

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-512355

(P2018-512355A)

(43) 公表日 平成30年5月17日 (2018.5.17)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO 1 B 32/21	(2017.01)	CO 1 B 32/21		4 G 1 4 6
HO 1 M 4/587	(2010.01)	HO 1 M 4/587		5 H 0 5 0
HO 1 M 4/36	(2006.01)	HO 1 M 4/36	C	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2017-544897 (P2017-544897)	(71) 出願人	511089686 イメリス グラファイト アンド カーボン スイツァランド リミティド スイス国, チアッカー 6743 ボディオ, ストラータ インデュストリアル
(86) (22) 出願日	平成28年2月26日 (2016.2.26)	(71) 出願人	508374139 エー・テー・ハー・チューリッヒ ETH ZUERICH スイス, ツェー・ハー 8092 チューリッヒ, レミシュトラッセ, 101, エー・テー・ハー・トランスファー
(85) 翻訳文提出日	平成29年10月23日 (2017.10.23)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/054155	(74) 代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(87) 国際公開番号	W02016/135328		
(87) 国際公開日	平成28年9月1日 (2016.9.1)		
(31) 優先権主張番号	15157038.9		
(32) 優先日	平成27年2月27日 (2015.2.27)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	15157208.8		
(32) 優先日	平成27年3月2日 (2015.3.2)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

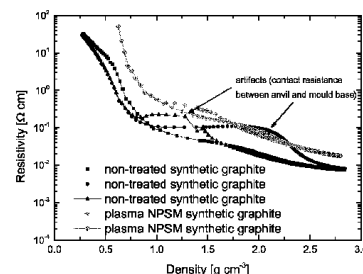
(54) 【発明の名称】 ナノ粒子表面改質炭素質材料及びそのような材料の製造方法

(57) 【要約】

本開示は、表面改質炭素質材料の表面に付着したナノ粒子を有する新規な表面改質炭素質材料に関する。前記炭素質材料は、例えば天然又は合成黒鉛であり、前記ナノ粒子は、例えばプラズマ反応器で生成されたプラズマポリマーの形態である。本開示はまた、前記炭素質材料の製造方法、その用途、例えばリチウムイオン電池の負極用の活物質などの用途にも関する。前記炭素質材料の表面へのナノ粒子の蒸着は、その流動性の点で著しい改善をもたらし、得られる材料の見かけの密度及び/又はタップ密度を上昇させることが分かった。

【選択図】 図 6

Figure 6: Powder Electrical Resistivity Measurements of Nanoparticle Surface-Modified Graphite (by Plasma-Deposition, GR67) and Control Samples (untreated material, SG-1)



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

表面改質された炭素質粒子が、炭素質コアと、炭素質粒子の表面に付着したナノ粒子とを含む、粒子状の表面改質炭素質材料。

【請求項 2】

前記炭素質コアが、天然又は合成黒鉛、剥離黒鉛、カーボンブラック、石油系又は石炭系コークス、グラフェン、グラフェン繊維、カーボンナノチューブを含むナノチューブ（このナノチューブは単一層ナノチューブ（SWNT）、多層ナノチューブ（MWNT）、又はこれらの組み合わせである）、フラーレン、ナノ黒鉛、又はこれらの組み合わせから選択される材料を含み；例えば、炭素質コアは天然又は合成黒鉛である、請求項 1 に記載の表面改質炭素質材料。

10

【請求項 3】

前記炭素質粒子の表面上の前記ナノ粒子が、炭素、ケイ素、酸素、フッ素、水素、スズ、チタン、又はこれらの組み合わせを含む、請求項 1 又は 2 に記載の炭素質材料。

【請求項 4】

少なくとも 2 つの異なるナノ粒子種が、前記炭素質コア粒子の表面上に存在する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の表面改質炭素質材料。

【請求項 5】

前記炭素質粒子の表面上の前記ナノ粒子が、プラズマポリマーなどのポリマーの形態である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の表面改質炭素質材料。

20

【請求項 6】

前記炭素質粒子の表面上の前記ナノ粒子が、プラズマ蒸着されたナノ粒子であり、例えば、前記ナノ粒子は、プラズマ強化化学蒸着（PECVD）により前記表面に付着している、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の表面改質炭素質材料。

【請求項 7】

前記プラズマ蒸着ナノ粒子の原料モノマーが以下から選択される、請求項 6 に記載の表面改質炭素質材料：

（i）例えばメタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロピレン、重油、廃油、熱分解燃料油、又はこれらの組み合わせのうちの 1 つ以上から選択される、場合により官能基を有する炭化水素；

30

（ii）例えば菜種油などの植物脂肪から選択される有機分子、；

（iii）ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、ジビニルテトラメチルジシロキサン（DVTMDSO）、又はトリエチルシラン（TES）などのシロキサン又はシランから選択されるケイ素化合物、

（iv）ハロゲン化炭素、例えば C_2F_6 又は C_3F_8 ；

（v）有機金属化合物；

（vi）四塩化チタン；

（vii）スズ化合物；

（viii）リン化合物；

又はこれらの組み合わせ。

40

【請求項 8】

前記プラズマ蒸着ナノ粒子が、場合により少量の水素、窒素、酸素、及び / 又は硫黄を有する炭素から本質的になる、請求項 7 に記載の表面改質炭素質材料。

【請求項 9】

前記プラズマ蒸着ナノ粒子が、場合により少量の水素、炭素、窒素、酸素、及び / 又は硫黄を有するケイ素から本質的になる、請求項 7 に記載の表面改質炭素質材料。

【請求項 10】

2 つの異なる種のプラズマ蒸着ナノ粒子を含み、例えば、ここで第 1 の種は、場合により少量の水素、窒素、酸素、及び / 又は硫黄を有する炭素から本質的になり、そして第 2 の種は、場合によりは少量の水素、炭素、窒素、酸素、及び / 又は硫黄を有するケイ素か

50

ら本質的になる、請求項 7 に記載の表面改質炭素質材料。

【請求項 1 1】

スパーク放電発光分光法 (S D - O E D) により測定されるケイ素のバルク含有量が、少なくとも約 0 . 3 0 重量 %、例えば少なくとも約 0 . 4 0 重量 %、又は 0 . 5 0 重量 % である、請求項 7、9、又は 1 0 のいずれか 1 項に記載の表面改質炭素質材料。

【請求項 1 2】

X 線光電子分光法 (X P S) により測定される前記炭素質粒子の表面におけるケイ素と炭素の原子比 (S i / C) が、少なくとも約 0 . 2 5、例えば少なくとも約 0 . 3 0、0 . 3 5、又は 0 . 4 0 である、請求項 7、9、1 0、又は 1 1 のいずれか 1 項に記載の表面改質炭素質材料。

10

【請求項 1 3】

X 線光電子分光法 (X P S) により測定される前記炭素質粒子の表面における酸素と炭素の原子比 (O / C) が、少なくとも約 0 . 0 3、例えば少なくとも約 0 . 0 4、0 . 0 6、0 . 0 8、又は 0 . 1 0 である、請求項 1 1 又は請求項 1 2 に記載の炭素質材料。

【請求項 1 4】

流動性係数 $f f$ が少なくとも 3 . 5、例えば少なくとも 4 . 0、5 . 0、6 . 0、7 . 0、8 . 0、9 . 0、又は 1 0 . 0 である、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の表面改質炭素質材料。

【請求項 1 5】

流動性係数 $f f c$ で表される流動性が 前記ナノ粒子が欠如した炭素質粒子の流動性係数よりも大きく、例えば、前記炭素質粒子の表面上にナノ粒子を含む炭素質材料が、炭素粒子の表面上に前記ナノ粒子が欠如した炭素質粒子の流動性係数より、少なくとも約 5 0 %、例えば少なくとも約 1 0 0 %、1 5 0 %、又は 2 0 0 % 高い、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の表面改質炭素質材料。

20

【請求項 1 6】

前記炭素粒子の表面上に前記ナノ粒子が欠如した炭素質粒子のタップ密度と比較して、約 1 0 %、例えば少なくとも約 2 0 %、2 5 %、3 0 %、4 0 %、5 0 % 上昇している見かけの (スコット) 密度及び / 又はタップ密度を有する、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の表面改質炭素質材料。

【請求項 1 7】

単独の又は任意に組み合わせた、以下のパラメータの 1 つ以上によりさらに特徴付けられる、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の表面改質炭素質材料：

i) 1 ~ 1 0 0 0 n m、又は 5 ~ 3 0 0 n m、又は 1 0 ~ 2 0 0 n m、又は 2 0 ~ 1 5 0 n m の範囲の結晶サイズ $L c$ (X R D により測定される $L c (0 0 2)$) ；

i i) 1 ~ 1 0 0 0 n m、又は 2 ~ 1 0 0 n m、又は 3 ~ 6 0 n m、又は 5 ~ 5 0 n m の結晶サイズ $L a$ (ラマン分光法により測定される) ；

i i i) 0 . 1 ~ 1 0 0 0 との間、好ましくは 1 . 0、2 . 5、5 . 0、1 0 . 0、又は 2 5 より大きく、5 0 未満である $L c / L a$ 比；

i v) 0 . 3 3 5 4 n m ~ 0 . 5 0 0 0 n m の間、又は約 0 . 3 3 5 4 n m ~ 0 . 4 0 0 0 n m との間の $c / 2$ 層間距離；

(v) 約 0 . 5 m² / g ~ 8 0 0 m² / g、又は約 1 m² / g ~ 6 0 m² / g、又は約 1 m² / g ~ 2 0 m² / g の B E T S S A ；

(v i) 約 1 0 0 μ m 未満、又は約 7 5 μ m 未満、又は約 5 0 μ m 未満の D_{90} で表される粒度分布 (P S D) ；場合により、 D_{90} は 1 ~ 1 0 0 μ m、又は 5 ~ 7 5 μ m、又は 1 0 ~ 5 0 μ m である；及び / 又は

(v i i) 1 ~ 5 0 % (w / w) の表面改質炭素質粒子、又は 5 ~ 2 0 % (w / w) の表面改質炭素質粒子であるナノ粒子；

(v i i i) 約 1 0 0 0 (m l / 1 0 0 g) 未満、約 2 0 0 (m l / 1 0 0 g) 未満、又は約 1 0 0 (m l / 1 0 0 g) 未満、又は約 5 0 (m l / 1 0 0 g) 未満の吸油価。

40

【請求項 1 8】

50

請求項 22 ~ 36 のいずれか 1 項に記載の方法により得ることができる、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項で定義される表面改質炭素質材料。

【請求項 19】

リチウムイオン電池用負極材料を製造するための、請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項で定義される表面改質炭素質材料の使用。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項で定義される表面改質炭素質材料を活物質として含むリチウムイオン電池の負極。

【請求項 21】

リチウムイオン電池の負極中に、請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項で定義される表面改質炭素質材料を含む前記リチウムイオン電池。

10

【請求項 22】

請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項で定義される表面改質炭素質材料を含む複合材料又は導電性ポリマー。

【請求項 23】

炭素質粒子の表面にナノ粒子を付着させることを含む、請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項で定義される表面改質炭素質材料の製造方法。

【請求項 24】

プラズマ反応器内の前記炭素質粒子の表面上にナノ粒子を蒸着させることにより、その表面で前記炭素質粒子が改質されており、例えば前記ナノ粒子が、プラズマ強化化学蒸着 (PECVD) により炭素質粒子の表面に付着されている、請求項 23 に記載の方法。

20

【請求項 25】

前記炭素質出発材料が、天然又は合成黒鉛、剥離黒鉛、カーボンブラック、石油系又は石炭系コークス、グラフェン、グラフェン繊維；カーボンナノチューブを含むナノチューブ（このナノチューブは単一層ナノチューブ (SWNT)、多層ナノチューブ (MWNT)、又はこれらの組み合わせである）、フラーレン、ナノ黒鉛、又はこれらの組み合わせから選択される、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

出発物質の粒子が、約 1 ~ 1000 μm 、例えば約 5 ~ 500 μm 、又は約 5 ~ 100 μm の D_{50} を有する PSD を示す、請求項 23 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 27】

前記プラズマ蒸着ナノ粒子の供給源である前記モノマーが以下から選択される、請求項 24 ~ 26 のいずれか 1 項に記載の方法：

(i) 例えばメタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロピレン、重油、廃油、熱分解燃料油、又はこれらの組み合わせのうちの 1 つ以上から選択される、場合により官能基を有する炭化水素；

(ii) 例えば菜種油などの植物性脂肪から選択される有機分子；

(iii) 例えばヘキサメチルジシロキサン (HMDSO)、ジビニルトトラメチルジシロキサン (DVTMSO)、又はトリエチルシラン (TES) などのシロキサン又はシランから選択されるケイ素化合物；

40

(iv) C_2F_6 又は C_3F_8 などのハロゲン化炭素化合物；

(v) 有機金属化合物；

(vi) 四塩化チタン；

(vii) スズ化合物；

(viii) リン化合物；

又はこれらの組み合わせ。

【請求項 28】

例えば 1 つのモノマーがアセチレンなどの炭化水素であり、別のモノマーが HMDSO などのシロキサンである少なくとも 2 つの異なるモノマーが、プラズマ反応器に添加される、請求項 24 ~ 27 のいずれか 1 項に記載の方法。

50

【請求項 29】

各モノマーが独立して、約 0.1 ~ 1 リットル / 分、例えば約 0.1 ~ 0.3 リットル / 分の速度で供給される、請求項 24 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 30】

前記モノマーがキャリアガス流中に導入され、例えばここで、キャリアガスはアルゴン、窒素、ヘリウム、及びキセノンなどの不活性ガスである、請求項 24 ~ 29 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 31】

前記モノマーが、約 1 ~ 10 容量 % (sccm) の範囲、例えばシステム圧力に対して約 2 ~ 5 容量 % (sccm) の範囲の量で導入される、請求項 30 に記載の方法。

10

【請求項 32】

非等温プラズマの生成のために、特に自由電荷キャリア及び励起中性種の生成のために電氣的ガス放電が使用されるプラズマ領域を介して、ガス流が誘導され、ナノ粒子の形成のための出発物質として機能するガス状モノマーが、プラズマ領域の前又はプラズマ領域内でガス流に混合され、そして、自由電荷キャリア及び励起中性種がプラズマ領域内で直接使用されて、ガス状モノマーが化学的に反応性の状態にされ、均質な化学反応に付され、その結果、気相からの化学的分離によりナノ粒子が形成され

炭素質粒子流及び / 又はガス状炭素質粒子流がガス流及び / 又は重力の影響下で導かれる処理領域において、ナノ粒子は、2 つの粒子タイプの衝突により炭素質粒子の表面に付着される、請求項 24 ~ 31 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 33】

マイクロ波結合、中周波結合若しくは高周波結合、又は DC 励起が、電氣的ガス放電の生成に使用される、請求項 24 ~ 32 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 34】

前記プラズマ領域が、非等温低圧プラズマ又は常圧プラズマを含む、請求項 24 ~ 33 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 35】

