

(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2017-515262

(P2017-515262A)

(43) 公表日 平成29年6月8日 (2017. 6. 8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C 5 H O 2 8
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M 4/36	E 5 H O 2 9
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/04	Z 5 H O 5 0
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/02	Z
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2016-560428 (P2016-560428)
 (86) (22) 出願日 平成27年3月27日 (2015. 3. 27)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年11月28日 (2016. 11. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2015/050933
 (87) 国際公開番号 W02015/145171
 (87) 国際公開日 平成27年10月1日 (2015. 10. 1)
 (31) 優先権主張番号 1405616.2
 (32) 優先日 平成26年3月28日 (2014. 3. 28)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 516291321
 ペルペトゥウス リサーチ アンド ディ
 ヴェロップメント リミテッド
 Perpetuus Research
 & Development Limit
 ed
 英国 イーシー4エム 7アールディー
 ロンドン フリート プレイス 5
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合材料

(57) 【要約】

電極 (5 1) 成分として用いられる、実質的に分離しており区別可能な第 1 のグラファイト材料 (2) および第 2 のグラファイト材料 (3) を含む複合材料 (1) が開示される。第 1 のグラファイト材料 (2) は第 2 のグラファイト材料 (3) から離間されており、インターカレーションによって第 1 のグラファイト材料 (2) と第 2 のグラファイト材料 (3) との間の空間 (4) に修飾物質 (6) が配置される。

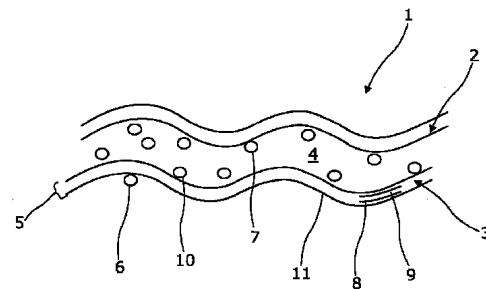


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電極成分として用いられる複合材料において、

実質的に分離しており区別可能な第 1 のグラファイト材料および第 2 のグラファイト材料であって、該第 1 のグラファイト材料が該第 2 のグラファイト材料から離間された第 1 のグラファイト材料および第 2 のグラファイト材料と、

インターカレーションによって前記第 1 のグラファイト材料と前記第 2 のグラファイト材料との間の空間内に配置された修飾物質とを含むことを特徴とする複合材料。

【請求項 2】

ナノ複合材料を形成するようナノメートル台の寸法を有する請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 3】

前記第 1 の材料と第 2 の材料とが同じ材料である、請求項 1 または 2 記載の複合材料。

【請求項 4】

前記第 1 の材料および前記第 2 の材料が小板状である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 5】

前記第 1 の材料および / または第 2 の材料が起伏のある構造を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 6】

前記第 1 のグラファイト材料および前記第 2 のグラファイト材料が、積層体の第 1 の層および第 2 の層を構成するよう積層配置され、前記修飾物質が、前記積層体の前記第 1 の層と前記第 2 の層との間に配置された、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 7】

前記第 1 の層が第 1 のサブ構造であり、前記第 2 の層が第 2 のサブ構造であり、該第 1 のサブ構造および該第 2 のサブ構造がグラファイト材料層の積層体を含み、連続する積層された前記サブ構造間の分離が、各前記サブ構造内における連続する前記グラファイト材料層間の分離より大きい、請求項 6 記載の複合材料。

【請求項 8】

連続する積層された前記サブ構造間の前記分離が変化する、請求項 7 記載の複合材料。

【請求項 9】

連続する積層された前記サブ構造間の前記分離が、前記修飾物質を受容可能な前記グラファイト材料の表面積を増加させる、請求項 8 記載の複合材料。

【請求項 10】

連続する積層された前記サブ構造間の前記分離が、 $2 \sim 100 \text{ nm}$ 、好ましくは $5 \sim 50 \text{ nm}$ 、より好ましくは $10 \sim 30 \text{ nm}$ 、最も好ましくは $10 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲内である、請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 11】

各前記サブ構造が、 $1 \sim 15 \text{ nm}$ 、好ましくは $1 \sim 4 \text{ nm}$ の範囲内の厚さを有する、請求項 7 ~ 10 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 12】

各サブ構造が、 $2 \sim 12$ 層のグラファイト材料層、好ましくは 3 層のグラファイト材料層の積層体を含む、請求項 7 ~ 11 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 13】

前記サブ構造がナノ小板状のサブ構造である、請求項 7 ~ 12 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 14】

各前記サブ構造が、連続する積層された前記サブ構造間の分離より小さい積層厚さを有する、請求項 7 ~ 13 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

前記第 1 の材料および前記第 2 の材料が正味の負電荷を有する、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 16】

前記グラファイト材料がグラフェンである、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 17】

前記修飾物質が電気活性材料である、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 18】

前記第 1 の層および / または前記第 2 の層が内部に配置された複数の欠陥または孔を有し、該欠陥または孔を通るイオンの移動を可能にする、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の複合材料。

10

【請求項 19】

粉末粒子の形態にある、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 20】

前記複合材料の外面がいかなる修飾物質も実質的に有しない、請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 21】

前記積層体の表面がバインダー材料で修飾された、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の複合材料。

20

【請求項 22】

前記バインダー材料が、所望の形状にモールド成型またはキャスト成型可能なポリエチレン、ポリプロピレン、またはゴムのうちの 1 つである、請求項 21 記載の複合材料。

【請求項 23】

液状媒体と組み合わせられた少なくとも 1 つの請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の複合材料を含むことを特徴とする粒子分散物。

【請求項 24】

前記液状媒体が溶媒である、請求項 23 記載の粒子分散物。

【請求項 25】

前記複合材料および前記液状媒体がスラリーを形成する、請求項 23 または 24 記載の粒子分散物。

30

【請求項 26】

前記複合材料および前記液状媒体がインクを構成する、請求項 23 または 24 記載の粒子分散物。

【請求項 27】

エネルギー貯蔵装置において用いられる、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の複合材料を含むことを特徴とする電極。

【請求項 28】

エネルギー貯蔵装置において用いられる、請求項 21 または 22 記載の複合材料を含むことを特徴とする電極。

40

【請求項 29】

エネルギー貯蔵装置において用いられる、請求項 23 ~ 26 のいずれか一項に記載の粒子分散物を含むことを特徴とする電極。

【請求項 30】

前記粒子分散物が導電性膜の表面に施される、請求項 29 記載のエネルギー貯蔵装置において用いられる電極。

【請求項 31】

前記エネルギー貯蔵装置が再充電可能電池である、請求項 27 ~ 30 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 32】

50

前記エネルギー貯蔵装置がリチウムイオン電池である、請求項 27 ~ 31 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 33】

前記修飾材料が、コバルト系リチウムイオン、ニッケルコバルトアルミニウム、スピネル系リチウムイオン、ニッケルコバルトマンガン、リン酸リチウム鉄、および硫黄を含む群から選択される活性カソード成分であることによって負電極を構成する、請求項 27 ~ 32 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 34】

前記活性カソード成分が、前記第 1 の材料および前記第 2 の材料の表面に共有結合した、請求項 33 記載の電極。

10

【請求項 35】

窒素を含む、請求項 33 または 34 記載の電極。

【請求項 36】

前記修飾物質がケイ素である、請求項 27 ~ 32 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 37】

施される前記ケイ素が略球形の構造を有する、請求項 36 記載の電極。

【請求項 38】

前記ケイ素がナノポッド構造を有する、請求項 36 または 37 記載の電極。

【請求項 39】

前記第 1 の材料と前記第 2 の材料との間隔が少なくとも 0.5 nm であり、充電 / 放電サイクルが適用された際に前記ケイ素の膨張および収縮が可能な、請求項 36 ~ 38 のいずれか一項に記載の電極。

20

【請求項 40】

複合材料を製造する方法であって、第 1 のグラファイト材料と第 2 のグラファイト材料との間に少なくとも 1 つの空間を設ける工程と、次に、インターカレーションによって前記少なくとも 1 つの空間内に電気活性材料を挿入する工程とを含むことを特徴とする方法。

【請求項 41】

前記第 1 のグラファイト材料と前記第 2 のグラファイト材料との間に前記少なくとも 1 つの空間を設ける前記工程と、前記少なくとも 1 つの空間内に前記電気活性材料を挿入する前記工程とが同時に行われる、請求項 40 記載の方法。

30

【請求項 42】

開始材料にプラズマ処理を施す工程を含む、請求項 40 または 41 記載の方法。

【請求項 43】

前記プラズマ処理が、該プラズマ処理中に前記開始材料および / または前記複合材料を攪拌するために移動される複数の電極を用いてプラズマを発生させることを含む、請求項 42 記載の方法。

【請求項 44】

前記プラズマ処理が、好ましくは酸素含有ガス中のプラズマを用いた、最も好ましくは酸素プラズマを用いたクリーニング工程を含む、請求項 42 または 43 記載の方法。

40

【請求項 45】

前記プラズマ処理が、好ましくは希ガスプラズマを用いて、最も好ましくはアルゴンプラズマを用いて前記開始材料を剥離する剥離プラズマ工程を含む、請求項 42 ~ 44 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 46】

前記複合材料の外面上に位置する電気活性材料を実質的に除去する第 2 のクリーニング処理を含む複合材料を更に含む、請求項 45 記載の方法。

【請求項 47】

マイクロ波による仕上げ処理、好ましくはマイクロ波によるプラズマ処理を含む、請求項 40 ~ 46 のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 48】

プラズマチャンバー内において複合材料を製造する方法であって、
前記チャンバーに炭素質の原材料を挿入する工程と、
ホスト領域を形成するために、プラズマを照射することによって前記炭素質の原材料に捻じれおよび歪みを生じさせる工程と、
複合材料を形成するために、前記ホスト領域内に電気活性材料を挿入する工程とを含むことを特徴とする方法。

【請求項 49】

前記炭素質の原材料にクリーニング処理を施す工程を更に含む、請求項 48 記載の複合材料を製造する方法。

10

【請求項 50】

前記電気活性材料が、硫黄の昇華によって挿入される、請求項 49 記載の複合材料を製造する方法。

【請求項 51】

アノードを形成する方法であって、
プラズマチャンバー内にグラファイト材料を配置する工程と、
アルゴンガスの存在下で形成されるプラズマを用いて、前記グラファイト材料をクリーニングする工程と、
酸素ガスの存在下で形成されるプラズマを用いて、前記グラファイト材料を官能化する工程と、
前記グラファイト材料にケイ素を挿入するために、前記プラズマチャンバーにポリジメチルシロキサン・ヘキサメチルジシロキサンの蒸気を導入する工程とを含むことを特徴とする方法。

20

【請求項 52】

プラズマチャンバー内においてグラファイト材料に欠陥を生じさせる方法であって、
前記グラファイト材料に欠陥を生じさせるために、電極に近接した領域において、前記プラズマチャンバー内の周囲温度より高い局所的な温度を生じるために、前記電極に近接した領域において前記グラファイト材料と局所的なイオンビーム、電子、または放射との間の衝撃を与える工程を含むことを特徴とする方法。

