

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月29日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/152869 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059024
- (22) 国際出願日: 2016年3月22日(22.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-060870 2015年3月24日(24.03.2015) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 藤原 昭彦(FUJIWARA, Akihiko); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 野里 省二(NOZATO, Shoji); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 中壽賀 章(NAKASUGA, Akira); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 吉谷 博司(YOSHITANI, Hiroshi); 〒

6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

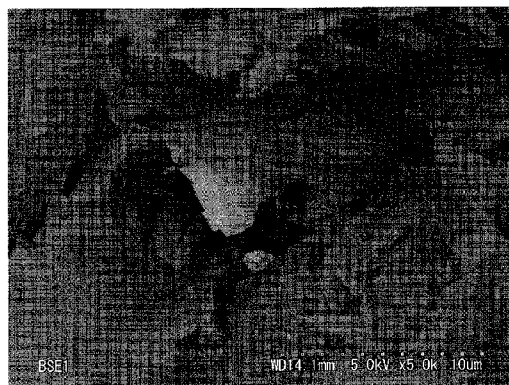
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: ACTIVE MATERIAL/FLAKED GRAPHITE COMPOSITE, NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY CELL, AND LITHIUM-ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 活物質-薄片化黒鉛複合体、リチウムイオン二次電池用負極材及びリチウムイオン二次電池

[図6]



(57) Abstract: Provided is an active material/flaked graphite composite with which it is possible to obtain a lithium-ion secondary cell for which initial capacity is high and deterioration of charge-discharge cycle characteristics is unlikely when used in a negative electrode material for a lithium-ion secondary cell. The active material/flaked graphite composite includes: partially peeled flaked graphite having a structure in which graphite is partially peeled; and an active material comprising particles that are combined with the partially peeled flaked graphite, whereby lithium ions can be stored and discharged, or particles that are combined with the partially peeled flaked graphite, whereby lithium ions can be adsorbed and desorbed, the average particle diameter of the active material being 1-100 μm .

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/152869 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

リチウムイオン二次電池用負極材に用いたときに、初期の容量が大きく、かつ充放電サイクル特性の劣化が生じ難い、リチウムイオン二次電池を得ることを可能とする、活物質－薄片化黒鉛複合体を提供する。部分的にグラファイトが剥離されている構造を有する部分剥離型薄片化黒鉛と、前記部分剥離型薄片化黒鉛と複合化されることにより、リチウムイオンを吸蔵し、放出できる粒子、又は、前記部分剥離型薄片化黒鉛と複合化されることにより、リチウムイオンを吸着し、脱離できる粒子である、活物質とを含み、前記活物質の平均粒子径が、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $100\ \mu\text{m}$ 以下である、活物質－薄片化黒鉛複合体。

明 細 書

発明の名称：

活物質－薄片化黒鉛複合体、リチウムイオン二次電池用負極材及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、活物質－薄片化黒鉛複合体、該活物質－薄片化黒鉛複合体を用いたリチウムイオン二次電池用負極材及び該リチウムイオン二次電池用負極材を用いたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、小型化及び大容量化を図り得るため、リチウムイオン二次電池が広く用いられている。リチウムイオン二次電池では、正極及び負極において、リチウムがインターカレーション及びデインターカレーションされる。従って、正極及び負極を構成する材料すなわち活物質として、Liをインターカレーション及びデインターカレーションし得る材料が用いられている。

[0003] ところで、リチウムイオン二次電池の負極活物質として、従来炭素系材料が広く用いられている。もっとも、近年、炭素に比べ、理論容量が高いため、Siを用いた負極が注目されている。しかしながら、リチウムイオンのインターカレーション及びデインターカレーションにより、Siの体積が大きく変化する。そのため、使用するうちに、充放電性能が低下するという問題があった。

[0004] 下記の特許文献1にはこのような問題を解決するために、板状のSi系材料が結合して構成されている球状の組み立て体であって、組み立て体の内部に気孔が形成されている負極材料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-129914号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特許文献1に記載のような板状のSiを結合してなる球状の組み立て体では構造が複雑にならざるを得なかった。そのため、製造工程が煩雑であった。
- [0007] 加えて、このような負極材料を用いたとしても、使用しているうちに充放電性能が低下する減少を十分に抑制することはできなかった。
- [0008] 本発明の目的は、リチウムイオン二次電池用負極材に用いたときに、初期の容量が大きく、かつ充放電サイクル特性の劣化が生じ難い、リチウムイオン二次電池を得ることを可能とする活物質－薄片化黒鉛複合体、及び該活物質－薄片化黒鉛複合体を含む、リチウムイオン二次電池用負極材を提供することにある。
- [0009] 本発明の他の目的は、上記リチウムイオン二次電池用負極材を用いたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明に係る活物質－薄片化黒鉛複合体は、部分的にグラファイトが剥離されている構造を有する部分剥離型薄片化黒鉛と、前記部分剥離型薄片化黒鉛と複合化されることにより、リチウムイオンを吸蔵し、放出できる粒子、又は、前記部分剥離型薄片化黒鉛と複合化されることにより、リチウムイオンを吸着し、脱離できる粒子である、活物質とを含み、前記活物質の平均粒子径が、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以下である。
- [0011] 本発明に係る活物質－薄片化黒鉛複合体は、好ましくは、前記活物質が、前記部分剥離型薄片化黒鉛内に包摂されている。
- [0012] 本発明に係る活物質－薄片化黒鉛複合体は、好ましくは、前記活物質が、Co、Mn、Ni、P、Sn、Ge、Si、Ti、Zr、V、Al及びこれらの化合物、並びにポリアセン骨格を有する化合物からなる群から選択された少なくとも1種の粒子である。より好ましくは、前記活物質が、Si又はSiの化合物からなる粒子である。
- [0013] 本発明に係る活物質－薄片化黒鉛複合体は、好ましくは、前記活物質の含

有量が、5重量%以上、90重量%以下である。

[0014] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極材は、本発明に従って構成される活物質－薄片化黒鉛複合体と、バインダー樹脂とを含む。

[0015] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極材は、好ましくは、前記バインダー樹脂が、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド樹脂、(メタ)アクリル樹脂及びアセタール樹脂からなる群から選択された少なくとも1種である。

[0016] 本発明に係るリチウムイオン二次電池は、本発明に従って構成されるリチウムイオン二次電池用負極材を負極として備える。

[0017] 本発明に係るリチウムイオン二次電池は、好ましくは、前記リチウムイオン二次電池用負極材からなる前記負極と、正極と、前記負極と前記正極との間に配置されたセパレータとを備える。

[0018] 本発明に係るリチウムイオン二次電池は、好ましくは、前記負極が金属箔を有さず、前記リチウムイオン二次電池用負極材からなる。

[0019] 本発明に係るリチウムイオン二次電池は、好ましくは、前記負極が、前記セパレータの片面に前記リチウムイオン二次電池用負極材を片面に設けられた塗膜として構成されている。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池用負極材に用いたときに、初期の容量が大きく、かつ充放電サイクル特性の劣化が生じ難い、リチウムイオン二次電池を得ることを可能とする活物質－薄片化黒鉛複合体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、実施例1で得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛のTG/DTA測定結果を示す図である。

[図2]図2は、実施例1で得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛のXRDスペクトルを示す図である。

[図3]図3は、実施例1で得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の倍率10

00倍の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

[図4]図4は、実施例1で得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の倍率5000倍の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

[図5]図5は、実施例1で得られた活物質－薄片化黒鉛複合体のXRDスペクトルを示す図である。

[図6]図6は、実施例1で得られた活物質－薄片化黒鉛複合体の倍率5000倍の走査型電子顕微鏡写真である。

[図7]図7は、実施例1で得られたリチウムイオン二次電池用負極材の断面の倍率10000倍の走査型電子顕微鏡写真である。

[図8]図8は、電気特性評価用に作製したハーフセルの概略構成を示す分解斜視図である。

[図9]図9は、実施例2で得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛のTG／DTA測定結果を示す図である。

[図10]図10は、実施例2で得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛のXRDスペクトルを示す図である。

[図11]図11は、実施例2で得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の1000倍の倍率の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

[図12]図12は、実施例2で得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の倍率5000倍の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

[図13]図13は、実施例2で得られた活物質－薄片化黒鉛複合体のXRDスペクトルを示す図である。

[図14]図14は、実施例3で得られた活物質－薄片化黒鉛複合体のTG／DTA測定結果を示す図である。

[図15]図15は、実施例3で得られた活物質－薄片化黒鉛複合体のXRDスペクトルを示す図である。

[図16]図16は、実施例4で得られた活物質－薄片化黒鉛複合体のTG／DTA測定結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の詳細を説明する。

[0023] (活物質－薄片化黒鉛複合体)

本発明に係る活物質－薄片化黒鉛複合体は、部分剥離型薄片化黒鉛と、活物質とを含む。上記部分剥離型薄片化黒鉛は、部分的にグラファイトが剥離されている構造を有する。上記活物質は、部分剥離型薄片化黒鉛と複合化されることにより、リチウムイオンを吸蔵し、放出できる粒子である。あるいは、上記活物質は、部分剥離型薄片化黒鉛と複合化されることにより、リチウムイオンを吸着し、脱離できる粒子である。

[0024] すなわち、本発明に係る活物質－薄片化黒鉛複合体は、部分剥離型薄片化黒鉛と、部分剥離型薄片化黒鉛と複合化されることにより、リチウムイオンを吸蔵し、放出できる粒子、又は、部分剥離型薄片化黒鉛と複合化されることにより、リチウムイオンを吸着し、脱離できる粒子である活物質とが複合化された複合体である。

[0025] そのため、本発明に係る活物質－薄片化黒鉛複合体は、後述するようにリチウムイオン二次電池用負極材に用いた場合、充放電サイクル特性の劣化が生じ難い。

[0026] 上記活物質は、上記部分剥離型薄片化黒鉛内に包摂されていることが好ましい。その場合、充放電サイクル特性の劣化がより一層生じ難い。加えて、上記部分剥離型薄片化黒鉛内に上記活物質が包摂されている場合、従来のグラファイトと比較して厚み方向における導電性をより一層高めることができる。

[0027] また、本発明において、上記活物質の平均粒子径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $100\ \mu\text{m}$ 以下と大きい。そのため、本発明に係る活物質－薄片化黒鉛複合体は、リチウムイオン二次電池用負極材に用いた場合、初期の容量を大きくすることができる。また、ナノサイズなどの微粒子よりも、取り扱いやすく、安全の面からも優れている。

[0028] なお、本明細書において、平均粒子径とは、レーザー回折法により、体積基準分布で算出した値をいう。以下に後述する本実施例で用いた平均粒子径

測定の一例を挙げる。

[0029] 後述する本実施例では、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置として、LA950（株式会社堀場製作所社製）を使用した。基準屈折率には、メタクリル酸メチル樹脂の屈折率（1.49）を用いた。また、溶媒に水を用いて、透過率が80%以上になるように活物質懸濁液を添加し、循環速度15段階中7、攪拌速度15段階中7、超音波強度7段階中7、超音波処理時間1～3分で測定した。

ここで、溶媒は、水やエタノールなど適宜変更することができ、攪拌方法は適宜調整することができる。また、リチウムイオン二次電池負極材などの材料から上記平均粒子径を測定する場合は、SEMなどの電子顕微鏡を用いて材料中に確認される任意の粒子20個を選出し、長径と短径の平均値から求められる粒子径の平均値として平均粒子径を算出することができる。

[0030] 以下、本発明の活物質－薄片化黒鉛複合体を構成する各材料についてより詳細に説明する。

[0031] 部分剥離型薄片化黒鉛；

部分剥離型薄片化黒鉛においては、後述する製造方法の一例で説明する樹脂の熱分解により、黒鉛または一次薄片化黒鉛におけるグラフェン層間が広げられ、それによって、部分的にグラファイトが剥離されている。より具体的に、部分剥離型薄片化黒鉛では、端縁からある程度内側まで部分的にグラファイトが剥離されている。

[0032] 部分剥離型薄片化黒鉛は、グラファイトが薄片化している部分を多数有している。より具体的に、グラファイトが薄片化している部分とは、黒鉛又は一次薄片化黒鉛のうち、一部のグラフェンの積層体又はグラフェンが部分的に剥離されている部分のことをいう。

[0033] また、部分剥離型薄片化黒鉛は、中央側の部分において、元の黒鉛または一次薄片化黒鉛と同様にグラフェンシートが積層している構造を有している。もっとも、上記中央側の部分においても、樹脂の一部が熱分解することによって、もとの黒鉛又は一次薄片化黒鉛よりグラフェン層間の広げられてい

る部分が存在していてもよい。

[0034] 上記黒鉛とは、複数のグラフェンシートの積層体である。黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛、又は膨張黒鉛などを用いることができる。膨張黒鉛は、通常の黒鉛よりもグラフェン層の層間が大きい。従って容易に剥離される。そのため、膨張黒鉛を用いた場合、薄片化黒鉛をより一層容易に得ることができる。

[0035] また、部分剥離型薄片化黒鉛においては、グラフェン層間の層間距離が広げられており、しかもエッジ部分、すなわち薄片化している部分のグラフェン積層数が少ないため、BET比表面積が大きい。

[0036] また、本発明では、原料として黒鉛に代わり、一次薄片化黒鉛を用いてもよい。一次薄片化黒鉛とは、黒鉛を剥離することにより得られた薄片化黒鉛を多く含むものである。一次薄片化黒鉛は、黒鉛を剥離することにより得られるものであるため、その比表面積は、黒鉛よりも大きいものであればよい。

[0037] 部分剥離型薄片化黒鉛は、グラフェン層間の層間距離が広げられており、比表面積が大きい。さらに、本発明に係る上記部分剥離型薄片化黒鉛は、中心部分がグラファイト構造を有し、エッジ部分が薄片化している構造である。このため、従来の薄片化黒鉛よりも取り扱いが容易である。

[0038] 上記部分剥離型薄片化黒鉛は、後述の製造方法の一例で示すように、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛が活物質と複合化された後に、焼成により樹脂を除去することにより得られるが、上記熱分解に用いた樹脂が一部残存していてもよい。もっとも、樹脂の全部が除去されていてもよい。

[0039] 熱分解に用いられる樹脂の例としては、ポリプロピレングリコール、ポリグリシジルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリスチレン、ポリエチレングリコール、ポリブチラル又はポリアクリル酸が挙げられる。好ましくは、ポリプロピレングリコール、ポリ酢酸エチル又はポリグリシジルメタクリレートが挙げられる。ポリプロピレングリコール、ポリ酢酸エチル又はポリグリシジルメタクリレートを用い

た場合、部分剥離型薄片化黒鉛の比表面積をより一層大きくすることができる。

[0040] 上記残存している樹脂の量は、部分剥離型薄片化黒鉛100重量部に対し、20重量部以下が好ましく、より好ましくは10重量部以下であり、更に好ましくは5重量部であり、特に好ましくは1重量部以下である。残存樹脂の量を上記上限以下とすることで、電極に用いた際、抵抗が低くなりより一層優れた電極とすることができる。

