



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월04일
(11) 등록번호 10-2151663
(24) 등록일자 2020년08월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/587 (2010.01) HO1M 10/0525 (2010.01)
HO1M 4/02 (2006.01) HO1M 4/133 (2010.01)
HO1M 4/1393 (2010.01) HO1M 4/36 (2006.01)
HO1M 4/38 (2006.01) HO1M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
HO1M 4/587 (2013.01)
HO1M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7013578
- (22) 출원일자(국제) 2014년02월25일
심사청구일자 2018년10월25일
- (85) 번역문제출일자 2015년05월22일
- (65) 공개번호 10-2015-0125640
- (43) 공개일자 2015년11월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/054444
- (87) 국제공개번호 WO 2014/136609
국제공개일자 2014년09월12일
- (30) 우선권주장
JP-P-2013-041737 2013년03월04일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2009146581 A*
US20090117466 A1*
WO2012105344 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2쵸메 4-4
- (72) 발명자
노자또, 쇼지
일본 6180021 오사카후 미시마군 시마모또쵸 하꾸야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤 내
나카스가, 아끼라
일본 6180021 오사카후 미시마군 시마모또쵸 하꾸야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 임홍철

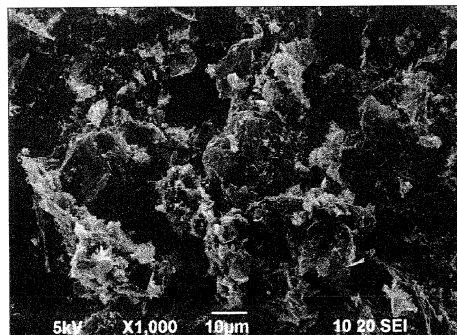
(54) 발명의 명칭 미립자-박편화 흑연 복합체, 리튬 이온 이차 전지용 부극재 및 그들의 제조 방법, 및 리튬 이온 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 제조가 용이하고, 충방전 사이클 특성의 열화가 발생하기 어려운 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 제조 방법을 제공한다. 수지가 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 고정되어 있는 조성물 중의 수지를 열분해하여, 상기 수지의 일부를 잔존시키면서 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 박리하여 얻어진, 부분적으로 그래핀이 박리되어 있는

(뒷면에 계속)

대표도 - 도4



구조를 갖는 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연과, Si 입자를 포함하는 원료 조성물을 가열하여, Si 입자를 부분 박리형 박편화 흑연에 도프하는 공정과, 상기 Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연과, 결합제 수지와, 용제를 포함하는 조성물을 준비하는 공정과, 상기 조성물을 부형하는 공정을 구비하는, 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 제조 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

- H01M 4/133* (2013.01)
- H01M 4/1393* (2013.01)
- H01M 4/364* (2013.01)
- H01M 4/366* (2013.01)
- H01M 4/38* (2013.01)
- H01M 4/622* (2013.01)
- H01M 4/625* (2013.01)
- H01M 2004/027* (2013.01)
- Y02E 60/10* (2020.08)

(72) 발명자

후지와라, 아끼히코

일본 6180021 오사카후 미시마군 시마모또쵸 하꾸야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시킴가이샤 내

요시타니, 히로시

일본 6180021 오사카후 미시마군 시마모또쵸 하꾸야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시킴가이샤 내

우에마즈, 야스시

일본 5220314 시가켄 이누카미군 다가쵸 오야자 시데 아자 스와 510-5 세키스이가가쿠 고교가부시킴가이샤 내

고바루, 쇼타로

일본 5220314 시가켄 이누카미군 다가쵸 오야자 시데 아자 스와 510-5 세키스이가가쿠 고교가부시킴가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

흑연 또는 1차 박편화 흑연에 고정되어 있는 수지를 포함하는 조성물 중에서 상기 수지를 열분해하여, 상기 수지의 일부를 잔존시키면서 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 박리하여 얻어진, 부분적으로 그래핀이 박리되어 있는 구조를 갖는 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연을 준비하는 공정과,

상기 부분 박리형 박편화 흑연과, 미립자를 포함하는 원료 조성물을 가열하여, 상기 미립자를 상기 부분 박리형 박편화 흑연 내에 포섭함으로써, 미립자-박편화 흑연 복합체를 얻는 공정을 구비하며,

상기 부분 박리형 박편화 흑연이, 중심 부분이 그래파이트 구조를 갖고, 에지 부분이 박편화되어 있는 구조를 갖는, 미립자-박편화 흑연 복합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 미립자의 열분해 온도가 상기 수지의 열분해 온도보다 높은, 미립자-박편화 흑연 복합체의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 원료 조성물의 가열이, 상기 수지의 열분해 온도보다 높고 상기 미립자의 열분해 온도보다 낮은 온도에서 행하여지는, 미립자-박편화 흑연 복합체의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 미립자가 분체상인, 미립자-박편화 흑연 복합체의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 미립자가 무기 화합물 또는 금속인, 미립자-박편화 흑연 복합체의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 무기 화합물 또는 금속이 리튬을 흡장하여 방출할 수 있는 재료인, 미립자-박편화 흑연 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 무기 화합물 또는 금속이, Co, Mn, Ni, P, Sn, Ge, Si, Ti, Zr, V, Al 및 이들의 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종인, 미립자-박편화 흑연 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 미립자-박편화 흑연 복합체의 제조 방법에 의해 미립자-박편화 흑연 복합체를 얻는 공정과,

상기 미립자-박편화 흑연 복합체와, 결합제 수지와, 용제를 포함하는 조성물을 준비하는 공정과,

상기 조성물을 부형하는 공정을 구비하는, 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 미립자가 Si 입자이며,

상기 미립자-박편화 흑연 복합체를 얻는 공정에 있어서의 상기 미립자의 부분 박리형 박편화 흑연 내로의 포섭이, Si 입자를 부분 박리형 박편화 흑연에 도포함으로써 행하여지는, 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 제조 방법.

법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 Si 입자를 도프하는 공정에 있어서, 상기 부분 박리형 박편화 흑연과, Si 입자를 포함하는 조성물에 도전성 도프 보조제를 더 혼합하는, 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 도전성 도프 보조제로서, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 사용하는, 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 결합제 수지가, 스티렌부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드 수지, 아크릴 수지 및 부티랄 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 사용하는, 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 제조 방법.

청구항 13

부분적으로 그래핀이 박리되어 있는 구조를 갖는 부분 박리형 박편화 흑연 내의 그래핀층 사이에, 미립자가 포섭되어 있으며,

상기 부분 박리형 박편화 흑연이, 중심 부분이 그래파이트 구조를 갖고, 에지 부분이 박편화되어 있는 구조를 갖는, 미립자-박편화 흑연 복합체.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 미립자가 Si 입자이며, 상기 부분 박리형 박편화 흑연에 도프되어 있는, 미립자-박편화 흑연 복합체.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 기재된 미립자-박편화 흑연 복합체와, 결합제 수지를 포함하는, 리튬 이온 이차 전지용 부극재.

청구항 16

제15항에 있어서, 도전성 도프 보조제를 더 포함하는, 리튬 이온 이차 전지용 부극재.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 결합제 수지가, 스티렌부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드 수지, 아크릴 수지 및 부티랄 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종인, 리튬 이온 이차 전지용 부극재.

청구항 18

제15항에 기재된 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 부극으로서 구비하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 포함하는 상기 부극과, 정극과, 상기 부극과 상기 정극 사이에 배치된 세퍼레이터를 구비하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 부극이 금속박을 갖지 않고, 상기 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 부극이, 상기 세퍼레이터의 편면에 상기 리튬 이온 이차 전지용 부극재가 편면에 형성된 도막으로서 형성되어 있는, 리튬 이온 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 미립자-박편화 흑연 복합체, 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 부극재 및 그들의 제조 방법에 관한 것이며, 보다 상세하게는, 미립자가 포섭된 탄소계 재료를 포함하는 미립자-박편화 흑연 복합체, 리튬 이온 이차 전지용 부극재 및 그들의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 사용한 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 소형화 및 대용량화를 도모할 수 있기 때문에, 리튬 이온 이차 전지가 널리 사용되고 있다. 리튬 이온 이차 전지에서는, 정극 및 부극에서 리튬이 인터칼레이션 및 디인터칼레이션된다. 따라서, 정극 및 부극을 구성하는 재료 즉 활성 물질로서, Li을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 재료가 사용되고 있다.

[0003] 그런데, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활성 물질로서, 종래 탄소계 재료가 널리 사용되고 있다. 무엇보다, 최근 들어 탄소에 비해 이론 용량이 높기 때문에 Si를 사용한 부극이 주목받고 있다. 무엇보다, 리튬 이온의 인터칼레이션 및 디인터칼레이션에 의해 Si의 부피가 크게 변화된다. 그로 인해, 사용하는 동안 충방전 성능이 저하된다는 문제가 있었다.

[0004] 하기 특허문헌 1에는 이러한 문제를 해결하기 위하여, 판상의 Si계 재료가 결합하여 구성되어 있는 구상의 조립체이며, 조립체의 내부에 기공이 형성되어 있는 부극 재료가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2009-129914호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허문헌 1에 기재한 바와 같은 판상의 Si를 결합하여 이루어지는 구상의 조립체에서는 구조가 복잡해지지 않을 수 없었다. 그로 인해, 제조 공정이 번잡하였다.

[0007] 그 외에, 이러한 부극 재료를 사용했다고 해도, 사용하고 있는 동안 충방전 성능이 저하되는 감소를 충분히 억제할 수는 없었다.

[0008] 본 발명의 목적은, 제조가 용이하고, 충방전 사이클 특성의 열화가 발생하기 어려운, 리튬 이온 이차 전지용 부극재, 해당 리튬 이온 이차 전지용 부극재에 사용되는 미립자-박편화 흑연 복합체 및 그들의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은, 상기 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 사용한 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 관한 미립자-박편화 흑연 복합체의 제조 방법은, 수지가 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 고정되어 있는 조성물 중의 수지를 열분해하여, 상기 수지의 일부를 잔존시키면서 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 박리하여 얻어진, 부분적으로 그래핀이 박리되어 있는 구조를 갖는 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연을 준비하는 공정과, 상기 부분 박리형 박편화 흑연과, 미립자를 포함하는 원료 조성물을 가열하여, 상기 부분 박리형 박편화 흑연 내에 상기 미립자를 포섭함으로써 미립자-박편화 흑연 복합체를 얻는 공정을 구비한다.

[0011] 본 발명에 관한 미립자-박편화 흑연 복합체의 제조 방법에서는, 바람직하게는 상기 미립자의 열분해 온도가 상

기 수지의 열분해 온도보다 높다.

- [0012] 본 발명에 관한 미립자-박편화 흑연 복합체의 제조 방법에서는, 바람직하게는 상기 원료 조성물의 가열이, 상기 수지의 열분해 온도보다 높고 상기 미립자의 열분해 온도보다 낮은 온도에서 행하여진다.
- [0013] 본 발명에 관한 미립자-박편화 흑연 복합체의 제조 방법에서는, 바람직하게는 상기 미립자가 분체상이다.
- [0014] 본 발명에 관한 미립자-박편화 흑연 복합체의 제조 방법에서는, 바람직하게는 상기 미립자가 무기 화합물 또는 금속이다. 보다 바람직하게는, 상기 무기 화합물 또는 금속이, 리튬을 흡장하여 방출할 수 있는 재료이다. 더욱 바람직하게는, 상기 무기 화합물 또는 금속이, Co, Mn, Ni, P, Sn, Ge, Si, Ti, Zr, V, Al 및 이들의 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종이다.
- [0015] 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 제조 방법은, 본 발명에 따라 미립자-박편화 흑연 복합체를 얻는 공정과, 상기 미립자-박편화 흑연 복합체와, 결합제 수지와, 용제를 포함하는 조성물을 준비하는 공정과, 상기 조성물을 부형하는 공정을 구비한다.
- [0016] 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 제조 방법에서는, 바람직하게는 상기 미립자가 Si 입자이며, 상기 미립자-박편화 흑연 복합체를 얻는 공정에서의 상기 미립자의 부분 박리형 박편화 흑연 내로의 포섭이, Si 입자를 부분 박리형 박편화 흑연에 도프함으로써 행하여진다.
- [0017] 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 제조 방법에서는, 바람직하게는 상기 Si 입자를 도프하는 공정에 있어서, 상기 부분 박리형 박편화 흑연과, Si 입자를 포함하는 조성물에 도전성 도프 보조제를 더 혼합한다.
- [0018] 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 제조 방법에서는, 보다 바람직하게는, 상기 도전성 도프 보조제로서, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 사용한다.
- [0019] 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 제조 방법에서는, 상기 결합제 수지로서 스티렌부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드 수지, 아크릴 수지 및 부티랄 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 사용한다.
- [0020] 본 발명에 관한 미립자-박편화 흑연 복합체는, 부분적으로 그래핀이 박리되어 있는 구조를 갖는 부분 박리형 박편화 흑연 내에 미립자가 포섭되어 있다. 바람직하게는, 상기 미립자가 Si 입자이며, 상기 부분 박리형 박편화 흑연에 도프되어 있다.
- [0021] 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 부극재는, 본 발명에 따라 구성된 미립자-박편화 흑연 복합체와, 결합제 수지를 포함한다. 바람직하게는, 리튬 이온 이차 전지용 부극재는 도전성 도프 보조제를 더 포함한다.
- [0022] 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 부극재는, 바람직하게는 상기 결합제 수지가, 스티렌부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드 수지, 아크릴 수지 및 부티랄 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종이다.
- [0023] 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지는, 본 발명에 따라 구성된 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 부극으로서 구비한다.
- [0024] 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지는, 바람직하게는 상기 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 포함하는 부극과, 정극과, 상기 부극과 정극 사이에 배치된 세퍼레이터를 구비한다. 보다 바람직하게는, 상기 부극이 금속박을 갖지 않고, 상기 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 포함한다.
- [0025] 또한, 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지에서는, 상기 부극이, 상기 세퍼레이터의 편면에 상기 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 편면에 형성된 도막으로서 형성되어 있을 수도 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 제조 방법에 의하면, 제조가 용이하고, 충방전 사이클 특성의 열화가 발생하기 어려운 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 제공하는 것이 가능해진다.
- [0027] 또한, 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 부극재는, 제조가 용이하고, 충방전 사이클 특성의 열화가 발생하기 어렵다.

