

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-52083

(P2019-52083A)

(43) 公開日 平成31年4月4日 (2019. 4. 4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 1 B 32/194 (2017.01)	CO 1 B 32/194	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	5 HO 5 O
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	A
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139	
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-167526 (P2018-167526)	(71) 出願人	000003159
(22) 出願日	平成30年9月7日 (2018. 9. 7)		東レ株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2017-175514 (P2017-175514)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(32) 優先日	平成29年9月13日 (2017. 9. 13)	(72) 発明者	小西 貴
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
		(72) 発明者	玉木 栄一郎
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
		(72) 発明者	眞鍋 浩一郎
			滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株式会社 瀬田工場内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 グラフェン粉末、グラフェン粉末／有機溶媒分散液、グラフェン－電極活物質複合体粒子および電極ペーストおよび電極

(57) 【要約】

【課題】

高分散性であり、電極材料の製造原料に用いた場合に高い導電性とイオン伝導性を維持することが可能な形態の電気化学的安定性に優れたグラフェン粉末を提供する。

【解決手段】

表面処理剤が付着してなるグラフェン粉末であって、サイクリックボルタンメトリーにおいて、電極電位を開回路状態から金属リチウム基準で5.0Vまで掃引した場合に、金属リチウム基準で酸化電位が4.3V以上4.9V以下であるグラフェン粉末。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面処理剤が付着してなるグラフェン粉末であって、サイクリックボルタンメトリーにおいて、電極電位を開回路状態から金属リチウム基準で 5.0 V まで掃引した場合に、金属リチウム基準で酸化電位が 4.3 V 以上 4.9 V 以下であるグラフェン粉末。

【請求項 2】

前記表面処理剤が、フェノール性ヒドロキシ基を有しないベンゼン系芳香族化合物またはその中和塩、シランカップリング剤、またはカチオン化剤である、請求項 1 に記載のグラフェン粉末。

10

【請求項 3】

前記表面処理剤が、アミノ基を有し、フェノール性ヒドロキシ基を有しないベンゼン系芳香族化合物である、請求項 2 に記載のグラフェン粉末。

【請求項 4】

前記ベンゼン系芳香族化合物の縮合数が 1 以上 4 以下である、請求項 3 に記載のグラフェン粉末。

【請求項 5】

前記表面処理剤が、アミノ基とアルコキシシリル基を有するシランカップリング剤である、請求項 2 に記載のグラフェン粉末。

【請求項 6】

前記シランカップリング剤が、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランからなる群より選択される、請求項 5 に記載のグラフェン粉末。

20

【請求項 7】

前記表面処理剤が、第一級アミノ基(-NH₂)、第二級アミノ基(-NHR₁)、又は第三級アミノ基(-NR₁R₂)、イミノ基(=NH)、イミド基(-C(=O)-NH-C(=O)-)、アミド基(-C(=O)NH-)、のうち少なくとも 1 種類以上有するカチオン性高分子化合物である、請求項 2 に記載のグラフェン粉末。

30

【請求項 8】

前記カチオン性高分子化合物の数平均分子量が 500 以上 5000 以下である、請求項 7 に記載のグラフェン粉末。

【請求項 9】

BET 測定法により測定される比表面積が 80 m²/g 以上 250 m²/g 以下である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のグラフェン粉末。

【請求項 10】

X 線光電子分光法により測定される炭素に対する窒素の元素比(N/C 比)が 0.005 以上 0.020 以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のグラフェン粉末。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 のいずれかに記載のグラフェン粉末と、さらにカーボンナノチューブを含む、リチウムイオン電池用導電助剤。

40

【請求項 12】

前記カーボンナノチューブが、直径 3 nm 以上 50 nm 以下、繊維長 10 μm 以上 50 μm 以下のカーボンナノチューブである、請求項 11 に記載のリチウムイオン電池用導電助剤。

【請求項 13】

請求項 1 から 10 のいずれかに記載のグラフェン粉末または請求項 11 もしくは 12 に記載の導電助剤が有機溶媒に分散されてなるグラフェン粉末/有機溶媒分散液。

【請求項 14】

50

請求項 1 から 10 のいずれかに記載のグラフェン粉末または請求項 11 もしくは 12 に記載の導電助剤と電極活物質粒子とが複合化してなるグラフェン - 電極活物質複合体粒子。

【請求項 15】

請求項 1 から 10 のいずれかに記載のグラフェン粉末または請求項 11 もしくは 12 に記載の導電助剤と、電極活物質粒子およびバインダーを含む電極ペースト。

【請求項 16】

請求項 1 から 10 のいずれかに記載のグラフェン粉末または請求項 11 もしくは 12 に記載の導電助剤と、電極活物質粒子およびバインダーを含む電極。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフェン粉末、グラフェン粉末 / 有機溶媒分散液ならびにそれを用いたグラフェン - 電極活物質複合体粒子および電極ペーストおよび電極に関する。

【背景技術】

【0002】

グラフェンは炭素原子からなる二次元結晶であり、2004年に発見されて以来非常に注目されている素材である。グラフェンは優れた電気、熱、光学、および機械特性を有し、電池材料、エネルギー貯蔵材料、電子デバイス、複合材料などの領域で幅広い応用が期待されている。

