

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7234220号
(P7234220)

(45)発行日 令和5年3月7日(2023.3.7)

(24)登録日 令和5年2月27日(2023.2.27)

(51)国際特許分類	F I	
B 2 9 C 64/188 (2017.01)	B 2 9 C	64/188
B 2 9 C 64/106 (2017.01)	B 2 9 C	64/106
B 2 9 C 64/314 (2017.01)	B 2 9 C	64/314
B 3 3 Y 10/00 (2015.01)	B 3 3 Y	10/00
B 3 3 Y 40/20 (2020.01)	B 3 3 Y	40/20
請求項の数 13 (全26頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2020-516791(P2020-516791)	(73)特許権者	520222092
(86)(22)出願日	平成30年6月4日(2018.6.4)		ローレンス・リバモア・ナショナル・セ
(65)公表番号	特表2020-524625(P2020-524625		キュリティー・エルエルシー
	A)		アメリカ合衆国、94551 カリフォ
(43)公表日	令和2年8月20日(2020.8.20)		ルニア州、リバモア、ピー・オウ・ボッ
(86)国際出願番号	PCT/US2018/035835	(74)代理人	110001737
(87)国際公開番号	WO2018/226576		弁理士法人スズ工国際特許事務所
(87)国際公開日	平成30年12月13日(2018.12.13)	(72)発明者	チャンドラセカラン、スウェサ
審査請求日	令和3年6月4日(2021.6.4)		アメリカ合衆国、94550 カリフォ
(31)優先権主張番号	15/613,630		ルニア州、リバモア、エル - 703、
(32)優先日	平成29年6月5日(2017.6.5)		ピーオー ボックス 808、イースト・
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(72)発明者	アヴェニュー 7000、ローレンス・
			リバモア・ナショナル・ラボラトリー内
			バウマン、テオドル・エフ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性化カーボンエアロゲルの形成及び3D印刷の実行のためのシステム及び方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

カーボンエアロゲルの形成方法であって、
 インクを3D印刷して印刷部品を作製することであり、前記インクは、溶媒、レゾルシ
 ノール - ホルムアルデヒド樹脂、及び有機増粘剤を含むものであること、
 前記印刷部品から溶剤を除去すること、並びに
 前記印刷部品を炭化して前記エアロゲルを作製すること、
 を含む、

前記レゾルシノール - ホルムアルデヒド樹脂は、酸触媒を含み、1 : 1を超えるホルム
 アルデヒド : レゾルシノールのモル比を有し、

前記増粘剤は、水溶性で、C、H、O原子のみから構成され、かつエーテル官能基又は
 アルコール官能基のみを含む、カーボンエアロゲルの形成方法。

【請求項2】

前記インクは、チキソトロップ剤を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記チキソトロップ剤は、ヒュームドシリカを含み、前記方法は、前記印刷部品からシ
 リカを除去するためにHFエッチングすることを更に含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記有機増粘剤は、可溶性セルロース誘導体又は可溶性ポリオキシアルキレン化合物を
 含む、請求項1～3の何れか1項に記載の方法。

【請求項 5】

前記酸触媒は、酢酸を含む、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記インクは、酸化グラフェンを更に含む、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記インクは、酸化グラフェンを含まない、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

3 D 印刷インクであって、

水を含む溶媒、

有機増粘剤、

レゾルシノール及びホルムアルデヒド、並びに

前記レゾルシノール及びホルムアルデヒドの間の反応を触媒する酸触媒、

を含み、

前記増粘剤は、水溶性で、C、H、O原子のみから構成され、かつエーテル官能基又はアルコール官能基のみを含む、酸化グラフェンを含まない 3 D 印刷インク。

10

【請求項 9】

チキソトロップ添加剤を更に含む請求項 8 に記載のインク。

【請求項 10】

前記酸触媒は、酢酸を含む、請求項 8 に記載のインク。

【請求項 11】

前記レゾルシノールのホルムアルデヒドに対するモル比は 1 : 1 未満である、請求項 8 に記載のインク。

20

【請求項 12】

前記増粘剤は、ヒドロキシプロピルメチルセルロース又はポリオキシアルキレン化合物を含む、請求項 8 ~ 11 の何れか 1 項に記載のインク。

【請求項 13】

10 重量%から 60 重量%の樹脂を含む、請求項 8 ~ 12 の何れか 1 項に記載のインク。

【発明の詳細な説明】

【関連出願への相互参照】

【0001】

本出願は、2017年6月5日に出願された米国特許出願第 15 / 613 , 630 号の優先権を主張し、それは参照により本明細書に組み込まれる。

30

【政府の権利の陳述】

【0002】

米国政府は、ローレンス・リバモア国立研究所の運営のため、米国エネルギー省と、ローレンス・リバモア・ナショナル・セキュリティ LLC との間の契約番号 DE - AC 5 2 - 0 7 NA 2 7 3 4 4 に従って本発明に権利を有する。

【分野】

【0003】

本開示は、三次元印刷のためのシステム及び方法に関し、より具体的には、直接インク書き込み (direct ink writing) プロセスによりカーボンエアロゲルを製造するためのシステム及び方法に関する。

40

【背景】

【0004】

この節では、必ずしも先行技術ではない本開示に関連する背景情報を提供する。

【0005】

カーボンエアロゲルは、相互接続したカーボン粒子を備える多孔質固体であり、従って、それらは高い表面積と良好な導電率とを示す。活性化カーボンエアロゲルは、容量性脱イオン化、フロー電池、スーパーキャパシタ (又は電気二重層キャパシタ) 等の用途に有用な電極材料である。例えば、塩水から塩を除去するための脱塩用途での脱イオン化シス

50

テムの使用への関心が高まっているため、容量性脱イオン化システム、及びそのようなシステムをより効率化することへの関心が高まっている。しかし、効率を改善するために電極材料の細孔形状等の電極設計を最適化することは、依然として課題である。

【0006】

エアロゲルの三次元印刷を含む技術の現状に関する追加情報は、以下で知ることができる。High surface area carbon aerogel monoliths with hierarchical porosity、Journal of Non-Crystalline Solids、354(29)、2008、Proceedings of the National Academy of Sciences、111(7)、2014、3513-3515。Capacitive desalination with flow-through electrode、Energy and Environmental Science、5(11)、2012、9511-9519。Highly compressible 3D periodic graphene aerogel micro-lattices、Nature Communications、6(6962)、2015。T. Baumannらは、電気化学デバイス用の電極として使用できる、バイモダル多孔性を有する合成的に調整された高表面積(3000m²/g)のカーボンエアロゲルを報告した。M. Stadermannらは、活性化カーボンエアロゲルを電極として使用した容量性脱塩(CD)セルのモデルを記載し、そのセルの効率は典型的なCDセルの4倍であった。Chengらは、直接インク書き込み技術を使用して、規定形状のグラフェンエアロゲルを調製した。

【0007】

塩基触媒(base catalyzed)レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂を含む酸化グラフェンで増粘された3D印刷インクも作製されてきた。このようなインクを使用することの欠点は、現在の研究で確認されており、インクを使用した3D印刷部品の下流でのカーボンエアロゲルを形成することでの更なる課題を示している。

【概要】

【0008】

この節は、本開示の一般的な概要を提供するものであり、その全範囲又はその特徴の全ての包括的な開示ではない。

【0009】

カーボンエアロゲル及びそれらから作製した電極、並びにそれらを作製する方法が開示されている。種々の実施形態では、それらは従来のエアロゲルに存在する欠点を克服する。いくつかの態様では、カーボンエアロゲルは、より高い表面積、又は他の優れた特性を有している。同時に、本発明のカーボンエアロゲルを形成することの前駆工程である3D印刷工程で生じる課題に対処する。

【0010】

一般に、カーボンエアロゲルの製造方法は、インクを3D印刷して印刷部品を作製する工程、印刷部品から溶媒を除去する工程、(溶媒を除去した)印刷部品を炭化してエアロゲルを形成する工程を含む。インクは、レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂(RF樹脂)、水、及び有機増粘剤の溶液をベースとする。有利には、RF樹脂は酸触媒を含み、それは、塩基触媒樹脂を含むインク組成物を3D印刷する初期工程を含む方法から製造されるものよりも高い表面積を有するカーボンエアロゲルの合成をもたらす傾向がある。

【0011】

本教示はまた、レゾルシノール-ホルムアルデヒド反応のための酸触媒の使用から生じる課題を克服する方法を提供する。酸触媒を使用すると下流のカーボンエアロゲルの表面積が改善される傾向がある一方、酸触媒を酸化グラフェン(GO)等の従来のインク増粘剤と併用すると、インク組成物の粘度が急速に増加して、カーボンエアロゲルの形成の前駆工程である3D印刷工程を実行困難にする水準になる場合がある。これに対処するために、酸化グラフェン増粘剤の全部又は一部は、可溶性セルロース誘導体又は可溶性ポリオキシアルキレン化合物等の他の水溶性増粘剤に置き換えられる。種々の実施形態では、経

時的なインクの粘度の発現は、インクが酸化グラフェンを含有するインクの粘度よりも一桁低い粘度を発現する程度まで進行を妨げられる。

【0012】

従って、種々の実施形態では、インク組成物は、酸触媒RF樹脂と、インクが3D印刷される間に観察される粘度の増加を克服するのに十分な非GO増粘剤とを含む。種々の態様では、本明細書に開示されるカーボンエアロゲルの製造方法は、ゲル化、溶媒交換、超臨界CO₂乾燥又は常圧乾燥、炭化、及び活性化の従来の工程を含み、新規のインク組成物で印刷した3D部品から始まって順番に実行される。

【0013】

適用性の更なる領域は、本明細書で提供される説明から明らかになるであろう。この概要の説明及び特定の例は、例示のみを目的とするものであり、本開示の範囲を限定するものではない。