도면의 간단한 설명

[0028]

도 1은 실시예 1에서 준비한 Si가 도프된 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연의 TG/DTA 분석 결과를 도시하는 도면이다.

도 2는 실시예 1에서 사용한 원료 흑연으로서의 팽창화 흑연, 부분 박리형 박편화 흑연, Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연 및 실시예 1의 시트상 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 XRD 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

도 3은 실시예 1에서 사용한 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연의 1000배 배율의 주사형 전자 현미경 사진을 도시하는 도면이다.

도 4는 실시예 1에서 제작한, Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연의 배율 1000배의 주사형 전자 현미경 사진을 도시하는 도면이다.

도 5는 실시예 1에서 얻은 리튬 이온 이차 전지용 부극재로서의 시트의 TG/DTA 측정 결과를 도시하는 도면이다.

도 6은 실시예 1에서 얻은 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 배율 10000배의 주사형 전자 현미경 사진을 도시하는 도면이다.

도 7은 실시예 1에 있어서 평가용 전지로서 조립한 코인형 전지(Li 이차 전지 실험용 전지 셀)의 개략 구성을 도시하는 분해 사시도이다.

도 8은 실시예 1에서 얻은 리튬 이온 이차 전지의 충방전 특성을 도시하는 도면이다.

도 9는 실시예 1에서 얻은 리튬 이온 이차 전지의 쿨롱 효율의 수명 특성을 도시하는 도면이다.

도 10은 실시예 2에서 얻은 리튬 이온 이차 전지용 부극재로서의 시트의 TG/DTA 측정 결과를 도시하는 도면이다.

도 11은 실시예 2에서 얻은 시트상의 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 배율 10000배의 주사형 전자 현미경 사진을 도시하는 도면이다.

도 12는 실시예 2에서 얻은 리튬 이온 이차 전지의 충방전 특성을 도시하는 도면이다.

도 13은 실시예 2에서 얻은 리튬 이온 이차 전지의 쿨롱 효율의 사이클 특성을 도시하는 도면이다.

도 14는 실시예 3에서 얻은 시트상의 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 배율 20000배의 주사형 전자 현미경 사진을 도시하는 도면이다.

도 15는 실시예 3에서 얻은 리튬 이온 이차 전지용 부극재로서의 시트의 TG/DTA 측정 결과를 도시하는 도면이다.

도 16은 실시예 3에서 얻은 리튬 이온 이차 전지의 충방전 특성을 도시하는 도면이다.

도 17은 실시예 3에서 얻은 리튬 이온 이차 전지의 쿨롱 효율의 사이클 특성을 도시하는 도면이다.

도 18은 실시예 4에서 얻은 시트상의 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 배율 10000배의 주사형 전자 현미경 사진을 도시하는 도면이다.

도 19는 실시예 4에서 얻은 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 TG/DTA 측정 결과를 도시하는 도면이다.

도 20은 실시예 4에서 얻은 리튬 이온 이차 전지의 충방전 특성을 도시하는 도면이다.

도 21은 실시예 4에서 얻은 리튬 이온 이차 전지의 쿨롱 효율의 사이클 특성을 도시하는 도면이다.

도 22는 실시예 1에서 제작한, Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연의 예지 부분의 두께 방향을 따른 단면의 배율 20000배의 주사형 전자 현미경 사진을 도시하는 도면이다.

도 23은 실시예 5에서 사용한 원료 흑연으로서의 팽창화 흑연, 열처리 전후의 부분 박리형 박편화 흑연, TiO₂ 입자, TiO₂ 입자가 포섭된 부분 박리형 박편화 흑연의 XRD 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

도 24는 실시예 6에서 사용한 원료 흑연으로서의 팽창화 흑연, 열처리 전후의 부분 박리형 박편화 흑연, Si 입자, Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연의 XRD 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

도 25는 실시예 7에서 사용한 원료 흑연으로서의 팽창화 흑연, 열처리 전후의 부분 박리형 박편화 흑연, TiO₂

입자, TiO₂ 입자가 포섭된 부분 박리형 박편화 흑연의 XRD 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

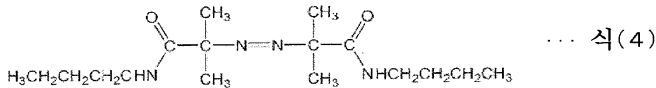
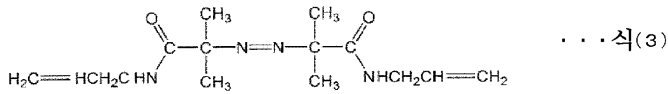
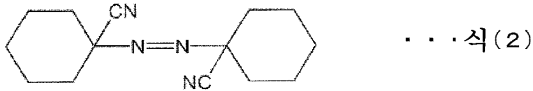
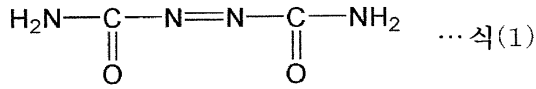
- [0029] 이하, 본 발명의 상세를 구체적인 실시 형태에 기초하여 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시 형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 본 발명에 관한 미립자-박편화 흑연 복합체의 제조 방법은, (1) 부분적으로 그래핀 사이의 거리가 확장되어 있는, 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연을 얻는 공정과, (2) 상기 부분 박리형 박편화 흑연과, 미립자를 포함하는 원료 조성물을 가열하여, 상기 부분 박리형 박편화 흑연 내에 상기 미립자를 포섭함으로써 미립자-박편화 흑연 복합체를 얻는 공정을 구비한다.
- [0031] (1) 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연
- [0032] 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연이란, 그래핀 사이의 층간 거리가 확장되어 있는 부분과, 그래핀 사이가 잔존되어 있는 수지에 의해 결합되어 있는 부분을 포함하는 복합 재료이다. 이러한 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연은, 흑연 또는 1차 박편화 흑연과, 수지를 포함하고, 수지가 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 고정되어 있는 원료 조성물을 준비하는 공정과, 상기 원료 조성물 중에 포함되어 있는 수지를 열분해함으로써, 수지의 일부를 잔존시키면서 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 박리하는 공정을 구비하는 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0033] 흑연은, 복수의 그래핀층의 적층체이며, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 등을 들 수 있다. 원료로서 사용할 수 있는 흑연으로서는, 팽창 흑연이 바람직하다. 팽창 흑연은, 통상의 흑연보다도 그래핀층의 층간이 크기 때문에, 용이하게 박리될 수 있다. 그로 인해, 원료 흑연으로서 팽창 흑연을 사용함으로써, 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연을 용이하게 제조할 수 있다.
- [0034] 상기 흑연에서는, 그래핀의 적층수는 10만층 이상 내지 100만층 정도이고, BET에 의한 비표면적은 20m²/g 이하의 값을 갖는다. 또한, 본 발명의 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연이란, 그래핀의 적층수가 3000층 이하인 것을 의미한다. 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연의 BET 비표면적은 40m²/g 이상인 것이 바람직하고, 100m²/g 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연의 BET 비표면적의 상한값은, 통상 2500m²/g 이하로 된다.
- [0035] 원료로서, 흑연 대신 1차 박편화 흑연을 사용할 수도 있다. 1차 박편화 흑연이란, 흑연을 박리함으로써 얻어진 박편화 흑연이나, 수지 잔존형의 박편화 흑연 이외에, 후술하는 각종 방법에 의해 흑연을 박리함으로써 얻어진 박편화 흑연을 넓게 포함하는 것으로 한다. 1차 박편화 흑연은, 흑연을 박리함으로써 얻어지는 것이기 때문에, 그 비표면적은 흑연보다도 큰 것이면 된다.
- [0036] 상기 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연에 포함되는 수지로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 라디칼 중합성 단량체의 중합체인 것이 바람직하다. 이 경우, 1종의 라디칼 중합성 단량체의 단독중합체일 수도 있고, 복수종의 라디칼 중합성 단량체의 공중합체일 수도 있다. 상기 라디칼 중합성 단량체는, 라디칼 중합성의 관능기를 갖는 단량체인 한, 특별히 한정되지 않는다.
- [0037] 상기 라디칼 중합성 단량체로서는, 예를 들어 스티렌, α-에틸아크릴산메틸, α-벤질아크릴산메틸, α-[2,2-비스(카르보메톡시)에틸]아크릴산메틸, 이타콘산디부틸, 이타콘산디메틸, 이타콘산디시클로헥실, α-메틸렌-δ-발레로락톤, α-메틸스티렌, α-아세톡시스티렌을 포함하는 α-치환 아크릴산에스테르, 글리시딜메타크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트, 히드록시에틸메타크릴레이트, 히드록시에틸아크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트 등의 글리시딜기나 수산기를 갖는 비닐 단량체; 알릴아민, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트와 같은 아미노기를 갖는 비닐 단량체; 메타크릴산, 무수 말레산, 말레산, 이타콘산, 아크릴산, 크로톤산, 2-아크릴로일옥시에틸숙시네이트, 2-메타크릴로일옥시에틸숙시네이트, 2-메타크릴로일옥시에틸프탈산 등의 카르복실기를 갖는 단량체; 유니 케미컬사제, 포스머 M, 포스머 CL, 포스머 PE, 포스머 MH, 포스머 PP 등의 인산기를 갖는 단량체; 비닐트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 알콕시실릴기를 갖는 단량체; 알킬기나 벤질기 등을 갖는 (메트)아크릴레이트계 단량체 등을 들 수 있다.
- [0038] 본 발명에서는, 상기 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연에 포함되는 수지로서, 바람직하게는 폴리프로필렌, 글리콜, 스티렌 중합체, 아세트산비닐 중합체, 폴리글리시딜메타크릴레이트, 부티랄 수지 등이 적절하게 사용된다. 그 이유는, 규소 분말을 그래핀층 사이로 삽입할 때에, 잔존 수지를 소성 공정에 의해 제거하는 것이 필요

하여, 해당 부분 박리형 박편화 흑연보다 잔존 수지의 분해 온도가 낮은 것이 중요하기 때문이다.

- [0039] 상기 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연에 있어서의 수지의 함유량은, 1질량% 내지 60질량%인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 5질량% 내지 30질량%이며, 더욱 바람직하게는 10질량% 내지 20질량%이다. 수지에 함유량이 지나치게 적으면, 취급성이 저하되거나, 규소 분말의 그래핀층 사이로의 삽입을 충분히 행할 수 없는 경우가 있다. 수지의 함유량이 너무 높으면, 충분한 양의 규소 분말을 그래핀층 사이로 삽입하는 것이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0040] 본 발명에 있어서, 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연에 있어서의 수지의 열분해 개시 온도 및 열분해 종료 온도는, 각각 복합화 전의 수지의 열분해 개시 온도 및 열분해 종료 온도보다도 높다. 또한, 본 발명에 있어서, 열분해 개시 온도 및 열분해 종료 온도는, 각각 TGA 측정 의존의 분해 개시 온도 및 분해 종점 온도를 의미한다.
- [0041] 상기 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연의 최대 특징은, 그래핀이 산화되어 있지 않는 데 있다. 따라서, 우수한 도전성을 발현한다. 또한, 그래핀이 산화되어 있지 않기 때문에, 고온 및 불활성 가스 존재 하에서의 빈잡한 환원 처리를 필요로 하지 않는다. 수지 잔존형의 박편화 흑연은, 비교적 비산되기 어렵다는 특징도 갖는다. 이것은, 후술하는 바와 같이, 상기 라디칼 중합성 단량체가 중합하여 이루어지는 중합체가 열분해 공정에서, 완전히 분해되지 않고 잔존하고 있기 때문으로 생각되어진다. 환언하면, 박편화 흑연에 있어서의 그래핀층 사이에 끼워져 있는 부분에 위치하고 있는 중합체는, 양측의 그래핀에 끼워져 있기 때문에, 열분해 온도 부근에서는 완전히 분해되지 않는다고 생각되어진다. 그로 인해, 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연은 취급이 용이하다.
- [0042] 또한, 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연에서는, 그래핀 사이의 층간 거리를 확장할 수 있어, 그 비표면적이 크다. 또한, 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연은, 중심 부분이 그래파이트 구조를 갖고, 에지 부분이 박편화되어 있는 구조이다. 이로 인해, 종래의 박편화 흑연보다도 취급이 용이하다. 또한, 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연은, 수지를 포함하기 때문에, 다른 수지로의 분산성이 높다. 특히, 다른 수지가, 수지 잔존형의 박편화 흑연에 포함되는 수지와 친화성이 높은 수지인 경우, 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연의 다른 수지로의 분산성은 더 높다.
- [0043] 상기 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연의 제조 시에는, 먼저 흑연 또는 1차 박편화 흑연과, 상기 수지를 포함하고, 수지가 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 고정되어 있는 조성물을 준비한다.
- [0044] 이 조성물을 준비하는 공정으로서, 예를 들어 중합체를 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 그래프트화함으로써, 중합체를 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 고정하는 이하의 제1 및 제2 방법이나, 중합체를 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 흡착시킴으로써, 중합체를 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 고정하는 제3 방법을 사용할 수 있다.
- [0045] (제1 방법)
- [0046] 제1 방법에서는, 먼저 원료로서, 상기한 흑연 또는 1차 박편화 흑연과, 상기한 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 혼합물을 준비한다. 이어서, 혼합물에 포함되어 있는 라디칼 중합성 단량체를 중합함으로써, 혼합물 중에 상기 라디칼 중합성 단량체가 중합되어 있는 중합체를 생성시킴과 함께, 해당 중합체를 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 그래프트화시킨다.
- [0047] 제1 방법에서는, 먼저 흑연 또는 1차 박편화 흑연과, 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 조성물을 준비한다.
- [0048] 흑연과 라디칼 중합성 단량체의 배합 비율은 특별히 한정되지 않지만, 질량비로 1:1 내지 1:100의 비율로 하는 것이 바람직하다. 배합 비율을 상기 범위로 함으로써, 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 효과적으로 박리하여, 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연을 한층 더 효과적으로 얻을 수 있다.
- [0049] 상기 조성물을 준비하는 공정에서는, 바람직하게는 열분해할 때에 가스를 발생시키는 열분해성 발포제를 더 포함하는 조성물을 준비한다. 그 경우에는, 후술하는 가열에 의해 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 한층 더 효과적으로 박리할 수 있다.
- [0050] 상기 열분해성 발포제로서는, 가열에 의해 자발적으로 분해되어, 분해 시에 가스를 발생시키는 화합물인 한, 특별히 한정되지 않는다. 상기 열분해성 발포제로서는, 예를 들어 분해 시에 질소 가스를 발생시키는 아조카르복실산계, 디아조 아세트아미드계, 아조니트릴 화합물계, 벤젠술포히드라진계 또는 니트로소 화합물계 등의 발포제나, 분해 시에 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄 또는 알데히드 등을 발생시키는 발포제 등을 사용할 수 있다.