20

【0003】

リチウムイオン二次電池では、高出力特性（以下、レート特性と表記する場合がある）、および充放電サイクルを繰り返した後に放電容量が低下しない特性（以下、サイクル特性と表記する場合がある）の更なる向上が望まれており、電子伝導性に優れるグラフェンを用いることでリチウムイオン電池の特性向上が期待されている。

【0004】

グラフェンの製造法としては、機械剥離法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、CEG (Crystal Epitaxial Growth) 法などが挙げられる。その中で、酸化還元法、すなわち天然黒鉛の酸化処理で酸化黒鉛または酸化グラファイトを得た後、還元反応によりグラフェンを製造する方法は大量生産が可能であることから、産業的な製造法として有望である。

30

【0005】

特許文献1では、酸化グラファイトを加熱還元すると同時に膨張剥離させることで比表面積の高い薄片型の黒鉛を作製している。

【0006】

また、特許文献2では、分散性を高めるための表面処理剤としてカテコール基を有する化合物を用いている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

40

【特許文献1】特表2009-511415号公報

【特許文献2】特表2015-520109号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、特許文献1のような、加熱膨張還元法により作製したグラフェンは、比表面積が大きくなりすぎて凝集を誘発し、分散性が悪い。また特許文献2のような、カテコール基を有する表面処理剤を用いた場合は、カテコール基は電気化学的に不安定であるために、酸化耐性が低い傾向があった。

【0009】

50

本発明は、高分散性であり、かつ高い導電性および電気化学的安定性を有するグラフェン粉末、およびグラフェン粉末 / 有機溶媒分散液を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するための本発明は、表面処理剤が付着してなるグラフェン粉末であって、サイクリックボルタンメトリーにおいて、電極電位を開回路状態から金属リチウム基準で5.0Vまで掃引した場合に、金属リチウム基準で酸化電位が4.3V以上4.9V以下であるグラフェン粉末である。

【発明の効果】

【0011】

本発明のグラフェン粉末は、高い導電性および電気化学的安定性を保持しながら、グラフェンの凝集を効果的に抑制することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

<グラフェン粉末>

本発明において、グラフェンとは、単層グラフェンが積層した構造体であり、薄片上の形態を有するものである。グラフェンの厚みは特に制限は無いが、好ましくは100nm以下、より好ましくは50nm以下、さらに好ましくは20nm以下である。グラフェンの面方向の大きさ（最長径と最短径の平均）にも特に制限は無いが、下限として、好ましくは0.5μm以上、より好ましくは0.7μm以上、さらに好ましくは1.0μm以上であり、上限として、好ましくは50μm以下、より好ましくは10μm以下、さらに好ましくは5μm以下である。グラフェンの厚みと面方向の大きさは、グラフェン粉末をN-メチルピロリドン溶剤中で0.002~0.005質量%にまで希釈し、ガラス基板などの平滑性の高い基板上に滴下・乾燥し、レーザー顕微鏡や原子間力顕微鏡で観察することで測定することができる。具体的には、後述する測定例3および測定例4にそれぞれ記載の方法で測定することができる。

【0013】

本発明は、表面処理後のグラフェンが、サイクリックボルタンメトリーにおいて、金属リチウム基準（以下、「 v_{sLi/Li^+} 」と表記する場合がある）で4.3V以上4.9V以下の酸化電位を示す化合物を表面処理剤として選択することにより、分散性および電気化学安定性を両立させることができることを見出したものである。本明細書においては、このような表面処理剤が付着した状態のグラフェンを含めて「グラフェン粉末」と表記するものとする。

【0014】

酸化電位が4.3Vを下回ると、グラフェン粉末を電池に添加した際に電解液との分解反応による高抵抗化やガス発生が生じ、電池特性が悪化する。酸化電位が4.9Vを超えると、電解液との分解反応は起き難くなるが、グラフェン粉末の分散性が悪化する傾向にあり、電池特性が悪化する。

【0015】

酸化電位の測定は次のように行う。グラフェン固形分として80重量部、ポリフッ化ビニリデン20重量部を配合し、溶媒としてNMPを加えて得られた電極ペーストを、乾燥後の塗布目付けが0.1mg/cm²となるように調整して、アルミニウム箔に塗布し、乾燥を行うことで電極板を得る。この電極板を直径15.9mmに切り出して作用極とし、セパレータを介して、対極として金属リチウムを用いる。LiPF₆を1M含有するエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=7：3の溶媒を電解液として、2032型コイン電池を作製する。作製したコイン電池を用いてサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行う。CV測定条件は、金属リチウム基準で、電位範囲2.0V~5.0V、掃引速度1mV/secとし、1サイクル目は開回路電圧から正の電位方向へ掃引し、その際、電流値 2.0×10^{-5} A/cm²に到達した時の電位を酸化電位とする。ここでの開回路電圧とは後述する電池作製直後の電位のことであり、電流を流していない状態で

10

20

30

40

50

の電位である。

【0016】

なお、後述するように、さらにカーボンナノチューブを含む場合、酸化電位はグラフェンの表面処理剤の種類に依存するため、カーボンナノチューブの有無によって酸化電位の値は変化しない。つまり、カーボンナノチューブと混合した導電助剤の状態でも測定しても、グラフェン粉末単独でも測定しても、酸化電位は同じ値となる。