30

【請求項 53】

前記プラズマチャンバー内の前記周囲温度が 400 K より低く、前記電極における前記局所的な温度が 550 K より高い、請求項 52 記載の方法。

【請求項 54】

前記局所的な温度が 3000 K より低い、請求項 53 記載の方法。

【請求項 55】

前記局所的な温度が 10 ナノ秒未満の時間にわたって生じる、請求項 52 ~ 54 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 56】

請求項 1 ~ 22 のいずれか一項に記載の複合材料を組み込んだことを特徴とするエネルギー貯蔵装置。

40

【請求項 57】

請求項 23 ~ 26 のいずれか一項に記載の粒子分散物を含むことを特徴とするエネルギー貯蔵装置。

【請求項 58】

請求項 33 ~ 35 のいずれか一項に記載の電極をカソードとして組み込んだことを特徴とするエネルギー貯蔵装置。

【請求項 59】

請求項 36 ~ 39 のいずれか一項に記載の電極をアノードとして組み込んだことを特徴とするエネルギー貯蔵装置。

50

【請求項 6 0】

前記エネルギー貯蔵装置が再充電可能電池である、請求項 5 6 ~ 5 9 のいずれか一項に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 6 1】

前記再充電可能電池がリチウムイオン電池である、請求項 6 0 記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 6 2】

請求項 1 ~ 2 2 のいずれか一項に記載の複合材料を含むアノードおよびカソードを有するエネルギー貯蔵装置であって、前記カソードが硫黄を更に含み、前記アノードがケイ素を更に含むことを特徴とするエネルギー貯蔵装置。

10

【請求項 6 3】

前記エネルギー貯蔵装置が再充電可能電池である、請求項 6 2 記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 6 4】

前記エネルギー貯蔵装置がリチウムイオン電池を含む、請求項 6 2 または 6 3 記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 6 5】

添付の本文および図面を参照した複合材料。

【請求項 6 6】

添付の本文および図面を参照した粒子分散物。

20

【請求項 6 7】

添付の本文および図面を参照した電極。

【請求項 6 8】

添付の本文および図面を参照したエネルギー貯蔵装置。

【請求項 6 9】

添付の本文および図面を参照した再充電可能電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は複合材料に関し、特に、再充電可能リチウムイオン電池の電極において用いられるナノ複合材料に関する。

30

【背景技術】

【0 0 0 2】

再充電可能リチウムイオン電池は、ハイブリッド電気自動車、携帯電話、およびラップトップ型コンピュータを含む多くの電氣的な用途において、好ましいエネルギー源であると考えられている。再充電可能リチウムイオン電池は、1 以上の電気化学的セルを含み、各セルは、電解質、正電極（アノード）、および負電極（カソード）を含む。放電（またはエネルギー消費）中は、これら 2 つの電極において電気化学的反応が生じ、それにより、リチウムイオンが電解質を介してアノードからカソードへと送られることにより、外部の回路を通る電子の流れが生じる。この反応は可逆的であり、電極に外部電圧を印加することによって化学的エネルギーの形態の電気を貯蔵することで、電池を再充電できる。エネルギー密度（これは、アノードまたはカソードにどれだけ多くのリチウムイオンを詰め込むことができるか、およびライフサイクルに関係する）を考えた場合、従来のリチウムイオン電池は、現在のところ、期待に応えられていない。この問題は、主に、通常必要の高いエネルギー密度を送出できない電池カソードを用いることによって生じている。更に、電池の充電速度は、リチウムイオンが電解質を通してアノードへと移動できる速度、および電極に用いられている炭素質の材料の形態によって制限される。例えば、材料が、密に詰まったシートの複数の層で形成されたグラファイトである場合、充電プロセス中にリチウムイオンがカソードへと移動可能になるには、その前に、リチウムイオンがグラフェンシートの外縁部へと移動する必要がある。これにより、イオンの流れに詰まりが生じる

40

50

。

【 0 0 0 3 】

従来のカソード材料としては、リン酸リチウム鉄、酸化リチウムコバルト、マンガン酸リチウム、ニッケルを含む酸化リチウム、および酸化リチウムバナジウムが挙げられる。しかし、 1675mAh/g という望ましい高い理論的容量を有する硫黄が、リチウムイオン電池の成分の候補として検討されている。残念ながら、既存の Li-S 硫黄構成は、2つの理由で不十分であることがわかっている。第1に、高い理論的容量に関わらず、硫黄は非常に低い導電性を示す。第2に、多硫化物のシャトル現象により、硫黄カソードの有効性が制限される。多硫化物のシャトル現象は、電池サイクル中の多硫化物アニオンの高い溶解度によって生じる。これは、電池容量およびそのライフサイクルの急速な衰えにつながる。

10

【 0 0 0 4 】

硫黄カソードの導電性の改善を試みた様々な解決法が知られている。例えば、硫黄を、炭素、または導電性ポリマー（例えばスルホン化ポリスチレン等）もしくは他の導電性チャネルと共に、カソードに組み込むことが示されている。しかし、公知の導電性媒体のいずれも、多硫化物の移動によって生じる好ましくない影響を改善することが証明されていない。研究された他の解決法は、主に、硫黄電極の電気化学的性能を改善することに基づくものであり、金属酸化物を含むことにより、カソード内に多硫化物を固定化することを検討している。電解質修飾および添加剤の使用も応用されているが、効果はまちまちである。

20

【 0 0 0 5 】

アノードの最適化も、リチウムイオン電池の特性を最適化するための重要な検討事項である。例えば、アノードは、炭素の複数の層を用いて製造され、最も一般的な材料はグラファイトである。グラファイトは、6つの炭素原子につき1つのリチウム原子を収容するが、ケイ素を含ませることにより、ケイ素はより多くのリチウムイオンを収容できるので（即ち、1つのケイ素原子につき4つのリチウム原子）、アノードのエネルギー密度が向上する。しかし、ケイ素で修飾されたアノードを組み込んだリチウムイオン電池を充電すると、ケイ素の体積は、リチウムイオンが挿入されて、劇的に増加する。放電の際には、ケイ素からリチウムが抽出され、ケイ素はより小さいサイズに戻る。充電された際のケイ素電極は、放電された状態の寸法の3倍超に膨張し得る。電極内でのケイ素の膨張および収縮が繰り返されると、ケイ素に大きな歪みがかかり、ケイ素の破砕または粉砕が生じる。これは、ケイ素の破片の電気的分離につながり、アノードの導電性に損失が生じる。その結果、ケイ素系アノードの充電/放電サイクルが短くなる。

30

【 0 0 0 6 】

この問題を克服するために、ケイ素の膨張および収縮によって生じる歪みを抑制するよう、ケイ素構造を注意深く設計することが知られている。例えば、カプセルを用いて不連続な層を設け、ケイ素の膨張および収縮に対応可能にすることが知られている。また、ケイ素の薄い層は、クラックによる損傷がより少ないので、厚い層より効果的であることが見出されている。しかし、いずれの場合にも、ケイ素層は電解質に露出され、露出された Si 表面上にリチウムを含む化合物の層が生じる。そして、充電および放電サイクルにより小さいクラックが生じ、より多くのケイ素が露出するようになる。表皮として生じるリチウムを含む化合物は絶縁性であり、より多くのケイ素が露出すると、アノードの容量およびサイクル能力が劣化する。この問題を克服するために、リチウムの通過は可能にするが、ケイ素と電解質との接触を防止する保護層が実装されている。しかし、これは、アノードの余分な保護層を設けることであり、アノードの特性を変える有害な影響を有し得る。これは比表面積の減少を含み、電池電極の比表面積は、電極の比容量に直接関係する。また、バインダー層も典型的には絶縁特性を有し、これは内部抵抗の増加のつながる可能性があり、その結果、熱が蓄積し、電極と関連づけられた電力密度が、出力電圧と共に減少する。

40

【 0 0 0 7 】

50

リチウムイオン電池の１つの望ましい用途は、送電網から離れたエネルギー貯蔵におけるものであり、これは、再生可能エネルギー（例えば風力または太陽エネルギー等）の生成を利用するために送電網を用いる場合に、送電網を信頼できる状態に保つために、ますます望ましくなっている。化学的エネルギーの形態の電気を貯蔵する大規模な公共用の電池貯蔵が必要である。電池は、負荷変動に急速に応答すると共に、コジェネレーションによるまたは第三者による電力を受け入れて、非常に安定したシステムを提供するので、この用途に理想的に適している。また、電池と関連づけられた低い待機損失も望ましいものである。残念ながら、従来の電池は、低いエネルギー密度、小さい電力容量、高い保守費用、短いライフサイクル、および限られた放電能力に阻まれるため、大規模な公共用の貯蔵に有望であるとはいえない。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

Stone-Wales欠陥は、六方晶系の網状構造における５員環～７員環ペアの双極子であり、グラフェンまたはカーボンナノチューブ（CNT）の表面工学を可能にする最も重要な欠陥構造の１つである。この欠陥は、グラフェンまたはCNTの機械的、化学的、および電子的特性に影響し得る。3000Kで化学蒸着によって合成された単壁CNTは、1μm当たり平均して１つのStone-Wales欠陥を含むことが知られている。しかし、これらの温度は、長時間にわたって設けるのは非常にコストがかかる。

20

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明の実施形態は、リチウムイオン電池と関連づけられる特性を改善して、リチウムイオン電池を、特に、例えば国内送電網において用いられる大規模なエネルギー貯蔵に適したものとするを可能にする、リチウムイオン電池の電極において用いられる複合材料を提供する必要性の存在を認識したことから導き出されたものである。

【００１０】

従って、本発明およびその実施形態は、上述の問題および要求の少なくとも幾つかに対応することが意図される。

【００１１】

本発明の第１の態様によれば、電極成分として用いられる複合材料において、実質的に分離しており区別可能な第１のグラファイト材料および第２のグラファイト材料であって、第１のグラファイト材料が第２のグラファイト材料から離間された第１のグラファイト材料および第２のグラファイト材料と、インターカレーションによって第１のグラファイト材料と第２のグラファイト材料との間の空間内に配置された修飾物質とを含むことを特徴とする複合材料が提供される。

30

【００１２】

本発明の複合材料は、優れた破砕性を示し得る。第１のグラファイト材料と第２のグラファイト材料との間に設けられた空間または間隙の間にインターカレートする能力は、修飾物質を受容する表面積を増加させる。これにより、グラファイト材料が容易に表面修飾可能になる。

40

【００１３】

複合材料は、ナノ複合材料を形成するようナノメートル台の寸法を有し得る。ナノメートル台の寸法とは、1000nm未満の特徴的な寸法を意味し得る。本発明の粒子は、1000nm未満の特徴的な寸法を有し得るが、一部の実施形態では、本発明の粒子は、全ての寸法が1000nm以上の特徴的な寸法（例えば、厚さおよび幅）を有する。一般的に理解されると共に本明細書において用いられる「特徴的な寸法」という用語は、ひとまとまりの存在として見た粒子の全体的な寸法に関する。しかし、一般的に、連続するサブ構造間の分離およびサブ構造の積層厚さは1000nm未満である。