상기 열분해성 발포제는 단독으로 사용할 수도 있고, 복수의 종류의 발포제를 조합하여 사용할 수도 있다.

[0051] 바람직하게는, 상기 열분해성 발포제로서는, 하기 식 (1)로 표시되는 구조를 갖는 아조디카본아미드(ADCA)나, 하기 식 (2) 내지 (4)로 표시되는 구조를 갖는 발포제를 사용할 수 있다. 이들 발포제는, 가열에 의해 자발적으로 분해되고, 분해 시에 질소 가스를 발생한다.



[0052]

[0053] 또한, 상기 열분해성 발포제의 열분해 온도는 특별히 한정되지 않으며, 상기 라디칼 중합성 단량체가 자발적으로 중합을 개시하는 온도보다 낮을 수도 있고, 높을 수도 있다. 예를 들어, 상기 식 (1)로 표시되는 구조를 갖는 ADCA의 열분해 온도는 210°C이고, 상기 라디칼 중합성 단량체가 스티렌인 경우에는, 스티렌이 자발적으로 중합을 개시하는 온도 150°C보다도 높은 온도이다. 상기 식 (2) 내지 (4)로 표시되는 구조를 갖는 열분해성 발포제의 열분해 개시 온도는 순서대로 88°C, 96°C, 110°C이고, 이들은 스티렌이 자발적으로 중합을 개시하는 온도 150°C보다도 낮은 온도이다.

[0054] 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연과 상기 열분해성 발포제의 배합 비율은 특별히 한정되지 않지만, 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연 100중량부에 대하여, 상기 열분해성 발포제를 100중량부 내지 300중량부 배합하는 것이 바람직하다. 상기 열분해성 발포제의 배합량을 상기 범위로 함으로써, 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 한층 더 효과적으로 박리하여, 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연을 효과적으로 얻을 수 있다.

[0055] 상기 조성물을 준비하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 상기 라디칼 중합성 단량체를 분산매로서 사용하여, 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 상기 라디칼 중합성 단량체 중에 분산시키는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 상기 열분해성 발포제를 더 포함하는 상기 조성물은, 상기 라디칼 중합성 단량체에 상기 열분해성 발포제를 용해 또는 분산함으로써 준비할 수 있다.

[0056] 이어서, 상기 조성물에 포함되는 상기 라디칼 중합성 단량체를 중합함으로써, 상기 조성물 중에 상기 라디칼 중합성 단량체가 중합되어 있는 중합체를 생성하는 공정을 행한다.

[0057] 이때, 상기 라디칼 중합성 단량체는 프리라디칼을 생성하고, 그것에 의하여 상기 라디칼 중합성 단량체가 라디칼 중합함으로써, 상기 라디칼 중합성 단량체가 중합되어 있는 중합체가 생성된다. 한편, 상기 조성물 중에 포함되는 흑연은, 복수의 그래핀층의 적층체이기 때문에, 라디칼 트랩성을 갖는다. 그로 인해, 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 포함하는 상기 조성물 중에 있어서 상기 라디칼 중합성 단량체를 공중 중합시키면, 상기 프리라디칼이 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 그래핀층의 단부 및 표면에 흡착된다. 따라서, 중합 시에 발생한 상기 프리라디칼을 갖는 상기 중합체 또는 상기 라디칼 중합성 단량체가, 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 그래핀층의 단부 및 표면에 그래프트화한다.

[0058] 상기 조성물에 포함되는 상기 라디칼 중합성 단량체를 중합하는 방법으로는, 예를 들어 상기 라디칼 중합성 단량체가 자발적으로 중합을 개시하는 온도 이상으로 상기 조성물을 가열하는 방법을 들 수 있다. 상기 조성물을 상기 온도 이상으로 가열함으로써, 상기 조성물에 포함되는 상기 라디칼 중합성 단량체에 프리라디칼을 생성

할 수 있다. 그것에 의하여, 상술한 중합 및 그래프트화를 행할 수 있다.

- [0059] 상기한 바와 같이 가열에 의해 상기 라디칼 중합성 단량체를 중합하는 경우에는, 상기 조성물을 가열하는 것만으로 상기 라디칼 중합성 단량체의 중합 및 후술하는 상기 중합체의 열분해 모두를 행할 수 있다. 따라서, 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 박리가 보다 한층 용이해진다.
- [0060] 상기 가열 방법으로서, 상기 조성물을 상기 온도 이상으로 가열할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않으며, 적절한 방법 및 장치에 의해 상기 조성물을 가열할 수 있다. 또한, 상기 가열 시에는 밀폐하지 않고, 즉 상압 하에서 가열할 수도 있다.
- [0061] 또한, 상기 라디칼 중합성 단량체를 확실하게 중합시키기 위하여, 상기 라디칼 중합성 단량체가 자발적으로 중합을 개시하는 온도 이상의 온도까지 가열한 후, 상기 온도를 일정 시간 더 유지할 수도 있다. 상기 온도 부근으로 유지하는 시간은, 사용하는 라디칼 중합성 단량체의 종류 및 양에 따라 다르지만, 바람직하게는 0.5 내지 5시간의 범위이다.
- [0062] 상기 중합체를 생성하는 공정 후에, 상기 조성물을 상기 중합체의 열분해 온도까지 가열함으로써, 중합체의 일부를 잔존시키면서 상기 중합체를 열분해하는 공정을 행한다. 그것에 의하여, 상기 조성물에 포함되는 상기 중합체 및 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 그래핀층의 단부 및 표면에 그래프트화하고 있는 상기 중합체 등이 열분해된다. 또한, 본 발명에 있어서, 상기 중합체의 열분해 온도란, TGA 측정 의존의 분해 중점 온도를 의미한다. 예를 들어, 중합체가 폴리스티렌인 경우에는, 상기 중합체의 열분해 온도는 약 350℃이다.
- [0063] 이때, 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 그래핀층의 단부 및 표면에 그래프트화하고 있는 상기 중합체 등이 열분해될 때에 상기 그래핀층 사이에 박리력이 발생한다. 따라서, 상기 중합체 등을 열분해함으로써, 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 그래핀층 사이를 박리하여, 부분 박리형 박편화 흑연을 얻을 수 있다.
- [0064] 또한, 이 열분해에 의해서도 일부의 중합체는 조성물 중에 잔존하고 있다. 그리고, 열분해에 의해 얻어지는 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연에 있어서의 수지의 열분해 개시 온도 및 열분해 종료 온도는, 각각 복합화 전의 수지의 열분해 개시 온도 및 열분해 종료 온도보다도 높아진다.
- [0065] 또한, 본 발명에서는, 박편화 흑연이란, 원래의 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 박리 처리하여 얻어지는 박리 후의 그래핀 적층체이며, 원래의 흑연 또는 1차 박편화 흑연보다도 비표면적이 큰 그래핀 적층체 또는 원래의 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 분해 중점이 저온화로 시프트한 그래핀 적층체를 의미한다.
- [0066] 상기 가열 방법으로서, 상기 중합체의 열분해 온도까지 가열할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않으며, 적절한 방법 및 장치에 의해 상기 조성물을 가열할 수 있다. 또한, 상기 가열 시에는 밀폐하지 않고, 즉 상압 하에서 가열할 수도 있다. 따라서, 저렴하면서도 용이하게 박편화 흑연을 제조할 수 있다. 수지를 잔존시키도록 열분해시키기 위해서는, 가열 시간을 조정함으로써 달성할 수 있다. 즉, 가열 시간을 짧게 함으로써 잔존 수지량을 많게 할 수 있다. 또한, 가열 온도를 낮춤으로써 잔존 수지량을 증가시킬 수도 있다.
- [0067] 후술하는 제2 방법 및 제3 방법에 있어서도, 중합체의 일부를 잔존시키도록 가열하는 공정에 있어서, 가열 온도 및 가열 시간을 조정하면 된다.
- [0068] 상기 중합체의 일부를 조성물 중에 잔존시키면서, 중합체의 일부가 잔존되도록 하여 중합체를 열분해시킬 수 있으면, 상기 중합체의 열분해 온도 이상의 온도까지 가열한 후, 상기 온도를 일정 시간 더 유지할 수도 있다. 상기 온도 부근으로 유지하는 시간은, 사용하는 라디칼 중합성 단량체의 종류 및 양에 따라 다르지만, 바람직하게는 0.5 내지 5시간의 범위이다.
- [0069] 또한, 상기 중합체를 생성하는 공정에 있어서, 가열에 의해 상기 라디칼 중합성 단량체를 중합시키는 경우에는, 상기 중합체 생성하는 공정에서의 가열 처리와, 후술하는 상기 중합체를 열분해하는 공정에서의 가열 처리를, 동일한 방법 및 장치에 의해 연속하여 행할 수도 있다.
- [0070] 상기 가열 시, 상기 조성물이 열분해성 발포제를 더 포함하는 경우에는, 상기 조성물을 상기 열분해성 발포제의 열분해 온도까지 가열하면, 상기 열분해성 발포제가 상기 조성물 중에서 열분해된다. 한편, 상기 열분해성 발포제는, 열분해 시에는 가스를 발생하여 발포한다. 이때, 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 그래핀층 사이 부근에서 상기 열분해성 발포제가 열분해되면, 상기 그래핀층 사이에 상기 열분해에 의해 발생한 상기 가스가 인입하여, 상기 그래핀층의 간격이 확장된다. 그것에 의하여, 상기 그래핀층 사이에 박리력이 발생하기 때문에, 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 더 박리할 수 있다. 따라서, 상기 열분해성 발포제를 사용함으로써, 얻어지

는 박편화 흑연의 비표면적을 한층 더 크게 할 수 있다.

- [0071] 상기 라디칼 중합성 단량체 및/또는 상기 중합체와 상기 열분해성 발포제를 병용함으로써, 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 한층 더 효과적으로 박리할 수 있다. 이러한 방법에 의해 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 한층 더 효과적으로 박리할 수 있는 이유에 대해서는 분명치는 않지만, 이하의 이유를 생각할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 라디칼 중합성 단량체가 프리라디칼을 생성한 경우, 중합 시에 발생된 상기 프리라디칼을 갖는 상기 중합체 또는 상기 라디칼 중합성 단량체가, 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 그래핀층의 단부 및 표면에 그래프트화한다. 그로 인해, 상기 프리라디칼은 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 그래핀층에 트랩된다. 한편, 상기 열분해성 발포제는 라디칼과 친화성이 높다는 성질을 갖기 때문에, 상기 조성물 중에 있어서 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 그래핀층에 트랩된 프리라디칼에 가까이 끌어당겨진다. 따라서, 상기 열분해성 발포제는 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 그래핀 시트 적층면 부근에서 열분해되기 쉬워진다. 따라서, 상기 열분해성 발포제의 열분해에 의해, 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 그래핀층 사이에 효과적으로 박리력을 부여할 수 있다.
- [0072] 또한, 상기 열분해성 발포제의 열분해는, 반드시 상기 중합체를 열분해하는 공정에서 행하지 않을 수도 있다. 예를 들어, 상기 열분해성 발포제의 열분해 온도가, 상기 라디칼 중합성 단량체가 자발적으로 중합을 개시하는 온도보다 낮은 경우에는 상기 중합체를 생성하는 공정에 있어서, 가열에 의해 상기 라디칼 중합성 단량체를 중합시킬 때, 상기 열분해성 발포제를 열분해할 수도 있다. 또한, 상기 열분해성 발포제의 열분해는 라디칼 중합성 단량체의 중합 전일 수도 있고, 중합 후일 수도 있고, 중합과 동시일 수도 있다.
- [0073] 또한, 상기 열분해성 발포제를 확실하게 열분해시키기 위하여, 상기 열분해성 발포제의 열분해 온도 이상의 온도까지 가열한 후, 상기 온도를 일정 시간 더 유지할 수도 있다. 상기 온도 부근으로 유지하는 시간은, 사용하는 열분해성 발포제의 종류 및 양에 따라 다르지만, 바람직하게는 0.5 내지 5시간의 범위이다.
- [0074] (제2 방법)
- [0075] 제2 방법에서는, 흑연 또는 1차 박편화 흑연과, 라디칼 중합성 단량체가 중합되어 있는 중합체를 포함하고, 중합체가 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 그래프트화하고 있는 조성물을 준비하는 공정에 있어서, 중합체를 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 존재 하에서, 50℃ 이상 및 400℃ 이하의 온도 범위의 온도로 가열함으로써, 중합체를 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 그래프트화시킨다. 즉, 제1 방법에서는, 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 존재 하에서 라디칼 중합성 단량체를 중합하여 중합체를 생성함과 함께 중합체의 흑연 또는 1차 박편화 흑연으로의 그래프트화가 도모되고 있었지만, 이에 반하여, 제2 방법에서는, 미리 얻어진 중합체를 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 존재 하에서 상기 특정한 온도 범위로 가열함으로써, 중합체를 열분해함으로써 생성된 중합체 라디칼을 직접 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 그래프트시킬 수 있다.
- [0076] 제2 방법의 중합체로서는, 적당한 열분해 라디칼 생성 중합체를 사용할 수 있다.
- [0077] 대부분의 유기 중합체가 분해 온도에서 라디칼을 발생시킨다. 따라서, 상기 분해 온도 부근에서 라디칼을 형성하는 중합체로서는 많은 유기 중합체를 사용할 수 있다.
- [0078] 제2 방법에 있어서, 상기 흑연 또는 1차 박편화 흑연과 상기 중합체의 배합 비율은 특별히 한정되지 않지만, 중량비로 1:5 내지 1:20의 비율로 하는 것이 바람직하다. 배합 비율을 이 범위 내로 함으로써, 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 더 효과적으로 박리하여, 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연을 효과적으로 얻을 수 있다.
- [0079] 제2 방법에 있어서도, 제1 방법의 경우와 마찬가지로, 조성물을 준비하는 공정에 있어서, 바람직하게는 열분해성 발포제를 조성물에 더 함유시키는 것이 바람직하다. 제1 방법의 경우와 마찬가지로, 후술하는 중합체의 열분해를 야기하는 가열에 의해, 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 한층 더 효과적으로 박리할 수 있다.
- [0080] 사용할 수 있는 열분해성 발포체로서는, 제1 방법의 경우와 마찬가지로, 바람직하게는 전술한 식 (1) 내지 (4)로 표시되는 구조를 갖는 발포체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0081] 제2 방법에 있어서도, 흑연 또는 1차 박편화 흑연과 열분해성 발포제의 배합 비율은 특별히 한정되지 않지만, 흑연 또는 1차 박편화 흑연 100중량부에 대하여, 열분해성 발포제는 100 내지 300중량부의 비율로 배합하는 것이 바람직하다. 이 범위 내이면, 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 한층 더 효과적으로 박리할 수 있다.
- [0082] 제2 방법에 있어서도, 조성물을 준비하는 구체적인 방법은 한정되지 않지만, 예를 들어 상기 중합체와 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 적당한 용매 또는 분산매 중에 투입하여, 가열하는 방법을 들 수 있다.
- [0083] 상기 가열에 의해 중합체가 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 그래프트된다. 이 가열 온도에 대해서는, 50℃ 이상