前記低圧プラズマが、約 0.2 ミリバール ~ 約 4 ミリバールの範囲の圧力で操作される、請求項 24 ~ 34 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 36】

前記プラズマ反応器におけるプラズマ蒸着が、約 100 ~ 約 2000 W、約 200 ~ 約 1500 W、例えば約 200 ~ 約 1200 W、又は 100 ~ 700 W のプラズマ出力で実行される、請求項 24 ~ 35 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 37】

請求項 23 ~ 36 のいずれか 1 項に記載の方法による前記炭素質材料の表面の改質を含む、炭素質材料の流動性を改善する方法。

【請求項 38】

請求項 23 ~ 36 のいずれか 1 項に記載の方法による前記炭素質材料の表面の改質を含む、炭素質材料のタップ密度を上昇させる方法。

【請求項 39】

請求項 23 ~ 36 のいずれか 1 項に記載の方法により前記炭素質材料の表面の改質を含む、炭素質材料の投入精度を高める方法。

40

【請求項 40】

請求項 23 ~ 36 のいずれか 1 項に記載の方法により前記炭素質材料の表面の改質を含む、天然又は合成黒鉛を含む負極活物質の予備不動態化層を提供する方法。

【請求項 41】

請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の表面改質炭素質材料を電池の負極の活物質として用いることを含む、リチウムイオン電池の不可逆容量を改善する方法であって、好ましくは不可逆容量が約 20 % 未満又は約 15 % 未満である上記方法。

【請求項 42】

50

請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の表面改質炭素質材料を電池の負極の活物質として用いることを含む、リチウムイオン電池の可逆容量を改善する方法であって、好ましくは可逆容量が約 350 mAh/g 超、又は約 380 mAh/g 超、又は約 400 mAh/g 超、又は約 425 mAh/g 超である上記方法。

【請求項 43】

請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の表面改質炭素質材料を電池の負極の活物質として用いることを含む、リチウムイオン電池の電荷受容性を改善する方法であって、好ましくは電荷受容性は、前記ナノ粒子表面改質を伴わない活物質と比較して、少なくとも 5%、又は少なくとも 10%、又は少なくとも 15% 上昇している上記方法。

【請求項 44】

リチウムイオン電池の負極の活物質として前記表面改質炭素質材料を含む、前記電池のサイクル安定性を高めるための、請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の粒子状の前記表面改質炭素質材料の使用。

【請求項 45】

前記表面改質炭素質粒子が、炭素質コアと炭素質粒子の表面に付着したナノ粒子とを含む、粒子状の表面改質炭素質材料であって、

(i) 前記炭素質粒子の表面上のナノ粒子はプラズマ蒸着されたナノ粒子であり、及び / 又は

(ii) 前記炭素質粒子の表面上のナノ粒子は、ポリマー、例えばプラズマポリマーの形態であり；及び / 又は

(iii) 粒子状の前記表面改質炭素質材料は、少なくとも 3.5、又は少なくとも 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、又は 10.0 の流動性係数 f_{fc} を有し；及び / 又は

(iv) 粒子状の前記表面改質炭素質材料は、前記プラズマ蒸着されたナノ粒子が欠如した炭素質粒子の流動性係数よりも大きい、流動性係数 f_{fc} で表される流動性を有し、例えば、プラズマ蒸着されたナノ粒子を含む炭素質材料は、炭素質粒子の表面上に前記プラズマ蒸着されたナノ粒子が欠如した炭素質粒子の流動性係数より、少なくとも約 100% 高い、例えば少なくとも約 150% 又は 200% 高い流動性計数を有し；及び / 又は

(v) 粒子状の前記表面改質炭素質材料は、炭素質粒子の表面上に前記プラズマ蒸着ナノ粒子が欠如した炭素質粒子の各密度と比較して、少なくとも約 10%、例えば少なくとも約 20%、25%、30%、40%、50% 上昇したスコット密度及び / 又はタップ密度を有する、上記材料。

【請求項 46】

天然又は合成黒鉛、剥離黒鉛、カーボンブラック、コークス、グラフェン、グラフェン繊維；カーボンナノチューブを含むナノチューブ（ナノチューブは単一層ナノチューブ（SWNT）、多層ナノチューブ（MWNT）、又はこれらの組み合わせである）；フラーレン、ナノ黒鉛などの粒子状の他の炭素質材料又はこれらの組合せとの混合物中の、又は粒子状の他の非炭素質材料又はこれらの組み合わせとの混合物中の、請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の粒子状のナノ粒子表面改質炭素質材料を含む組成物。

【請求項 47】

請求項 21 に記載のリチウムイオン電池を含む、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、又はエネルギー貯蔵セル。

【請求項 48】

請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の表面改質炭素質材料、又は請求項 46 に記載の組成物を含むヒートシンク材料。

【請求項 49】

請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の粒子状の表面改質炭素質材料、又は請求項 46 に記載の組成物を含むポリマー複合材料であって、場合により、前記粒子状の前記表面改質炭素質材料が、5 ~ 95 重量%、好ましくは 10 ~ 85 重量%の比率で存在する、上記材料。

10

20

30

40

50

【請求項 50】

液体、及び請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の粒子状の表面改質炭素質材料、又は請求項 46 に記載の組成物を含む分散物。

【請求項 51】

前記表面改質炭素質粒子は、炭素質粒子の総量の 10～99 重量%、又は炭素質粒子の総量の 20～90%、又は炭素質粒子の総量の 30～85 重量%の範囲の量で存在する、非修飾炭素質粒子を更に含む、請求項 50 に記載の分散物。

【請求項 52】

前記表面改質炭素質粒子は、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 又は $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径 (D_{50}) を有する、請求項 50 又は 51 に記載の分散物。

10

【請求項 53】

前記分散物が、1～90 重量%、又は 10～70 重量%、又は 20～55 重量%の範囲の固形分含量を有する、請求項 50～52 のいずれか 1 項に記載の分散物。

【請求項 54】

安定剤、分散剤、湿潤剤、保護コロイド、又はこれらの組み合わせをさらに含む、請求項 50～52 のいずれか 1 項に記載の分散物。

【請求項 55】

粒子とマトリックス材料とを含む分散物であって、前記粒子が、マトリックス材料と相互作用する相互作用中心を含み、前記相互作用中心はナノ粒子を含む、前記分散物。

20

【請求項 56】

前記マトリックス材料が、ポリマー、流体、又はその両方を含む、請求項 55 に記載の分散物。

【請求項 57】

粒子の表面にナノ粒子を付着させることを含む、例えば板状の形態を有する炭素質粒子の分散性を改善する方法。

【請求項 58】

相互作用中心がナノ粒子を含む、粒子の表面に相互作用中心を付着させることを含む、粒子とマトリックス材料との相互作用を上昇させる方法。

【請求項 59】

流動性係数 f_{fc} が少なくとも 3.5、例えば少なくとも 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、又は 10.0 の、流動性係数 f_{fc} で表される改善された流動性を有し、場合により、請求項 1～18 のいずれか 1 項で定義されるパラメータのうちの 1 つ以上によりさらに特徴付けられる、炭素質粒子。

30

【請求項 60】

流動性係数 f_{fc} が少なくとも 3.5、例えば少なくとも 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、又は 10.0 の、流動性係数 f_{fc} で表される改善された流動性を有し、場合により、請求項 1～18 のいずれか 1 項で定義されるパラメータのうちの 1 つ以上によりさらに特徴付けられる、板状粒子。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

40

【0001】

本開示は、材料の表面にナノ粒子が付着した、粒子状の新規な表面改質炭素質材料、例えば黒煙材料に関する。本開示はまた、前記炭素質材料の製造方法、及び、例えば導電性ポリマーなどの導電性複合材料におけるその用途、又はリチウムイオン電池の負極用活物質としての用途に関する。

【背景技術】**【0002】**

黒鉛粉末、カーボンブラック、又はコークスなどの炭素質材料は、多くの技術的用途に使用されている。炭素質材料のユニークな化学的、熱的、及び導電的性質のために、これらは様々な技術分野、例えば熱伝導性及び/又は導電性ポリマー用の有望な充填剤(すな

50

わち導電性添加剤)、及び他の複合材料(例えばヒートシンク材料)として使用されている。またリチウムイオン電池の分野において、黒鉛の重要性が著しく増大しており、ここで、黒鉛は、リチウムイオン電池の負極において活物質として用いられている。

【0003】

特定の用途に応じて、未改質の天然又は合成黒鉛は、熱的及び電気的不安定性、加工性の問題(低密度、流動性の問題、凝集など)、又は複合材料の成分として使用される時の機械的不安定性などのいくつかの欠点を示すことがある。これらの問題の多くに対処する試みがなされており、様々な程度の成功を収めている。

【0004】

例えば低密度及び粘着性の問題は、粉碎され凝集された黒鉛の提供により解決されている。この黒鉛は、より高い密度及び流動性を示し(その粒径の増大のため)、固有の柔軟性のためにポリマーとの混合中に微粒子中に「溶解する」。これは、Imerys Carbon & Graphite の国際公開第2012/020099号パンフレットに記載されている。

【0005】

炭素質材料の特性を改変する他の方法には、国際公開第2013/149807号パンフレットに詳細に記載されているように、より極性の大きい表面を達成するために、黒鉛粒子を高温(約800)で酸化処理に付す、酸化処理による表面改質を含む。この国際出願は、改質された表面特性を有する黒鉛材料を提供する、酸化処理又は化学蒸着(CVD)コーティングのいずれかにより得られる、黒鉛粒子の表面改質方法を記載している。

【0006】

プラズマ重合は、金属、ポリマー、及び粉末の表面改質技術として出現した。プラズマ重合は、従来の重合とは異なる。重合のために同じモノマーが使用されたとしても、プラズマ重合により形成されたポリマーと従来の重合により形成されたポリマーとは、一般に化学組成、並びに化学的及び物理的特性が大きく異なる。プラズマポリマーにおけるこの差異は、ポリマー形成プロセスにより引き起こされる独特の反応メカニズムの結果である。

【0007】

この技術は、モノマー分子の電場衝撃を含み、それにより活性モノマー種を生成し、次にこれが表面と反応して基材上に膜を形成する。その結果、基材の表面特性が劇的に変化する。モノマーの適切な選択により、基材を疎水性又は親水性にすることができる。プラズマ重合は周囲温度で行うことができ、プロセスに溶媒を必要とせず、清浄なプロセスにする。

【0008】

ゴム中に適用するためのカーボンブラックやシリカなどの充填剤のための表面改質技術としてのプラズマ重合の拡大は、つい最近進歩してきた。Nah et al., Polym. Int. 51, 510 (2002) は、シリカ上でのプラズマ重合と、ゴム特性へのその影響を報告している。A kovali and Ukem, Polymer 40, 7417 (1999), Tricas et al., 16th Conference of International Society of Plasma Chemistry, Taormina, Italy (2003) 及び Tricas et al., Proceedings of the Kautschuk-Herbst-Kolloquium, Hannover Germany (2004) は、プラズマ重合によるカーボンブラックの改質を報告している。このプロセスに使用されたモノマーは、アクリル酸、スチレン、及びブタジエンである。彼らの知見から、カーボンブラックがうまく改質され、コーティングがカーボンブラックの表面上のすべての部位を覆っているという結論が得られた。Kang and van Ooij, Proceedings ACS Rubber Div. Fall Meeting, Cincinnati, Paper 67 (2006) はまた、プラズマ重合によるカーボンブラックの改質について報告し、表面特性を操作することが可能であると結論付けた。

【0009】

プラズマ支援化学蒸着法による様々な基材上へのナノ粒子の蒸着のための高度な技術は、例えば、ETH Zurich に譲渡された国際公開第2007/036060A1号パンフレットに記載されている。しかしながら、国際公開第2007/036060号パンフレットは、この方法のための可能な基材として黒鉛又は他の炭素質粒子に言及していない。

【 0 0 1 0 】

国際公開第 2 0 1 2 / 0 2 8 6 9 5 号パンフレット (FUNDP Namur et al., BE) は、カーボンナノチューブ又は多孔質基材などのナノスケールの及び顕微鏡的な基材上に、ナノ粒子を形成及び堆積させる方法を開示している。国際公開第 2 0 1 2 / 0 2 8 6 9 5 号パンフレットでは、この方法は、コア粒子又は多孔性の 3 次元 (平らな) 基材をまず反応器の外で液体又は固体の前駆体化合物と混合する 2 段階プロセスである。次に混合物をプラズマ反応器に導入し、放電に曝す。従って、国際公開第 2 0 0 2 / 0 2 8 6 9 5 号パンフレットに記載されているこの方法は、ナノ粒子の前駆体化合物として気体モノマーを使用することを可能とはしない。いずれにしても、国際公開第 2 0 1 2 / 0 2 8 6 9 5 号パンフレットは、これらの方法のための可能な基材として黒鉛粒子について言及していない。

10

【 0 0 1 1 】

流動性の問題は、非球形粒子、例えば非改質 (すなわち薄片状) 天然黒鉛などの板状粒子について特に広く知られている。これらの形状及び接着力のために、粒子は互いに固着して、熱可塑性及び熱硬化性マトリックス並びに液体又は金属粒子及び他の材料中の、これらの粒子の処理、投入、及び分散に関する問題を生じる。このような黒鉛などの板状粒子の流動性を改善する試みがなされている。粒子を球状黒鉛に粉碎又は変換するような典型的な手段は、粒子形状の変化により説明され得るマトリックス中の電気抵抗及び熱抵抗並びに潤滑性の顕著な上昇をもたらす。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

20

【 0 0 1 2 】

従って前述の先行技術に関して、本発明の目的は、粒子形状を大きく変化させることなく、特に非球形、例えば板状粒子などの粒子形態の炭素質材料の流動性を改善する新しい方法を提供することである。従って、一方では優れた熱的、電気的、及び機械的特性を特徴とし、他方では流動性及びかさ密度などの優れた加工性を示し、従って複合材料の一部として使用される時、高い投入精度と優れた均質性をもたらす粒状炭素質材料を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、当技術分野で知られている炭素質材料に関連する多くの問題を解決する、新規で有利な粒子状の炭素質材料を製造する方法を開発した。

30

【 0 0 1 4 】

すなわち本開示の第 1 の態様において、炭素質コアと炭素質粒子の表面に付着 (例えば、その上に成長又はその上で成長) したナノ粒子とを含む粒子状の表面改質炭素質材料が提供される。ナノ粒子はプラズマ蒸着されたナノ粒子であってもよい。簡潔さのために、本明細書に記載の特異的表面改質は「NPSM」(「ナノ粒子表面改質」) と呼ばれ、得られた粒子状の炭素質材料は、NPSM 炭素質材料 (又は NPSM 炭素質粒子)、例えば NPSM 黒鉛又は NPSM カーボンブラックと略記される。