【0017】

表面処理剤としては、フェノール性ヒドロキシ基を有しないベンゼン系芳香族化合物またはその中和塩、シランカップリング剤、またはカチオン化剤が好ましい。

【0018】

フェノール性ヒドロキシ基を有しないベンゼン系芳香族化合物としては、分散性および電気化学的安定性の観点から、アミノ基を有する化合物がより好ましく、芳香環は単環でも多環でも良いが、グラフェン分散効果を高くする観点から、その縮合数は1以上4以下であることがさらに好ましい。また、ベンゼン系芳香族基は置換基を有していてもよいが、フェノール性ヒドロキシ基は有しない。フェノール性ヒドロキシ基とは、芳香環に直接結合したヒドロキシ基を指し、芳香環の置換基として電気化学的酸化を受けやすいフェノール性ヒドロキシ基を有しないことで、表面処理剤によるグラフェン粉末の電気化学的安定性の低下を抑制することができる。

【0019】

このような化合物の具体例としては、2 - クロロアニリン、3 - クロロアニリン、4 - クロロアニリン、ベンジルアミン、フェニルエチルアミン、1 - ナフチルアミン、2 - ナフチルアミン、1, 4 - ジアミノアントラキノ、1, 5 - ジアミノナフタレン、1, 8 - ジアミノナフタレン、2, 3 - ジアミノナフタレン、アニリン、4 - クロロアニリン、p - トルイジン、m - トルイジン、o - トルイジン、N - メチル - p - トルイジン、1 - アミノアントラセン、2 - アミノアントラセン、9 - アミノアントラセン、1 - アミノピレン、1, 6 - ジアミノピレン、1, 8 - ジアミノピレン、3 - (2 - ナフチル) - L - アラニン、2 - (1 - ナフチル) アセトアミド、N - メチル - 1 - ナフチルメチルアミン、1, 4 - フェニレンジアミン、1, 3 - フェニレンジアミン、1, 2 - フェニレンジアミン、N, N - ジメチル - 1, 4 - フェニレンジアミン、N - メチルアニリン、N - エチルアニリン、N - イソプロピルアニリン、4 - エチルアニリン、4 - イソプロピルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、4 - ニトロアニリン、1, 2, 4 - トリアミノベンゼン、N, N, N' - テトラメチル - 1, 4 - フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N - メチルジフェニルアミン、4 - アミノジフェニルアミン、4 - アミノトリフェニルアミン、2 - プロモアニリン、2, 4 - ジプロモアニリン、2, 3 - ジクロロアニリン、2, 4 - ジクロロアニリン、2, 5 - ジクロロアニリン、3, 4 - ジクロロアニリン、3, 5 - ジクロロアニリン、N, N' - ジフェニル - 1, 4 - フェニレンジアミン、4 - フルオロアニリン、3 - フルオロアニリン、2 - フルオロアニリン、2, 6 - ジフルオロアニリン、2 - ヨードアニリン、4 - ヨードアニリン、3 - ヨードアニリン、N - メチル - 1 - ナフチルアミン、N, N - ジメチル - 1 - ナフチルアミン、N, N - ジメチル - 2 - ナフチルアミン、2, 4, 6 - トリクロロアニリン、2 - クロロ - 1, 4 - フェニレンジアミン、2, 4 - ジメチルアニリン、2, 6 - ジメチルアニリン、3, 4 - ジメチルアニリン、3, 5 - ジメチルアニリン、4 - シアノアニリン、2, 6 - ジアミノトルエン、N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、N - フェニル - 2 - ナフチルアミン、2, 4, 6 - トリメチルアニリン、4 - メトキシアニリン、4 - アミノベンゼンチオール、ホルムアニリド、p - キシレンジアミン、m - キシレンジアミン、4 - メチルベンジルアミン、N - メチルベンジルアミン、N, N - ジメチルベンジルアミン、N, N - ジエチルベンジルアミン、N - tert - ブチルベンジルアミン、N - イソプロピルベンジルアミン、4 - アミノベンジルアミン、(S) - (-) - 1 - フェニルエチルアミン、(R) - (+) - 1 - フェニルエチルアミン、N - エチルベンジルアミン、ベンズアミド、4 - (1 - アミノエチル)トルエン、4 - フルオロベンジルアミン、クロロベンジルアミン、4 - メチルベン

10

20

30

40

50

ズアミド、イソフタルアミド、N - エチル - N - メチルベンジルアミン、2 - アミノベンジルアミン、4 - (アミノメチル)安息香酸、トリベンジルアミン、4 - アミノベンズアミド、2 - クロロベンズアミド、4 - クロロベンズアミド、2, 4 - ジクロロベンズアミド、N - ベンジルアセトアミド、N, N - ジメチルベンズアミド、4 - フルオロベンズアミドおよび1 - (2, 4 - ジクロロフェニル)エチルアミン、が挙げられる。表面処理剤としては、これらのうち1種類の化合物のみを用いてもよく、複数の化合物を用いてもよい。

【0020】

中でも、3 - クロロアニリン、ベンジルアミン、2 - フェニルエチルアミン、1 - ナフチルアミンは、特に好ましい表面処理剤として挙げられる。

10

【0021】

このような化合物と中和塩を形成する酸としては、特に限定されるものではないが、硫酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、ホウ酸、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸を挙げることができる。中でも副反応が少なく安定性が高いこと、取り扱いの容易さなどから、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸が特に好ましい。

