(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-507719
(P2025-507719A)
(43)公表日　令和7年3月21日(2025.3.21)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C01B	*32/21 (2017.01)*	C01B	32/21		4G072
H01M	*4/36 (2006.01)*	H01M	4/36	C	4G146
H01M	*4/38 (2006.01)*	H01M	4/38	Z	5H050
H01M	*4/587(2010.01)*	H01M	4/587		
C01B	*33/02 (2006.01)*	H01M	4/36	A	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全54頁）　最終頁に続く

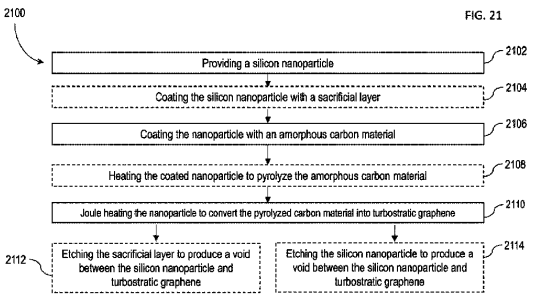
(21)出願番号　特願2024-550635(P2024-550635)
(86)(22)出願日　令和5年2月27日(2023.2.27)
(85)翻訳文提出日　令和6年10月28日(2024.10.28)
(86)国際出願番号　PCT/CA2023/050249
(87)国際公開番号　WO2023/159327
(87)国際公開日　令和5年8月31日(2023.8.31)
(31)優先権主張番号　63/314,103
(32)優先日　令和4年2月25日(2022.2.25)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
最終頁に続く

(71)出願人　522145524
ユニバーサル マター インコーポレイテッド
カナダ国 オンタリオ州 エル７アール １ビー６、バーリントン、レイクショア ロード ２３７２
(74)代理人　100105924
弁理士　森下 賢樹
(72)発明者　マンチェフスキ、ウラジミール
アメリカ合衆国 ７８７４９ テキサス州、オースティン、アルタ ローマ ドライブ ４８０６

Fターム（参考）　4G072　AA01 BB05 QQ09
4G146　AA01 AA17 AB07 AD23
BA01 CB23 CB32
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　リチウムイオン電池用グラフェンおよびケイ素系アノード

(57)【要約】
本明細書には、グラフェンとケイ素とを含む複合材料および複合材料の製造方法が記載されており、複合材料は、Ｌｉイオン電池用アノードを含むエネルギー貯蔵デバイスに適用され得る。一部の実施態様では、複合材料は、乱層グラフェンを含み得、乱層グラフェンは、配向が互いにずれているグラフェン層を有する。
【選択図】図２１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
ケイ素で少なくとも部分的にコーティングされたグラフェンナノ粒子を含む複合材料。
【請求項２】
前記グラフェンナノ粒子は乱層グラフェンナノ粒子であり、前記乱層グラフェンナノ粒子は、配向が互いにずれているグラフェン層を有する請求項１に記載の複合材料。
【請求項３】
前記グラフェンナノ粒子は多面体グラフェンナノ粒子である請求項１または２に記載の複合材料。
【請求項４】
前記グラフェンナノ粒子は球状グラフェンナノ粒子である請求項１または２に記載の複合材料。
【請求項５】
前記グラフェンナノ粒子は多孔質である請求項１～４のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項６】
前記グラフェンナノ粒子の孔は、ケイ素で少なくとも部分的に充填されている請求項５に記載の複合材料。
【請求項７】
前記グラフェンナノ粒子は中空のコアを含む請求項１～６のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項８】
前記中空のコアは、ケイ素で少なくとも部分的に充填されている請求項７に記載の複合材料。
【請求項９】
前記ケイ素のコーティングは、炭素でコーティングされている請求項１～８のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項１０】
前記ケイ素のコーティングは、グラフェンでコーティングされている請求項１～８のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項１１】
前記炭素のコーティングは導電性である請求項９に記載の複合材料。
【請求項１２】
前記ケイ素のコーティングは、ケイ素の第１の層と、異なる組成のケイ素の第２の層とを含む請求項１～１１のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項１３】
前記第２の層は、グラフェンでさらにコーティングされている請求項１２に記載の複合材料。
【請求項１４】
前記ケイ素のコーティングはケイ素元素を含む請求項１～１３のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項１５】
前記ケイ素のコーティングは、ＳｉＯ、SiO_xまたはSiO_2を含む請求項１～１４のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項１６】
前記ケイ素のコーティングは、炭化ケイ素を含む請求項１～１５のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項１７】
分岐構造を含む請求項１～１６のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項１８】

前記グラフェンナノ粒子は、窒素でドープされている請求項１～１７のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項１９】
電池のアノードとして使用される請求項１～１８のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項２０】
前記電池はリチウムイオン電池である請求項１９に記載の複合材料。
【請求項２１】
前記電池はナトリウムイオン電池である請求項１９に記載の複合材料。
【請求項２２】
乱層グラフェンで少なくとも部分的にコーティングされているケイ素ナノ粒子を含み、前記乱層グラフェンは、配向が互いにずれているグラフェン層を有する複合材料。
【請求項２３】
前記乱層グラフェンのコーティングは多孔質である請求項２２に記載の複合材料。
【請求項２４】
前記乱層グラフェンのコーティングは多面体グラフェンを含む請求項２２または２３に記載の複合材料。
【請求項２５】
前記ケイ素ナノ粒子は、Ｓｉ、ＳｉＯ、SiO_x、SiO_2またはＳｉＣを含む請求項２２～２４のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項２６】
前記ケイ素ナノ粒子は、第１のケイ素層と、異なる組成の第２のケイ素層とを含む請求項２２～２５のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項２７】
前記ケイ素ナノ粒子と前記グラフェンのコーティングとの間に空隙を含む請求項２２～２６のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項２８】
前記ケイ素ナノ粒子はケイ素元素を含む請求項２２～２７のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項２９】
前記ケイ素ナノ粒子の直径が５ｎｍ～５０μｍである請求項２２～２８のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項３０】
電池のアノードとして使用される請求項２２～２９のいずれか１項に記載の複合材料。
【請求項３１】
前記電池はリチウムイオン電池である請求項３０に記載の複合材料。
【請求項３２】
前記電池はナトリウムイオン電池である請求項３０に記載の複合材料。
【請求項３３】
空のシェルの乱層グラフェン粒子を含み、前記乱層グラフェンナノ粒子は、配向が互いにずれているグラフェン層を有する材料。
【請求項３４】
前記グラフェン粒子は多孔質である請求項３３に記載の材料。
【請求項３５】
前記グラフェンのシェルは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｓｎ、CO_2またはH_2で充填されている請求項３３または３４に記載の材料。
【請求項３６】
電池のアノードとして使用される請求項３３～３５のいずれか１項に記載の材料。
【請求項３７】
前記電池はリチウムイオン電池である請求項３６に記載の材料。
【請求項３８】

前記電池はナトリウムイオン電池である請求項３６に記載の材料。
【請求項３９】
配向が互いにずれているグラフェン層を有する乱層グラフェンナノ粒子を提供するステップと、
前記乱層グラフェンナノ粒子をケイ素材料でコーティングするステップと、
を備える複合材料の製造方法。
【請求項４０】
前記乱層グラフェンナノ粒子を化学蒸着でコーティングする請求項３９に記載の複合材料の製造方法。
【請求項４１】
前記乱層グラフェンナノ粒子は多面体グラフェンナノ粒子である請求項３９または４０に記載の複合材料の製造方法。
【請求項４２】
前記乱層グラフェンナノ粒子は球状グラフェンナノ粒子である請求項３９または４０に記載の複合材料の製造方法。
【請求項４３】
前記乱層グラフェンナノ粒子は多孔質である請求項３９～４２のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項４４】
孔をケイ素で充填する請求項４３に記載の複合材料の製造方法。
【請求項４５】
前記乱層グラフェンナノ粒子は中空のコアを含む請求項３９～４４のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項４６】
前記中空のコアは、ケイ素で少なくとも部分的に充填されている請求項４５に記載の複合材料の製造方法。
【請求項４７】
炭素で前記ケイ素のコーティングをコーティングするステップをさらに備える請求項３９～４６のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項４８】
前記炭素のコーティングは導電性である請求項４７に記載の複合材料の製造方法。
【請求項４９】
前記ケイ素のコーティングは、第１のケイ素層と、異なる組成の第２のケイ素層とを含む請求項３９～４８のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項５０】
前記ケイ素のコーティングはケイ素元素を含む請求項３９～４９のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項５１】
前記ケイ素のコーティングは、ＳｉＯ、SiO_xまたはSiO_2を含む請求項３９～５０のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項５２】
前記ケイ素のコーティングは炭化ケイ素を含む請求項３９～５１のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項５３】
前記複合材料を分岐構造に形成するステップをさらに備える請求項３９～５２のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項５４】
前記乱層グラフェンナノ粒子は、窒素でドープされている請求項３９～５３のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項５５】

ケイ素ナノ粒子を提供するステップと、
前記ケイ素ナノ粒子を炭素材料でコーティングするステップと、
コーティングしたケイ素ナノ粒子をジュール加熱して、前記炭素のコーティングをグラフェンに変換するステップと、
を備える複合材料の製造方法。
【請求項５６】
前記ケイ素ナノ粒子を炭素材料でコーティングするステップは、熱ガス分解による直接的な炭素コーティングを含む請求項５５に記載の複合材料の製造方法。
【請求項５７】
前記直接的な炭素コーティングは、窒素ドープした炭素を含む請求項５６に記載の複合材料の製造方法。
【請求項５８】
前記直接的な炭素コーティングは、尿素、メラミン、グルコサミン、シアナミド、アミノ酸、タンパク質、またはキチンを含む請求項５６に記載の複合材料の製造方法。
【請求項５９】
前記ケイ素ナノ粒子を炭素材料でコーティングするステップは、炭水化物の水熱炭化による直接的な炭素コーティングを含む請求項５５に記載の複合材料の製造方法。
【請求項６０】
前記炭水化物は、グルコース、フルクトース、スクロース、またはそれらの組み合わせを含む請求項５９に記載の複合材料の製造方法。
【請求項６１】
前記炭素材料はカーボンブラックを含む請求項５５に記載の複合材料の製造方法。
【請求項６２】
前記ケイ素ナノ粒子はケイ素元素を含む請求項５５～６１のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項６３】
前記ケイ素ナノ粒子は、ＳｉＯ、SiO_xまたはSiO_2を含む請求項５５～６２のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項６４】
前記ケイ素ナノ粒子および前記炭素のコーティングは、９０：１０～１０：９０の質量比を含む請求項５５～６３のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項６５】
前記グラフェンのコーティングは多孔質である請求項５５～６４のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項６６】
前記グラフェンは、多面体グラフェンを含む請求項５５～６５のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項６７】
前記複合材料は、前記ケイ素ナノ粒子と前記グラフェンのコーティングとの間に空隙を含む請求項５５～６６のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項６８】
前記ケイ素ナノ粒子の直径が５ｎｍ～５０μｍである請求項５５～６７のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項６９】
ケイ素ナノ粒子を提供するステップと、
非晶質炭素材料で前記ケイ素ナノ粒子をコーティングするステップと、
コーティングした前記ケイ素ナノ粒子を加熱して、前記非晶質炭素材料を熱分解して、前記非晶質炭素材料の導電性を増加させるステップと、
加熱した前記ケイ素ナノ粒子をジュール加熱して、熱分解された炭素材料を乱層グラフェンに変換するステップと、を備え、

前記乱層グラフェンは、配向が互いにずれているグラフェン層を有する複合材料の製造方法。
【請求項７０】
前記非晶質炭素材料で前記ケイ素ナノ粒子をコーティングする前に前記ケイ素ナノ粒子を犠牲層でコーティングするステップと、
前記ジュール加熱プロセス後に前記犠牲層をエッチングして、前記ケイ素ナノ粒子と前記乱層グラフェンとの間に空隙を生成するステップと、
をさらに備える請求項６９に記載の複合材料の製造方法。
【請求項７１】
前記ジュール加熱プロセス後に前記ケイ素ナノ粒子をエッチングして、前記ケイ素ナノ粒子と前記乱層グラフェンとの間に空隙を生成するステップをさらに備える請求項６９に記載の複合材料の製造方法。
【請求項７２】
前記ジュール加熱プロセスの前に前記ケイ素ナノ粒子をエッチングして、前記ケイ素ナノ粒子と、熱分解された炭素との間に空隙を生成するステップをさらに備える請求項６９に記載の複合材料の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
以下は、リチウムイオン電池用アノードを含むエネルギー貯蔵デバイスに適用可能な、グラフェンおよびシリコン系材料を含む複合材料、並びにそのような複合材料の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
２０２１年１１月１１日に公開されたＤｈａｎａｂａｌａｎらの米国特許第１１，１７４，１６７号明細書には、「超低Ｚを含むシリコン炭素複合材料」が記載されている。この開示では、アノード材料はナノ多孔質炭素足場から作られ、Ｓｉは炭素足場の細孔内に蒸着される。多孔質炭素足場の欠点は、グラフェンナノ粒子およびグラフェン材料の強度および電気伝導性に欠けることである。
【０００３】
２０１９年１０月３日に公開されたＹｕｓｈｉｎらの米国特許第１１，１０１，４５８号明細書には、「内部ナノ粒子を有する足場マトリックス」が記載されている。この開示では、アノード材料は、堆積、溶液浸透、蒸気浸透、原子層堆積、電気めっきによって、活性材料が挿入される多孔質で導電性の足場マトリックスを形成することで調製される。別の開示された方法では、活性ナノ粒子が炭素形成のためのポリマー前駆体に吸着され、熱処理によってポリマー前駆体が炭化され、活性ナノ粒子、炭素およびナノ細孔を含むナノ複合体シェルが形成される。多孔性炭素足場の欠点は、グラフェン材料の強度と電気伝導性に欠けることである。活性物質（Ｓｉなど）が埋め込まれた多孔性炭素足場の欠点は、グラフェン材料の強度と電気伝導性に欠けることである。
【０００４】
２０１４年３月１８日に公開されたＰｅｔｒａｔらに対する米国特許第８，６７３，５０２号明細書には、「被覆炭素粒子の製造方法およびリチウムイオン電池用アノード材料における該被覆炭素粒子の使用」が記載されている。この開示において、グラファイト粒子およびカーボンブラックへのＳｉの蒸着によって製造されるアノード材料が請求されている。一次粒子の平均粒径は、好ましくは２０～６０ｎｍである。Ｓｉでコーティングしたカーボンブラックの欠点は、グラフェンナノ粒子の強度と導電性に欠けることである。
【０００５】
Ｌｉ，Ｙ．ｅｔ ａｌ．，Ｇｒｏｗｔｈ ｏｆ ｃｏｎｆｏｒｍａｌ ｇｒａｐｈｅｎｅ ｃａｇｅｓ ｏｎ ｍｉｃｒｏｍｅｔｒｅ－ｓｉｚｅｄ ｓｉｌｉｃｏｎ ｐａｒｔｉｃｌｅｓ ａｓ ｓｔａｂｌｅ ｂａｔｔｅｒｙ ａｎｏｄｅ，Ｎａｔ Ｅｎｅｒｇｙ

１，１５０２９（２０１６）には、グラフェンをカプセル化したシリコン微粒子が開示されている。この構造の欠点は、堆積中に不活性ガスを流し続ける必要がある高価なオーブン堆積システムを用いてグラフェンを形成する前に、Ｓｉ微粒子上にＮｉ触媒層を堆積させ、その後長時間（約８時間）炭化する高価なプロセスが必要であることである。さらに、この開示のグラフェンは、乱層ではなくＡＢスタックである。さらに、この開示の図２から明らかなように（ラマン２次元ピークおよびＴＥＭ画像から）、グラファイト化のレベルは非常に低く、低結晶化グラフェンを示唆している。

【０００６】

Ｓａｎｇ Ｃｈｅｏｌ Ｋｉｍ ｅｔ ａｌ．，Ｇｒａｐｈｅｎｅ ｃｏａｔｉｎｇ ｏｎ ｓｉｌｉｃｏｎ ａｎｏｄｅ ｅｎａｂｌｅｄ ｂｙ ｔｈｅｒｍａｌ ｓｕｒｆａｃｅ ｍｏｄｉｆｉｃａｔｉｏｎ ｆｏｒ ｈｉｇｈ ｅｎｅｒｇｙ ｌｉｔｈｉｕｍ ｉｏｎ ｂａｔｔｅｒｉｅｓ，ＭＲＳ ＢＵＬＬＥＴＩＮ － ＶＯＬＵＭＥ ４７，Ｆｅｂｒｕａｒｙ ２０２２には、グラフェンでコーティングした微小ケイ素粒子が開示されている。この構造の欠点は、真空チャンバーを必要とし、蒸着中に一定流量のプロセスガスを流す必要がある高価な化学蒸着プロセスを必要とすることである。さらに、この開示のグラフェンはＡＢ積層である。さらに、この開示の図１および図４から明らかなように（ラマン２次元ピークおよびＴＥＭ画像から）、グラファイト化のレベルは非常に低い。

【０００７】

Ｓｏｎ，Ｉ ｅｔ ａｌ．，Ｓｉｌｉｃｏｎ ｃａｒｂｉｄｅ－ｆｒｅｅ ｇｒａｐｈｅｎｅ ｇｒｏｗｔｈ ｏｎ ｓｉｌｉｃｏｎ ｆｏｒ ｌｉｔｈｉｕｍ－ｉｏｎ ｂａｔｔｅｒｙ ｗｉｔｈ ｈｉｇｈ ｖｏｌｕｍｅｔｒｉｃ ｅｎｅｒｇｙ ｄｅｎｓｉｔｙ，Ｎａｔ Ｃｏｍｍｕｎ ６，７３９３（２０１５）には、ナノケイ素粒子上へのグラフェン成長が開示されている。この構造の欠点は、高価な化学蒸着プロセスとメタンプロセスガスを必要とすることである。さらに、この開示のグラフェンはＡＢ積層である。さらに、この開示の図１およびＳ１、Ｓ２から明らかなように（ＴＥＭ画像およびＸＲＤ分析から）、グラファイト化のレベルは非常に低い。

【０００８】

グラフェンシートとＳｉナノ粒子を混合することでＳｉ系アノードを製造する一般的なアプローチ（ボール状にしわ加工したグラフェンシートを含む）では、グラフェンとＳｉナノ粒子間の電気的接続が不十分である。また、グラフェンシート内部のＳｉの移動度が緩く、リチウム化／脱リチウム化プロセスにおけるＳｉの粉砕を防ぐことができないという欠点もある。また、グラフェンの質量に対するＳｉの質量が小さいことも、このアプローチの欠点である。

【発明の概要】

【０００９】

複合材料および複合材料の製造方法が本明細書に記載され、該材料はグラフェンとケイ素とを含む。該材料は、Ｌｉイオン電池用アノードを含むエネルギー貯蔵デバイスに適用され得る。一部の実施態様では、該材料は、乱層グラフェンを含み得、グラフェンの層の間にはほとんど秩序がない。

【００１０】

一実施態様に従う複合材料が本明細書に開示され、該材料はグラフェンナノ粒子を含み、グラフェンナノ粒子ケイ素で少なくとも部分的にコーティングされている。

【００１１】

一部の実施態様によれば、グラフェンナノ粒子は乱層グラフェンナノ粒子である。

【００１２】

一部の実施態様によれば、グラフェンナノ粒子は多面体グラフェンナノ粒子である。

【００１３】

一部の実施態様によれば、グラフェンナノ粒子は球状グラフェンナノ粒子である。

【００１４】

一部の実施態様によれば、グラフェンナノ粒子は多孔質である。
【００１５】
一部の実施態様によれば、グラフェンナノ粒子の孔は、ケイ素で少なくとも部分的に充填されている。
【００１６】
一部の実施態様によれば、グラフェンナノ粒子は、中空のコアを含む。
【００１７】
一部の実施態様によれば、中空のコアは、ケイ素で少なくとも部分的に充填されている。
【００１８】
一部の実施態様によれば、ケイ素コーティングは、炭素でコーティングされている。
【００１９】
一部の実施態様によれば、ケイ素コーティングは、グラフェンでコーティングされている。
【００２０】
一部の実施態様によれば、炭素コーティングは導電性である。
【００２１】
一部の実施態様によれば、ケイ素コーティングは、ケイ素の第１の層と、異なる組成のケイ素の第２の層とを含む。
【００２２】
一部の実施態様によれば、第２の層は、グラフェンでさらにコーティングされている。
【００２３】
一部の実施態様によれば、ケイ素コーティングはケイ素元素を含む。
【００２４】
一部の実施態様によれば、ケイ素コーティングは、ＳｉＯ、SiO_xまたはSiO_2を含む。
【００２５】
一部の実施態様によれば、ケイ素コーティングは炭化ケイ素を含む。
【００２６】
一部の実施態様によれば、材料は、分岐構造を含む。
【００２７】
一部の実施態様によれば、グラフェンナノ粒子は、窒素でドープされている。
【００２８】
一部の実施態様によれば、材料は、電池のアノードとして使用される。
【００２９】
一部の実施態様によれば、電池はリチウムイオン電池である。
【００３０】
一部の実施態様によれば、電池はナトリウムイオン電池である。
【００３１】
一実施態様によれば、複合材料が本明細書に記載され、該材料は、ケイ素ナノ粒子を含み、ケイ素ナノ粒子は、乱層グラフェンで少なくとも部分的にコーティングされている。
【００３２】
一部の実施態様によれば、グラフェンコーティングは多孔質である。
【００３３】
一部の実施態様によれば、グラフェンコーティングは多面体グラフェンを含む。
【００３４】
一部の実施態様によれば、ケイ素ナノ粒子は、Ｓｉ、ＳｉＯ、SiO_x、SiO_2またはＳｉＣを含む。
【００３５】
一部の実施態様によれば、ケイ素ナノ粒子は、第１のケイ素層と、異なる組成の第２の