및 400℃ 이하의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이 온도 범위 내로 함으로써, 중합체를 흑연에 효과적으로 그래프트시킬 수 있다. 그것에 의하여, 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 한층 더 효과적으로 박리할 수 있다. 이 이유에 대해서는, 이하와 같이 생각할 수 있다.

- [0084] 상기 라디칼 중합성 단량체를 중합하여 얻어진 중합체를 가열함으로써, 중합체의 일부가 분해되어, 흑연 또는 1차 박편화 흑연의 그래핀층에 라디칼 트랩된다. 따라서, 중합체가 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 그래프트되게 된다. 그리고, 후술하는 가열 공정에 있어서 중합체를 분해하고, 소성하면, 중합체의 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 그래프트되어 있는 그래프트면에 큰 응력이 가해진다. 그로 인해, 박리력이 그래프트점을 기점으로 하여 작용하여, 그래핀층 사이가 효과적으로 확장될 수 있게 된다고 생각되어진다.
- [0085] (제3 방법)
- [0086] 제3 방법으로는, 상기 흑연과, 상기 중합체를 적당한 용매에 용해 또는 분산시키는 방법을 들 수 있다. 이러한 용매로서는, 테트라히드로푸란, 메틸에틸케톤, 톨루엔, 아세트산에틸 등을 사용할 수 있다.
- [0087] 또한, 열분해성 발포제를 사용하는 경우에는, 상기 용매 중에 열분해성 발포제를 더 첨가하여 분산 또는 용해시키면 된다.
- [0088] 또한, 제3 방법에서는, 상기 조성물로서, 용매 중에서 중합체가 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 흡착되어 있는 조성물을 준비한다. 중합체를 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 흡착시키는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 중합체가 흑연에 대하여 흡착성을 갖기 때문에, 상술한 용매 중에서 흑연 또는 1차 박편화 흑연을 중합체와 혼합하는 방법을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 중합체에 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 보다 효과적으로 흡착시키기 때문에, 초음파 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 초음파 처리 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 적당한 초음파 처리 장치를 사용하여, 100W, 발진 주파수 28kHz 정도의 초음파를 조사하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0089] 또한, 초음파 처리 시간에 대해서도 특별히 한정되지 않으며, 중합체가 흑연에 흡착하는 데 필요한 시간 이상이면 된다. 예를 들어, 폴리아세트산비닐을 흑연에 흡착시키기 위해서는, 바람직하게는 30분 내지 120분 정도 유지하면 된다.
- [0090] 중합체의 흡착은, 흑연의 표면 에너지와 중합체의 상호 작용에 의한다고 생각되어진다.
- [0091] (수지의 열분해에 의한 흑연의 박리 공정)
- [0092] 상기 제1 방법, 제2 방법 및 제3 방법의 어떤 경우든, 상기한 바와 같이 하여 조성물을 준비한 뒤, 조성물 중에 포함되는 중합체를 열분해한다. 그것에 의하여, 중합체의 일부를 잔존시키면서 흑연 또는 1차 박편화 흑연이 박리되어, 수지 잔존형의 박편화 흑연을 얻을 수 있다. 이 경우의 중합체 열분해를 행하기 위하여, 상기 조성물을 중합체의 열분해 온도 이상으로 가열하면 된다. 보다 구체적으로는, 중합체의 열분해 온도 이상으로 가열하고, 추가로 중합체를 소성한다. 이때, 조성물 중에 중합체가 잔존될 정도로 소성한다. 그것에 의하여, 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연을 얻을 수 있다. 예를 들어, 폴리스티렌의 열분해 온도를 380℃ 내지 450℃ 정도이고, 폴리글리시딜메타크릴레이트의 열분해 온도는 400℃ 내지 500℃ 정도이고, 폴리부티랄의 열분해 온도는 대기 중에서 550℃ 내지 600℃ 정도이다.
- [0093] 상기 중합체의 열분해에 의해 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연을 얻을 수 있는 것은, 전술한 이유에 의한다고 생각되어진다. 즉, 흑연에 그래프트하고 있는 중합체가 소성되면, 그래프트점에 큰 응력이 작용하고, 그것에 의하여 그래핀 사이의 거리가 넓어지기 때문이라고 생각되어진다.
- [0094] 또한, 제1 방법에서는, 라디칼 중합성 단량체를 중합하기 위한 가열과, 상기 중합체의 열분해를 동일한 가열 공정에 있어서 연속적으로 실시할 수도 있다는 취지를 설명했지만, 제2 방법에 있어서도, 상기 중합체를 흑연 또는 1차 박편화 흑연에 그래프트시키기 위한 가열 공정과, 상기 중합체를 열분해하는 가열 공정을 연속적으로 실시할 수도 있다.
- [0095] 또한, 본 열분해 처리에서는 산화 공정이 없어, 얻어진 박편화 흑연의 산화에 의한 열화가 방지되어 있다. 따라서, 흑연 유래의 도전성이 유지되어 있다.
- [0096] (2) 미립자-박편화 흑연 복합체를 얻는 공정
- [0097] 본 발명에서는, 상기한 바와 같이 하여 준비된 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연과, 미립자를 포함하는 원료 조성물을 가열하고, 그것에 의하여 부분 박리형 박편화 흑연 내에 미립자를 포섭시킴으로써, 미립자-박편

화 흑연 복합체를 얻는다. 상기 미립자의 열분해 온도는, 상기 수지의 열분해 온도보다 높은 것이 바람직하다. 그리고, 상기 원료 조성물의 가열은, 상기 수지의 열분해 온도보다 높고, 상기 미립자의 열분해 온도보다 낮은 온도에서 행하여지는 것이 바람직하다. 이 범위에서 가열함으로써, 보다 한층 효율적으로 부분 박리형 박편화 흑연 내에 미립자를 포섭시킬 수 있기 때문이다. 더욱 상세하게는, 가열 온도는 370℃ 내지 500℃ 정도의 범위로 하는 것이 바람직하다.

- [0098] 상기 미립자로서는 특별히 한정되지 않지만, 분체상의 미립자 분말을 사용할 수 있다. 미립자의 평균 입자 직경은 특별히 한정되지 않지만, 20nm 내지 50000nm 정도가 바람직하다. 이러한 평균 입자 직경의 범위 내이면, 부분 박리형 박편화 흑연 내에 미립자를 용이하게 도입할 수 있다.
- [0099] 미립자의 배합 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 부분 박리형 박편화 흑연 100중량부에 대하여, 1 내지 80 중량부의 범위가 바람직하다.
- [0100] 상기 미립자로서는, 무기 화합물 또는 금속 등의 재료를 사용할 수 있다. 이러한 재료로서는, Co, Mn, Ni, P, Sn, Ge, Si, Ti, Zr, V, Al 및 이들의 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종이 사용된다. 특히, 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 구성 재료로서 사용하는 경우에는, 리튬을 흡장하여 방출할 수 있는 재료를 사용할 수 있다.
- [0101] 또한, 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 구성 재료로서 사용하는 경우에 있어서는, 부분 박리형 박편화 흑연과, 미립자인 Si 입자를 포함하는 원료 조성물을 가열하고, 그것에 의하여 Si 입자를 부분 박리형 박편화 흑연에 도프 즉 포섭시키는 것이 바람직하다. 이 가열 온도에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 400℃ 내지 550℃ 정도의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이러한 범위의 온도에서 가열함으로써, Si 입자가, 부분 박리형 박편화 흑연의 그래핀층 사이에 보다 한층 확실하게 인입한다. 즉, 부분 박리형 박편화 흑연의 그래핀 사이가 벌어져 있는 부분에 Si 입자가 인입하여, Si 입자가 도프되게 된다. 그것에 의하여, Si 복합 탄소질 재료를 얻을 수 있다.
- [0102] 상기 Si 입자로서는 특별히 한정되지 않지만, 시판되고 있는 다양한 Si 분말을 사용할 수 있다. Si 입자의 평균 입자 직경은 특별히 한정되지 않지만, 20nm 내지 500nm 정도가 바람직하다. 이러한 평균 입자 직경의 범위 내이면, 부분 박리형 박편화 흑연의 그래핀 사이에 Si 입자를 용이하게 도입할 수 있다.
- [0103] 또한, Si 입자의 배합 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 부분 박리형 박편화 흑연 100중량부에 대하여, 5 내지 80중량부의 범위가 바람직하다.
- [0104] Si 입자와 부분 박리형 박편화 흑연을 포함하는 원료 조성물을 적당한 방법으로 상기 온도로 가열함으로써, 상기한 바와 같이 Si 입자를 부분 박리형 박편화 흑연에 도프할 수 있다.
- [0105] 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 제조 방법은, 상술한 제조 방법 (1) 및 (2)에 따라, 미립자-박편화 흑연 복합체를 얻는 공정과, (3) 상기 미립자-박편화 흑연 복합체와, 결합제 수지와, 용제를 포함하는 조성물을 준비하는 공정과, (4) 해당 조성물을 부형하는 공정을 구비한다.
- [0106] (3) 부형용의 조성물을 준비하는 공정
- [0107] Si 입자가 도프된 상기 부분 박리형 박편화 흑연과, 결합제 수지와, 용제를 포함하는 조성물을 준비한다. 여기서, 결합제 수지로서는, 특별히 한정되지 않는다. 이러한 결합제 수지로서는, 바람직하게는 스티렌부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드 수지, 아크릴 수지 및 부티랄 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종이 사용된다. 즉, 수계 결합제 수지를 사용할 수도 있고, 비수계 결합제 수지를 사용할 수도 있다. 수계 결합제 수지로서는, 상기 스티렌부타디엔 고무(SBR) 또는 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)가 적절하게 사용된다. 비수계 결합제 수지로서는, 상기 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리이미드 수지, 아크릴 수지 및 부티랄 수지 중 적어도 1종이 적절하게 사용된다.
- [0108] 또한, 상기 조성물의 부형을 용이하게 하기 위하여, 또한 혼련을 용이하게 하기 위하여 적당한 용제가 첨가된다. 이러한 용제로서는 특별히 한정되지 않고 테트라히드로푸란(THF), 에탄올, N-메틸피롤리돈(NMP) 등의 유기 용매 또는 물을 사용할 수 있다.
- [0109] 상기 조성물에 있어서의 Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연과 결합제 수지의 배합 비율에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연 100중량부에 대하여, 결합제 수지는 2중량부 내지 20중량부 정도의 비율로 배합하는 것이 바람직하다. 이 범위 내이면, 부극으로서의 충분한 작용을 발현하는 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 제공할 수 있다. 결합제 수지의 배합 비율이 지나치게 낮으면, 성형이 곤

란해지는 경우가 있다.