[0041] 他方、熱分解に用いた樹脂が残存している場合、元の黒鉛の比表面積と比べて、より一層比表面積が増加する。また、樹脂が残存しているため、バインダー樹脂との分散性が向上し、加工性が向上する。

[0042] (活物質)

上記活物質は、部分剥離型薄片化黒鉛と複合化されることによって、リチウムイオンを吸蔵し、放出できる粒子である。あるいは、部分剥離型薄片化黒鉛と複合化されることにより、リチウムイオンを吸着し、脱離できる粒子である。上記活物質は、部分剥離型薄片化黒鉛内に包摂されていることが好ましい。この場合、充放電サイクル特性の劣化をより一層抑制することができる。

[0043] 活物質を構成する材料としては、リチウムイオンを吸蔵、放出あるいは吸着、脱離できる材料であれば特に限定されない。例えば、リチウム遷移金属酸化物(Co系、Mn系、Ni系、P系又はこれらの複合系)や、Sn、Ge、Si、Ti、Zr、V、Al又はこれらの化合物や、ポリアセン骨格を有する化合物などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、複数を併用してもよい。上記これらの化合物としては、例えばSiであれば、SiOやSiO₂などの酸化物を用いることができ、TiであればTiO₂などの酸化物を用いることができる。上記ポリアセン骨格を有する化合物としては、複数の芳香族環が直線状または平面状に縮合した構造を有するものが好ましく、例えば特公平1-44212号公報、特公平3-24024号公報、WO95/08852号公報等に記載されているポリアセン系骨格構造

を有する不溶不融性基体を挙げることができる。

[0044] 上記活物質の平均粒子径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $100\ \mu\text{m}$ 以下である。初期の容量をより一層高める観点から、上記活物質の平均粒子径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $25\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0045] また、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率は、 50% 以下であることが好ましく、 30% 以下であることがより好ましく、 20% 以下であることがさらに好ましい。

[0046] 初期の容量をより一層大きくし、充放電特性の劣化をより一層抑制する観点から、活物質一薄片化黒鉛複合体中の上記活物質の含有量は、 $5\text{重量}\%$ 以上、 $90\text{重量}\%$ 以下であることが好ましく、 $15\text{重量}\%$ 以上、 $80\text{重量}\%$ 以下であることがより好ましく、 $20\text{重量}\%$ 以上、 $70\text{重量}\%$ 以下であることがさらに好ましい。上記活物質の形状は、球状に限定されるものではなく、塊を粉砕したような形状のものでもよい。

[0047] (活物質一薄片化黒鉛複合体の製造方法)

以下、本発明に係る活物質一薄片化黒鉛複合体の製造方法の一例について説明する。なお、本発明に係る活物質一薄片化黒鉛複合体は、他の方法によって製造されてもよい。

[0048] 本発明に係る活物質一薄片化黒鉛複合体の製造方法の一例では、(1)樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を得る工程と、(2)上記樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛と、活物質とを含む原料組成物を加熱することにより、樹脂を焼成し除去するとともに部分剥離型薄片化黒鉛と活物質とを複合化し、活物質一薄片化黒鉛複合体を得る工程とを備える。

[0049] (1)樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を得る工程

樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛とは、グラフェン層間の層間距離が広がられている部分と、グラフェン層間が残存している樹脂により結合されている部分とを含む、複合材料である。

[0050] このような樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛は、黒鉛または一次薄片化黒鉛

と、樹脂とを含み、該樹脂が上記黒鉛または一次薄片化黒鉛に固定されている原料組成物を用意する工程と、上記原料組成物中に含まれている樹脂を熱分解することにより、樹脂の一部を残存させながら黒鉛または一次薄片化黒鉛を剥離する工程とを備える製造方法により得ることができる。例えば、国際公開第2014/34156号に記載の薄片化黒鉛・樹脂複合材料の製造方法と同様の方法で製造することができる。

[0051] 黒鉛は、複数のグラフェン層の積層体であり、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛などが挙げられる。原料として用いられる黒鉛としては、膨張黒鉛が好ましい。膨張黒鉛は、通常の黒鉛よりもグラフェン層の層間が大きいため、容易に剥離され得る。そのため、原料黒鉛として膨張黒鉛を用いることにより、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を容易に製造することができる。

[0052] 上記黒鉛は、グラフェンの積層数は10万層～100万層程度であり、BETによる比表面積（BET比表面積）で $35\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の値を有するものである。

[0053] 他方、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛においては、上記薄片化している部分のグラフェンの積層数が少ない。上記薄片化している部分のグラフェンの積層数は、3000層以下であることが好ましく、1000層以下であることがより好ましく、300層以下であることがさらに好ましく、100層以下であることが特に好ましい。上記薄片化している部分のグラフェン積層数が少ない場合、活物質をより一層包摂しやすくなり、電池特性を向上させることができる。

[0054] また、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛においては、グラフェン層間の層間距離が広げられており、しかもエッジ部分、すなわち薄片化している部分のグラフェン積層数が少ないため、BET比表面積が大きい。

[0055] 樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛のBET比表面積は、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。また、樹脂残存部分剥離型薄片化黒

鉛のBET比表面積は、 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。BET比表面積が、上記範囲内にある場合、活物質をより一層包摂しやすくなり、電池特性をより一層向上させることができる。

[0056] 原料として、黒鉛の代わりに一次薄片化黒鉛を用いてもよい。一次薄片化黒鉛とは、黒鉛を剥離することにより得られた薄片化黒鉛や、樹脂残存薄片化黒鉛のほか、従来知られている薄片化黒鉛を広く含むものとする。一次薄片化黒鉛は、黒鉛を剥離することにより得られるものであるため、その比表面積は、黒鉛よりも大きいものであればよい。

[0057] 上記樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛に含まれる樹脂としては、特に限定されないが、ラジカル重合性モノマーの重合体であることが好ましい。この場合、一種のラジカル重合性モノマーの単独重合体であってもよく、複数種のラジカル重合性モノマーの共重合体であってもよい。上記ラジカル重合性モノマーは、ラジカル重合性の官能基を有するモノマーである限り、特に限定されない。

[0058] 上記ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -エチルアクリル酸メチル、 α -ベンジルアクリル酸メチル、 α -[2, 2-ビス(カルボメトキシ)エチル]アクリル酸メチル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジシクロヘキシル、 α -メチレン- δ -バレロラクトン、 α -メチルスチレン、 α -アセトキシスチレンからなる α -置換アクリル酸エステル、グリシジルメタクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレートなどのグリシジル基や水酸基を持つビニルモノマー；アリルアミン、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートのようなアミノ基を有するビニルモノマー；メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸、クロトン酸、2-アクリロイルオキシエチルサクシネート、2-メタクリロイルオキシエチルサクシネート、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸など

のカルボキシル基を有するモノマー；ユニケミカル社製、ホスマーM、ホスマーCL、ホスマーPE、ホスマーMH、ホスマーPPなどのリン酸基を有するモノマー；ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシリル基を有するモノマー；アルキル基やベンジル基などを有する（メタ）アクリレート系モノマーなどが挙げられる。

[0059] 上記樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛に含まれる樹脂としては、ポリプロピレングリコール、スチレンポリマー、酢酸ビニルポリマー、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリスチレン、ポリエチレングリコール、ポリグリシジルメタクリレート又はブチラル樹脂を用いることがより好ましい。

[0060] その理由は、後述する活物質と部分剥離型薄片化黒鉛とを複合化する工程において、残存樹脂を焼成により除去することが必要であるため、部分剥離型薄片化黒鉛より残存樹脂の分解温度が低いことが望ましいことによる。

[0061] 上記樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛における樹脂の含有量は、5質量%～75質量%であることが好ましい。より好ましくは、10質量%～70質量%であり、さらに好ましくは10質量%～40質量%である。

[0062] 樹脂の含有量が少なすぎると、取り扱い性が低下したり、活物質のグラフェン層間への挿入が十分に行えなかったりすることがある。樹脂の含有量が高すぎると、十分な量の活物質をグラフェン層間に挿入することができない場合がある。

[0063] 本発明において、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛における樹脂の熱分解開始温度及び熱分解終了温度は、それぞれ、複合化前の樹脂の熱分解開始温度及び熱分解終了温度よりも高い。なお、本発明において、熱分解開始温度及び熱分解終了温度は、それぞれ、TGA測定依存の分解開始温度及び分解終了温度をいう。

[0064] 上記樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛では、グラフェンが酸化されていない。従って、優れた導電性を発現する。また、グラフェンが酸化されていないため、高温及び不活性ガス存在下における煩雑な還元処理を必要としない。

樹脂残存薄片化黒鉛は、比較的飛散し難いという特徴も有する。

[0065] これは、後述の通り、上記ラジカル重合性モノマーが重合してなるポリマーが熱分解工程において、完全に分解されず残存しているためと考えられる。言い換えれば、グラフェン層間に挟まれている部分に位置しているポリマーは、両側のグラフェン層に挟まれているため、熱分解温度付近では完全に分解しないと考えられる。そのため、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛は、取り扱いが容易である。

[0066] また、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛では、グラフェン層間の層間距離が広げられており、その比表面積が大きい。さらに、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛は、中心部分がグラファイト構造を有し、エッジ部分が薄片化している構造である。このため、従来の薄片化黒鉛よりも取り扱いが容易である。

[0067] さらに、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛は、樹脂を含むため、他の樹脂への分散性が高い。特に、他の樹脂が、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛に含まれる樹脂と親和性の高い樹脂である場合、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の他の樹脂への分散性は、より高い。

[0068] 上記樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の製造に際しては、まず、黒鉛または一次薄片化黒鉛と、上記樹脂とを含み、上記樹脂が上記黒鉛または上記一次薄片化黒鉛に固定されている組成物を用意する。

[0069] この組成物を用意する工程としては、例えば、ポリマーを黒鉛または一次薄片化黒鉛にグラフト化することにより、ポリマーを黒鉛または一次薄片化黒鉛に固定する以下の第1及び第2の方法や、ポリマーを黒鉛または一次薄片化黒鉛を吸着させることにより、ポリマーを黒鉛または一次薄片化黒鉛に固定する以下の第3の方法を用いることができる。

[0070] 第1の方法；

第1の方法では、まず、原料として、上記の黒鉛または一次薄片化黒鉛と、上記のラジカル重合性モノマーとを含む混合物を用意する。次に、混合物に含まれているラジカル重合性モノマーを重合することにより、混合物中に上記ラジカル重合性モノマーが重合しているポリマーを生成させるとともに

、該ポリマーを黒鉛または一次薄片化黒鉛にグラフト化させる。

[0071] 第1の方法では、まず、黒鉛または一次薄片化黒鉛と、ラジカル重合性モノマーとを含む組成物を用意する。

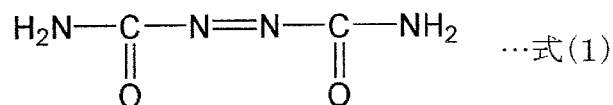
[0072] 黒鉛とラジカル重合性モノマーとの配合割合は特に限定されないが、質量比で1 : 1 ~ 1 : 100の割合とすることが望ましい。配合割合を上記範囲とすることで、黒鉛または一次薄片化黒鉛を効果的に剥離し、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛をより一層効果的に得ることができる。

[0073] 上記組成物を用意する工程では、好ましくは、熱分解する際にガスを発生する熱分解性発泡剤をさらに含む組成物を用意する。その場合には、後述する加熱により黒鉛または一次薄片化黒鉛をより一層効果的に剥離することができる。

[0074] 上記熱分解性発泡剤としては、加熱により自発的に分解し、分解時にガスを発生する化合物である限り、特に限定されない。上記熱分解性発泡剤としては、例えば、分解時に窒素ガスを発生するアゾカルボン酸系、ジアゾアセトアミド系、アゾニトリル化合物系、ベンゼンスルホヒドラジン系またはニトロソ化合物系等の発泡剤や、分解時に一酸化炭素、二酸化炭素、メタンまたはアルデヒド等を発生する発泡剤などを用いることができる。上記熱分解性発泡剤は単独で用いてもよく、複数の種類の発泡剤を組み合わせ用いてもよい。

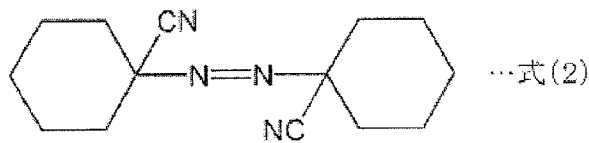
[0075] 好ましくは、上記熱分解性発泡剤としては、下記の式(1)に示される構造を有するアゾジカルボンアミド(ADCA)や、下記の式(2)~(4)に示される構造を有する発泡剤を用いることができる。これらの発泡剤は、加熱により自発的に分解し、分解時に窒素ガスを発生する。

[0076] [化1]

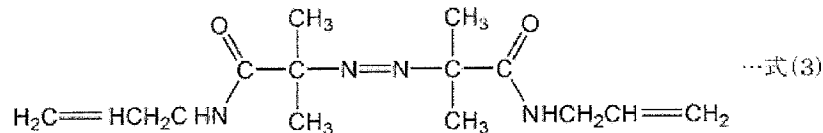


[0077]

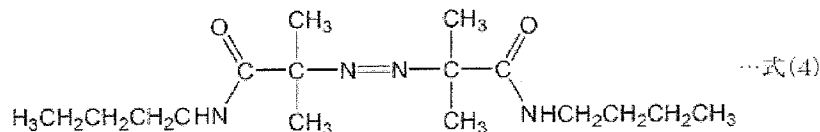
[化2]



[0078] [化3]



[0079] [化4]



[0080] なお、上記熱分解性発泡剤の熱分解温度は特に限定されず、上記ラジカル重合性モノマーが自発的に重合を開始する温度より低くてもよく、高くてもよい。例えば、上記式(1)に示される構造を有するADCAの熱分解温度は210℃であり、上記ラジカル重合性モノマーがスチレンの場合には、スチレンが自発的に重合を開始する温度150℃よりも高い温度である。上記式(2)～(4)に示される構造を有する熱分解性発泡剤の熱分解開始温度は順に88℃、96℃、110℃であり、これらはスチレンが自発的に重合を開始する温度150℃よりも低い温度である。

[0081] 上記黒鉛または一次薄片化黒鉛と上記熱分解性発泡剤との配合割合は特に限定されないが、上記黒鉛または一次薄片化黒鉛100重量部に対し、上記熱分解性発泡剤を100重量部～300重量部配合することが好ましい。上記熱分解性発泡剤の配合量を上記範囲とすることで、上記黒鉛または一次薄片化黒鉛をより一層効果的に剥離し、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を効果的に得ることができる。

[0082] 上記組成物を用意する方法は特に限定されないが、例えば、上記ラジカル重合性モノマーを分散媒として使用し、上記黒鉛または一次薄片化黒鉛を上

記ラジカル重合性モノマー中に分散させる方法などが挙げられる。また、上記熱分解性発泡剤をさらに含む上記組成物は、上記ラジカル重合性モノマーに上記熱分解性発泡剤を溶解または分散することにより用意することができる。