ケイ素層とを含む。
【００３６】
一部の実施態様によれば、複合材料は、ケイ素ナノ粒子とグラフェンコーティングとの間に空隙を含む。
【００３７】
一部の実施態様によれば、ケイ素ナノ粒子はケイ素元素を含む。
【００３８】
一部の実施態様によれば、ケイ素ナノ粒子の直径が５ｎｍ～５０μｍである。
【００３９】
一部の実施態様によれば、材料は、電池のアノードとして使用される。
【００４０】
一部の実施態様によれば、電池はリチウムイオン電池である。
【００４１】
一部の実施態様によれば、電池はナトリウムイオン電池である。
【００４２】
一実施態様に従う材料が本明細書に記載され、該材料は、空のシェルの乱層グラフェン粒子を含む。
【００４３】
一部の実施態様によれば、グラフェン粒子は多孔質である。
【００４４】
一部の実施態様によれば、グラフェンシェルは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｓｎ、CO_2またはH_2で充填されている。
【００４５】
一部の実施態様によれば、材料は、化学電池のアノードとして使用される。
【００４６】
一部の実施態様によれば、電池はリチウムイオン電池である。
【００４７】
一部の実施態様によれば、電池はナトリウムイオン電池である。
【００４８】
一実施態様に従う複合材料の製造方法が本明細書に記載され、該製造方法は、乱層グラフェンナノ粒子を提供するステップと、グラフェンナノ粒子をケイ素材料でコーティングするステップとを備える。
【００４９】
一部の実施態様によれば、ナノ粒子を化学蒸着でコーティングする。
【００５０】
一部の実施態様によれば、グラフェンナノ粒子は多面体グラフェンナノ粒子である。
【００５１】
一部の実施態様によれば、グラフェンナノ粒子は球状グラフェンナノ粒子である。
【００５２】
一部の実施態様によれば、グラフェンナノ粒子は多孔質である。
【００５３】
一部の実施態様によれば、孔をケイ素で充填する。
【００５４】
一部の実施態様によれば、グラフェンナノ粒子は中空のコアを含む。
【００５５】
一部の実施態様によれば、中空のコアは、ケイ素で少なくとも部分的に充填されている。
【００５６】
一部の実施態様によれば、該製造方法は、炭素でケイ素コーティングをコーティングするステップをさらに備える。

【００５７】
一部の実施態様によれば、炭素コーティングは導電性である。
【００５８】
一部の実施態様によれば、ケイ素コーティングは、第１のケイ素層と、異なる組成の第２のケイ素層とを含む。
【００５９】
一部の実施態様によれば、ケイ素コーティングはケイ素元素を含む。
【００６０】
一部の実施態様によれば、ケイ素コーティングは、ＳｉＯ、SiO_xまたはSiO_2を含む。
【００６１】
一部の実施態様によれば、ケイ素コーティングは炭化ケイ素を含む。
【００６２】
一部の実施態様によれば、方法は、材料を分岐構造に形成するステップをさらに備える。
【００６３】
一部の実施態様によれば、グラフェンナノ粒子は、窒素でドープされている。
【００６４】
一実施態様によれば、複合材料の製造方法が本明細書に記載され、該方法は、ケイ素ナノ粒子を提供するステップと、ケイ素ナノ粒子を炭素材料でコーティングするステップと、コーティングしたケイ素ナノ粒子をジュール加熱して、炭素コーティングをグラフェンに変換するステップと、を備える。
【００６５】
一部の実施態様によれば、ケイ素ナノ粒子を炭素材料でコーティングするステップは、熱ガス分解による直接的な炭素コーティングを備える。
【００６６】
一部の実施態様によれば、直接的な炭素コーティングは、窒素ドープした炭素を含む。
【００６７】
一部の実施態様によれば、直接的な炭素コーティングは、尿素、メラミン、グルコサミン、シアナミド、アミノ酸、タンパク質、またはキチンを含む。
【００６８】
一部の実施態様によれば、ケイ素ナノ粒子を炭素材料でコーティングするステップは、炭水化物の水熱炭化による直接的な炭素コーティングを備える。
【００６９】
一部の実施態様によれば、炭水化物は、グルコース、フルクトース、スクロース、またはそれらの組み合わせを含む。
【００７０】
一部の実施態様によれば、炭素材料はカーボンブラックを含む。
【００７１】
一部の実施態様によれば、ケイ素ナノ粒子はケイ素元素を含む。
【００７２】
一部の実施態様によれば、ケイ素ナノ粒子は、ＳｉＯ、SiO_xまたはSiO_2を含む。
【００７３】
一部の実施態様によれば、ケイ素ナノ粒子および炭素コーティングは、９０：１０～１０：９０の質量比を含む。
【００７４】
一部の実施態様によれば、グラフェンコーティングは多孔質である。
【００７５】
一部の実施態様によれば、グラフェンは多面体グラフェンを含む。

【００７６】
一部の実施態様によれば、複合材料は、ケイ素ナノ粒子とグラフェンコーティングとの間に空隙を含む。
【００７７】
一部の実施態様によれば、ケイ素ナノ粒子の直径が５ｎｍ～５０μｍである。
【００７８】
複合材料の製造方法が本明細書に記載され、該製造方法は、ケイ素ナノ粒子を提供するステップと、非晶質炭素材料でナノ粒子をコーティングするステップと、コーティングしたナノ粒子を加熱して、非晶質炭素材料を熱分解するステップと、ナノ粒子をジュール加熱して、熱分解された炭素材料を乱層グラフェンに変換するステップと、を備える。
【００７９】
一部の実施態様によれば、該製造方法は、非晶質炭素材料でナノ粒子をコーティングする前にケイ素ナノ粒子を犠牲層でコーティングするステップと、ジュール加熱プロセスの後に犠牲層をエッチングして、ケイ素ナノ粒子と乱層グラフェンとの間に空隙を生成するステップとをさらに備える。
【００８０】
一部の実施態様によれば、該製造方法は、ケイ素ナノ粒子をエッチングして、ケイ素ナノ粒子と、熱分解された炭素との間に空隙を生成するステップをさらに備える。
【００８１】
一部の実施態様によれば、該製造方法は、ジュール加熱プロセスの前にケイ素ナノ粒子をエッチングして、ケイ素ナノ粒子と乱層グラフェンとの間に空隙を生成するステップをさらに備える。
【００８２】
一部の実施態様によれば、該製造方法は、ジュール加熱プロセスの前にケイ素ナノ粒子をエッチングして、ケイ素ナノ粒子と、熱分解された炭素との間に空隙を生成するステップをさらに備える。
【００８３】
本明細書に記載の方法および材料の一部の実施態様によれば、乱層グラフェンは、配向が互いにずれているグラフェン層を含む。
【００８４】
いくつかの例示的な実施形態に関する以下の説明を検討すれば、態様および特徴は、当業者には明らかになるであろう。
【００８５】
本明細書に含まれる図面は、本明細書の物品、方法、および装置の様々な実施例を説明するためのものである。
【図面の簡単な説明】
【００８６】
【図１】図１Ａは、一実施態様に従う、コーティング前の中空の多面体グラフェンナノ粒子の断面概略図である。図１Ｂは、一実施態様に従う、Ｓｉでのコーティング後の図１Ａの中空の多面体グラフェンナノ粒子の断面概略図である。図１Ｃは、一実施態様に従う、Ｓｉでのコーティング後の中実多面体グラフェンナノ粒子の断面概略図である。
【図２】図２Ａは、一実施態様に従う、コーティング前の中空の多面体グラフェンナノ粒子の断面概略図である。図２Ｂは、一実施態様に従う、Ｓｉでのコーティング後の図２Ａの中空の多面体グラフェンナノ粒子の断面概略図である。図２Ｃは、一実施態様に従う、Ｓｉでのコーティング後の中実多面体グラフェンナノ粒子の断面概略図である。
【図３】図３Ａは、一実施態様に従う、充填前の中空の多面体グラフェンナノ粒子の断面概略図である。図３Ｂは、一実施態様に従う、充填およびＳｉでのコーティング後の図３Ａの中空の多面体グラフェンナノ粒子の断面概略図である。
【図４】図４Ａは、一実施態様に従う、コーティング前の多孔質で中空の多面体グラフェンナノ粒子の断面概略図である。図４Ｂは、一実施態様に従う、Ｓｉでのコーティング後

の図４Ａの多孔質で中空の多面体グラフェンナノ粒子の断面概略図である。図４Ｃは、一実施態様に従う、Ｓｉでのコーティング後の中実多孔質多面体グラフェンナノ粒子の断面概略図である。

【図５】図５Ａは、一実施態様に従うコーティング前の多面体グラフェン分岐構造の断面概略図である。図５Ｂは、一実施態様に従う、Ｓｉでのコーティング後の図５Ａの多面体グラフェン分岐構造の断面概略図である。

【図６】図６Ａは、一実施態様に従う、コーティング前の多面体グラフェン分岐構造のマトリックスの断面概略図である。図６Ｂは、一実施態様に従う、Ｓｉでのコーティング後の図６Ｂの多面体グラフェン分岐構造のマトリックスの断面概略図である。

【図７】図７Ａは、一実施態様に従う、内側のＳｉ層および外側のSiO_x（ｘ＜２）、SiO_2層でコーティングした多面体グラフェンナノ粒子の断面概略図である。図７Ｂは、一実施態様に従う、内側のＳｉ層、中間のSiO_x（ｘ＜２）、SiO_2層、および外側の炭素層でコーティングした多面体グラフェンナノ粒子の断面概略図である。図７Ｃは、一実施態様に従う、内側のＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2層および外側の炭素層でコーティングした多面体グラフェンナノ粒子の断面概略図である。

【図８】図８Ａは、一実施態様に従う、コーティング前のＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。図８Ｂは、一実施態様に従う、カーボンブラックナノ粒子で覆われた図８ＡのＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。図８Ｃは、一実施態様に従う、多面体グラフェンナノ粒子でコーティングした図８ＡのＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。図８Ｄは、一実施態様に従う、多面体グラフェンナノ粒子でコーティングした、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2シェルを有するＳｉナノ粒子コアの断面概略図である。

【図９】図９Ａは、一実施態様に従う、多面体グラフェンナノ粒子でコーティングしたＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子のＳＥＭ画像である。図９Ｂは、一実施態様に従う、多面体グラフェンナノ粒子でコーティングしたＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子のクラスターのＳＥＭ画像である。

【図１０】図１０Ａは、一実施態様に従う図９Ａの試料のＥＤＸ分析の画像である。図１０Ｂは、一実施態様に従う図９Ｂの試料のＥＤＸ分析の断面概略図である。

【図１１Ａ】一実施態様に従う、Ｓｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。

【図１１Ｂ】一実施態様に従う、炭素でコーティングした図１１ＡのＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。

【図１１Ｃ】一実施態様に従う、熱分解された炭素でコーティングした図１１ＡのＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。

【図１１Ｄ】一実施態様に従う、乱層グラフェンでコーティングした図１１ＡのＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。

【図１１Ｅ】一実施態様に従う、グラフェンに覆われた、平均径が１００ｎｍである多数のＳｉナノ粒子のＴＥＭ画像である。

【図１１Ｆ】一実施態様に従う、グラフェンに覆われた個々のＳｉナノ粒子の４４ｋ倍の倍率でのＴＥＭ画像である。

【図１１Ｇ】一実施態様に従う、グラフェンに覆われた個々のＳｉナノ粒子の２７０ｋ倍の倍率でのＴＥＭ画像である。

【図１１Ｈ】一実施態様に従う、純粋なＳｉナノ粒子粉末のラマンシグネチャーである。

【図１１Ｉ】一実施態様に従う、グラフェンで覆われたＳｉナノ粒子粉末のラマンシグネチャーである。

【図１１Ｊ】一実施態様に従う図１１Ｉのラマンシグネチャーの拡大図である。

【図１１Ｋ】一実施態様に従うＳｉ－グラフェン複合体構造の例のＳＥＭ画像およびＥＤＸ測定値である。

【図１１Ｌ】一実施態様に従うＳｉ－グラフェン複合体構造の例のＳＥＭ画像およびＥＤＸ測定値である。

【図１１Ｍ】一実施態様に従うＳｉ－グラフェン複合体構造の例のＳＥＭ画像およびＥＤＸ測定値である。
【図１１Ｎ】一実施態様に従うＳｉ－グラフェン複合体構造の例のＳＥＭ画像およびＥＤＸ測定値である。
【図１１Ｏ】一実施態様に従うＳｉ－グラフェン複合体粉末のＴＧＡ分析プロットである。
【図１２Ａ】一実施態様に従う、犠牲層および炭素コーティングでコーティングしたＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。
【図１２Ｂ】一実施態様に従う、犠牲層および熱分解された炭素でコーティングしたＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。
【図１２Ｃ】一実施態様に従う、犠牲層および乱層グラフェンでコーティングしたＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。
【図１２Ｄ】一実施態様に従う、乱層グラフェンでコーティングし、グラフェンと１つまたは複数のナノ粒子との間に空隙を有するＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。
【図１２Ｅ】一実施態様に従う、熱分解された炭素コーティングでコーティングしたＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。
【図１２Ｆ】一実施態様に従う、炭素と１つまたは複数のナノ粒子との間に空隙を有する、図１２Ｅの熱分解された炭素コーティングでコーティングしたＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。
【図１２Ｇ】一実施態様に従う、グラフェンでコーティングし、グラフェンと１つまたは複数のナノ粒子との間に空隙を有するＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。
【図１２Ｈ】一実施態様に従う、１μｍの平均径のＳｉ犠牲コアから作製された例示のグラフェンシェルのＳＥＭ画像である。
【図１２Ｉ】一実施態様に従う例示のＴＧ－シェルのＳＥＭ画像および対応するＥＤＸマップである。
【図１２Ｊ】更なる実施態様に従う例示のＴＧ－シェルのＳＥＭ画像および対応するＥＤＸトレースを示す。
【図１２Ｋ】一実施態様に従う、多孔質炭素コーティングでコーティングしたＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。
【図１２Ｌ】一実施態様に従う、多孔質グラフェンでコーティングしたＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。
【図１３】図１３Ａは、一実施態様に従う、炭素粒子で覆われたＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。図１３Ｂは、一実施態様に従う、乱層グラフェンでコーティングしたＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。
【図１４】図１４Ａは、一実施態様に従う、炭素粒子およびカーボンブラックナノ粒子で覆われたＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。図１４Ｂは、一実施態様に従う、乱層グラフェンおよび多面体グラフェンナノ粒子でコーティングしたＳｉ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2ナノ粒子の断面概略図である。
【図１５】図１５Ａは、一実施態様に従う、主に中空の多面体グラフェンナノ粒子のＴＥＭ画像である。図１５Ｂは、一実施態様に従う多面体グラフェンクラスターの高解像度のＴＥＭ画像である。図１５Ｃは、一実施態様に従う多面体グラフェンの非常に高い解像度のＴＥＭ画像である。図１５Ｄは、一実施態様に従う、主に中実多面体グラフェンナノ粒子のＴＥＭ画像である。
【図１６】図１６Ａは、一実施態様に従うフレーク状グラフェンの高解像度のＴＥＭ画像である。図１６Ｂは、一実施態様に従うフレーク状グラフェンの非常に高い解像度のＴＥＭ画像である。
【図１７】図１７Ａは、本発明のＳｉ－グラフェン複合材料を使用し得る典型的なリチウ

ムイオン電池の断面概略図である。図１７Ｂは、一実施態様に従う、放電動作中のリチウムイオン電池の断面概略図である。図１７Ｃは、一実施態様に従うＬｉイオン電池の部品の画像である。
【図１８】一実施態様に従う、Ｓｉ－グラフェン複合体、Ｓｉ－熱分解炭素複合体、および純粋なＳｉ材料のサイクル寿命および比容積のプロットである。
【図１９】一実施態様に従う、ケイ素グラフェン複合材料の製造方法を説明するフローチャートである。
【図２０】別の実施態様に従う、ケイ素グラフェン複合材料の製造方法を説明するフローチャートである。
【図２１】別の実施態様に従う、ケイ素グラフェン複合材料の製造方法を説明するフローチャートである。
【発明を実施するための形態】
【００８７】
以下に、特許請求の範囲に記載の各実施形態の例を提供するために、様々な材料、装置、またはプロセスを説明する。以下に記載の実施形態は、特許請求の範囲に記載の実施形態を限定するものではなく、特許請求の範囲に記載の実施形態は、以下に記載されるものとは異なる材料、プロセスまたは装置を対象とすることができる。特許請求の範囲に記載の実施形態は、以下に記載されるいずれか１つの装置またはプロセスの特徴の全てを有する材料、装置またはプロセスに限定されず、または以下に記載される材料または装置の複数または全てに共通する特徴にも限定されない。
【００８８】
複数の構成要素が互いに関係する実施形態の説明は、そのような構成要素がすべて必要であることを意味するものではない。むしろ、本開示の多種多様な可能な実施形態を説明するために、様々な任意の構成要素が記載されている。
【００８９】
さらに、プロセスステップ、方法ステップ、アルゴリズム等は、（本開示及び／又は特許請求の範囲において）連続的な順序で記載される場合があるが、このようなプロセス、方法及びアルゴリズムは、代替的な順序で動作するように構成される場合がある。換言すれば、記載され得るステップの任意の順序または順序は、必ずしもステップをその順序で実行する要件を示すものではない。本明細書に記載されるプロセスのステップは、実用的であればどのような順序で実行されてもよい。さらに、いくつかのステップは同時に実行されてもよい。
【００９０】
単一の装置又は物品が本明細書に記載されている場合、複数の装置／物品（それらが協働するか否かにかかわらず）が単一の装置／物品の代わりに使用され得ることは、容易に明らかであろう。同様に、本明細書において複数の装置又は物品（それらが協働するか否かを問わない）が記載されている場合、単一の装置／物品が複数の装置又は物品の代わりに使用されてもよいことは容易に明らかであろう。
【００９１】
以下は、一般にグラフェンおよびシリコンをベースとする材料に関し、より詳細には、リチウムイオン電池に使用される、またはリチウムイオン電池用アノードとして使用されるグラフェンおよびシリコンをベースとする材料に関する。
【００９２】
フラッシュジュール加熱でグラフェンを製造する方法は、Ｎａｔｕｒｅ誌に開示されている（Ｌｕｏｎｇ，Ｄ．Ｘ．，Ｂｅｔｓ，Ｋ．Ｖ．，Ａｌｇｏｚｅｅｂ，Ｗ．Ａ．，Ｓｔａｎｆｏｒｄ，Ｍ．Ｇ．，Ｋｉｔｔｒｅｌｌ，Ｃ．，Ｃｈｅｎ，Ｗ．，Ｓａｌｖａｔｉｅｒｒａ，Ｒ．Ｖ．，Ｒｅｎ，Ｍ．，ＭｃＨｕｇｈ，Ｅ．Ａ．，Ａｄｖｉｎｃｕｌａ，Ｐ．Ａ．ａｎｄ　Ｗａｎｇ，Ｚ．，２０２０）。ジュール加熱によるグラフェンの製造に関する追加の詳細は、米国特許出願番号第６３／２４６，４２４号の優先権を主張する、２０２２年０９月２１日出願の国際出願番号ＣＡ２０２２０５１４０６に開示されており、こ

れらは参照により本明細書に組み込まれる。この開示には、グラフェン－シリコン複合材料を製造するツールの１つとして、フラッシュジュール加熱プロセスが記載されている。

【００９３】

「グラフェン」という用語は、結晶性の層状ｓｐ２結合炭素原子からなる材料を指す。一実施形態では、グラフェン材料は１原子厚の平面シートを含む。一実施形態では、グラフェン材料は、１原子厚の平面シートの複数の層を含む。グラフェン材料は、ハニカム結晶格子に高密度に充填されたシートを含み、さらに、内部シートの少なくとも大部分にわたって炭素原子および芳香族結合の無傷の環構造を含むことができる。グラフェン材料は、炭素原子の顕著な酸化修飾を欠くことがある。グラフェンは、ＯＨ、ＣＯＯＨ、エポキシドなどの酸素含有基の程度が低いという点で、酸化グラフェンと区別できる。

【００９４】

一実施態様では、グラフェンは、２個～数百個の個々のグラフェンシェルが入れ子構造になっている。入れ子構造のグラフェンシェルは、中空コアであってもよいし、中実であってもよい。入れ子構造のグラフェンシェルは、３次元多面体構造（サッカーボールのような）であってもよいし、球形が主体であってもよい。一部の実施形態では、グラフェンは、主に、直径が１００ナノメートル～１０数μｍの球形である。