【 0 0 1 5 】

従って本開示の別の関連する態様は、本明細書に記載の方法により得ることができる粒子状の表面改質炭素質材料に関する。

40

【 0 0 1 6 】

本開示のさらに別の態様は、例えば前記表面改質炭素質材料を含むリチウムイオン電池の負極、又は前記電池の負極中に前記表面改質炭素質材料を含むリチウムイオン電池などの、下流の実施態様を製造する際の前記表面改質材料の使用に関する。すなわち、本明細書に記載の表面改質炭素質材料を含む複合材料を含むそのような下流の生成物、前記表面改質炭素質材料を含む導電性ポリマー、前記表面改質炭素質材料を含む分散物、前記表面改質炭素質材料を含むリチウムイオン電池の負極、並びに電池の負極に前記表面改質炭素質材料を含むリチウムイオン電池は、本開示のさらなる態様である。

【 0 0 1 7 】

50

本明細書に記載の粒子状の表面改質炭素質材料を製造する方法は、本開示の別の態様を表す。これらの方法は、ナノ粒子を炭素質粒子の表面に付着させることにより、炭素質、例えば黒鉛粒子の表面を改質することを含む。特定の実施態様において、炭素質粒子の表面上のナノ粒子の生成及び付着／堆積は、適切な反応器、例えば「プラズマ反応器」中で、適切なモノマー（例えば、アセチレンなどの炭化水素、又はヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）などのケイ素化合物）のプラズマ重合により達成される。

【0018】

本明細書に記載の新規NPMS炭素質材料が有利な特性を有するため、本開示は更に、別の態様において、粒子状の特定の炭素質、例えば黒鉛材料の流動性を改善し、タップ密度を増大させ、かつ投入精度を高めるための方法に関する。これらの方法は、本明細書に

10

【0019】

さらに別の態様において、本開示は、本明細書に記載された方法のいずれかに従う粒子状の前記炭素質材料の表面の改質を含む、天然又は合成黒鉛を含む負極活物質の表面上に予備不動態化（prepassivation）層を設ける方法に関する。関連する態様において、本開示はまた、本明細書に記載されている粒子状のNPMS炭素質材料を電池の負極における活物質として使用することを含む、リチウムイオン電池の不可逆容量を改善する方法を提供する。

【0020】

本開示のさらなる態様は、粒子状の表面改質炭素質材料に関し、ここで、前記表面改質炭素質粒子は、炭素質コアと、炭素質粒子の表面に付着したナノ粒子を含み、さらに

20

（i）炭素質粒子の表面上のナノ粒子はプラズマ蒸着されたナノ粒子であり、及び／又は（ii）炭素質粒子の表面上のナノ粒子は、ポリマー、例えばプラズマポリマーの形態であり；及び／又は

（iii）粒子状の表面改質炭素質材料は、少なくとも3.5、例えば少なくとも4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、又は10.0の流動関数係数（以下、流動係数 f_{fc} と称する）で表される流動性を有し；及び／又は

（iv）粒子状の表面改質炭素質材料は、前記プラズマ蒸着されたナノ粒子が欠如した炭素質粒子の流動性係数よりも大きい流動性係数 f_{fc} を有し、例えば、プラズマ蒸着されたナノ粒子を含む炭素質材料は、炭素質粒子の表面上に前記プラズマ蒸着されたナノ粒子が欠如した炭素質粒子の流動性係数より、少なくとも約100%高い、例えば少なくとも約150%又は200%高い流動性計数を有する；及び／又は

30

（v）粒子状の表面改質炭素質材料は、炭素質粒子の表面に付着した前記ナノ粒子が欠如した炭素質粒子の各密度と比較して、約10%、例えば少なくとも約20%、30%、40%、50%上昇した見かけの（スコット）密度及び／又はタップ密度を有する。

【0021】

本発明のさらに別の態様は、粒子状の他の炭素質（黒鉛、カーボンブラック、コークスなどを含む）又は非炭素質材料（例えば、金属材料）、又はこれらの組み合わせとの混合物として、本明細書に記載のナノ粒子表面改質炭素質粒子を含む組成物に関する。

40

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1a】黒鉛などの炭素質粒子を処理するための概略的なRFプラズマ（グロー放電）反応器を示す。

【0023】

【図1b】プラズマ反応器のための液体モノマー供給ユニットの概略図を示す。

【0024】

【図2】流動性係数 f_f を決定するために使用される一軸圧縮試験の原理を示す（D. Schulze, Powders and bulk solids - behavior, characterization, storage and flow, Springer, Germany, 2008から改変した）。下のパネルは、 ρ_p 対 ρ_s の比を示し、流動性係数 f_f を与える。

50

【 0 0 2 5 】

【図 3】本明細書に記載の様々な炭素質材料の流動性係数を決定するために使用されるリング剪断試験器（RST-XS Schulze Schuettguttechnik, Germany）の剪断セルを示す。

【 0 0 2 6 】

【図 4】X 線光電子分光法（X-ray photoelectron spectrometry）（X P S）の一般的な方式及び構成を示す。

【 0 0 2 7 】

【図 5】未改質合成黒鉛出発材料（S G - 1 と呼ばれる）及び本開示によるプラズマ反応器で製造された様々なプラズマ蒸着ナノ粒子表面改質黒鉛の、走査型電子顕微鏡（S E M）写真を示す。

10

【 0 0 2 8 】

【図 6】本開示に従って製造された（プラズマ蒸着）ナノ粒子表面改質黒鉛粉末及び対照試料（対応する未処理合成黒鉛粉末）の電気抵抗率測定の結果を示す。

【 0 0 2 9 】

【図 7】ナノ粒子表面改質黒鉛粉末（プラズマ蒸着による）及び対照試料（未処理材料）の圧力に対する加圧密度の測定結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 0 】

発明の詳細な説明

本発明者らは、ナノサイズ（例えば、 $< 100\text{ nm}$ ）の粒子を、黒鉛又はカーボンブラックなどの炭素質材料の表面上に堆積させる効果を研究した。

20

【 0 0 3 1 】

いくつかの実施態様において、ナノ粒子は、炭素粒子の表面上に非連続層を形成し、すなわち、これらは前記粒子の完全な連続コーティングとして認めることはできない（例えば、図 5 に示す試料を参照）が、特定の実施態様において、ナノ粒子は、プラズマポリマー「ブリッジ」により互いに良好に接続され得ることは理解されるであろう。いずれにせよ、ナノ粒子表面改質炭素質粒子の表面は、炭素粒子の表面上に非常に均一なコーティングをもたらす他のコーティング方法とは対照的に、典型的には非常に低い均一性により特徴付けられる。

【 0 0 3 2 】

30

他の実施態様において、ナノ粒子の密度は、付着したナノ粒子が実質的に炭素質材料の表面上に連続層又は膜を形成するほど高くてもよい。

【 0 0 3 3 】

このような粒子の改質は、優れた流動性（本質的に、改質粉末はほとんどの場合「自由流動性」であり、すなわち流動性係数が > 8 又は > 10 である）を有し、顕著な凝集傾向を示さない生成物をもたらすことが分かった。

【 0 0 3 4 】

これらの特性は、例えば材料がポリマー又は他の複合化合物中の（導電性）充填剤として使用される場合、材料の簡便で正確な再現性のある処理に特に有利である。さらに、本明細書で製造及び記載されたナノ粒子表面改質炭素粒子について、見かけの密度及びタップ密度の顕著な上昇が観察され得る。これに対して、改質された粒状材料の絶対密度（「キシレン密度」）は、非常に小さな低下を示し、有意な程度ではないことが判明した。

40

【 0 0 3 5 】

上昇した流動性及びより高い見かけの密度及び / 又はタップ密度は、改善された投入精度をもたらし、これは工業的プロセスにおいて特に重要であるため、例えば表面改質炭素質粉末をポリマーと混合して（典型的には押出機又はコンパウンダーで行われる）導電性ポリマー複合材料を製造する場合に有利である。炭素粒子の高い流動性及び凝集 / 塊状化の明らかな欠如はまた、ポリマーマトリックス内の粒子の優れた分布をもたらし、高度に均質な生成物を与える。

【 0 0 3 6 】

50

ポリマーマトリックス中の炭素粒子、例えば黒鉛粒子のこのような均質な分布のために、より少量のこのような炭素粒子で所望レベルの導電性を達成することができる。同様に、マトリックス中の前記表面改質炭素粒子のより低い濃度で、パーコレーション効果（少なくともある種の製品又は用途において所望又は必要とされる）が観察され、これはコスト面で有利（必要な黒鉛量が少ない）であるだけでなく、複合材料中の特性に対してプラスの効果も示すであろう（対照的に黒鉛の含有量が多すぎると、ある種の主に機械的／物理的な不安定性、例えば複合材料中での脆弱性を引き起こす可能性があるため、望ましくないことがある）。

【0037】

理論に拘束されるつもりはないが、黒鉛粒子の表面に付着したナノ粒子は、少なくとも部分的に基底面（これは、官能基に対してより反応性であり得る柱状面と比較して、不活性及び／又は疎水性であり得る）を覆い、こうして、これらをより反応性（不活性ではなく）にし、例えばマトリックス材料（例えばポリマー）中に存在する時、マトリックス材料により湿潤化される相互作用中心とする。換言すれば、表面改質された黒鉛粒子とポリマーとの間にはより多くの相互作用が存在し、これは、特にカーボンブラックがゴム中で相互作用する方法に匹敵する、より良好なポリマー引張強さをもたらすと考えられる。

【0038】

ナノ粒子表面改質炭素質粒子は、特にナノ粒子が本質的に炭素原子からなる場合、未処理物質と比較して僅かに減少した導電率を示す（図6参照）ことが観察され、例えばその材料が主にポリマー又は他の複合材料の熱伝導率を高めるために使用される場合、これは少なくともいくつかの用途で望ましい。

【0039】

ナノ粒子表面改質（NPSPM）炭素質材料

上述したように、本開示による粒子状のナノ粒子表面改質（「NPSPM」と略記する）炭素質材料（本明細書では「粒子状の炭素質材料」を「炭素質粒子」と呼ぶ）は、その表面に付着したナノ粒子を有する炭素質コア粒子を含み、それにより炭素質粒子の不連続的な装飾を形成する（例えば、図5に示すSEM写真参照）。

【0040】

ナノ粒子は、約 $<100\text{ nm}$ の平均サイズを有する粒子として定義することができる。いくつかの実施態様において、ナノ粒子はいわゆるナノクラスターを形成することができ、これらは、本開示の目的のために、約 1000 nm 未満の平均サイズを有する凝集又は集積したナノ粒子として定義される。

【0041】

特定の実施態様において炭素質コアは、天然又は合成黒鉛、剥離黒鉛、カーボンブラック、石油系又は石炭系コークス、グラフェン、グラフェン繊維；カーボンナノチューブを含むナノチューブ（ナノチューブは単一層ナノチューブ（SWNT）、多層ナノチューブ（MWNT）、又はこれらの組み合わせである）；フラーレン、ナノ黒鉛、又はこれらの組み合わせ、から選択される材料を、場合により他の非炭素質粒子（例えば金属粒子）と一緒に含む。具体的な実施態様において、炭素質コアは天然又は合成黒鉛のいずれかであり、これは、表面改質の前に粉砕されていてもいなくてもよい。また、可能なコアとしては、表面改質炭素質材料が含まれる。例えば、適切なコア粒子は、非晶質炭素で被覆された炭素質粒子を含み、これは、ピッチコーティング、CVDコーティング（例えば、国際公開第2013/149807号パンフレットに記載されているもの）、又は有機前駆体コーティング（例えば、国際公開第2015/158741号パンフレットに記載されているもの）若しくはその表面が酸化処理に付されている炭素質粒子（例えば、国際公開第2013/149807号パンフレットに記載されているもの）、又はその両方（例えば、国際公開第2016/008951号パンフレット）の炭化により得ることができる（これらの全ては、上記WO刊行物全体を参照することにより、その全体が本明細書に組み込まれる）。

【0042】

コア粒子は、1～500 μm、又は2～100 μm、又は3～100 μm、又は5～50 μmの平均粒径（方法の欄に記載されるようなレーザー回折法により測定されるD₅₀値）を有することができる。炭素コア粒子のサイズは、一般に本明細書に記載のナノ粒子による表面改質とは無関係であり、これらのサイズは、意図された使用又は得られる材料の用途に一致するように、むしろ選択されるか又は例えば粉碎（grinding）/ 粉碎（millin g）により適用されることは、理解されるであろう。

【0043】

いくつかの実施態様において、炭素質コア粒子は、板状形態などの非球形を有する。本明細書に記載された表面改質プロセス（すなわち、炭素質粒子の表面へのナノ粒子の付着）は本質的に、処理された粒子の形態を変化させないことが見出された。すなわち、黒鉛などの板状形態を有する粒子は、本明細書に記載の処理後でさえもその形態を保持するであろう。

10

【0044】

いくつかの実施態様において、炭素質粒子の表面に付着したナノ粒子は、炭素、ケイ素、酸素、フッ素、水素、スズ、チタン、ゲルマニウム、インジウム、又はこれらの組み合わせの1つ以上の元素を含む。例えば特定の実施態様において、ナノ粒子は、選択されたモノマー、及びナノ粒子の形成及び堆積に導くプロセス条件の結果として、主成分（例えば炭素）以外に、微量の他の元素（例えば水素又は酸素）を含み得る。

【0045】

特定の実施態様において、炭素質粒子は、これらの表面に2つ以上、例えば2つ、3つ、又はさらには4つの異なるナノ粒子種を含み、すなわちある炭素質コア粒子上のナノ粒子は、その化学組成に関して均一ではない。あるいは、炭素質コアに結合したナノ粒子はそれらの化学組成に関して本質的に均一であってもよいが、上記に列記された化学元素の2つ、3つ、4つ、又は5つ以上を含んでよい。

20

【0046】

いくつかの実施態様において、ナノ粒子は、ポリマーの形態で炭素質粒子の表面上に存在し、すなわち、多くの繰り返しサブユニットの分子「ネットワーク」として存在する。このようなポリマーナノ粒子は、黒鉛などの炭素粒子（例えば、カーボンブラック又は黒鉛）の表面に堆積された非晶質炭素などの他の形態とは、化学的に明確に区別される。これらのポリマーは典型的には非導電性であるため、ポリマーはその構造だけでなくその電気的挙動も異なるが、非晶質炭素はある種の導電性を示す（黒鉛よりも低くても）。

30

【0047】

本発明のこの態様の特定の実施態様において、炭素質粒子の表面に付着したナノ粒子はプラズマポリマーの形態、すなわち以下に詳細に説明されるように、プラズマ反応器で得られるポリマーの形態である。

【0048】

プラズマポリマーの構造及び特性は、従来のポリマーのものとは大きく異なる。まず第一に、プラズマポリマーの特性は、反応器の設計と、プラズマポリマーが堆積される基材の化学的及び物理的特性により依存する。単一のモノマーを用いて、反応器、基材、及び反応条件を変えてプラズマ重合を使用することにより、それぞれ異なる物理的及び化学的性質を有する様々なポリマーを製造することができる。従って、プラズマポリマーに基本特性のセットを割り当てることは一般的に困難であるが、プラズマポリマーは、プラズマポリマーを従来のポリマーから区別するいくつかの共通特性を有する。従来のポリマーとの非常に大きな相違点の1つは、プラズマポリマーは一般に、規則的な繰り返し単位を含まないことである。プラズマ反応器中のいずれかの時点で存在する異なる増殖種の数を検討すると、得られるポリマー鎖は、典型的には高度に架橋して、高度に分岐し、ランダムに終結する（Zang, Z. (2003), Surface Modification by Plasma Polymerization and Application of Plasma Polymers as Biomaterials. Johannes Gutenberg University of Mainz）。