【0022】

またシランカップリング剤としては、分散性および電気化学的安定性の観点から、アミノ基とアルコキシシリル基を有することがより好ましい。

【0023】

このようなシランカップリング剤としては、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - (2 - アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシランが挙げられる。中でも3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランが好ましい。

20

【0024】

またカチオン化剤としては、第一級アミノ基 ($-NH_2$)、第二級アミノ基 ($-NHR_1$)、又は第三級アミノ基 ($-NR_1R_2$)、イミノ基 ($=NH$)、イミド基 ($-C(=O)-NH-C(=O)-$)、アミド基 ($-C(=O)NH-$)、のうち少なくとも1種類以上有するカチオン性高分子化合物が好ましい。

30

【0025】

このようなカチオン性高分子化合物の具体例としては、ポリ(N - メチルビニルアミン)、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリアリルジメチルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ポリジアリルジメチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、ポリジアリルジメチルアンモニウムナイトレート、ポリジアリルジメチルアンモニウムペルクロレート、ポリビニルピリジニウムクロリド、ポリ(2 - ビニルピリジン)、ポリ(4 - ビニルピリジン)、ポリビニルイミダゾール、ポリ(4 - アミノメチルスチレン)、ポリ(4 - アミノスチレン)、ポリビニル(アクリルアミド - co - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド)、ポリビニル(アクリルアミド - co - ジメチルアミノエチルメタクリレート)、ポリエチレンイミン、ポリリジン、DAB - Am及びポリアミドアミンデンドリマー、ポリアミノアミド、ポリヘキサメチレンピグアニド、ポリジメチルアミン - エピクロロヒドリン、塩化メチルによるポリエチレンイミンのアルキル化の生成物、エピクロロヒドリンによるポリアミノアミドのアルキル化の生成物、カチオン性モノマーによるカチオン性ポリアクリルアミド、ジシアンジアミドのホルマリン縮合物、ジシアンジアミド - ポリアルキレンポリアミン重縮合物、天然ベースのカチオン性ポリマーの例としては、部分的に脱アセチル化したキチン、キトサン、及びキトサン塩が挙げられる。合成ポリペプチド、例えばポリアスパラギン、ポリリシン、ポリグルタミン、およびポリアルギニンが挙げられる。

40

【0026】

中でも、第一級アミノ基、または第二級アミノ基を有するカチオン性高分子化合物の力

50

チオン化剤を用いることがより好ましい。

【0027】

カチオン性高分子化合物の数平均分子量は500以上5000以下であることがさらに好ましい。数平均分子量が5000を上回ると、分散性が悪くなるとともにグラフェンにカチオン性高分子が厚く覆われ、最終的に得られる電極材料の導電性を悪化させる場合がある。一方、数平均分子量が500を下回ると、グラフェン同士が凝集する傾向にあり、分散性が悪化する傾向にある。カチオン性高分子化合物の数平均分子量は、1000以上4000以下であることがより好ましく、2000以上3000以下が最も好ましい。

【0028】

本発明において、表面処理剤がグラフェンに付着してなる、とは、グラフェン粉末を質量比100倍の水に分散して過する洗浄を5回以上繰り返し、その後凍結乾燥、スプレードライ等の方法で乾燥させた後に、当該表面処理剤が表面処理グラフェン中に残存していることをいう。表面処理剤が残存していることは、乾燥後のグラフェン粉末をTOF-SIMS測定をした時に、正二次イオンスペクトルで表面処理剤分子がプロトン付加分子の形で検出できることで確認できる。表面処理剤が中和塩の場合は、アニオン分子が除去された表面処理剤分子にプロトンが付加した形で検出することができる。

10

【0029】

本発明のグラフェン粉末の、BET測定法によって測定される比表面積（以下、単に「比表面積」ということがある。）は、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。グラフェンの比表面積はグラフェンの厚さとグラフェンの剥離度を反映しており、大きいほどグラフェンが薄く、剥離度が高いことを示している。グラフェンの比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると導電性ネットワークを形成することが難しくなる傾向があり、 $250\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと分散性が低下する傾向がある。グラフェンの比表面積は、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。また、同様に $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。なお、BET測定法は、グラフェン粉末に対してJIS Z 8830:2013内に記載の方法で行い、吸着ガス量の測定方法はキャリアガス法で、吸着データの解析は一点法で行うものとする。

20

【0030】

本発明のグラフェン粉末は、窒素原子を含むことが分散性の上で好ましく、本発明のグラフェン粉末の、X線光電子分光法により測定される炭素に対する窒素の元素比（N/C比）は、0.005以上0.020以下であることが好ましく、0.008以上0.015以下であることがさらに好ましい。

30

本発明のグラフェン粉末をX線光電子分光法で測定すると284 eV付近に炭素に由来するC 1sピークが検出され、402 eV付近に窒素に由来するN 1sピークが検出される。

グラフェン粉末表面の窒素原子は、本発明の表面処理剤に含まれる窒素に主として由来するものである。グラフェンのN/C比が0.020を超えると、窒素原子がグラフェン共役構造を置換するため低導電性になりやすい。なお、N/C比は、C 1sピークとN 1sピークのピーク面積から求めることができる。