【００９５】

「グラフェン単層」という用語は、単一層のグラフェンであるグラフェンを指す。「非常に少ない層のグラフェン」という用語は、１～３層のグラフェンであるグラフェンを指す。「数層グラフェン」という用語は、２～５層のグラフェンであるグラフェンを指す。「多層グラフェン」という用語は、２～１０層のグラフェンであるグラフェンを指す。

【００９６】

乱層（乱層）グラフェン（ＴＧ）」とは、グラフェン層間にほとんど秩序がないグラフェンを指す。一実施形態では、乱層グラフェンは、グラフェン層間にランダムな秩序を有する。一実施形態では、乱層グラフェンは、互いにランダムにねじれているグラフェンシートを有する。乱層グラフェンは、配向が互いにずれているグラフェン層を有する。ＴＧのグラフェン層はＡ－Ｂ積層（Ａ－Ｂ積層はベルナル積層とも呼ばれる）ではない。その代わりに、乱層グラフェンでは、隣接するグラフェン層の配向が互いにずれている。グラフェン層間の秩序を表す他の用語としては、配向ずれ、ねじれ、回転、回転断層、弱結合などがある。

【００９７】

乱層・グラフェンの回転積層は、層間結合を緩和し、面間隔を広げるのに役立ち、その結果、同程度の重量で比較した場合、競合他社のグラフェン構造に比べて優れた物理的特性が得られる。隣接する層の積層方向の微妙な違いは、製品の性能特性に重要な違いをもたらす。乱層・グラフェンで明らかになる重要な性能上の利点は、多層グラフェン構造が少数の個々のグラフェン層に分離しやすく、グラフェン層が再カップリングしない傾向があることである。グラフェンの乱層な性質は、ラマン分光法、走査電子顕微鏡法（ＳＥＭ）、透過電子顕微鏡法（ＴＥＭ）、選択領域電子線回折法（ＳＡＥＤ）、走査透過型電子顕微鏡法（ＳＴＥＭ）、エネルギー分散Ｘ線分光法（ＥＤＸ）、原子間力顕微鏡法（ＡＦＭ）、Ｘ線回折法（ＸＲＤ）などによって観察、確認することができる。

【００９８】

ジュール加熱プロセスの結果、主に生成されるＴＧには、フレーク状の乱層・グラフェン構造（ＦＴＧ）と多面体状の乱層・グラフェン構造（ＰＧ）という２つの優勢な形態がある。

【００９９】

多面体グラフェンは、多面体ケージを形成するグラフェンの閉じた形態であり、複数のケージがであり、に入れ子になっている。球状のケージも可能である。場合によっては、多面体グラフェンナノ粒子は空隙を有する（中空である）。また、中実である場合もある（空隙がない）。典型的なＰＧグラフェンは、（直径）サイズが２０ｎｍ～２００ｎｍであり、層厚が２層から１００層以上である。多面体グラフェンナノ粒子は、数ｎｍから数

μｍの長さの複数のＰＧナノ粒子からなる分岐構造で自己組織化することができる。

【０１００】

「炭素源」という用語は、一般に、グラフェン材料、好ましくは乱層グラフェンに変換され得るいずれの炭素系材料も指す。炭素源は、粉末状または炭素コーティングなどのいずれの形態であってもよい。炭素源としては、石油コークス、タイヤカーボンブラック、カーボンブラック、冶金コークス、プラスチック灰、プラスチック粉末、挽いたコーヒー、無煙炭、石炭、コーンスターチ、松樹皮、ポリエチレンマイクロワックス（ｍｉｃｒｏｗａｘ）、ワックス、セルロース、ナフテン油、アスファルテン、およびギルソナイトが挙げられるが、これらに限定されない。

【０１０１】

「ケイ素ナノ粒子」という用語は、ケイ素、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、またはそれらのいずれの組み合わせから主に製造されたナノ粒子を指す。SiO_x系材料、ＳｉＣ、およびＳｉ－Ｏ－Ｃ系材料も含まれる。ＳｉＣ材料は、リチウム貯蔵能力を有することが知られており、電池用途に使用されるβ－ＳｉＣであってもよい。シリコン系ナノ粒子は、非晶質、結晶質、またはそれらの組み合わせであってもよい。シリコン系ナノ粒子は球状であってもよいし、不規則な形状であってもよい。シリコン系ナノ粒子は、棒状、ナノワイヤ状または２次元構造であってもよい。シリコン系ナノ粒子は、ナノポーラス、メソポーラス、またはマイクロポーラスであってもよい。リチウムイオン電池のアノードに使用される典型的なシリコン系ナノ粒子の直径は５ｎｍから数μｍである。

【０１０２】

図１Ａを参照すると、一実施態様に従う多面体グラフェン（ＰＧ）ナノ粒子１０１の断面概略図が示されている。多面体グラフェンナノ粒子１０１は、多面体グラフェンナノ粒子の断面が多面体形状であるように構成されている。多面体グラフェンナノ粒子は、グラフェン、特に、乱層グラフェンから構成される。

【０１０３】

多面体グラフェン（ＰＧ）ナノ粒子１０１は、カーボンブラックナノ粒子を多面体乱層グラフェンナノ粒子１０１に変換するジュール加熱プロセスによって得られ得る。多面体グラフェンは、初期のＣＢ原料の形態および材料組成に応じて、フラッシュジュール加熱後に中空１０１または中実ナノ粒子（１２１）であり得る。

【０１０４】

図１Ｂを参照すると、一実施態様に従う、中空のＰＧ－Ｓｉ系複合体１１０の断面概略図が示されている。中空のＰＧ－Ｓｉ複合体１１０は、中空の多面体グラフェンナノ粒子１１１を含む。中空の多面体グラフェンナノ粒子１１１は、図１Ａの多面体グラフェンナノ粒子１０１であり得る。

【０１０５】

中空の多面体グラフェンナノ粒子１１１は、空隙１１４を含む（中空である）。空隙１１４は、空隙が中空多面体グラフェンナノ粒子１１１の内部にあるように、中空多面体グラフェンナノ粒子１１１よりもサイズが小さい。中空多面体グラフェンナノ粒子１１１は、ケイ素堆積１１２で少なくとも部分的に被覆され、中空ＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０を形成する。中空ＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０は、概してＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０と呼ばれることがある。ＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０は、Ｌｉイオン電池のアノードに使用するのに適している。

【０１０６】

ケイ素堆積１１２は、Ｓｉ、SiO_x（$x<2$）またはSiO_2であり得る。ケイ素堆積１１２がＳｉである場合、ＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０はＰＧ－Ｓｉ複合材料と呼ばれることがある。制御された厚さ、結晶化度および純度を有するケイ素、SiO_x、およびSiO_2コーティングを堆積させる技術は、ケイ素、SiO_x、およびSiO_2の化学蒸着（ＣＶＤ）の当業者に周知である。Ｓｉ堆積の一例では、シランガスをプロセスガスとして使用し、他のキャリアガスおよびドーピングガスを添加し得る。他の堆積方法としては、プラズマ励起化学蒸着（ＰＥＣＶＤ）プロセスが挙げられる。本開示では、ケイ素、

ＳｉＯ$_x$、およびＳｉＯ$_2$という語を互換可能かつ制限なく使用することができる。

【０１０７】

ここで図１Ｃを参照すると、一実施態様に従う、中実ＰＧ－Ｓｉ系複合材料１２０の断面概略図が示されている。中実ＰＧ－Ｓｉ系複合材料１２０は、中実多面体グラフェンナノ粒子１２１を含む。中実多面体グラフェンナノ粒子１２１は、図１Ａの多面体グラフェンナノ粒子１０１であり得る。中実多面体グラフェンナノ粒子１２１は、空隙１１４を含まない。中実ＰＧ－Ｓｉ系複合材料１２０は、その他の点では、図１Ｂの中空のＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０と同様に構成されている。中実ＰＧ－Ｓｉ系複合材料１２０は、概してＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０と呼ばれることがある。

【０１０８】

図２Ａを参照すると、球状グラフェンナノ粒子２０１の断面概略図が示されている。球状グラフェンナノ粒子２０１は、球体として構成されている。球状グラフェンナノ粒子２０１は、その他の点では、多角形グラフェンナノ粒子１０１と同様に構成されている。

【０１０９】

ここで図２Ｂを参照すると、中空のＳＧ－Ｓｉ系複合材料２１０の断面概略図が示されている。中空のＳＧ－Ｓｉ系複合材料２１０は、中空の球状グラフェンナノ粒子２１１を含む。中空の球状グラフェンナノ粒子２１１は、図２Ａの球状グラフェンナノ粒子２０１であり得る。球状中空ＳＧ－Ｓｉ系複合材料２１０は、その他の点では、図１Ｂの中空のＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０と同様に構成されている。中空のＳＧ－Ｓｉ系複合材料２１０は、概して、ＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０と呼ばれることがある。

【０１１０】

ここで図２Ｃを参照すると、一実施態様に従う、中実ＳＧ－Ｓｉ系複合材料２２０の断面概略図が示されている。中実ＳＧ－Ｓｉ系複合材料２２０は、中実球状グラフェンナノ粒子２２１を含む。球状グラフェンナノ粒子２２１は、図２Ａの球状グラフェンナノ粒子２０１であり得る。中実ＳＧ－Ｓｉ系複合材料２２０は、その他の点では、図１Ｃの中実ＰＧ－Ｓｉ系複合材料１２０と同様に構成されている。中実ＳＧ－Ｓｉ系複合材料２２０は、概して、ＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０と呼ばれることがある。

【０１１１】

多数のＰＧ－Ｓｉ系複合材料ナノ粒子１１０からなる粉末が、Ｌｉイオン電池用アノードでの使用に適している。いずれのＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０や、中空のＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０、中実ＰＧ－Ｓｉ系複合材料１２０、中空のＳＧ－Ｓｉ系複合材料２１０および中実ＳＧ－Ｓｉ系複合材料２２０などの複数のＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０の組み合わせをＬｉイオン電池用アノードとして使用し得る。本開示の図では、多面体グラフェンの形態について、球状と六角形、または中空と中実の図示を、何ら制限なく互換的に使用することができる。

【０１１２】

Ｌｉイオン電池用アノード材料としてＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０を用いる１つの利点は、グラファイト、炭素またはカーボンブラックから作製された類似の試料と比較して、多面体グラフェンナノ粒子の機械的強度が高いことである。アノードのリチオ化プロセス中に２００～３００％膨張することから、ケイ素コーティングの破壊を防ぐのに高い粒子強度が必要である。Ｌｉイオン電池用アノード材料としてのＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０の別の利点は、非晶質炭素またはカーボンブラックの電気伝導性と比較して、結晶性多面体グラフェンナノ粒子の電気伝導性が高いことである。

【０１１３】

図３Ａを参照すると、一実施態様に従う中空の多面体グラフェンナノ粒子３００の断面概略図が示されている。中空の多面体グラフェンナノ粒子３０１は、図１Ａの中空の多面体グラフェンナノ粒子１０１と同様に構成されている。

【０１１４】

ここで図３Ｂを参照すると、更なる実施態様に従う、充填されたＰＧ－Ｓｉ系複合材料３１０の断面概略図が示されている。中空の多面体グラフェンナノ粒子３０１は、ケイ素

堆積３０２で充填され、コーティングされて、ＰＧ－Ｓｉ系複合材料３１０を形成する。一部の例では、中空の多面体グラフェンナノ粒子３０１は、ケイ素堆積３０２で部分的にのみ充填される。他の例では、多面体グラフェンナノ粒子３０１は、ケイ素堆積３０２で部分的にのみコーティングされる。ＰＧ－Ｓｉ系複合材料３１０は、その他の点では、図１Ｂの中空のＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０と同様に構成されている。充填されたＰＧ－Ｓｉ系複合材料３００は、概して、ＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０と呼ばれることがある。交互に、SiO_x（ｘ＜２）またはSiO_2充填されたＰＧ－Ｓｉ系複合材料は、概してＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０とも呼ばれる。

【０１１５】

ケイ素の充填を達成するために、蒸着速度、蒸着温度、キャリアガスの選択など、ケイ素堆積のための標準的な化学蒸着技術および改良された化学蒸着技術を使用することができる。ＰＧの空隙にケイ素の充填を可能にする１つの方法は、選択的炭素活性化の助けを借りて多面体グラフェンナノ粒子を部分的に開口させることである。

【０１１６】

図４Ａを参照すると、一実施態様に従う、中空の多面体グラフェンナノ粒子４０１の断面概略図が示されている。多孔質多面体グラフェンナノ粒子４０１のグラフェンシェル４０３は、孔４０５を含む。孔４０５は、グラフェンシェル４０３を貫通しない浅い孔であり得る。さらに、孔４０５は、グラフェンシェル４０３を貫通し、グラフェンナノ粒子４０１の空隙に部分的に連通する深い孔であり得る。多孔質多面体グラフェンナノ粒子４０１は、その他の点では、図１Ａの多面体グラフェンナノ粒子１０１と同様に構成されている。

【０１１７】

ここで図４Ｂおよび４Ｃを参照すると、更なる実施態様に従う、多孔質であり、コーティングされたＰＧ－Ｓｉ系複合材料４１０、４２０の断面概略図が示されている。多孔質かつコーティングされたＰＧ－Ｓｉ系複合材料４１０、４２０は、孔４０５内および多孔質多面体グラフェンナノ粒子４０１の表面上に堆積されて多孔質かつコーティングされたＰＧ－Ｓｉ系複合材料４００を形成するケイ素堆積４０２を含む。ケイ素堆積４０２は、図１Ｂのケイ素堆積１１２と同様に構成されている。一部の例では、多孔質多面体グラフェンナノ粒子４０１の孔４０５は、ケイで部分的にのみ充填される。他の例では、グラフェンナノ粒子４０１の外面は、ケイで部分的にのみコーティングされる。多孔質多面体グラフェンナノ粒子４０１は、多孔質かつコーティングされたＰＧ－Ｓｉ系複合材料４１０のように中空であってもよいし、多孔質かつコーティングされたＰＧ－Ｓｉ系複合材料４２０のように中実４２１であってもよい。多孔質かつコーティングされたＰＧ－Ｓｉ系複合材料４１０、４２０は、概してＰＧ－Ｓｉ系複合材料１１０と呼ばれる。

【０１１８】

一実施態様では、多孔質グラフェンシェル４０３は、多面体グラフェンナノ粒子４０１を直接化学的または物理的に活性化処理して、グラフェン上に孔４０５を生成することによって得られてもよい。別の実施態様では、多孔質表面は、まず化学的または物理的活性化プロセスを用いてカーボンブラックナノ粒子を多孔質にし、次いでジュール加熱プロセスで多孔質カーボンブラックナノ粒子を多孔質多面体グラフェンナノ粒子４０１に変換することによって得られてもよい。

【０１１９】

炭素およびグラフェン材料の多孔質を得るための化学的活性化は、一般に、CO_2およびCOガスへの変換を促進するために、ＮａＯＨ、ＫＯＨ、H_3PO_4、$ZnCl_2$、または$FeCl_3$などの活性化剤の存在下で、４５０～９００℃で行われて、ナノ細孔４０５を作製する。別の実施態様では、多孔質表面は、炭素またはグラフェン材料に孔４０５を生成することが知られている物理的活性化プロセスによって得られてもよい。物理的活性化プロセスは、水蒸気、CO_2、またはO_2などの化学物質を、該化学物質に応じて約３００～９００℃の範囲内の温度で用いるガス化プロセスである。一部の例では、グラフェン表面をまず酸化して、活性化がより効率的に働く欠陥を作製する必要があり得る。多

孔質炭素およびグラフェン材料を製造する別の方法は、水熱プロセス反応において酸化性液体を使用する。多孔質炭素およびグラフェン材料を製造するさらに別の方法は、ボールミル粉砕技術などの機械的粉砕を用いる。

【０１２０】

多面体グラフェンの製造に好都合な原料は、ｃｃ／１００ｇの吸油量（ＯＡＮ）とm^2／ｇの表面積で測定されるさまざまな分岐構造を持つカーボンブラックである。すべてではないにせよ、カーボンブラックの大部分は球状の形態を持ち、直径は２０ｎｍ～３００ｎｍで、一般的に分岐構造を形成しており、その分岐構造はより小さいものからより複雑なものまであり、長さは単一のＣＢナノ粒子から数μｍの長さの構造までである。ＣＢナノ粒子間の結合は構造的なもので、多くの工業用フライス工具では壊れにくい。以下にさらに説明する図１５Ｂは、そのような例の一つを示している。

【０１２１】

図５Ａを参照すると、一実施態様に従う分岐構造５００の断面概略図が示されている。分岐構造の多面体グラフェンナノ粒子５０２は、構造的に一緒に接合されている。多面体グラフェンナノ粒子５０２の分岐構造５００を得る１つの方法は、分岐したカーボンブラックナノ粒子構造を、出発ＣＢ材料と同様の形状および形態を有する分岐した多面体乱層グラフェンナノ粒子構造に変換するジュール加熱プロセスによるものであり得る。多面体グラフェンナノ粒子５０２は、図１Ａ～図４Ａの多面体グラフェンナノ粒子１０１、２０１、３０１および４０１であり得る。分岐構造５００の多面体グラフェンナノ粒子５０２は、単一の機械的構造として機能する。分岐構造５００は個々のナノ粒子間で導電性を有する。説明のため、多面体は球体として描かれている。

【０１２２】

図５Ｂを参照すると、一実施態様に従う、分岐したＰＧ－Ｓｉ複合材料５０４の断面概略図が示されている。分岐状ＰＧ－Ｓｉ複合材料５０４は、分岐構造５００を含む。分岐状ＰＧ－Ｓｉ複合材料５０４は、分岐構造５００の外面５０３上に堆積したケイ素堆積５０２をさらに含む。分岐状ＰＧ－Ｓｉ複合材料５０４の構造は、個々の炭素またはグラフェンナノ粒子の集合体よりも機械的に安定で、より優れた電気伝導性を有するアノードを形成するのに有益である。多面体グラフェンナノ粒子５０２は、中空であっても中実であってもよく、多孔質であってもそうでなくてもよく、ＳｉまたはＳｉO_x（ｘ＜２）またはＳｉO_2またはそれらのいずれの組み合わせでコーティングされていてもよい。

【０１２３】

ここで図６Ａを参照すると、一実施態様に従う導電性マトリックス６００の断面概略図が示されている。導電性マトリックス６００は、複数の分岐構造５００を含む。導電性マトリックス６００の複数の分岐構造５００は、単一の機械的構造として機能する。導電性マトリックス６００は、多数の分岐構造５００の混合および絡み合いによって形成され得る。一部の例では、マトリックスを圧縮して、分岐構造５００のより良好な絡み合いを形成してもよい。一部の例では、金属ベースまたはポリマーベースの結合を適用して、分岐構造５００をマトリックス６００に結合してもよい。

【０１２４】

ここで図６Ｂを参照すると、一実施態様に従うＰＧ－Ｓｉ複合マトリックス６１０の断面概略図が示されている。ＰＧ－Ｓｉ複合マトリックス６１０は、導電性マトリックス６００の表面６０３上に堆積されたケイ素堆積６０２を含む。分岐構造５００のランダム性により、マトリックスは、イオンの自由な流れを可能にするために本質的にマクロ多孔質である。ＰＧ－Ｓｉ複合マトリックス６１０は、電子やイオンの流れを損なうことなく、電池アノードの密度をさらに高めるために圧縮することができる。図６に示すナノ粒子は、中空であっても中実であってもよく、多孔質であってもそうでなくてもよく、ＳｉまたはＳｉO_x（ｘ＜２）またはＳｉO_2およびそれらのいずれの組み合わせでコーティングされていてもよい。

【０１２５】

ケイ素は、理論容量（４２００ｍＡｈ　g^{-1}）が最も高いことから、非常に有望な代

替のアノード材料である。しかしながら、リチオ化／脱リチオ化プロセス中に、ケイ素は最大３００％という極端な体積変化を起こし、ケイ素を破壊する傾向がある。本開示のＰＧ－Ｓｉ複合材料を組み込むことで、膨張に関連する問題が軽減または解消される。しかしながら、ＳｉＯおよびSiO_2の低材料膨張のためにＳｉの高い比容量を妥協するか、またはＳｉＯおよびSiO_2との不要な固体電解質間相（ＳＥＩ）形成に対するより優れた耐性を妥協するように、電池アノードの設計においてＳｉＯおよびSiO_2などの代替ケイ素材料を使用することに利点がある（Ａｌ Ｊａ’ｆａｒａｗｙ，Ｍ．Ｓ．，Ｈｉｋｍａｈ，Ｄ．Ｎ．，Ｒｉｙａｄｉ，Ｕ．ｅｔ ａｌ．Ａ Ｒｅｖｉｅｗ： Ｔｈｅ Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ ｏｆ SiO_2／Ｃ Ａｎｏｄｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ｆｏｒ Ｌｉｔｈｉｕｍ－Ｉｏｎ Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ．Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｎ．Ｍａｔｅｒ．５０，６６６７－６６８７（２０２１）．ｈｔｔｐｓ：／／ｄｏｉ．ｏｒｇ／１０．１００７／ｓ１１６６４－０２１－０９１８７－ｘ）。SiO_2はＳｉ（３００％）に比べて膨張体積が小さく（１００％）、理論容量が高い（１９６５ｍＡｈ／ｇ）。ＳｉＯは、膨張体積が１５０％であり、理論容量が２４００ｍＡｈ／ｇである。したがって、Ｓｉ、ＳｉＯ、SiO_x（ｘ＜２）、SiO_2を組み込んだ複合材料設計の必要性がある。