【００１４】

第１の材料と前記第２の材料とは同じ材料であり得る。従って、構造の本体を構成する

50

同じ組成の第 1 の材料および第 2 の材料のそれぞれの表面の間には、大きい間隔が構成される。

【 0 0 1 5 】

第 1 の材料および第 2 の材料は、例えばカーボンナノチューブの外表面ではなく、小板状であり得る。

【 0 0 1 6 】

第 1 の材料および / または第 2 の材料は、起伏のある構造を有する。これは、第 1 の材料と第 2 の材料との間隔が変化することを意味し、一部の領域では、それぞれの表面は小さい接触面積にわたって接触してもよい。

【 0 0 1 7 】

第 1 のグラファイト材料および第 2 のグラファイト材料は、積層体の第 1 の層および第 2 の層を構成するよう積層配置され、修飾物質は、積層体の第 1 の層と第 2 の層との間に配置される。第 1 の層は第 1 のサブ構造であり得、第 2 の層は第 2 のサブ構造であり得、第 1 のサブ構造および第 2 のサブ構造はグラファイト材料層の積層体を含み、連続する積層されたサブ構造間の分離は、各サブ構造内における連続するグラファイト材料層間の分離より大きい。連続する積層されたサブ構造間の分離は変化し得る。連続する積層されたサブ構造間の分離は、修飾物質を受容可能なグラファイト材料の表面積を増加させる。積層されたサブ構造間の分離は、少なくとも 2 nm、好ましくは少なくとも 5 nm、より好ましくは少なくとも 10 nm であり得る。連続する積層されたサブ構造間の分離は、100 nm 以下、好ましくは 50 nm 以下、より好ましくは 30 nm 以下、最も好ましくは 20 nm 以下であり得る。連続する積層されたサブ構造間の分離は、上記に定義した下限のいずれかから上記に定義した上限のいずれかまでの範囲内であり得る。連続する積層されたサブ構造間の分離は、2 ~ 100 nm、好ましくは 5 ~ 50 nm、より好ましくは 10 ~ 30 nm、最も好ましくは 10 ~ 20 nm の範囲内であり得る。

【 0 0 1 8 】

各サブ構造は、少なくとも 0.7 nm、好ましくは少なくとも 1 nm の積層厚さを有し得る。各サブ構造は、0.7 ~ 15 nm 以下、好ましくは 0.7 ~ 4 nm 以下の範囲内の積層厚さを有し得る。各サブ構造は、1 ~ 15 nm の範囲内、または 1 ~ 4 nm の範囲内の積層厚さを有し得る。

【 0 0 1 9 】

各サブ構造は、2 ~ 12 層のグラファイト材料層の積層体を含み得る。なお、粒子は、単層のグラフェンを含むこともあり得る。好ましくは、サブ構造は、3 層のグラファイト材料層の積層体を含み得る。

【 0 0 2 0 】

好ましくは、グラファイト材料はグラフェンである。

【 0 0 2 1 】

サブ構造は、ナノ小板状のサブ構造、即ち、グラフェンナノ小板 (GNP) として見なされ得る (基本的なサブ構造の単位はグラフェン層の積層体であるので、これらは類似性を有する)。しかし層の数、層の分離、積層体の高さ、およびサブ構造の幅は、GNP と類似していても、または類似していなくてもよい。幾つかの実施形態において、サブ構造およびナノ粒子自体は、波状のまたは起伏のあるトポグラフィーを示す。

【 0 0 2 2 】

各サブ構造は積層厚さを有する。積層厚さは、連続する積層されたサブ構造間の分離より小さいものであり得る。複合材料は、0.7 ~ 5 マイクロメートル、好ましくは 1 ~ 5 マイクロメートル、より好ましくは 1.5 ~ 3 マイクロメートルの範囲内の厚さを有し得る。誤解を避けるために明記すると、「厚さ」という用語は、サブ構造の積層方向に沿った寸法に関する。

【 0 0 2 3 】

複合材料は、1 ~ 15 マイクロメートル、好ましくは 1 ~ 5 マイクロメートル、より好ましくは 2 ~ 5 マイクロメートルの範囲の幅を有し得る。誤解を避けるために明記すると

10

20

30

40

50

、「幅」という用語は、ナノ粒子の厚さに対応する寸法に対して垂直または略垂直な方向の寸法に関する。第1の材料および第2の材料（またはサブ構造）は、正味の負電荷を有し得る。いかなる特定の理論または推測にも縛られることを望まないが、正味の負電荷の存在は、各サブ構造内における連続するグラフェン層間の分離に対して、比較的大きい第1の層と第2の層（即ちサブ構造）との間の分離を生じて保持するのを、少なくとも補助し得ると考えられる。ここでも、いかなる特定の理論または推測にも縛られることを望まないが、正味の負電荷の存在は、破碎性を高めるのを少なくとも補助し得ると考えられる。

【0024】

修飾物質は電気活性材料であり得る。電気活性材料は、材料の導電性および/または電気容量を高め得る。

10

【0025】

第1の層および/または第2の層は、内部に配置された複数の欠陥または孔を有して、欠陥または孔を通るイオンの移動を可能にもしてもよい。

【0026】

複合材料は粉末粒子の形態をとる。

【0027】

複合材料の外表面は、いかなる修飾物質も実質的に有しなくてもよい。

【0028】

本発明の第2の態様において、流動性ホスト材料と組み合わせられた少なくとも1つの上述の複合材料を含む表面移動可能な材料が提供される。従って、複合材料が液状媒体中に分散された複合材料分散物が提供される。

20

【0029】

流動性材料または液状媒体は溶媒である。複合材料と流動性材料または液状媒体とは、スラリーを形成してもよく、或いは、標準的な印刷技術を用いて印刷可能なインクを構成してもよい。表面移動可能な材料は、本発明の第1の態様の複数の複合粒子を含む。ナノ粒子状材料は、 $15 \sim 70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の範囲内、好ましくは約 $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の典型的な表面積（これは混合に供される積層体の表面積である）を有し得る。混合せん断処理は、せん断力によってグラフェンを遊離させ、表面積は約 $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ まで高められる。

【0030】

本発明の第3の実施形態において、例えば電池、再充電可能電池、またはリチウムイオン電池等のエネルギー貯蔵装置において用いられる、上述の複合材料を含む電極が提供される。電極には、上述の表面移動可能な材料が施されている。表面移動可能な材料は、導電性膜の表面に施される。

30

【0031】

修飾材料は、コバルト系リチウムイオン、ニッケルコバルトアルミニウム、スピネル系リチウムイオン、ニッケルコバルトマンガン、リン酸リチウム鉄、および硫黄を含む群から選択される活性カソード成分であり得、それによって負電極を構成する。

【0032】

活性カソード成分は、第1の材料および第2の材料の表面に共有結合している。

40

【0033】

電極は、窒素も含み得る。グラファイト材料層（例えばグラフェン層）の少なくとも一部には、窒素がドーピングされ得る。Nドーピングは、導電性を改善できるN型の（負の）グラファイト材料構造を設ける。窒素ドーピングは、微細構造および電気化学的特性の両方を改善するのに効果的な方法であることがわかっている。

【0034】

グラファイト材料に施される修飾物質はケイ素であり得る。ケイ素修飾は、グラファイト材料の多くの異なる部位における、材料の複数の離散的な付着物の形態で施され得る。これは、ケイ素の複数の離散的な構造、即ち「島」を設ける。施されるケイ素は略球形の構造を有し得る。好ましくは、ケイ素はナノボッド構造を有する。これは、例えば、ケイ

50

素構造体が互いに独立して膨張および収縮できる等の有用な特性を生じさせる。これは、材料が多数回の充電 / 放電サイクルに耐える可能性を提供する。従って、第 1 の材料と第 2 の材料との間隔は、充電サイクルが行われる際のケイ素の膨張および収縮を可能にする。

【 0 0 3 5 】

本発明の第 4 の態様において、本発明の第 1 の態様の複合材料を製造する方法が提供され、この方法は、開始材料にプラズマ処理を施す工程を含む。本方法では、第 1 のグラファイト材料と第 2 のグラファイト材料との間に少なくとも 1 つの空間が設けられ、次に、インターカレーションによって少なくとも 1 つの空間内に電気活性材料が挿入される。或いは、第 1 のグラファイト材料と第 2 のグラファイト材料との間の空間を設ける工程と、インターカレーションによって電気活性材料を挿入する工程とは、同時に行われる。例えば、グラファイト開始材料が開裂されてグラフェン積層体が構成されてもよく、それと同時に、グラフェン積層体の間にインターカレントが挿入されてもよい。

10

【 0 0 3 6 】

プラズマ処理は、プラズマ処理中にターゲット材料を通るよう移動される複数の電極を用いてプラズマを発生させる工程を含んでもよく、これにより、ターゲット材料を攪拌して（電極に近接して存在する）高密度の素粒子の照射との密接な接触を設け、原子を変位させて粒子欠陥（主に Stone-Wales 欠陥である）を設けることで修飾物質のホストとなる固定点を設け、シートに曲がりを生じて開始材料および / または複合材料のインターカレートに必要な波状形状と空間とを形成する。本発明の複合材料の製造に適した装置は、本出願人の同時係属の 2014 年 11 月 12 日に出願された PCT 国際出願第 PCT / GB 2014 / 053352 号明細書、並びに、同時係属の 2013 年 12 月 22 日に提出された英国特許出願第 1322764.0 号明細書、および 2013 年 11 月 12 日に提出された同第 1319951.8 号明細書に記載されており、各文献の内容の全体を参照して本明細書に組み込む。これらの文献は、本発明の複合材料を製造するよう適合され得る方法論も開示している。

20

【 0 0 3 7 】

いかなる特定の理論または推測にも縛られることを望まないが、電極は、電極に近接した位置において、開始材料および / または複合材料と高密度の 1 以上の分子、原子、素粒子、および光子との密接な接触を提供すると考えられる。

30

【 0 0 3 8 】

これにより、開始材料および / または複合材料内の原子が変位され、例えば、官能性および / または修飾のホストとなる固定点を設けるための、および / またはグラフェンシートを曲がらせて波状のトポグラフィーをとらせるための、および / またはサブ構造間に間隙を設けるための、欠陥（例えば Stone-Wales 欠陥等）が設けられる。

【 0 0 3 9 】

例えば、グラファイト材料（例えばグラフェン）の存在下で、カソードに近接した領域において、局所的なイオンビームまたは電子放射線の高い衝撃速度での密接な接触が設けられる。この密接な接触は、ナノ秒の時間にわたって高々 3000 K までの温度を提供する。従って、一瞬ではあるが、Stone-Wales 欠陥の生成に必要な条件が確立される。この「密接な接触のプロセス」の結果として提供される局所的な温度は、プラズマチャンバーの周囲温度（典型的には 340 K の辺り）よりかなり高い。Stone-Wales 欠陥は最初の合成後も長期にわたって残り、高い溶解障壁によってグラファイト材料の格子内に捕捉される。