- [0110] (4) 부형
- [0111] 본 발명에서는, 상기한 바와 같이 하여 준비된 조성물을 부형함으로써, 리튬 이온 이차 전지용 부극재가 얻어진다. 이 부형은, 다양한 성형 방법을 사용할 수도 있고, 또는 상기 조성물을 도공하고, 건조함으로써 행할 수도 있다.
- [0112] 특히, 후술하는 바와 같이, 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 부극재는, Cu박 등의 금속박을 사용하지 않고, 단독으로 리튬 이온 이차 전지용 부극재로서 사용할 수 있다. 따라서, 예를 들어 세퍼레이터의 편면에 상기 조성물을 도공하고 건조함으로써, 리튬 이온 이차 전지용 부극을 용이하게 형성하는 것도 가능하다.
- [0113] (도전성 도프 보조제)
- [0114] 본 발명에서는, 바람직하게는 상기 Si 입자를 도프하는 공정에 있어서, 부분 박리형 박편화 흑연과 Si 입자 외에, 도전성 도프 보조제를 더 혼합한다. 그 경우에는 Si 입자를 부분 박리형 박편화 흑연에 보다 한층 용이하게 도프시킬 수 있다.
- [0115] 도전성 도프 보조제로서는, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하다. Si 입자의 도프량을 증가시킬 수 있다.
- [0116] 상기 도전성 도프 보조제의 첨가 비율은 특별히 한정되지 않으며, Si 입자 100중량부에 대하여 50 내지 300중량부 정도로 하는 것이 바람직하다. 이 범위 내이면 리튬 이온 이차 전지의 부극으로서의 특성의 열화를 일으키지 않고, Si 입자를 용이하게 부분 박리형 박편화 흑연에 도프할 수 있다.
- [0117] (미립자-박편화 흑연 복합체)
- [0118] 본 발명에 관한 미립자-박편화 흑연 복합체에 있어서는, 부분 박리형 박편화 흑연 내의 그래핀층 사이에 미립자가 포섭되어 있다. 따라서, 본 발명에 관한 미립자-박편화 흑연 복합체는, 그래파이트와는 달리, 두께 방향에서도 높은 열전도성을 갖는다. 특히, 미립자로서 질화붕소, 탄화규소, 각종 금속을 사용한 경우, 더 높은 열전도성이 얻어진다. 따라서, 미립자를 구성하는 재료로서는, 일반적으로 열전도성이 높은 재료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0119] 또한, 본 발명에 관한 미립자-박편화 흑연 복합체를, 리튬 이온 이차 전지용 전극(정극, 부극)의 구성 재료로서 사용한 경우, 전지 효율이 높고, 반복에 의한 성능 열화가 일어나기 어려운 리튬 이온 이차 전지가 얻어진다. 이 경우, 미립자를 구성하는 재료로서는, 리튬을 흡장하여 방출할 수 있는 리튬 전이 금속 산화물(Co계, Mn계, Ni계, P계 및 이들의 복합계)이나, Sn, Ge, Si, Ti, Zr, V, Al 및 이들의 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 이들의 화합물로서는, 예를 들어 Si이면, Si₀나 SiO₂ 등을 사용할 수 있고, Ti이면 TiO₂ 등을 사용할 수 있다.
- [0120] (리튬 이온 이차 전지용 부극재)
- [0121] 본 발명에 따르면, 상술한 제조 공정에 의해, 리튬 이온 이차 전지용 부극재가 얻어진다. 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 부극재는, 부분적으로 그래핀이 박리되어 있는 구조를 갖는 수지 잔존형의 상기 부분 박리형 박편화 흑연과, 부분 박리형 박편화 흑연 내에 포섭된 미립자와, 결합제 수지를 포함한다. 특히 미립자로서 Si를 사용한 경우, Si는 탄소에 비해 많은 Li과 결합할 수 있다. 즉, Si를 사용한 경우, 이론 용량은 탄소 재료를 사용한 경우에 비하여 훨씬 높다. 무엇보다, 종래 Si를 사용한 경우, 충방전에 의한 부피 변화가 커, 수명 특성, 즉 충방전 사이클 특성이 저하된다는 문제가 있었다.
- [0122] 이에 반하여, 본 발명에 의해 제공되는 리튬 이온 이차 전지용 부극재에서는, 충방전 사이클 특성이 저하되기 어렵다. 이것은, 이하의 이유에 의한 것으로 생각되어진다.
- [0123] 본 발명에서는, Si 입자 등의 미립자가 부분 박리형 박편화 흑연의 그래핀 사이에 도프, 즉 포섭되어 있다. 따라서, 도전성이 높은 그래핀 사이에 밀착되어 삽입되어 있는 미립자가 Li 이온의 인터칼레이트 및 디인터칼레이트가 일어날 때의 부피 변화에 대해서도, 구조가 안정된 그래핀에 보호되어 있기 때문에, 충방전 사이클 특성의 열화가 적은 것으로 생각되어진다. 따라서, 본 발명에 따르면, 이론 용량이 높은 Si 입자 등의 미립자를 사용하여, 충방전 특성이 우수하고, 게다가 수명 특성이 우수한 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.

- [0124] 바람직하게는, 상기한 바와 같이 리튬 이온 이차 전지용 부극재는, 상기 도전성 도프 보조제를 포함하고 있는 것이 바람직하고, 그것에 의하여, Si 입자가 확실하게 도프되게 된다. 그 외에, 결합제 수지로서 상기 바람직한 수지를 사용한 경우에는, Si 입자의 도프량을 증가시킬 수 있다.
- [0125] (리튬 이온 이차 전지)
- [0126] 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지는 상기 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 부극으로서 구비한다. 따라서, 충방전 사이클 특성의 열화가 발생하기 어렵다. 일반적으로, 리튬 이온 이차 전지는, 부극과, 정극과, 부극과 정극 사이에 배치된 세퍼레이터를 구비한다. 이 부극으로서, 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 부극재가 적절하게 사용된다.
- [0127] 특히, 상기 리튬 이온 이차 전지용 부극재는, 단독으로 부극을 구성하는 규모를 발현한다. 따라서, 금속박을 갖지 않고, 상기 리튬 이온 이차 전지용 부극재만을 포함하는 부극을 구성하는 것도 가능하다. 그 경우에는, 제조 공정의 간략화 및 비용의 저감을 행할 수 있다. 특히, 세퍼레이터의 편면에 상기 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 도막으로서 형성한 구조에서는, 제조 공정의 한층 더한 간략화 및 비용의 저감을 행할 수 있다.
- [0128] 상기한 바와 같이 도막으로서 형성하기 위해서는, 세퍼레이터의 편면에, 전술한 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 제조할 때에 준비한 상기 조성물을 세퍼레이터의 표면에 도공하고, 건조시키면 된다. 따라서, 간단한 공정으로, 세퍼레이터 및 부극을 구성할 수 있다.
- [0129] [실시에 및 비교예]
- [0130] 이어서, 본 발명의 구체적인 실시예 및 비교예를 예시함으로써 본 발명을 명백히 한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0131] 이하의 실시예 및 비교예에서는, 하기와 같이 하여 준비한 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연을 사용하였다.
- [0132] (수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연의 제조)
- [0133] 팽창화 흑연(도요 탄소사제, 상품명 「PF 파우더」, PET 표면적=22m²/g) 20g과, 열분해성 발포제로서, 식 (1)로 표시된 구조를 갖는 ADCA(에이와 가세이사제, 상품명 「AC#R-K」, 열분해 온도 210℃) 40g과, 폴리프로필렌글리콜 PPG(산요 가세이사제, 제품 번호: 선닉스 GP-3000, 수 평균 분자량=3000) 400g을, 용매로서의 테트라히드라프란 400g과 혼합하여, 원료 조성물을 준비하였다. 원료 조성물에, 초음파 처리 장치(혼다 덴시사제)를 사용하여, 100W, 발전 주파수 28kHz로 5시간 초음파를 조사하였다. 초음파 처리에 의해, 폴리프로필렌글리콜을 팽창화 흑연에 흡착시켰다. 이와 같이 하여, 폴리프로필렌글리콜이 팽창화 흑연에 흡착되어 있는 조성물을 준비하였다.
- [0134] 상기 초음파 조사 후에, 상기 조성물을 용액 유연법에 의해 성형하고, 건조 온도 80℃의 온도에서 2시간 유지하고, 다음에 110℃의 온도에서 1시간 유지, 재차 150℃의 온도에서 1시간 유지하고, 재차 230℃의 온도에서 2시간 유지하였다. 그것에 의하여, 상기 조성물 중에서 상기 ADCA를 열분해하여, 발포시켰다.
- [0135] 이어서, 450℃의 온도에서 1.5시간 유지하는 가열 공정을 실시하였다. 그것에 의하여, 상기 폴리프로필렌글리콜을 열분해하여, 수지 잔존형의 박편화 흑연을 얻었다. 이 수지 잔존형의 박편화 흑연에서는, 폴리프로필렌글리콜의 일부가 잔존되어 있다.
- [0136] 얻어진 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연에 대하여, 공기 분위기 하에서 30℃ 내지 1000℃까지 10℃/분의 속도로 가열하는 연소 시험을 행하였다. 이 연소 시험을 행했을 때의 TG/DTA 측정 결과를 도 1에 도시한다.
- [0137] 도 1의 화살표 A로 나타내는 570℃ 부근에 있어서, TG 곡선에 변곡점이 나타나 있다. 이 변곡점보다도 높은 온도에 있어서도, 폴리프로필렌글리콜이 잔존되어 있다고 생각되어진다.
- [0138] 또한, 상기한 바와 같이 하여 얻은 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연을 450℃의 온도에서 30분간 가열한 시료의 XRD 스펙트럼을 도 2에 실선 D로 나타낸다. 또한, 상기 부분 박리형 박편화 흑연을 500℃에서의 온도에서 30분간 열처리한 시료의 XRD 스펙트럼을 이점쇄선 C로 도 2에 도시한다. 또한, 비교를 위하여, 원료 흑연인 팽창화 흑연 PF 파우더의 XRD 스펙트럼을 도 2에 파선 B로 나타낸다. 파선 B에 비하여, 실선 D에서는, 26° 부근의 흑연 유래의 피크가 현저하게 작아지고 있는 것을 알 수 있다. 따라서, 그래핀층 사이가 벌어져 있는 것을 알 수 있다. 한편, 이점쇄선 C에서는, 500℃의 열처리에 의해 수지가 완전히 소실되어, 그래핀이 다시 스택

했기 때문에, 26° 부근의 피크가 커져 있다고 생각되어진다.

- [0139] 도 3은 상기한 바와 같이 지정된 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연의 배율 10000배의 주사형 전자 현미경 사진이다. 도 3으로부터 명백해진 바와 같이, 그래핀층 사이가 벌어져 있는 것을 알 수 있다.
- [0140] (실시예 1)
- [0141] 상기한 바와 같이 하여 얻은 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연 100mg과, 평균 입자 직경 50nm의 Si 입자 (이오닉 리퀴즈 테크놀로지스(Ionic Liquids Technologies)사제 NM-0020-HP; ϕ 50nm) 10mg과, 케첸 블랙(라이온사제 EC600JD) 20mg을 분산 용매로서의 에탄올20g에 투입하고, 분산시켰다. 이어서, 초음파 처리 장치(혼다 덴시사제)를 사용하여, 100W, 발진 주파수 28kHz로 4시간 초음파를 조사하였다. 이 초음파 처리에 의해, Si 입자를 부분 박리형 박편화 흑연에 흡착시켰다.
- [0142] 그런 뒤, 상기한 바와 같이 하여 처리한 조성물을 건조 온도 80℃에서 유지하여, 분산매로서의 에탄올을 제거하였다. 또한, 110℃에서 1시간, 150℃에서 1시간 및 500℃에서 2시간 가열하였다. 그것에 의하여, Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연을 얻었다.
- [0143] 상기한 바와 같이 하여 얻은, Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연에 대하여, XRD 스펙트럼을 측정하였다. 도 2에 파선 E로 나타낸다. 도 2의 파선 E로부터 명백해진 바와 같이, 얻어진 Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연에서는 원료 분말로서의 Si 입자 유래의 28° 부근의 피크가 나타나 있는 것을 알 수 있다. 또한, 상기 부분 박리형 박편화 흑연을 500℃×2시간 연소시킨 재료의 경우와 마찬가지로, 26° 부근에 흑연 피크가 나타나 있는 것을 알 수 있다.
- [0144] 도 4는 본 실시예에서 얻은 상기 Si 입자가 도프, 즉 포섭된 부분 박리형 박편화 흑연의 배율 1000배의 주사형 전자 현미경 사진이다. 도 4로부터 명백해진 바와 같이, 이 재료에서는, 그래핀 사이에 Si 입자가 삽입되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0145] 또한, 도 22는 본 실시예에서 얻은 Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연의 에지 부분의 두께 방향을 따른 단면의 배율 20000배의 주사형 전자 현미경 사진이다.
- [0146] 도 22로부터 명백해진 바와 같이, 부분 박리형 박편화 흑연의 에지 부분의 그래핀층 사이에는 Si 입자가 도프되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0147] 상기한 바와 같이 하여 얻은 Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연 50mg과, 결합제 수지로서 부티랄 수지 (세기스이 가가꾸사제 LB-1) 100mg을 5중량% 메탄올 용액에 투입하고, 혼련하였다. 혼련에 의해 얻어진 재료를 불소계 수지를 포함하는 필터를 사용하여 감압 여과하고, 85℃에서 1시간, 110℃에서 1시간, 재차 150℃에서 2시간 건조하였다. 그 결과, 필터 위에 시트상물, 즉 본 실시예의 리튬 이온 이차 전지용 부극재가 형성되어 있었다.
- [0148] 상기한 바와 같이 하여 얻은 시트상의 이차 전지용 부극재에 대하여, TG/DTA 분석을 행하였다. 결과를 도 5에 도시한다.
- [0149] 도 5로부터 명백해진 바와 같이, TG/DTA 분석에 있어서, 온도가 상승되어, 최초로 부티랄계 수지가 연소되고, 또한 도전성 도프 보조제로서의 케첸 블랙이 분해되어, 최종적으로 Si 입자가 잔존되어 있는 것을 알 수 있다. 즉, TG 곡선의 770℃보다 고온의 영역에서는 Si 입자만이 잔존되어 있다고 생각되어진다. 따라서, Si 입자가 결합제 수지를 포함하는 이차 전지용 부극재 중 약 11중량% 정도 함유되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0150] 도 2의 실선 F는, 상기한 바와 같이 하여 얻은 시트상의 이차 전지용 부극재에 관한 XRD 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 실선 F로부터 명백해진 바와 같이, 26° 부근에 흑연 유래의 피크가 나타나 있고, 28° 부근에 Si 입자 유래의 피크가 나타나 있는 것을 알 수 있다.
- [0151] 또한, 상기한 바와 같이 하여 얻은 이차 전지용 부극재의 배율 10000배의 주사형 전자 현미경 사진을 도 6에 도시한다. 도 6으로부터 명백해진 바와 같이, 그래핀 사이에 Si 입자가 도프되어 있는 부분 박리형 박편화 흑연을 포함하는 시트가 얻어지고 있는 것을 알 수 있다.
- [0152] 이어서, 상기한 바와 같이 하여 얻은 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 직경 25mm의 원형의 시트로 펀칭하였다. 이 원형의 시트상의 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 사용하여 코인형 이차 전지를 제작하였다. 또한, 이후의 실험은 모두 아르곤 가스 분무의 글로브 박스 내에서 행하였다.