40

【0031】

X線光電子分光法では、グラフェン粉末を高真空チャンバー付の測定室に導入し、超高真空中に置いた試料表面に軟X線を照射し、表面から放出される光電子をアナライザーで検出する。この光電子をワイドスキャンおよびナロースキャンで測定し、物質中の束縛電子の結合エネルギー値を求めることで、物質表面の元素情報が得られる。さらに、グラフェン粉末中に含まれる表面処理剤の化学構造は、TOF-SIMSにより特定することが可能である。なお、表面処理剤の定量は、グラフェン粉末を、重量比100倍の水に分散して過する洗浄工程を5回以上繰り返し、その後凍結乾燥して得たサンプルを用いて行う。

【0032】

50

表面処理剤をグラフェンに付着させる手法は特に限定されず、表面処理剤とグラフェンを直接混合するか、または表面処理剤と酸化グラフェンを混合した後に酸化グラフェンを還元しても良い。

【0033】

このような分散性、および電気化学的安定性に優れるグラフェン粉末を電極材料、特にリチウムイオン電池用電極材料に用いることで、高いレート特性、およびサイクル特性が得られる。

【0034】

＜グラフェン粉末の製造方法＞

本発明のグラフェン粉末は、一例として、酸化グラフェンと、表面処理剤とを混合した後に、酸化グラフェンを還元処理することを含む製造方法によって製造することができる。

10

【0035】

〔酸化グラフェン〕

酸化グラフェンの作製法に特に限定は無く、ハマーズ法等の公知の方法を使用できる。また市販の酸化グラフェンを購入してもよい。酸化グラフェンの作製方法として、ハマーズ法を用いる場合を以下に例示する。

【0036】

黒鉛（石墨粉）と硝酸ナトリウムを濃硫酸中に入れて攪拌しながら、過マンガン酸カリウムを温度が上がらないように徐々に添加し、25～50℃下、0.2～5時間攪拌反応する。その後イオン交換水を加えて希釈して懸濁液とし、80～100℃で5～50分間反応する。最後に過酸化水素と脱イオン水を加え1～30分間反応して、酸化グラフェン分散液を得る。得られた酸化グラフェン分散液を濾過、洗浄し、酸化グラフェンゲルを得る。この酸化グラフェンゲルを希釈して、表面処理剤との混合処理や還元処理をしても良い。

20

【0037】

酸化グラフェンの原料となる黒鉛は、人造黒鉛、天然黒鉛のどちらでも良いが、天然黒鉛が好ましく用いられる。原料とする黒鉛のメッシュ数は2000以下が好ましく、500以下がさらに好ましい。

【0038】

〔表面処理剤混合工程〕

次に、酸化グラフェンと表面処理剤とを混合する。表面処理剤としては、前述のものを用いる。表面処理剤と酸化グラフェンを混合する手法には特に制限は無く、公知のミキサーや混練機を用いることができる。具体的には、自動乳鉢、三本ロール、ビーズミル、遊星ボールミル、ホモジェナイザー、ホモディスパー（プライミクス社）、フィルミックス（登録商標：プライミクス社）ホモミクサー、プラネタリーミキサー（井上製作所）、二軸混練機などを利用した方法が挙げられる。中でも、ホモジェナイザー・ホモディスパー、ホモミクサー、プラネタリーミキサー、二軸混練機が好適である。

30

【0039】

酸化グラフェンと表面処理剤を良好に混合するには、酸化グラフェンと表面処理剤のいずれもが水溶液中に分散している状態で混合することが好ましい。この際、酸化グラフェンと表面処理剤はいずれも完全に溶解している事が好ましいが、一部が溶解せずに固体のまま分散していても良い。水溶液中に水以外の溶媒が一部含まれていても良く、水以外の溶媒としては、特に限定されるものではないが、極性溶媒が好ましく、エタノール、メタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、或いは上記の混合物等が挙げられる。

40

【0040】

〔還元工程〕

次に、溶媒中で酸化グラフェンを還元する還元工程を行うことでグラフェン粉末/水分

50

散液が得られる。また、前述の表面処理剤混合工程を溶媒中で行う場合には、当該工程の終了後の状態でそのまま還元工程に移るか、あるいは表面処理剤混合工程で用いた溶媒と同じ溶媒で希釈して還元することが好ましい。

【0041】

酸化グラフェンを還元する方法は特に限定されないが、化学還元が好ましい。化学還元の場合、還元剤としては、有機還元剤、無機還元剤が挙げられるが、還元後の洗浄の容易さから無機還元剤がより好ましい。

【0042】

〔洗浄工程〕

還元工程後かつ乾燥工程の前の段階で、還元剤の除去を目的としてグラフェン水分散液を溶媒で希釈し濾過する洗浄工程を行っても良い。洗浄工程で用いる溶媒としては、表面処理剤混合工程で述べたものと同様のものを用いることができる。

【0043】

〔乾燥工程〕

還元工程後または洗浄工程後のグラフェン粉末／水分散液を乾燥処理し溶媒を除去することで本発明のグラフェン粉末を得ることができる。乾燥方法は特に限定されるものではないが、凍結乾燥又はスプレードライなどを好適に用いることができる。