10

【図面の簡単な説明】

【0014】

本明細書で説明される図面は、選択された実施形態の説明のみを目的とし、全ての可能な実施ではなく、本開示の範囲を限定することを意図するものではない。

【0015】

【図1】図1は、増粘剤、レゾルシノール、及びホルムアルデヒドの懸濁液からなるインクを形成するために実行され得る工程を示すフローチャートである。

【0016】

【図2】図2は、インクを使用して3D構造を印刷する際に実行され得る工程を示すフローチャートである。

20

【0017】

【図3】図3は、図2で形成された3D印刷構造を炭化及び活性化する際に実行され得る工程を示すフローチャートである。

【0018】

【図4】図4は、本開示のカーボンエアロゲルを使用して形成された3D印刷構造の写真である。

【0019】

【図5】図5は、異なる走査速度での非活性化3D印刷サンプルのCV曲線を示す。

30

【0020】

【図6】図6は、異なる走査速度での活性化3D印刷サンプルのCV曲線を示す。

【0021】

【図7】図7は、種々の電流密度での活性化電極及び非活性化電極の比静電容量のプロットである。

【0022】

【図8】図8は、DIW-CAの(a)デジタル写真、及び(b)SEM画像を示す。(c、e)DIW-CA、及び(d、f)DIW-ACAの拡大SEM画像。(a)の挿入図は、炭化前の3D印刷した有機エアロゲルを示す。

【0023】

【図9a】図9は、DIW-CA及びDIW-ACAの(a)窒素吸着/脱離等温線、及び(b)細孔径分布を示す。

40

【図9b】図9は、DIW-CA及びDIW-ACAの(a)窒素吸着/脱離等温線、及び(b)細孔径分布を示す。

【0024】

【図10a】図10は、DIW-CA、DIW-ACA、及びバルク-CAの電気化学的性能を示す。(a、c及びe)5mV/s~100mV/sの走査速度の関数として収集したサイクリックボルタモグラム。(b、d及びf)1A/g~10A/gの異なる電流密度で収集した定電流充電プロファイル。

【図10b】図10は、DIW-CA、DIW-ACA、及びバルク-CAの電気化学的

50

性能を示す。(a、c及びe) $5\text{ mV/s} \sim 100\text{ mV/s}$ の走査速度の関数として収集したサイクリックボルタモグラム。(b、d及びf) $1\text{ A/g} \sim 10\text{ A/g}$ の異なる電流密度で収集した定電流充放電プロファイル。

【図10c】図10は、DIW-CA、DIW-ACA、及びバルク-CAの電気化学的性能を示す。(a、c及びe) $5\text{ mV/s} \sim 100\text{ mV/s}$ の走査速度の関数として収集したサイクリックボルタモグラム。(b、d及びf) $1\text{ A/g} \sim 10\text{ A/g}$ の異なる電流密度で収集した定電流充放電プロファイル。

【図10d】図10は、DIW-CA、DIW-ACA、及びバルク-CAの電気化学的性能を示す。(a、c及びe) $5\text{ mV/s} \sim 100\text{ mV/s}$ の走査速度の関数として収集したサイクリックボルタモグラム。(b、d及びf) $1\text{ A/g} \sim 10\text{ A/g}$ の異なる電流密度で収集した定電流充放電プロファイル。

10

【図10e】図10は、DIW-CA、DIW-ACA、及びバルク-CAの電気化学的性能を示す。(a、c及びe) $5\text{ mV/s} \sim 100\text{ mV/s}$ の走査速度の関数として収集したサイクリックボルタモグラム。(b、d及びf) $1\text{ A/g} \sim 10\text{ A/g}$ の異なる電流密度で収集した定電流充放電プロファイル。

【図10f】図10は、DIW-CA、DIW-ACA、及びバルク-CAの電気化学的性能を示す。(a、c及びe) $5\text{ mV/s} \sim 100\text{ mV/s}$ の走査速度の関数として収集したサイクリックボルタモグラム。(b、d及びf) $1\text{ A/g} \sim 10\text{ A/g}$ の異なる電流密度で収集した定電流充放電プロファイル。

【0025】

20

【図11a】図11は、DIW-CA、DIW-ACA及びバルク-CAの(a)比静電容量、及び(b)容量保持率を示す。

【図11b】図11は、DIW-CA、DIW-ACA及びバルク-CAの(a)比静電容量、及び(b)容量保持率を示す。

【0026】

【図12a】図12は、それぞれ、(a~c) DIW-CA-2、DIW-CA-4、及びDIW-CA-8の $5\text{ mV/s} \sim 100\text{ mV/s}$ でのCV曲線、並びに(d~f) DIW-CA-2、DIW-CA-4、及びDIW-CA-8の($1\text{ A/g} \sim 10\text{ A/g}$ での)GCD曲線を示す。

【図12b】図12は、それぞれ、(a~c) DIW-CA-2、DIW-CA-4、及びDIW-CA-8の $5\text{ mV/s} \sim 100\text{ mV/s}$ でのCV曲線、並びに(d~f) DIW-CA-2、DIW-CA-4、及びDIW-CA-8の($1\text{ A/g} \sim 10\text{ A/g}$ での)GCD曲線を示す。

30

【図12c】図12は、それぞれ、(a~c) DIW-CA-2、DIW-CA-4、及びDIW-CA-8の $5\text{ mV/s} \sim 100\text{ mV/s}$ でのCV曲線、並びに(d~f) DIW-CA-2、DIW-CA-4、及びDIW-CA-8の($1\text{ A/g} \sim 10\text{ A/g}$ での)GCD曲線を示す。

【図12d】図12は、それぞれ、(a~c) DIW-CA-2、DIW-CA-4、及びDIW-CA-8の $5\text{ mV/s} \sim 100\text{ mV/s}$ でのCV曲線、並びに(d~f) DIW-CA-2、DIW-CA-4、及びDIW-CA-8の($1\text{ A/g} \sim 10\text{ A/g}$ での)GCD曲線を示す。

40

【図12e】図12は、それぞれ、(a~c) DIW-CA-2、DIW-CA-4、及びDIW-CA-8の $5\text{ mV/s} \sim 100\text{ mV/s}$ でのCV曲線、並びに(d~f) DIW-CA-2、DIW-CA-4、及びDIW-CA-8の($1\text{ A/g} \sim 10\text{ A/g}$ での)GCD曲線を示す。

【図12f】図12は、それぞれ、(a~c) DIW-CA-2、DIW-CA-4、及びDIW-CA-8の $5\text{ mV/s} \sim 100\text{ mV/s}$ でのCV曲線、並びに(d~f) DIW-CA-2、DIW-CA-4、及びDIW-CA-8の($1\text{ A/g} \sim 10\text{ A/g}$ での)GCD曲線を示す。

【0027】

50

【図 1 3】図 1 3 は、D I W - C A - 2 電極、D I W - C A - 4 電極及び D I W - C A - 8 電極の異なる電流密度で得られた重量静電容量を示す。

【 0 0 2 8 】

対応する参照番号は、図面のいくつかの図を通して対応する部分を示す。

【詳細な説明】

【 0 0 2 9 】

次に、添付の図面を参照して、例示的な実施形態をより詳細に説明する。

【 0 0 3 0 】

一実施形態では、カーボンエアロゲルの形成方法は、インクを 3 D 印刷して印刷部品を
作製することであり、前記インクは、溶媒、レゾルシノール - ホルムアルデヒド樹脂、及
び有機増粘剤を含むものであること、印刷部品から溶剤を除去すること、印刷部品を炭化
してエアロゲルを作製することを含む。レゾルシノール - ホルムアルデヒド樹脂は、酸触
媒を含み、一実施形態では、1 : 1 を超えるホルムアルデヒド : フェノールのモル比を有
することを特徴とする。有機増粘剤は、水溶性であり、水に溶解すると水溶液の粘度を上
昇させるような適切な分子量を有する。種々の実施形態では、増粘剤は、C、H、及びO
原子のみから構成され、エーテル官能基又はアルコール官能基のみを含む。一実施形態で
は、増粘剤は、オキシラン基も含まない。

10

【 0 0 3 1 】

いくつかの実施形態では、インクは、チキソトロップ剤を更に含む。一例は、親水性ヒ
ュームドシリカである。チキソトロップ剤が存在する場合、この方法では、一般に、HF
エッチングして印刷部品からシリカを除去すること等の下流でのエアロゲルからチキソト
ロップ剤を除去する工程を含むであろう。

20

【 0 0 3 2 】

例示的な実施形態では、有機増粘剤は、可溶性セルロース誘導体又は可溶性ポリオキシ
アルキレン化合物を含む。酸触媒は、非限定的な様式では酢酸を含む。いくつかの実施形
態では、インクは酸化グラフェンを含まない。他の実施形態では、インクは有機増粘剤に
加えて酸化グラフェンを含んでいるが、3 D 印刷中に許容できない粘度増加を引き起こす
ほどではない。

【 0 0 3 3 】

本明細書で更に詳述されるインク組成物を提供することから始まる方法に加えて、教示
は、それらの方法により製造される改良されたカーボンエアロゲルを提供する。有利には
、それらは、スーパーキャパシタ、容量性脱塩、フロー電池等の多孔質電極として有用な
形態にある。

30

【 0 0 3 4 】

別の実施形態では、3 D 印刷インクは、水を含む溶媒、有機増粘剤、レゾルシノール及
びホルムアルデヒド、並びに、レゾルシノール及びホルムアルデヒドの間の反応を触媒す
る酸触媒を含む。前述のように、増粘剤は水溶性で、C、H、及びO原子のみで構成され
、オキシラン基を除くエーテル官能基又はアルコール官能基のみを含む。

【 0 0 3 5 】

種々の実施形態では、インクは、ヒュームドシリカであり得、かつHFエッチングで除
去され得るチキソトロップ添加剤を更に含む。好ましい実施形態では、酸触媒は酢酸を含
み、例示的な実施形態では、インク中のレゾルシノールのホルムアルデヒドに対するモル
比は1 : 1 未満である。なお、前述のように、有機増粘剤が存在する限り、インクは酸化
グラフェンを含む場合と含まない場合がある。種々の実施形態では、有機増粘剤は、ヒド
ロキシプロピルメチルセルロース又はポリオキシアルキレン化合物を含む。インクは、約
1 0 重量% ~ 6 0 重量% の樹脂を含むことができる。

40

【 0 0 3 6 】

別の実施形態では、スーパーキャパシタは、正電極、負電極、及び前記電極間に配置さ
れたセパレータを備え、正電極、負電極、及びセパレータの少なくとも1つは、有機増粘
剤を含むインク配合物から始める本明細書に記載の方法によって作製されたカーボンエア