40

【0049】

50

プラズマポリマーはまたフリーラジカルを含み、フリーラジカルの量は異なるプラズマポリマーの間で変化する。その量は、一般にモノマーの化学構造に依存する。プラズマポリマーの全体的な特性は、ポリマー中に捕捉されたフリーラジカルの数と相関するようである (S. Gaur and G. Vergason, Plasma Polymerization: Theory and Practice, 43rd Annual Technical Conference Proceedings - Denver, April 15- 20, 2000, pp.267-271)。

【 0 0 5 0 】

従って、本開示のこの態様の特定の実施態様において、炭素質粒子の表面に付着したナノ粒子は、プラズマ蒸着されたナノ粒子である。上述のようにプラズマポリマーの性質は、特に前記プラズマ重合プロセス中に使用されるモノマーの選択により支配される。一般にプラズマ重合プロセスで 사용할 ことができる任意のモノマーは、ナノ粒子を生成し、炭素質粒子の表面上に蒸着させるために使用することができる。

10

【 0 0 5 1 】

いくつかの実施態様において、モノマーは、以下から選択される：

- (i) 官能基を有する、炭化水素又は炭化水素の混合物、
 - (i i) より高分子量の有機分子、
 - (i i i) ケイ素化合物、
 - (i v) フルオロカーボンを含むハロゲン化炭素、
 - (v) 有機金属化合物、
 - (v i) 四塩化チタン、
 - (i i) スズ化合物、
 - (v i i i) リン化合物、
- 又はこれらの組み合わせ。

20

【 0 0 5 2 】

炭化水素は、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロピレン、重油、廃油、熱分解燃料油、又はこれらの組み合わせのうちの1つ以上から選択することができる。有機分子は、菜種油などの植物性脂肪を含むことができる。炭化水素はまた、官能基を含んでいてもよく、すなわち酸素、窒素、硫黄原子が存在してもよい。ハロゲン化炭素化合物はクロロ、フルオロ、及びブロモカーボンを含むことができ、混合ハロゲン化カーボン (例えば、フルオロクロロカーボン) を含み得る。適切なフルオロカーボンには、特に限定されないが、 C_2F_6 又は C_3F_8 が含まれ、一方ケイ素化合物は、特に、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO)、ジビニルテトラメチルジシロキサン (DVTMDSO)、又はトリエチルシラン (TES) などのシロキサン及び/又はシランから選択することができる。有機金属化合物の例には、チタン (IV) イソプロポキシド、テトラキスジメチルアミドチタン (TDMAT)、テトラキスジエチルアミドチタン (TDEAT)、ジエチルアミノチタン (DEAT)、ジメチルアミノチタン (DMAT) が含まれる。スズ化合物は、スズ含有有機化合物を含むことができる。特定の実施態様において、四塩化チタンもモノマーとして使用することができる。リン化合物の例には、トリメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、又はトリエチルホスフィンなどのアルキルホスフィンが含まれる。

30

40

【 0 0 5 3 】

いくつかの実施態様において、炭素質コアと本明細書に記載の炭素質粒子の表面に付着したナノ粒子とを含む表面改質炭素質材料は、プラズマ重合後、非晶質炭素を用いてさらにコーティングすることができる (ピッチコーティング、CVDコーティング、又は例えば国際公開第2015/158741号パンフレットで上記したような有機前駆体を用いるコーティング)。同様に、特定の実施態様において、表面改質炭素質粒子は、プラズマ重合後、国際公開第2013/149807号パンフレットに記載されているような酸化表面処理に付されるか、又は国際公開第2016/008951号パンフレットに記載されているような非晶質コーティングと表面酸化の組合せに付されることができる。

【 0 0 5 4 】

50

本明細書に記載の炭素質コアと炭素質粒子の表面に付着したナノ粒子とを含む表面改質炭素質材料は、いくつかの実施態様において、単独で又は任意の組み合わせで、以下の特性のうちの1つ以上によりさらに特徴付けることができる：

(a) 1 ~ 1000 nm、又は5 ~ 300 nm、又は10 ~ 200 nm、又は20 ~ 150 nmの範囲の結晶サイズ L_c (XRDにより測定される $L_c(002)$)；

(b) 1 ~ 1000 nm、又は2 ~ 100 nm、又は3 ~ 60 nm、又は5 ~ 50 nmの結晶サイズ L_a (ラマン分光法により測定される)；

(c) 0.1 ~ 1000、好ましくは1.0、2.5、5.0、10.0、又は25より大きく、50未満である L_c/L_a の比；

(d) 0.3354 nm ~ 0.5000 nm、又は約0.3354 nm ~ 0.4000 nmの $c/2$ 層間距離；

(e) 約 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ~ $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、又は約 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ~ $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、又は約 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ~ $20 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET SSA；

(f) 約100 μm 未満、約75 μm 未満、又は約50 μm 未満の D_{90} により表される粒度分布 (PSD)；場合により、 D_{90} は1 ~ 100 μm 、又は5 ~ 75 μm 、又は10 ~ 50 μm である；及び/又は

(g) 1 ~ 50% (w/w) の表面改質炭素質粒子、又は又は5 ~ 20% (w/w) の表面改質炭素質粒子であるナノ粒子；

(h) 約1000 (ml/100g) 未満、約200 (ml/100g) 未満、又は約100 (ml/100g) 未満、又は約50 (ml/100g) 未満の吸油価。

【0055】

本明細書に記載の表面改質炭素質材料は、特定の実施態様において、以下の方法欄で特定されるようなリチウムイオン電極中の活性材料として使用される時、以下の電気化学的特性の1つ以上により、代替的に又はさらに、特徴づけることができる：

(a) 約20% 未満、又は約17% 未満、又は約15% 未満、又は約13% 未満、又は約11% 未満、又は約10% 未満の不可逆容量；

(b) 約350 mAh/g 超の、又は約380 mAh/g 超の、又は約400 mAh/g 超の、又は約425 mAh/g 超の、又は約450 mAh/g 超の可逆容量；及び/又は

(c) 未処理材料（すなわち、表面にナノ粒子は付着していないが同じコア材料）と比較して、約5% 超の、又は約10% 超の、又は約15% 超の、又は約20% 超の改良された電荷受容性。

【0056】

全体として、本明細書に記載の表面改質炭素質材料は、粒子表面にナノサイズの材料が存在することを考慮すると、リチウムイオン電池の負極において活物質として使用される場合、好ましいサイクル安定性を示すことが期待される。いかなる理論にも束縛されることを望むものではないが、表面改質は体積膨張を改善し、従ってこのような炭素質材料を使用する電極の割れを低減すると考えられる。

【0057】

いくつかの実施態様においてプラズマ蒸着されたナノ粒子は、本質的に炭素からなるが、これは少量の水素を含み、その官能基がモノマー中に存在する場合は、窒素、酸素、硫黄などを含む（典型的には、必ずしも ppm 範囲内ではない）。このようなナノ粒子は、アセチレンやエチレンなどの炭化水素系化合物をプラズマ重合プロセスのためのモノマー源として使用することにより、得ることができる。

【0058】

他の実施態様において、いくつかの実施態様におけるプラズマ蒸着されたナノ粒子は本質的にケイ素からなるが、これらは少量の水素、炭素、窒素、及び酸素（典型的には、必ずしも ppm 範囲内ではない）を含む場合がある。

【0059】

あるいは、プラズマ蒸着されたナノ粒子は、2種以上の原料モノマーの使用により得られる2種以上の異なる種を含む。そのような実施態様において、第1の種は本質的に、場

10

20

30

40

50

合により少量の水素、窒素、及び／又は酸素を含む炭素からなり、第2の種は本質的に、場合によりは少量の水素、炭素、窒素、及び／又は酸素を含むケイ素からなる。例えば、合成黒鉛などの炭素質粒子のプラズマ重合プロセスにおいて、モノマー源としてアセチレンとヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）とを同時に使用すると、優れた結果が達成されている（詳細は実施例1参照）。

【0060】

実験結果（以下の実施例1、表1b）から明らかなように、NPSM炭素質粒子のBET比表面積（BET SSA）は、炭素質コア粒子の表面上の（ほとんど球形の）ナノ粒子の堆積により本質的に影響されず、これは、表面改質材料のSEM写真に示されているように粒子の表面構造と一致する（図5参照）。もちろん（コア粒子の表面上のナノ粒子の数及びサイズにも依存して）より小さい変化が観察されるが、本明細書に記載の表面改質により引き起こされた明らかな傾向は認められない。

10

【0061】

本開示のNPSM炭素質材料は、いくつかの実施態様において、（バルク）粉末（すなわち全含有量）中のあるいは粒子の表面上の、特定の元素の含有量を調べる様々な技術により、さらに特徴付けることができる。

【0062】

炭素質粒子中の特定の化学元素の含有量を測定するための1つの適切な方法は、スパーク放電（アルゴン中）発光分光分析（SD（AR）OES）と呼ばれる。一般に、試験される粉末は「錠剤」に圧縮され、アルゴン雰囲気下でSDAR OES同時発光分光分析計の励起スタンド上に置かれ、次に自動化ルーチンにより分析される（具体的な方法の参照については以下の方法欄を参照）。この分析方法のさらなる詳細は、例えば、K. Slickers, Automatic Emission Spectroscopy (1992), Brijuehl Druck und Presshaus Giesse n（ドイツ）に記載されている。

20

【0063】

すなわち、ナノ粒子がケイ素を含む（例えば、プラズマ重合プロセスにおいてモノマー源としてケイ素化合物を含むことによる）いくつかの実施態様において、NPSM炭素質材料は、スパーク放電発光分光分析法（SD-OED）により測定されるように、少なくとも約0.3重量％、例えば少なくとも約0.35、0.40、0.45、又は0.5重量％のバルクケイ素含量により更に特徴付けることができる。

30

【0064】

本明細書に記載の改質炭素質材料の表面の元素組成及び化学組成を測定するために、X線光電子分光法（XPS）と呼ぶ分析技術を使用することができる（XPS法の詳細については下記の方法欄を参照）。

【0065】

電子アナライザにより明らかにされた、放出された光電子の強度及び運動エネルギーの測定値は、表面上に存在する原子の化学的性質に関する情報を与える。方法欄で詳述されているように、高分解能スペクトルのピーク面積を考慮して、C1sシグナル、O1sシグナル、及びSi2p3/2シグナルについて定量分析が行われた。一般的なXPS装置の構成と測定の概要については、図4を参照されたい。

40

【0066】

ナノ粒子がケイ素を含む（例えば、プラズマ重合プロセスにおいてモノマー源としてケイ素化合物を含むことによる）特定の実施態様において、NPSM炭素質材料は、炭素質粒子の表面上の、本プロトコールと方法欄に概説される測定条件に従ってX線光電子分光法（XPS）により測定される、少なくとも約0.25、例えば少なくとも約0.30、0.35、又は0.40のケイ素と炭素の原子比（Si/C）により、さらに特徴付けることができる。

【0067】

他の実施態様において、X線光電子分光法（XPS）により測定された、炭素質粒子の表面上の酸素と炭素（O/C）の原子比は、少なくとも約0.03であり、例えばナノ粒

50

子が本質的に炭素からなる場合は少なくとも約 0.04 であり、ナノ粒子がケイ素を含む場合は少なくとも約 0.06、例えば少なくとも約 0.08、0.10、又は 0.12 である。

【0068】

全体として、炭素質粒子の表面上へのナノ粒子の堆積 / 付着は、酸素濃度の上昇をもたらし、及び、該当する場合、粒子の表面上のケイ素原子の増加をもたらし、従って得られる表面改質粒子におけるこれらの元素の全体的な（嵩）含有量の増加をもたらす。

【0069】

本明細書に記載の NP SM 炭素質粒子について観察される主な効果の 1 つは、これらの表面改質炭素質粒子の流動性の顕著な上昇である。一般に、粉体流動挙動は、重力と粒子間力（すなわち、乾燥微粉末の場合のファンデルワールス力）のバランスに依存する（I. Zimmermann, M. Ebner, K. Meyer, Z. Phys. Chem, 2004, 218, p.51）。凝集して付着する粉末が、パイプやホッパーの目詰まり並びに混合及びふるい分けの困難さを引き起こすことがあるため、流動挙動は粉末の取り扱い及び処理に影響を及ぼす。

10

【0070】

粉末流動挙動の改善は、本明細書に記載されるように炭素質粒子の表面上に、非連続コーティングを形成するナノ粒子を堆積させることにより達成される（例えば、プラズマ蒸着により実施され、これは、粉末粒子上のナノ粒子の非連続コーティングの迅速な堆積を行うために管状プラズマ反応器中で実施することができる、例えば図 1 参照）。

20

【0071】

いかなる理論にも束縛されることを望むものではないが、粒子表面を粗くすることにより、炭素粒子の表面に付着 / 堆積したナノ粒子は、炭素質粒子の表面の直接的な相互作用を低下させ（「スパーサー」として作用する）、こうして粉末流動挙動を改善する。この流動性の改善は、一軸圧縮試験（図 2 参照）において圧密応力 σ_1 と一軸降伏強度 σ_c との比として定義される流動性係数（ $f f c$ ）を測定することにより定量化することができる：

$$f f c = \sigma_1 / \sigma_c$$

粒子状のある炭素質材料の流動性を測定するために、粉末を完全に閉じ込められ、圧密応力 σ_1 により圧縮される。 σ_1 が放出され、閉じ込めが除かれた後、粉末が壊れて流れ出すまで、上昇する応力が加えられる。この臨界応力は σ_c であり、これは圧密応力の上昇とともに上昇する。流動関数は σ_1 と σ_c との関係であり、その傾きは流動関数係数 $f f c$ である。流動挙動は、 $f f c < 1$ では「非流動性」、 $1 < f f c < 2$ では「非常に凝集性」、 $2 < f f c < 4$ では「凝集性」、 $4 < f f c < 10$ では「易流動性」、 $10 < f f c$ では「自由流動性」と分類される（C. Roth, Ph.D. Thesis No. 20812, ETH Zurich, 2012, and D. Schulze, Powders and bulk solids - behavior, characterization, storage and flow, Springer, Germany, 2008を参照）。

30

【0072】

上記のように、ナノ粒子の堆積 / 付着が、表面改質粒子の流動性を大きく上昇させることが観察された。例えば、合成黒鉛粉末（ D_{50} が約 $15 \mu m$ 、 D_{90} が約 $30 \mu m$ ）の未処理試料は、流動性係数が約 3.4 であり、前記黒鉛粉末の表面上にナノ粒子が堆積は、流動性係数が 8 より大きく、ある場合には 10 を超え、すなわち得られた粒子は本質的に自由流動性となった（詳細については実施例 1 の表 1 b を参照）。