【0044】

＜リチウムイオン電池用導電助剤＞

本発明のグラフェン粉末は、そのままりチウムイオン電池用導電助剤として用いることが可能であるが、導電助剤として用いる場合には、さらにカーボンナノチューブ（カーボンナノファイバーともいう）を含むことが好ましい。グラフェン粉末にカーボンナノチューブを加えることで、グラフェンとカーボンナノチューブが相互作用で吸着するため、グラフェン粉末に吸着したカーボンナノチューブ自体の分散性も向上し、より分散性、および電気化学的安定性に優れるリチウムイオン電池用導電助剤が得られる。グラフェン粉末が電極活物質を被覆することによって電極活物質表面の電子伝導性を向上する傾向にあるのに対し、カーボンナノチューブは活物質間の導電ネットワークを形成する傾向にある。従って、これらの材料を組み合わせることにより、電極全体に渡って良好な導電ネットワークの形成が可能となり、より高いレート特性、およびサイクル特性を得ることが可能になる。

【0045】

カーボンナノチューブの製造方法としては、工業的には気相成長法が好ましく、市販のものを用いることもできる。

【0046】

本発明で用いられるカーボンナノチューブの直径は、3 nm以上50 nm以下であることが好ましく、10 nm以上30 nm以下であることがさらに好ましい。カーボンナノチューブの直径が3 nm未満の場合、ファンデルワールス力による凝集で生じたバンドルをほどくことが困難になるため、分散性が低下する。また、カーボンナノチューブの直径が50 nmを超える場合、導電ネットワークの形成が不十分になるため十分な導電性を付与することができなくなる。なお、カーボンナノチューブの直径とはカーボンナノチューブの繊維径（外径）であり、電界放出型走査顕微鏡（FE-SEM）により任意のカーボンナノチューブ50個の外径を測定し、算術平均により求めることができる。

【0047】

カーボンナノチューブの繊維長は、10 μm以上50 μm以下であることが好ましく、20 μm以上50 μm以下であることがさらに好ましい。繊維長は、10 μmを下回ると、電極膜厚方向の導電ネットワークの形成が不十分になる傾向がある。また、繊維長は、50 μmを超えると、カーボンナノチューブ同士が絡み合い、凝集する傾向にある。なお、カーボンナノチューブの繊維長は電界放出型走査顕微鏡（FE-SEM）により任意のカーボンナノチューブ50個の長さを測定し、算術平均により求めることができる。

【0048】

本発明で用いられるカーボンナノチューブの比表面積は、 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましい。 $90\text{ m}^2/\text{g}$ を下回ると、導電性ネットワークを形成することが難しくなる傾向があり、 $350\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、溶剤に分散させてスラリーを作製した際の溶剤量が増加してしまい、電極形成時の密着性が低下する。なお、BET測定法は、カーボンナノチューブに対してJIS Z 8830:2013内に記載の方法で行い、吸着ガス量の測定方法はキャリアガス法で、吸着データの解析は一点法で行うものとする。

【0049】

本発明で用いられるカーボンナノチューブが官能基化されている場合、電気化学的特性に影響を及ぼす可能性があるため、カーボンナノチューブは官能基化されていないことが好ましい。官能基化されているかどうかは、X線光電子分光法により測定される炭素元素に対する、炭素元素以外の元素比が、5%以下であることが好ましく、1%以下であることがさらに好ましい。

10

【0050】

< グラフェン粉末 / 有機溶媒分散液 >

本発明のグラフェン粉末 / 有機溶媒分散液は、本発明のグラフェン粉末が有機溶媒に分散した分散液である。グラフェンを分散させる有機溶媒としては、1 - プロパノール、2 - プロパノール、N - メチルピロリドン、 γ - ブチロラクトン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、 γ - ブチロラクトン或いは上記の混合物などが例示できる。

20

【0051】

グラフェン粉末 / 有機溶媒分散液の固形分率は、0.3質量%以上40質量%以下であることが好ましい。固形分率は20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましく、7質量%以下が一層好ましく、5質量%以下が特に好ましい。また、固形分率は0.7質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることがさらに好ましい。固形分率が5質量%以下であると、流動性が出やすく取り扱い性に優れる。固形分率が40質量%を超えると、分散液中でグラフェンのスタックが起こりやすくなり、良好な分散状態を維持しにくく、0.3質量%未満であると、電極ペーストの製造に用いた際、分散液中の溶媒により電極ペーストの固形分率が下がり粘度が低下するため、塗工性が悪化する傾向がある。

30

【0052】

グラフェン粉末 / 有機溶媒分散液の固形分率は、グラフェン粉末 / 有機溶媒分散液から溶媒を乾燥させた後の重量を測定し、測定値をグラフェン粉末 / 有機溶媒分散液自体の重量で除すことで算出できる。具体的には、グラフェン粉末 / 有機溶媒分散液1g程度を重量既知のガラス基板上に付着させ、120℃に温度調整したホットプレート上で1.5時間加熱して溶媒を揮発させた際に残存したグラフェンの重量を測定する（後述のカーボンナノチューブを含む態様の場合、グラフェンとカーボンナノチューブの合計重量を測定する。）。