【０１２６】

図７Ａを参照すると、更なる実施態様に従うＰＧ－Ｓｉ－SiO_2複合材料７００が示されている。ＰＧ－Ｓｉ－SiO_2複合材料７００は、Ｓｉの活性層７０２と、Ｓｉ活性層７０２上にSiO_x（ｘ＜２）またはSiO_2の保護層７０４でコーティングされているＰＧコア７０１を含む。SiO_x（ｘ＜２）およびSiO_2層７０４の形成は、Ｓｉ層７０２を酸化もしくは熱アニールすることによって、またはＣＶＤもしくはＰＥＣＶＤなどの別のSiO_2もしくはSiO_x堆積プロセスによって達成し得る。

【０１２７】

図７Ｂを参照すると、一実施態様に従うＰＧ－Ｓｉ－SiO_2－Ｃ複合材料７１０の断面概略図が示されている。ＰＧ－Ｓｉ複合ナノ粒子の潜在的な問題の１つは、２つのＰＧ－Ｓｉ複合材料ナノ粒子の間の接触がケイ素対ケイ素またはSiO_2対SiO_2の接触であることである。この接触はナノ粒子間の電気伝導性を低下させる。ＰＧＳｉ－SiO_2－Ｃ複合材料７１０は、図７ＡのＰＧ－Ｓｉ－SiO_2複合材料７００と同様に構成されている。ＰＧ－Ｓｉ－SiO_2－Ｃ複合材料７１０は、導電性炭素膜７１２をさらに含む。導電性炭素膜７１２は、SiO_x（ｘ＜２）またはSiO_2の保護層７０４の外面７１３を少なくとも部分的にコーティングする。炭素膜７１２は、ＰＧＳｉ－SiO_2ナノ粒子間の導電性を有益に改善する。

【０１２８】

導電性炭素膜を、アセチレンガス加熱によってＰＧ－Ｓｉ－SiO_2複合材料７００上にコーティングして、ＰＧ－Ｓｉ－SiO_2－Ｃ複合材料７１０を形成し得る。炭素源（炭素、グラフェン、ＰＧ、炭素ナノチューブ）を用いるＰＧ－Ｓｉ－SiO_2複合材料７００の機械的ボールミル粉砕が導電性炭素コーティングの別の方法である。炭素コーティングの他の方法も可能である。

【０１２９】

ここで図７Ｃを参照すると、一実施態様に従うＰＧ－Ｓｉ－Ｃ複合材料７２０の断面概略図が示されている。ＰＧ－Ｓｉ複合材料の外側のケイ素表面７２３は、は、導電性炭素膜７１２で少なくとも部分的にコーティングされて、ＰＧ－Ｓｉ－Ｃ複合材料７２０を形成する。導電性炭素膜は、ＰＧ－Ｓｉナノ粒子間の導電性を有益に改善する。導電性炭素膜７１２は、図１Ａ～図６Ｂに記載のプロセスおよび複合材料と共に実施することもできる。

【０１３０】

図８Ａを参照すると、一実施態様に従うＳｉナノ粒子８０１の断面概略図が示されている。Ｓｉナノ粒子８０１は、Ｓｉ、SiO_x（ｘ＜２）、またはSiO_2から構成される。出発Ｓｉナノ粒子８０１の直径は５ｎｍ～数μｍである。好ましくは、Ｓｉナノ粒子は５０ｎｍ超５００ｎｍ未満である。Ｓｉナノ粒子８０１は、ナノ粒子およびマイクロ粒子

に見られる球形または不規則な形状であり得る。

【０１３１】

図８Ｂを参照すると、カーボンブラック（ＣＢ）ナノ粒子８０２で少なくとも部分的に覆われたＳｉナノ粒子８０１が示されている。好ましくは、ＣＢナノ粒子８０２の直径は、Ｓｉナノ粒子８０１の直径より小さい。ＣＢナノ粒子８０２の直径は、Ｓｉナノ粒子８０１の直径より５倍～１０倍小さいことがさらに好ましい。被覆は、ボールミル粉砕またはブレード／ディスク粉砕などの乾燥粉末の機械的混合によって達成し得る。

【０１３２】

ここで図８Ｂおよび８Ｃを参照すると、一実施態様に従うＳｉ－ＰＧ複合材料８１０が示されている。Ｓｉ－ＰＧ複合材料８１０は、多面体グラフェンコーティング８１２をさらに含む。多面体グラフェンコーティング８１２は、Ｓｉナノ粒子８０１上にある。多面体グラフェンコーティング８１２は、ジュール加熱プロセスによって達成される。

【０１３３】

ジュール加熱プロセスには、カーボンブラック（ＣＢ）ナノ粒子８０２で覆われたＳｉナノ粒子８０１のような、ＳｉとＣＢのバルク粉末混合物のジュール加熱が含まれる。バルク粉末混合物では、ＣＢ８０２の一部はＳｉナノ粒子８０１を覆い、一部はＳｉナノ粒子８０１の近傍にある。フラッシュジュール加熱プロセスにおいて、ＣＢ８０２とＳｉナノ粒子８０１の混合物は２０００℃以上に急速に加熱される。この加熱により、ＣＢナノ粒子８０２は多面体グラフェンナノ粒子８１２に変換される。一部のＰＧ８１２は少なくとも部分的にＳｉナノ粒子８０１をコーティングし、Ｓｉ－ＰＧ複合材料８１０を形成する。他のＰＧ８１２は混合物中に付着しないままである。付着していないＰＧ８１２は導電性フィラーとして作用する。付着したＰＧ８１２の割合は、Ｓｉ８０１とＣＢ８０２の質量比に依存する。Ｓｉ８０１：ＣＢ８０２の質量比は、８０：２０～２０：８０であることが好ましい。本実施形態のＳｉコア８０１は、ＳｉＯ、SiO_x（ｘ＜２）またはSiO_2またはそれらのいずれの組み合わせであり得る。

【０１３４】

図８Ｄを参照すると、更なる実施態様に従うＳｉ－ＰＧ複合材料８２０が示されている。Ｓｉ－ＰＧ複合材料８２０のＳｉコア８２１は、ＳｉＯ、SiO_x（ｘ＜２）またはSiO_2層８２２を有するＳｉコア８０１の複合体である。このような構成は、上記のＳｉＯおよびSiO_2の特性の利点をもたらす。

【０１３５】

Ｌｉイオン電池用アノード材料としてＳｉ－ＰＧ複合材料８２０を用いる１つの利点は、炭素またはカーボンブラックから作製された同様のシェル被膜と比較して、Ｓｉを覆う多面体グラフェンシェルが高い機械的強度を有することである。別の利点は、カーボンやカーボンブラックと比較してグラフェンの導電性が高いことである。Ｓｉナノ粒子をグラフェンシート上に緩く分散させた既知の複合材料に対する開示されたＳｉ－ＰＧ複合材料８２０の別の利点は、ＳｉとＰＧが一緒に結合しており、一緒に膨張、収縮できることである。

【０１３６】

図９Ａを参照すると、一実施態様に従う、例示のSiO_2－複合材料９００のＳＥＭ画像が示されている。SiO_2－複合材料９００は、図８ＣのSiO_2－複合材料８１０の一例である。SiO_2－複合材料９００は、SiO_2－ＰＧ複合材料の単一粒子である。不明瞭なSiO_2ナノ粒子９０１は５００ｎｍであり、SiO_2ナノ粒子９０１を覆うＰＧ９０２の平均直径は４０ｎｍ～６０ｎｍである。

【０１３７】

ここで図９Ｂを参照すると、クラスターSiO_2－ＰＧ複合材料９１０が示されている。不明瞭なSiO_2クラスター９０３は、いくつかのSiO_2ナノ粒子９０１を含む。SiO_2－ＰＧ複合材料のクラスター９１０は、図８ＢのようなＣＢで、不明瞭なSiO_2ナノ粒子９０３のクラスターをコーティングすることによって得られる。SiO_2－ＰＧナノ粒子９１０のクラスターは、図８Ｃのようなジュール加熱プロセスによってＣＢを変

換することによってさらに得られる。

【０１３８】

図１０Ａおよび１０Ｂを参照すると、図９Ａの個々のSiO_2－ＰＧ複合材料９００および図９ＢのクラスターSiO_2－ＰＧ複合材料９１０のＥＤＸ分析の結果がそれぞれ示されている。ＥＤＸ結果は、Ｓｉ、ＣおよびＯの存在を示し、およその原子質量が、図１０Ａの分析ではＳｉ：Ｃ：Ｏ＝６５：２０：１５、図１０Ｂの分析ではＳｉ：Ｃ：Ｏ＝８０：１５：５であり、支配的な原子質量はケイ素である。この結果は、ジュールフラッシングプロセス中に酸素の一部が消費されたため、SiO_2の一部がＳｉおよびＳｉＣに変換されたことを示す。

【０１３９】

図１１Ａを参照すると、一実施態様に従う出発Ｓｉナノ粒子１１０１の断面概略図が示されている。Ｓｉナノ粒子１１０１は、図８ＡのＳｉナノ粒子８０１であり得る。本実施態様のＳｉナノ粒子１１０１は、直径が１０～１００ｎｍ、または１００～１０００ｎｍ、または１μｍ～２０μｍであり得る。本実施態様のケイ素ナノ粒子１１０１は、球状、不規則な粒子状、棒状、ナノワイヤ状、または２次元構造の形状であってもよい。本発明のケイ素ナノ粒子１１０１は、孤立した粒子であってもよいし、１００ｎｍ～数μｍの大きさに広がり得る分岐構造を有するナノ粒子の集合体であってもよい。Ｓｉナノ粒子１１０１の表面１１０３は、平滑であっても、ナノ多孔質であっても、マイクロ多孔質であってもよい。

【０１４０】

図１１Ｂを参照すると、炭素コーティングしたＳｉナノ粒子１１１０の断面概略図が示されている。Ｓｉナノ粒子１１０１は、Ｓｉナノ粒子１１０１の上に炭素１１１２の層でコーティングされている。炭素の堆積方法によっては、炭素１１１２の層は主に非晶質である。非晶質炭素とは、低結晶構造であるか、かつ／またはｓｐ３炭素の割合が高い炭素を指す場合がある。炭素１１１２の層は、炭素をグラフェンに変換することができる後続のフラッシュジュール加熱プロセスの原料として機能する。ジュール加熱プロセスに適するように、非晶質炭素層１１１２は、図１１Ｃに示すように、導電性を高めるためにさらに加工されてもよい。しかしながら、炭素層１１１２が十分に導電性であれば、すでにジュール加熱に適している場合もある。

【０１４１】

一例では、コーティングプロセスの工程は、Ｓｉナノ粒子１１０１上に炭素１１１２を直接形成することによって達成することができる。Ｓｉナノ粒子１１０１上への直接的な炭素コーティングの一例は、チューブオーブンまたはロータリーオーブン内でのアセチレンガスによるものである。他の炭化水素またはアルコールからの炭素の熱分解を伴う他の炭素堆積プロセスも適用可能である。直接的な炭素コーティングの別の例としては、反応器内のＳｉナノ粒子１１０１の存在下での、水溶液中のグルコース（またはスクロースもしくはフルクトースもしくは他の炭水化物）の水熱炭化の使用が挙げられる。典型的な反応では、５ｇのグルコースを４質量％のＳｉナノ粒子を含む１００ｍＬの水に溶解し、テフロン（登録商標）加工された水熱反応器中で１８０℃で２時間加熱する。遊離液体を除去し、スラッジを濾過し、粉末を乾燥させると、炭素で被覆されたＳｉナノ粒子１１１０の粉末が得られる。

【０１４２】

別の例では、炭素コーティング１１１２は、Ｓｉナノ粒子１１０１上に高炭素材料をコーティングし、その後高炭素材料を炭素に変換することによって間接的に達成することができる。いくつかの例では、高炭素材料は、１０％超の炭素含有量を含む任意の材料を含むことができ、酸素、水素、窒素などの他の材料も含む。高炭素材料を炭素に変換する他の中間プロセス工程には、液体および固体分散、スプレーコート、スピンコート、蒸着（高真空、低真空、化学的または物理的）、乾燥またはオーブン加熱が含まれ得る。高炭素コーティングの一例として、Ｓｉナノ粒子上にポリマーまたはモノマーの膜がある。このようなポリマーのひとつにアクリルがある。コーティングは、スピンコーティングやスプ

レーコーティングで行うことができる。

【０１４３】

ここで図１１Ｃを参照すると、一実施態様に従う、熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１１２０の断面概略図が示されている。図１１Ｂの炭素コーティングＳｉナノ粒子１１１０を、主に非晶質炭素が主にグラフェンに変換されるジュール加熱プロセスに適するようにするには、その後の熱分解プロセスが必要である。その後の熱分解プロセスは、図１１Ｂの炭素コーティング１１１２の導電性を高めるか、かつ／または非炭素不純物、有機不純物、無機不純物、および炭化水素を除去する。いくつかの例では、熱分解プロセスは、コーティングの炭素含有量を、熱分解プロセスが実施される前よりも多い量まで増加させることができる。Ｓｉナノ粒子１１０１を覆う炭素コーティング１１１２は、不活性雰囲気中、６００～９００℃で数時間熱分解され、導電性炭素コーティング１１２２が得られる。ジュール加熱に好適な炭素コーティングＳｉ粉末の好ましい抵抗率は、国際出願日が２０２２年９月２１日であるＭａｎｃｅｖｓｋｉらの国際出願番号ＰＣＴ／ＣＡ２０２２／０５１４０６の特許協力条約出願にさらに詳細に記載されているように、０．３～７００オーム＊ｃｍの範囲であり、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。炭素コーティング１１２２の導電率は、熱分解前の炭素層１１１２の厚さ、および熱分解の温度および時間によって制御することができる。炭素層１１１２の電気伝導度がジュール加熱に必要なパラメータ内にある場合、図１１Ｂの炭素コーティングＳｉナノ粒子１１１０は熱分解されない可能性があることが理解される。

【０１４４】

ここで図１１Ｄを参照すると、ケイ素－乱層グラフェン（Ｓｉ－ＴＧ）複合材料１１３０の断面概略図が示されている。Ｓｉ－ＴＧ複合材料１１３０は、図１１Ｃの導電性炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１１２０のバルク粉末をジュール加熱することによって得られる。ジュール加熱は、図１１Ｃの熱分解された炭素層１１２２を、Ｓｉナノ粒子１１０１の表面を覆う乱層グラフェン（ＴＧ）層１１３２に変換して、Ｓｉ－ＴＧ複合材料１１３０を生成する。ＴＧ層１１３２は、単一の連続的な層または複数の重複する層であってもよい。ＴＧ層１１３２の厚さは、図１１Ｃの熱分解された炭素層１１２２の厚さに依存する。ＴＧ層１１３２は、壁の厚さが＜１ｎｍ～１００ｎｍである単一層のグラフェン、数層のグラフェンまたは多層のグラフェンであり得る。さらに、ＴＧ層１１３２は、単一ドメイン結晶でも、マルチドメイン結晶であってもよい。

【０１４５】

一実施態様では、Ｓｉ－ＴＧ複合材料１１３０のＳｉナノ粒子１１０１とＴＧ層１１３２は、一緒に膨張および収縮できるように接合される。別の構成では、Ｓｉナノ粒子１１０１がＴＧ層１１３２に対して動くことができるように、Ｓｉナノ粒子１１０１とＴＧ層１１３２とは接合されていない。

【０１４６】

ＴＧ層１１３２には、導電性を高めるために窒素をドープすることができる。高窒素環境でジュール加熱を実施することで、窒素のドーピングを直接行うことができる。そのような高窒素環境は、N_2、NH_3、N_2O、ＮＯ、NO_xまたは他の気相ニトロ化合物のガス雰囲気であり得る。環境は、純粋なもの、異なるニトロ化合物の混合物、またはニトロ化合物とＡｒやＨｅなどの他の不活性ガスとの混合物とすることができる。不活性ガス中の窒素ガスの濃度を調整することにより、ＴＧ層１１３２中の窒素ドーピングレベルを調整することができる。窒素ドーピングは、図１１Ｃの炭素コーティング１１２２に、高温で分解する際に窒素を生成する材料を組み込むことによっても行うことができる。そのような材料の１つは、Ｎドープした炭素の供給源としてグルコサミンであり、水熱炭化で使用して、高窒素炭素層でＳｉナノ粒子１１０１をコーティングすることができる。他の例としては、尿素、メラミン、シアナミド、アミノ酸、タンパク質、キチンなどがあり得る。

【０１４７】

図１１Ｅ、１１Ｆ、および１１Ｇを参照すると、一実施態様に従う図１１Ｄの例示のＳ

ｉ－ＴＧ複合材料ナノ粒子１１３０のＴＥＭ顕微鏡画像が示されている。例示のＳｉ－ＴＧ複合材料ナノ粒子１１３０は上記のように製造された。本例では、直径１００ｎｍのＳｉナノ粒子を、上述のようにテーブルシュガーの水熱炭化によって炭素でコーティングした。Ｓｉ－炭素複合材料を８５０℃のオーブンで１時間熱分解した。得られたＳｉ熱分解炭素を石英管中でジュール加熱し、炭素をグラフェンに変換した。ジュール加熱プロセスの詳細は、ＭａｎｃｅｖｓｋｉらのＰＣＴ／ＣＡ２０２２／０５１４０６に開示されている。得られたＳｉ－ＴＧ複合材料には、Ｓｉナノ粒子（グラフェン層が覆っているため直接見えない）とグラフェン層１１４０（複合材料粒子の端部で断面を見ることが可能）が含まれている。グラフェン層１１４０には、約１０層のグラフェン層１１４２が含まれていることが示されている。グラフェン層１１４０は、Ｓｉナノ粒子を均一に被覆している。１１４２のグラフェン層をよく見ると、１０個のグラフェン層のそれぞれを示す明暗の線と、それらの間の隔たりが示されている。１１４４の明暗線は、グラフェンの結晶性とグラフェン層の数を示している。

【０１４８】

図１１Ｈ、１１Ｉ、および１１Ｊを参照すると、Ｓｉ－ＴＧ複合材料中のＳｉとグラフェンの結晶構造を検証するラマンプロットが示されている。図１１Ｅ、１１Ｆ、１１Ｇの例示のＳｉ－ＴＧ複合体の結晶構造を確認するために、ラマン顕微鏡を利用した。

【０１４９】

図１１Ｉは、Ｓｉグラフェン試料のラマンプロットであり、グラフェンピーク（明確に定義されたグラフェン構造を示す２Ｄピーク）１１５２の存在、Ｓｉピーク１１５４の存在、およびＳｉＣピーク１１５６とSiO_2ピーク１１５８の存在を示している。ラマンシグネチャーのＧピーク１１６０は、グラフェンとグラファイトの主要形態である。Ｇピーク１１６０は、グラフェンを構成する平面配置ｓｐ２結合炭素を表す。ラマンシグネチャーのＤピーク１１６２は、無秩序バンドまたは欠陥バンドとして知られている。Ｄピーク１１６２は、グラフェン中の欠陥の存在を表す。ラマンピーク１１５２、１１５４、１１５６、および１１５８は、この例のＳｉ－ＴＧ複合材料の特異な構造を確認するものである。ＳｉＣとSiO_2は、ジュール加熱プロセス中に形成された。図１１Ｊは、３つの異なる材料サンプルのラマンピーク１１５２、１１５４、１１５６、１１５８、１１６０、１１６２を重ね合わせた拡大図である。図１１Ｈは、処理前の純粋なＳｉナノ粒子のラマンシグネチャーを示す。

【０１５０】

ここで図１１Ｋ～図１１Ｎを参照すると、さらなる実施形態に従う、開示されたプロセスの工程で調製された例示的なＳｉ－ＴＧ複合体のＥＤＸ分析結果を伴うＳＥＭ画像である。この例の出発Ｓｉナノ粒子は、１μｍの平均直径を有する。ＳＥＭ画像は、Ｓｉ－ＴＧ複合材料が個々のナノ粒子であるか（図１１Ｍ）、または分岐構造の集合体を形成することができることを示している（図１１Ｋ、１１Ｌ、および１１Ｎ）。ＥＤＸの結果は、Ｓｉ、Ｃ、Ｏの存在を示し、炭素の担持量は分岐構造で４３～６３％、個々の複合材料で約８４％であった。この例の平均的なＳｉ－ＴＧ複合材料では、Ｓｉ担持量は分岐構造で３５～４１％、個々の複合材料で約９％であった。Ｏの存在は、複合材料の構造中にSiO_2が存在することを示す。

ここで図１１Ｏを参照すると、開示されたプロセスの工程で調製された例示的なＳｉ－ＴＧ複合材料の熱重量分析（ＴＧＡ）プロットが示されている。ＴＧＡは、熱重量分析（ＴＧＡ）を用いてＳｉ－ＴＧ複合体の組成を決定する。この例の出発Ｓｉナノ粒子の平均直径は１μｍである。この結果は、Ｓｉの担持量は８１％、グラフェンは１９％であったことを示す。本開示のプロセス手順により、Ｓｉ担持量が５％未満から９５％までのＳｉ－ＴＧ複合材料を製造することができる。この高いＳｉ担持量の利点は、非常に高いＳｉ担持量を有する電池アノードを構築できることである。この担持量は、Ｓｉナノ粒子と緩いグラフェンシートとを混合する製造など、現在のＳｉ電池アノード製造の最先端技術によって達成可能な担持量よりも有益に高い。