40

【0073】

従って、本発明のこの態様のいくつかの実施態様において、NP SM 炭素質粒子は、少なくとも 3.5、例えば少なくとも 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、又は 10.0 の流動係数 $f f$ を有することにより、さらに特徴付けることができる。

【0074】

NP SM 炭素質粒子は、代替的に又は追加的に、それぞれの非改質炭素質粒状材料と比較した流動性の相対的上昇の点で、特徴付けることができる。このような実施態様において、NP SM 炭素質粒子は、その表面上に前記ナノ粒子が欠如した炭素質粒子の流動性よ

50

りも大きい流動性係数 $f f c$ で表される流動性により、特徴付けられる。いくつかの実施態様において、粒子状の N P S M 炭素質材料は、炭素粒子の表面上にナノ粒子が欠如した炭素質粒子の流動性係数より、少なくとも約 50 % 高い、例えば少なくとも約 100 %、150 %、又は 200 % 高い流動性係数を有する。

【0075】

本明細書に記載の N P S M 炭素質粒子により提供される別の利点は、複合材料を製造する際に粒子の取り扱いをさらに容易にする、見かけの密度及びタップ密度の上昇である。従って、さらに他の実施態様において、N P S M 炭素質粒子は、絶対的な意味でも、非改質材料と比較した場合でも、明らかな（スコット）密度及び / 又はタップ密度の上昇によりさらに定義され得る。見かけの（すなわち、スコット）密度及びタップ密度は、もちろん絶対的に言えば、未改質出発材料の密度に強く依存することが理解されるであろう。未処理黒鉛材料の典型的なスコット密度は約 0.05 g / cm^3 ~ 約 0.7 g / cm^3 であるが、そのような黒鉛の典型的なタップ密度は約 0.1 g / cm^3 ~ 1.1 g / cm^3 の範囲にある。一例を挙げると、出発黒鉛材料である合成黒鉛 1（SG1）のスコット密度は $0.23 \sim 0.24 \text{ g / cm}^3$ であり、表面改質後の黒鉛（N P S M 黒鉛）は $0.25 \sim 0.4 \text{ g / cm}^3$ のスコット密度を示した。

【0076】

いずれにしても、本明細書に記載の N P S M 炭素質材料は、対応する未改質粒状材料と比較した見かけの密度及びタップ密度の相対的上昇により、さらに定義することができる。特定の実施態様において N P S M 炭素質材料は、これらの表面上に前記ナノ粒子が欠如している炭素質粒子の各密度と比較して、少なくとも約 10 %、例えば少なくとも約 20 %、25 %、30 %、40 %、又は 50 % 上昇したスコット及び / 又はタップ密度を有する。

【0077】

炭素質粒子の絶対密度（「キシレン密度」）は、プラズマ支援蒸着プロセス後にあまり変化しない。それにもかかわらず、処理後にキシレン密度がほんのわずかに低下することが一般的に観察された（おそらく、ナノ粒子は典型的には黒鉛炭素で構成されていないためであろう）。

【0078】

本明細書で提供される N P S M 炭素質粒子に関連する別の利点は、炭素質粒子表面への新たな官能基の導入が、炭素粒子に付着されるナノ粒子の適切な化学的性質を選択することにより促進され得ることである。実際に、炭素質粒子の表面へのナノ粒子の添加は、黒鉛又は他の炭素質材料（例えば、オキシポリマーを含有するケイ素及びスズ）に小粒子を添加する有利な方法を提供する。このような添加は、リチウムイオン電池の活物質の不動態化作用に影響を及ぼすか、又はプラズマポリマーが電気化学的に活性である場合には電気化学的容量を上昇さえすることがある。

【0079】

表面改質された炭素質材料の用途

本明細書で定義される得られたナノ粒子表面改質炭素質材料は、著しく上昇した流動性などの優れた加工特性を示すため、本発明のさらに別の態様は、本明細書に記載の下流用途での N P S M 炭素質粒子の使用に関する。

【0080】

本明細書で意図されるそのような使用の 1 つは、ポリマーの熱的及び / 又は電気的伝導性が充分ではない用途で広く使用されるポリマー（熱可塑性物質又は熱硬化性物質）との複合材料を含む（おそらく熱的及び / 又は電気的伝導性の）複合材料の製造である。例えば N P S M 炭素質粒子は、ポリマーヒートシンク材料の製造に使用することができる。別の例は、リチウムイオン電池などの負極材料を製造するための前記 N P S M 炭素質粒子の使用に関する。さらに別の例は、液体（例えば、水、他の極性液体、又は有機溶媒を含む溶媒）中の分散物を製造するための、N P S M 炭素質粒子の使用に関する。

【0081】

従って、本開示の別の関連する態様は、上述の複合材料（ポリマー複合材料を含む）及び分散物、並びにリチウムイオン電池の負極を含む、本明細書に記載のNPSSM炭素質粒子を含むそのような下流複合材料に関する。

【0082】

これらの実施態様においてNPSSM炭素質材料は典型的には、全組成物の5～99重量%、又は10～85重量%、又は20～90重量%、又は全組成物の30～85重量%の重量比で存在する。優れた投入精度、流動性、及びポリマーマトリックス内で達成される均一な分散を考慮すると、典型的には、同じレベルの導電性を達成するために必要な炭素質材料の量はより少なくなることが理解されるであろう。

【0083】

リチウムイオン電池が本明細書に記載のNPSSM炭素質粒子を電池の負極の活物質として含む、リチウムイオン電池を含む電気自動車、ハイブリッド電気自動車、又はプラグインハイブリッド電気自動車は、本発明のさらに別の態様である。

【0084】

さらに別の態様において本発明は、本発明のNPSSM炭素質粒子を含むエネルギー貯蔵装置に関する。

【0085】

本開示のさらなる態様は、本明細書に記載のNPSSM炭素質粒子を含むカーボンブラシ又は摩擦パッドに関する。

【0086】

ナノ粒子表面改質炭素質材料の製造方法

本発明のさらに別の態様は、本明細書に記載の粒子状のNPSSM炭素質材料を製造する方法に関する。

【0087】

本明細書に記載された粒子状のNPSSM炭素質材料を製造する方法は、一般に炭素質粒子の表面にナノ粒子を付着させる工程を含む。特定の実施態様において、ナノ粒子の付着は、炭素質材料の表面と化学結合を形成することにより永久的になる。

【0088】

原則として、この方法のための出発材料は任意の炭素質粒状材料、例えば天然又は合成黒鉛、剥離黒鉛、カーボンブラック、石油系又は石炭系コークス、グラフェン、グラフェン繊維；カーボンナノチューブを含むナノチューブ（ナノチューブは単一層ナノチューブ（SWNT）、多層ナノチューブ（MWNT）、又はこれらの組み合わせである）；フラーレン、ナノ黒鉛、又はこれらの組み合わせであり得る。本開示による方法に供される多くの好適な炭素質（例えば黒鉛）コア材料は市販されており、本発明の方法で 사용할ことができる。可能な出発材料として、上記の本明細書に記載の表面改質炭素質材料も含まれる。

【0089】

本開示のこの態様の特定の実施態様において、炭素質材料は天然又は合成黒鉛である。

【0090】

この方法は一般に、平均サイズが1 μ m超で最大1000 μ m（又はそれ以上）の炭素質粒子を用いて実施することもできる。例えば、炭素質出発物質は、約2～500 μ m、又は約5～500 μ m、又は約5～200 μ m、又は約5～100 μ mのD₅₀を有するPSDを有するであろう。

【0091】

この態様のいくつかの実施態様において、NPSSM炭素質粒子を製造する方法は、プラズマ反応器中で炭素質粒子の表面上にナノ粒子を蒸着させることを含む。これらの実施態様において、炭素質粒子の表面にナノ粒子を付着させるための方法は、プラズマ重合法として特徴付けることができる。特定の実施態様においてプラズマ重合法は、プラズマ強化化学蒸着（PECVD）法である。

【0092】

10

20

30

40

50

プラズマ反応器は、例えば周囲温度で動作可能なグロー放電型反応器であり、すなわち、このような反応器はいわゆる「コールドプラズマ」を生成する。すなわち、本開示のこの態様のいくつかの実施態様において、本方法は、 $0 \sim 200$ のガス温度、例えば $20 \sim 100$ 、又は $20 \sim 50$ のガス温度で、又は外部熱源さえ無しで（例えば、本質的に室温で）行うことができる。

【0093】

方法がプラズマ反応器で行われる場合、プラズマ蒸着されたナノ粒子の供給源であるモノマーは、以下から選択される：

- (i) 場合により官能基を有する炭化水素又は炭化水素の混合物、
 - (ii) より高分子量の有機分子、
 - (iii) ケイ素化合物、
 - (iv) フルオロカーボンを含むハロゲン化炭素、
 - (v) 有機金属化合物、
 - (vii) スズ化合物、
 - (viii) リン化合物、
- 又はこれらの組み合わせ。

10

【0094】

炭化水素は、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロピレン、重質油、廃油、熱分解燃料油、又はこれらの組み合わせのうちの1つ以上から選択されるが、有機分子は菜種油などの植物性脂肪を含んでいてもよい。炭化水素はまた、官能基を含んでよく、すなわち酸素、窒素、硫黄原子も存在してもよい。ハロゲン化炭素化合物はクロロ、フルオロ、及びブロモ炭素、混合ハロゲン化炭素（例えば、フルオロクロロカーボン）を含み得る。適切なフルオロカーボンには、特に限定されないが、 C_2F_6 又は C_3F_8 を含まれ、ケイ素化合物は、特にヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、ジビニルテトラメチルジシロキサン（DVTMSO）、又はトリエチルシラン（TES）などのシロキサン及び/又はシランを含み得る。有機金属化合物の例には、チタン（IV）イソプロポキシド、テトラキスジメチルアミドチタン（TDMAT）、テトラキスジエチルアミドチタン（TDEAT）、ジエチルアミノチタン（DEAT）、ジメチルアミノチタン（DMAT）を含んでよい。スズ化合物は、スズ含有有機化合物を含むことができる。特定の実施態様において、四塩化チタンもまたモノマーとして使用することができる。

20

30

【0095】

特定の実施態様において、プラズマ処理は、プラズマ反応器に添加される少なくとも2種、場合によりは3種、4種、又は5種以上の異なるモノマーの使用を含む。いくつかの実施態様において、1つのモノマーはアセチレン又はエチレンなどの炭化水素であり、別のモノマーはヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）などのシロキサン、又はトリエチルシランなどのシランである。

【0096】

いくつかの実施態様において、プラズマ反応器に添加されるモノマーは、気体又は液体の形態である。モノマーの供給速度は、一般にプラズマ反応器の仕様及びキャリアガス（存在する場合）の流速に依存する。特定の実施態様において、ガス状モノマーの供給速度は、典型的には約 $0.1 \sim 1$ L/分、例えば $0.1 \sim 0.3$ L/分である。

40

【0097】

本開示によるプラズマ反応器中のナノ粒子のプラズマ蒸着は、いくつかの実施態様において、キャリアガス流の存在下で行われる。従って、いくつかの実施態様において、モノマーは、キャリアガス流を介して反応器に導入される。キャリアガスは、典型的には、アルゴン、窒素、ヘリウム、キセノンなどの不活性ガスである。しかし、いくつかの実施態様において、特にガス状のモノマーについては、追加のキャリアガスが必要とされないことがある。

【0098】

プラズマ反応器に添加される単量体の量は、典型的にはシステム圧力に対して $1 \sim 10$

50

容量% (s c c m、標準立方センチメートル/分) の範囲、例えば 2 ~ 5 容量% の範囲である。

【0099】

いくつかの実施態様において、粉末粒子はモノマーと一緒に反応器のプラズマ領域中に存在する。特定の実施態様において炭素質粒子は、モノマー及びキャリアガスと共に反応器に導入され、すなわち、モノマー及び改質される基材の存在下で、ナノ粒子のプラズマ重合及び蒸着が行われる。いくつかの実施態様において、この方法は、粉末炭素質基材を反応器の頂部に導入し、モノマー源の存在下でプラズマ領域を介して重力により粒子を落下させることを可能にする反応器内で実施することができる。そのような構成は、プロセスを連続プロセスとして実行する可能性を提供するため、有利であり得る。

10

【0100】

従って、いくつかの実施態様において、このプロセスは連続プロセスである。他の実施態様において、このプロセスは、バッチプロセスとして実施することもできる。

【0101】

特定の実施態様において、このプロセスは一工程プロセスであり、ここでは、被覆すべき粒子がモノマー源及び場合によりキャリアガスと一緒に又は同時に、反応器のプラズマ領域に供給され、すなわちコア粒子と前駆体モノマー化合物は、プラズマ反応器に入る前に接触していない。従って、このような構成では、モノマー源と被覆すべき粒子との予備混合は必要とされない。

20

【0102】

プラズマ反応器内のガス流は、いくつかの実施態様において、プラズマ領域を介してガイドされ、ここで、非等温プラズマの生成のために、特に自由電荷キャリア及び励起された中性種の生成のために、電氣的ガス放電が使用され、ナノ粒子の形成のための出発物質としてのガス状モノマーが、プラズマ領域の前又はプラズマ領域内でガス流に混合され、ここで、自由電荷キャリア及び励起中性種がプラズマ領域内で直接使用されて、ガス状モノマーが化学的に反応性の状態にされ、均質な化学反応に付され、その結果、気相からの化学的分離によりナノ粒子が形成される。この方法では、おそらく炭素質粒子及び/又はガス状炭素質粒子流がガス流又は重力の影響下で導かれる処理領域内の2つの粒子タイプの衝突により、ナノ粒子が炭素質粒子の表面に付着される。いくつかの実施態様において、ナノ粒子はまた、プラズマ反応器内で処理される炭素質粒子の表面に付着された後に、サイズが上昇することもある。

30

【0103】

特定の実施態様において、プラズマ反応器内での電氣的ガス放電の発生のために、マイクロ波結合、中周波結合若しくは高周波結合、又はDC励起が使用される。プラズマ領域は、いくつかの実施態様において、非等温低圧プラズマ又は常圧プラズマを含む。例えば低圧プラズマを用いて実施する場合、前記プラズマは0.2 mbar ~ 4 mbar の範囲の圧力で操作される。

【0104】

この方法は、いくつかの実施態様において、図1に示すような管状の誘導結合型RFプラズマ反応器内で操作される。

40

【0105】

放電出力範囲は、プラズマ反応器の仕様及び寸法に依存することは再度理解されるであろうが、本明細書に記載の方法は、いくつかの実施態様において、約100 ~ 約2000 W、約200 ~ 約1500 W、例えば約500 ~ 約1200 Wのプラズマ放電出力で操作される。他の実施態様において、100 ~ 700 Wの放電出力がこの方法で使用された。