40

【 0 0 4 0 】

本発明は、開始材料および / またはナノ粒子が処理され得る多くの方法を提供する。本発明の複合材料の製造に適用される関連する処理を以下に述べる。

【 0 0 4 1 】

i) 剥離

プラズマ処理は、開始材料を剥離するための剥離プラズマ工程を含み得る。剥離プラズ

50

マ工程は、希ガスプラズマを用い得る。希ガスとは、周期表の第 18 族のガスであると理解される。剥離プラズマ工程は、アルゴンプラズマを用い得る。

【0042】

ii) クリーニング

プラズマ処理は、クリーニングプラズマ工程を含み得る。クリーニングプラズマ工程は、酸素含有ガス中のプラズマ（例えば酸素プラズマ等）を用い得る。不活性ガスとの混合物が用いられてもよい。

【0043】

クリーニング工程および剥離工程の順序は入れ替えることができる。しかし、剥離工程の前にクリーニング工程を行うことで良好な結果が得られている。

【0044】

iii) 欠陥の生成

Stone-Wales欠陥は、グラファイト材料の層またはサブ構造を更に押し広げて、破砕性を高める。Stone-Wales欠陥は、官能化、修飾、およびドーピングのための固定点として作用し得る。

【0045】

iv) インターカレーションおよびドーピング

第 1 の材料および第 2 の材料はそれぞれ第 1 のサブ構造および第 2 のサブ構造を含み、第 1 の材料と第 2 の材料との間へのインターカレーションが可能である。グラファイト材料のバルク構造内にドーパントを導入するために、ドーピングが行われ得る。グラファイト構造に窒素がドーピングされ得る。プラズマを用いないドーピング手順を用いることも、本発明の範囲内である。

【0046】

v) 修飾

この処理は、粒子の表面を修飾材料で修飾するために行われ得る。例えばシロキサン等の適切なケイ素含有前駆体ガスの蒸気を用いたプラズマ処理を用いて、ケイ素修飾が行われ得る。前駆体の一例はヘキサメチルジシロキサンである。或いは、粒子の表面は、典型的にはポリエチレン、ポリプロピレンまたはゴム（例えばニトリルブタジエンゴムまたはスチレンブタジエンゴム等）であるバインダー材料で修飾され得る。

【0047】

誤解を避けるために明記すると、本明細書において用いられる「ガス」という用語は、気体の形態のプラズマに導入される任意の物質（例えばシロキサン等の揮発性の液体の気体成分を含む）を含む。

【0048】

本方法は、仕上げ処理を含み得る。仕上げ処理は、所望の効果または特性を生じるために行われ得る。仕上げ処理は、高温処理および / またはプラズマ処理を含み得る。

【0049】

仕上げ処理は、マイクロ波による仕上げ処理を含み得る。好ましくは、マイクロ波による仕上げ処理は、マイクロ波によるプラズマ処理である。複合材料は、マイクロ波の放射に直接露出され得る。複合材料を放射に直接露出するために、マイクロ波オープンが用いられ得る。ケイ素の複数の離散的な構造、即ち「島」を有する複合材料を設けるために、ケイ素でコーティングされた複合材料を変質させるために、マイクロ波による仕上げ処理が用いられ得る。

【0050】

プラズマ処理は、グロー放電プラズマを用い得る。このタイプのプラズマは実施しやすく、良好な結果を生じることが見出されている。

【0051】

一般的に、グロー放電プラズマは低圧プラズマである。グロー放電プラズマを発生させるのに用いられる圧力は、典型的には 10 Torr（約 1333.22Pa）以下である。好ましくは、用いられる圧力は 5 Torr（約 666.612Pa）以下、より好ましくは 1 Torr（

10

20

30

40

50

約133.322Pa)以下、更により好ましくは0.5 Torr (約66.6612Pa)以下、最も好ましくは0.1 Torr (約13.3322Pa)以下である。用いられる圧力は、典型的には0.001 Torr (約0.133322Pa)以上であり、しばしば0.01 Torr (約1.33322Pa)以上である。誤解を避けるために明記すると、これらの圧力の上限および下限の全ての可能な組合せに対応する圧力の範囲が、本発明の範囲内である。

【0052】

一般的に、グロー放電プラズマは、低圧ガス中を電流が通ることによって形成される。グロー放電プラズマは、DC電圧、AC電圧、またはRF電圧を用いて形成され得る。

【0053】

グロー放電プラズマを用いるのが好ましいが、他のタイプのプラズマを発生させることも可能である。例えば、大気圧プラズマ、近大気圧プラズマ、または高々数気圧までの圧力を用いたプラズマが用いられてもよい。或いは、他の形態の低圧プラズマが用いられてもよい。

10

【0054】

プラズマは、処理チャンバーの作用電極の周囲の局所的な領域内において形成される。この特徴は、プラズマ処理中に粒子を攪拌するための複数の電極の使用との組合せにおいて、プラズマと粒子との相互作用が良好に制御されるのを可能にする。また、この特徴は、有利な処理条件を生じて制御することも可能にし得る。

【0055】

開始材料はグラファイト材料を含有し得る。グラファイト材料は、例えばGNP等のグラフェン積層体、例えばバッキーボールおよびCNT等のフラーレン、またはそれらの混合物を含有する材料であり得る。

20

【0056】

或いは、開始材料は、クレーまたは他の炭素含有材料を含み得る。

【0057】

本発明の第6の態様において、複合材料を製造する方法が提供され、本方法は、第1のグラファイト材料と第2のグラファイト材料との間に少なくとも1つの空間を設ける工程と、次に、インターカレーションによって少なくとも1つの空間内に電気活性材料を挿入する工程とを含む。これは、電気活性材料の周囲にグラフェンを巻きつけた後に空間を設ける公知の技術とは異なる。

30

【0058】

本発明の第7の態様において、プラズマチャンバー内において複合材料を製造する方法が提供され、本方法は、チャンバーに炭素質の原材料を挿入する工程と、ホスト領域を形成するために、プラズマを照射することによって炭素質の原材料に捻じれおよび歪みを生じさせる工程と、複合材料を形成するために、ホスト領域内に電気活性材料を挿入する工程とを含む。本方法は、炭素質の原材料の積層体に捻じれおよび歪みを生じさせるための剥離処理を用い得る。本方法は、炭素質の原材料に捻じれおよび歪みを生じさせる工程の前に、炭素質の原材料にクリーニング処理を施す工程を更に含み得る。

【0059】

本方法は、複合材料の外面上に位置する電気活性材料を実質的に除去するための第2のクリーニング処理を用い得る。電気活性材料は、硫黄の昇華によって挿入され得る。

40

【0060】

本発明の第8の態様において、アノードを形成する方法が提供され、本方法は、プラズマチャンバー内にグラファイト材料を配置する工程と、プラズマチャンバー内においてグラファイト材料をクリーニングする工程と、アルゴンガスの存在下で形成されるプラズマを用いて、グラファイト材料をクリーニングする工程と、酸素ガスの存在下で形成されるプラズマを用いて、グラファイト材料を官能化する工程と、グラファイト材料にケイ素を挿入するために、プラズマチャンバーにポリジメチルシロキサン・ヘキサメチルジシロキサンの蒸気を導入する工程とを含む。

【0061】

50

本発明の第 9 の態様において、本発明の第 1 の態様の材料を組み込んだエネルギー貯蔵装置（例えば電池または再充電可能電池）が提供される。再充電可能電池はリチウムイオン電池であり得る。

【0062】

本発明の第 10 の態様において、エネルギー貯蔵装置は、修飾物質が硫黄である本発明の第 3 の態様の電極を組み込んだ再充電可能電池を含む。

【0063】

本発明の第 11 の態様において、エネルギー貯蔵装置は、修飾物質がケイ素である本発明の第 3 の態様の電極を組み込んだ再充電可能電池を含む。

【0064】

本発明の第 12 の態様において、エネルギー貯蔵装置は、修飾物質が硫黄である本発明の第 3 の態様を含む第 1 の電極と、修飾物質がケイ素である本発明の第 3 の態様を含む第 2 の電極とを組み込んだ再充電可能電池を含む。従って、カソードおよびアノードがそれぞれ設けられる。

【0065】

本発明の第 13 の態様において、プラズマチャンバー内においてグラファイト材料に欠陥を生じさせる方法が提供され、本方法は、グラファイト材料に欠陥を生じさせるために、電極に近接した領域において、プラズマチャンバー内の周囲温度より高い局所的な温度を生じるために、上記領域においてグラファイト材料と局所的なイオンビーム、電子、または放射との間の衝撃を与える工程を含む。放射は、例えば電子放射であり得る。

【0066】

反応器内の周囲温度は 400 K より低い温度であり得、電極における局所的な温度は 550 K より高い温度であり得る。局所的な温度は 3000 K より低い温度であり得る。

【0067】

局所的な温度は、10 ナノ秒未満の時間にわたって生じ得る。

【0068】

上記に本発明を記載したが、本発明は、上述の、または以下の説明、図面、もしくは特許請求の範囲に記載される特徴の任意の発明的組合せにまで及ぶ。例えば、本発明のいずれか 1 つの態様に関して記載された任意の特徴は、本発明の他の任意の態様に関しても開示されたものとして理解される。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図 1】複合材料の模式図

【図 2】材料の結晶化度を示すプロット

【図 3】グラファイト材料の走査型電子顕微鏡（SEM）画像

【図 4】ケイ素ナノポッドを含む複合材料の走査型電子顕微鏡（SEM）画像

【図 5】本発明の装置の斜視図

【図 6】回転ドラムの内部の分解図

【図 7 a】内部に複数の電極が配置されたエンドプレートの分解斜視図を示す

【図 7 b】内部に複数の電極が配置されたエンドプレートの側面図を示す

【図 8】グラファイト開始材料の SEM 画像を示す

【図 9】電極の画像

【図 10】アノードの模式図

【図 11】カソードの模式図

【図 12】再充電可能リチウムイオン電池の模式図

【発明を実施するための形態】

【0070】

以下、添付の図面を参照し、本発明を単に例として説明する。

【0071】

まず、図 1 を参照すると、第 1 のグラファイト材料 2 および第 2 のグラファイト材料 3

10

20

30

40

50

を含み、第 1 の材料 1 が第 2 の材料 2 から離間された、複合材料 1 の模式図が示されている。

【 0 0 7 2 】

いかなる特定の理論または推測にも縛られることを望まないが、第 1 の材料および第 2 の材料（またはサブ構造）は、第 1 の材料および第 2 の材料（またはサブ構造）を互いから離れた状態に保持するよう作用する正味の負電荷を有すると考えられる。サブ構造間の比較的大きい分離を生じさせる欠陥（例えばStone-Wales欠陥等）が設けられる。サブ構造間または層間の比較的大きい大きな間隙（または空間）4 は、材料 1 の破砕性を向上させ、それにより、小さな力を加えることによって、第 1 の材料 2 および第 2 の材料 3 を所定の離間された構成に保持している力を凌駕できると考えられる。これにより、パッケージング、取扱い、および液状媒体への材料の導入が改善される。これとは対照的に、例えばCNT、GNP、およびグラフェンの単層薄片等の従来技術のナノ粒子は、取扱いが非常に困難であり、通常、非常に絡み合った状態と、低い破砕性を示す。この理由は、究極的には、従来技術は、間隔が小さすぎてインターカランートのホストとなり得ないサイズの層間の間隙を有する、比較的平坦な積層構造を示すためである。