[0083] 次に、上記組成物に含まれる上記ラジカル重合性モノマーを重合することにより、上記組成物中に上記ラジカル重合性モノマーが重合しているポリマーを生成する工程を行う。

[0084] このとき、上記ラジカル重合性モノマーはフリーラジカルを生成し、それによって上記ラジカル重合性モノマーがラジカル重合することにより、上記ラジカル重合性モノマーが重合しているポリマーが生成する。

[0085] 一方、上記組成物に含まれる黒鉛は、複数のグラフェン層の積層体であるため、ラジカルトラップ性を有する。そのため、上記黒鉛または一次薄片化黒鉛を含む上記組成物において上記ラジカル重合性モノマーを共存重合させると、上記フリーラジカルが上記黒鉛または一次薄片化黒鉛のグラフェン層の端部及び表面に吸着される。

[0086] 従って、重合時に生じた上記フリーラジカルを有する上記ポリマーまたは上記ラジカル重合性モノマーが、上記黒鉛または一次薄片化黒鉛のグラフェン層の端部及び表面にグラフト化する。

[0087] 上記組成物に含まれる上記ラジカル重合性モノマーを重合する方法としては、例えば、上記ラジカル重合性モノマーが自発的に重合を開始する温度以上に上記組成物を加熱する方法が上げられる。上記組成物を上記温度以上に加熱することによって、上記組成物に含まれる上記ラジカル重合性モノマーにフリーラジカルを生成することができる。それによって、上述の重合及びグラフト化を行うことができる。

[0088] 上記のように、加熱により上記ラジカル重合性モノマーを重合する場合には、上記組成物を加熱するだけで、上記ラジカル重合性モノマーの重合及び後述する上記ポリマーの熱分解の両方を行うことができる。従って、黒鉛または一次薄片化黒鉛の剥離がより一層容易となる。

- [0089] 上記加熱方法としては、上記組成物を上記温度以上に加熱できる方法であれば特に限定されず、適宜の方法及び装置により上記組成物を加熱することができる。また、上記加熱の際には、密閉することなく、すなわち常圧下で加熱してもよい。
- [0090] また、上記ラジカル重合性モノマーを確実に重合させるために、上記ラジカル重合性モノマーが自発的に重合を開始する温度以上の温度まで加熱した後、上記温度をさらに一定時間維持してもよい。上記温度付近に維持する時間は、使用するラジカル重合性モノマーの種類及び量にもよるが、好ましくは0.5～5時間の範囲である。
- [0091] 上記ポリマーを生成する工程の後に、上記組成物を上記ポリマーの熱分解温度まで加熱することにより、ポリマーの一部を残存させながら、上記ポリマーを熱分解する工程を行う。それによって、上記組成物に含まれる上記ポリマー及び上記黒鉛または一次薄片化黒鉛のグラフェン層の端部及び表面にグラフト化している上記ポリマー等が熱分解する。なお、本発明において、上記ポリマーの熱分解温度とは、TGA測定依存の分解終点温度をいう。例えば、ポリマーがポリスチレンである場合には、上記ポリマーの熱分解温度は約350℃である。
- [0092] このとき、上記黒鉛または一次薄片化黒鉛のグラフェン層の端部及び表面にグラフト化している上記ポリマー等が熱分解する際に、上記グラフェン層間に剥離力が生じる。従って、上記ポリマー等すなわち樹脂を熱分解することによって、上記黒鉛または一次薄片化黒鉛のグラフェン層間を剥離し、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を得ることができる。
- [0093] また、この熱分解によっても、一部のポリマーは組成物中に残存している。そして、熱分解によって得られる樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛における樹脂の熱分解開始温度及び熱分解終了温度は、それぞれ、複合化前の樹脂の熱分解開始温度及び熱分解終了温度よりも高くなる。
- [0094] なお、本発明において、薄片化黒鉛とは、元の黒鉛または一次薄片化黒鉛を剥離処理して得られる剥離後のグラフェン積層体であり、元の黒鉛または

一次薄片化黒鉛よりも比表面積の大きいグラフェン積層体または元の黒鉛または一次薄片化黒鉛の分解終点が低温化ヘシフトしたグラフェン積層体をいう。

[0095] 上記加熱方法としては、上記ポリマーの熱分解温度まで加熱できる方法であれば特に限定されず、適宜の方法及び装置により上記組成物を加熱することができる。また、上記加熱の際には、密閉することなく、すなわち常圧下で加熱してもよい。従って、安価にかつ容易に薄片化黒鉛を製造することができる。樹脂を残存させるように熱分解させるには、加熱時間を調整することにより達成することができる。すなわち、加熱時間を短くすることにより残存樹脂量を多くすることができる。また、加熱温度を低めることにより残存樹脂量を増加させることもできる。

[0096] 後述の第2の方法及び第3の方法においても、ポリマーの一部を残存させるように加熱する工程においては、加熱温度及び加熱時間を調整すればよい。

[0097] 上記ポリマーの一部を組成物中に残存させつつ、ポリマーの一部が残存するようにしてポリマーを熱分解させることができれば、上記ポリマーの熱分解温度以上の温度まで加熱した後、上記温度をさらに一定時間維持してもよい。上記温度付近に維持する時間は、使用するラジカル重合性モノマーの種類及び量にもよるが、好ましくは0.2～5時間の範囲である。

[0098] また、上記ポリマーを生成する工程において、加熱により上記ラジカル重合性モノマーを重合させる場合には、上記ポリマー生成する工程における加熱処理と、後述する上記ポリマーを熱分解する工程における加熱処理とを、同一の方法及び装置により連続して行ってもよい。

[0099] 上記加熱の際、上記組成物が熱分解性発泡剤をさらに含む場合には、上記組成物を上記熱分解性発泡剤の熱分解温度まで加熱すると、上記熱分解性発泡剤が上記組成物中で熱分解する。一方、上記熱分解性発泡剤は、熱分解時にはガスを発生して発泡する。

[0100] このとき、上記黒鉛または一次薄片化黒鉛のグラフェン層間付近で上記熱

分解性発泡剤が熱分解すると、上記グラフェン層間に上記熱分解により発生した上記ガスが入り込み、上記グラフェン層の間隔が広げられる。それによって、上記グラフェン層間に剥離力が生じるため、上記黒鉛または一次薄片化黒鉛をさらに剥離することができる。従って、上記熱分解性発泡剤を用いることによって、得られる薄片化黒鉛の比表面積をより一層大きくすることができる。

[0101] 上記ラジカル重合性モノマー及び／または上記ポリマーと上記熱分解性発泡剤を併用することによって、黒鉛または一次薄片化黒鉛をより一層効果的に剥離し得る。このような方法により黒鉛または一次薄片化黒鉛をより一層効果的に剥離し得る理由については定かではないが、以下の理由が考えられる。

[0102] 上述のように、上記ラジカル重合性モノマーがフリーラジカルを生成した場合、重合時に生じた上記フリーラジカルを有する上記ポリマーまたは上記ラジカル重合性モノマーが、上記黒鉛または一次薄片化黒鉛のグラフェン層の端部及び表面にグラフト化する。そのため、上記フリーラジカルは上記黒鉛または一次薄片化黒鉛のグラフェン層にトラップされる。一方、上記熱分解性発泡剤はラジカルと親和性が高いという性質を有するため、上記組成物中において上記黒鉛または一次薄片化黒鉛のグラフェン層にトラップされたフリーラジカルに引き寄せられる。従って、上記熱分解性発泡剤は黒鉛または一次薄片化黒鉛のグラフェンシート積層面付近において熱分解し易くなる。よって、上記熱分解性発泡剤の熱分解により、上記黒鉛または一次薄片化黒鉛のグラフェン層間に効果的に剥離力を与えることができる。

[0103] なお、上記熱分解性発泡剤の熱分解は、必ずしも上記ポリマーを熱分解する工程において行わずともよい。例えば、上記熱分解性発泡剤の熱分解温度が、上記ラジカル重合性モノマーが自発的に重合を開始する温度より低い場合には、上記ポリマーを生成する工程において、加熱により上記ラジカル重合性モノマーを重合させる際に、上記熱分解性発泡剤を熱分解してもよい。また、上記熱分解性発泡剤の熱分解は、ラジカル重合性モノマーの重合前で

もよく、重合後でもよく、重合と同時によい。

[0104] また、上記熱分解性発泡剤を確実に熱分解させるために、上記熱分解性発泡剤の熱分解温度以上の温度まで加熱した後、上記温度をさらに一定時間維持してもよい。上記温度付近に維持する時間は、使用する熱分解性発泡剤の種類及び量にもよるが、好ましくは0.5～5時間の範囲である。

[0105] 第2の方法；

第2の方法では、黒鉛または一次薄片化黒鉛と、ラジカル重合性モノマーが重合しているポリマーとを含み、ポリマーが黒鉛または一次薄片化黒鉛にグラフト化している組成物を用意する工程において、ポリマーを黒鉛または一次薄片化黒鉛の存在下で、50℃以上かつ400℃以下の温度範囲の温度に加熱することにより、ポリマーを黒鉛または一次薄片化黒鉛にグラフト化させる。すなわち、第1の方法では、黒鉛または一次薄片化黒鉛の存在下でラジカル重合性モノマーを重合してポリマーを生成するとともにポリマーの黒鉛または一次薄片化黒鉛へのグラフト化が図られていたが、これに対して、第2の方法では、予め得られたポリマーを黒鉛または一次薄片化黒鉛の存在下で上記特定の温度範囲に加熱することにより、ポリマーを熱分解することにより生成したポリマーラジカルを直接黒鉛または一次薄片化黒鉛にグラフトさせることができる。

[0106] 第2の方法のポリマーとしては、適宜の熱分解ラジカル生成ポリマーを用いることができる。

[0107] ほとんどの有機ポリマーが分解温度でラジカルを発生する。従って、上記分解温度付近でラジカルを形成するポリマーとしては多くの有機ポリマーを用いることができる。

[0108] 第2の方法において、上記黒鉛または一次薄片化黒鉛と上記ポリマーとの配合割合は特に限定されないが、重量比で1：5～1：20の割合とすることが望ましい。配合割合をこの範囲内とすることにより、黒鉛または一次薄片化黒鉛をより効果的に剥離し、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を効果的に得ることができる。

- [0109] 第2の方法においても、第1の方法の場合と同様に、組成物を用意する工程において、好ましくは、熱分解性発泡剤をさらに組成物に含有させることが望ましい。第1の方法の場合と同様に、後述するポリマーの熱分解を引き起こす加熱により、黒鉛または一次薄片化黒鉛をより一層効果的に剥離することができる。
- [0110] 使用し得る熱分解性発泡剤としては、第1の方法の場合と同様である。従って、好ましくは、前述した式(1)～(4)で示される構造を有する発泡剤を用いることが望ましい。
- [0111] 第2の方法においても、黒鉛または一次薄片化黒鉛と熱分解性発泡剤との配合割合は特に限定されないが、黒鉛または一次薄片化黒鉛100重量部に対し、熱分解性発泡剤は100～300重量部の割合で配合することが好ましい。この範囲内であれば、黒鉛または一次薄片化黒鉛をより一層効果的に剥離することができる。
- [0112] 第2の方法においても、組成物を用意する具体的な方法は限定されないが、例えば、上記ポリマーと黒鉛または一次薄片化黒鉛とを適宜の溶媒もしくは分散媒中に投入し、加熱する方法が挙げられる。
- [0113] 上記加熱によりポリマーが黒鉛または一次薄片化黒鉛にグラフトされる。この加熱温度については、50℃以上かつ400℃以下の範囲とすることが望ましい。この温度範囲内とすることにより、ポリマーを黒鉛に効果的にグラフトさせることができる。それによって、黒鉛または一次薄片化黒鉛をより一層効果的に剥離することができる。この理由については、以下の通りと考えられる。
- [0114] 上記ラジカル重合性モノマーを重合して得られたポリマーを加熱することにより、ポリマーの一部が分解し、黒鉛または一次薄片化黒鉛のグラフェン層にラジカルトラップされる。従って、ポリマーが黒鉛または一次薄片化黒鉛にグラフトされることになる。そして、後述する加熱工程においてポリマーを分解し、焼成すると、ポリマーの黒鉛または一次薄片化黒鉛にグラフトされているグラフト面に大きな応力が加わる。そのため、剥離力がグラフト

点を起点として作用し、グラフェン層間が効果的に広げられることになると考えられる。

[0115] 第3の方法；

第3の方法としては、上記黒鉛と、上記ポリマーとを適宜の溶媒に溶解もしくは分散させる方法を挙げることができる。このような溶媒としては、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、トルエン、酢酸エチルなどを用いることができる。

[0116] また、熱分解性発泡剤を用いる場合には、上記溶媒中に熱分解性発泡剤をさらに添加し分散もしくは溶解させればよい。

[0117] また、第3の方法では、上記組成物として、溶媒中において、ポリマーが黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛に吸着されている組成物を用意する。ポリマーを黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛に吸着させる方法は特に限定されない。ポリマーが黒鉛に対して吸着性を有するため、上述した溶媒中において、黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛をポリマーと混合する方法を用いることができる。好ましくは、ポリマーに黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛により効果的に吸着させるために、超音波処理を実施することが望ましい。超音波処理方法は特に限定されない。例えば、適宜の超音波処理装置を用いて、100W、発振周波数28kHz程度の超音波を照射する方法を用いることができる。

[0118] また、超音波処理時間についても特に限定されず、ポリマーが黒鉛に吸着するのに必要な時間以上であればよい。例えば、ポリ酢酸ビニルを黒鉛に吸着させるには、好ましくは、30分～300分程度維持すればよい。

[0119] ポリマーの吸着は、黒鉛の表面エネルギーとポリマーとの相互作用によると考えられる。

[0120] 樹脂の熱分解による黒鉛の剥離工程；

上記第1の方法、第2の方法、及び第3の方法のいずれにおいても、上記のようにして組成物を用意したのち、組成物中に含まれるポリマーを熱分解する。それによって、ポリマーの一部を残存させながら、黒鉛または一次薄片化黒鉛が剥離され、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を得ることができる。

この場合のポリマーの熱分解を果たすために、上記組成物をポリマーの熱分解温度以上に加熱すればよい。

[0121] より具体的には、ポリマーの熱分解温度以上に加熱し、さらにポリマーを焼成する。このとき、組成物中にポリマーが残存する程度に焼成する。それによって、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を得ることができる。例えば、ポリスチレンの熱分解温度を380℃～450℃程度であり、ポリグリシジルメタクリレートの熱分解温度は400℃～500℃程度であり、ポリブチラルの熱分解温度は大気中で550℃～600℃程度である。

[0122] 上記ポリマーの熱分解により樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を得ることができるのは、前述した理由によると考えられる。すなわち、黒鉛にグラフトしているポリマーが焼成されると、グラフト点に大きな応力が作用し、それによってグラフェン間の距離が広がるためと考えられる。