【0106】

一般に、プラズマ反応器中の炭素質粒子の滞留時間は変動し、反応器の種類、並びに平均ガス速度(これ自体はモノマー/キャリアガス混合物の流速などのパラメータに依存する)などの特定のプロセスパラメータに依存する。いくつかの実施態様において、粒子の滞留時間は比較的短く、すなわち1秒未満の範囲であってもよい。例えば、管状の誘導結

50

合型RFプラズマ反応器(図1参照)中の黒鉛粒子の滞留時間は、0.05~0.5秒の範囲内、例えば約0.1秒であった。

【0107】

本明細書でより詳細に記載されるタイプのプラズマ反応器について、粉末の滞留時間は、下記の方法欄に詳細に記載されているように特定のプロセスパラメータから計算することができる。

【0108】

例えば、500 sccm (0.0000083 m³/s) のガス流速及び1.5 mbar のシステム圧力では、粉末の滞留時間は約0.11秒と計算された。

【0109】

滞留時間の計算及びプラズマ重合の他の態様に関するさらなる詳細は、例えば、C. Roth, Ph.D. Thesis No. 20812, ETH Zurich, 2012, and H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press Inc., FL, USA (1985) に記載されている。

【0110】

さらなる詳細について、プロセスのパラメータ及び改変は、EP 1928597 B1 に記載されており、参照のためその全体が本明細書に組み込まれる。

【0111】

本方法は、いくつかの実施態様において、国際公開第2013/149807号パンフレット、国際公開第2015/158741号パンフレット、又は国際公開第2016/008951号パンフレット(これらの方法も、同様に参照のためその全体が本明細書に組み込まれる)で上記されたように、表面酸化又は非晶質炭素によるコーティング、又はこれらの両方などの以後の表面改質をさらに含むことができる。

【0112】

本発明により製造された表面改質炭素質材料

本発明の別の態様は、本明細書に記載の方法のいずれかにより得ることができる本明細書で定義されるナノ粒子表面改質炭素質材料に関する。

【0113】

炭素質材料のある特性を改善する方法

上記したように本開示は更に、炭素質粒子の技術的に関連する特性を改善する方法に係る。一態様において本開示は、本明細書に記載の方法に従って、前記炭素質材料の表面上にナノ粒子を蒸着させることを含む、炭素質粒子の流動性を改善する方法に関する。

【0114】

本開示によりカバーされる別の態様は、本明細書に記載の方法に従って、前記炭素質材料の表面上にナノ粒子を蒸着させることを含む、炭素質粒子の見かけの(スコット)密度及び/又はタップ密度を上昇させる方法に関する。

【0115】

さらに別の態様は、本明細書に記載の方法に従って、前記炭素質材料の表面上にナノ粒子を蒸着させることを含む、ある炭素質材料、例えば粒子状の黒鉛材料の投入精度を高めるための方法に関する。

【0116】

さらなる態様において本開示は、本明細書に記載の方法に従って、前記黒鉛材料の表面上にナノ粒子を蒸着させることを含む、天然黒鉛又は合成黒鉛を含む、負極活物質の表面上に不動態化層を設ける方法に関する。

【0117】

本開示のさらなる態様は、リチウムイオン電池の負極における活物質として本明細書に記載のNPSSM炭素質粒子の使用を含む、前記電池の不可逆容量を改善する方法である。いくつかの実施態様において、炭素質粒子の表面に蒸着されたナノ粒子は、電池の電気化学的容量をその理論値(黒鉛の場合)よりも高くすることができるケイ素を含む。

【0118】

別の態様において、本開示は、リチウムイオン電池の負極における活物質として本明細

10

20

30

40

50

書に記載の N P S M 炭素質粒状材料を使用することを含み、前記電池の可逆容量を改善する方法である。この態様のいくつかの実施態様において、このような電池の可逆容量は、約 3 5 0 m A h / g 超、又は約 3 8 0 m A h / g 超、又は約 4 0 0 m A h / g 超、又は約 4 2 5 m A h / g 超である。

【 0 1 1 9 】

さらに別の態様は、リチウムイオン電池の負極における活物質として本明細書に記載の N P S M 炭素質粒状材料を使用することを含み、前記電池の電荷受容性（クーロン効率とも呼ばれる）を改善する方法に関する。

【 0 1 2 0 】

本開示の更なる態様は、リチウムイオン電池の負極における活物質として前記 N P S M 炭素質粒状材料を含む前記電池のサイクル安定性を高めるための、前記 N P S M 炭素質粒状材料の使用に関する。

10

【 0 1 2 1 】

本発明の別の態様は、前記炭素質粒子の表面にナノ粒子を付着させることを含み、炭素質粒子の分散性を改善する方法に関する。いくつかの実施態様において、炭素質粒子は、板状の形態、例えば天然又は合成薄片状黒鉛を有することができる。

【 0 1 2 2 】

本発明のさらに別の態様は、粒子の表面に相互作用中心を付着させることを含み、相互作用中心がナノ粒子を含む、粒子とマトリックス材料との相互作用を上昇させる方法である。

20

【 0 1 2 3 】

粒子状のナノ粒子表面改質炭素質材料を含む組成物

本発明の別の態様は、他の炭素質粒子（天然又は合成黒鉛、カーボンブラック、コークスなどを含む）又は粒子状の非炭素質材料（例えば、金属材料）との混合物、又はこれらの組合せ中に、ナノ粒子表面改質炭素質粒子を含む組成物に関する。

【 0 1 2 4 】

本発明のさらに別の態様は、本明細書に記載のナノ粒子表面改質炭素質材料を含むヒートシンク材料に関する。

【 0 1 2 5 】

液体と、本明細書に記載の粒子状の N P S M 炭素質材料を含む分散物は、本発明の別の態様を形成する。いくつかの実施態様において、分散物は未改質の炭素質粒子をさらに含む。典型的には N P S M 炭素質粒子は、炭素質粒子の総量の約 1 0 ~ 9 9 重量%、炭素質粒子の総量の 2 0 ~ 9 0 %、又は炭素質粒子の総量の 3 0 ~ 8 5 重量%の範囲の量で存在する。この態様の特定の実施態様において、粒子は、0 . 5 ~ 1 0 0 μ m、又は 1 ~ 5 0 μ m の範囲の D₅₀ を有する平均粒径分布を有する。

30

【 0 1 2 6 】

分散物は、典型的には 1 ~ 9 0 重量%、又は 1 0 ~ 7 0 重量%、又は 2 0 ~ 5 5 重量%の範囲の固体含量を有することができる。いくつかの実施態様において、分散物は、安定剤、分散剤、湿潤剤、保護コロイド、又はこれらの組み合わせをさらに含み得る。

【 0 1 2 7 】

本発明の別の態様は、炭素質粒子が、マトリックス材料と相互作用する相互作用中心を含み、相互作用中心がナノ粒子を含む、前記粒子とマトリックス材料とを含む分散物に関する。いくつかの実施態様において、マトリックス材料は、ポリマー、流体、又はその両方であってもよい。

40

【 0 1 2 8 】

他の態様

本発明の別の態様は、流動性係数 f f c により表される、改善された流動性を示す炭素質粒子であって、流動性係数 f f c が少なくとも 3 . 5、例えば少なくとも 4 . 0、5 . 0、6 . 0、7 . 0、8 . 0、9 . 0、又は 1 0 . 0 である炭素質粒子に関する。いくつかの実施態様において、炭素質粒子は板状の形態を有する。これらの炭素質粒子は、いく

50

つかの実施態様において、本明細書に概説したパラメータのいずれか 1 つにより、単独で又は組み合わせてさらに特徴付けることができる。

【0129】

本発明のさらに別の態様は、少なくとも 3 . 5、例えば少なくとも 4 . 0、5 . 0、6 . 0、7 . 0、8 . 0、9 . 0、又は 10 . 0 の流動性係数 $f f c$ で表される改善された流動性を有する板状粒子自体に関する。この態様において、いくつかの実施態様は炭素質粒子に関連し、いくつかの実施態様は非炭素質粒子に関連してもよい。これらの炭素質粒子は、場合により本明細書に概説されたパラメータのいずれか 1 つにより、単独で又は組み合わせてさらに特徴付けることができる。

【0130】

測定方法

本明細書中で特定されるパーセント (%) 値は、他に明示的に特定されない限り、重量による。

【0131】

具体的な B E T 表面積

この方法は、77 K で $p / p_0 = 0.04 \sim 0.26$ の範囲の液体窒素の吸収等温線の位置合わせに基づいている。窒素ガス吸着は、Quantachrome Autosorb-1 で行われる。Brunauer, Emmet and Teller (Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc, 1938, 60, 309- 319) により提唱された手順に従って、単層の容量を決定することができる。窒素分子の断面積、単層容量、及び試料の重量に基づいて、比表面積を計算することができる。77 K で圧力範囲 $p / p_0 = 0.01 \sim 1$ で等温線を測定し、D F T 計算で処理して、細孔サイズ分布、ミクロ及びメソポア容量と面積を評価する。

参考文献：

Ravikovitch, P., Vishnyakov, A., Russo, R., Neimark, A., Langmuir 16 (2000) 2311 -2320; Jagiello, J., Thommes, M., Carbon 42 (2004) 1227-1232。

【0132】

レーザー回折による粒径分布

コヒーレント光ビーム内の粒子の存在は、回折を引き起こす。回折パターンの寸法は粒径と相関する。低出力レーザーからの平行ビームは、水に懸濁された試料を含むセルを照らす。セルを出るビームは、光学系により集束される。次に、システムの焦点面における光エネルギーの分布が分析される。光検出器により提供される電気信号は、計算機により粒度分布に変換される。この方法は、容積粒度分布 (P S D) を形成する不連続な数のサイズクラスに対する粒子の全容積の割合を与える。粒度分布は、典型的には D_{10} 、 D_{50} 、及び D_{90} 値により定義され、ここで、粒子集団の 10 % (容積) は D_{10} 値よりも小さいサイズを有し、50 % (容積) は D_{50} 値よりも小さいサイズを有し、粒子集団の 90 % (容積) は、 D_{90} 値よりも小さいサイズを有する。

【0133】

本明細書で引用したレーザー回折による粒度分布データは、MALVERN Mastersizer S を用いて測定した。P S D を決定するために、炭素質材料の少量の試料を数滴の湿潤剤及び少量の水と混合する。上記の方法で調製した試料を装置の貯蔵容器 (MALVERN Mastersizer S) に導入し、強度 100 % で超音波処理を 5 分間行った後、ポンプ及び攪拌速度を 40 % に設定して測定を行う。

参考文献：

ISO 13320 (2009) / ISO 14887

【0134】

油吸収数

試料粉末は、吸収が重要なパラメータである多種多様な系に配合される。この点で、油試験は材料の一般的な挙動を決定する手段である。緩速濾紙を、内径 13 . 5 mm で底部のふるい (18 メッシュ) を有する特殊な遠心分離金属チューブに入れる。濾紙を濡らすために、0 . 5 g のパラフィン油をチューブに充填し、521 g ($1 \text{ g} = 9.81 \text{ m/s}$)

10

20

30

40

50

²、Sigma 6-10遠心分離機で1500rpmに相当する)で30分間遠心分離する。湿潤手順の後、チューブを秤量し、0.5gの黒鉛粉末を加える。黒鉛を1.5gのパラフィン油で覆い、521gで90分間遠心分離する。遠心分離後チューブを秤量する。黒鉛粉末100g当たりの吸油量は、重量増加に基づいて計算される。

【0135】

ラマン分光法

ラマン分析を、632.8nmのHeNeレーザーを備えたHORIBA ScientificのLabRAM-ARAMIS Micro-Raman 分光光度計を使用して行った。比 I_D/I_G は、いわゆるバンドDとバンドGの強度の比に基づく。これらのピークは、それぞれ 1350 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} で測定され、炭素質材料に特徴的である。

10

【0136】

結晶サイズLa

結晶サイズLaは、ラマン測定値から以下の式を使用して計算される：

$$La[\text{nm}] = C \times (I_G / I_D)$$

ここで、定数Cは、514.5nm及び632.8nmの波長を有するレーザについてそれぞれ44[]及び58[]の値を有する。 I_G/I_D は、約 1350 cm^{-1} 及び 1580 cm^{-1} におけるそれぞれDバンド及びGバンドのラマン吸収ピークの強度である。

【0137】

X線回折

XRDデータを、PANalytical X'Celerator 検出器と連結したPANalytical X'Pert PRO 回折計を用いて収集した。この回折計は、以下の表1に示す特性を有する。

20

【表1】

機器データと測定パラメータ

機器	PANalytical X'Pert PRO
X線検出器	PANalytical X'Celerator
X線源	Cu-K α
発生器パラメータ	45kV-40mA
スキャン速度	$0.07^\circ/\text{s}$ (Lc及びc/2について)
	$0.01^\circ/\text{s}$ ([004]/[110] 比について)
発散スリット	$1^\circ/\text{s}$ (Lc及びc/2について)
	$2^\circ/\text{s}$ ([004]/[110] 比について)
試料遠心分離	60rpm

30

【0138】

データは、PANalytical X'Pert HighScore Plus ソフトウェアを使用して分析した。

【0139】

層間間隔c/2

40

層間間隔c/2は、X線回折法により測定した。(002)反射プロファイルのピーク最大値の角度位置を求め、ブラッグ方程式を適用することによって、層間間隔を計算した(Klug and Alexander, X-ray diffraction Procedures, John Wiley & Sons Inc., New York, London (1967))。炭素の低い吸収係数、機器のアライメント、及び試料の非平面性による問題を回避するために、内部標準であるシリコン粉末を試料に添加し、黒鉛のピーク位置をシリコンピークの位置に基づいて再計算した。黒鉛試料は、ポリグリコールとエタノールとの混合物を添加することによってシリコン標準粉末と混合した。次に、得られたスラリーを150 μm の間隔を有する刃の中央を用いてガラス板上に塗布し、乾燥させた。

【0140】

50

結晶サイズ L_c

【002】回折プロファイルを分析し、半最大値でのピークプロファイルの幅を決定することにより、結晶サイズを決定した。Scherrer (P. Scherrer, Gottinger Nachrichten 2, 98 (1918)) により提唱されたように、ピークの広がりには結晶サイズにより影響されるはずである。しかしこの広がりには、X線吸収、ローレンツ偏極、及び原子散乱因子などの他の要因によっても影響を受ける。内部ケイ素標準を使用し、Scherrer方程式に補正関数を適用することにより、これらの影響を考慮するいくつかの方法が提案されている。本発明では、Iwashita (N. Iwashita, C. Rae Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi and M. Inagaki, Carbon 42, 701-714 (2004)) により示唆された方法を用いた。試料調製は、上記の $c/2$ 測定と同じであった。

【0141】

キシレン密度

この分析は、DIN 51901 に定義されている液体排除の原理に基づく。約 2.5 g (精度 0.1 mg) の粉末を 25 ml の比重計で秤量する。キシレンを真空下 (15 Torr) で添加する。通常の圧力下で数時間滞留した後、比重計を調整し、計量する。密度は、重量と体積の比を表す。重量は試料の重量により与えられ、体積は、試料粉末あり及び試料粉末無しでのキシレン充填比重計の重量の差から計算される。