50

ロゲルを含む。新しい合成法のおかげで、カーボンエアロゲル電極は、 80 F/g を超える、 120 F/g を超える、又は 200 F/g を超える比静電容量を達成できる。一実施形態では、電極は、約 240 F/g の比静電容量を有する。

【0037】

同様に、フロー電池が提供され、その電極の1つは、有機増粘剤を含む3Dインク組成物で始まる本明細書に記載されるように作製された多孔質カーボンエアロゲルを含む。

【0038】

フロースルー容量性脱イオン化セルは、 V_{cell} のセル電圧を提供するように接続された2つの多孔質電極（正電極及び負電極）を含む。電極の少なくとも1つは、本明細書に記載の方法により作製された多孔質カーボンエアロゲルである。動作中、半塩水はセルを流れる。陰イオンは正電極に捕捉され、陽イオンは負電極に捕捉される。イオンの除去により、半塩水は脱塩水に変換される。セルは、極性を反転させることにより再生され、イオンがそれぞれの電極から放出される。

10

【0039】

本開示は、バルクフローのための一方向のチャンネルを備えた3D印刷構造の製造及び使用のためのシステム及び方法を含む。チャンネルを一方向に形成することにより、高い表面積と高い導電率を維持しながら、流動抵抗を下げるることができる（従って、ポンピングコストを下げることができる）。高い表面積と高い導電率は、脱塩目的で使用されている脱イオン化システムでの効率的な塩除去に貢献する。フロー電池等のバルクフローを拡散に直交させる必要がある更に別の用途が存在し、その用途ではこの技術の適用可能性が高く、非常に有用であると予想される。

20

【0040】

酸化グラフェンを含むインクの調製

一例ではVTのグラフトンのCheap Tubes Inc.から購入し、 $300\sim 800\text{ nm}$ の横寸法を有する酸化グラフェン(GO)を使用してエアロゲルを調製した。GO懸濁液を、 1.48 g のホルムアルデヒド(F) (37%溶液)及び 1.07 g の水中で 0.08 g のGOを24時間超音波処理することにより調製した。超音波処理後、 1.0 g のレゾルシノール(R)と $72\text{ }\mu\text{L}$ の酢酸(触媒(C))を懸濁液に加えた。1:2のR/Fモル比とR/Cモル比のこの組み合わせにより、42質量%のRF質量比と 40 mg/ml のGO濃度が得られた。予備的なレオロジー実験では、GO濃度が 40 mg/ml のインクでは約2,500秒以内にチキソトロピーゲル粘稠度が達成されることが示される一方、GO濃度が 10 mg/ml のインクでは約10,000秒を要した。

30

【0041】

カーボンエアロゲルの作製

カーボンエアロゲルは、高水準の細孔率に依存する種々の用途の電極として有用である。エアロゲルは、新規のインク組成物から始めて、多くの既知のプロセス工程を使用して作製される。インクは、電極がとる形状又は構造に3D印刷される。印刷部品のゲル化を完了させ、ヒドロゲルを形成する。その後、始めに、水性溶媒をアセトン等の有機溶媒と交換し、次いで当該部品を超臨界乾燥して溶媒を除去して中間体ポリマーエアロゲルを作製する。次いで、ポリマーエアロゲルは、窒素雰囲気等の無酸素環境にて高温で炭化される。インクにチキソトロブ剤が使用された場合、HFエッチングの使用等で除去され、続いて溶媒交換と超臨界乾燥を行ってカーボンエアロゲルを調製する。次いで、カーボンエアロゲルは、酸化環境にて高温に曝されることで活性化される。これにより、カーボンエアロゲルの細孔率が増加する。そのとき、活性化カーボンエアロゲルは、説明したように電極として使用する準備ができています。

40

【0042】

3D印刷インク組成物

カーボンエアロゲルの製造方法は、溶媒、酸触媒(acid catalyzed)レゾルシノール-ホルムアルデヒド(RF)樹脂、及び特定の種類の有機増粘剤の成分を含む3Dインク組成物から始まる。任意の成分には、酸化グラフェン等の他の増粘剤、及びヒ

50

ユーモドシリカ等のチキソトロップ添加剤が含まれ、3Dインク書き込みプロセスに適切なレオロジーをインクに提供する。インクには、グラフェンナノプレートレット等のインクの導電性を増加できる添加剤も任意に含まれる。

【0043】

溶媒は、主成分の水をベースとするが、水溶性の他の非水性溶媒を含むことができる。前記添加剤は、溶媒系への溶解性により選択される。印刷後、水は交換され、印刷部品は超臨界CO₂で乾燥される。

【0044】

RF樹脂の成分には、ホルムアルデヒド、レゾルシノール、及びレゾルシノールとホルムアルデヒドの反応の触媒として機能する酸性成分が含まれる。触媒の存在下でレゾルシノールとホルムアルデヒドとを組み合わせると、反応が始まり、最終的に印刷部品にゲルができる。そのため、触媒を最初に添加するとき、成分は主に未反応のモノマーであるホルムアルデヒド及びレゾルシノールとして存在する。反応が進むにつれて、初期の未反応成分の多くは、結合してインク組成物、又は組成物を使用して印刷した任意の3D部品を最終的に満たすポリマーゲルになる。しかしながら、全ての場合において、インクは、RF樹脂、特に酸触媒RF樹脂を含むものとして記述される。

【0045】

有機増粘剤は、C、H、及びO原子のみを含み、エーテル官能基又はアルコール官能基のみを含み、更にエーテル官能基はオキシラン官能基を含まない水溶性ポリマーから選択される。本発明は理論により制限されるものではないが、増粘剤は、以前に使用された酸化グラフェンに存在する特定の構造的特徴を欠くものと考えられ、その特徴は酸化グラフェンを含むインクで印刷することを困難にする場合がある速度でインクの粘度の発現を触媒する傾向があるものである。いずれにせよ、他の方法で使用される酸化グラフェンの一部又は全部の代替として有機増粘剤を含むインク組成物を提供することにより、3D部品の印刷に要する時間内での一桁の粘度の増加のない良好な制御下で3D印刷が行われることが観察される。

【0046】

適切な増粘剤には、限定されないが、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)、及びエチルヒドロキシエチルセルロース等の水溶性セルロース誘導体が含まれる。

【0047】

別の種類の増粘剤は、ポリオキシアルキレン化合物として知られる化合物の種類である。正式には、これらの水溶性増粘剤は、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのホモポリマーとコポリマーである。コポリマーは、ブロック又はヘテロであり得、水溶性を維持するのに十分なエチレンオキシド含有量を含むことができる。いくつかの態様では、水溶性ポリオキシアルキレン化合物は、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の種々の開始剤にエチレンオキシド又はプロピレン(及び水溶性が維持される限り、ブチレンオキシド等の更により高級な類似物質)を添加することで調製される。他には、C₁~C₂₄のアルコール類から調製されたもの等のアルコールアルコキシラートが含まれる。種々の実施形態では、増粘剤には、エチレンオキシド鎖又はプロピレンオキシド鎖をC₈以上のオキシランでキャッピングすることにより調製された会合性増粘剤が含まれる。

【0048】

ポリビニルアルコールは、インク組成物に有用な増粘剤の別の例である。

【0049】

インクは、有機増粘剤の構造的制約によって限定されない他の増粘剤も含むことができる。これらは、グラフェン及び酸化グラフェンが含まれる。この考えは、酸化グラフェンのみで増粘したインクの急激すぎる粘度発現特性を克服するインクを作製するのに十分な新規の有機増粘剤を使用することである。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 0 】

任意には、インク組成物は、いわゆるチキソトロップ剤を含み、3D印刷工程中に押し出されるのに適当な粘度をインクに提供できる。ヒュームドシリカは、その一例である。それが使用される場合、通常、図及び実施例に示されるフッ化水素酸(HF)エッチング工程を使用して、カーボンエアロゲルからそれを除去することが好ましい。

【 0 0 5 1 】

インク組成物は、本明細書に記載のインク書き込みプロセス又はカーボンエアロゲルの合成を妨げる限り、他の成分を含むことができる。

【 0 0 5 2 】

インク組成物の3D印刷

図1を参照すると、インク組成物の3D印刷の説明の助けとなるフローチャート100が示されている(便宜上、これらは「インク」と呼ばれる。最初に、工程102で、インクを、例示量のレゾルシノール、ホルムアルデヒド、増粘剤、及び触媒を使用して調合する。次いで、工程104で、インクを適切なミキサー、例えば、Thinky USA Inc. から入手可能なもののような遊星遠心ミキサーで混合する。混合は、適切な速度、例えば約2000rpmで約1分間実行される。工程106で、好ましくは約8重量%のヒュームドシリカをインクに添加し、次いで、工程108で示されるようにミキサー(例えば、Thinky USA Inc. の遊星遠心ミキサー)を使用して再び混合する。工程110で示されているように、インクが酸化グラフェンを含む場合、懸濁液のゲル化時間に応じて、40mg/mlのGO濃度では即時に、又は10mg/mlのGO濃度では4時間後にインクの印刷を開始する。

【 0 0 5 3 】

次いで、工程112に示すように、インクをシリンジバレルに装填し、気泡を除去するために400rpmで約1分間遠心分離する。次いで、工程114で示されるように、インクをマイクロノズル(例えば、直径600µm又は250µmのマイクロノズル)から押し出して、3D構造をパターン付けする。

【 0 0 5 4 】

上述のプロセスを使用すると、例えばPTFEスプレーでコーティングされたガラス基板等の基板の上にパターンを印刷することができる。非限定的な実施形態では、平行な円柱ロッドの複数の交互の直交層を備えた単純立方格子が印刷される。円柱ロッドの直径はノズルの直径によって設定され、それぞれ(600µmのノズルの場合)1.2mm、及び(250µmノズルの場合)0.8mmのロッド中心間隔が達成される。特定の実施形態では、合計10層までの複数の層が、各層が0.3mmのZ方向の間隔を有するような構造に積み重ねられる。水の蒸発による印刷中のひび割れを避けるため、必要に応じてイソオクタン(2,2,4-トリメチルペンタン)の滴が添加される。