- [0153] 건조된 상기 이차 전지용 부극재를 포함하는 원형의 시트를 진공을 유지한 채 글로브 박스 내에 반입하였다. 동시에, 120℃의 오븐에서 건조된, 코인형 전지(HS 셀 Li 이온 이차 전지 실험용 전지 셀)를 글로브 박스 내에 반입하였다.
- [0154] 상기 코인형 전지(HS 셀)의 구조를 도 7에 분해 사시도로 모식적으로 도시한다.
- [0155] 도 7에 도시한 바와 같이, 대향 전극(1)과 작용극(2) 사이에, 작용극(2)측부터 순서대로 이차 전지용 부극재를 포함하는 시트(3), 세퍼레이터(4), 금속 리튬판(5), 수지를 포함하는 지그(6), 집전극(7) 및 스프링(8)을 적층하였다. 정극은, 상기 금속 리튬판(5)이다. 금속 리튬판(5)으로서, 두께 0.2mm, 직경 16mm의 Li박을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(4)(세끼스이 가가꾸사제 에스피노(25 μ m))를 직경 24mm로 펀칭한 것을 사용하였다. 또한, 전해액으로서, 1몰/L의 LiPF₆/EC:DMC(1.2v/v%)의 기시다 가가꾸사제 전해액을 사용하였다.
- [0156] 상기한 바와 같이 하여 조립한 코인형 전지에 있어서, 전압이 0.01V까지 강하한 후에 1mA의 전류를 8시간 통전하고, 충전하였다. 충전 후 1분간 휴지하였다. 이어서, 1mA의 전류를, 전압이 3.0V로 될 때까지 방전하였다. 다음에 1분간 휴지하였다.
- [0157] 상기 충전 및 방전을 포함하는 사이클을 반복하였다. 충방전 시험 결과를 도 8에 도시한다. 도 8의 횡축은 충방전의 사이클수를 나타내고, 종축은 용량(mAh/g) 즉 충방전 특성을 나타낸다.
- [0158] 도 8로부터 명백해진 바와 같이, 본 실시예에 의하면, 충방전을 반복해도, 충방전 특성의 열화가 적은 것을 알 수 있다.
- [0159] 또한, 도 9는 쿨롱 효율의 수명 특성을 도시하는 도면이다. 도 9로부터 명백해진 바와 같이, 초기 효율도 높게 유지되고 있는 것을 알 수 있다.
- [0160] (실시예 2)
- [0161] Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연의 제조 시에, 분산매로서 에탄올 대신에 테트라히드로푸란(THF)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연을 얻었다. 이하, 실시예 1과 마찬가지로 하여 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 제작하고, 또한 실시예 1과 마찬가지로 하여 평가하였다.
- [0162] 도 10은 실시예 2에서 얻은 시트상의 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 TG/DTA 분석 결과를 도시하는 도면이다. 본 실시예에 있어서도, TG 곡선에 있어서 780℃ 부근에 변곡점이 나타나 있고, 그것보다 고온영역에서는 Si 입자가 잔존되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0163] 또한, 도 11은 본 실시예에서 얻은 상기 시트상의 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 배율 10000배의 주사형 전자 현미경 사진이다.
- [0164] 도 12 및 도 13은, 조립된 리튬 이온 이차 전지가 평가용으로 코인형 전지를 사용한 충방전 특성 및 쿨롱 효율의 수명 특성을 나타내는 각 도면이다. 본 실시예에 있어서도, 충방전 사이클을 반복했다고 해도, 충방전 특성 및 쿨롱 효율이 열화되지 않는 것을 알 수 있다.
- [0165] (실시예 3)
- [0166] Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연을 얻는 데 있어서, 케첸 블랙을 배합하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연을 얻고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 얻고, 평가하였다.
- [0167] 도 14는 이와 같이 하여 얻은 시트상의 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 배율 20000배의 주사형 전자 현미경 사진이다. 또한, 도 15는 시트상의 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 TG/DTA 분석 결과를 도시하는 도면이다.
- [0168] 도 14로부터 명백해진 바와 같이, 본 실시예에 있어서도, Si 입자가 그래핀 사이에 도프되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 도 15로부터 명백해진 바와 같이, 본 실시예에 있어서도 TG 곡선의 780℃ 부근에 변곡점이 나타나 있는 것을 알 수 있다. 그리고, 이 780℃보다 고온의 영역에서 Si 입자가 잔존되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0169] 도 16 및 도 17은 충방전 시험 결과를 도시하는 도면이다. 도 16은 충방전 특성의 수명 특성을, 도 17은 쿨롱 효율의 수명 특성을 도시하는 도면이다. 도 16 및 도 17로부터 명백해진 바와 같이, 실시예 3에 있어서도 충방전 사이클을 반복했다고 해도 충방전 특성의 열화 및 쿨롱 효율의 변화가 발생하기 어려운 것을 알 수 있다.

- [0170] (실시예 4)
- [0171] 분산매로서, 에탄올 대신에, 테트라히드로푸란(THF)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 마찬가지로 하여 Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연을 얻고, 해당 Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연을 사용하여 시트상의 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 얻었다. 이하, 실시예 3과 마찬가지로 하여 평가하였다.
- [0172] 도 18은 이와 같이 하여 얻은 시트상의 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 배율 10000배의 주사형 전자 현미경 사진이다. 또한, 도 19는 해당 시트상의 리튬 이온 이차 전지용 부극재의 TG/DTA 분석 결과를 도시하는 도면이다.
- [0173] 도 18로부터 명백해진 바와 같이, 본 실시예에 있어서도, Si 입자가 그래핀 사이에 도프되어 있는 것을 알 수 있다. 도 19로부터 명백해진 바와 같이, 본 실시예에 있어서도, TG 곡선의 780℃ 부근에 변곡점이 나타나 있다. 그리고, 이 780℃보다 고온의 영역에서 Si 입자가 잔존되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0174] 도 20 및 도 21은 충방전 시험 결과를 도시하는 도면이다. 도 21은 충방전 특성의 수명 특성을, 도 21은 쿨롱 효율의 수명 특성을 도시하는 도면이다. 도 20 및 도 21로부터 명백해진 바와 같이, 실시예 4에 있어서도 충방전 사이클을 반복했다고 해도 충방전 특성의 열화 및 쿨롱 효율의 변화가 발생하기 어려운 것을 알 수 있다.
- [0175] (실시예 5)
- [0176] 상기한 바와 같이 하여 얻은 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연 500mg과, 평균 입자 직경 200nm의 TiO₂ 입자(이시하라 산교사제, 품명 CR-90; 루틸형 산화티타늄) 500mg을 분산 용매로서의 테트라히드로푸란 50g에 투입하고, 분산시켰다. 이어서, 초음파 처리 장치(혼다 덴시사제)를 사용하여, 100W, 발진 주파수 28kHz로 1시간 초음파를 조사하였다. 이 초음파 처리에 의해, TiO₂ 입자를 부분 박리형 박편화 흑연에 흡착시켰다.
- [0177] 그런 뒤, 상기한 바와 같이 하여 처리한 조성물을 건조 온도 80℃에서 1시간, 재차 110℃에서 1시간, 재차 150℃에서 1시간 유지하고, 분산매로서의 테트라히드로푸란을 제거하였다. 또한, 500℃에서 2시간 가열하였다. 그것에 의하여, TiO₂ 입자가 포섭된 부분 박리형 박편화 흑연을 얻었다.
- [0178] 상기한 바와 같이 TiO₂ 입자를 흡착시킨 부분 박리형 박편화 흑연에 열처리를 실시함으로써 얻은 TiO₂ 입자가 포섭된 부분 박리형 박편화 흑연에 대하여, XRD 스펙트럼을 측정하였다. 결과를 도 23의 실선 B로 나타낸다. 비교를 위하여, 실선 A에 원료 흑연으로서의 팽창화 흑연, 파선 C에 TiO₂ 입자, 실선 E에 부분 박리형 박편화 흑연, 일점쇄선 D에 부분 박리형 박편화 흑연에 500℃, 2시간 가열했을 때의 XRD 스펙트럼을 나타낸다.
- [0179] 도 23으로부터, 일점쇄선 D에서는 실선 E의 부분 박리형 박편화 흑연과 비교하여, 26° 부근의 피크가 커져 있다. 이것은, 500℃의 열처리에 의해 수지가 완전히 소실되어, 그래핀이 다시 스택했기 때문이라고 생각되어진다. 한편, 실선 B의 TiO₂ 입자가 포섭된 부분 박리형 박편화 흑연은, 실선 D의 부분 박리형 박편화 흑연일수록 열처리에 의해 26° 부근의 피크가 커져 있지 않다. 또한, 25° 부근에서 TiO₂ 입자 유래의 피크가 관찰되었다. 이러한 점에서, TiO₂ 입자를 흡착시킨 부분 박리형 박편화 흑연에 열처리를 실시한 경우는, 수지 대신 TiO₂ 입자가 그래핀층 사이로 삽입되어, 그래핀이 재스택되어 있지 않은 것을 알 수 있다. 따라서, 부분 박리형 박편화 흑연 내에 TiO₂ 입자가 포섭된 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연을 제작할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0180] (실시예 6)
- [0181] 팽창화 흑연(도요 탄소사제, 상품명 「PF 파우더 8」, BET 비표면적=22m²/g) 1000mg과, 열분해성 발포제로서 상기 식 (1)로 표시되는 구조를 갖는 ADCA(에이와 가세이사제, 상품명 「AC#R-K3」, 열분해 온도 210℃) 2g과, 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 아세트산비닐 중합체(덴카사제, 제품 번호: SN-04T) 10g과 THF 20g을 혼합하여, 혼합물로 하였다.
- [0182] 이어서, 상기 혼합물에 대하여, 초음파 처리 장치(혼다 덴시사제)를 사용하여, 100W, 발진 주파수 28kHz로 120분간 초음파 처리하였다. 그것에 의하여, 상기 팽창화 흑연이 상기 아세트산비닐 중합체 중에 분산되어 있는 조성물을 얻었다. 계속해서, 상기 조성물을 80℃, 2시간 건조 처리하고, 110℃의 온도로 될 때까지 재차 가열하여, THF 용액을 완전히 건조하였다. 재차 230℃의 온도에서 2시간 유지하였다. 그것에 의하여, 상기 조성물 중에 있어서 상기 ADCA를 열분해하여, 발포시켰다. 그 후, 상기 조성물을 500℃의 온도로 될 때까지 재차 가열

하고, 2시간 유지하였다. 그것에 의하여, 상기 조성물 중의 아세트산비닐 중합체를 열분해하여, 상기 흑연을 박리하였다. 이와 같이 하여, 수지로서 아세트산비닐 중합체가 잔존되어 있는 부분 박리형 박편화 흑연을 얻었다. 그 밖의 점은, 실시예 1과 마찬가지로 하여, Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연을 얻었다.

[0183] 상기한 바와 같이 Si 입자를 흡착시킨 부분 박리형 박편화 흑연에 열처리를 실시함으로써 얻은, Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연에 대하여, XRD 스펙트럼을 측정하였다. 결과를 도 24의, 실선 B로 나타낸다. 비교를 위하여, 실선 A에 원료 흑연으로서의 팽창화 흑연, 파선 C에 Si 입자, 실선 E에 부분 박리형 박편화 흑연, 일점쇄선 D에 부분 박리형 박편화 흑연에 500℃, 2시간 가열했을 때의 XRD 스펙트럼을 나타낸다.

[0184] 도 24로부터 실선 B의 Si 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연은, 실선 D의 부분 박리형 박편화 흑연일수록 열처리에 의해 26° 부근의 피크가 커져 있지 않다. 또한, 28° 부근에서 Si 입자 유래의 피크가 관찰되었다. 이러한 점에서, Si 입자를 흡착시킨 부분 박리형 박편화 흑연에 열처리를 실시한 경우는, 수지 대신 Si 입자가 그래핀층 사이로 삽입되어, 그래핀이 재스택되어 있지 않은 것을 알 수 있다. 따라서, 부분 박리형 박편화 흑연 내에 Si 입자가 도프된 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연을 제작할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0185] (실시예 7)

[0186] 실시예 6에서 사용한 부분 박리형 박편화 흑연을 사용한 것 이외는, 실시예 5와 마찬가지로 하여, TiO₂ 입자가 포섭된 부분 박리형 박편화 흑연을 얻었다.

[0187] 상기한 바와 같이 TiO₂ 입자를 흡착시킨 부분 박리형 박편화 흑연에 열처리를 실시함으로써 얻은, TiO₂ 입자가 도프된 부분 박리형 박편화 흑연에 대하여, XRD 스펙트럼을 측정하였다. 결과를 도 25의 실선 B로 나타낸다. 비교를 위하여, 실선 A에 원료 흑연으로서의 팽창화 흑연, 파선 C에 TiO₂ 입자, 실선 E에 부분 박리형 박편화 흑연, 일점쇄선 D에 부분 박리형 박편화 흑연에 500℃, 2시간 가열했을 때의 XRD 스펙트럼을 나타낸다.