参考文献：

DIN 51901

【0142】

スコット体積計 (Scott Volumeter) による見かけの密度

スコット密度は、乾燥炭素粉末をスコット体積計に通すことにより決定される。粉末を 1 in³ 容器 (16.39 cm³ に相当) に集め、0.1 mg の精度で秤量する。重量と体積の比はスコット密度に対応する。3回測定し、平均値を計算する必要がある。

参考文献：

ASTM B 329 - 98 (2003)

【0143】

タップ (ベッド) 密度

100 g の乾燥黒鉛粉末を慎重にメスシリンダーに注いだ。次に、シリンダーをオフセンターシャフトのタッピングマシンに固定し、1500 ストロークを実行する。体積が読み取られ、タップ密度が計算される。

参考文献：

DIN - ISO 787 - 1 1

【0144】

加圧密度

所定量の黒鉛粉末を金型に注入した。パンチを挿入してダイを密閉した後、圧縮力を加える。テストバーの排出後の寸法 (W x L x H) を計った。加圧密度は、重量対体積の比として計算される。

【0145】

走査型電子顕微鏡 (SEM)

炭素質材料の粒子表面を、スタブ試料ホルダを備えた走査型電子顕微鏡 (Zeiss Leo 1530 SEM) を用いて画像化した。ここで炭素質材料は導電性ステッカーにより固定される。入射電子ビームは、試料上に真空 (10^{-3} Pa) 下で集束され、後方散乱電子及び放出された X 線と共に二次電子放出を引き起こす。検出器により明らかになる二次電子信号は、100 kx のオーダの最大倍率及び 1 nm のオーダの最大分解能で、試料表面の形態的マッピングを可能にする。

【0146】

c の画像化に用いた顕微鏡観察条件は、10.0 kV の電子加速電圧、30 μ m の開口サイズ、レンズ内画像モード、及び 250 k 倍の倍率であった。

【0147】

10

20

30

40

50

スパーク放電発光分光法 (S D O E S)

この分析は、S D A R O E S 同時放出分光計 (アルゴン中でスパーク放電を伴う光放出分光計 (O E S) : ARL Spectrometer 3460) により行った。炭素質粉末は、必要に応じて、加振ミル、例えばウォルフラムカーバイド容器を備えた N A E F ミルを用いて最大粒子サイズ $80\text{ }\mu\text{m}$ まで粉砕される。(任意の) 粉砕に続いて、試料をスクリーン (例えば 0.5 mm) に通して、必要な細かさまで粉砕されていない凝集物又は粒子を除去する。次に粉末を、例えば Herzog プレスを用いて、圧縮して圧縮ペレットとする。

【0148】

圧縮ペレットの調製 (Herzog プレスを使用) :

清浄なボール紙をプレス工具の底に置いた後、分析すべき試料約 6 g を、直径が少なくとも 20 mm の円形プレスダイに充填した。第2の清浄なボール紙を注意深く試料の上に置いた。上部シリンダーを下げ、圧力計が 20 トン を示すまで圧力を加えた。圧力を少なくとも 30 秒間 かけた。圧力を解除し、ボール紙で両面保護したまま試料を取り出した。試料 (今はペレットの形態である) は分析の準備が整った。

【0149】

分光分析

試料を、分光計のアルゴン雰囲気下で励起スタンド上に置いた。次に、全自動分析 (分光計製造業者のソフトウェア) を開始した。反復可能な分析結果が得られるまで、分析を繰り返した (試料ペレットを毎回回転させた)。

【0150】

器具は、外部の認可された実験室により分析された内部標準を用いて校正した。

参考文献 :

K. Slickers, Automatic Emission Spectroscopy, Bruehl, Druck und Presshaus Giesse n (D) (1992)

【0151】

X 線光電子分光法 (X P S)

試験した炭素質材料の表面の元素組成及び化学種決定を、ALPHA 110 半球電子エネルギー分析器 (110 mm 平均半径) を備えた X 線光電子分光計 (SIGMA Probe II XPS) を用いて測定した。試料を、ステッカーを貼らずにボウル状のアルミニウム試料ホルダー (直径 6 mm) に入れ、アルミニウム紙を用いて加圧した。試料を真空 ($< 10^{-7}\text{ Pa}$) 下で照射するために、 200 W で動作する Mg K X 線源 (1253.6 eV) を使用した。電子分析器により示される放出された光電子の強度及び運動エネルギーは、表面上に存在する原子の化学的性質に関する情報を与える。試料放出角度及び光源対アナライザ角度はそれぞれ 0° 及び 50° であり、レンズモードは大面積 XPS であり、滞留時間及びエネルギーステップサイズはそれぞれ 50 ms 及び 0.1 eV であった。アナライザは固定アナライザ透過モードで作動させ、パスエネルギーは、測定スペクトルの取得 (平均 9 回スキャン) のために 50 eV に、そして高分解能スペクトルの取得 (平均 27 回スキャン) のために 20 eV に設定した。

【0152】

得られた XPS スペクトルは、 285.0 eV の脂肪族炭素 C 1s 信号を基準とし、Shirley バックグラウンドを差し引いた後、ガウス-ローレンツ型線形を有する CASAXPS ソフトウェアにより適合させた。全てのフィッティングパラメータはピーク強度を除いて制約され、信号成分の結合エネルギーは参考文献¹に従って割り当てられた。Scofield の光イオン化断面、非対称関数、減衰長、及びアナライザ透過関数^{2、3、4、5}について補正した高分解能スペクトルのピーク面積を考慮して、C 1s 信号、O 1s 信号、及び Si 2p_{3/2} 信号について定量分析を行った。C 1s 信号、O 1s 信号、及び Si 2p_{3/2} 信号について計算された相対感度係数は、それぞれ 1.00 、 3.30 、及び 0.52 であった。測定された結合エネルギーの最大不確実性は 0.2 eV ⁶ に等しい。

参考文献

1. G.E. Muellenberg (Ed.), Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-

10

20

30

40

50

Elmer Corporation (Physical Electronics Division), Eden Prairie, MN, 1978.

2. J.H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976, 8, 129.

3. R.F. Reilman, A. Msezane, S. Manson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976, 8, 389.

4. M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal. 1979, 1, 2.

5. K. Berresheim, M. Mattern-Klosson, M. Wilmers, Fresenius J. Anal. Chem. 1991, 341.

6. S. Hofmann, Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science, Springer-Verlag, Heidelberg, D, 2013.

【 0 1 5 3 】

10

平均粒子滞留時間

プラズマ反応器中の炭素質粒子の平均粒子滞留時間 T_p は、以下の式に従って計算される：

$$P = L / V_g$$

v_g = 反応管入口での平均ガス速度、 L = 全プラズマ長（典型的には反応器の長さに等しい、例えば 0.5 m）。この式は、反応器に導入される粉末粒子が、反応管入口で平均ガス速度まで加速されることを仮定している。

平均ガス速度は、以下のようにガス流速及びシステム圧力に関連する：

$$V_g = F / A p_{atm}$$

ここで、 F はガス流速であり、 A は反応器部分の面積であり（その直径は例えば 0.04 m である）、 p_{atm} はシステム圧力 [atm] である。

20

【 0 1 5 4 】

流動性の測定

粉末流動挙動（流動性）は、粉末粒子に作用する力のバランスに依存する。乾燥微粉末の場合、優勢な力は、表面粗さにより強く影響されるファンデルワールスの粒子間引力である（I. Zimmermann, M. Ebner, K. Meyer, Z. Phys. Chem. (2004), 218, 51）。流動性は、以下の因子により定量化される：

$$f f c = \sigma_1 / \sigma_c$$

これは、一軸圧縮試験（図 2 参照）において、圧密応力 σ_1 と一軸降伏強度 σ_c との比として定義される。まず粉末は、圧密応力 σ_1 により完全に閉じ込められ、圧縮される。 σ_1 が解放され、閉じ込めが除去された後、粉末が壊れて流れ出すまで、上昇する応力が加えられる。この臨界応力は σ_c であり、これは圧密応力の上昇とともに上昇する。流動関数は σ_1 と σ_c との関係であり、その勾配は流動関数係数 $f f c$ である。流動挙動は、 $f f c < 1$ では「非流動性」、 $1 < f f c < 2$ では「非常に凝集性」、 $2 < f f c < 4$ では「凝集性」、 $4 < f f c < 10$ では「易流動性」、及び $10 < f f c$ では「自由流動性」と分類される（Roth, Ph.D. Thesis No. 20812, ETH Zurich, 2012, 及び D. Schulze, Powders and bulk solids - behavior, characterization, storage and flow, Springer, Germany, 2008を参照）。

30

【 0 1 5 5 】

炭素質材料の $f f c$ は、リング剪断試験機（RST-XS Schulze Schijuetguttechnik, Germany）を用いて測定された。粉末を 30 ml の環状剪断セル（図 3）に充填し、環状の蓋で覆った。剪断前応力を蓋に加えて粉末を固め、次に剪断セルを回転させて試料を剪断する。蓋のトルクは、臨界剪断応力に達するまで測定され、ここで、弾性変形から塑性変形への移行が生じる。これは、複数の剪断点を得るために、いくつかの圧密応力に対して繰り返される。試料は、各測定の前に予備剪断されて、粉末の均一な圧密に達する。すべての剪断点は、いわゆる降伏軌跡上にある。この線及び定常流における予備剪断点を使用して、主要主応力 σ_1 及び一軸降伏強度 σ_c を計算し、こうして流動関数係数が決定される（D. Schulze, Powders and bulk solids - behavior, characterization, storage and flow, Springer, Germany, 2008を参照）。本明細書に記載の実験では、予備剪断応力を 5000 Pa に設定し、1000、2500、及び 4000 Pa の剪断応力を印加して f

40

50

c を決定した。

【 0 1 5 6 】

粉末電気抵抗率 / 導電率

炭素質粒状材料の導電率を測定するために、試料を秤量し、絶縁性型（内径 11.3 mm のガラス繊維強化ポリマーからなり、追加の機械的支持のために鋼鉄性のより大きなリングに挿入されたリング）中でピストンとアンビル（いずれも真ちゅうと円筒形からなる（直径 11.3 mm））との間で圧縮した。加えられた力は実験中に制御され、一方、アンビルの位置に対するピストンの位置は長さゲージを用いて測定した。試料の抵抗率は、ピストン及びアンビルを電極として使用して、定電流（100 mA）で圧縮中及び圧力解放中に現場測定された（2点抵抗測定）。

10

参考文献

Probst, Carbon 40 (2002) 201-205

Grivei, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 56. Jahrgang, Nr. 9/2003

Spahr, Journal of Power Sources 196 (2011) 3404-3413

【 0 1 5 7 】

電気化学的測定：

電気化学測定

炭素質試料スラリーを、自転 - 公転ミキサー（THINKY, ARE-310）を用いて、98 : 1 : 1 の黒鉛、CMC（カルボキシメチルセルロース）、及びSBR（スチレン - ブタジエンゴム）の質量比で製造した。このスラリーを銅箔上に塗布することにより、その装填充填量が7 ~ 8 mg / cm²に制御された黒鉛電極を製造した。すべての電極を1.7 g / cm³に加圧した。

20

【 0 1 5 8 】

電気化学的測定は、25 °C で2032のコインセルで行った。これらのセルを、Arを充填したグローブボックス中で、リチウム電極（直径14 mm、厚さ0.1 mm）、ポリエチレンセパレータ（直径16 mm、厚さ0.02 mm）、電解液（EC : EMC 1 : 3 v / v 中 1 M LiPF₆）、及び黒鉛電極（直径14 mm）を用いて組み立てた。

【 0 1 5 9 】

組み立て後、ポテンショスタット / ガルバノスタット（MACCOR, MODEL 4000）を用いて測定を行った。セルを0.1 Cで5 mVまで充電し（0.1 CのCレートは、完全な半サイクルが1 / 0.1 = 10時間で完了することを意味する）、次に、電流が0.005 Cに低下するまでポテンショスタット工程を実施し、次に0.1 Cで1.5 Vまで放電した。放電時の容量（比電荷）を可逆容量と定義した。充電時に測定された容量と可逆容量との差を不可逆容量と定義し、百分率として定義されるクーロン効率を、可逆容量を充電中に測定された容量で割ることにより算出した。

30

【 0 1 6 0 】

SOCを50%に調整した後、各コインセルを開け、50% SOCであった別の黒鉛電極とともに、黒鉛電極を新しいセルに再度組み立てた。得られた対称セルは、電圧が正確に0 Vでなければならず、ポテンショスタット / ガルバノスタットに接続された。1 Cで20秒の放電後の電圧を電流を除いたものを、電極抵抗と定義した。

40

【 0 1 6 1 】

サイクル安定性の尺度として、容量保持率（これは、パーセントとして表され、12回目の放電中の可逆容量を2回目の放電中の可逆容量で割ったものとして定義される）を計算した。

【 0 1 6 2 】

パーセントとして表される高電流速度性能は、2 Cと0.2 Cの放電速度で測定された可逆容量の比から計算した。

【 0 1 6 3 】

本発明の様々な態様を一般的な用語で説明してきたが、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく多くの修飾及びわずかな変更が可能であることは当業者には明らかであろう。

50

以下の実施例は、本発明の特定の実施態様をさらに説明するものである。

【実施例】

【0164】

実施例1 - ナノ粒子のプラズマ蒸着のための一般的手順

黒鉛粉末の表面へのナノ粒子のプラズマ蒸着を、管状の誘導結合RFプラズマ反応器(図1参照)中で行った。脱イオン水で冷却したガラス管中で、プラズマを点火した。プラズマ源は、インピーダンス整合ネットワークを介して水冷銅コイルに接続された高周波(13.56MHz)発生器からなる。原料ガスを導入する前に、真空ポンプシステムを用いて反応器を3Paの圧力まで排気し、次に原料ガスを供給し、システム圧力を、C. Roth, Z. Kuensch, A. Sonnenfeld, P. Rudolf von Rohr, Surface & Coating Technology (2011), 205, p. 597により詳細に記載されているように設定した。

【0165】

一旦、安定なプラズマが確立されたら、約7μmのD₁₀、約15μmのD₅₀、及び約30μmのD₉₀を特徴とするレーザー回折により決定された粒度分布(PSD)、約8~9m²/gのBET SSA、及び約0.23g/cm³のスコット(すなわちタップ)密度を有する合成黒鉛粉末(合成黒鉛No. 1又はSG-1)を、スクリー粉末フィーダーを備えた貯蔵タンクから1.6kg/hの速度で5分間反応器に供給した。この粉末を円錐ノズル中の原料ガスと混合し、反応器内のその滞留時間は約0.1秒のオーダーであった。プラズマ領域より下で、粉末粒子を下向きコーナー、サイクロン、及びフィルターユニットによりガス流から分離し、容器に集めた。