[0123] なお、第1の方法では、ラジカル重合性モノマーを重合するための加熱と、上記ポリマーの熱分解とを同じ加熱工程において連続的に実施してもよい旨を説明したが、第2の方法においても、上記ポリマーを黒鉛または一次薄片化黒鉛にグラフトさせるための加熱工程と、上記ポリマーを熱分解する加熱工程とを連続的に実施してもよい。

[0124] また、本熱分解処理では酸化工程がなく、得られた薄片化黒鉛の酸化による劣化が防止されている。よって、黒鉛由来の導電性が保持されている。

[0125] (2) 活物質－薄片化黒鉛複合体を得る工程

本発明では、上記のようにして用意された樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛と、活物質とを含む原料組成物を加熱し、樹脂を焼成し除去するとともに部分剥離型薄片化黒鉛と、活物質とを複合化させることにより、活物質－薄片化黒鉛複合体を得る。

[0126] 上記原料組成物の加熱処理や酸・アルカリ加水分解のような化学処理により、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の樹脂が除去される。なお、上述したように、上記原料組成物の加熱処理や化学処理により、一部の樹脂が残存していてもよい。

- [0127] 上記活物質の熱分解温度は、上記樹脂の熱分解温度より高いことが好ましい。そして、上記原料組成物の加熱は、上記樹脂の熱分解温度より高く、上記活物質の熱分解温度より低い温度で行われることが好ましい。この範囲で加熱することにより、より一層効率よく部分剥離型薄片化黒鉛に活物質を複合化させることができるためである。より詳細には、加熱温度は、好ましくは200℃以上、より好ましくは350℃以上であり、好ましくは600℃以下、より好ましくは550℃以下である。
- [0128] 上記活物質としては特に限定されないが、粉体状の活物質粉末を用いることができる。活物質の平均粒子径は、1 μm～100 μmである。
- [0129] 活物質の配合割合としては、特に限定されないが、部分剥離型薄片化黒鉛100重量部に対して、5.2～900重量部の範囲が望ましい。
- [0130] 上記活物質としては、例えば、無機化合物又は金属等の材料を用いることができる。このような材料としては、Co、Mn、Ni、P、Sn、Ge、Si、Ti、Zr、V、Al及びこれらの化合物からなる群から選択された少なくとも1種が用いられる。
- [0131] なお、活物質としてSi粒子を用いる場合においては、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛と、Si粒子とを含む原料組成物を加熱し、それによってSi粒子を部分剥離型薄片化黒鉛にドーブすなわち包接させることが好ましい。この加熱温度については特に限定されないが、好ましくは200℃以上、より好ましくは400℃以上であり、好ましくは600℃以下、より好ましくは550℃以下である。
- [0132] このような範囲の温度で加熱することにより、Si粒子が、部分剥離型薄片化黒鉛のグラフェン層間により一層確実に入り込む。すなわち、部分剥離型薄片化黒鉛のグラフェン間が開いている部分にSi粒子が入り込み、Si粒子がドーブされることになる。それによって、Si複合炭素質材料を得ることができる。上記Si粒子としては特に限定されないが、市販の種々のSi粉末を用いることができる。
- [0133] Si粒子の平均粒子径は、1 μm～30 μm程度が好ましい。このような

平均粒子径の範囲内であれば、部分剥離型薄片化黒鉛のグラフェン層間に Si 粒子をより一層容易に導入することができる。

[0134] なお、Si 粒子の配合割合は、特に限定されないが、部分剥離型薄片化黒鉛 100 重量部に対して、10～900 重量部の範囲が望ましい。

[0135] Si 粒子と部分剥離型薄片化黒鉛とを含む原料組成物を適宜の方法で上記温度に加熱することにより、上記のように Si 粒子を部分剥離型薄片化黒鉛にドーピングすることができる。それによって、活物質－薄片化黒鉛複合体を得ることができる。また、上記活物質として有機化合物を用いる場合は、ポリアセン骨格を有する化合物を用いることができる。上記ポリアセン骨格を有する化合物としては、複数の芳香族環が直線状または平面状に縮合した構造を有するものが好ましく、例えば特公平 1-44212 号公報、特公平 3-24024 号公報、WO95/08852 号公報等に記載されているポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を挙げるることができる。

[0136] (リチウムイオン二次電池用負極材)

本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極材は、本発明の活物質－薄片化黒鉛複合体と、バインダー樹脂とを含む。

[0137] 上記バインダー樹脂としては、特に限定されないが、例えば、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド樹脂、(メタ)アクリル樹脂又はアセタール樹脂などを用いることができる。これらは、単独で用いてもよく、複数を併用してもよい。

[0138] 本発明の活物質－薄片化黒鉛複合体では、部分剥離型薄片化黒鉛と、リチウムイオンを吸蔵、放出あるいは吸着、脱離できる粒子である活物質とが複合化されている。また、上記活物質の平均粒子径が、1 μm 以上、100 μm 以下であり、平均粒子径が比較的大きい。そのため、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材を用いたリチウムイオン二次電池は、初期の容量が大きく、しかも充放電特性の劣化が生じ難い。

[0139] さらに、活物質として Si 粒子を用いた場合、Si 粒子は炭素に比べ、多くのリチウムと結合し得る。すなわち、Si 粒子を用いた場合、理論容量は

炭素材料を用いた場合に比べてはるかに高い。もっとも、従来、S i 粒子を用いた場合、充放電による体積変化が大きく、寿命特性すなわち充放電サイクル特性が低下することがあった。

[0140] そのため、活物質としてS i 粒子を用いる場合、S i 粒子が部分剥離型薄片化黒鉛のグラフェン層間にドーブすなわち包接されていることが好ましい。この場合、導電性の高いグラフェン層間に密着して挿入されているS i 粒子が、リチウムイオンのインターカレート及びデインターカレートが起こる際の体積変化に対しても、構造の安定したグラフェンに保護されているため、充放電サイクル特性の劣化がより一層少ないものと考えられる。よって、理論容量が高いS i 粒子等の活物質を用いた場合、充放電特性により一層優れ、しかも寿命特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

[0141] リチウムイオン二次電池用負極材は、導電性助剤を含んでいてもよい。

[0142] 導電性助剤としては、ケッチェンブラックや、アセチレンブラックなどを挙げることができる。好ましくは、ケッチェンブラック及びアセチレンブラックからなる群から選択された少なくとも1種を用いることが望ましい。この場合、電極材としての導電性をより一層向上させることができる。

[0143] 上記導電性助剤の添加割合は特に限定されず、活物質100重量部に対し、1～20重量部程度とすることが望ましい。この範囲内であればリチウムイオン二次電池の負極としての特性の劣化を引き起こし難く、電極材としての導電性をより一層向上させることができる。

[0144] (リチウムイオン二次電池用負極材の製造方法)

本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法は、上述した製造方法に従い活物質－薄片化黒鉛複合体を得る工程と、(3) 賦形用の組成物を用意する工程と、(4) 用意した賦形用の組成物を賦形する工程とを備える。

[0145] (3) 賦形用の組成物を用意する工程

本工程では、上記本発明の活物質－薄片化黒鉛複合体と、バインダー樹脂

と、溶剤とを含む賦形用の組成物を用意する。ここで、バインダー樹脂としては、特に限定されない。このようなバインダー樹脂としては、好ましくは、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド樹脂、（メタ）アクリル樹脂及びアセタール樹脂からなる群から選択された少なくとも１種が用いられる。すなわち、水系バインダー樹脂を用いてもよく、非水系バインダー樹脂を用いてもよい。水系バインダー樹脂としては、上記スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）または、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）が好適に用いられる。非水系バインダー樹脂としては、上記ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリイミド樹脂、（メタ）アクリル樹脂、及びアセタール樹脂のうち少なくとも１種が好適に用いられる。上記（メタ）アクリル樹脂はメタクリル樹脂及びアクリル樹脂を表し、中でもアクリル樹脂が好ましい。上記アセタール樹脂の中でも、ブチラール樹脂が好ましい。

[0146] また、上記組成物の賦形を容易とするために、また混練を容易とするために適宜の溶剤が添加される。このような溶剤としては特に限定されず、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、エタノール、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）などの有機溶媒、または水を用いることができる。

[0147] 上記組成物中における活物質－薄片化黒鉛複合体とバインダー樹脂との配合割合については特に限定されないが、活物質－薄片化黒鉛複合体１００重量部に対し、バインダー樹脂は２重量部～２０重量部程度の割合で配合することが望ましい。この範囲内であれば、負極としての十分な作用を発現するリチウムイオン二次電池用負極材を提供することができる。バインダー樹脂の配合割合が低すぎると、成形が困難となることがある。

[0148] （４）用意した賦形用の組成物を賦形する工程

本工程では、上記のようにして用意した賦形用の組成物を賦形することにより、リチウムイオン二次電池用負極材を得る。この賦形は、様々な成形方法を用いてもよく、あるいは上記組成物を塗工し、乾燥することにより行ってもよい。

[0149] 特に、後述するように、本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極材は、Cu箔などの金属箔を用いることなく、単独でリチウムイオン二次電池用負極材として用いることができる。従って、例えばセパレータの片面に上記組成物を塗工し乾燥することにより、リチウムイオン二次電池用負極を容易に形成することも可能である。

[0150] なお、本発明では、上記樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛と活物質とを複合化する工程において、さらに、導電性助剤を混合してもよい。その場合には、作製した負極の導電性をさらに一層向上させることができる。

[0151] (リチウムイオン二次電池)

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、上記リチウムイオン二次電池用負極材を負極として備える。従って、初期の容量が大きく、充放電サイクル特性の劣化が生じ難い。

[0152] 一般に、リチウムイオン二次電池は、負極と、正極と、負極と正極との間に配置されたセパレータとを備える。この負極として、本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極材が好適に用いられる。

[0153] 特に、上記リチウムイオン二次電池用負極材は、単独で負極を構成する規模を発現する。従って、金属箔を有さず、上記リチウムイオン二次電池用負極材のみからなる負極を構成することも可能である。その場合には、製造工程の簡略化及びコストの低減を果たすことができる。特に、セパレータの片面に上記リチウムイオン二次電池用負極材を塗膜として形成した構造では、製造工程のより一層の簡略化及びコストの低減を果たすことができる。

[0154] 上記のように塗膜として形成するには、セパレータの片面に、前述したリチウムイオン二次電池用負極材を製造する際に用意した上記組成物をセパレータの表面に塗工し、乾燥させればよい。よって、簡単な工程で、セパレータ及び負極を構成することができる。

[0155] 次に、本発明の具体的な実施例及び比較例を挙げることにより本発明を明らかにする。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0156] (実施例1)

(樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の調製)

ポリグリシジルメタクリレート（日本油脂社製、品番「G2050M」、重量平均分子量＝25万、熱分解温度＝350℃）10gをテトラヒドロフランに溶解し、ポリグリシジルメタクリレートの10重量%溶液を得た。このポリグリシジルメタクリレート溶液に、膨張化黒鉛（東洋炭素社製、商品名「PFパウダー8」）1000mgを添加し混合物とした。

[0157] 次に、上記混合物に対し、超音波処理装置（本多電子社製）を用い、100W、発振周波数28kHzで120分間、超音波を照射した。それによって、上記膨張化黒鉛がポリグリシジルメタクリレート中に分散している組成物を得た。この組成物を100～1000μmの厚みにキャスト法によりシート成型した。得られたシートを110℃の温度で2時間加熱乾燥した。

[0158] 乾燥後、430℃の温度で0.5時間維持する加熱工程を実施した。それによって、上記ポリグリシジルメタクリレートを熱分解し、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を得た。この樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛では、ポリグリシジルメタクリレートの一部が残存している。

[0159] 得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛について、空気雰囲気下で30℃～1000℃まで10℃/分の速度で加熱する燃焼試験を行った。この燃焼試験を行った際のTG/DTA測定結果を図1に示す。図1中、TGは破線、DTAは実線を示す。

[0160] 図1より、700℃から800℃の間に黒鉛由来のピークと、500℃付近に残存樹脂としてのポリグリシジルメタクリレートのピークとが存在することを確認できた。

[0161] また、得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛のXRDスペクトルを図2の実線で示す。比較のために、原料黒鉛である膨張化黒鉛（東洋炭素社製、商品名「PFパウダー8」）のXRDスペクトルを図2に破線で示す。

[0162] 図2より、ピークの高さは、実線が破線より低くなっていることから、得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛では、ポリグリシジルメタクリレートが熱分解する際にグラファイト層間の一部が剥離していることが確認できた。

。

[0163] 図3は、上記のようにして得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の倍率1000倍の走査型電子顕微鏡写真である。図4は、上記のようにして得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の倍率5000倍の走査型電子顕微鏡写真である。図3及び図4から明らかなように、得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛では、グラファイト層間が一部開いていることがわかる。なお、得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛のBET比表面積は、 $270\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0164] 上記のようにして得た樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛4.93gにエタノール500gを加え、超音波処理装置（本多電子社製）を用いて、100W、発振周波数28kHzで0.5時間超音波を照射し、分散液を得た。照射後、平均粒子径 $10.4\text{ }\mu\text{m}$ のSi粒子（ALDRICH社製、商品名「Silicon powder-325 mesh」、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子含有量：16.3%）0.3gを加え、更に、発振周波数28kHzで3.5時間超音波を照射して樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛にSi粒子を吸着させた。

[0165] しかる後、分散液を吸引濾過することにより、分散媒としてのエタノールを除去した。除去後、Si粒子が吸着した樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を、 110°C で1時間、 150°C で1時間及び 560°C で1時間の順に加熱した。それによって、Si粒子が包摂された部分剥離型薄片化黒鉛、すなわち活物質－薄片化黒鉛複合体を得た。得られた複合体において、Siの含有量は17重量%であった。

[0166] 上記のようにして得た、活物質－薄片化黒鉛複合体について、XRDスペクトルを測定した。結果を、図5の破線に示す。なお、比較のため樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛のXRDスペクトルを図5の実線で示す。

[0167] 図5の破線から明らかなように、黒鉛の002面由来の 26° 付近のピーク以外にも、得られた活物質－薄片化黒鉛複合体では、原料粉末としてのSi粒子由来の 28° 付近のピークが現れていることがわかる。

[0168] 図6は、本実施例で得られた活物質－薄片化黒鉛複合体の倍率5000倍

の走査型電子顕微鏡写真である。図6から明らかなように、この活物質－薄片化黒鉛複合体では、グラフェン層間にS i 粒子が挿入されていることがわかる。すなわち、部分剥離型薄片化黒鉛内にS i 粒子が包摂されていることがわかる。

[0169] 上記のようにして得た活物質－薄片化黒鉛複合体540mgと、バインダー樹脂としてのブチラル樹脂（積水化学工業社製、商品名「LB-1」）を2重量%含有したエタノール溶液3gと、エタノール6gとをメノー乳鉢上で混練した。混練後、超音波ホモジナイザー（MISONIX社製、品番「ULTRASONIC PROCESSOR XL」）を用いて、30分間超音波処理を行い、塗液を作製した。作製した塗液をアプリケーションでCu箔に塗工して電極シートを作製した。