【０１５１】

リチウムイオン電池の負極材料としてのＳｉ－ＴＧ複合材料の利点の一つは、Ｓｉを覆うグラフェン層の機械的強度が、非結晶炭素からなる同様のシェル被覆に比べて高いことである。もう一つの利点は、カーボンやカーボンブラックに比べてグラフェンの導電性が高いことである。Ｓｉナノ粒子をグラフェンシート上に緩く分散させた既知の複合材料と比較した場合の、開示されたＳｉ－ＴＧ複合材料のもう一つの利点は、ＴＧコーティングが、ＳＥＩの形成と電気的接触損失の繰り返しによる劣化からＳｉを保護することである。

【０１５２】

グラフェンコーティング（ＰＧまたはＴＧ）の形成時に発生する可能性のある問題の１つは、ジュール加熱プロセスによって発生する９００℃～２０００℃超の高温にＳｉナノ粒子がさらされることで、ＳｉとグラフェンのＳｉＣ層が形成されることである。この層は、Ｓｉ－グラフェン複合材料の導電性を低下させる可能性がある。しかしながら、得られるＳｉＣ材料がリチウム吸蔵能を有することが知られているβ－ＳｉＣであれば、この複合材料は電池用途に適している。コア粒子がＳｉの代わりにSiO_2ナノ粒子である場合、ＳｉＣの形成は低減される可能性がある。本発明におけるＳｉＣの存在を低減する別の手段は、先行技術のＣＶＤ法によるグラフェンの成長中にＳｉＣの形成を抑制することが示されているCO_2ガスの存在下で炭素源のジュール加熱を行うことである。CO_2は、ガスとしてジュール加熱反応器に注入することもできるし、高温で分解してCO_2を生成する他の材料を介して供給することもできる。このような材料の１つに酢酸カルシウム（$Ca(OAc)_2$）があり、高温でCO_2を生成し、Ｓｉナノ粒子表面でのＳｉＣの形成を抑制する。酢酸カルシウムは同時に、Ｓｉ－炭素またはＳｉ－グラフェン複合材料に含まれる炭素またはグラフェンを多孔質にする。

【０１５３】

ここで図１２Ａを参照すると、一実施態様に従うコーティングしたＳｉナノ粒子１２００の断面概略図が示されている。コーティングしたＳｉナノ粒子１２００は、Ｓｉナノ粒子１２０１を含む。Ｓｉナノ粒子は、図８ＡのＳｉナノ粒子８０１と同様に構成されている。コーティングしたＳｉナノ粒子１２００は、犠牲層１２０２をさらに含む。犠牲層１２０２は、に近接して配置されＳｉナノ粒子１２０１、Ｓｉナノ粒子１２０１と接触している。犠牲層は、高温でＳｉナノ粒子１２００のＳｉと炭素の相互作用を防ぐように設定され、構成されている。コーティングしたＳｉナノ粒子１２００は、炭素層１２０４をさらに含む。炭素層１２０４は、コーティングしたＳｉナノ粒子１２００を炭素でコーティングする。Ｓｉナノ粒子１２０１と炭素層１２０４との間に犠牲層１２０２が配置されるように、炭素層１２０４は犠牲層１２０２の外側に配置される。一例では犠牲層１２０２は、ケイ素ナノ粒子１２０１上の酸化ケイ素である。更なる例では、犠牲層１２０２は、Ｓｉナノ粒子１２０１の表面上でプラズマ処理されて、酸化した表面を生成する。また、犠牲層は、Ｓｉナノ粒子１２０１に無電解手段によって堆積させることができるニッケルなどの金属であり得る。他の犠牲層１２０１としては、誘電または無機コーティングが挙げられる。

【０１５４】

図１２Ｂを参照すると、一実施態様に従う、熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１２１０の断面概略図が示されている。熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１２１０は、犠牲層１２０２上に熱分解された炭素層１２１２を含む。熱分解された炭素層１２１２は導電性炭素である。熱分解された炭素層１２１２は、図１２Ａの炭素層１２０４を熱分解することによって得られる。熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１２１０は、その他の点では、コーティングしたＳｉナノ粒子１２００と同様に構成されている。

【０１５５】

ここで図１２Ｂおよび１２Ｃを参照すると、一実施態様に従う、乱層グラフェンコーティングしたＳｉナノ粒子１２２０の断面概略図が示されている。乱層グラフェンコーティングしたＳｉナノ粒子１２２０は、乱層グラフェン層１２２２を含む。乱層グラフェン層

１２２２は、熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１２１０をジュール加熱して、熱分解された炭素層１２１２を、犠牲層（ＳＬ）１２０２の外面を覆う乱層グラフェン層１２２２に変換することによって得られる。乱層グラフェンコーティングしたＳｉナノ粒子１２２０は、その他の点では、熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１２１０と同様に構成されている。

【０１５６】

ここで図１２Ｄを参照すると、一実施態様に従うＳｉ－空隙－ＴＧナノ粒子１２３０の断面概略図が示されている。Ｓｉ－空隙－ＴＧナノ粒子１２３０は、空隙１２３２を含む。空隙１２３２は、固体物質を含まない空間である。空隙は、乱層グラフェン層１２２２とＳｉナノ粒子１２０１との間に配置される。一部の構成では、空隙は完全である必要はなく、グラフェン層１２２２とＳｉナノ粒子１２０１との間に何らかの接触が存在する。空隙１２３２は、図１２Ｃの犠牲層１２０２を洗浄して犠牲層１２０２を除去することによって得られる。犠牲層１２０２の化学的性質に応じて、犠牲層１２０２は塩基、酸または溶媒で洗浄される。一例ではSiO_2犠牲層１２０２は、攪拌しながら２Ｍ　ＮａＯＨ溶液で１時間浸漬することで除去される。別の例ではＮｉ犠牲層は、希塩酸で除去される。空隙は、リチオ化／脱リチオ化プロセス中に過剰な応力をグラフェン層１２２２に与えることなくＳｉナノ粒子１２０１が膨張するのを助ける。

【０１５７】

ここで図１２Ｅを参照すると、一実施態様に従う熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１２４０の断面概略図が示されている。熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１２４０は、図１１Ｃの熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１１２０と同様に構成されている。

【０１５８】

次に図１２Ｆを参照すると、一実施態様に従う熱分解炭素空隙Ｓｉナノ粒子１２５０の断面概略図が示されている。熱分解炭素空隙Ｓｉナノ粒子１２５０は、空隙１２５２を含む。空隙１２５２は固体物質がない空間である。空隙１２５２は、Ｓｉナノ粒子１２５１と熱分解された炭素層１２５３との間に配置される。空隙１２５２は、Ｓｉコア１２５１の直径を低減するように、図１２Ｅの熱分解した炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１２４０をエッチングすることによって得られる。この直径の低減により、Ｓｉナノ粒子１２５１と熱分解された炭素シェル１２５３との間に空隙１２５２の空間が残る。一部の構成では空隙は完全である必要はなく、熱分解された炭素シェル１２５３とＳｉナノ粒子１２５１との間に何らかの接触が存在する。熱分解炭素空隙Ｓｉナノ粒子１２５０は、その他の点では、図１２Ｅの熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１２４０と同様に構成されている。Ｓｉコア１２５１をエッチングする１つの方法は、２ＭのＮａＯＨ溶液を用いて一定時間エッチングすることである。この時間を用いて、新しいＳｉナノ粒子１２５１のサイズ、したがって空隙１２５２のサイズを制御することができる。

【０１５９】

ここで図１２Ｇを参照すると、一実施態様に従うＳｉ－空隙－ＴＧナノ粒子１２６０の断面概略図が示されている。Ｓｉ－空隙－ＴＧナノ粒子１２６０は、図１２ＤのＳｉ－空隙－ＴＧナノ粒子１２３０と同様に構成されている。Ｓｉ－空隙－ＴＧナノ粒子１２６０は、熱分解された炭素コーティング１２５３をグラフェン層にジュール加熱で変換することによって得られる。空隙は、ジュール加熱プロセス中にＳｉナノ粒子１２５１上のＳｉＣの形成を減少させるのを助ける。Ｓｉ－空隙－ＴＧ複合材料のＳｉとグラフェンとの間の空隙は、リチオ化／脱リチオ化プロセス中にＳｉが膨張するのを助ける。

【０１６０】

一実施態様では、Ｓｉナノ粒子コア１２５１は完全にエッチング除去される。本実施態様では、空隙１２５２は、Ｓｉナノ粒子１２５１が占めていた全空間を含む。ここで、熱分解された炭素層１２５３のグラフェン構造は、熱分解された炭素１２５０の空のシェルを形成する。明確にするために、空とは、固体物質が実質的に存在しないことを意味すると理解される。複数の実施態様では、空の熱分解された炭素シェル１２５０は、ジュール

加熱プロセスによって空のＴＧシェル１２６０に変換され得る。

【０１６１】

図１２Ｈを参照すると、一実施態様に従う例示の空のグラフェンシェル１２７０のＳＥＭ画像が示されている。グラフェンシェル１２７０は、Ｓｉナノ粒子コア１２５１が完全にエッチング除去されたＳｉ－空隙－ＴＧナノ粒子１２６０などの空隙－ＴＧシェルである。例示のグラフェンシェル１２７０は、写真には写っていないが、平均直径１μｍのＳｉナノ粒子犠牲コアから作られている。Ｓｉコアを除去する一方で、Ｓｉコアを炭素、熱分解炭素、またはグラフェンで被覆してシェル構造を形成してもよい。シェルがカーボンまたは熱分解炭素の場合、ジュール加熱の追加工程で炭素がグラフェンに変換される。

【０１６２】

ここで図１２Ｉを参照すると、一実施態様に従う例示のＴＧ－シェルのＳＥＭ画像１２７２および対応するＥＤＸマップ１２７４が示されている。ＥＤＸマップ１２７４は、ＣおよびＯの存在が測定され、Ｓｉが＜１％存在することを示す。

【０１６３】

図１２Ｊを参照すると、一実施態様に従う例示のＴＧ－シェル構造のＳＥＭ画像１２７６および対応するＥＤＸトレース１２７８が示されている。ＥＤＸトレース１２７８は、Ｓｉがほとんどなく、Ｃといくらかの Ｏが存在することを示す。一実施形態では、空のＴＧシェルは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｓｎ、または他の金属、またはCO_2、H_2、または他のガスで埋め戻すことができる。さらなる実施形態では、犠牲材料のコアは、金属または酸化物で構成することができる。一実施態様では、空のＴＧシェルは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｓｎ、または他の金属、またはCO_2、H_2、または他のガスで充填し戻し得る。更なる実施態様では、犠牲材料のコアは、金属または酸化物から構成され得る。

【０１６４】

ここで図１２Ｋを参照すると、一実施態様に従う熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１２８０が示されている。熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１２８０は、熱分解された炭素コーティング１２８２を含む。熱分解された炭素コーティング１２８２は、孔１２８５を含む。熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１２８０は、その他の点では、図１１Ｃの熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１１２０と同様に構成されている。熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１２８０は、ＮａＯＨ、ＫＯＨ、H_3PO_4、$ZnCl_2$、$FeCl_3$、もしくは$Ca(OAc)_2$などの活性化剤、または活性化炭素産業で周知の他の活性化剤の存在下で４５０～９００℃で一般に行われる化学的な活性化プロセスによって多孔質にし得る。

【０１６５】

ここで図１２Ｌを参照すると、Ｓｉ－多孔質－グラフェン（Ｓｉ－ｐＴＧ）複合材料１２９０が示されている。Ｓｉ－ｐＴＧ複合材料１２９０は、グラフェン層１２９２を含む。グラフェンの外層１２９２は、孔１２９５を含む。Ｓｉ－ｐＴＧ複合材料１２９０は、その他の点では図１２Ｋの熱分解された炭素でコーティングしたＳｉナノ粒子１２８０と同様に構成されている。一実施態様では、Ｓｉ－ｐＴＧ複合材料１２９０は、図１２Ｋの多孔質炭素コーティング１２８２を多孔質グラフェン１２９２にジュール加熱プロセスで変換することによって得られる。更なる実施態様では、Ｓｉ－ｐＴＧ複合材料１２９０は、図１１ＤのＳｉ－ＴＧ複合材料１１３０を化学的活性化プロセスに供して、グラフェンに孔１２９５を形成して得られる。孔１２９５は、ナノ細孔、メソ細孔、またはマイクロ細孔であってもよい。グラフェンに孔が存在すると、電解質からＳｉへのＬｉの輸送が促進され、その逆もまた促進される。

【０１６６】

Ｓｉ－グラフェン複合材料１２９０のグラフェン層１２９２に多孔性を付与する別の方法として、ボールミル粉砕（縦型ミルまたは横型ミル）またはスピードミキサー粉砕（ボール付き、粉末単体）などの機械的方法がある。ボールミルでは、密閉された瓶の中で粉砕された粉末と混合した小さな硬いボールを使用する必要があり、細孔が形成される表面の損傷量は、粉砕時間、ボールと粉末の比率、および装填比率に依存する。スピードミキ

サーの場合、ボールの使用は任意であり、粉体そのものを使用して複合材料表面に損傷を与え、細孔を形成することができる。機械的な細孔形成により、浅い細孔が形成される。より深い細孔を形成するには、機械的粉砕の後に化学的活性化処理を行うことができる。

【０１６７】

図１３Ａを参照すると、一実施態様に従う出発混合物１３００の断面概略図が示されている。出発混合物１３００は、ＳｉナノＳ粒子１３０１と炭素粒子１３０２を含む。出発混合物１３００は、その他の点では図８Ｂのカーボンブラック（ＣＢ）ナノ粒子８０２で覆われたＳｉナノ粒子８０１と同様に構成され、そのものとして構成されている。

【０１６８】

炭素粒子１３０２のサイズは、ＳｉナノＳ粒子１３０１よりも小さいことが好ましいが、必須ではない。炭素粒子１３０２の例としては、ＭｅｔＣｏｋｅ、ＰｅｔＣｏｋｅ、バイオ炭、プラスチックチャー（Ｐｌａｓｔｉｃ　Ｃｈａｒ）、およびジュール加熱で使用される他の一般的な炭素源が挙げられ、フレーク状のグラフェン形態を生成する可能性が高い。出発混合物１３００は、ボールミル粉砕やブレード／ディスク粉砕などの乾燥粉末の機械的混合によって達成することができる。

【０１６９】

ここで図１３Ｂを参照すると、一実施態様に従うケイ素およびフレーク状乱層グラフェン（Ｓｉ－ＦＴＧ）複合材料１３１０の断面概略図が示されている。Ｓｉ－ＦＴＧ複合材料１３１０は、図１３Ａのバルク粉末１３００にフラッシュジュール加熱プロセスを適用することによって得られる。フラッシュジュール加熱を適用すると、混合物が２０００℃超に急速に加熱され、炭素粒子１３０２がフレーク状グラフェン１３１２に変換される。一部のＦＴＧ１３１２は、少なくとも部分的にＳｉナノ粒子１３０１をコーティングし、Ｓｉ－ＦＴＧ複合体１３１０を形成する。一部のＦＴＧ１３１２が混合物中に付着せずに残っている場合、付着していないＦＴＧは導電性フィラーとして機能する。付着したＦＴＧ１３１２と未付着のＦＴＧ１３１２の比率は、図１３ＡのＳｉ１３０１と炭素塊１３０２の比率に依存する。Ｓｉ：Ｃの質量比が８０：２０～２０：８０であることが好ましい。本実施態様のＳｉコア１３０１は、ＳｉＯ、SiO_x（ｘ＜２）またはSiO_2またはそれらのいずれの組み合わせであり得る。

【０１７０】

ここで図１４Ａを参照すると、一実施態様に従う更なる出発混合物１４００が示されている。出発混合物１４００は、ＳｉナノＳ粒子１４０１、カーボンブラック（ＣＢｓ）１４０２、およびコークスやチャーなどの炭素粒子１４０３を含む。出発混合物１４００は、その他の点では出発混合物１３００と同様に構成され、そのものとして構成されている。

【０１７１】

図１４Ｂを参照すると、一実施態様に従うケイ素および多面体状およびフレーク状乱層グラフェン（Ｓｉ－ＰＧ－ＦＴＧ）複合材料１４１０の断面概略図が示されている。Ｓｉ－ＰＧ－ＦＴＧ複合材料１４１０は、図１４Ａのバルク粉末出発混合物１４００にフラッシュジュール加熱プロセスを適用することによって得られる。炭素粒子１４０３はＦＴＧ１４１３に変換され、ＣＢナノ粒子１４０２はＰＧ１４１２に変換される。ＦＴＧ１４１３とＰＧ１４１２の一部は、ＳｉナノＳ粒子１４０１を少なくとも部分的にコーティングする。

【０１７２】

図１５Ａ、１５Ｂおよび１５Ｃを参照すると、様々な実施態様に従う例示の中空の多面体様グラフェンナノ粒子の高解像度のＴＥＭ画像が示されている。中空の多面体様グラフェンナノ粒子は、３～５０層のグラフェンを含む。図１５Ａに示すように、多面体グラフェンナノ粒子は、数ｎｍから数μｍの長さの複数のＰＧナノ粒子からなる分岐構造で自己組織化することができる。

【０１７３】

図１５Ｄを参照すると、一実施態様に従う、中空ではない（中実）多面体グラフェンナノ粒子の高解像度のＴＥＭ画像が示されている。中空ではない（中実）多面体グラフェン

ナノ粒子は、ナノ粒子に空隙を含まない。

【０１７４】

図１６Ａおよび１６Ｂを参照すると、様々な実施態様に従うフレーク状グラフェンの一例のＴＥＭ画像が示されている。典型的なＦＴＧグラフェンは、横方向のサイズが１００ｎｍ～２μｍ、厚さが２層～１０層超である。多面体グラフェンは、多面体ケージを形成するグラフェンの閉じた形態であり、複数のケージが互いに入れ子になっている。球状のケージも可能である。場合によっては、多面体グラフェンナノ粒子は空隙を有してもよく（中空）、中実（空隙がない）であってもよい。典型的なＰＧグラフェンは、（直径）サイズが２０ｎｍ～２００ｎｍであり、壁厚が２層～５０層超である。

【０１７５】

図１７Ａおよび１７Ｂを参照すると、様々な実施態様に従うＬｉイオン電池１７００の断面概略図が示されている。図１７Ｂは、放電動作中のＬｉイオン電池１７００を示す。

【０１７６】

リチウムイオン電池１７００は、外側のハウジング１７０２を含む。外側のハウジング１７０２は、電池のタイプに応じて、金属ハウジングやポリマーケーシングであってもよい。外側のハウジング１７０２は、以下にさらに説明する残りの構成要素を収容する。

【０１７７】

リチウムイオン電池１７００は、アルミニウム箔集電体１７０４およびカソード材料１７０６をさらに含む。カソード材料１７０６は、アルミニウム箔１７０４上に配置される（すなわち、カソード電極１７０７）。カソード１７０７は、典型的には、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）、$Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$（ＮＭＣ６２２）などのリチウム金属酸化物材料から作製される。

【０１７８】

リチウムイオン電池はさらに、銅箔集電体１７０８とアノード材料１７１０を含む。アノード材料１７１０は、銅箔（すなわちアノード電極１７１１）上に配置される。アノード材料１７１０の材料としては、本明細書で開示するＳｉ－グラフェン複合材料が用いられる。既知のアノード１７１１は、グラファイト、またはケイ素－炭素、スズ－炭素などの複合材料で作られている。本開示のアノード１７１１は、ここに開示されるＳｉ－グラフェン複合材料から作製される。

【０１７９】

リチウムイオン電池１７００は、セパレータ１７１２をさらに含む。セパレータ１７１２は、電極１７０７、１７１１の間に配置される。セパレータ１７１２は、リチウムイオン１７０９がセパレータ１７１２を通過することを許容しながら、アノード１７１１とカソード１７０７とを電気的に分離する。セパレータ１７１２は多孔質ポリマー膜である。セパレータ１７１２は、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリマーの単層または複数の層で製造される。

【０１８０】

カソード電極１７０７、アノード電極１７１１、およびセパレータ膜１７１２は、電解質として機能する溶媒に浸漬される。リチウムイオン電池の典型的な液体電解質には、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの混合溶媒などの有機溶媒中の六フッ化リン酸リチウム（（$LiPF_6$）などのリチウム塩が含まれる。フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）などの追加の電解質添加剤が、長期安定性のために良好な固体電解質界面（ＳＥＩ）層を得るために添加される。

【０１８１】

充電プロセス（すなわち電池の充電）中に、リチウムイオン１７０９は、電解質を通ってカソード１７０７からアノード１７１１へ移動する。リチウムイオンは、インターカレーション（グラファイトアノード）、または合金化（ケイ素系アノード）などの異なるメカニズムを介してアノード１７１１に貯蔵される。