【0166】

同じ黒鉛材料(合成黒鉛No. 1又はSG-1)を用いて実験を行ったが、モノマー源(アセチレン、HMDSO、両方)、システム圧力、及びプラズマ出力を、アルゴンなどのガスの存在下又は非存在下で変化させた。

【表2】

表1a: 合成黒鉛の表面改質のためのプロセス条件(ナノ粒子のプラズマ蒸着)

試料	励起ガス (sccm)	追加ガス (sccm)	モノマー (sccm)	システム圧力 (mbar)	プラズマ出力 (W)
SG-1 (出発物質)					
	アルゴン		アセチレン		
GR178	250		250	1.50	800
	アルゴン		HMDSO		
Gr68	250		250	2.50	1000
	アルゴン	アセチレン	HMDSO		
Gr67	250	125	125	2.50	1000
		アセチレン	HMDSO		
GR69		250	250	2.50	1000
	アルゴン	アセチレン	DVTMDSO		
GR77	250	125	125	2.50	1000
	アルゴン		TES		
GR165	250		250	1.50	1000

【0167】

得られた表面改質黒鉛をSEMで観察し、そのBET SSA、SD-OES、XPS、タップ密度、及び流動性係数の点で性状解析した。結果を以下の表に要約する。

【表 3】

表 1 b : ナノ粒子表面改質黒鉛の性状解析

試料	BET SSA	SD-OES	タップ密度	流動性係数		XPS分析	
	TRISTAR 3000			RST-XS		シグマプローブ	
	(m ² /g)	[wt%]	[g/cm ³]	[-]		原子比(表面) [-]	
		Si			標準偏差	O/C	Si/C
SG-1 (出発物質)	7.8	-	0.57	3.4	0.1	0.02	0
GR178				8.9	0.2	0.04	0
GR66	7.1	0.5	0.7	10.3	0.0	0.10	0.43
GR67	8.3	0.5	0.68	11.1	0.8	0.14	0.42
GR69	7.0	0.5	0.71	9.1	0.8	0.14	0.38
GR77	8.6	0.6	0.7	10.4	0.4	0.11	0.33
GR168				10.5	0.0	0.13	0.56

10

20

【0168】

さらに、ナノ粒子表面改質黒鉛（プラズマ蒸着）及び対照試料の電気抵抗率を測定した。2つのNPSPM黒鉛粉末及び数個の対照試料（未処理の合成黒鉛粉末）についての結果を図6に示す。異なる密度での抵抗率曲線から分かるように、NPSPM黒鉛材料の電気抵抗率は一般に、対応する未処理材料より大きい。

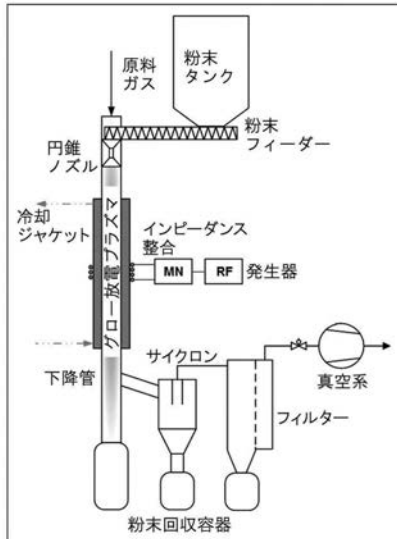
【0169】

さらなる実験では、本開示による2つのナノ粒子表面改質黒鉛粉末試料と対照試料（未処理材料）について、炭素質材料の所定の圧縮密度を達成するために必要な圧力を記録した。結果を図7に示す。

30

【図 1 a】

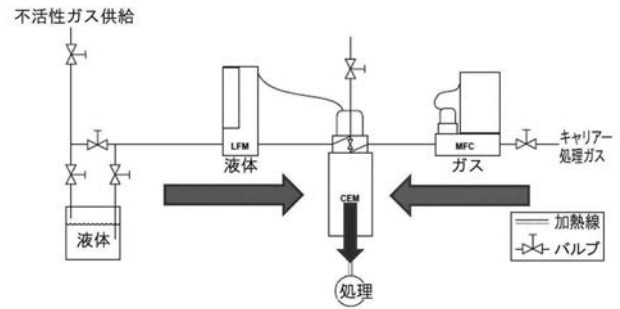
図1a: 迅速な粉末表面改質のための管状の誘導結合型RFプラズマ反応器



(RF: 高周波発生器; MN: インピーダンス整合ネットワーク;
PIC: 圧力指示コントローラー; FIC: フロー指示コントローラー)
C. Roth, Z. Küensch, A. Sonnenfeld, P. Rudolf von Rohr, Surface &
Coating Technology (2011), 205, p. 597 から取ったスキーム

【図 1 b】

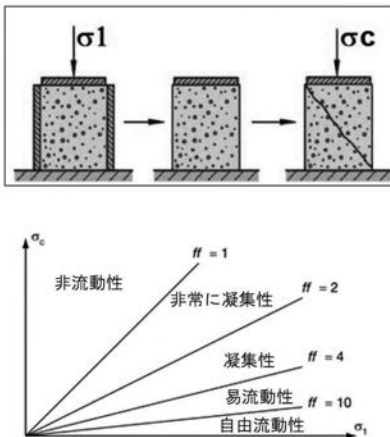
図1b: プラズマ反応器用の液体モノマー供給ユニットのスキーム



BRONKHORST HIGH-TECH B.V.から改変したスキーム

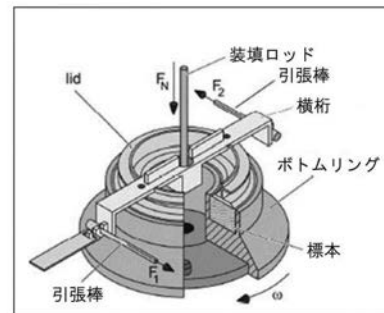
【図 2】

図2: 一軸圧縮試験 (D. Schulze, Powders and bulk solids - behavior, characterization, storage and flow, Springer, Germany, 2008から改変)



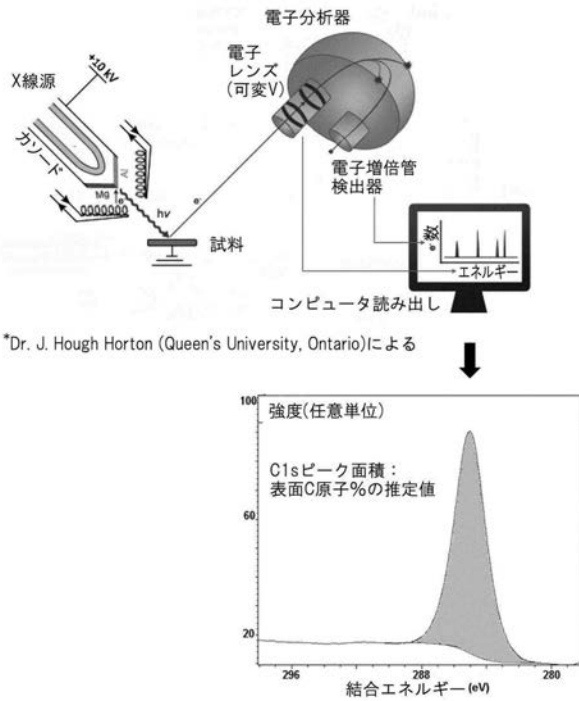
【図 3】

図3: リング剪断試験器の剪断セル(RST-XS Schulze Schüttguttechnik, Germany)



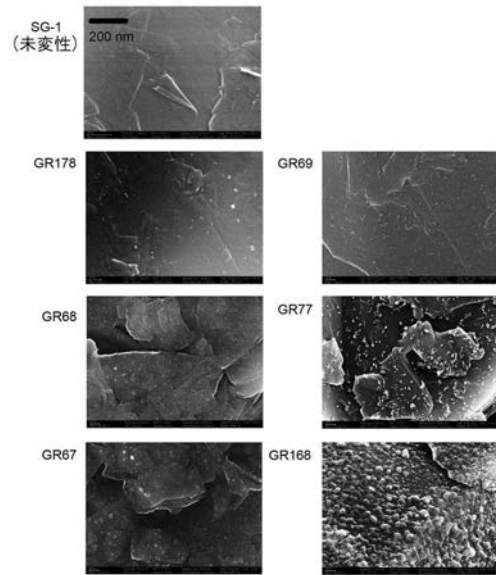
【 図 4 】

図4: X線光電子分光法(XPS)一般的な方式*



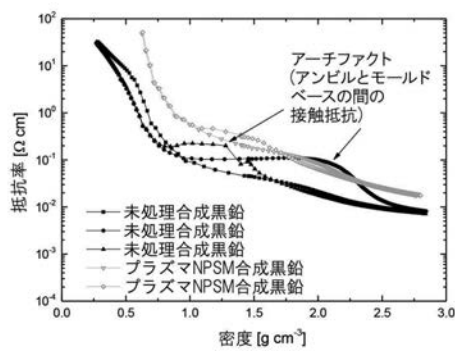
【 図 5 】

図5: 合成黒鉛(出発材料、SG-1)及びナノ粒子表面改質黒鉛(プラズマ蒸着)の走査型電子顕微鏡(SEM)写真



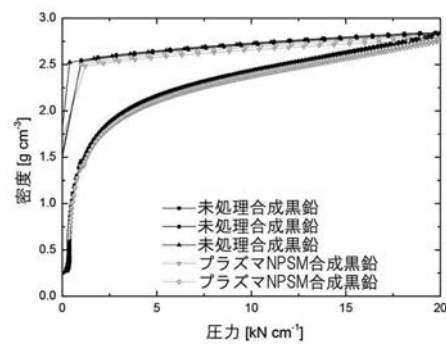
【 図 6 】

図6: ナノ粒子表面改質黒鉛(プラズマ蒸着による、GR67)及び対照試料(未処理材料、SG-1)の粉末電気抵抗率測定



【 図 7 】

図7: ナノ粒子表面改質黒鉛(プラズマ蒸着による、GR67)及び対照試料(未処理材料、SG-1)の加圧密度対圧力データ



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/054155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B31/04 C23C18/12 H01M4/58 C09C1/56
ADD.

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)

C01B C23C H01M C09C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 2012/028695 A2 (UNIV NOTRE DAME DE LA PAIX [BE]; UNIV BRUXELLES [BE]; CT DE RECH PUBLI) 8 March 2012 (2012-03-08) cited in the application</p> <p>figures 8,13-19 examples 1-8 paragraphs [0001], [0002], [0029] - [0296]</p> <p>----- -/--</p>	<p>1-7,10, 14,15, 17,18, 22-28, 30, 32-39, 45,49, 59,60</p>

☒ 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

21 April 2016

Date of mailing of the international search report

02/05/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marino, Emanuela

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/054155

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>W0 2013/174536 A1 (TIMCAL SA [CH]) 28 November 2013 (2013-11-28)</p> <p>tables 1-8 examples 1-7 paragraphs [0023] - [0114] -----</p>	<p>1-3,5-8, 13-22, 38, 41-45, 49-60</p>
X	<p>US 2014/057166 A1 (YOKOYAMA YOSHIHITO [JP] ET AL) 27 February 2014 (2014-02-27)</p> <p>paragraphs [0016] - [0089] examples 1-8 tables 1-4 -----</p>	<p>1-3,5-8, 14,15, 17-22, 37-47, 49-60</p>
X	<p>KARA EVANOFF ET AL: "Ultra Strong Silicon-Coated Carbon Nanotube Nonwoven Fabric as a Multifunctional Lithium-Ion Battery Anode", ACS NANO, vol. 6, no. 11, 27 November 2012 (2012-11-27), pages 9837-9845, XP055265610, US ISSN: 1936-0851, DOI: 10.1021/nn303393p page 9837 - page 9843 figures 1-7 -----</p>	<p>1-3,5-7, 9,11,12, 14,15, 17-22, 37-60</p>
X	<p>WOLF H ET AL: "Microwave Assisted Modification and Coating of Carbon Materials", CIMTEC 2006 : PROCEEDINGS OF THE 11TH INTERNATIONAL CERAMICS CONGRESS AND 4TH FORUM ON NEW MATERIALS ; HELD IN ACIREALE, SICILY, ITALY ON JUNE 4 - 9, 2006; [ADVANCES IN SCIENCE AND TECHNOLOGY ISSN 1662-0356], STAFÄ-ZÜRICH [U.A.] : TRANS TECH PUBL, CH, [Online] vol. 45, 4 June 2006 (2006-06-04), pages 851-856, XP008179884, DOI: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AST.45.851 ISBN: 978-3-908158-10-3 Retrieved from the Internet: URL:http://www.scientific.net/AST.45.851> page 851 - page 856 figures 1-7 -----</p>	<p>1-7,10, 17-26, 29-34, 36, 40-47, 49-58</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/054155

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012028695 A2	08-03-2012	EP 2611948 A2 WO 2012028695 A2	10-07-2013 08-03-2012
WO 2013174536 A1	28-11-2013	CA 2872715 A1 CN 104271502 A EP 2852554 A1 JP 2015525184 A KR 20150059137 A US 2015099180 A1 WO 2013174536 A1	28-11-2013 07-01-2015 01-04-2015 03-09-2015 29-05-2015 09-04-2015 28-11-2013
US 2014057166 A1	27-02-2014	CN 103492316 A DE 112012004320 T5 JP 5270050 B1 JP 2013179074 A JP W02013084506 A1 KR 20130097224 A TW 201339093 A US 2014057166 A1 WO 2013084506 A1	01-01-2014 03-07-2014 21-08-2013 09-09-2013 27-04-2015 02-09-2013 01-10-2013 27-02-2014 13-06-2013

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(72)発明者 ミカル グラス

スイス国, 6 7 1 3 マルバリア, カ ディチュック 2 9

(72)発明者 ミカエル エ . スパール

スイス国, 6 5 0 0 ベッリンツォーナ, ビア パルコ 1 ア

(72)発明者 ビート ロベルト ジャンピエトロ

スイス国, 8 4 0 0 ビンタートゥール, エドゥアルト シュタイナー - シュトラーセ 7 / ツ
イマー 2 1 0

(72)発明者 フィリップ ルドルフ フォン ローア

スイス国, 4 0 5 6 バーゼル, シェンバインシュトラーセ 1 5

(72)発明者 バネッサ ウッド

スイス国, 8 0 4 4 チューリッヒ, ベルクシュトラーセ 3

F ターム(参考) 4G146 AA02 AA07 AA11 AA12 AA22 AB01 AC02A AC02B AC07A AC07B

AC12A AC12B AC14A AC16A AC16B AC27A AC27B AC28A AC28B AC30A

AC30B AD15 AD17 AD20 AD22 AD23 AD25 CB16 CB19 CB23

CB33 DA02 DA16 DA23 DA25 DA27

5H050 AA02 AA08 AA19 BA17 CB07 CB08 CB09 DA09 EA01 EA15

EA23 EA27 EA28 FA17 FA18 GA22 GA24 HA00 HA01 HA02

HA05 HA07 HA13 HA15 HA16 HA17 HA19