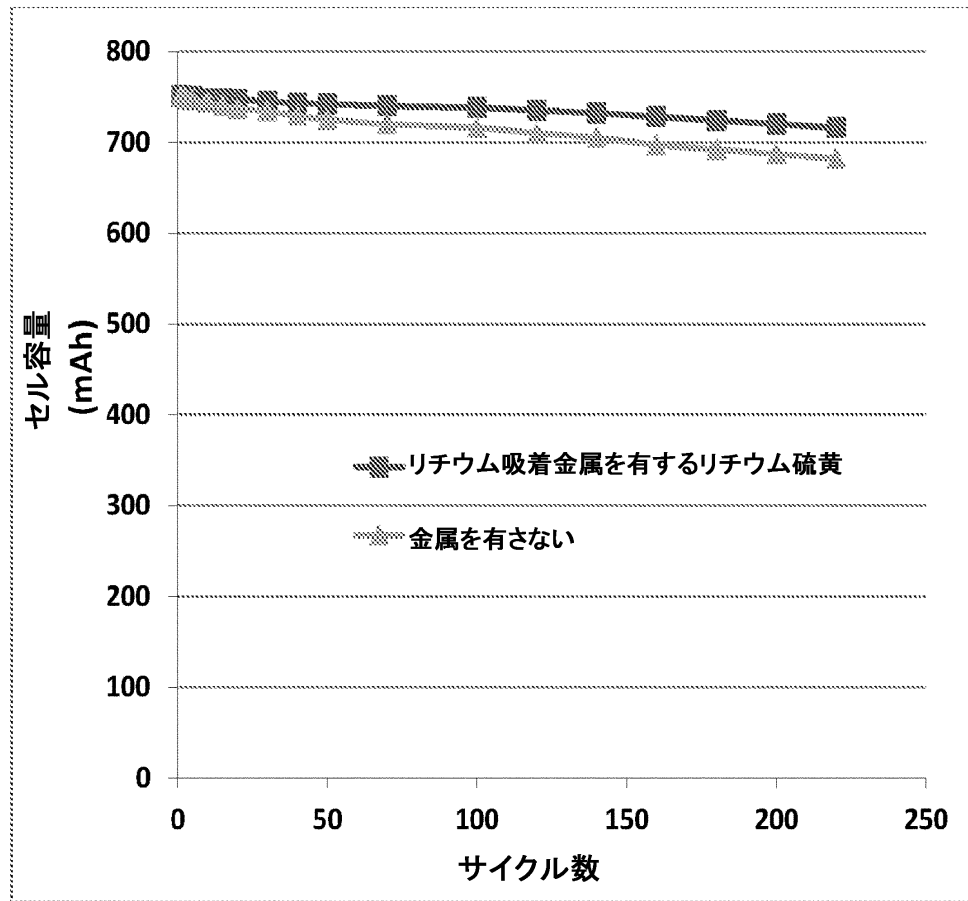


図 7(B)

【図 8】

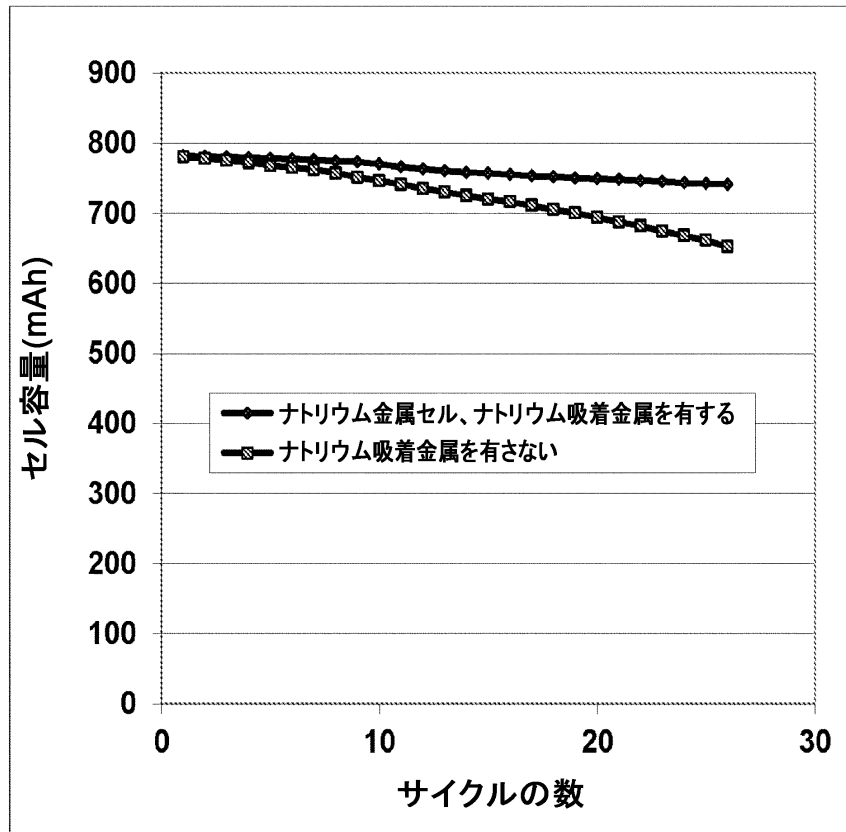


図 8

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/054 (2010.01) H 0 1 M 10/054

(72)発明者 チャン, ボア ゼット.
アメリカ合衆国 オハイオ州 4 5 4 5 8, センターヴィル, イーストソーシャルロード 2
3 0 1

審査官 福井 晃三

(56)参考文献 国際公開第2016/031084 (WO, A1)
特開2016-012572 (JP, A)
国際公開第2015/026157 (WO, A1)
特開2015-146328 (JP, A)
特表2011-503804 (JP, A)
特開2013-054958 (JP, A)
国際公開第2015/099379 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 10/05-10/0587
H 0 1 M 4/00- 4/62