[0170] このようにして得た電極シート、すなわちリチウムイオン二次電池用負極材を80℃で15時間減圧乾燥し、続いて110℃に昇温して1時間減圧乾燥を行った。

[0171] 得られたリチウムイオン二次電池用負極材の断面の倍率10000倍の走査型電子顕微鏡写真を図7に示す。図7から明らかなように、グラフェン層間にS i 粒子が包摂されている部分剥離型薄片化黒鉛を含むシートが得られていることがわかる。

[0172] 次に、得られたリチウムイオン二次電池用負極材を直径10mmの円形のシートに打ち抜いた。

[0173] この円形のシート状のリチウムイオン二次電池用負極材を使用してUFO型電池セル（フラットセルリチウムイオン二次電池実験用電池セル）を用いてハーフセルを作製した。なお、以降の実験は、全てアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

[0174] より具体的には、上記リチウムイオン二次電池用負極材からなる円形のシートを110℃で14時間真空乾燥し、そのまま真空を保った状態でグローブボックス内に搬入した。同時に、UFO型電池セル（フラットセルリチウムイオン二次電池実験用電池セル）をグローブボックス内に搬入した。電気

特性評価用に作製したハーフセルの概略構成を図8に分解斜視図で模式的に示す。

[0175] 図8に示すように、作用極1と対極2との間に、作用極1側から順に、バネ3、集電体4、樹脂からなる治具5、リチウムイオン二次電池用負極材からなるシート6、セパレータ7、金属リチウム片8が設けられている。

[0176] 金属リチウム片8としては、厚み0.2mm、直径14mmのLi箔を用いた。また、セパレータ7としては、セパレータ（積水化学社製、商品名「エスフィノ（25μm）」）を直径24mmに打ち抜いたものを用いた。また、電解液としては、1mol/LのLiBF₄/EC:DEC（1:1v/v%）の電解液（キシダ化学社製）を用いた。

[0177] 上記のようにして組み立てたUFO型電池セルにおいて、12時間休止後、電流：0.2C、目標電圧：0.002VでCCCV制御により充電を行い、0.002Vに到達後0.002Vを10分間保持した。10秒間休止ししたのち、電流：0.2Cで3VまでCV制御により放電し、その後1分間休止した。

[0178] 上記充電及び放電からなるサイクルを繰り返した。充放電試験結果を下記の表1に示す。

[0179] 表1から明らかなように、本実施例によれば、初期充電容量、初期放電容量及び初期クーロン効率が大きく、充放電を繰り返しても、充放電特性の劣化が少ないことがわかる。

[0180] （実施例2）

（樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の調製）

膨張化黒鉛（東洋炭素社製、商品名「PFパウダー8」、BET表面積＝22m²/g）20gと、熱分解性発泡剤として、式（1）に示した構造を有するADCA（永和化成社製、商品名「AC#R-K3」、熱分解温度210℃）40gと、ポリプロピレングリコール（三洋化成社製、品番：サンニックスGP-3000、数平均分子量＝3000）400gと、溶媒としてのテトラヒドロフラン400gとを混合し、原料組成物を用意した。原料組

成物に、超音波処理装置（本多電子社製）を用い、100W、発振周波数：28kHzで5時間超音波を照射した。超音波処理により、ポリプロピレングリコール（PPG）を膨張化黒鉛に吸着させた。このようにして、ポリプロピレングリコールが膨張化黒鉛に吸着されている組成物を用意した。

[0181] 上記超音波照射後に、上記組成物を溶液流延法により成形し、乾燥温度80℃の温度で2時間維持し、次に110℃の温度で1時間維持した。しかる後、150℃の温度で1時間維持し、さらには、230℃の温度で2時間維持した。それによって、上記組成物中において上記ADCAを熱分解し、発泡させた。

[0182] 次に、430℃の温度で1.5時間維持する加熱工程を実施した。それによって、上記ポリプロピレングリコールを熱分解し、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を得た。この樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛では、ポリプロピレングリコールの一部が残存している。

[0183] 得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛について、空気雰囲気下で30℃～1000℃まで10℃/分の速度で加熱する燃焼試験を行った。この燃焼試験を行った際の、TG/DTA測定結果を図9に示す。TGは破線、DTAは実線を示す。

[0184] 図9より、700℃と800℃の間に黒鉛由来のピークと、500℃付近に残存樹脂としてのポリプロピレングリコールのピークとが存在することを確認できた。

[0185] また、得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛のXRDスペクトルを図10に実線で示す。比較のために、原料黒鉛である膨張化黒鉛PFパウダーのXRDスペクトルを図10に破線で示す。図10より、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛においては、ポリプロピレングリコールが熱分解する際にグラファイト層間の一部が剥離していることが確認できた。

[0186] 図11は、上記のようにして得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の倍率1000倍の走査型電子顕微鏡写真である。図12は、上記のようにして得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の倍率5000倍の走査型電子顕微

鏡写真である。図11及び図12から明らかなように、グラファイト層間が一部開いていることがわかる。なお、得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛のBETによる比表面積は、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0187] 上記のようにして得た樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛1.163gにエタノール40gを加えた溶液と、平均粒子径 $10.4\text{ }\mu\text{m}$ のSi粒子（ALDRICH社製、商品名「Silicon powder - 325 mesh」、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子含有量：16.3%）0.2gにエタノール1.5g加えた溶液とを作製し、超音波処理装置（本多電子社製）を用いて、100W、発振周波数28kHzで5時間、各溶液に超音波を照射した。

[0188] その後、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の溶液をスターラーで攪拌しながら、Si粒子の溶液を滴下し、1時間攪拌して樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛にSi粒子を吸着させた。

[0189] しかる後、得られた溶液を吸引濾過することにより、分散媒としてのエタノールを除去した。除去後、Si粒子が吸着した樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を、 110°C で1時間、 150°C で1時間及び 500°C で2時間の順に加熱した。それによって、Si粒子が包摂された部分剥離型薄片化黒鉛、すなわち活物質－薄片化黒鉛複合体を得た。得られた複合体において、Siの含有量は20重量%であった。

[0190] 上記のようにして得られた活物質－薄片化黒鉛複合体について、XRDスペクトルを測定した。結果を図13の破線に示す。なお、比較のため樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛のXRDスペクトルを図13の実線で示す。

[0191] 図13の破線から明らかなように、得られた活物質－薄片化黒鉛複合体では黒鉛の002面由来の 26° 付近のピーク以外にも、原料粉末としてのSi粒子由来の 28° 付近のピークが表れていることがわかる。

[0192] 上記のようにして得た活物質－薄片化黒鉛複合体0.5gと、少量のNMPとバインダー樹脂としてPVDF（キシダ化学社製）を10重量%含有したNMP溶液0.25gとをメノー乳鉢上で混練し塗液を作製した。得られた塗液を用いてアプリケーションでCu箔に塗工して電極シートを作製した。

[0193] 上記のようにして得た電極シート、すなわちリチウムイオン二次電池用負極材を80℃で15時間減圧乾燥し、続いて110℃に昇温して1時間減圧乾燥を行った。

[0194] 次に、上記のようにして得たりチウムイオン二次電池用負極材を直径10mmの円形のシートに打ち抜いた。この円形のシート状のリチウムイオン二次電池用負極材を使用してUFO型電池セル（フラットセルリチウムイオン二次電池実験用電池セル）を用いてハーフセルを作製した。なお、以降の実験は、全てアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

[0195] より具体的には、上記リチウムイオン二次電池用負極材からなる円形のシートを110℃で14時間真空乾燥し、そのまま真空を保った状態でグローブボックス内に搬入した。同時に、UFO型電池セル（フラットセルリチウムイオン二次電池実験用電池セル）をグローブボックス内に搬入し、実施例1と同様にしてUFO型電池セルを用意し、充放電評価を行った。結果を下記の表1に示す。

[0196] 表1から明らかなように、本実施例によれば、初期充電容量、初期放電容量及び初期クーロン効率が大きく、充放電を繰り返しても、充放電特性の劣化が少ないことがわかる。

[0197] （実施例3）

実施例2において得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛0.675gにエタノール27gを加えた液と、平均粒子径10.4μmのSi粒子（ALDRICH社製、商品名「Silicon powder - 325 mesh」、1μm以下の粒子含有量：16.3%）0.5gにエタノール50g加えた溶液とを作製し、超音波処理装置（本多電子社製）を用いて、100W、発振周波数28kHzで5時間、各溶液にそれぞれ超音波を照射した。

[0198] その後、Si粒子の溶液をスターラーで攪拌しながら、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の溶液を滴下し、2.5時間攪拌して樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛にSi粒子を吸着させた。

[0199] しかる後、得られた溶液を吸引濾過することにより、分散媒としてのエタ

ノールを除去した。除去後、S i 粒子が吸着した樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を、110℃で1時間、150℃で1時間及び500℃で2時間の順に加熱した。それによって、S i 粒子が包摂された部分剥離型薄片化黒鉛、すなわち活物質－薄片化黒鉛複合体を得た。

[0200] 上記のようにして得られた活物質－薄片化黒鉛複合体について、空気雰囲気下で30℃～1000℃まで10℃／分の速度で加熱する燃焼試験を行った。この燃焼試験を行った際の、TG／DTA測定結果を図14に示す。TGは破線、DTAは実線を示す。

[0201] 図14より、図9に存在したポリプロピレングリコールのピークが消失していることから、500℃、2時間の加熱により残存していたポリプロピレングリコールがなくなっていることが分かる。また、TG%から狙い通りS i が50重量%配合された複合体になっていることも分かる。

[0202] 上記のようにして得られた活物質－薄片化黒鉛複合体について、XRDスペクトルを測定した。結果を図15の破線に示す。なお、比較のため樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛のXRDスペクトルを図15の実線で示す。

[0203] 図15の破線から明らかなように、得られた活物質－薄片化黒鉛複合体では黒鉛の002面由来の26度付近のピーク以外にも、原料粉末としてのS i 粒子由来の28度付近のピークが表れていることがわかる。

[0204] このようにして得られた活物質－薄片化黒鉛複合体を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、リチウムイオン二次電池用負極材を作製し充放電評価を行った。結果を下記の表1に示す。

[0205] 表1から明らかなように、本実施例によれば、初期充電容量、初期放電容量及び初期クーロン効率がより一層大きく、充放電を繰り返しても、充放電特性の劣化が少ないことがわかる。

[0206] (実施例4)

実施例2において得られた樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛0.675gにエタノール27gを加えた液と、平均粒子径4.5μmのKRI社製、ポリアセン化合物「PAHs」(1μm以下の粒子含有量：0%)0.5gにエ

タノール50g加えた溶液とを作製し、超音波処理装置（本多電子社製）を用いて、100W、発振周波数28kHzで5時間、各溶液にそれぞれ超音波を照射した。その後、PAHsの溶液をスターラーで攪拌しながら、樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛の溶液を滴下し、2.5時間攪拌して樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛にPAHs粒子を吸着させた。

[0207] しかる後、得られた溶液を吸引濾過することにより、分散媒としてのエタノールを除去した。除去後、PAHsが吸着した樹脂残存部分剥離型薄片化黒鉛を、110℃で1時間、150℃で1時間及び500℃で2時間の順に加熱した。それによって、PAHsが包摂された部分剥離型薄片化黒鉛、すなわち活物質－薄片化黒鉛複合体を得た。

[0208] 上記のようにして得られた活物質－薄片化黒鉛複合体について、空気雰囲気下で30℃～1000℃まで10℃/分の速度で加熱する燃焼試験を行った。この燃焼試験を行った際の、TG/DTA測定結果を図16に示す。TGは破線、DTAは実線を示す。

[0209] 図16より、図9に存在したポリプロピレングリコールのピークが消失していることから、500℃、2時間の加熱により残存していたポリプロピレングリコールがなくなっていることがわかる。また、TG%からPAHsが50重量%配合された複合体になっていることも分かる。

[0210] このようにして得られた活物質－薄片化黒鉛複合体を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、リチウムイオン二次電池用負極材を作製した。なお充放電評価は、12時間休止後、電流：0.1C、目標電圧：0.002VでCCCV制御により充電を行い、0.002Vに到達後0.002Vを10時間保持した。10秒間休止ししたのち、電流：0.2Cで3VまでCV制御により放電し、その後1分間休止を行った。結果を下記の表1に示す。

[0211] 表1から明らかなように、本実施例によれば、初期充電容量、初期放電容量及び初期クーロン効率がより一層大きく、充放電を繰り返しても、充放電特性の劣化が少ないことがわかる。

[0212] （比較例1）

平均粒子径 $10.4\ \mu\text{m}$ の Si 粒子 (ALDRICH 社製、商品名「Silicon powder - 325 mesh」、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子含有量 : 16.3%) の代わりに、平均粒子径 $616\ \text{nm}$ の Si 粒子 (ALDRICH 社製、商品名「Silicon nanopowder」、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子含有量 : 94.9%) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池用負極材を作製し充放電評価を行った。結果を下記の表 1 に示す。

[0213] (比較例 2)

Si 粒子として、平均粒子径 $616\ \text{nm}$ の Si 粒子 (ALDRICH 社製、商品名「Silicon nanopowder」、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子含有量 : 94.9%) を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、リチウムイオン二次電池用負極材を作製し充放電評価を行った。結果を下記の表 1 に示す。

[0214] (比較例 3)

実施例 2 で使用した樹脂残存部分剥離薄片化黒鉛の代わりに膨張化黒鉛 (東洋炭素社製、商品名「PF パウダー 8」) を使用したこと以外は、実施例 2 と同様に処理して、活物質-膨張黒鉛複合体を作製した。得られた活物質-膨張黒鉛複合体 $540\ \text{mg}$ と、バインダー樹脂としてブチラル樹脂 (積水化学工業社製、商品名「LB-1」) を 2 重量% 含有したエタノール溶液 $3\ \text{g}$ と少量のエタノールをメノー乳鉢上で混練し塗液を作製した。得られた塗液を用いて、アプリケーションで Cu 箔に塗工して電極シートを作製した。

[0215] このようにして得た電極シート、すなわちリチウムイオン二次電池用負極材を 80°C で 15 時間減圧乾燥、続いて 110°C に昇温して 1 時間減圧乾燥を行った。得られたリチウムイオン二次電池用負極材を用いて実施例 1 と同様にして UFO 型電池セルを用意し、充放電評価を行った。結果を下記の表 1 に示す。

[0216] (比較例 4)

Si 粒子として、平均粒子径 $616\ \text{nm}$ の Si 粒子 (ALDRICH 社製

、商品名「Silicon nanopowder」、1 μm 以下の粒子含有量：94.9%）を用いたこと以外は実施例3と同様にして、リチウムイオン二次電池用負極材を作製し充放電評価を行った。結果を下記の表1に示す。

[0217]

[表1]