10

【 0 0 7 3 】

比較的大きい間隙 4 と関連づけられる更なる長所は、第 1 の材料 2 と第 2 の材料 3 との間の間隙または空間 4 に、修飾材料 6 をインターカレートできることである。これを可能にするために、第 1 の材料 2 と第 2 の材料 3 との間の空間 4 は最小 2 nm である。図 1 に示されるように、グラファイト材料 1 は起伏のある形態を有しており、起伏のあるグラフェン層 5 間に間隙または空間 4 が設けられたランダムな波状の形態を有するグラフェン薄片を設けるよう、開始材料（例えばグラファイト）の層がねじれて歪んでいる。間隙の形成後に間隙 4 に挿入されるインターカラント 7 として、電気活性材料が用いられる。これは、対象の電気活性材料の周囲にグラファイト材料が巻きつけられる公知の従来技術とは異なる。従って、従来技術においては、空間は、電気活性材料が設けられた後にのみ設けられる。巻きつけ処理は面倒であり、得られるカプセルは、結晶化度が低い多くの重複領域を有する。

20

【 0 0 7 4 】

従って、電気活性材料 7 を導入する前に間隙 4 設けることで、グラファイト材料 2、3 の表面積が増加し、他の公知の構造と比較して、より多くの電気活性材料 7 を複合材料 1 内に収容できるようになる。更に、本発明の複合材料 1 は、柔軟でありながら高度に結晶質の構造であり、これは、 α グラファイトの形態（六方晶系）および β グラファイトの形態（菱面体晶系）の両方を観察した XRD 分析によって明らかにされている。この高い結晶化度は、材料を通る導電性を促進する。従って、これは、電極における輸送のための導電性骨格を提供し、例えば電極における使用に適したものとなる。公知の材料と比較した、本発明の積層構成の結晶化度が図 2 に示されている。本積層材料のグラフは高度に結晶質であることが明らかであり、これは、公知の積層構成または巻きつけ構成よりもかなりはっきりしている。

30

【 0 0 7 5 】

グラフェン層 2、3 の形態には面内欠陥または空孔（図示せず）も含まれており、自由イオンの移動（これは、例えばリチウムイオンについて当てはまる）のための近道が設けられている。

40

【 0 0 7 6 】

図 3 は、幾つかの層 5 を含むグラファイト材料を示す。通常、略位置合わせされた縁部を有する第 1 の複数の連続するサブ構造 5 が観察され、それに続き、略位置合わせされた縁部であるが第 1 の複数のサブ構造 5 とは必ずしも位置合わせされていない縁部を有する第 2 の群の連続するサブ構造 5 a 等が観察される。各サブ構造 5 は、幾つかのグラフェン層 8 を含むことが示された。典型的には、各サブ構造 5 内には約 10 層のグラフェン層 8 が存在する。しばしば、約 3 層のグラフェン層 8 を有し、約 2 . 1 nm のサブ構造厚さを有するサブ構造 5 が観察される。サブ構造 5 内の連続する層 8 間の小さな間隙 9 は約 0 .

50

5 ~ 0.8 nmである。なお、個々のグラフェン層 8 は図 3 の解像度では見えず、その代わりに、サブ構造 5 は、見かけ上個別の特徴として見えている。

【0077】

図 4 は、インターカランant 7 としてケイ素 10 を有する複合材料 1 を示す。複合材料 1 の外面 11 には電気活性修飾物質 6 は比較的存在せず、一方、第 1 のグラファイト材料 2 と第 2 のグラファイト材料 3 との間の間隙 4 内に、内部の修飾物質 7 が保持されていることが示されている。この構成は、修飾物質 6 と外部の物質（例えば電解質）との相互作用を最小限にする。

【0078】

複合材料 1 は、ガスまたはガス状混合物を内部に導入することによってプラズマを維持するプラズマチャンバー内において処理される。図 5 ~ 図 7 b に示されているような装置が用いられた。ここで、この装置について説明する。

【0079】

以下、本発明のナノ粒子の製造に適した装置について説明する。図 5 は、連結部 14、16 を介して台 13 上に配置された適切な処理チャンバー 12 を示す。連結部 16 は、ハウジング 18 内に配置された適切なモータまたはアクチュエータと動作的に接続されている。モータまたはアクチュエータは処理チャンバー 12 に連結されており、動作中は、処理チャンバー 12 は所望の回転速度で回転され得るようになっている。

【0080】

処理チャンバー 12 は、中心ドラム 20 と第 1 および第 2 の円錐台形の部分 22、24 とを含む 3 つの部分からなるモジュール式の構成である。処理チャンバー 12 の回転を可能にするように、第 1 の円錐台形の部分 22 は受容部 16 と接触しており、第 2 の円錐台形の部分 24 は受容部 14 と接触している。ドラム 20、並びに第 1 および第 2 の円錐台形の部分 22、24 は、例えばステンレス鋼等の任意の適切な材料で形成され得る。

【0081】

図 6 は、ドラム 20 の内部構成をより詳細に示す。具体的には、ドラム 20 は、円筒形の部分 26 と、第 1 の円形のエンドプレート 28 とを含む。第 1 のエンドプレート 28 は第 1 の円錐台形の部分 22 と連通している。円筒形の部分 26 の第 1 のエンドプレート 28 とは反対側の端部には、第 2 の円形のエンドプレート（図示せず）が配置されており、第 2 の円錐台形の部分 24 と連通している。第 1 のエンドプレート 28 からは、複数の電極 32 が、ドラム 20 の内部へと突出している。電極 32 は、ドラム 20 の縦軸の周囲に半径方向に円形のパターンに配置されている。図 6 に示されるように、電極は等間隔に離間されているが、それは重要ではない。電極 32 は、第 1 のエンドプレート 28 の周縁部に向かって配置されている。以下により詳細に説明するように、この構成は、プラズマ処理を受けるために処理チャンバー内に配置された粒子の攪拌を提供するために好ましい。図示されている実施形態では、12 個の電極の構成が、処理チャンバー内へと突出している。しかし、用いられる電極の数はこれより多くてもまたは少なくてもよい。図示されている実施形態では、電極 32 は、例えばステンレス鋼等の導電性材料で形成されている。各電極 32 の両端部には、例えばセラミック等の電気絶縁性の材料で形成されたアイソレータスリーブ 34 が配設されている。スリーブは、電極上のコーティングであり得る。電極は、一般的に、チャンバー内へとかなり突出するよう配置されるべきである。電極の活性プラズマ発生領域は、例えばホウケイ酸ガラス等の導電性セラミックコーティングでコーティングされ得る。これは、望ましくないスパッタリングを低減するよう作用し得る。

【0082】

ここで、特に図 7 を参照し、処理チャンバー 12 へのガスの供給および除去について説明する。図 7 は、ガスを通すよう複数のガス導入ライン 40 と接続したガス導入モジュール 38（図 6 にも示されている）を示す。各ガス導入ライン 40 は電極 32 に接続されている。各電極 32 は中空であり、各電極 32（図示せず）の遠位端部にあるガス排出開口部までつながった、ガスを通す内部導管（図示せず）を有する。ガス導入モジュール 38 は第 1 の円錐台形の部分 22 内に収容されており、ガス導入モジュール 38 には、外部の

10

20

30

40

50

1以上のガス供給源（図示せず）から、プラズマ処理中に用いられるガスが供給される。ガスの供給は、例えば質量流量コントローラ等の公知の手段を用いて制御できる。

【0083】

第1のエンドプレート28の内部には排気ポート42が形成されている。図7bに示されるように、排気ポート42内にはフィルタ44が配置されている。排気ポート42は、当業者よく知られている方法で処理チャンバー内に真空を生じるため、および処理ガスをポンプで除去するために用いられるポンプ構成（図示せず）と接続されている。

【0084】

回転ドラムチャンバーは市販されており、本発明の装置を製造するために適合され得る。例えば、独国エプハウゼンD-72224に所在するDiener Electroic GmbH & Co. KGによって、「Tetra 150」（登録商標）という商品名を有する回転ドラム式プラズマ反応器が商業的に製造されている。この装置は、本発明に従って、例えば上述の複数の電極を設けることによって適合され得る。

【0085】

使用においては、ドラム20の床面に1回分の開始材料が配置される。チャンバーは、所望のベースライン圧力になるまで空気を抜かれ、電極32を通して1または複数の処理ガスが処理チャンバー12内へと導入される。処理チャンバー12は所望の回転速度で回転される。粒子の処理を開始するために、各電極32においてプラズマが発生される。粒子の処理中、電極32は回転しており、これは、処理チャンバー内の1回分の粒子を連続的に攪拌するよう作用する。この攪拌によって、粒子は物理的に（例えば粒子の横方向への変位によって、またはチャンバーの内部で粒子が投げ上げられることによって）移動され得る。スクープ36が、この処理をかなり補助し得る。

【0086】

図5～図7に示されている実施形態では、各電極32においてグロー放電プラズマが生じる。電極32にはRF電力が印加される。例えば13.56MHz等の都合のよいRF周波数が用いられ得る。これにより、電極32はグロー放電系の作用電極として作用する。対電極が設けられ、これは、例えばホウケイ酸ガラス等の導電性セラミックでコーティングされ得るドラム20の内面とすることができ、都合がよい。RF電力は、電極32上に負のDCバイアス電圧を確立し、これにより、電極32はグロー放電系のカソードとして作用する。グロー放電プラズマを得るために、例えば電極32にDC電圧を印加する等の他の方法を用いることも可能である。代わりに、他の形態のプラズマが用いられてもよい。

【0087】

各電極32の周囲に局所的なプラズマが発生されるが、これらのプラズマは離散的に互いから分離されるよう処理条件が選択される。このようにして、各電極は、高エネルギー電子、UV光子、イオン、および典型的には反応性中性種の雲を含むプラズマハローで囲まれる。このリッチプラズマを用いて複合材料を製造する。多数の電極を用いることで、電子雲およびプラズマと関連づけられる他の有用な種の数が増え、これは、処理効率に対して有益な効果を有する。更に、処理される粒子を攪拌するために電極を用いることも、処理効率および達成される結果の改善に対して有益な効果を有する。

【0088】

この装置は、グラファイト開始材料を剥離するために用いられ得る。典型的には、少なくとも処理の初期段階においては、ターゲット材料のイオン照射およびイオンインターカレーションを促進するために、高いプラズマ出力が用いられる。例えば、高々2000Wまでの出力が用いられ得る。効果的な照射およびインターカレーションは、開始材料（例えばグラファイト等）の層を剥離させる。特定の理論または推測によって限定されることを望まないが、この結果、剥離された層に正味の負電荷が付与され、互いから離れる方向に押し合うようになると考えられる。Stone-Wales力も用いられて、隣接する層どうしが更に離れる方向に押される。この電荷は、引きつけ合うファンデルワース力を凌駕し、それにより、剥離によって生じた粒子が再凝集する通常の傾向を妨げる。アルゴンまたは酸