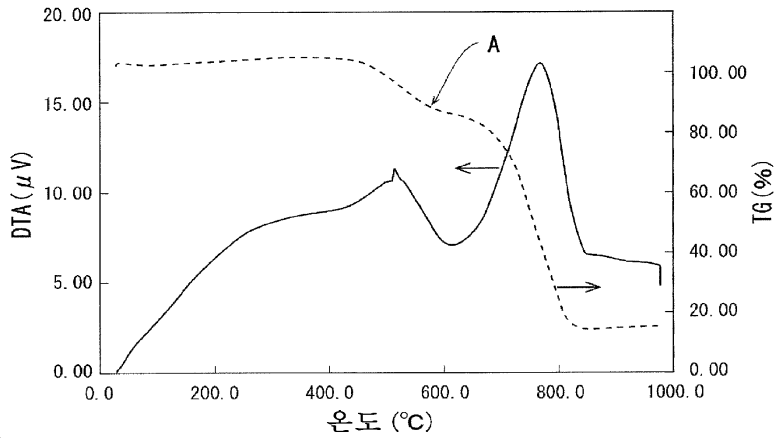
[0188] 도 25로부터, 실선 B의 TiO₂ 입자가 포섭된 부분 박리형 박편화 흑연은, 실선 D의 부분 박리형 박편화 흑연일수록 열처리에 의해 26° 부근의 피크가 커져 있지 않다. 또한, 25° 부근에서 TiO₂ 입자 유래의 피크가 관찰되었다. 이러한 점에서, TiO₂ 입자를 흡착시킨 부분 박리형 박편화 흑연에 열처리를 실시한 경우는, 수지 대신 TiO₂ 입자가 그래핀층 사이로 삽입되어, 그래핀이 재스택되어 있지 않은 것을 알 수 있다. 따라서, 부분 박리형 박편화 흑연 내에 TiO₂ 입자가 포섭된 수지 잔존형의 부분 박리형 박편화 흑연을 제작할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

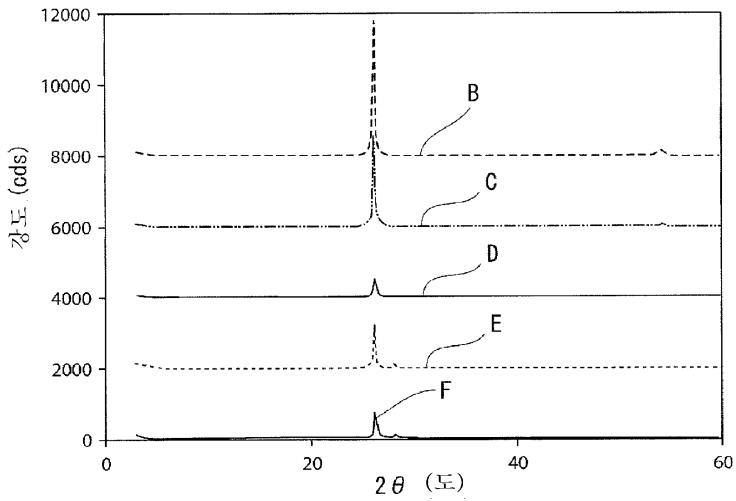
- [0189] 1...대향 전극
- 2...작용극
- 3...시트
- 4...세퍼레이터
- 5...금속 리튬편
- 6...지그
- 7...집전극
- 8...스프링