	初期充電容量 (mAh/g)	理論容量に対する 初期充電容量効率	初期放電容量 (mAh/g)	クーロン効率(%)				
				1サイクル	2サイクル	3サイクル	4サイクル	5サイクル
実施例1	669.3	65.4%	568.1	84.9	90.8	92.3	92.7	93.1
実施例2	894.5	78.6%	670.5	75	93.6	93.8	93.6	94
実施例3	2139.3	94.5%	1825.8	85.3	95.9	95.0	94.6	94.7
実施例4	467.4	62.8%	435.6	93.2	94.3	93.6	93.0	93.0
比較例1	367.3	35.9%	252.4	66.7	93.2	94.4	95.3	96.2
比較例2	350.1	37.0%	187.7	53.6	86.9	90.9	92.6	93.8
比較例3	塗膜状態が悪く評価不可							
比較例4	323	13.7%	218.3	67.6	90.5	92.3	93.8	94.7

符号の説明

[0218] 1 …作用極

2…対極

3…バネ

4…集電体

5…治具

6…シート

7…セパレータ

8…金属リチウム片

請求の範囲

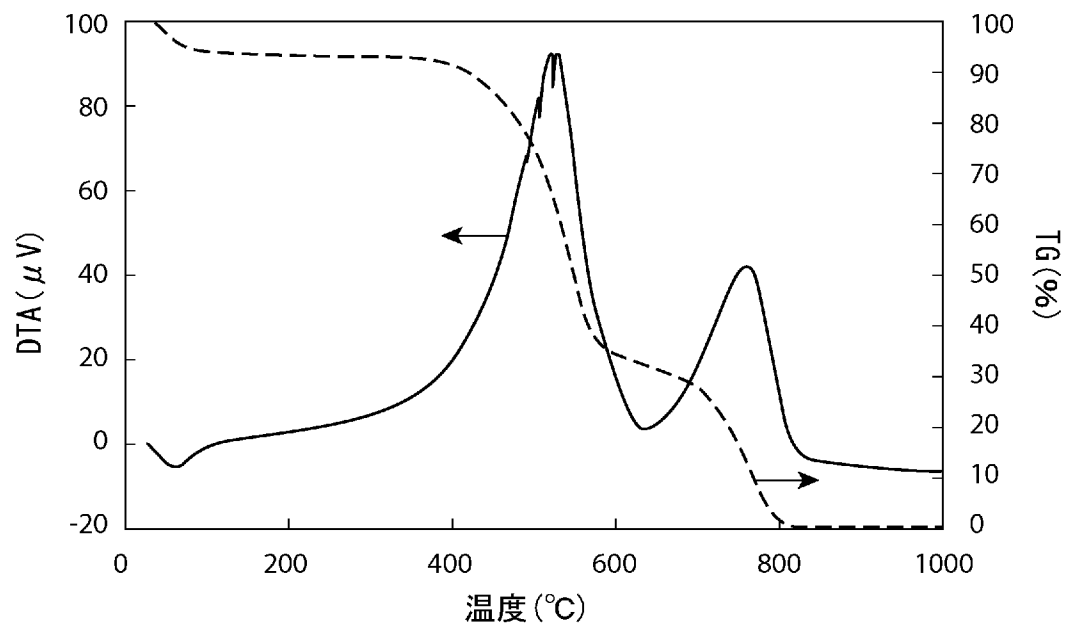
- [請求項1] 部分的にグラファイトが剥離されている構造を有する部分剥離型薄片化黒鉛と、
- 前記部分剥離型薄片化黒鉛と複合化されることにより、リチウムイオンを吸蔵し、放出できる粒子、又は、前記部分剥離型薄片化黒鉛と複合化されることにより、リチウムイオンを吸着し、脱離できる粒子である、活物質とを含み、
- 前記活物質の平均粒子径が、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $100\ \mu\text{m}$ 以下である、活物質－薄片化黒鉛複合体。
- [請求項2] 前記活物質が、前記部分剥離型薄片化黒鉛内に包摂されている、請求項1に記載の活物質－薄片化黒鉛複合体。
- [請求項3] 前記活物質が、Co、Mn、Ni、P、Sn、Ge、Si、Ti、Zr、V、Al及びこれらの化合物、並びにポリアセン骨格を有する化合物からなる群から選択された少なくとも1種の粒子である、請求項1または2に記載の活物質－薄片化黒鉛複合体。
- [請求項4] 前記活物質が、Si又はSiの化合物からなる粒子である、請求項1～3のいずれか1項に記載の活物質－薄片化黒鉛複合体。
- [請求項5] 前記活物質の含有量が、5重量%以上、90重量%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の活物質－薄片化黒鉛複合体。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の活物質－薄片化黒鉛複合体と、バインダー樹脂とを含む、リチウムイオン二次電池用負極材。
- [請求項7] 前記バインダー樹脂が、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド樹脂、(メタ)アクリル樹脂及びアセタール樹脂からなる群から選択された少なくとも1種である、請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
- [請求項8] 請求項6又は7に記載のリチウムイオン二次電池用負極材を負極として備える、リチウムイオン二次電池。
- [請求項9] 前記リチウムイオン二次電池用負極材からなる前記負極と、正極と

、前記負極と前記正極との間に配置されたセパレータとを備える、請求項 8 に記載のリチウムイオン二次電池。

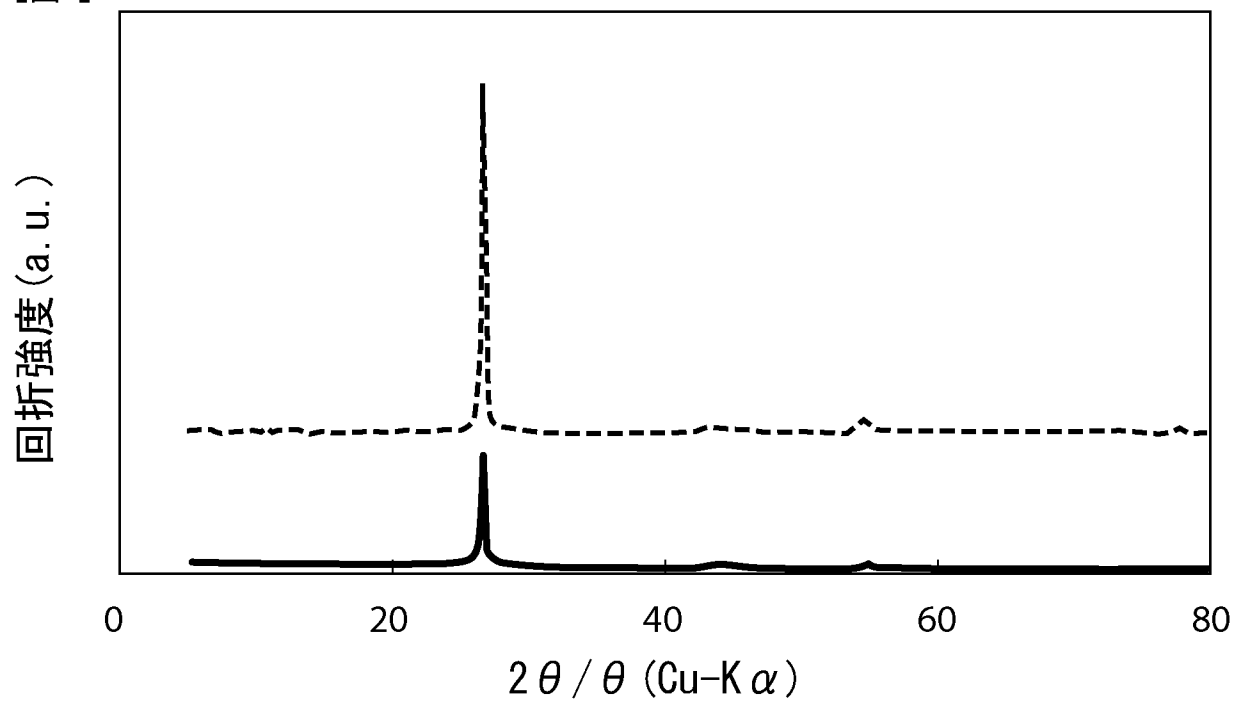
[請求項10] 前記負極が金属箔を有さず、前記リチウムイオン二次電池用負極材からなる、請求項 8 または 9 に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項11] 前記負極が、前記セパレータの片面に前記リチウムイオン二次電池用負極材を片面に設けられた塗膜として構成されている、請求項 9 または 10 に記載のリチウムイオン二次電池。

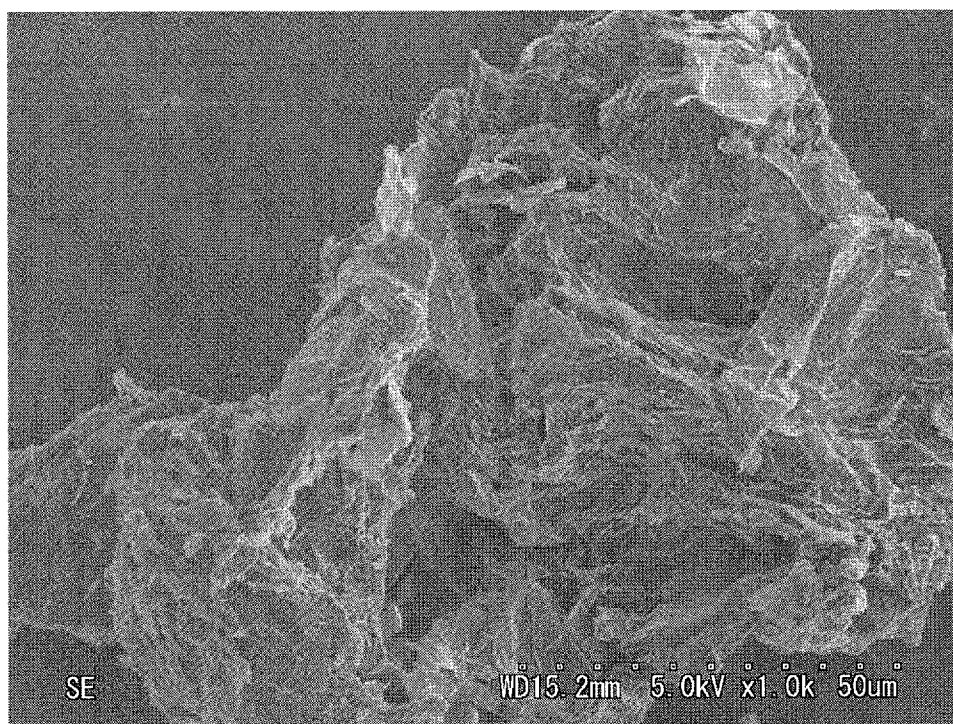
[図1]



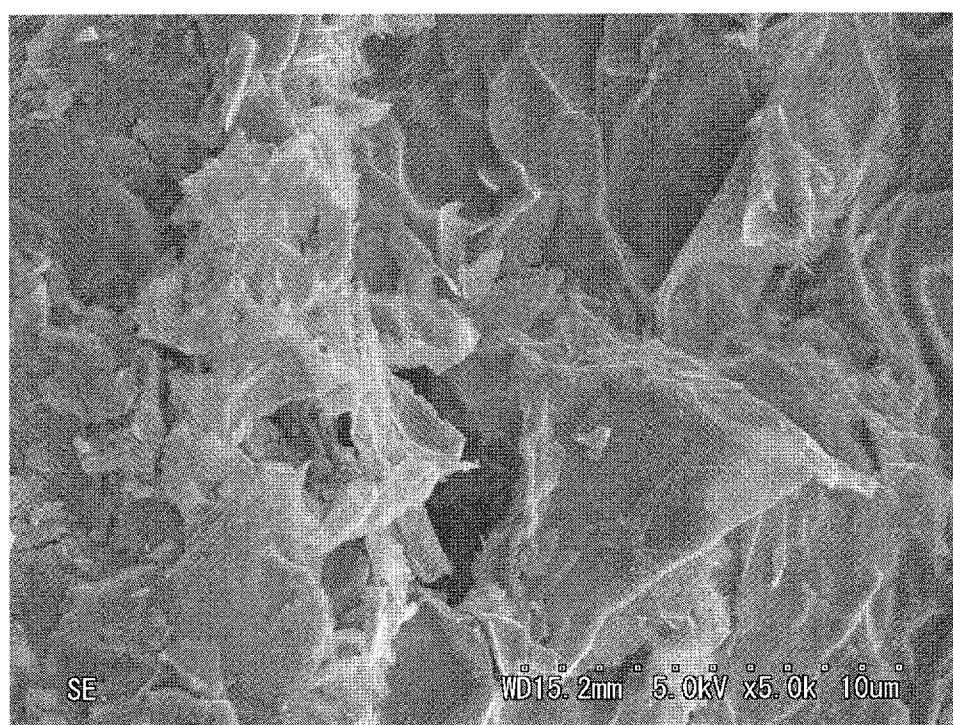
[図2]



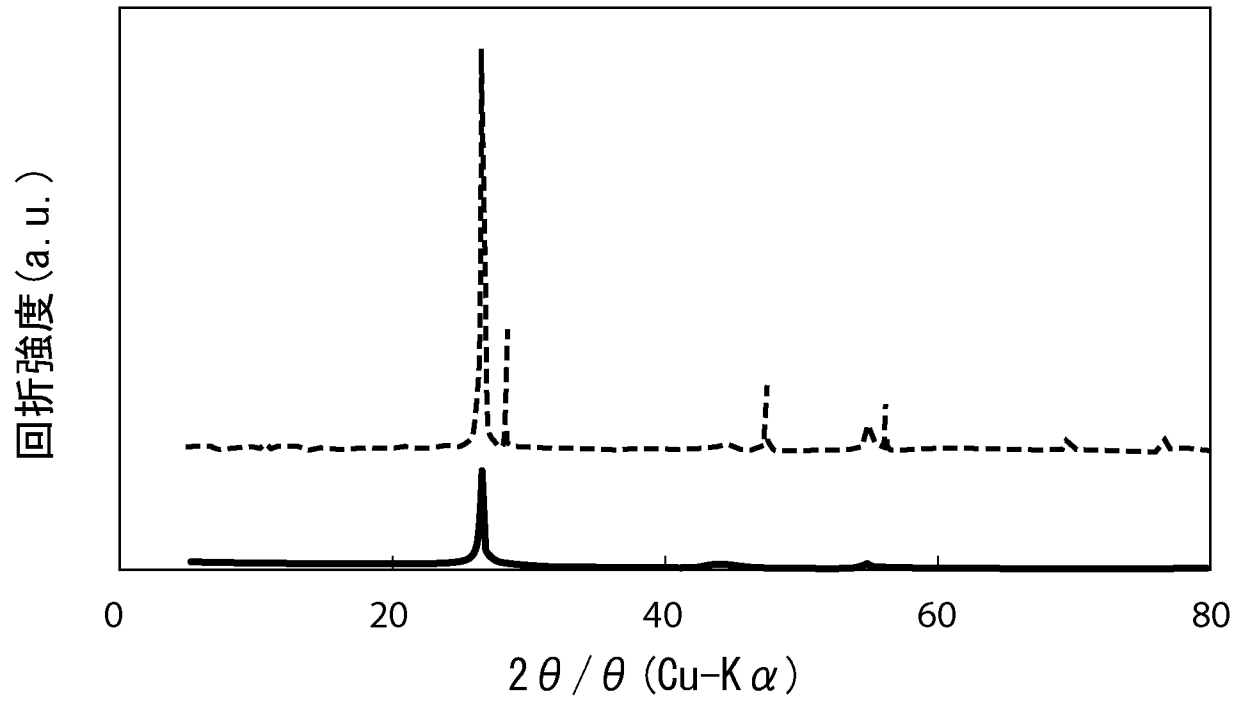
[図3]