【０１８２】

放電プロセス（すなわち、電池１７００が負荷に電力を供給する）の間、リチウムイオ

ンは電解質を通ってアノード１７１１からカソード１７０７に戻る。このリチウムイオン１７０９の移動により、電子１７１４が外部の電気回路内で逆方向に移動し、負荷に電力が供給される。リチウムイオン電池の充電は、上記の放電プロセスの逆である。充電中、外部電圧はリチウムイオン１７０９をアノード１７１１に戻すように強制し、電子１７１４は外部電気回路を介してアノード１７１１に戻るように移動する。

【０１８３】

既知の電極製造において、アノード１７１１およびカソード１７０７電極は、対応する集電体上にスラリーを流し込むことから製造される。例えば、典型的なアノードスラリーは、活物質（例えばグラファイト、ケイ素－炭素複合材料）、バインダー（例えばポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース）、導電性炭素（例えばＳｕｐｅｒ　Ｐ）、および溶媒（例えば水、ｎ－メチル－２－ピロリドン）を含む。コーティングされたフィルムは、６０℃～８０℃のオーブンで１２時間乾燥される。コイン電池は通常、２０３２型（ボタン電池）で製造される。電池は、水と酸素の含有量が低い（例えば１ｐｐｍ以下）アルゴン充填のグローブボックス内で組み立てられる。

【０１８４】

図１７Ｃを参照すると、本発明のＬｉイオン電池１７５０の一例の画像が示されている。Ｌｉイオン電池１７５０は、半電池の構成で試験した。

【０１８５】

半電池は、リチウム金属箔１７５２を含む。リチウム金属箔１７５２は、カソード電極の代わりに擬似参照電極として構成されている。コイン電池は、異なるＣレート（電流密度）で１．５Ｖ～０．００５Ｖの間でサイクル（充放電）させた。電池性能をさらに評価するために、追加の電気化学的測定も時に行った。

【０１８６】

図１８を参照すると、図１１ＤのＳｉ－グラフェン複合材料１１３０を試験した結果の一例のプロット１８００が示されている。図１１ＤのＳｉ粒子１１０１の平均直径は１μｍであった。プロット１８００は、Ｓｉ－グラフェン複合材料１１３０の性能をＳｉ－加水分解炭素複合材料および純Ｓｉ材料と比較している。この試験では、電池を最初の５０サイクルはＣ／２で作動させ、次の５０サイクルは１Ｃのレートで作動させた（１Ｃ＝４．２ｍＡ／ｍｇ　Ｓｉ）。Ｓｉ－グラフェン複合材料を用いた電池は、Ｃ／２で～６００ｍＡｈ／ｇ、１Ｃで～５００ｍＡｈ／ｇの安定した容量を示した。比較のため、Ｓｉ－熱分解炭素複合材料を用いた電池は６００ｍＡｈ／ｇの容量でスタートしたが、Ｃ／２では～２５０ｍＡｈ／ｇまで低下し、１Ｃではさらに～２００ｍＡｈ／ｇまで低下した。Ｓｉのみの電池は、１サイクル目の容量は～１４００ｍＡｈ／ｇであったが、Ｃ／２で～１００、１Ｃで～１０まで急速に低下し、１００サイクル後に消滅した。この結果は、Ｓｉ粒子の分解を防ぐグラフェンコーティングしたＳｉの利点を実証している。

【０１８７】

本発明で開示される複合材料は、セメントやコンクリートの用途、ゴムやタイヤの複合材料の製造、プラスチックやポリマーの複合材料の製造、潤滑剤の製造において、性能向上添加剤として使用するのにも適している。ゴムやタイヤのような一部の用途では、好ましい複合材料はシリカ－グラフェンである。

【０１８８】

開示された発明をケイ素系ナノ粒子で説明したが、開示された発明を実施するために他の非ケイ素粒子を使用してもよい。他の非ケイ素粒子は、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化タングステンなどのアノード材料、または炭化チタン、炭化バナジウム、炭化ニオブ、炭化モリブデン、炭化タングステンなどの遷移金属炭化物、またはアルミニウム、ビスマス、カドミウム、マグネシウム、スズ、アンチモンなどのＬｉと合金化する金属であってもよい。他の非ケイ素粒子は、リチウムコバルト酸化物（$LiCoO_2$）－ＬＣＯ、リチウムマンガン酸化物（$LiMn_2O_4$）－ＬＭＯ、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物（$LiNiMnCoO_2$）－ＮＭＣ、リン酸鉄リチウム（$LiFePO_4$）－ＬＦＰ、ニッケルコバルト酸アルミニウムリチウム（ＬｉＮｉ

ＣｏＡｌＯ$_2$）－ＮＣＡ、チタン酸リチウム（Ｌｉ$_2$ＴｉＯ$_3$）－ＬＴＯ、および硫黄（Ｓ）などのカソード系材料であってもよいが、これらに限定されるものではない。他の非ケイ素粒子は、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ａｕ、Ｉｒ、Ｒｈ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ｂｉ、または他の遷移金属もしくは典型金属などの金属；Ｐｔ（ａｃａｃ）$_2$、ＡｕＣｌ$_3$、ＡｇＮＯ$_3$または他の金属前駆体；ＴｉＯ$_2$、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$、ＳｉＯ$_2$または他の酸化物；あるいは上記のいずれかの組み合わせであってもよい。他の非ケイ素粒子は、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、または他の遷移金属；酢酸鉄、塩化鉄、鉄アセチルアセトナート、または他の金属塩；酸化鉄、酸化コバルト、または他の遷移金属酸化物；水酸化鉄、水酸化ニッケル、または他の遷移金属水酸化物；ＴｉＯ$_2$、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$、ＳｉＯ$_2$、または他の酸化物；あるいは上記のいずれかの組み合わせなどの触媒であってもよい。

【０１８９】

次に図１９を参照すると、実施態様に従う、ケイ素グラフェン複合材料を製造する方法１９００を説明するフローチャートが図示されている。方法１９００は、ステップ１９０２および１９０４を備える。方法１９００は、例えば図１～図１０に示される材料などの複合材料を製造するために使用することができる。

【０１９０】

１９０２では、乱層グラフェンナノ粒子を提供する。

【０１９１】

１９０４では、グラフェンナノ粒子をケイ素材料でコーティングする。

【０１９２】

ここで図２０を参照すると、一実施態様に従う、ケイ素グラフェン複合材料を製造する方法２０００を説明するフローチャートが図示されている。方法２０００は、ステップ２００２、２００４および２００６を備える。方法２０００は、図１１、図１２Ｋ、図１２Ｌ、図１３、および図１４に示される材料などの複合材料を製造するために使用することができる。

【０１９３】

２００２では、ケイ素ナノ粒子を提供する。

【０１９４】

２００４では、ケイ素ナノ粒子を、炭素材料でコーティングする。

【０１９５】

２００６では、コーティングしたケイ素ナノ粒子をジュール加熱して、炭素コーティングをグラフェンに変換する。

【０１９６】

ここで図２１を参照すると、一実施態様に従う、ケイ素グラフェン複合材料を製造する方法２０００を説明するフローチャートが図示されている。方法２１００は、ステップ２１０２、２１０６、および２１１０を備える。一部の実施態様によれば、方法２１００は、ステップ２１０８、２１０４および２１１２、並びに／またはステップ２１１４をさらに備えてもよい。方法２１００は、例えば、図１２Ａ～図１２Ｇに示される材料などの複合材料を製造するために使用することができる。

【０１９７】

２１０２では、ケイ素ナノ粒子を提供する。

【０１９８】

２１０４では、ケイ素ナノ粒子を、犠牲層でコーティングする。

【０１９９】

２１０６では、ナノ粒子を、非晶質炭素材料でコーティングする。

【０２００】

２１０８では、コーティングしたナノ粒子を加熱して、非晶質炭素材料を熱分解する。熱分解プロセスによって、非晶質炭素の結晶化度および／または電気伝導度が高まる可能性がある。

【０２０１】

２１１０では、ナノ粒子をジュール加熱して、ステップ２１０６またはステップ２１０８からの炭素材料を乱層グラフェンに変換する。

【０２０２】

２１１２では、犠牲層をエッチングして、ケイ素ナノ粒子と乱層グラフェンとの間に空隙を生成する。

【０２０３】

２１１４では、ケイ素ナノ粒子をエッチングして、ケイ素ナノ粒子と乱層グラフェンとの間に空隙を生成する。一部の例では、ステップ２１１０を行う前にケイ素をエッチングしてもよい。

【０２０４】

上記の説明は、１つまたは複数の装置、方法、またはシステムの例を提供するものであるが、他の装置、方法、またはシステムも、当業者によって解釈される特許請求の範囲に含まれ得ることが理解される。