10

20

30

40

50

素中で生じるプラズマは、剥離を生じさせるのに効果的である。

【0089】

剥離工程の前、最中、または後に、クリーニング工程が設けられ得る。酸素プラズマが有利なクリーニング手段である。代表的な処理条件は、100より低い温度で、120Wのプラズマ出力で、30分程度にわたって、1.5 Torr (約199.984Pa)の圧力であるが、これらに限定されない。より高い出力が用いられてもよい。

【0090】

更なる可能性は、真空供給または他の適切な手段を用いて、ナノ粒子を多電極処理チャンパーから除去して最終段階処理チャンパーへと移動することである。最終処理チャンパーは、例えばナノ粒子を所望の材料で修飾する等の、更なる処理の選択肢を提供する高温処理を容易にするために用いられ得る。最終段階処理は、マイクロ波によるプラズマ処理であり得る。これらの実施形態では、最終処理チャンパーは、ガラス窓と、セラミックまたはガラスでコーティングされた内面とを有し得る。適切な導波路を用いて、マイクロ波エネルギーが窓を通してチャンパー内へとカップリングされる。最終処理チャンパーは、ナノ粒子を攪拌するために回転するよう構成され得る。この目的で、上述のFER500製品の改造版を用いることができる。別の代替例として、例えば上記のような最終処理工程が、元の処理チャンパー内で行われてもよい。これらの実施形態では、元の処理チャンパーに、マイクロ波によるプラズマを発生するためのマイクロ波手段が設けられる。この目的のために、電極が例えば導電性ガラス(例えばホウケイ酸)等の適切な材料でできている場合には、多電極アレイを用いることができる。

10

20

【0091】

処理中の潜在的な問題は、電極の電氣的短絡である。これは、処理が続く際にプラズマ出力を下げることによって、少なくとも改善できる。処理中に材料の体積が増え(これは、脱集塊および/または脱凝集が生じた場合に生じやすい)、短絡が生じる可能性が高まる。採用され得る1つの手法は、ナノ粒子の体積が増加した際にプラズマ出力を下げることである。例えば、ナノ粒子の体積と適用されるプラズマ出力との間の反比例関係、またはルーチン調査によって決定される他の関係に従ってもよい。

【0092】

第1のグラファイト材料および第2のグラファイト材料の製造

ガスは、高々1500立方センチメートル毎秒までの流量でチャンパー12に挿入される。

30

【0093】

グラファイト材料、例えば図8に示されるような公知のグラフェン積層体50が、開始材料としてプラズマチャンパー12内に配置される。次に、グラファイト材料をクリーニングするために、最小10分~最大60分にわたって酸素プラズマ処理が施される。反応器のバレルは30rpmを超える速度で回転させた。この酸素サイクル中、UV光子および/またはイオンが表面を照射して、酸素基のための場所を提供する単原子空孔、二原子空孔、および三原子空孔を生じた。

【0094】

次に、クリーニング処理と類似の処理および条件において、アルゴン剥離サイクルが実施される。この剥離処理は、グラフェンの積層体をねじれさせて歪ませてグラフェン薄片を設け、それにより、一部の層の間の空間が、他の層の間の空間よりかなり大きくなる。アルゴン剥離サイクルは、酸素基を除去して、更なる処理段階においてグラファイト材料の表面に所望の修飾物質を結合させるための場所を残す効果も有する。高々2000Wまでの出力を適用し、0.4~1.5Barの範囲内の反応器圧力、および高々1500sccmまでのガス流量を用いた。次に、積層体の外側および内側をインターカレートして、所望の電気活性材料で修飾する。このインターカレーションおよび修飾は、関連する電気活性材料を担持する化合物の解離した分子が豊富なプラズマ環境において提供される。修飾およびインターカレーションは、最小10分~最大60分にわたって施される。

40

【0095】

50

グラファイト材料をグラフェン積層体にするための開裂、および電気活性材料のインターカレーションは同時に行われる。

【0096】

次に、内部の修飾物質をそのまま残しつつ、外側の電気活性修飾物質を除去する、第2の酸素処理が施される。この処理は10～60分にわたって施される。

【0097】

反応器からの産出物は、波状のグラファイト構造内にインターカレートされた電気活性成分を含む、粉末粒子の形態の複合材料である。粉末を形成するために、複数の複合材料1が用いられる。

【0098】

粒子分散物の製造

次に、例えばPTFE等のバインダー材料（図示せず）を有機溶媒と混合し、この溶液（液状媒体）に上記粉末を加え、3時間にわたって粉碎して、スラリーを得る。得られた粒子分散物は、表面移動可能な材料として用いられる。

【0099】

電極の製造

図9に示されるような電極51を形成するために、スロットダイコーティング技術を用いて、上記のスラリー（図示せず）を導電性基体上に広げるか、或いは、上記のスラリーを、その前に導電性材料で処理された非導電性基体に塗布してもよい。電極51上のコーティングは、真空において125℃で5分にわたって乾燥される。これにより、基体48上に密着した膜または層が生じる。所望の厚さのコーティングが達成されるまで、コーティング処理が繰り返される。適切なコーティング厚さは0.3マイクロメートル～25マイクロメートルの範囲内である。

【0100】

複数の複合材料を組み込んだスラリーの形成は、現行の印刷技術またはコーティング技術を用いることを可能にし、これにより、迅速且つ容易に再現可能な電極51の製造が可能になる。

【0101】

アノードの製造

方法1

図10に示されるようなアノード49については、選択された電気活性材料はケイ素10であり、これは、修飾およびインターカレーションによって、砕けやすいグラフェン層5間およびその外面11に付着され、複合材料1が形成される。複合材料1の第1の材料2および第2の材料3は上述のように製造した。アルゴン剥離工程の後、アルゴンキャリアガス中のヘキサメチルジシロキサンが、気泡形成システムを介してチャンバー12内に導入された。処理中、10～60分にわたってプラズマを発生させた。ナノ粒子をプラズマに均等に露出しつつ、UV光子への過剰な露出を回避するために、反応器を1rpmで回転させるのが有利であることが見出された。得られた材料は、ケイ素10で実質的にコーティングされた複合材料1を含む。

【0102】

ケイ素でコーティングされた複合材料は、マイクロ波処理を用いた更なる処理工程を受ける。最も具体的には、材料は、マイクロ波によるプラズマを受けた。この結果、図4および図10に示されるように、グラファイト材料の表面にケイ素のナノボットが形成された。

【0103】

方法2

グラファイト開始材料をアルゴンガスでクリーニングし、次に、クリーニングされたグラファイト材料を酸素ガスで官能化する。次に、ポリジメチルシロキサン・ヘキサメチルジシロキサンの蒸気をプラズマチャンバーに供給する。得られる材料は、実質的にケイ素10でインターカレートおよびコーティングされた複合材料1を含む。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 4 】

方法 1 および方法 2 の両方において、ケイ素は、波状の積層体の上面および下面に留まる複数の離散的な構造、即ち「島」である 1 マイクロメートル未満のサイズのケイ素のポッドの形態である。ナノポッドは、表面上に、非常に薄い途切れた層を形成し、これはケイ素のより厚い層よりも耐久性が高く、自己回復作用があり、それにより、ケイ素の膨張および収縮によって層に生じるクラックが修復され得る。ケイ素は、500 nm 未満、およびしばしば 100 nm 未満の寸法を有する複数の離散的な「ナノポッド」として存在することがわかる。これは、例えば、グラフェン 8 がケイ素の膨張および収縮の悪影響を無効化する安定した構造を提供しつつ、ケイ素のナノポッドが互いに独立して膨張および収縮できる等の有用な特性を生じる。従って、ケイ素の「島」は、グラフェンの構造的完全性に影響することなく、自由に膨張および収縮する。これは、多数回の充電 / 放電サイクルに対して最小限の構造的損傷で耐えることができる安定したアノードを形成するために適用可能な、材料 1 の可能性を提供する。従って、電極内により多くのリチウムイオンを収容でき、一方で、グラフェンシートの柔軟性およびポッド間の空間がケイ素の体積変化に対応でき、それにより、サイクル中の体積の影響を軽減できる。

10

【 0 1 0 5 】

ケイ素の高容量ナノポッドがリチウムイオンの貯蔵を提供しつつ、グラフェン 8 の高い導電性が電子の流れを容易にする。

【 0 1 0 6 】

自由イオンが、波状のグラフェンシート 8 の複数の欠陥または孔を通して移動できるので、アノードにおけるイオンの流れの詰まりが防止され、それにより、電池の再充電にかかる時間が実質的に短くなる。また、イオンの自由な妨げられない移動により、充電プロセス中に生じる温度上昇のリスクも低減される。究極的には、上述の利益に鑑みて、この複合材料 1 は改善されたアノード 49 効率を提供する。

20

【 0 1 0 7 】

カソードの製造

図 1 1 に示されるように、カソード 52 については、選択された電気活性材料（または活性カソード成分）は硫黄 53 である。硫黄 53 は、粉末の形態でプラズマチャンバー 12 に導入される。チャンバー 12 に導入される硫黄 53 とグラファイト積層体 2, 3 との割合は 20 重量 % 対 80 重量 % である。次に、大きな間隔 4 を有するグラファイト積層体に硫黄 53 を施すために、昇華処理が行われる。自由な硫黄粒子は、硫黄を保存すると共にサイクル中に必要な電氣的接触を設ける手段を提供する電極の炭素の構造的な組織または間隙内に実質的に捕捉される。硫黄 53 は層 5、5a の表面に共有結合される。更に、自由な硫黄は、波状の積層構造の間隙 4 内に埋め込まれ、炭素質の構造に結合された硫黄の粒子へと引きつける力に起因して、間隙 4 内に安定して維持される。この硫黄 / グラフェン複合構造は、いかなる多硫化物中間体も吸着する。このカソード構成 52 は、（少なくとも）硫黄の溶解損失をかなり低減し、カソードの高いクーロン力効率と、カソードの長いライフサイクルの提供との両方を保護する。これは、究極的に、改善されたカソード 52 効率を有する安定した炭素硫黄電極を提供する。

30

【 0 1 0 8 】

リチウムイオン電池の製造

図 1 2 に示されるように、リチウムイオン電池 54 は、角柱状の金属ハウジング（図示せず）に収容された多数のリチウムイオンセル（1 つのみが示されている）で形成される。リチウムイオンセルは 3 シート構成要素である。多数の 3 シート構成要素が一体にプレスされて金属ハウジング内に配置されており、3 シート構成要素は正電極（アノード）49、負電極（カソード）52、およびセパレータ 55 で構成される。3 シート構成要素は、金属ケーシング（図示せず）内で電解質 56 に含浸される。

40

【 0 1 0 9 】

電解質 56 は、イオン化しやすい種（例えばリチウム）を含有する構造化ゲル（例えば水性ゲル）である。図 1 2 は、硫化リチウムになる電解質を示す。セパレータ 54 は、イ

50

オン 5 7 の通過を可能にしつつ、アノード 4 9 をカソード 5 2 から分離する、微細な穿孔が形成された非常に薄いポリマーのシートである。図 1 2 に示されているポリマー 5 5 はポリエチレンである。