【 0 0 5 5 】

印刷部品のゲル化及び処理

図2及びフローチャート200を参照すると、工程202に示されるように、ガラス基板上の印刷部品を、イソオクタンの入った容器に入れ、溶媒の蒸発を避けるためにしっかりと密封する。次いで、工程204に示されるように、印刷部品を、ガラス基板上に配置したままゲル化を可能にする適切な時間、約80のオープン内に載置してもよい。一例では、ゲル化を達成するには、約72時間の時間で十分である。工程206に示すように、印刷部品がゲル化したら、適切な時間でサンプルをアセトン浴に浸すことにより水性溶媒(この例では、水)を除去する。一例では、この時間は、3日間である。約24時間ごとに溶媒を交換すると有利である。次の超臨界乾燥の手順はCO₂で実行されるため、この工程は有用である。次いで、工程208で示されるように、サンプルは、好ましくは約55の臨界温度で、好ましくは約1200psi~1400psiの圧力範囲にてCO₂中で超臨界乾燥される。

【 0 0 5 6 】

3D印刷部品の炭化及び活性化

10

20

30

40

50

処理した印刷部品は、このとき、ポリマーエアロゲルである段階にある。図3のフローチャート300を参照すると、エアロゲルの炭化及び活性化は、超臨界乾燥された3D印刷した有機（又は、ポリマー）ゲルを炭化して、カーボンエアロゲルを形成することを含む。工程302に示されるように、エアロゲルを炭化工程に供し、炭化工程は、好ましくは、約2 / 分の加熱速度及び冷却速度で、3時間、約1050 の窒素雰囲気下の管状炉内でサンプルを加熱する熱処理プロセスである。次いで、工程304で示されるように、炭化した3D印刷カーボンエアロゲルは、フッ化水素酸でエッチングし、ヒュームドシリカを除去する。次いで、工程306に示されるように、エッチングした部品は、再び、長期、例えば3日間の溶媒（アセトン）交換に供し、工程308に示されるように、超臨界乾燥期間が後続する。次いで、工程310に示されるように、サンプルを、活性化のため、好ましくは約950 の酸化雰囲気に曝す。

10

【0057】

上記工程に従って形成した3D印刷部品400の一例が、図4に示されている。部品400は、Z方向に交互に配置された垂直に延びるラン（run）402及び404を有する格子構造を形成するが、本明細書の教示が提供するものはそのような構造に限定されないことが理解されるであろう。本明細書で提供される教示は、異なる断面構成を有する多種多様な異なる3D構造に使用され得る。

【0058】

上記の教示に従って製造されたカーボンエアロゲルは、相互接続されたカーボン粒子による多孔質固体を形成し、従って高い構造安定性ととも高い表面積及び導電率を示す。本明細書に記載されるように、直接インク書き込みプロセスによりカーボンエアロゲルを形成するプロセスは、有機及びカーボンエアロゲルの幾何学的形状と同様に、細孔径の制御を提供する。3D印刷したカーボンエアロゲルが活性化されると、高い表面積を生じるカーボンエアロゲルが生成される。

20

【0059】

例

例1 - 酸化グラフェンで増粘した酸触媒RFインク

Cheap Tubes Inc. から購入した300nm~800nmの横寸法を有する酸化グラフェン（GO）を使用してエアロゲルを調製した。GO懸濁液は、ホルムアルデヒド（F）1.473g（37%溶液）及び1.07gの水中で0.08gのGOを24時間超音波処理することにより調製された。超音波処理後、1.0gのレゾルシノール（R）と72μLの酢酸（触媒（C））とを懸濁液に添加した。1:2のR/Fモル比及びR/Cモル比のこの組み合わせにより、42質量%のRF質量比及び40mg/mlのGO濃度が得られた。予備的なレオロジー実験により、GO濃度が40mg/mlのインクでは2500秒以内にチキソトロピーゲル粘稠度が達成されることが示される一方、GO濃度が10mg/mlのインクでは10000秒を要した。

30

【0060】

GO/ホルムアルデヒド/水の懸濁液を必要量のレゾルシノールと（前の節で述べた）触媒と混合し、2000rpmで1分間、Thinkyミキサー中で混合した。ヒュームドシリカ（8重量%）をGO_ARF懸濁液に添加し、Thinkyを使用して再度混合し、高粘度のチキソトロピーインクを得た。懸濁液のゲル化時間に応じて、インクの印刷は、（GO濃度40mg/mlの場合）即時、又は（GO濃度10mg/mlの場合）4時間後に開始する。

40

【0061】

次いで、インクをシリンジパレルに装填し、4000rpmで1分間遠心分離して気泡を除去した後、インクをマイクロノズル（直径600μm又は250μm）から押し出して、3D構造をパターン付ける。パターンは、PTFEスプレーでコーティングしたガラス基板上に印刷した。平行な円柱ロッドの複数の直交層を備えた単純立方格子が、交互に印刷された。円柱ロッドの直径はノズルの直径に等しく、それぞれ（600μmノズルの場合）1.2mm、及び（250μmノズルの場合）0.8mmのロッド中心間隔を使

50

用した。各層が、600ミクロンノズルの場合0.36mm、及び250ミクロンノズルの場合0.15mmのz間隔を有するような構造に合計10層積み重ねられた。水の蒸発によるひび割れ、又はインクの乾燥によるノズルの目詰まりを避けるために、イソオクタン(2,2,4-トリメチルペンタン)の滴を印刷構造上に頻りに添加した。次いで、ガラス基板上の印刷部品を、イソオクタンの入った容器に慎重に入れ、溶媒の蒸発を防ぐためにしっかりと密閉して、ゲル化のために80のオープン中に72時間載置した。

【0062】

ゲル化したら、サンプルをアセトン浴に3日間浸すことにより水性溶媒(この場合、水)を除去する。なお、溶媒は、24時間ごとに交換する必要がある。次の超臨界乾燥の手順はCO₂で実行されるため、この工程は重要である。サンプルは、55の臨界温度及び1200psi~1400psiの圧力範囲にて液体CO₂中で超臨界乾燥する。

10

【0063】

3D印刷部品の炭化及び活性化

このプロセスは、超臨界乾燥された3D印刷されたGO_ARFグラフェン有機ゲルを炭化させてカーボンエアロゲルを形成することを含む。エアロゲルを熱処理プロセスにかけ、サンプルを管状炉内で窒素雰囲気下、1050で3時間、2/分の加熱速度及び冷却速度で加熱した。次に、炭化した3D印刷グラフェンベースのCAをフッ化水素酸でエッチングして、ヒュームドシリカを除去した。エッチングした部品は、3日間の溶媒(アセトン)交換に供し、その後、超臨界乾燥した。次に、サンプルは、活性化のため、950の酸化雰囲気に曝す。

20

【0064】

例2 - 有機増粘剤で増粘したインク

3gの水、3.4gのホルムアルデヒド(F)(37%溶液)及び6重量%のセルロースの懸濁液を、24時間の超音波処理により調製した。超音波処理と事前印刷の後、2.46gのレゾルシノール(R)及び88µLの酢酸(触媒(C))を懸濁液に添加した。1:2のR/Fモル比と1:15のR/Cモル比のこの組み合わせにより、42質量%のRF質量比が得られた。レゾルシノールの添加後、6重量%のセルロースは、懸濁液全体で4重量%に低下する。懸濁液全体を、レゾルシノールとホルムアルデヒド/水/セルロース懸濁液との完全な混合が得られるまで、Thinky混合物中で2000rpmにて5分間混合する。しかしながら、直接インク書き込みには、ノズルから押し出されたビーズ(beads)が簡単に広がることできるように、弾性剛性を持つチキソトロピーインクが必要である。その後、インクに必要な剛性を実現するため、9重量%の親水性ヒュームドシリカを懸濁液に混合して、印刷用のシリンジバレルに装填した。

30

【0065】

シリンジバレルに装填されたインクは、気泡を除去するために4000rpmで1分間遠心分離され、その後、インクをマイクロノズル(直径600µm又は250µm)から押し出して、3D構造をパターン付けた。パターンは、ガラス基板の上に印刷した。平行な円柱ロッドの複数の直交層を備えた単純立方格子と面心格子とを交互に印刷した。円柱ロッドの直径はノズルの直径に等しく、それぞれ(600µmノズルの場合)1.2mm、及び(250µmノズル)0.8mmのロッド中心間隔を使用した。各層が、600ミクロンの場合0.36mm、及び250ミクロンノズル径の場合0.15mmのz間隔を有するように構造上に合計10層積み重ねた。他の実施形態では、最大30層まで積層する。水の蒸発によるひび割れ、及びインク乾燥によるノズルの目詰まりを避けるため、イソオクタン(2,2,4-トリメチルペンタン)の滴を印刷構造に頻りに添加した。

40

【0066】

印刷部品に対して以下の工程が実行される。

硬化

印刷部品は、オープン内にて80で3日間硬化する。

溶媒交換

硬化後、3日間サンプルをアセトンと交換して水を除去する。

50

超臨界乾燥

サンプルは、臨界点乾燥機又は液体CO₂中のPolaronで乾燥される。

炭化

乾燥したサンプルを、1050 の管状炉内で窒素雰囲気下にて2 /分の加熱速度で3時間炭化する。

シリカ除去

炭化後、サンプルを、シリカ粒子を除去するためにHFエッチングに供し、シリカ除去後のサンプルをエタノール溶液中に入れる。

溶媒交換及び超臨界乾燥

サンプルを、再びエタノールからアセトンへの溶媒交換に供し、再び超臨界乾燥する。

活性化

多孔質ネットワークを作製して表面積を更に増やすため、活性化を行う。サンプルを、CO₂雰囲気の管状炉内で950 まで加熱する。サンプルをCO₂に曝す時間を調整することにより、サンプルの表面積を調整できる。