【0053】

有機溶媒への分散方法は特に限定されるものではなく、ブラネタリーミキサー（井上製作所）、ホモディスペー（プライミクス社）、フィルミックス（登録商標：プライミクス社）などを例示できる。中でも薄膜旋回方式、ローター / ステーター式、メディアミル式を採用したものが好ましい。このようなミキサーとしては、例えば、フィルミックス（登録商標）30 - 30型（プライミクス社）、クレアミックス（登録商標）CLM - 0.8S（エム・テクニク社）、ラボスター（登録商標）ミニLMZ 015（アシザワ・ファインテック社）、スーパーシェアミキサーSDRT 0.35 - 0.75（佐竹化学機械工業社）などが挙げられる。

40

【0054】

また、本発明のグラフェン粉末 / 有機溶媒分散液は、さらに前述のカーボンナノチューブを含むものであってもよい。この場合、固形分率はグラフェンとカーボンナノチューブ

50

を合わせた固形分の含有率である。

【0055】

グラフェン粉末とカーボンナノチューブの混合方法は、特に限定されるものではないが、溶媒存在化で分散させることが好ましい。一例として、還元工程後または洗浄工程後のグラフェン粉末/水分散液に市販のカーボンナノチューブを加え、グラフェンカーボンナノチューブ/水分散液の固形分率は、0.3質量%以上40質量%以下に調整し、薄膜旋回方式、ローター/ステーター式、メディアミル式を採用した装置により分散させる。このようなミキサーとしては、例えば、フィルミックス(登録商標)30-30型(プライミックス社)、クレアミックス(登録商標)CLM-0.8S(エム・テクニク社)、ラポスター(登録商標)ミニLMZ015(アシザワ・ファインテック社)、スーパーシエアミキサーSDRT0.35-0.75(佐竹化学機械工業社)などが挙げられる。

10

【0056】

<グラフェン-電極活物質複合体粒子>

本発明のグラフェン粉末およびグラフェン粉末/有機溶媒分散液の用途は限定されるものではないが、一例として、グラフェンとリチウムイオン電池電極活物質粒子等の電極活物質粒子を複合化する際に有益に用いられる。ここにおいて複合化とは、電極活物質粒子の表面にグラフェンが接した状態を維持せしめることを意味する。複合化の態様としては、グラフェンと電極活物質粒子を一体として造粒したものや、電極活物質粒子の表面にグラフェンを付着せしめたものが挙げられる。

20

【0057】

グラフェン-電極活物質複合体粒子の製造に適用する場合、活物質としては、正極活物質、負極活物質のいずれであってもよい。すなわち、本発明のグラフェン粉末およびグラフェン粉末/有機溶媒分散液は、正極の製造にも負極の製造にも用いることができる。リチウムイオン電池電極活物質粒子に適用する場合、正極活物質は特に限定はされないが、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、スピネル型マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)、あるいは、コバルトをニッケル、マンガで一部置換した三元系($\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$)、スピネル型マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)などのリチウムと遷移金属の複合酸化物、リン酸鉄リチウム(LiFePO_4)などのオリビン系(リン酸系)活物質、 V_2O_5 等の金属酸化物や TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 などの金属化合物等などが挙げられる。負極活物質としては、特に限定されないが、天然黒鉛、人造黒鉛、ハードカーボンなどの炭素系材料、 SiO や SiC 、 SiOC 等を基本構成元素とするケイ素化合物、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、リチウムイオンとコンバージョン反応しうる酸化マンガン(MnO)や酸化コバルト(CoO)などの金属酸化物などが挙げられる。

30

【0058】

グラフェン-電極活物質複合体粒子は、本発明のグラフェン粉末またはグラフェン粉末/有機溶媒分散液と活物質粒子とを混合した後に、スプレードライ、凍結乾燥などの手法で乾燥することにより作製することができる。グラフェン粉末またはグラフェン粉末/有機溶媒分散液と活物質粒子とを混合する方法としては、三本ロール、湿式ピーズミル、湿式遊星ボールミル、ホモジェナイザー、プラネタリーミキサー、二軸混練機などを利用した方法が挙げられる。

40

【0059】

また、本発明のグラフェン粉末に加え、さらに前述のカーボンナノチューブが複合化してなる電極活物質複合体粒子は好ましい態様である。この場合、グラフェン-電極活物質複合体粒子は、前述のグラフェン粉末にさらにカーボンナノチューブを加えた粉末や、前述のグラフェン粉末/有機溶媒分散液にさらにカーボンナノチューブを加えた分散液を用いることで作製することができる。

【0060】

<電極ペースト>

本発明のグラフェン粉末およびグラフェン粉末/有機溶媒分散液は、リチウムイオン電

50

池用電極等の製造に用いられる電極ペーストの製造に用いることもできる。すなわち、電極活物質、バインダーおよび導電助剤としての本発明のグラフェン粉末またはグラフェン粉末／有機溶媒分散液を、必要に応じて適量の溶媒を加えた上で混合することにより、電極ペーストを調製することができる。

【0061】

リチウムイオン電池の電極ペーストの製造に適用する場合の電極活物質としては、前述のグラフェン・活物質複合体粒子の製造方法で述べたものと同様の活物質を用いることができる。

【0062】

バインダーとしては、特に限定されないが、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）などのフッ素系重合体、あるいはスチレンブタジエンゴム（S B R）、天然ゴムなどのゴム、カルボキシメチルセルロース等の多糖類、ポリイミド前駆体および／またはポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル等が挙げられる。これらは2種以上の混合物として用いてもよい。