【 0 1 1 0 】

負電極は、上述の硫黄でインターカレートされたカソード 5 2 であり、正電極は、上述のケイ素でインターカレートされたアノード 4 9 であり、従って、カソード 5 2 およびアノード 4 9 の両方に電気活性材料 6、7 が設けられている。

【 0 1 1 1 】

電池を充電する際、イオン 5 7 は電解質 5 6 を通って正電極 4 9 から負電極 5 2 へと移動し、グラファイト材料 2、3 に付着する。放電中は、リチウムイオン 5 7 はカソード 5 2 から電気活性アノード 4 9 へと戻り、負荷 5 8 に電力を供給する。

10

【 0 1 1 2 】

本発明のケイ素で修飾ノインターカレートされたアノード 4 9 および硫黄で修飾ノインターカレートされたカソード 5 2 を用いれば、容易に再現可能であり且つ比較的安価に実施できる良好に確立された印刷プロセスを用いて電池 5 4 を製造できる。

【 0 1 1 3 】

上述の原理に対する様々な変形は当業者に自明である。例えば、グラフェン積層体 5 0 の代わりに、グラファイト開始材料は炭素の粒子、フラーレン、カーボンナノチューブの束、またはそれらの混合物であり得る。しかし、各場合において、空間または間隙 4 は、電気活性粒子 6、7 が導入される前に設けられる。これは、修飾物質の周囲への巻きつけ構造に依拠する当該技術分野で実施されている公知の技術とは大きく異なる。

20

【 0 1 1 4 】

リチウム硫黄カソード 5 2 で用いられる複合材料 1 については、代わりに、グラフェン積層体が、窒素がドーピングされた高い硫黄含有量を有してもよい。窒素ドーピングは、グラフェンにわたるリチウムイオンの浸透をより良好に促進すると共に、硫黄と付近の窒素原子との強い化学結合に起因して、硫黄の浸出傾向を抑える。

【 0 1 1 5 】

或いは、湿潤バインダー（図示せず）は、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ニフツ化ポリビニリデン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、もしくは、例えばポリアニリン等の電気を通す有機ポリマーであってもよく、または、バインダーは全く施されなくてもよい。実際、バインダーは絶縁性である傾向があるので、バインダーを用いない方が好ましい。バインダー系の選択は、究極的には、実装される熱可塑性のまたは架橋可能なポリマー種に応じて異なる。

30

【 0 1 1 6 】

有機材料の代わりに、バインダーおよび複合材料の混合物を水に加えてもよい。

【 0 1 1 7 】

スラリーの代わりに、粉末を混合して、所望のレオロジーに応じてペーストまたはインクを形成してもよい。インクは、所望の基体上に容易に印刷できるので、特に関心の対象である。

【 0 1 1 8 】

所望の場合には、波状のグラフェン積層体 1 a に既に施されている電気活性材料に加えて、電気活性材料の追加の体積をスラリーに加えてもよい。

40

【 0 1 1 9 】

コーティング方法は、静止台またはリール・トゥ・リール技術を用いて実施されてもよく、スロットダイ印刷の代わりに、フレキソ印刷、スクリーン印刷、またはステンシル印刷を含んでもよい。

【 0 1 2 0 】

架橋可能なバインダーを用いる場合には、コーティングは、乾燥される代わりに硬化されなければならない（これは熱可塑性バインダーについて用いられる技術である）。

【 0 1 2 1 】

50

アノードおよびカソードに適用される材料には、他の金属酸化物が用いられてもよいことは明らかである。

【0122】

ビーズミルの代わりに、ロールミルまたは高速分散技術によってコーティングを形成してもよい。

【0123】

電極の形成に（スラリーまたはインクを用いた）湿式法を用いる代わりに、複合粒子の表面をバインダー材料で修飾するために積層体に対して処理が行われ得る乾式法を実施してもよい。適切なバインダー材料は、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはゴム（例えばニトリルブタジエンゴムもしくはスチレンブタジエンゴム等）である。次に、得られた材料を圧縮モールド成型またはキャスト成型して、電極を形成する。この乾式法は、溶媒を用いない処理を提供し、湿式法と比べてより高い電極の比表面積、より高いエネルギー貯蔵容量、および改善されたまたはより高いパッキング密度を有する電極を形成する。

【0124】

電池53のポリマー54は、熱硬化性ポリマーまたは熱可塑性物質であり得る。ポリマーは、合成ポリマー、または例えばバイオポリマー等の天然ポリマーであり得る。ポリマーは、エポキシ系ポリマー、例えばポリエチレンもしくはポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、アクリルポリマー、またはメタクリルポリマーであってもよい。ポリマーは、適切なタイプのホモポリマーまたはコポリマーであってもよい。

【0125】

水性ゲルの代わりに、電解質56は非水性ゲルであってもよく、または、分散物、乳剤、または固体であってもよい。更に、イオン化しやすい種は、カリウム、アンモニア、または塩であってもよい。

【0126】

電池には、角柱状の金属ケーシング（図示せず）の代わりに、円筒形のケーシングが用いられてもよく、この場合、ケーシング内に配置された3つの構成要素が連続した螺旋構造を形成してもよい。

【0127】

本発明の別の実施形態では、アノード49のみに電気活性材料が設けられ、カソード52には電気活性材料は施されない。

【0128】

或いは、第2の酸素処理は設けられず、複合材料の外表面11は修飾物質6を保持する。この状況においては、電解質の汚染から複合材料1の外表面を保護するよう、複合材料1の外表面に外側の保護層または保護材料（図示せず）が施されてもよい。例えば、インターカレーション処理を行わずにグラフェン積層体構成を設けることによって、保護層が形成され得る。この処理では、積層体の表面は、例えば窒素またはアミン等といった導電性を促進し得る種でドーピングされる。プラズマチャンバーからの産出物は、溶液を形成するためにバインダーと組み合わせられて溶媒と混合され得る粉末の形態のクリーンなグラフェン積層体である。

【0129】

従って、カソードおよび/またはアノードは、グラファイト材料の外表面にも修飾物質を含む。アノードが外表面に電気活性材料を有する場合には、1または複数のグラファイト炭素保護外側層1aを施すことにより、ケイ素を封入した層が設けられる。同様に、外表面に電気活性材料6を有するカソード52の場合には、1または複数のグラファイト炭素保護外側層1aを施すことにより、硫黄を封入した層が設けられる。電解質55と電気活性材料との飽和および反応の悪影響からの電気活性材料6の保護を高めるために、不特定の数の電気活性層および保護コーティング層（必要であれば）が施されてもよい。

【0130】

或いは、複合材料は、材料の少なくとも1つの寸法が1000nm未満であるナノ複合

10

20

30

40

50

材料である。

【 0 1 3 1 】

上記では、反応器内での硫黄の昇華を可能にするために 80 % のグラフェン積層体に対して 20 % の硫黄が適切であると述べたが、所望に応じて、例えば 50 / 50 等の他の割合も実施され得る。

【 0 1 3 2 】

従って、リチウムイオン電池の電極に本複合材料を用いることで、より寿命が長く、エネルギー貯蔵が改善され、従来の公知の電池より迅速に充電され、製造のコスト効果が高く、究極的には商業的に実現可能なく（および大量生産可能な）電池が提供される。

【 0 1 3 3 】

硫黄の代わりに、活性カソード成分は、コバルト系リチウムイオン LiCOO_2 (L C O)、ニッケルコバルトアルミニウム (N C A)、スピネル系リチウムイオン LiMn_2O_4 (L M O)、ニッケルコバルトマンガン (N C M)、またはリン酸リチウム鉄 (L F P) を含む群から選択されてもよい。

【 0 1 3 4 】

例えばリチウムイオン電池等の再充電可能電池の代わりに、別のエネルギー貯蔵装置が本発明の複合材料を含んでもよい。

【 符号の説明 】

【 0 1 3 5 】

- 1 複合材料
- 2 第 1 のグラファイト材料
- 3 第 2 のグラファイト材料
- 4 間隙（または空間）
- 5 層
- 5 a サブ構造
- 6、7 修飾材料、電気活性材料、インターカラント
- 1 2 処理チャンバー、プラズマチャンバー
- 3 2 電極

10

20

【 図 1 】

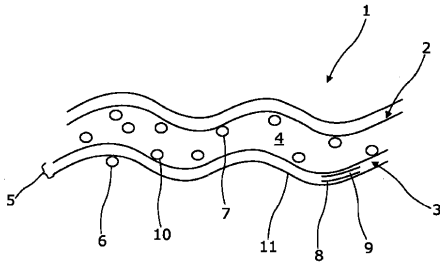
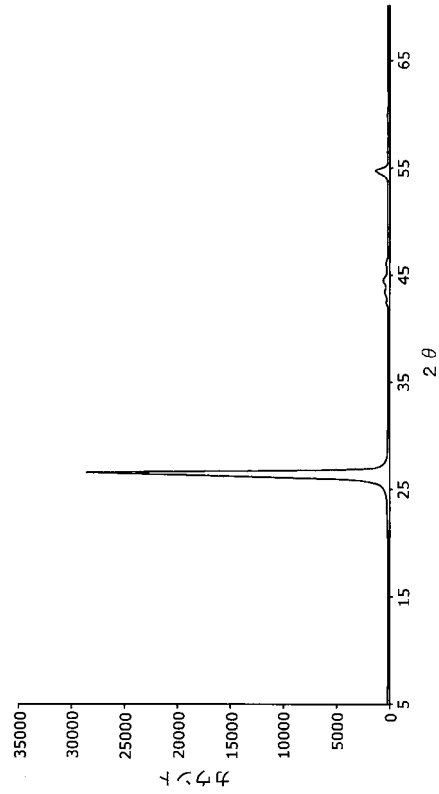