本事例では、活性化後に60%の質量損失が達成されるまで、CO₂曝露時間を変更した。

【0067】

例3 - 粘度の発現

貯蔵弾性率は、例1及び例2のインク組成物に関して時間の関数として測定される。配合されたインクの貯蔵弾性率（粘度）は、インクから3D印刷部品を作製するのにかかる時間の間に増加する。弾性率の増加は、低粘度の液体からゲルへ、次いで硬い固体への変化を表す。配合されたインクのゲル化時間は、レオメーターを使用して推定され、インクの貯蔵せん断弾性率が測定される。約5又は6時間後に定常状態に達すると、例1のインク（酸化グラフェン増粘剤で作製されたもの）の貯蔵弾性率は、例2のインクの定常状態での貯蔵弾性率よりも1桁高くなる。実際、例1のインクが定常状態に達すると、貯蔵弾性率は非常に高くなるため、ゲル化から固体状態に達し、押し出すことが困難になる。参考のため、定常状態での例2のインクのより低い貯蔵せん断弾性率は、約100,000 GPaのオーダーである。有機増粘剤を含む例2のインクのより低い貯蔵弾性率は、長期間に亘って3D印刷のために押し出されるインクを使用可能にする。

【0068】

例4

例2に従って準備された電極の電気化学的性能は、図5及び図6に示されている。3D印刷サンプルは、異なる走査速度でCV曲線を測定される。

【0069】

図5に示される非活性化サンプル（すなわち、活性化工程前の例2のカーボンエアロゲル）は、半長方形のCV曲線を含み、より低い静電容量値により、これらの電極のより高い内部抵抗、及び電極のより低い表面積を説明する。

【0070】

活性化後の3D印刷電極の図6のCV曲線は、より長方形の形状を有し、活性化後のサンプルのより低い抵抗及び高い表面積を示し、従ってより高い静電容量を示す。

【0071】

例5

（例2のインクに基づく）活性化及び非活性化3D印刷電極の種々の電流密度での比静電容量を図7にプロットする。活性化電極の高い表面積のために予想されるように、低い電流密度では、非活性化電極及び活性化電極に対して、81.3 F/g及び175 F/gの最高の比静電容量が観察される。

【0072】

より高い電流密度では、非活性化サンプルでは静電容量の54%のみが保持され、活性化サンプルでは62%が保持される。より高い電流密度では、迅速な電流蓄積のために効率的な電荷移動が必要である。活性化電極のより高いレート性能は、おそらく電極の厚さ

10

20

30

40

50

を通り抜ける高速イオン拡散を可能にする活性化電極のより高い導電率及び表面積によるものである。

【 0 0 7 3 】

実施形態の前述の説明は、例示及び説明の目的のために提供される。それは、網羅的であること、又は開示を制限することを意図しない。特定の実施形態の個々の要素又は特徴は、一般にその特定の実施形態に限定されないが、適用可能な場合、交換可能であり、具体的に示されず又は記述されなくても、選択された実施形態で使用することができる。同様のものが多くの点で異なる場合もある。そのような変形は、本開示からの逸脱とみなされるべきではなく、そのようなすべての改変は本開示の範囲内に含まれることが意図されている。

10

【 0 0 7 4 】

例示的な実施形態は、この開示が完全なものであり、当業者にその範囲を十分に伝達するように提供される。本開示の実施形態の完全な理解を提供するために、特定の構成要素、装置、及び方法の例等の多数の特定の詳細が示される。特定の詳細を採用する必要はなく、例示的な実施形態は多くの異なる形態で実施することができ、いずれも本開示の範囲を限定するものと解釈されるべきではないことは当業者には明らかであろう。いくつかの例示的な実施形態では、周知のプロセス、周知の装置構造、及び周知の技術は詳細に説明されていない。

【 0 0 7 5 】

例 6 a

R F ポリマーの均質なチキソトロピーインクを形成するために、6重量%のヒドロキシプロピルメチルセルロース(D O W C h e m i c a l s から購入)をホルムアルデヒドと水と混合し、超音波浴で24時間一緒に超音波処理する。配合物は主に水を含むため、セルロースは、ノズル(直径100µm程度)を通るフローの信頼性の高いせん断下でのレオロジー要件を満たす増粘剤として機能する。混合物は硬いゲルを形成するが、レゾルシノールと酢酸をホルムアルデヒド-セルロース混合物に加えると、R F -セルロース混合物はゲルの剛性を失う。これは、ゾルゲル化学によって、レゾルシノール及びホルムアルデヒドの間で起こる吸熱反応によるものである。

20

【 0 0 7 6 】

R F 重合化学は時間に敏感なため、インクの剛性の経時変化を観測する必要がある。レオロジーデータからセルロースを含むと、剛性が低い($< 10^3$ G P a)インクが得られ、その剛性は以前に報告されたG Oインクよりも低い。従って、必要な剛性を実現するために、9重量%の親水性ヒュームドシリカ粒子(C a r b o s i l E H 5 から購入)をR Fセルロース混合物に添加する。全ての成分を、遊星T h i n k y ミキサーを使用して2000 r p mで1~5分間混合する。シリカ粒子の添加は、R Fインクにせん断減粘挙動とせん断降伏応力の両方を与え、剛性が以前に開発されたG Oインクと同等の 10^5 G P aまで増加するレオロジーデータに反映される。

30

【 0 0 7 7 】

次に、インクをシリンジパレル(容積3 m l 又は20 m l)に装填し、4500 r p mで2分間遠心分離して、閉じ込められたガスを除去し、その後インクをマイクロノズル(先端開口部の直径100µm~400µm)を介して押し出して3D構造をパターン付ける。平行な円柱ロッドの複数の直交層を備えた立方格子は、交互に印刷される。円柱ロッドの直径はノズルの内径に等しく、ロッド中心間隔は0.8 m mで一定に保たれる。印刷中のz間隔はノズル直径の60%に設定され、構造体に積層される層の数は最終の電極の望ましい厚さを達成するために変更される。有機エアゲルを形成するために、印刷中及びゲル化中の印刷構造は濡れたままであり、従って超臨界乾燥によりゲルを乾燥させて毛細管力による細孔の崩壊を防ぐ。従って、水の蒸発によるひび割れを避けるために、印刷及びゲル化の両方は、水性R Fインクと混ざらない有機溶媒(2,2,4-トリメチルペンタン)の存在下で実行される。

40

【 0 0 7 8 】

50

ガラス基板上の印刷されたままのRF構造は、溶媒（2，2，4-トリメチルペンタン）を含む容器内に注意深く置かれ、80℃で72時間ゲル化のためにオープンに置かれる前にしっかりと密封される。ゲル化したら、24時間ごとにアセトンを交換しながら、3D印刷部品をアセトン浴に3日間浸すことにより、水性溶媒を除去する。その後、サンプルを液体CO₂を使用して超臨界乾燥する。CAを形成するために、乾燥した3D印刷されたRF構造に炭化工程を施し、サンプルを窒素雰囲気下で1050℃の管状炉内で3時間加熱する。これらの炭化エアロゲルは、DIW-CAとして示される。炭化後、DIW-CAに組み込まれたシリカ粒子は、以前の研究と同様にフッ化水素酸でエッチングされる（Baumannら、Journal of Non-Crystalline Solids 354、pp. 3513-3515、2008）。これらのエアロゲルを活性化するために、サンプルはCO₂雰囲気下で950℃に加熱される。サンプルをCO₂に曝す時間を調整することにより、カーボンフレームワークの制御されたエッチングが実行される。これにより、新しいミクロ細孔が形成され、表面積が増加する。本研究では、活性化後にほぼ60%（標準偏差2%）の質量損失が達成されるまで曝露時間を調整し、得られたサンプルをDIW-ACAと呼ぶ。

10

【0079】

図8aは、DIW-CAの光学画像を示し、挿入図-光学画像は、炭化前の3D印刷したRFエアロゲルを示す。印刷したDIW-CA格子は、一連の後処理工程（溶媒交換、ゲル化、炭化、活性化等）を通じて、その構造的完全性を維持する。DIW-CA立方格子の走査型電子顕微鏡写真（図8b）には、複数の直交層が互いの上に積み上げられた平行な円柱状繊維が含まれている。RFインクは比較的柔らかいため、格子内の全ての交差点で繊維が楕円になり、繊維は楕円である。これらの3D単純立方格子は、面内のロッド中心間隔（L）が0.8mm、ロッド直径（d）が0.25mmであるため、約3の間隔/直径比（L/d）が得られる。図8aの印刷サンプルを3mm/秒の印刷速度で印刷し、16psiの圧力をかけてシリンジバレルからインクを押し出した。追加の層ごとに、ノズルはz方向のノズル直径に応じて、0.15mm又は0.24mm移動する。サンプルは、ゲル化、乾燥、炭化の間に21%の体積収縮を受ける。従って、サンプルの寸法を設定する際、印刷の際のこの収縮が考慮される。

20

【0080】

より近接した試験（図8c）により、DIW-CAの形態は、連続的なマクロ多孔質ネットワークを規定する相互接続された極めて円滑なマイクロサイズのカーボン索のネットワークを明らかにする。この細孔形態は、従来のCAの以前の報告と一致している（Baumannら、Journal of Non-Crystalline Solids 354、pp. 3513-3515（2008））。マクロ多孔質ネットワークにより、表面積は、26m²/gと比較的小さくなる。この比較的低い表面積は、DIW-CA（表1）に以前の報告で事前活性化CAに大きな表面積を提供したマイクロ多孔性が欠如しているためである。60%の質量損失をもたらす活性化の後、DIW-ACAの表面積は1800m²/gを超えて増加し、これは他の活性化CAで観察されたものと同じオーダーである（Baumannら、2008）。図8dは、活性化後、カーボン粒子の表面が非常に粗くなり、CO₂活性化後に非常に細かいネットワーク構造が現れることを示している。

30

40

【0081】

【表1】

表1: 3D印刷したカーボンエアロゲルの物理的特性

サンプル	密度 (g/cm ³)	BET 表面積 (m ² /g)	合計 細孔容積 (cm ³ /g)	マイクロ細孔 細孔容積 (cm ³ /g)	導電率 (S/m)
DIW-CA	0.47	26.5	0.083	0.004	995
DIW-ACA	0.24	1894	0.746	0.638	180