[図4]



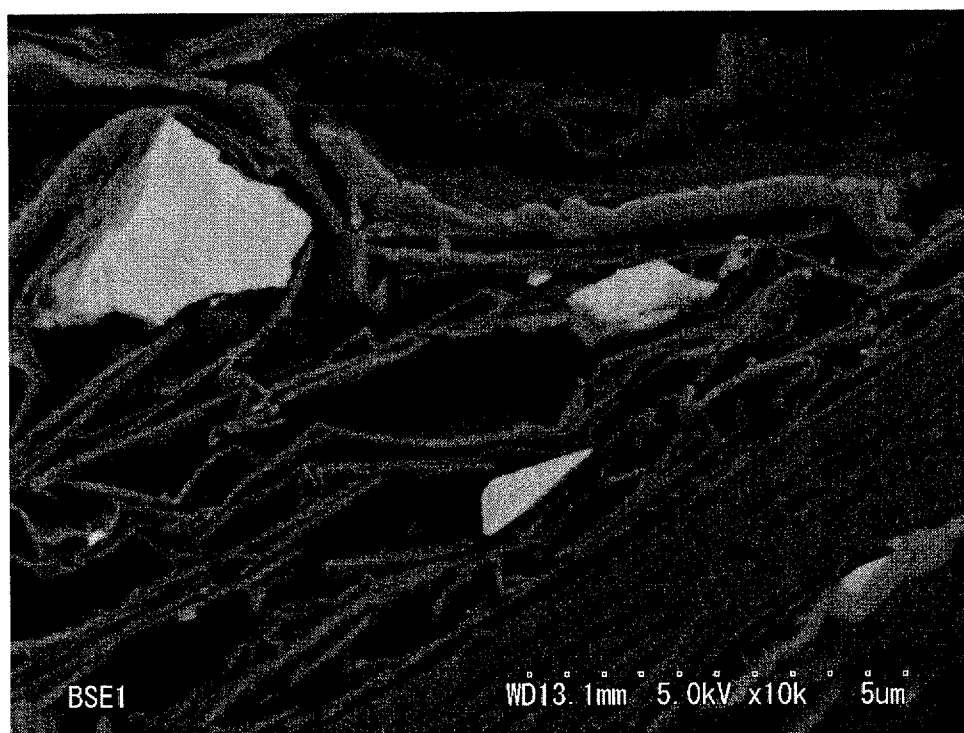
[図5]



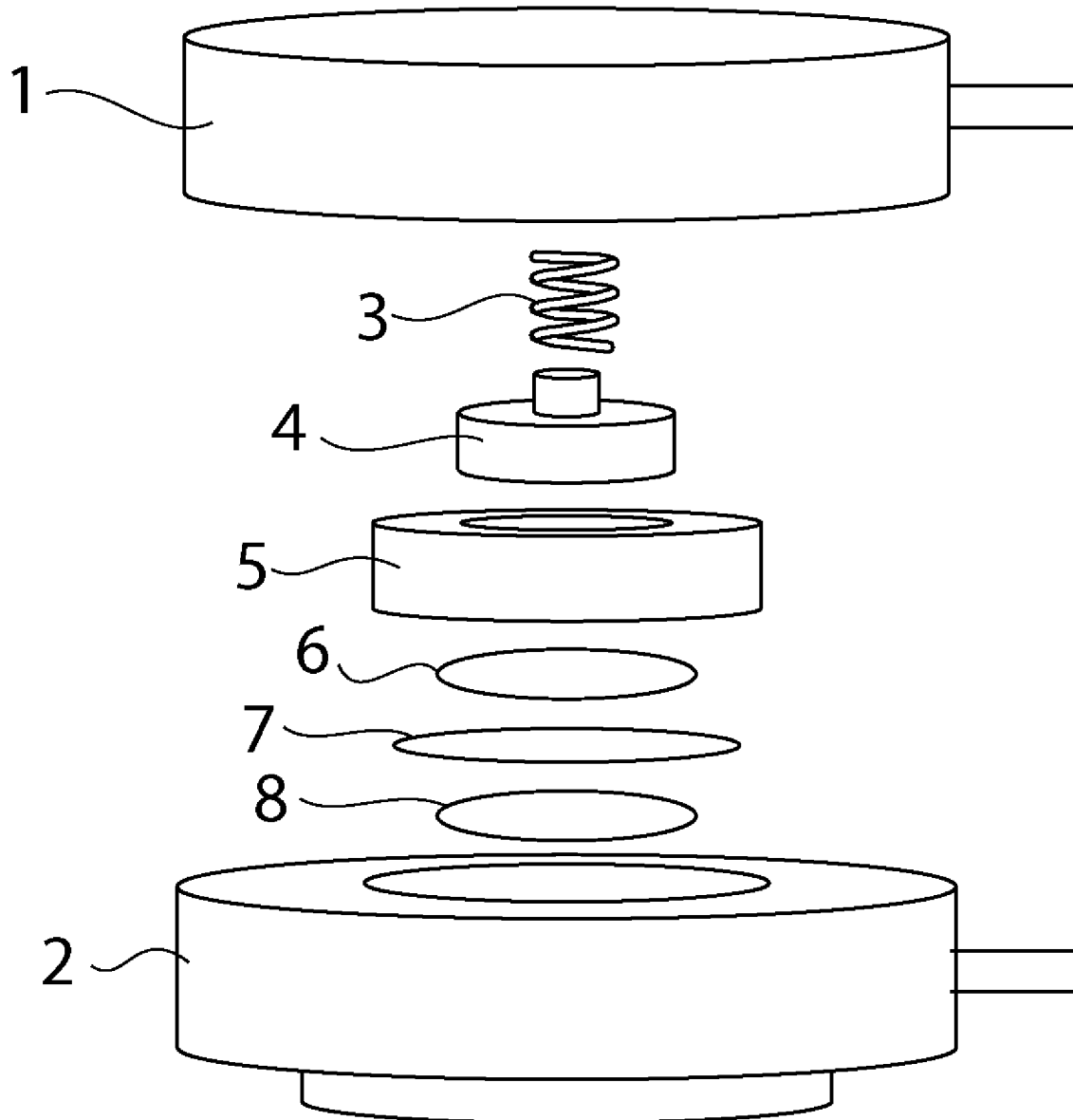
[図6]



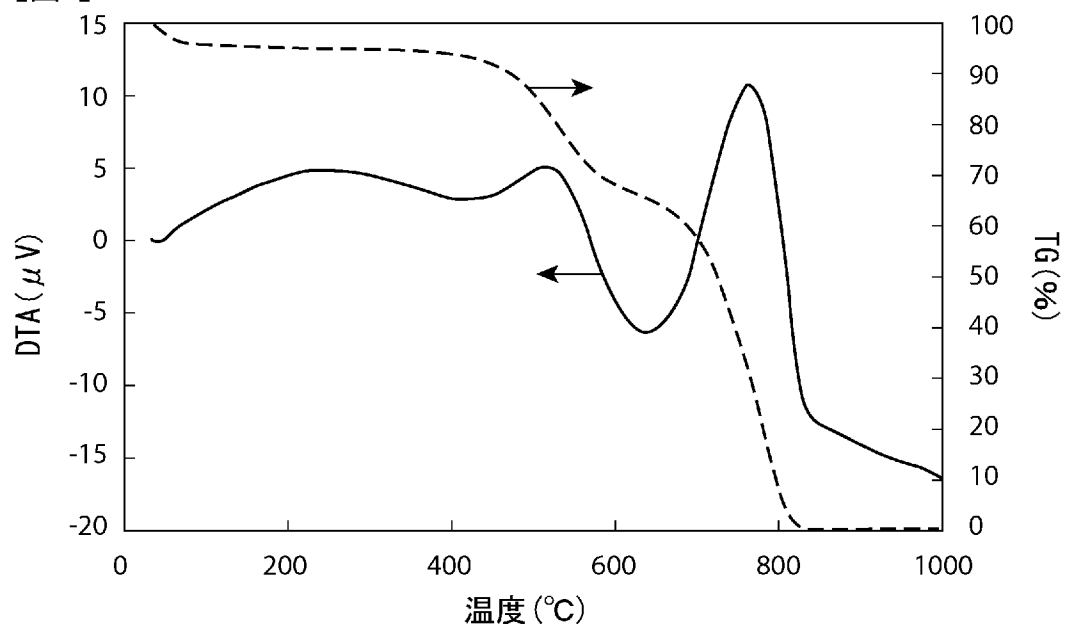
[図7]



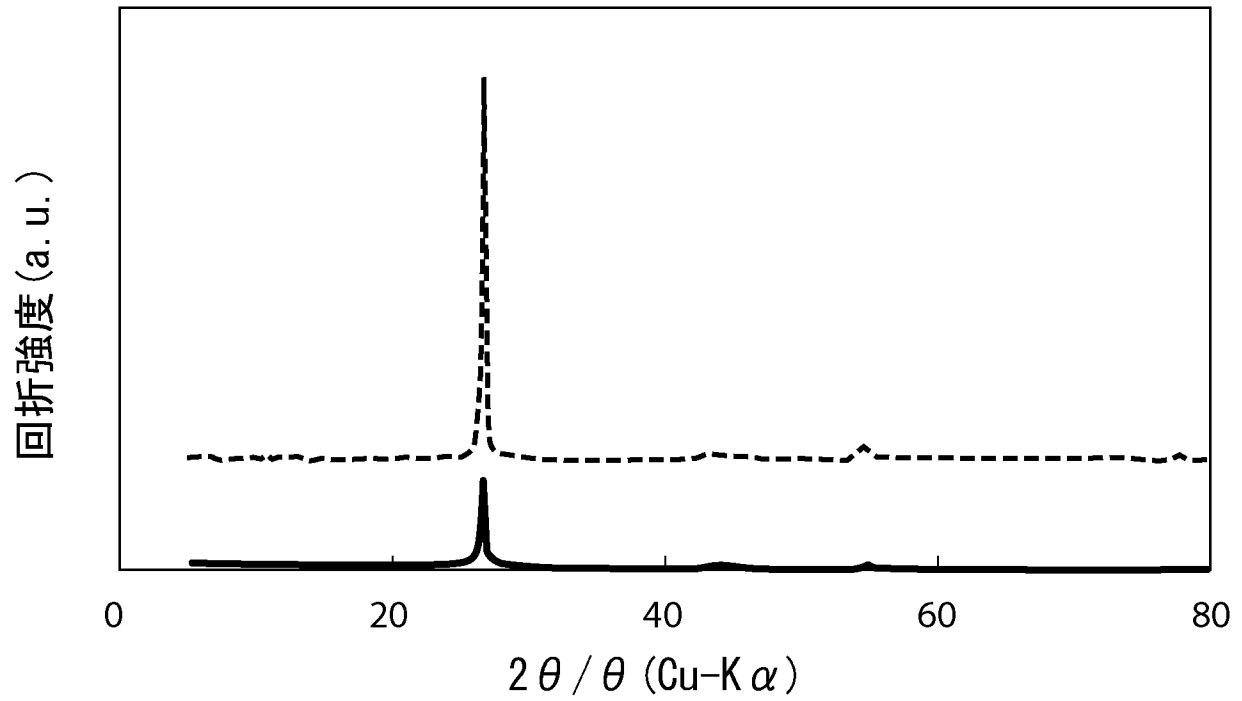
[図8]



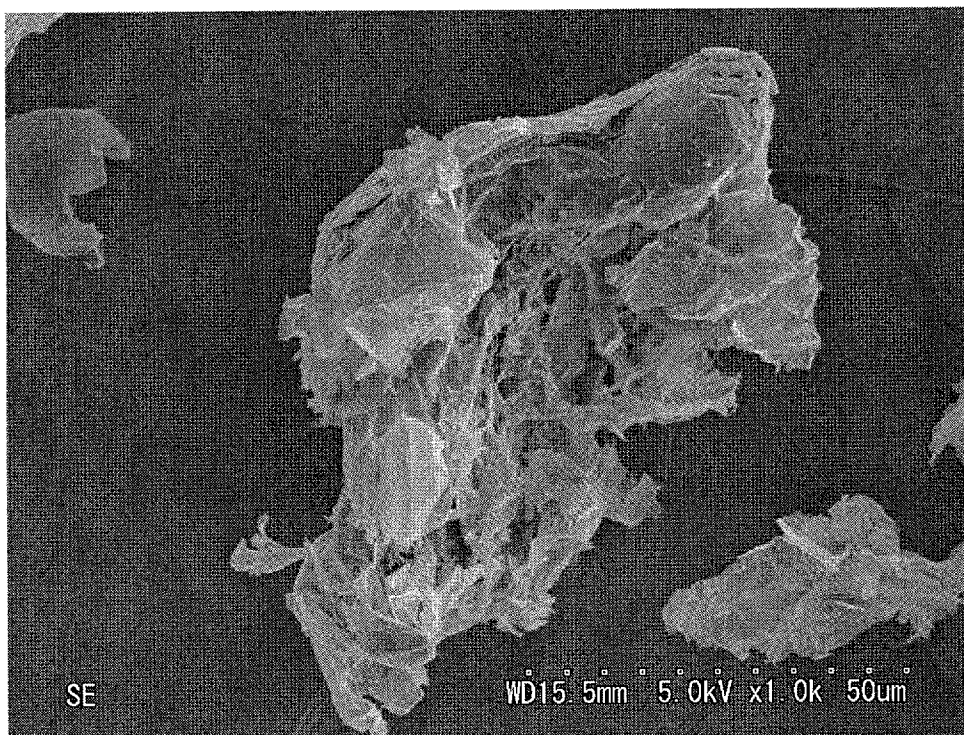
[図9]