Fig. 1

【 図 2 】



【 図 3 】

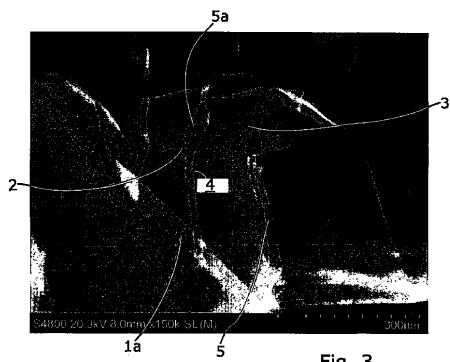


Fig. 3

【 図 4 】

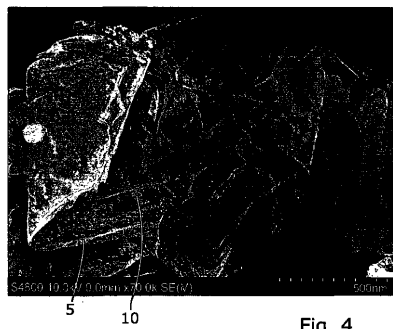


Fig. 4

【 図 5 】

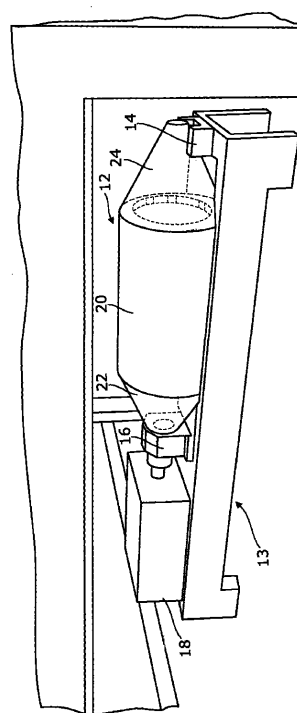


Fig. 5

【 図 6 】

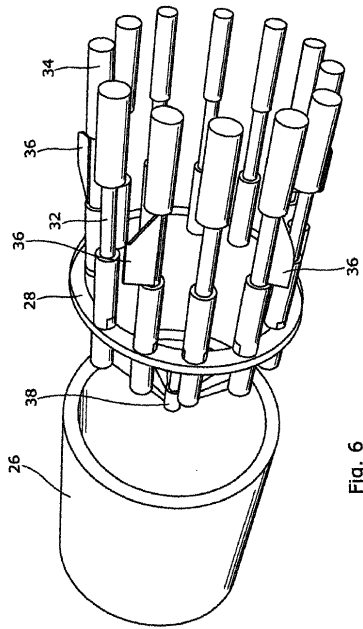


Fig. 6

【 図 7 a 】

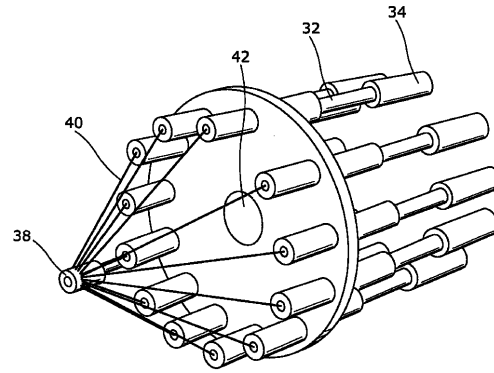


Fig. 7a

【 図 7 b 】

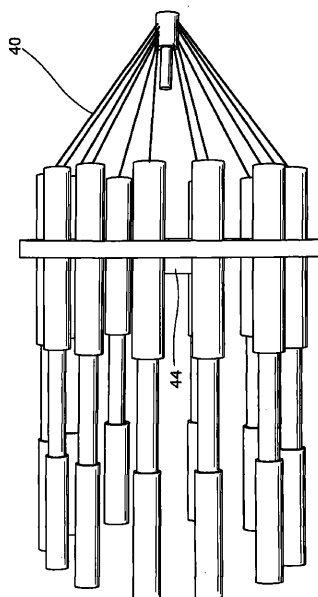


Fig. 7b

【 図 8 】

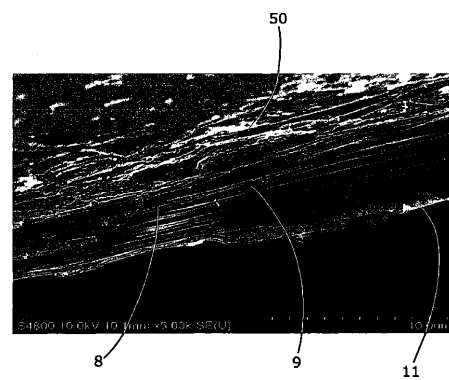


Fig. 8

【図 9】

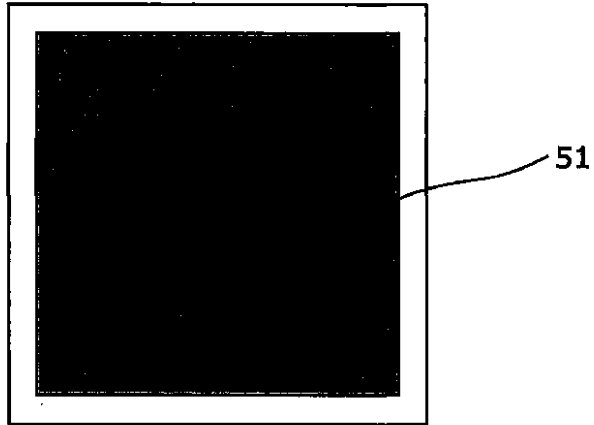


Fig. 9

【図 10】

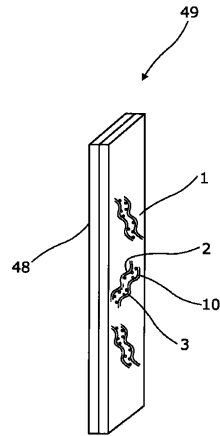


Fig. 10

【図 11】

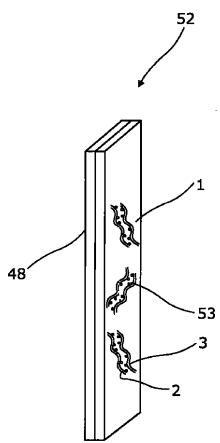


Fig. 11

【図 12】

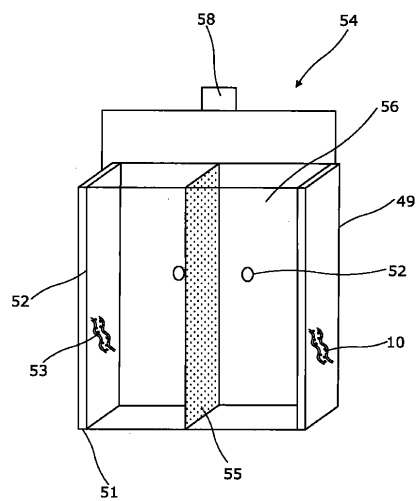


Fig. 12

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2015/050933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/133 H01M4/134 H01M4/136 H01M4/1395 H01M4/38
H01M10/0525 H01M4/1393 H01M4/62 H01M4/36 H01M4/58
B01J19/08 B01J19/12 C01B31/02 C01B31/04 C09C1/46

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)

H01M B01J C01B C09C C23C H05H

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, 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 A	US 2009/117467 A1 (ZHAMU ARUNA [US] ET AL) 7 May 2009 (2009-05-07) claims 1-8, 14-18 paragraph [0005] - paragraph [0006] paragraph [0067] paragraph [0076] paragraph [0085] paragraph [0092] paragraph [0095] paragraph [0101] paragraph [0077] paragraph [0093] paragraph [0075] paragraph [0078] paragraph [0091] claims 1-10, 14 paragraph [0088] paragraph [0110] paragraph [0115]; figure 6 -/--	1-50, 52-69 51

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 2015

Date of mailing of the international search report

08/07/2015

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

Kuhn, Tanja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2015/050933

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	paragraph [0116] & US 6 398 125 B1 (LIU JUNHAI [US] ET AL) 4 June 2002 (2002-06-04) the whole document	
X	----- WO 2012/076853 A1 (INNOVATIVE CARBON LTD [GB]; WALTERS IAN [GB]; WILLIAMS MARTIN [GB]) 14 June 2012 (2012-06-14) claims 1-7, 17-21 figure 1	48
A		1-47, 49-69
A	----- US 2012/064409 A1 (ZHAMU ARUNA [US] ET AL) 15 March 2012 (2012-03-15) the whole document	1-69
X	----- MENG CHENG ET AL: "Restoration of graphene from graphene oxide by defect repair", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 50, no. 7, 5 February 2012 (2012-02-05), pages 2581-2587, XP028470962, ISSN: 0008-6223, DOI: 10.1016/J.CARBON.2012.02.016 [retrieved on 2012-02-14] page 2581, column 2, paragraph 2	52
A		1-51, 53-65
A	----- US 2013/224603 A1 (CHEN GUORONG [US] ET AL) 29 August 2013 (2013-08-29) paragraph [0034] paragraph [0108] paragraph [0054] paragraph [0110] paragraph [0089] claims 15, 16, 27, 28	1-65
A	----- US 2010/176337 A1 (ZHAMU ARUNA [US] ET AL) 15 July 2010 (2010-07-15) example 11 paragraph [0125] paragraph [0129] -----	1-69

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2015/050933

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009117467 A1	07-05-2009	CN 101849302 A JP 5436440 B2 JP 2011503804 A KR 20100088667 A US 2009117467 A1 WO 2009061685 A1	29-09-2010 05-03-2014 27-01-2011 10-08-2010 07-05-2009 14-05-2009
WO 2012076853 A1	14-06-2012	AU 2011340316 A1 CA 2819999 A1 CN 103476878 A EP 2649136 A1 JP 2014504316 A US 2013320274 A1 WO 2012076853 A1	25-07-2013 14-06-2012 25-12-2013 16-10-2013 20-02-2014 05-12-2013 14-06-2012
US 2012064409 A1	15-03-2012	NONE	
US 2013224603 A1	29-08-2013	NONE	
US 2010176337 A1	15-07-2010	NONE	

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 4/1393 (2010.01)	H 0 1 M 4/133	
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/1393	
H 0 1 M 4/525 (2010.01)	H 0 1 M 4/62	Z
H 0 1 M 4/505 (2010.01)	H 0 1 M 4/525	
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M 4/505	
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/58	
H 0 1 M 4/131 (2010.01)	H 0 1 M 4/38	Z
H 0 1 M 4/136 (2010.01)	H 0 1 M 4/131	
H 0 1 M 10/02 (2006.01)	H 0 1 M 4/136	
H 0 1 M 10/0525 (2010.01)	H 0 1 M 10/02	
C 0 1 B 32/15 (2017.01)	H 0 1 M 10/0525	
C 0 1 B 32/18 (2017.01)	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
C 0 1 B 32/182 (2017.01)		

(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 ウォルターズ , イアン

英国 エスエー 1 8 3 エヌエイチ アンマンフォード ティクロイス フォリッド ワイ デリ
1

(72)発明者 ウォルターズ , ディラン

英国 エスエー 1 8 3 ビージー アンマンフォード アイセネン ロード 2 2

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA02 AA13 AA15 AA17 AB07 AB08 AC03A AC17B AD11
AD23 AD25 CB10 CB12 CB16 CB19 CB21 CB35 DA03 DA07
DA16 DA40
5H028 BB02 BB06 BB10 BB15 CC01 CC10 EE06 FF02 FF04 FF05
FF09 HH00 HH05 HH08
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ06 AK01 AK02 AK03 AK05 AK07 AK18
AL01 AL02 AL03 AL04 AL07 AL11 AL18 AM12 AM16 BJ02
BJ12 CJ08 CJ11 CJ12 CJ15 CJ24 CJ28 DJ08 DJ12 DJ16
EJ12 HJ00 HJ03 HJ04 HJ07 HJ14
5H050 AA02 AA07 AA08 AA12 BA08 BA16 BA17 CA01 CA02 CA08
CA09 CA11 CA15 CA29 CB01 CB02 CB03 CB05 CB08 CB11
CB29 DA11 EA23 FA12 FA17 FA18 GA10 GA11 GA12 GA16
GA24 GA27 HA00 HA03 HA04 HA07 HA14 HA20