50

【 0 0 8 2 】

D I W - A C A のミクロ多孔性は、図 9 a のタイプ I I の窒素吸着 - 脱離等温線を、低い相対圧力で大きな吸着容積で試験する際に特に明らかである。D I W - C A 及び D I W - A C A のその他の物理的特性を表 1 にまとめる。ミクロ細孔容積の 2 桁の増加は、この追加の表面積の大部分がミクロ細孔の形成によることを示唆している。B a r r e t t - J o y n e r - H a l e n d a (B J H) 法、及び密度汎関数理論 (D F T) 法で決定される細孔径分布は、この結論を裏付けている (図 9 b) 。 D I W - A C A は、D I W - C A とは異なり、小さな細孔径で表面積が急激に増加する著しいミクロ細孔性を含んでいた。B J H 法では、ミクロ細孔領域 (< 2 n m) の細孔径を正確に決定できないため、D F T 法を介した更なる分析が行われた。ミクロ細孔分析により、D I W - A C A のほぼ全ての表面積が、直径 3 n m 未満の新規に形成された細孔によるものであると確認された。これらのミクロ細孔は、D I W - A C A に対して他の 3 D 印刷したカーボンベースのエアロゲルよりも 3 ~ 5 0 倍高い表面積を与える。D I W - A C A は、良好な導電率 (1 8 0 S / m) とともに、水の浄化、電極触媒、及びエネルギー貯蔵に有望な電極材料である。

10

【 0 0 8 3 】

バルク - C A (すなわち、設計した細孔のない C A) 電極、D I W - C A 電極、及び D I W - A C A (厚さ 1 . 8 m m) 電極の電気化学的性能は、3 M の K O H 水溶液中の三電極電解セルで評価された。サイクリックボルタンメトリー (C V) 曲線と定電流充放電 (G C D) 曲線とを図 1 0 a ~ f に示す。

20

【 0 0 8 4 】

C V 曲線及び G C D 曲線は、細孔構造及び表面積がエアロゲルの容量性能にどのように影響するかをよく示している。バルク - C A は、設計した細孔性のない事例を表し、1 μ m 以下の自然のランダムな細孔に限定される。この細孔構造は厚いバルク - C A 内の物質輸送に制限があるため、C V 曲線は、より高い走査速度で理想的な長方形からの大きな歪みを示し、G C D 曲線は理想的な対称三角形から大きく外れる。対照的に、設計したマクロ細孔を単純に追加している D I W - C A では、C V 曲線と G C D 曲線のそれぞれが長方形と三角形の形状により近い C V 曲線が生成される。最後に、設計したミクロ細孔を有する電極に表面積を追加している D I W - A C A では、優れた容量性能を示す理想的な形状に更に近い C V 曲線及び G C D 曲線が得られる。特に、D I W - A C A 電極は、D I W - C A 電極と比較して、重量静電容量が大幅に向上している。静電容量のこの向上は、熱活性化後の比表面積の大幅な増加に起因する可能性があり、拡散する電解質イオンのより接近可能な表面積を提供する。表面積は 2 桁増加する一方、D I W - A C A と D I W - C A の間の静電容量は 2 倍に増加するのみであるため、D I W - A C A の窒素ポロシメトリーで検出された表面積 (> 1 8 0 0 m ² / g) の全ては、電気化学的に活性ではないと推定される。電気化学的活性を増加する試みは、別の研究で追求されている。G C D 曲線の小さな i R ドロップは、電極の小さな内部抵抗を示す。D I W - A C A 電極は、全ての電流密度で放電時間が D I W - C A よりも長く、このこともまた活性化カーボンエアロゲルの比静電容量の増加を反映している (F a n g ら、J A p p l E l e c t r o c h e m 3 5、p p . 2 2 9 - 2 3 3 (2 0 0 5)) 。

30

【 0 0 8 5 】

各サンプルの重量静電容量は、異なる電流密度で収集された G C D 曲線から計算され、図 1 1 a に要約されている。D I W - C A とバルク - C A (D I W - C A と同じ方法で準備及び処理されたバルクディスク) とを比較すると、D I W - C A の比静電容量 (1 A / g で 1 2 5 F / g) は、バルク - C A - インク (1 A / g で 5 7 F / g) の約 2 倍高い。バルク - C A と D I W - C A の違いは、3 D 印刷したマクロ細孔性 (例えば、表面積、導電率、細孔径等) のみであるため、この結果は D I W - C A のマクロ細孔がイオンの接近可能性を大幅に改善することを示唆している。D I W - C A と D I W - A C A とを比較すると、静電容量が更に増加している。D I W - A C A は、1 A / g の電流密度で、2 1 5 F / g の高い重量静電容量を示した。これは、D I W - C A の約 2 倍 (1 A / g で 1 2 5 F / g) である。静電容量の増加は、熱活性化後の表面積の増加に起因する。D I W - A

40

50

CAの重量静電容量は、以前に報告された低電流密度で70 F/gを示すGO_GNP複合エアロゲルを上回る(Zhuら、Nano Letters 16、pp. 3448-3456(2016))。電流密度が増加すると、電荷の蓄積のため効率的な電子輸送とイオン拡散とが必要になり、サンプルの抵抗が電極のレート性能に重要な役割を果たす。DIW-CAとDIW-ACAの両方は、高い電流密度(10 A/g)でそれぞれ69%と79%(図11b)の良好な容量保持率を有し得、それはバルク-CAの2倍を超える。活性化後、重量静電容量は増加して、レート性能もまた増加した。活性化後の細孔率の増加により、イオンの接近可能性が向上すると考えられる。これらのデータは、荷電種の輸送を強化するため、エアロゲル電極に設計したマクロ細孔を使用することの重要性を確認している。

10

【0086】

3D印刷技術により、これらの電極の秩序化されたマクロ細孔構造が可能になり、イオン拡散抵抗を低減することで物質移動を促進する。マクロ細孔性と容量性能との相関関係を理解するために、電極は、異なるノズル直径(d)(400、200、及び100 μm)で、ロッド中心間隔(L)が800 μm で印刷され、印刷電極の高さは一定の1.5 mmに保持した。2(800/400)、4(800/200)、8(800/100)の種々の間隔/直径比(L/d)を有するDIW-CA電極は、DIW-CA-2、DIW-CA-4、及びDIW-CA-8として同様に作製された。これらのサンプルの電気化学的性能は、CV曲線及びGCD曲線とともに図12a~fにまとめられている。

【0087】

20

図12に見られるように、ノズル直径が400 μm から100 μm に減少すると、より高い走査速度(100 mV/s)で収集されたCV曲線(図12a~c)は、より大きなヒステリシスループを有する。DIW-CAのノズル直径を小さくするとイオン拡散長が短くなるため、索を介した電荷移動が改善されることが示唆されている。GCD曲線(図12d~f)は、1 A/gの電流密度でノズル直径が400 μm から100 μm に減少するにつれて、放電時間が増加することを示す。200 μm 及び400 μm のDIW-CA電極は、小さな電流密度で同等の重量静電容量を示すが、電流が増加すると容量差がより顕著になる。データは、図13にまとめられている。

【0088】

これらの3つのサンプルは1 A/gの低い電流密度では同様の重量静電容量を有するが、10 A/gのより高い電流密度ではノズル直径を変更する効果がより顕著になる。400 μm のノズルで印刷されたサンプルの容量保持率はわずか42%であり、100 μm のノズル直径で印刷した場合は70%に改善される。印刷電極の繊維直径を変更することにより、イオン拡散長が変更され、これらの電極の電気化学的性能に影響を与える。予想どおり、これらのサンプルが活性化されると、重量静電容量と容量保持率の両方が増加する。

30

【0089】

例6b-3d印刷電極の製作

Sigma Aldrichから購入したレゾルシノール(R)及びホルムアルデヒド溶液(F)(37重量%)を使用して、有機エアロゲルを調製した。所定量のホルムアルデヒド溶液(1.7 g)、DI水(1.5 g)を6重量%のヒドロキシプロピルメチルセルロース(DOW chemicalsから購入)と混合した。混合物は、恒温槽で24時間超音波処理する。この混合物へ、1.23 gのRと、44 μL の氷酢酸。インクをチキソトロピー性に更に調整するために、9重量%のCarbosil-EH5ヒュームドシリカを添加し、Thinky混合中で5分間混合した。調製したインクを3 mLシリンジバレル(EFD)に装填し、4500 rpmで1分間遠心分離して気泡を除去した後、インクをマイクロノズル(直径400 μm)から押し出してガラス基板上に3D構造をパターン付ける。直接インク書き込みのため、シリンジはルアーロックによって、内径(d)が400 μm のスムーズフローテーパノズルに取り付けた。次いで、書き込みに適切な圧力(12~15 psiの範囲)を提供する空気式流体ディスペンサー(Ultimus V、EFD)を使用してインクを押し出し、全ての3D印刷構造で書き込み速度を3 mm/

40

50

秒に維持した。平行な円柱ロッドの複数の直交層を備えた単純立方格子は、交互に印刷された。円柱ロッドの直径はノズルの直径（ d ）に等しく、ロッド中心間隔（ L ）は電極のタイプに応じて変更した。電極の高さは $1\text{ mm} \sim 3\text{ mm}$ の範囲で変更し、各層がノズル直径の 60% の z 間隔を有するように、構造上に層を積み重ねた。水の蒸発によるひび割れや乾燥を防ぐため、印刷後すぐに 3D 印刷した構造物を溶媒（イソオクタン）を含む瓶に浸し、 80°C のオープンで 72 時間硬化させて有機エアロゲルを形成する。

【0090】

例 6c - エアロゲルの炭化及び活性化

このプロセスは、超臨界乾燥した RF ゲルを炭化してカーボンエアロゲル（CA）を形成することを含む。エアロゲルを熱処理プロセスにかけ、サンプルを管状炉内で窒素雰囲気下、 1050°C で 3 時間、 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度及び冷却速度で加熱した。次いで、炭化した 3D 印刷グラフェンベースの CA をフッ化水素酸でエッチングして、ヒュームドリカを除去した。次いで、エッチングした部品は、3 日間の溶媒（アセトン）交換に供し、次いで超臨界乾燥した。活性化のため、サンプルの質量損失が 60% になるまで、 950°C の CO_2 等の酸化性雰囲気下で、サンプルを制御された燃焼に供する。