도면

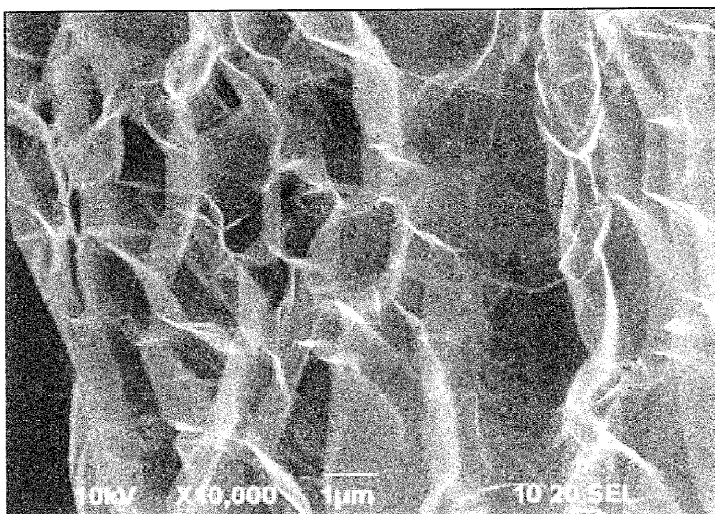
도면1



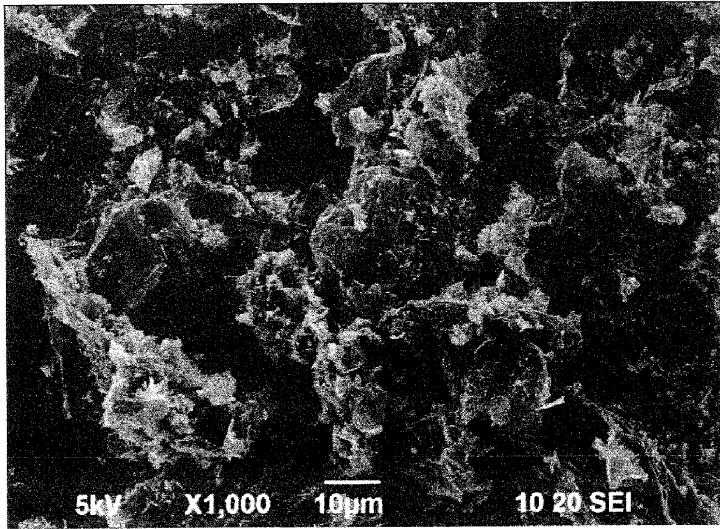
도면2



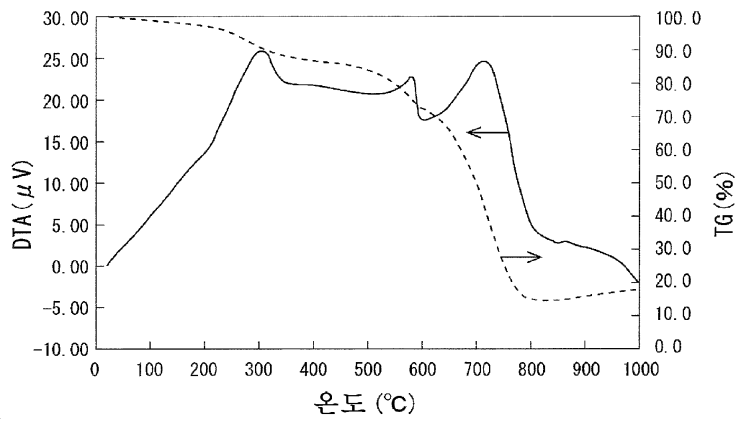
도면3



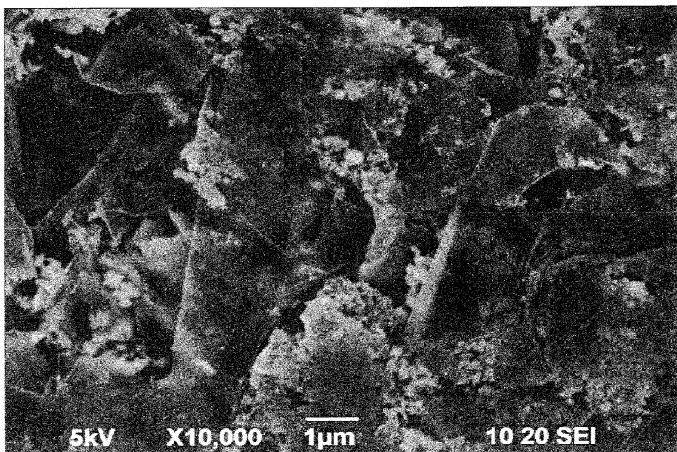
도면4



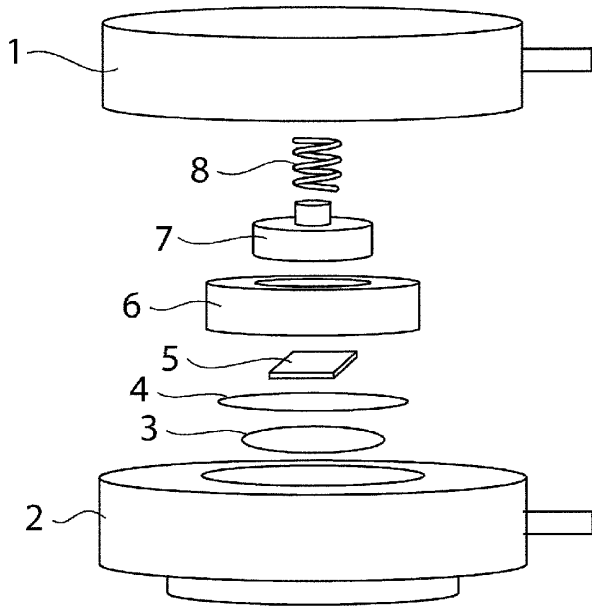
도면5



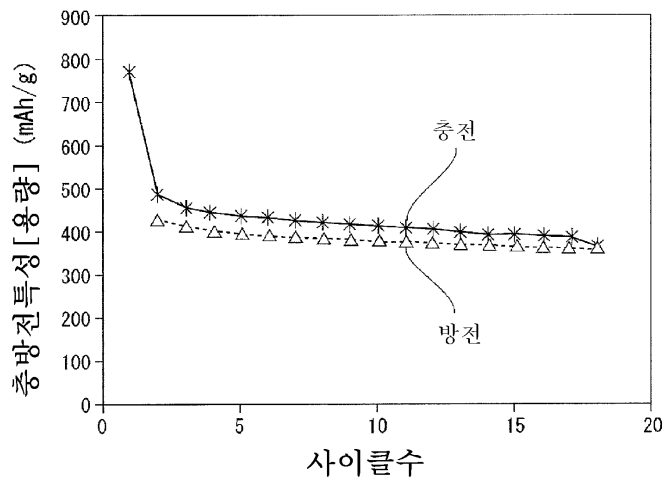
도면6



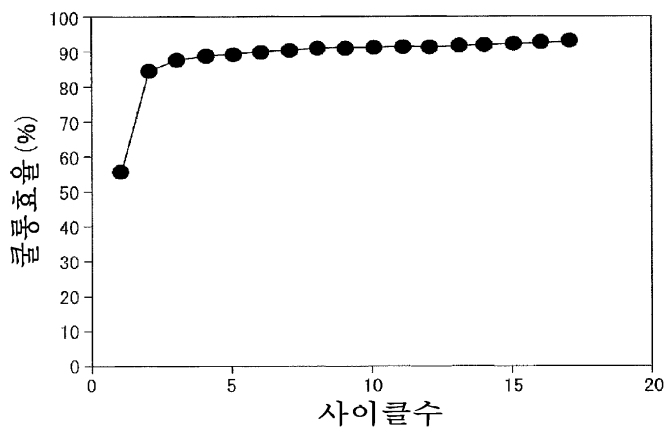
도면7



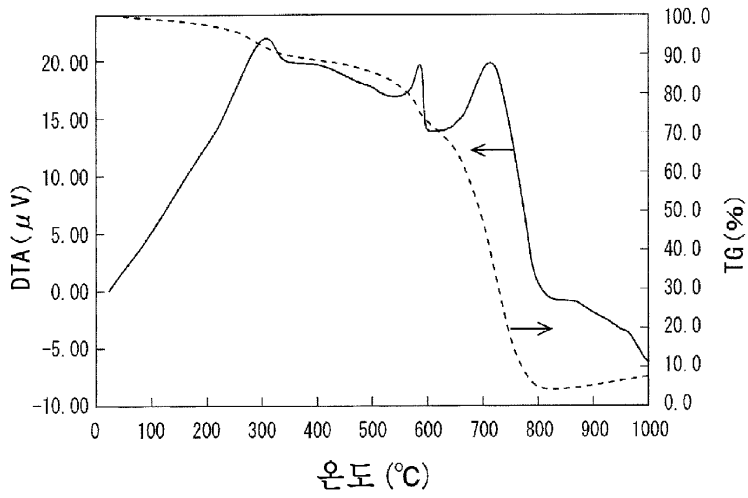
도면8



도면9



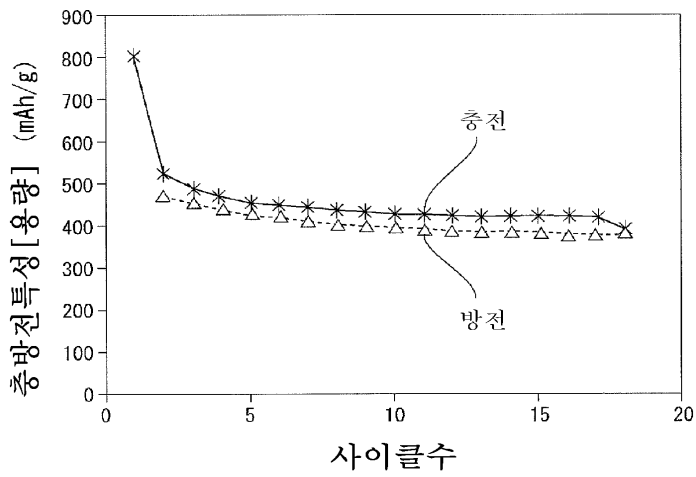
도면10



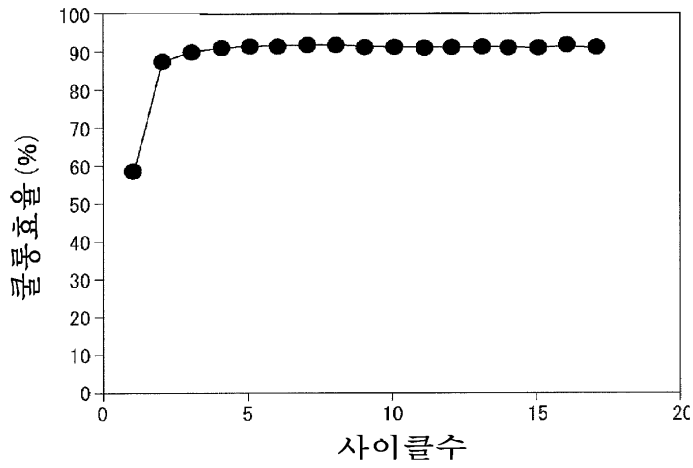
도면11



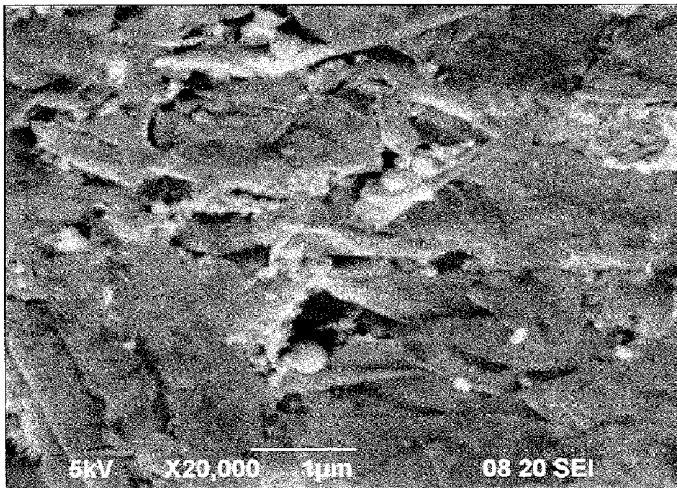
도면12



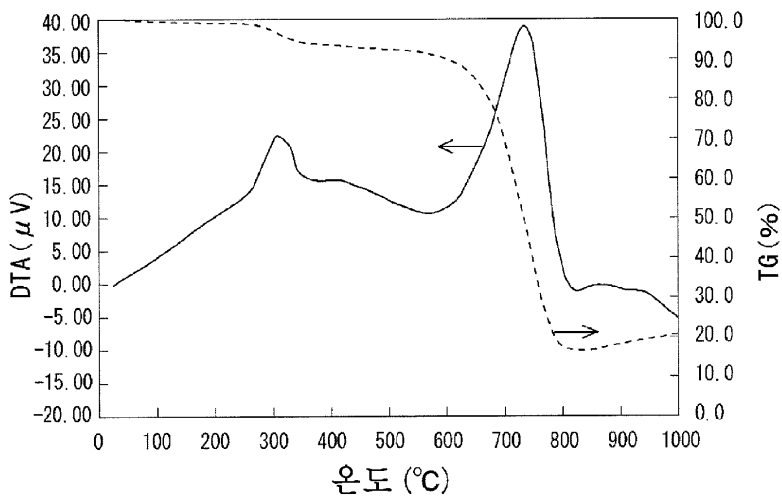
도면13



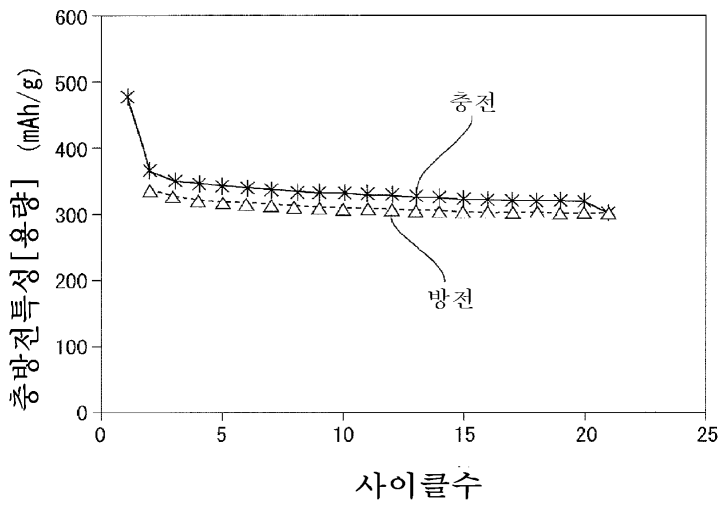
도면14



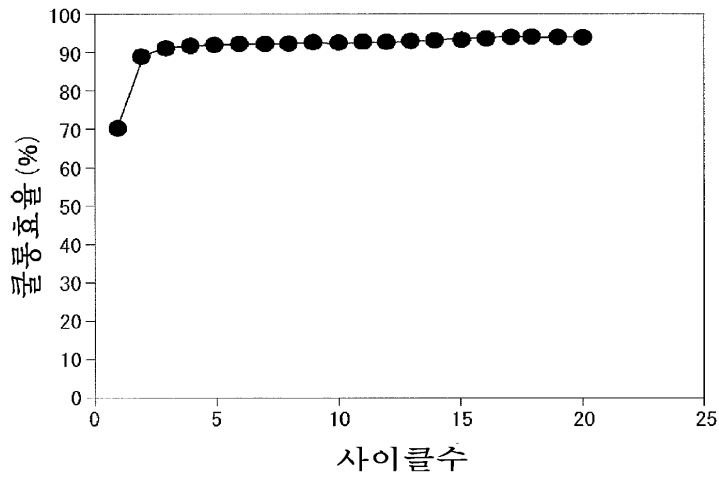
도면15



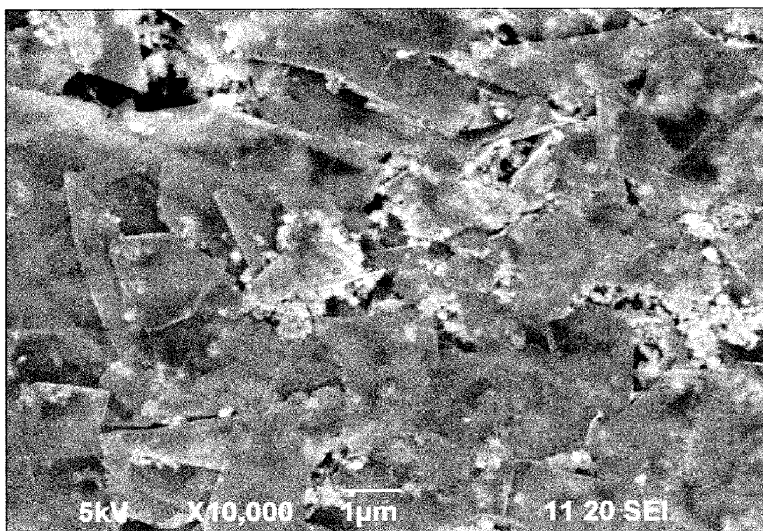
도면16



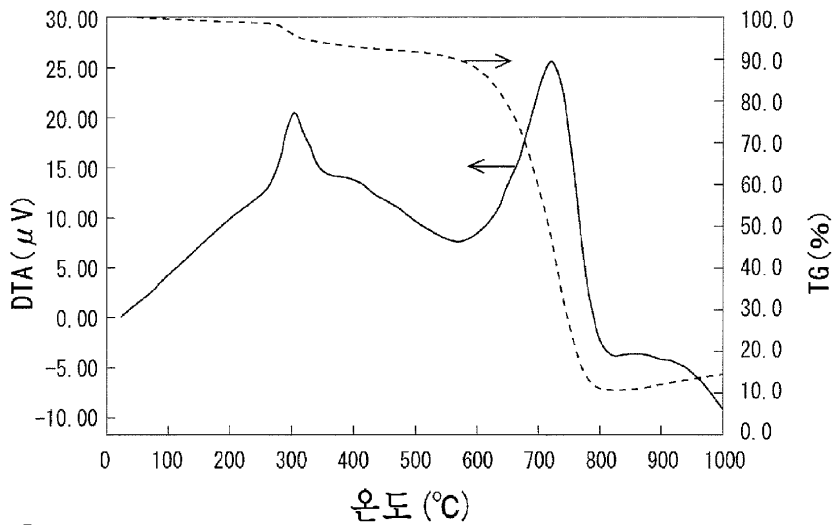
도면17



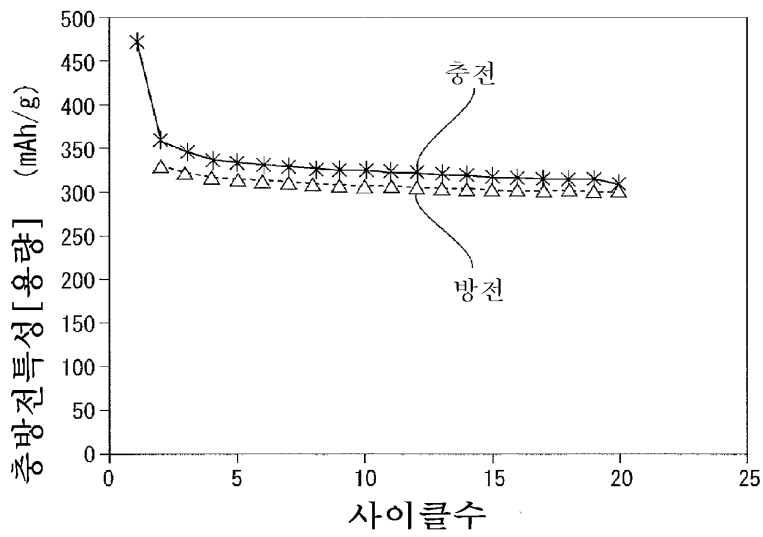
도면18



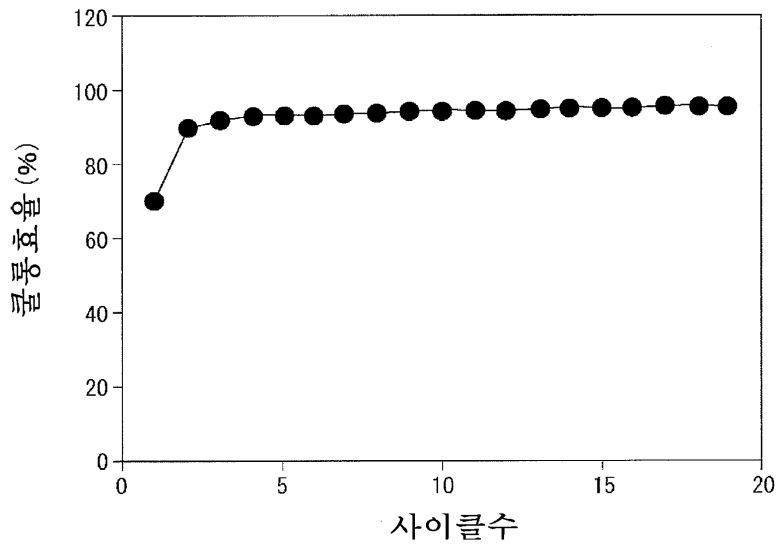
도면19



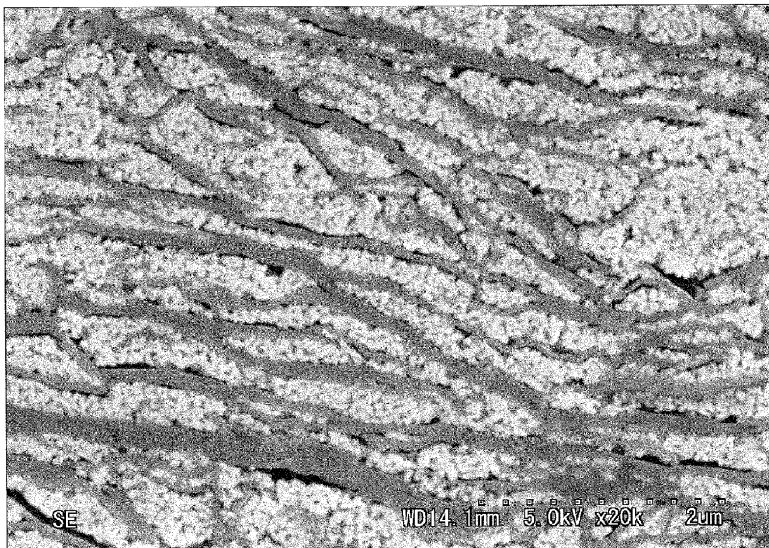
도면20



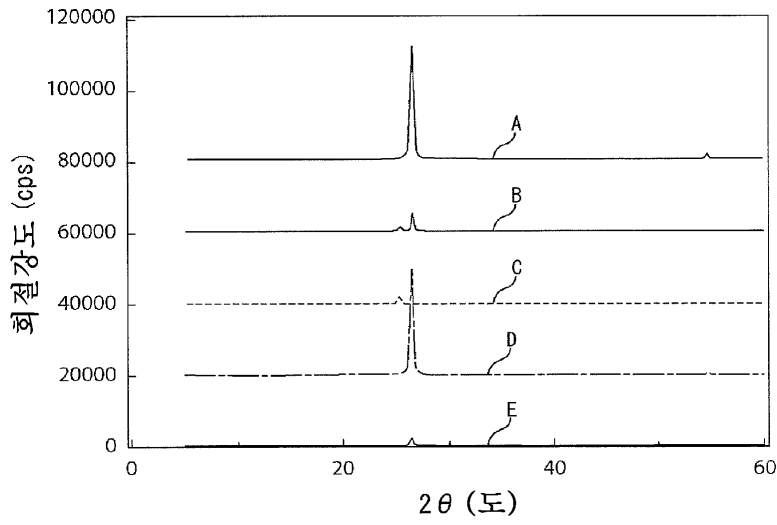
도면21



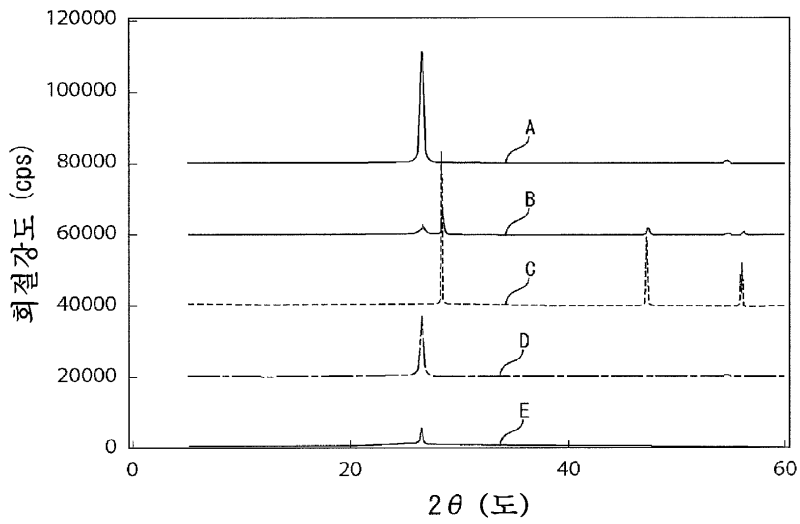
도면22



도면23



도면24



도면25