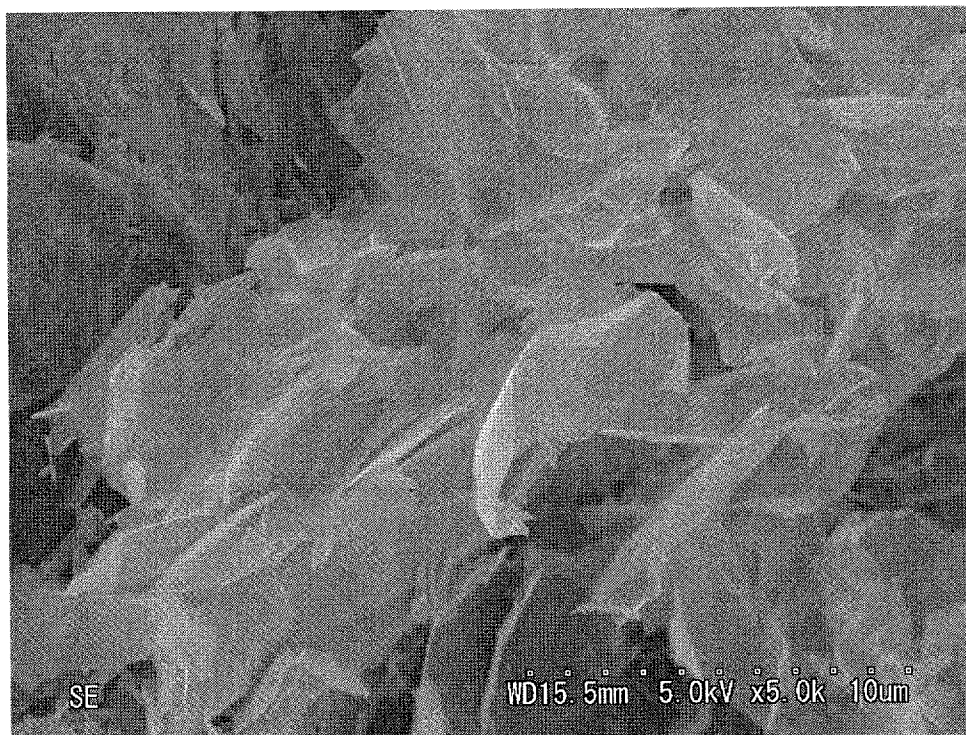
[図10]



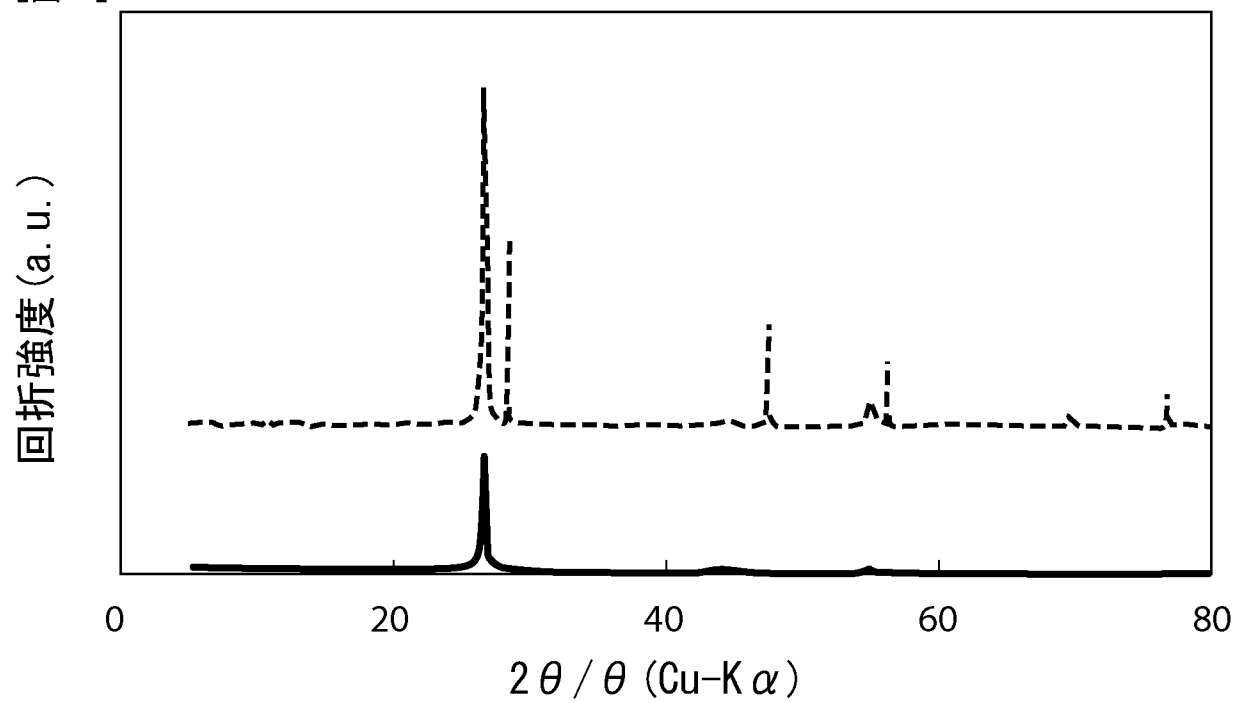
[図11]



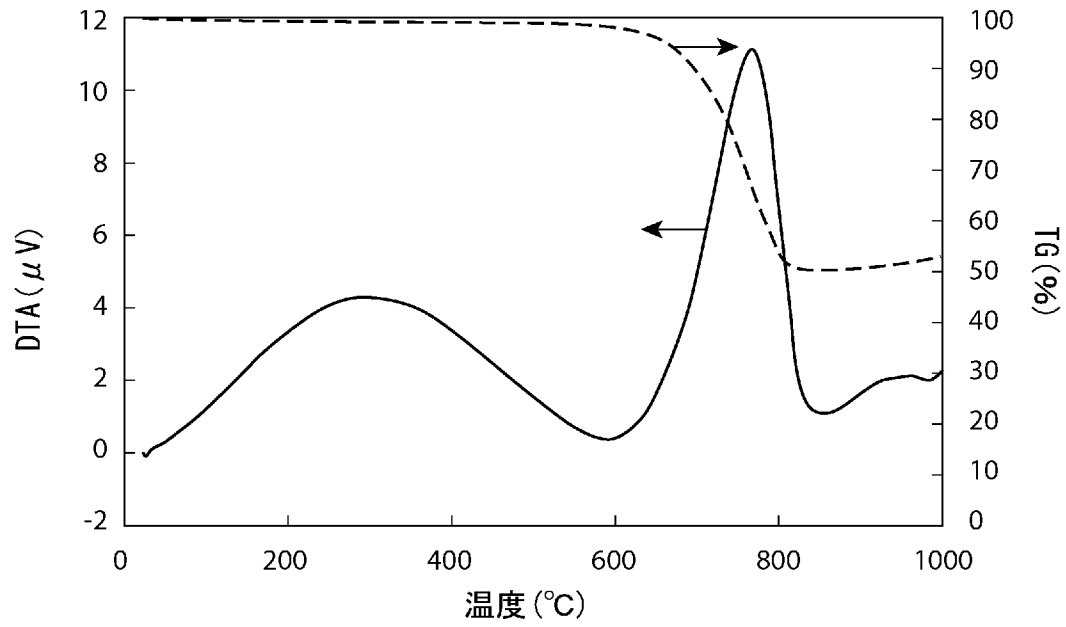
[図12]



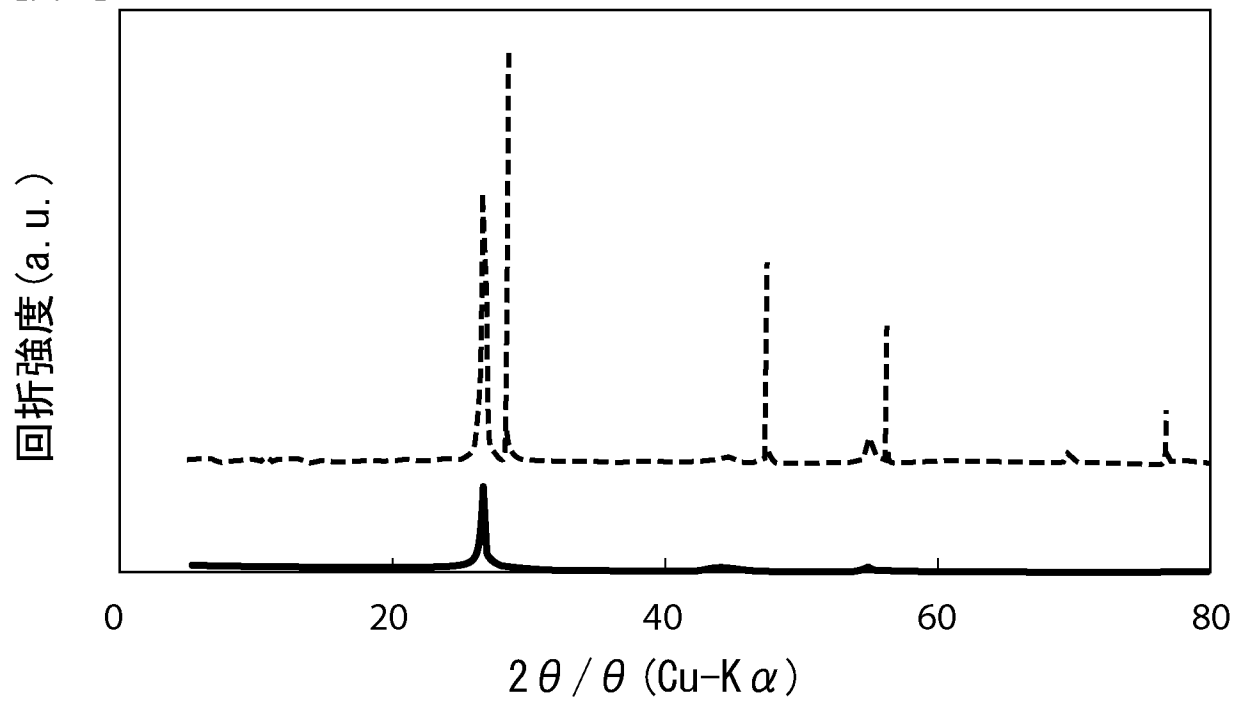
[図13]



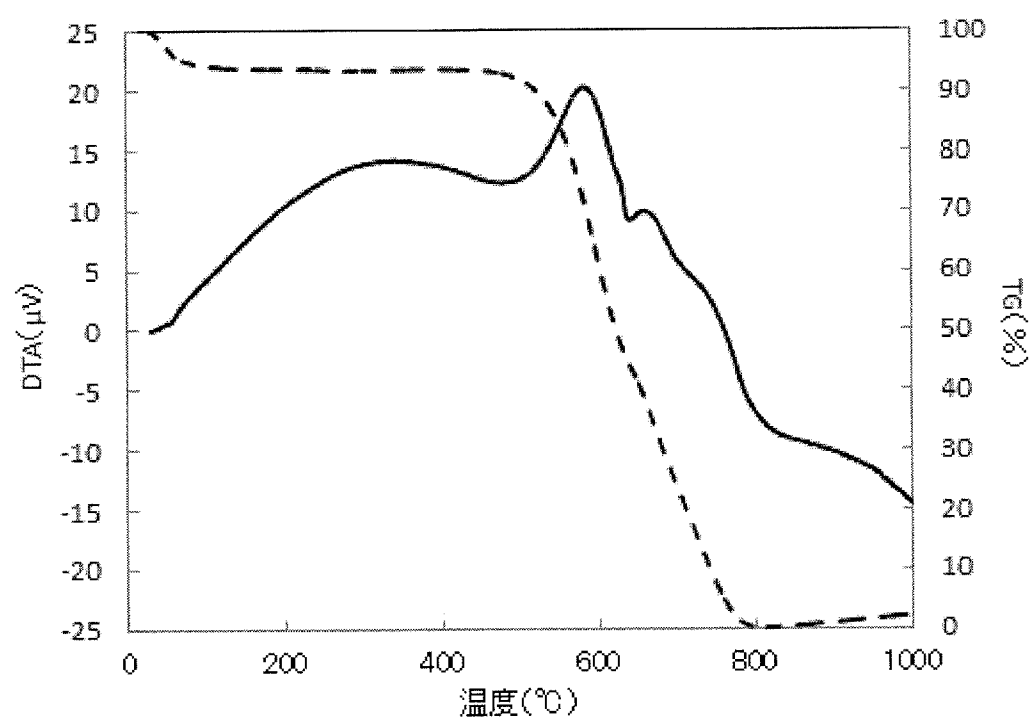
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/38(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i 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) H01M4/38, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/62 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/136609 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 September 2014 (12.09.2014), claim 1; paragraphs [0094] to [0098], [0100], [0103] to [0105], [0115], [0118] & US 2015/0270534 A1 claim 1; paragraphs [0119] to [0124], [0126], [0129] to [0132], [0146], [0150] & EP 2966714 A1 & CN 105190965 A & TW 201442953 A & KR 10-2015-0125640 A	1-11
P, X P, A	WO 2015/146864 A1 (Tosoh Corp.), 01 October 2015 (01.10.2015), claims 1, 3; paragraphs [0010], [0017], [0020], [0032], [0055] to [0056] & TW 201547090 A	1-9 10-11
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 June 2016 (16.06.16)		Date of mailing of the international search report 28 June 2016 (28.06.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059024

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/027686 A1 (Naoyoshi KACHI), 28 February 2013 (28.02.2013), claims 1 to 3, 5; paragraphs [0023] to [0025] & US 2014/0227600 A1 claims 1 to 3, 5; paragraphs [0073] to [0078] & EP 2750224 A1 & CN 103891015 A & KR 10-2014-0072874 A	1-11
A	JP 2009-535776 A (KNU-Industry Cooperation Foundation), 01 October 2009 (01.10.2009), claims 1 to 5, 19; paragraphs [0015], [0021], [0051]; fig. 2 & US 2010/0273058 A1 claims 1 to 5, 19; paragraphs [0014], [0033], [0057]; fig. 2 & WO 2007/136164 A1 & KR 10-2007-0113066 A & CN 101449410 A & CN 103647057 A	1-11
A	US 2009/0208844 A1 (Keith D.KEPLER), 20 August 2009 (20.08.2009), paragraphs [0065] to [0068]; fig. 2 to 3, 5 & CN 101494286 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/38(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/38, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2014/136609 A1（積水化学工業株式会社）2014.09.12, 請求項1、段落0094-0098、0100、0103-0105、0115、0118 & US 2015/0270534 A1、請求項1、段落0119-0124、0126、0129-0132、0146、0150 & EP 2966714 A1 & CN 105190965 A & TW 201442953 A & KR 10-2015-0125640 A	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.06.2016

国際調査報告の発送日

28.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松嶋 秀忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9836

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X P, A	WO 2015/146864 A1 (東ソー株式会社) 2015.10.01, 請求項1、3、 段落0010、0017、0020、0032、0055-0056 & TW 201547090 A	1-9 10-11
A	WO 2013/027686 A1 (可知直芳) 2013.02.28, 請求項1-3、5、段 落0023-0025 & US 2014/0227600 A1、請求項1-3、5、 段落0073-0078 & EP 2750224 A1 & CN 103891015 A & KR 10-2014-0072874 A	1-11
A	JP 2009-535776 A (ケイエヌユー-インダストリー・コオペレイショ ン・ファウンデーション) 2009.10.01, 請求項1-5、請求項19、 段落0015、0021、0051、図2 & US 2010/0273058 A1、 請求項1-5、請求項19、段落0014、0033、0057、 図2 & WO 2007/136164 A1 & KR 10-2007-0113066 A & CN 101449410 A & CN 103647057 A	1-11
A	US 2009/0208844 A1 (Keith D. KEPLER) 2009.08.20, 段落0065 -0068、図2-3、5 & CN 101494286 A	1-11