【0091】

例 6d - 特性評価

窒素ポロシメトリー。テクスチャ特性は、窒素ポロシメトリーを介して、ASAP 2020 Surface Area Analyzer (Micromeritics Instrument Corporation) を使用して、Brunauer - Emmett - Teller (BET) 法及び Barrett - Joyner - Halenda (BJH) 法によって決定した。約 0.1 g のサンプルを、真空 (10^{-3} Pa) で少なくとも 24 時間 423 K に加熱して、全ての吸着種を除去した。図 8 の走査型電子顕微鏡写真は、 5 kV の加速電圧で JEOL 7401 - F SEM を使用して取得した。

【0092】

3 M KOH 水溶液下の三電極電解セル内の電気化学ワークステーション (CHI 660D 及び EC - Lab SP - 300) を使用して、電気化学測定を実施した。作用電極は、ニッケル発泡体の 2 つの片の間にカーボンエアロゲルを押し込むことによって準備した。一片のカーボン箔と Hg/HgO 電極とは、それぞれ、対向電極と参照電極として機能した。

【0093】

例 6e - 計算

単一電極の重量静電容量 (C) は、以下の式を使用して定電流充放電曲線に基づいて計算される。

【数 1】

$$C = \frac{I \times t}{\Delta U \times m}$$

ここで、 C は重量静電容量 (F g^{-1})、 U は電位窓 (V)、 I は放電電流 (A)、 t は放電時間 (s)、 m は電極上の物質の質量負荷 (g) である。
以下に、本願出願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[1]

カーボンエアロゲルの形成方法であって、

インクを 3D 印刷して印刷部品を作製することであり、前記インクは、溶媒、レゾルシノール - ホルムアルデヒド樹脂、及び有機増粘剤を含むものであること、

前記印刷部品から溶剤を除去すること、並びに

前記印刷部品を炭化して前記エアロゲルを作製すること、

を含み、

前記レゾルシノール - ホルムアルデヒド樹脂は、酸触媒を含み、1 : 1 を超えるホルム

アルデヒド；レゾルシノールのモル比を有し、

前記増粘剤は、水溶性で、C、H、O原子のみから構成され、かつエーテル官能基又はアルコール官能基のみを含む、カーボンエアロゲルの形成方法。

[2]

前記インクは、チキソトロップ剤を更に含む、[1]に記載の方法。

[3]

前記チキソトロップ剤は、ヒュームドシリカを含み、前記方法は、前記印刷部品からシリカを除去するためにHFエッチングすることを更に含む、[2]に記載の方法。

[4]

前記有機増粘剤は、可溶性セルロース誘導体又は可溶性ポリオキシアルキレン化合物を含む、[1]に記載の方法。

10

[5]

前記酸触媒は、酢酸を含む、[1]に記載の方法。

[6]

前記インクは、酸化グラフェンを更に含む、[1]に記載の方法。

[7]

前記インクは、酸化グラフェンを含まない、[1]に記載の方法。

[8]

[1]に記載の方法によって製造されたカーボンエアロゲル。

[9]

20

3D印刷インクであって、

水を含む溶媒、

有機増粘剤、

レゾルシノール及びホルムアルデヒド、並びに

前記レゾルシノール及びホルムアルデヒドの間の反応を触媒する酸触媒、
を含み、

前記増粘剤は、水溶性で、C、H、O原子のみから構成され、かつエーテル官能基又はアルコール官能基のみを含む、3D印刷インク。

[10]

チキソトロップ添加剤を更に含む、[9]に記載のインク。

30

[11]

前記チキソトロップ添加剤は、ヒュームドシリカを含む、[10]に記載のインク。

[12]

前記酸触媒は、酢酸を含む、[9]に記載のインク。

[13]

前記レゾルシノールのホルムアルデヒドに対するモル比は1：1未満である、[9]に記載のインク。

[14]

酸化グラフェンを更に含む、[9]に記載のインク。

[15]

40

前記増粘剤は、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む、[9]に記載のインク。

[16]

前記増粘剤は、ポリオキシアルキレン化合物を含む、[9]に記載のインク。

[17]

10重量%から60重量%の樹脂を含む、[9]に記載のインク。

[18]

正電極、負電極、及び前記電極間に配置されたセパレータを備え、前記正電極、前記負電極、及び前記セパレータのうち少なくとも1つは[7]に記載のカーボンエアロゲルを含む、スーパーキャパシタ。

[19]