【図面】

【図１Ａ】

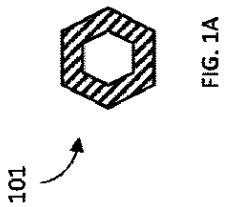


FIG. 1A

【図１Ｂ】

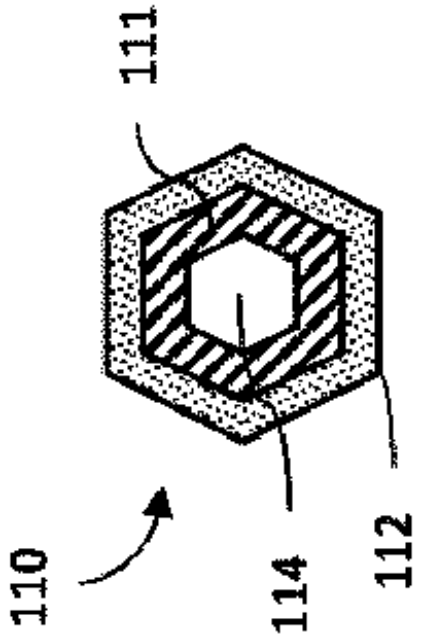


FIG. 1B

【図１Ｃ】

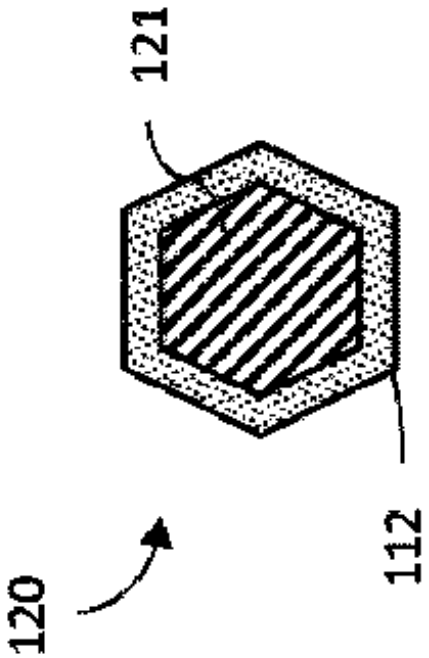


FIG. 1C

【図２Ａ】

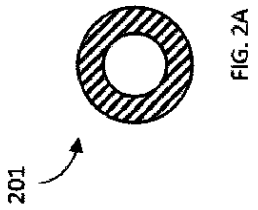


FIG. 2A

【図２Ｂ】

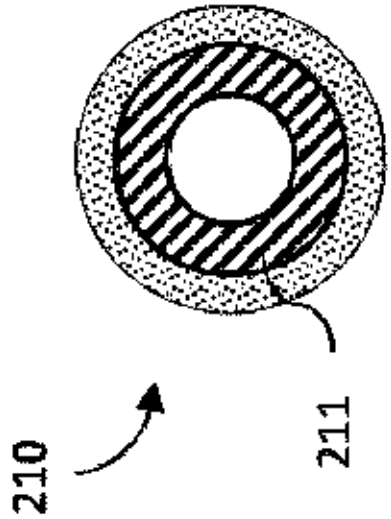


FIG. 2B

【図２Ｃ】

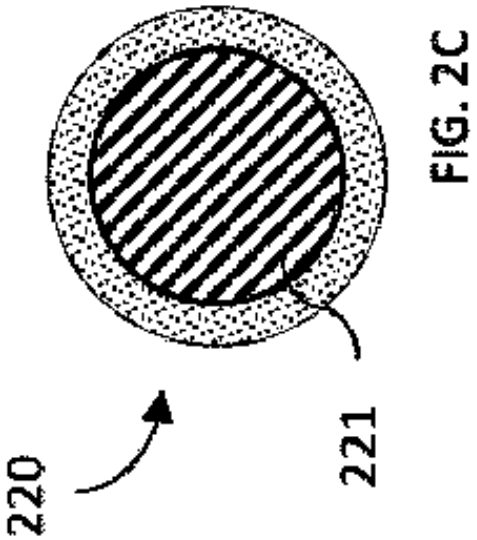


FIG. 2C

【図３Ａ】

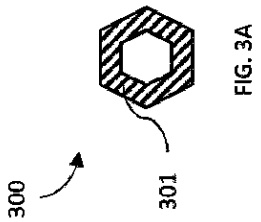


FIG. 3A

【図３Ｂ】

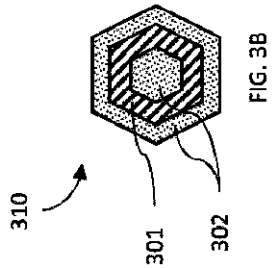


FIG. 3B

【図４Ａ】

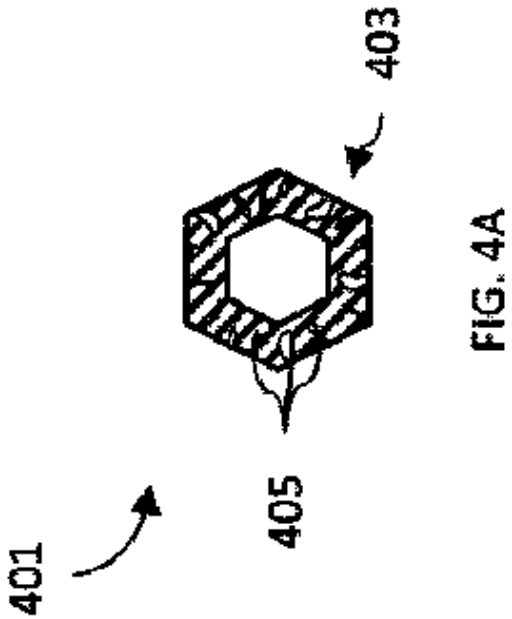


FIG. 4A

【図４Ｂ】

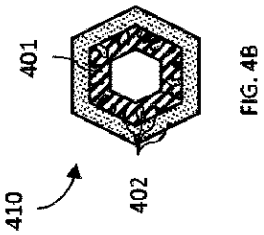


FIG. 4B

【図４Ｃ】

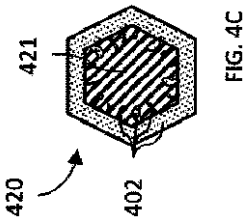


FIG. 4C

【図５Ａ】

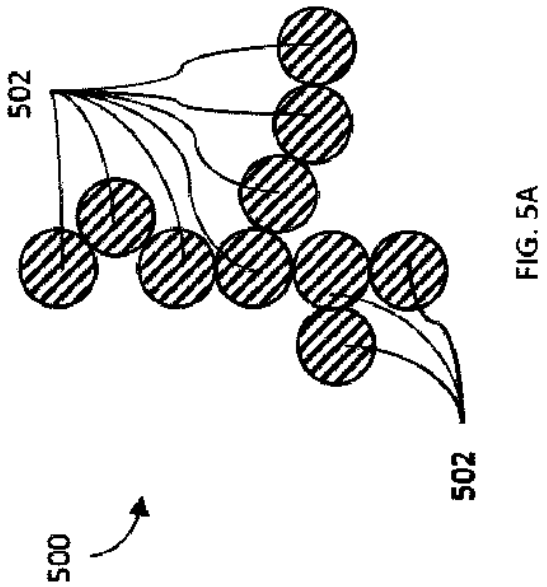


FIG. 5A

【図５Ｂ】

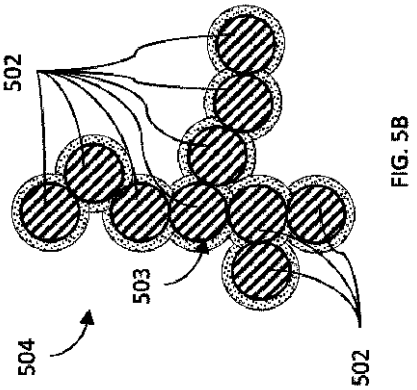


FIG. 5B

【図６Ａ】

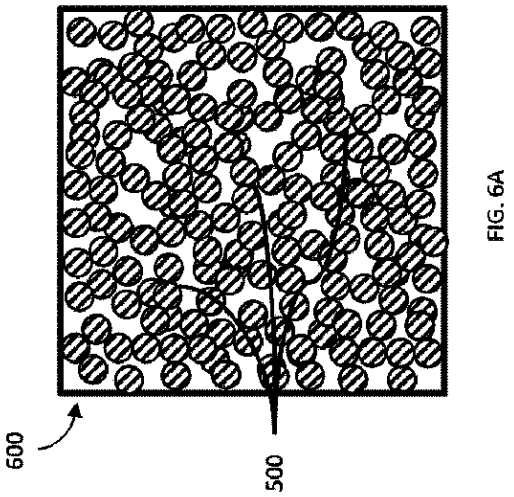


FIG. 6A

【図６Ｂ】

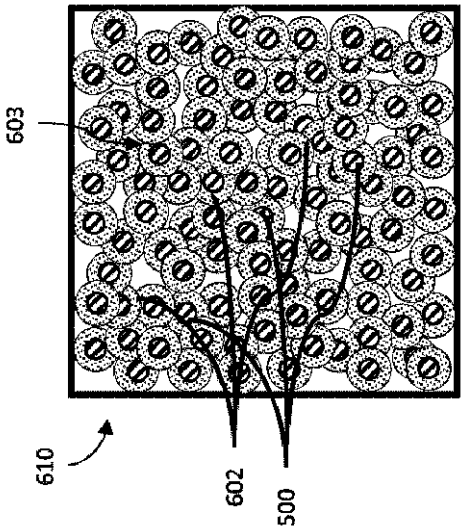


FIG. 6B

【図７Ａ】

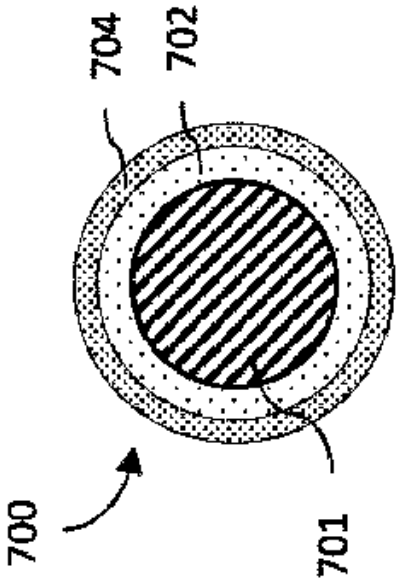


FIG. 7A

【図７Ｂ】

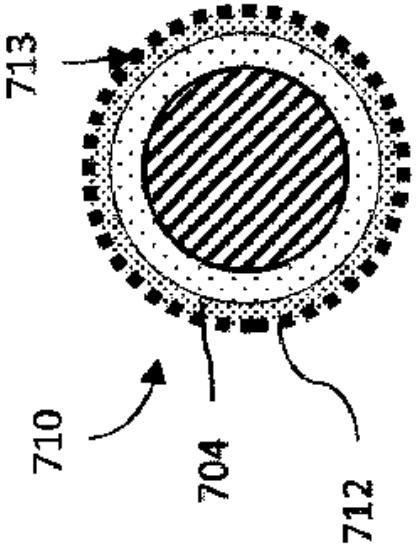


FIG. 7B

【図７Ｃ】

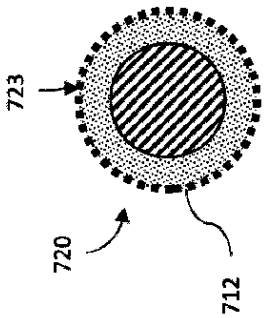


FIG. 7C

【図８Ａ】

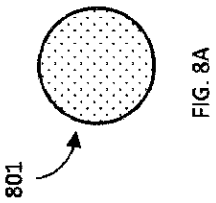


FIG. 8A

【図８Ｂ】

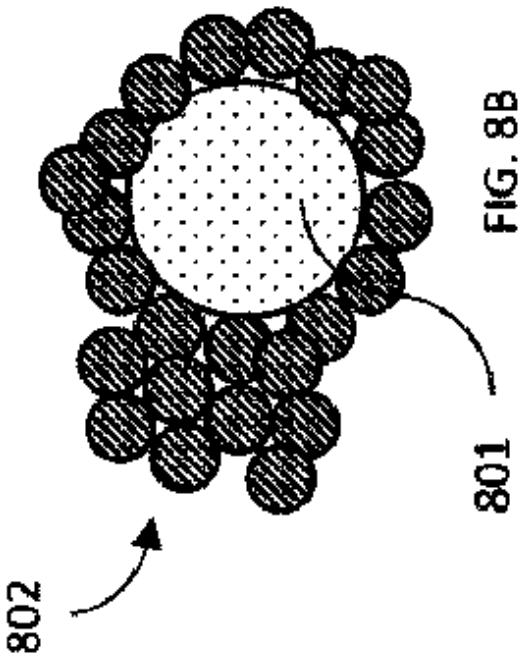


FIG. 8B

【図８Ｃ】

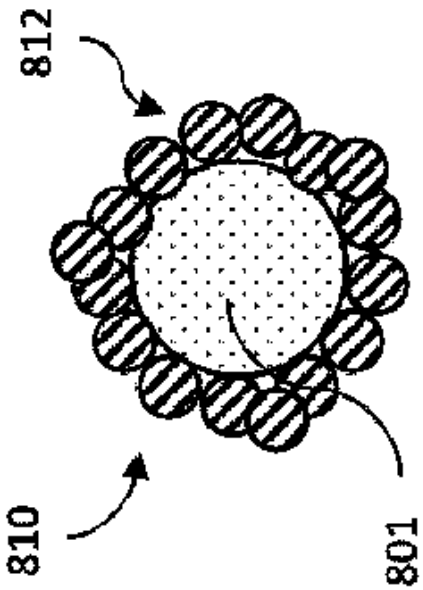


FIG. 8C

【図８Ｄ】

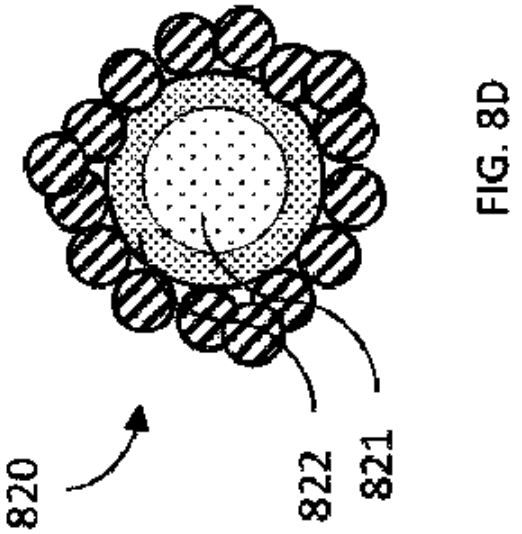


FIG. 8D

【図９Ａ】

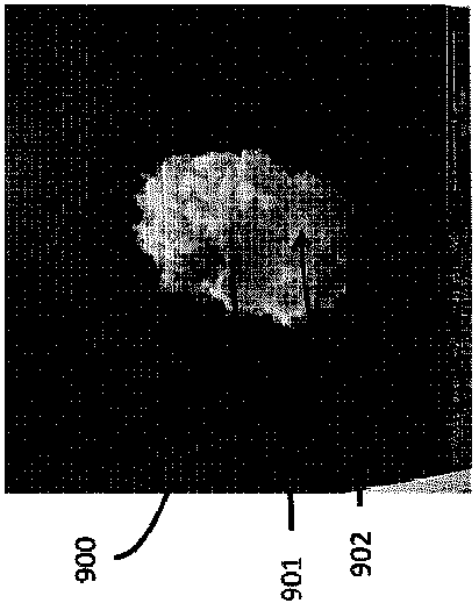


FIG. 9A

【図９Ｂ】

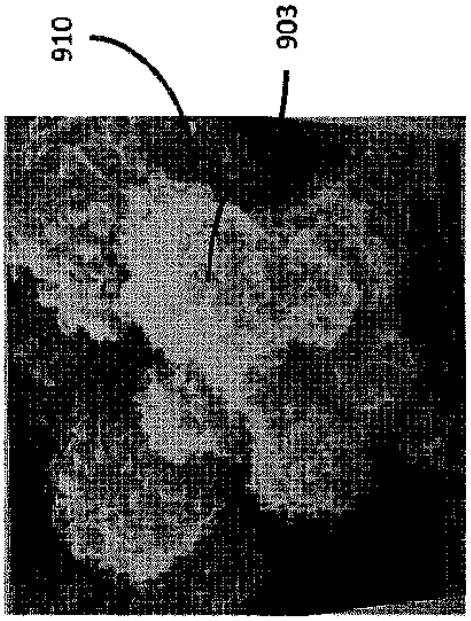


FIG. 9B

【図１０Ａ】



FIG. 10A

【図１０Ｂ】

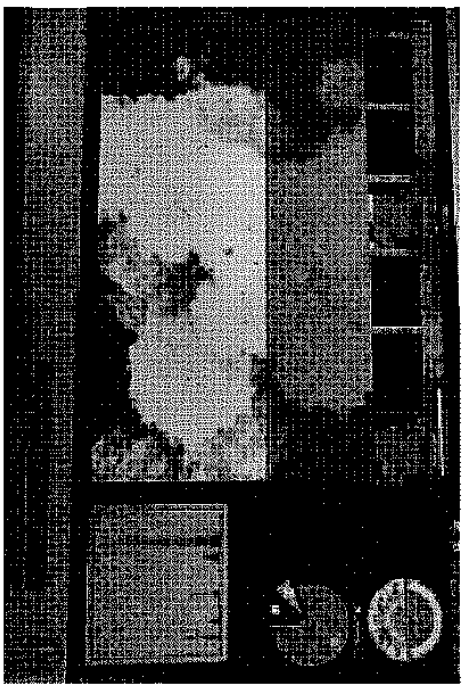


FIG. 10B

【図１１Ａ】

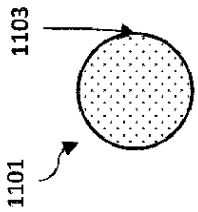


FIG. 11A

【図１１Ｂ】

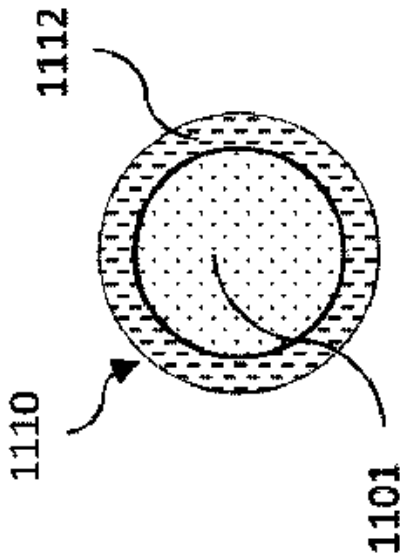


FIG. 11B

【図１１Ｃ】

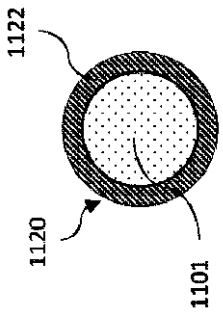


FIG. 11C

【図１１Ｄ】

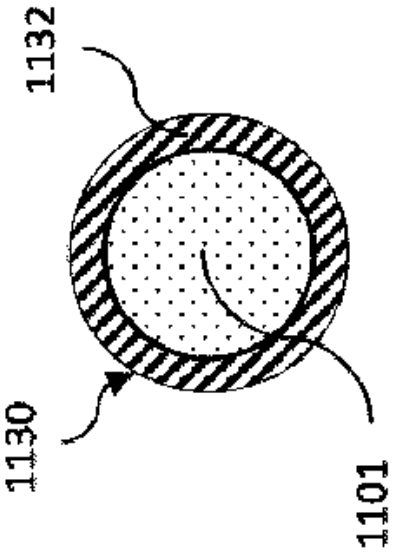
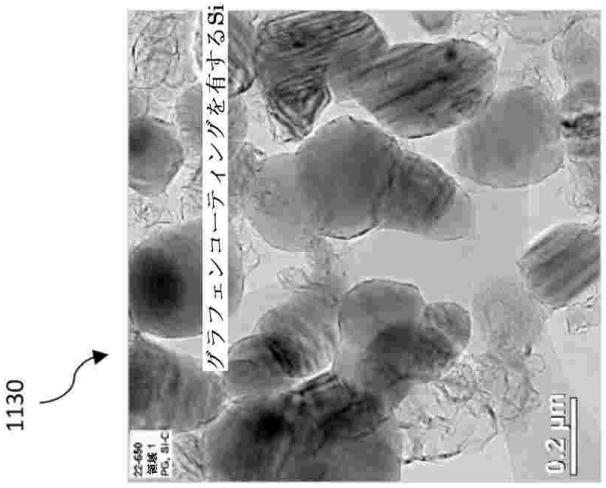
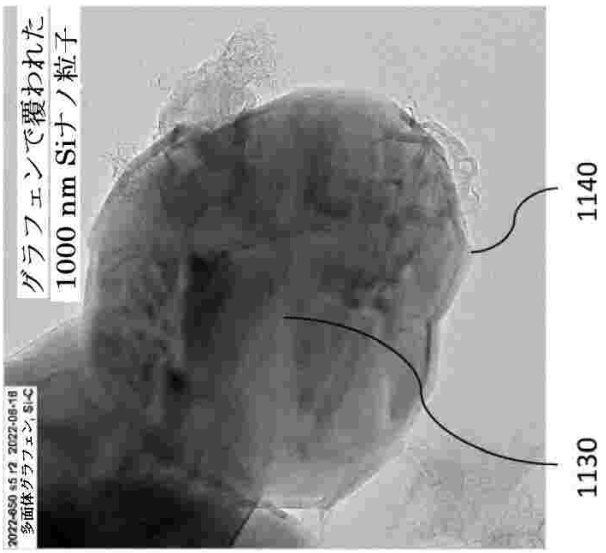


FIG. 11D

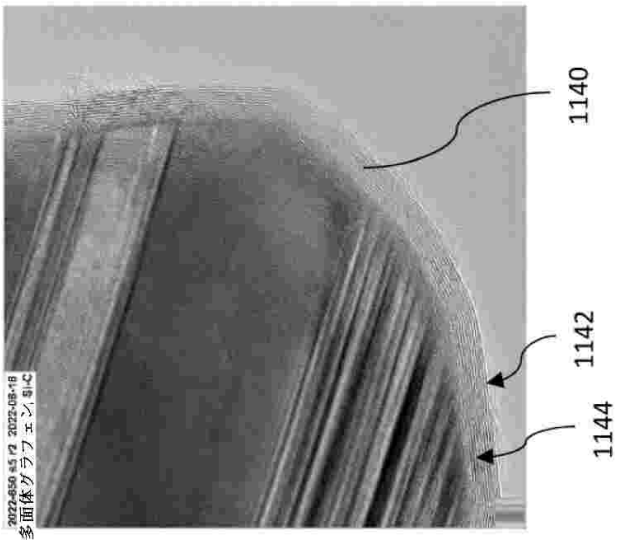
【図１１Ｅ】



【図１１Ｆ】



【図１１Ｇ】



【図１１Ｈ】



【図１１Ｉ】

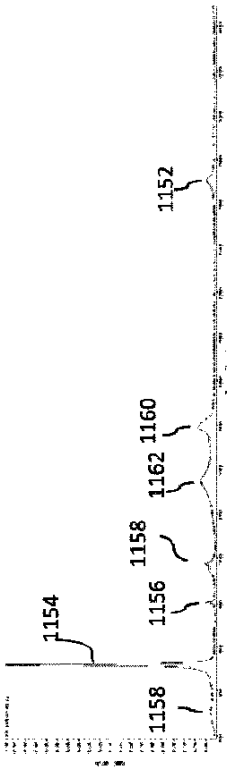


FIG. 11I

【図１１Ｊ】

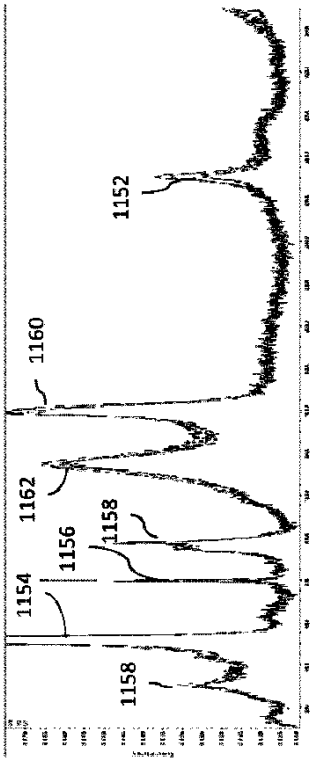
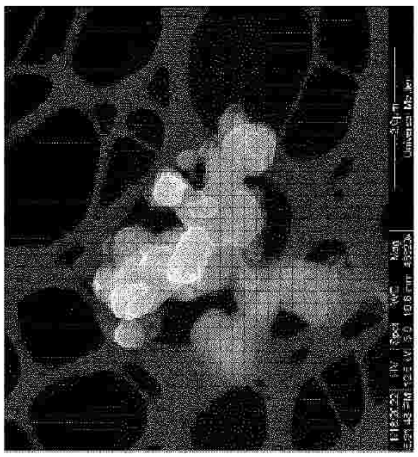


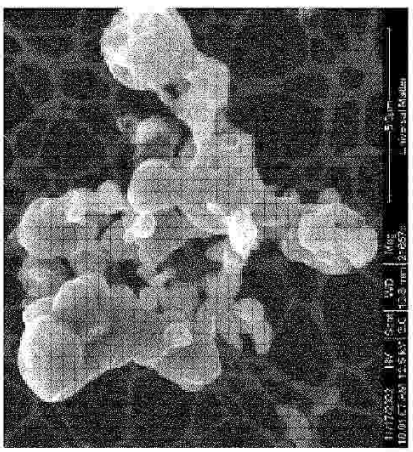
FIG. 11J

【図１１Ｋ】



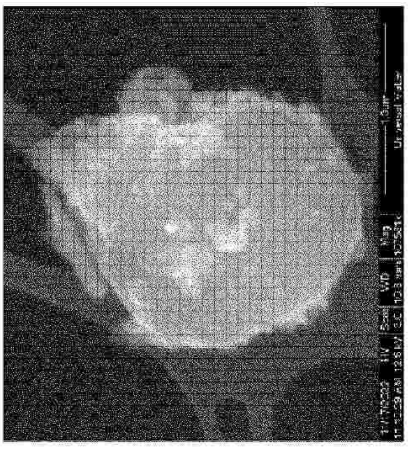
Elem	Wt %	At %
C K	43.89	59.70
O K	17.46	17.82
SiK	38.65	22.48
合計	100.00	100.00

【図１１Ｌ】



Elem	Wt %	At %
C K	63.35	79.69
O K	1.45	1.37
SiK	35.20	18.94
合計	100.00	100.00

【図１１Ｍ】



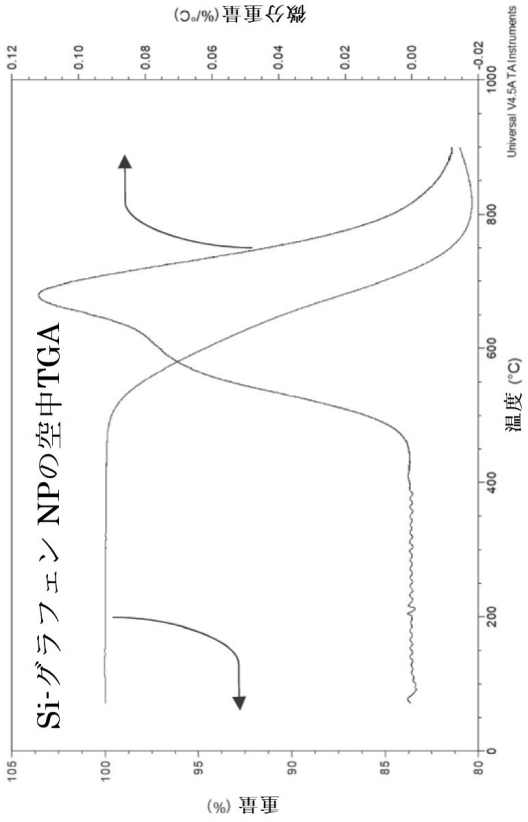
Elem	Wt %	At %
C K	84.27	90.48
O K	6.62	5.34
SiK	9.11	4.18
合計	100.00	100.00

【図１１Ｎ】



Elem	Wt %	At %
C K	55.48	73.37
O K	3.38	3.35
SiK	41.15	23.27
合計	100.00	100.00

【図１１Ｏ】



【図１２Ａ】

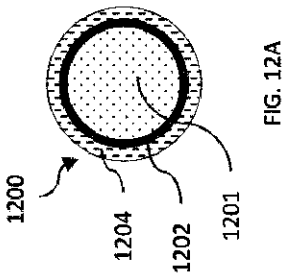


FIG. 12A

【図１２Ｂ】

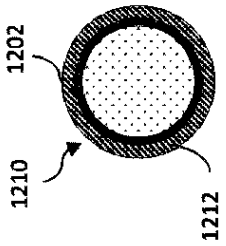


FIG. 12B

【図１２Ｃ】

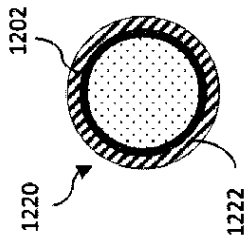


FIG. 12C

【図１２Ｄ】

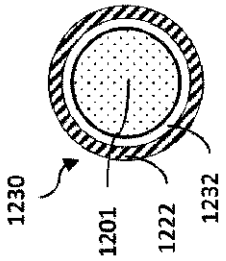


FIG. 12D

【図１２Ｅ】

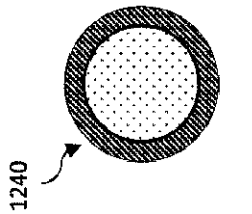


FIG. 12E

【図１２Ｆ】

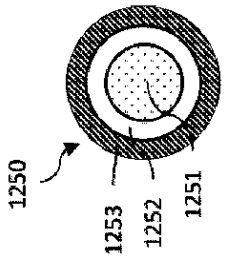


FIG. 12F

【図１２Ｇ】

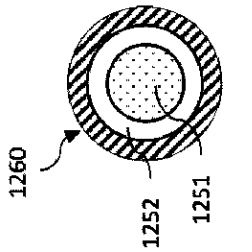


FIG. 12G

【図１２Ｈ】

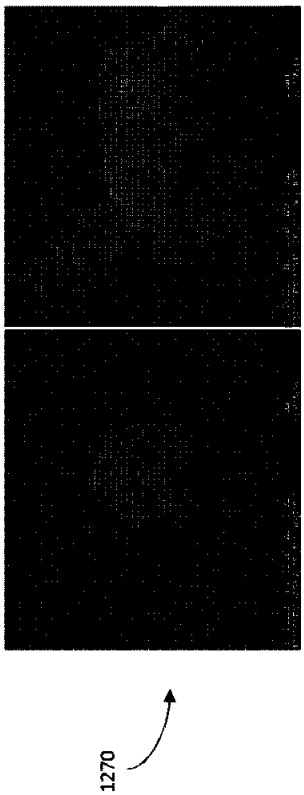
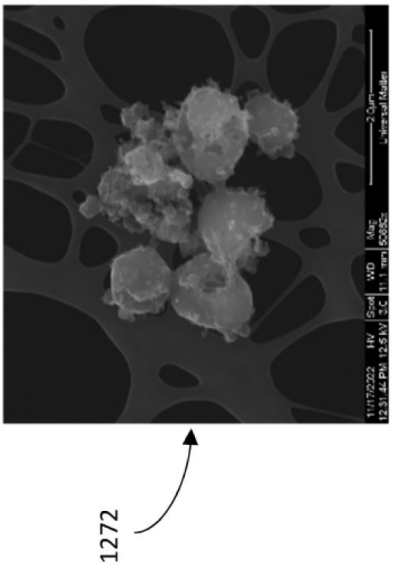
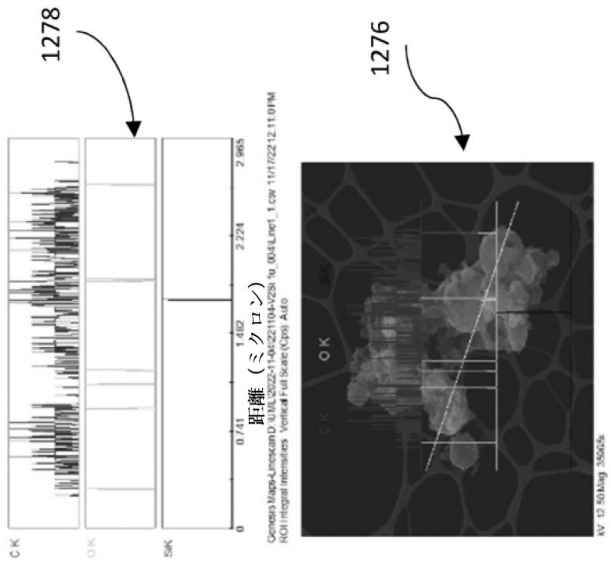


FIG. 12H

【図１２Ｉ】



【図１２Ｊ】



【図１２Ｋ】

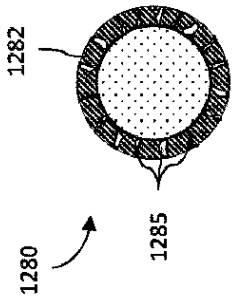


FIG. 12K

【図１２Ｌ】

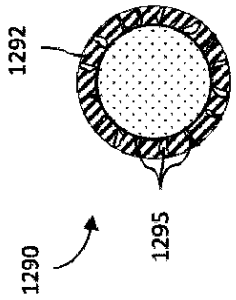


FIG. 12L

【図１３Ａ】

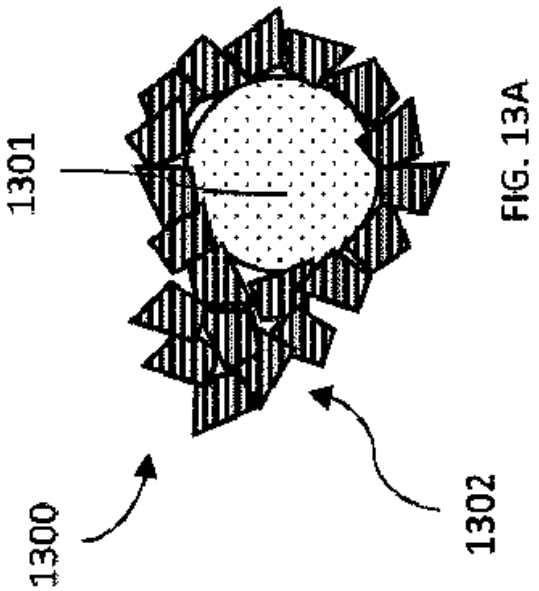


FIG. 13A

【図１３Ｂ】

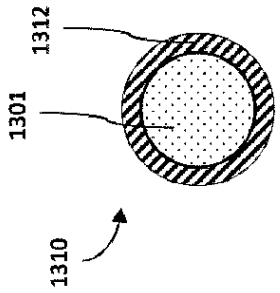


FIG. 13B

【図１４Ａ】

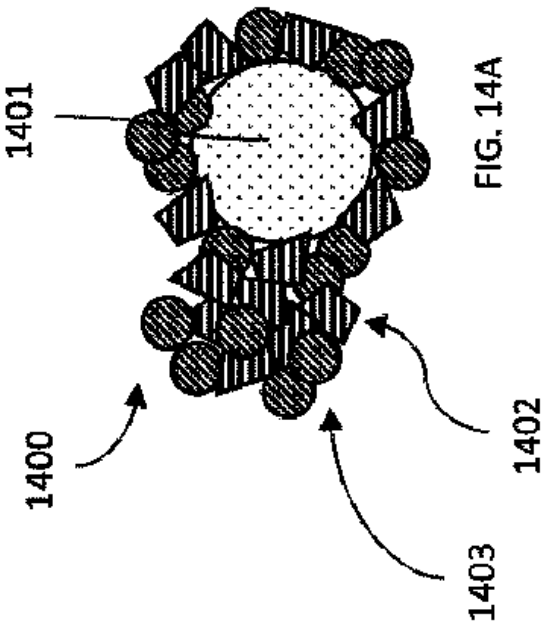


FIG. 14A

【図１４Ｂ】

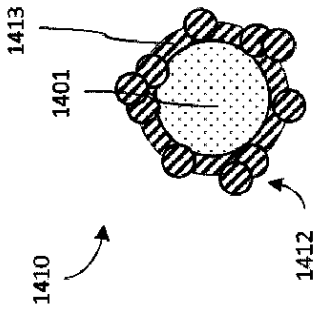


FIG. 14B

【図１５Ａ】

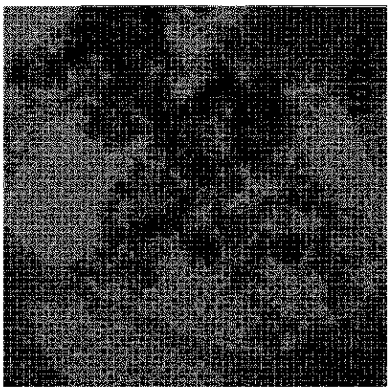


FIG. 15A

【図１５Ｂ】

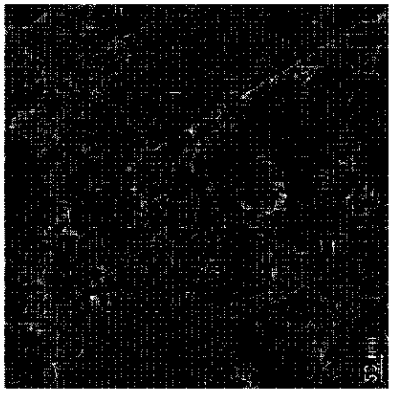


FIG. 15B

【図１５Ｃ】

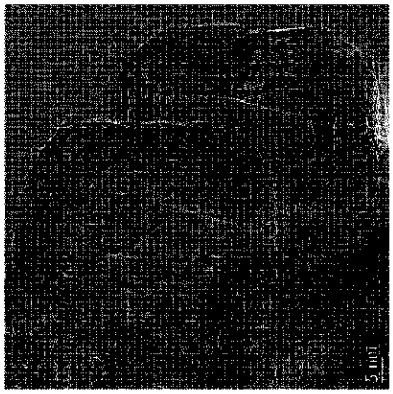


FIG. 15C

【図１５Ｄ】



FIG. 15D

【図１６Ａ】



FIG. 16A

【図１６Ｂ】

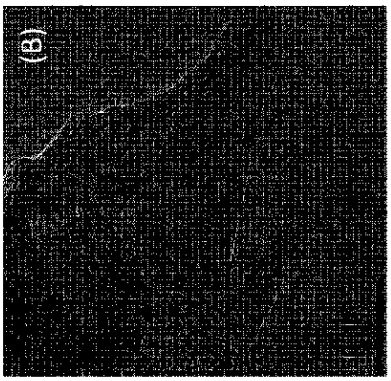


FIG. 16B

【図１７Ａ】

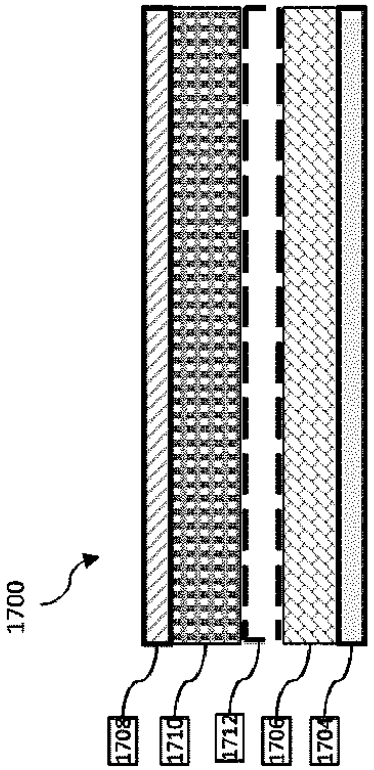


FIG. 17A

【図１７Ｂ】

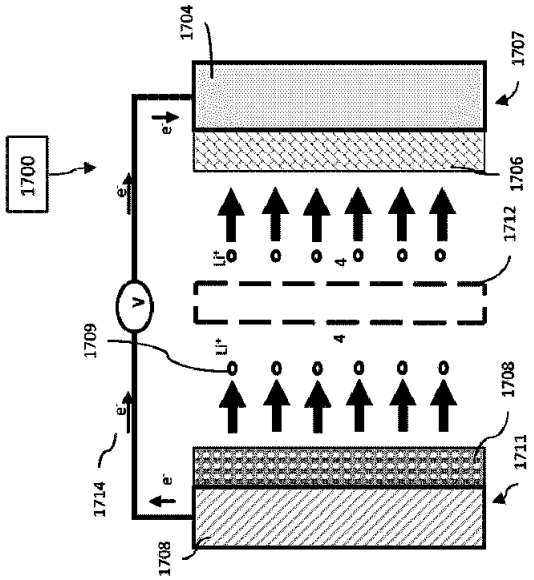


FIG. 17B

【図１７Ｃ】

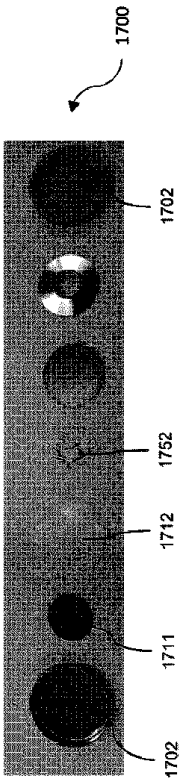
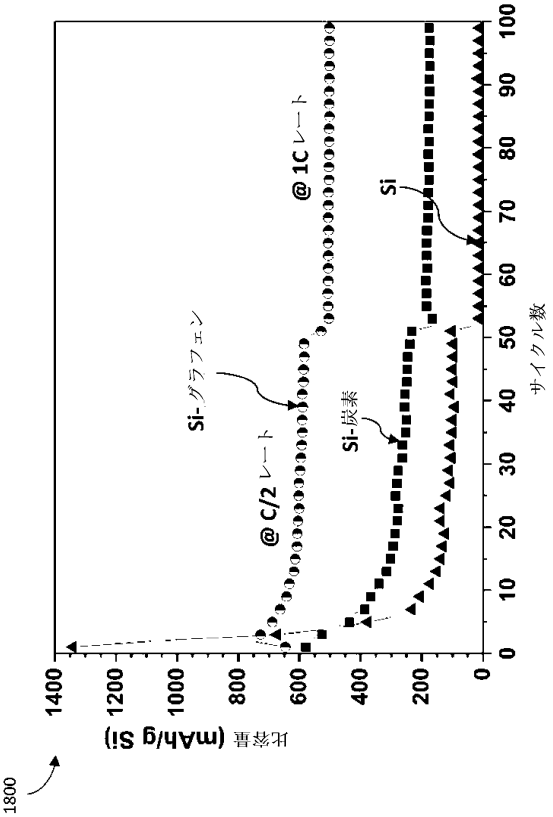
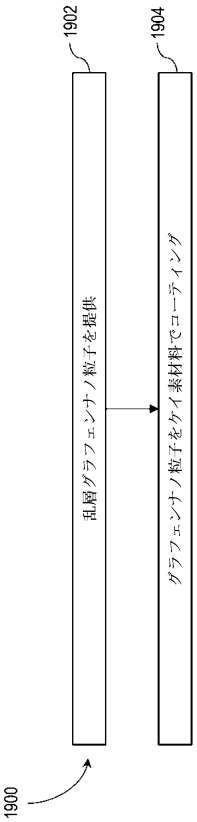


FIG. 17C

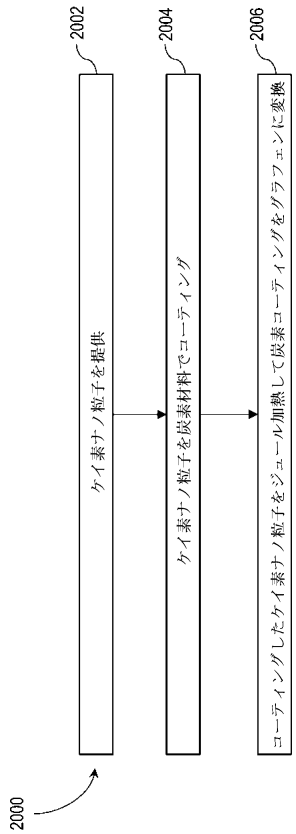
【図１８】



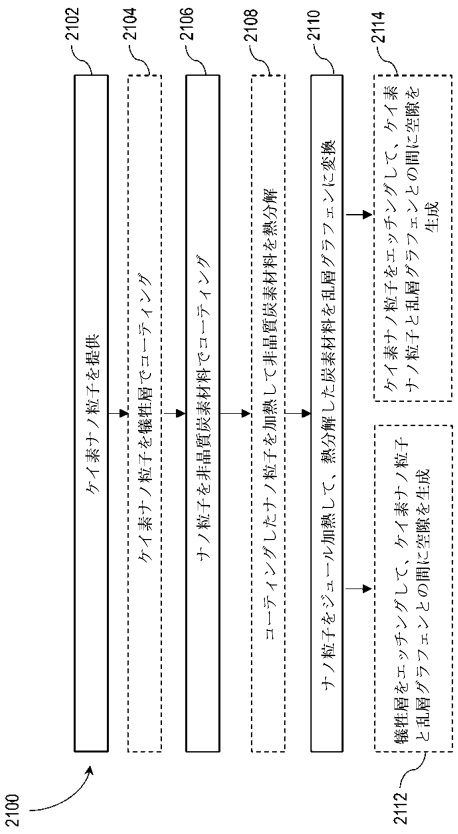
【図１９】



【図２０】


2002
2004
2006
ケイ素ナノ粒子を提供
ケイ素ナノ粒子を炭素材料でコーティング
コーティングしたケイ素ナノ粒子をジュール加熱して炭素コーティングをグラフェンに変換
2000

【図２１】


2102
2104
2106
2108
2110
2114
ケイ素ナノ粒子を提供
ケイ素ナノ粒子を犠牲層でコーティング
ナノ粒子を非晶質炭素材料でコーティング
コーティングしたナノ粒子を加熱して非晶質炭素材料を熱分解
ナノ粒子をジュール加熱して、熱分解した炭素材料を乱層グラフェンに変換
ケイ素ナノ粒子をエッチングして、ケイ素ナノ粒子と乱層グラフェンとの間に空隙を生成
犠牲層をエッチングして、ケイ素ナノ粒子と乱層グラフェンとの間に空隙を生成
2112
2100

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2023/050249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: ***H01M 4/134*** (2010.01), ***H01M 4/36*** (2006.01), ***H01M 4/133*** (2010.01), ***H01M 10/054*** (2010.01), ***H01M 10/0525*** (2010.01)

CPC: **H01M 4/134** (2020.01), H01M 4/133 (2020.01), H01M 4/362 (2020.01), H01M 10/054 (2020.01), H01M 10/0525 (2020.01)

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)
IPC/CPC: H01M

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

Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used)
QUESTEL-ORBIT (FAMPAT); STNext (CAPLUS); Google; Canadian Patent Database

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X | Y	Chaoxuan Shen, Han Wang, Tengxin Zhang, You Zeng, Silica coating onto graphene for improving thermal conductivity and electrical insulation of graphene/polydimethylsiloxane nanocomposites, Journal of Materials Science & Technology, Volume 35, Issue 1, 2019, Pages 36-43, ISSN 1005-0302, https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.016	1, 39 2-21, 40-54
X | Y	US 2021/0135209 Al; HAYNER ET AL.; 6 May 2021 (06-05-2021) Abstract; paragraphs 0003-0006, 0008-0014, 0035-0044, 0053-0067, 0072, 0090-0105, 0107, 0115-0116, 0168; Examples	22-38 2-21, 40-54
X	US 2022/0020997 Al; LAU ET AL.; 20 January 2022 (20-01-2022) Paragraphs 0017, 0021, 0028-0030, 0036-0047	22

☒ 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	"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
"D" document cited by the applicant in the international application	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19 April 2023 (19-04-2023)	Date of mailing of the international search report 16 May 2023 (16-05-2023)
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 819-953-2476	Authorized officer David Chamberlain (819) 639-8437

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2023/050249

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2021/0359295 A1; HAYNER ET AL.; 18 November 2021 (18-11-2021) Abstract; paragraphs 0013, 0032-0036, Examples	22
X	US 2022/0045326 A1; CAIN ET AL; 10 February 2022 (10-02-2022) Abstract; paragraphs 0005-0041, 0050-0062; Figs 1-5	22-32, 55-72
X	Koji Asaka, Tomohiro Terada, Yahachi Saito, Transformation of silicon nanoparticles on a carbon nanotube heater into hollow graphitic nanocapsules via silicon carbide, Diamond and Related Materials, Volume 50, 2014, Pages 49-54, ISSN 0925-9635, https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.09.004	33
A	US 2021/0206642 A1; TOUR ET AL.; 8 July 2021 (08-07-2021) Whole document	
A	Luong, D.X., Bets, K.V., Algozeeb, W.A. et al. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis. Nature 577, 647–651 (2020). https://doi.org/10.1038/s41586-020-1938-0	
A	WO 2021/092705 A1; MANCEVSKI; 20 May 2021 (20-05-2021) Whole document	
A	WO 2015/073674 A1; DO ET AL.; 21 May 2015 (21-05-2015) Whole document	
A	US 2021/0114886 A1; ROHANI ET AL.; 22 April 2021 (22-04-2021) Whole document	
A	Romeo Malik, Qianye Huang, Laura Silvestri, Danqing Liu, Vittorio Pellegrini, Luigi Marasco, Eleonora Venezia, Sara Abouali, Francesco Bonaccorso, Michael J Lain, 30 October 2020, 2D Materials, Volume 8, Number 1, 015012, https://DOI.org/10.1088/2053-1583/aba5ca	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2023/050249

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US2021135209A1	06 May 2021 (06-05-2021)	CA3157142A1	08 July 2021 (08-07-2021)
		CN114788049A	22 July 2022 (22-07-2022)
		EP4055650A2	14 September 2022 (14-09-2022)
		JP2022553798A	26 December 2022 (26-12-2022)
		KR20220093133A	05 July 2022 (05-07-2022)
		WO2021137938A2	08 July 2021 (08-07-2021)
		WO2021137938A3	10 September 2021 (10-09-2021)
US2022020997A1	20 January 2022 (20-01-2022)	CA3151456A1	20 January 2022 (20-01-2022)
		KR20230038525A	20 March 2023 (20-03-2023)
		TW202209734A	01 March 2022 (01-03-2022)
		WO2022015803A1	20 January 2022 (20-01-2022)
US2021359295A1	18 November 2021 (18-11-2021)	CA3151447A1	25 November 2021 (25-11-2021)
		CN115668537A	31 January 2023 (31-01-2023)
		EP4154331A1	29 March 2023 (29-03-2023)
		KR20230011984A	25 January 2023 (25-01-2023)
		TW202209731A	01 March 2022 (01-03-2022)
		WO2021236485A1	25 November 2021 (25-11-2021)
		WO2021236485A8	09 June 2022 (09-06-2022)
US2022045326A1	10 February 2022 (10-02-2022)	US11476463B2	18 October 2022 (18-10-2022)
		CN114068928A	18 February 2022 (18-02-2022)
		DE102021110480A1	10 February 2022 (10-02-2022)
US2021206642A1	08 July 2021 (08-07-2021)	AU2019336610A1	15 April 2021 (15-04-2021)
		BR112021004146A2	25 May 2021 (25-05-2021)
		CA3111985A1	12 March 2020 (12-03-2020)
		CN113165880A	23 July 2021 (23-07-2021)
		EP3847128A1	14 July 2021 (14-07-2021)
		IL281259A	29 April 2021 (29-04-2021)
		JP2021536424A	27 December 2021 (27-12-2021)
		KR20210055741A	17 May 2021 (17-05-2021)
		SG11202102232VA	29 April 2021 (29-04-2021)
		WO2020051000A1	12 March 2020 (12-03-2020)
		ZA202101527B	30 March 2022 (30-03-2022)
WO2021092705A1	20 May 2021 (20-05-2021)	CA3157476A1	20 May 2021 (20-05-2021)
		CN115279692A	01 November 2022 (01-11-2022)
		EP4058406A1	21 September 2022 (21-09-2022)
		JP2023502082A	20 January 2023 (20-01-2023)
		KR20220130099A	26 September 2022 (26-09-2022)
		US2022401903A1	22 December 2022 (22-12-2022)
WO2015073674A1	21 May 2015 (21-05-2015)	CN104582855A	29 April 2015 (29-04-2015)
		CN104582855B	10 September 2019 (10-09-2019)
		EP2849887A1	25 March 2015 (25-03-2015)
		EP2849887A4	06 January 2016 (06-01-2016)
		EP3069398A1	21 September 2016 (21-09-2016)
		EP3069398A4	14 June 2017 (14-06-2017)
		EP3069398B1	13 March 2019 (13-03-2019)
		JP2015526264A	10 September 2015 (10-09-2015)
		JP6618800B2	11 December 2019 (11-12-2019)
		JP2017503310A	26 January 2017 (26-01-2017)
		JP2018134639A	30 August 2018 (30-08-2018)
		KR20150035536A	06 April 2015 (06-04-2015)
		KR102107868B1	07 May 2020 (07-05-2020)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2023/050249

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
		KR20160085834A	18 July 2016 (18-07-2016)
		KR102373062B1	11 March 2022 (11-03-2022)
		TW201402458A	16 January 2014 (16-01-2014)
		TWI589524B	01 July 2017 (01-07-2017)
		US2014255785A1	11 September 2014 (11-09-2014)
		US10079389B2	18 September 2018 (18-09-2018)
		US2016256873A1	08 September 2016 (08-09-2016)
		US10232377B2	19 March 2019 (19-03-2019)
		US2013309495A1	21 November 2013 (21-11-2013)
		WO2013173053A1	21 November 2013 (21-11-2013)
US2021114886A1	22 April 2021 (22-04-2021)	CN111902210A	06 November 2020 (06-11-2020)
		EP3752287A1	23 December 2020 (23-12-2020)
		EP3752287A4	01 December 2021 (01-12-2021)
		JP2021514917A	17 June 2021 (17-06-2021)
		KR20200128403A	12 November 2020 (12-11-2020)
		MX2020008494A	15 January 2021 (15-01-2021)
		WO2019161288A1	22 August 2019 (22-08-2019)

フロントページの続き

(51)国際特許分類	ＦＩ	テーマコード（参考）
	Ｃ０１Ｂ　33/02	

,MC,ME,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

Ｆターム（参考）　5H050　AA01 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 CB07 CB11 EA12 EA21
FA17 FA18 GA02 GA16 GA22 GA24 HA05