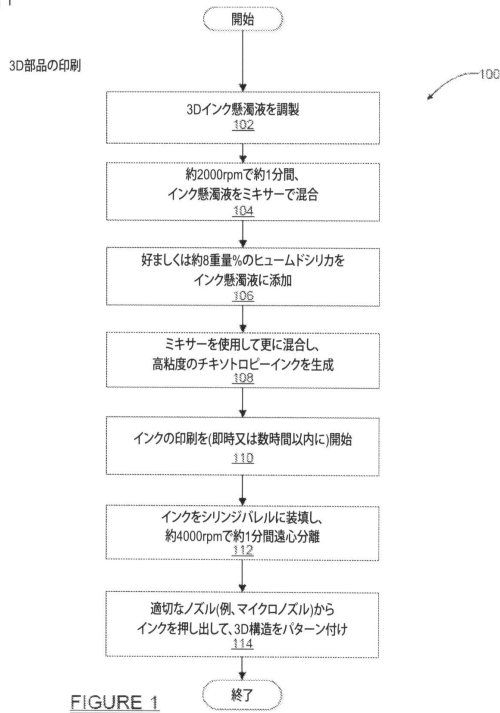
50

240 F / g を超える比静電容量を特徴とする、[18] に記載のスーパーキャパシタ。

【 図 面 】

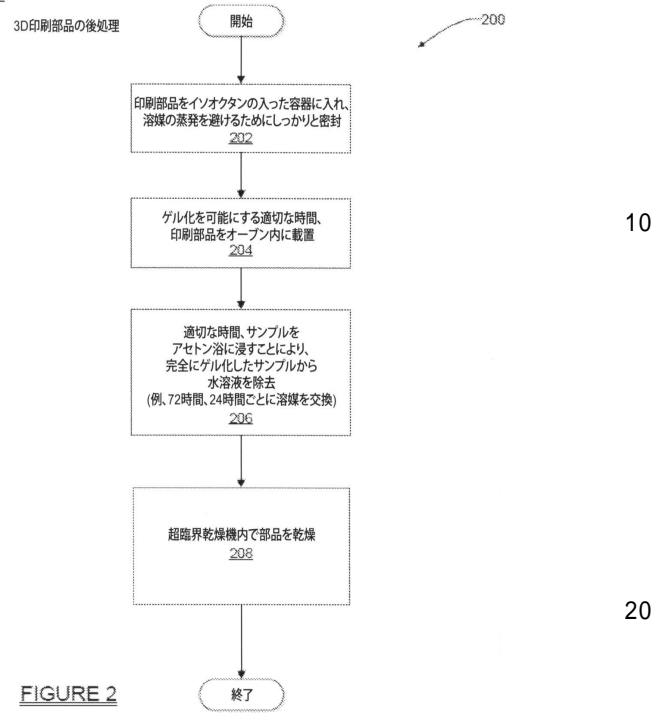
【 図 1 】

図 1



【 図 2 】

図 2



10

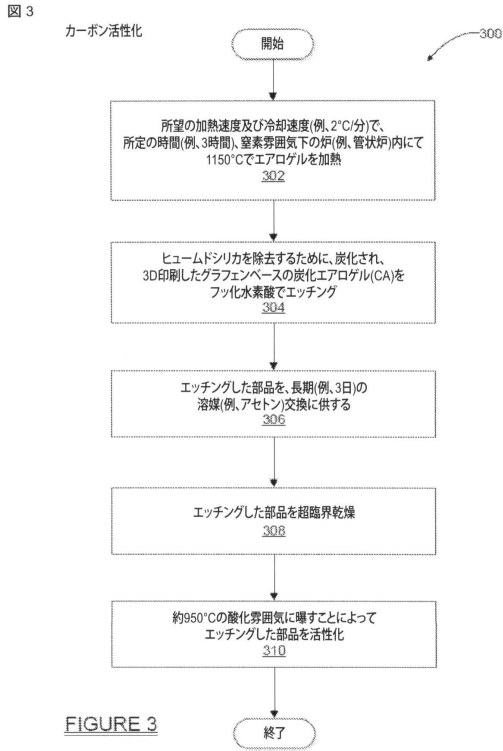
20

30

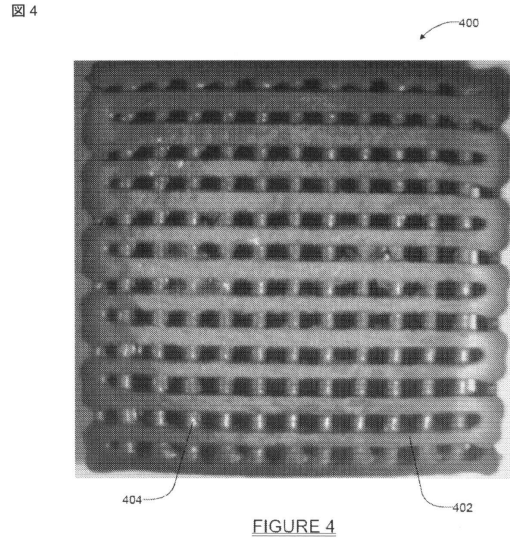
40

50

【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

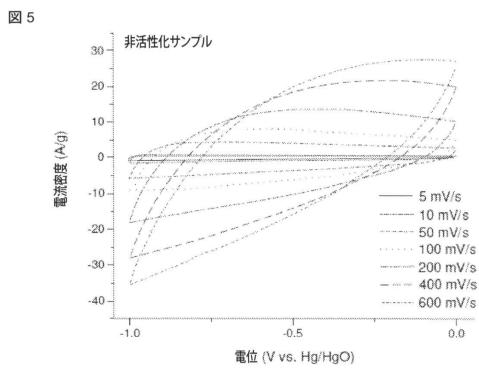


FIGURE 5

【 図 6 】

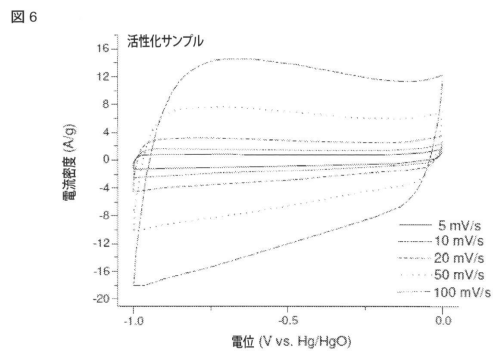


FIGURE 6

10

20

30

40

50

【 図 7 】

図 7

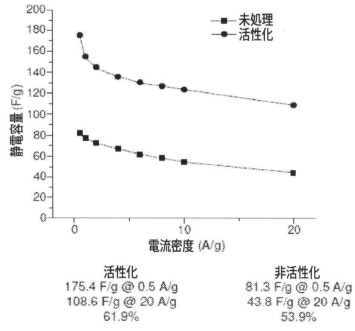


FIGURE 7

【 図 8 】

図 8

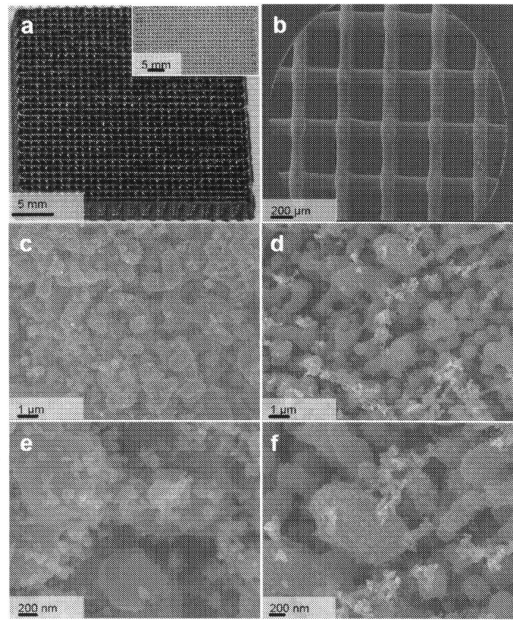


FIGURE 8

【 図 9 a 】

図 9a

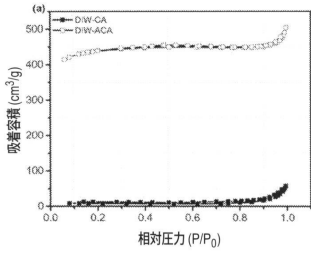


FIGURE 9a

【 図 9 b 】

図 9b

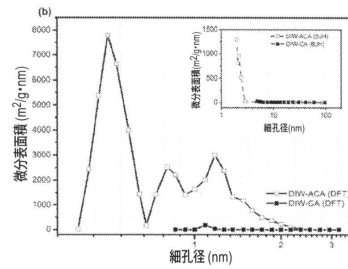


FIGURE 9b

10

20

30

40

50

【図 10 a】

図 10a

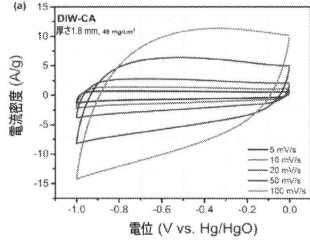


FIGURE 10a

【図 10 b】

図 10b

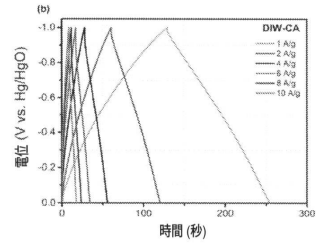


FIGURE 10b

10

【図 10 c】

図 10c

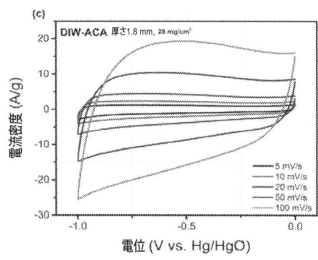


FIGURE 10c

【図 10 d】

図 10d

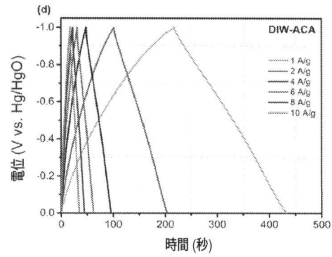


FIGURE 10d

20

30

40

50

【図 10 e】

図 10e

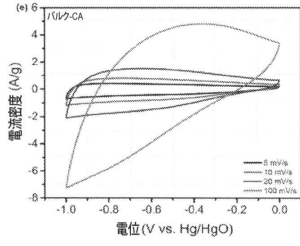


FIGURE 10e

【図 10 f】

図 10f

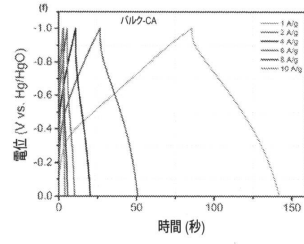


FIGURE 10f

10

【図 11 a】

図 11a

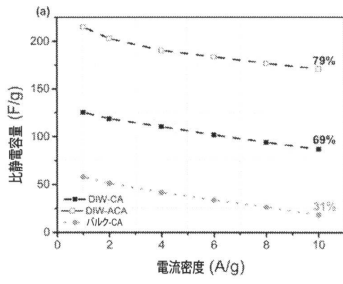


FIGURE 11a

【図 11 b】

図 11b

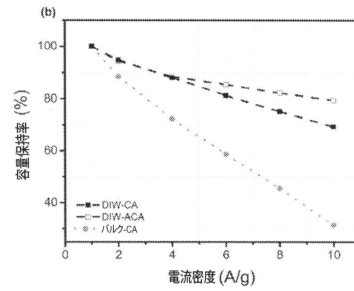


FIGURE 11b

20

30

40

50

【 図 1 2 a 】

図 12a

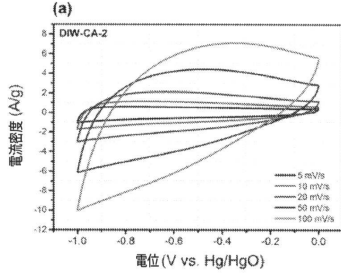


FIGURE 12a

【 図 1 2 b 】

図 12b

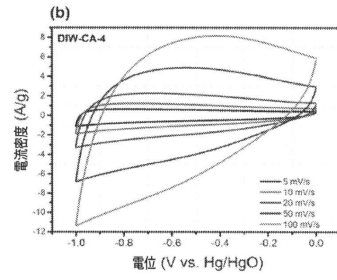


FIGURE 12b

10

【 図 1 2 c 】

図 12c

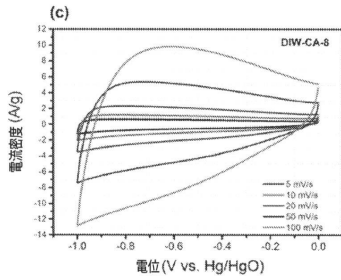


FIGURE 12c

【 図 1 2 d 】

図 12d

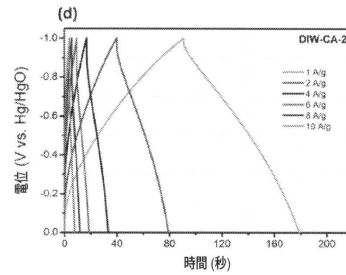


FIGURE 12d

20

30

40

50


【 1 2 e】

図 12e

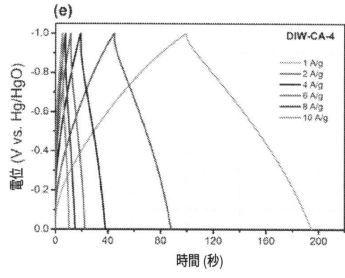


FIGURE 12e


【 1 2 f】

図 12f

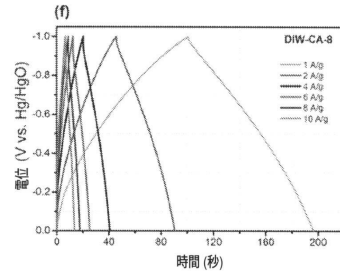


FIGURE 12f

10


【 1 3】

図 13

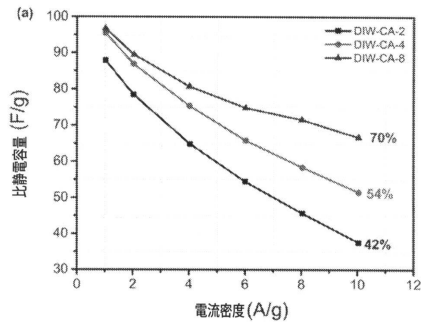


FIGURE 13

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 3 3 Y	70/10	(2020.01)	B 3 3 Y	70/10
B 3 3 Y	80/00	(2015.01)	B 3 3 Y	80/00
H 0 1 G	11/32	(2013.01)	H 0 1 G	11/32
H 0 1 G	11/52	(2013.01)	H 0 1 G	11/52

アメリカ合衆国、9 4 5 5 0 カリフォルニア州、リバーモア、エル - 7 0 3、ピーオー ボックス
8 0 8、イースト・アヴェニュー 7 0 0 0、ローレンス・リバモア・ナショナル・ラボラトリー内

(72)発明者

ワースレイ、マーカス・エー

アメリカ合衆国、9 4 5 5 0 カリフォルニア州、リバーモア、エル - 7 0 3、ピーオー ボックス
8 0 8、イースト・アヴェニュー 7 0 0 0、ローレンス・リバモア・ナショナル・ラボラトリー内

審査官 坂本 薫昭

(56)参考文献

特表 2 0 1 1 - 5 1 7 6 5 0 (J P , A)

Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices , Nature COMMUNICATIO
NS, 米国, 2015年04月22日, 6, P.1-8

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

B 2 9 C 6 4 / 1 0 , 6 4 / 1 0 6 , 6 4 / 1 8 8 , 6 4 / 2 0
6 4 / 3 1 4

B 3 3 Y 1 0 / 0 0 , 3 0 / 0 0 , 4 0 / 2 0 , 5 0 / 0 0 ,
7 0 / 0 0 , 7 0 / 1 0 , 8 0 / 0 0

H 0 1 G 1 1 / 3 2 , 1 1 / 5 2