【0063】

導電助剤は、本発明のグラフェン粉末およびグラフェン粉末／有機溶媒分散液に含まれるグラフェンのみであってもよいし、更に別に追加の導電助剤を添加しても良い。追加の導電助剤としては、特に限定されないが、例えば、ファーネスブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、アセチレンブラック等のカーボンブラック類、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト類、炭素繊維および金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウムおよび銀等の金属粉末類などが挙げられる。なかでも、炭素繊維として前述のカーボンナノチューブを添加した電極ペーストは特に好ましい態様である。

【0064】

追加的に使用される溶媒としては、N M P、 γ -ブチロラクトン、水、ジメチルアセトアミドなどが挙げられ、N M Pを用いることが最も好ましい。

【0065】

<電極の製造方法>

上記の電極ペーストを集電箔に塗布し、乾燥した後、プレス機を用いてプレスを行うことにより二次電池用電極を製造することができる。集電体としては、金属箔あるいは金属メッシュが好ましく用いられ、特に正極ではアルミニウム箔が、負極には銅箔が好ましく用いられる。

【0066】

なお、電極からの使用されているグラフェン粉末の分離は、一例として以下のように行うことができる。まず電池をA r グローブボックス内で解体し、電極をジメチルカーボネートで洗浄し、A r グローブボックスのサイドボックス内で1時間真空乾燥を行う。次にスパチュラを用いて、集電箔から合剤層を剥離し、得られた粉体を、N - メチルピロリドン（N M P）や水などの溶媒に溶解させ、ろ過を行うことでろ物（活物質、導電助剤、溶媒）とろ液（溶媒、その他）に分離する。得られたろ物を真空乾燥させ、再びろ物重量に対して5倍量の溶媒を添加し、フィルミックス（登録商標）30 - 30型（プライミクス社）あるいは湿式ジェットミル等の強いせん断力がかかる装置を用いて二次電池用活物質と導電助剤を分離させる。得られた処理物を乾燥、重量測定後、塩酸および硝酸などの酸を用いることで二次電池用活物質を溶解し、ろ過を行うことでろ物（導電助剤）とろ液（電極活物質の溶解物、水）に分離する。さらにろ物を水で洗浄後、乾燥することでグラフェン粉末を得ることができる。

【実施例】

【0067】

〔測定例1：X線光電子測定〕

各サンプルのX線光電子測定はQ u a n t e r a S X M（P H I社製）を使用し、励起X線は、m o n o c h r o m a t i c A l K 1, 2線（148

10

20

30

40

50

6.6 eV) であり、X線径は200 μm、光電子脱出角度は45°である。炭素原子に基づくC 1sメインピークを284.3 eVとし、窒素原子に基づくN 1sピークを402 eV付近のピークに帰属し、各ピークの面積比からN/C比を求めた。測定は、下記実施例で作製したグラフェン粉末に対して行った。

【0068】

〔測定例2：比表面積の評価〕

グラフェンの比表面積測定はHM Model - 1210 (Mac sorb社製) を使用して測定した。測定はJIS Z 8830:2013に準拠し吸着ガス量の測定方法はキャリアガス法で、吸着データの解析は一点法で測定した。脱気条件は、100 × 180分とした。測定は、下記実施例で調製したグラフェン粉末に対して行った。

10

【0069】

〔測定例3：グラフェンの厚み〕

グラフェン粉末を、NMPを用いて0.002質量%にまで希釈した。この時、グラフェン粉末についてはフィルミックス(登録商標)30-30型(プライミクス社)で回転速度40m/s(せん断速度：毎秒40000)で60秒処理した。希釈液をマイカ基板上に滴下、乾燥し、基板上に付着させた。基板上のグラフェンを、原子間力顕微鏡(Dimension Icon; Bruker社)で観察して、グラフェンの厚みをランダムに50個測定し、平均値を求めた。一小片で厚みにバラつきがあった場合は面積平均を求めた。

20

【0070】

〔測定例4：グラフェンの面方向の大きさ〕

グラフェン粉末を、NMP溶媒を用いて0.002質量%に希釈した。この時、グラフェン粉末についてはフィルミックス(登録商標)30-30型(プライミクス社)で回転速度40m/s(せん断速度：毎秒40000)で60秒処理した。希釈液をガラス基板上に滴下、乾燥し、基板上に付着させた。基板上のグラフェンをキーエンス社製レーザー顕微鏡VK-X250で観察して、グラフェンの小片の最も長い部分の長さ(長径)と最も短い部分の長さ(短径)をランダムに50個測定し、(長径+短径)/2で求められる数値を50個分平均して求めた。

【0071】

〔測定例5：サイクリックボルタンメトリー測定〕

サイクリックボルタンメトリー(CV)測定は、各実施例、比較例において特に記載した場合を除き、以下のように測定した。

30

【0072】

各実施例、比較例で調製したグラフェン粉末2重量部、NMPを98重量部配合したものをフィルミックス(登録商標)30-30型(プライミクス社)で回転速度40m/s(せん断速度：毎秒40000)で60秒処理し、分散液とした。この分散液をグラフェン固形分として80重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン20重量部を配合し、溶媒としてNMPを加えて、全体の固形分率を26質量%に調整したものをあわとり練太郎(登録商標)ARE-310(シンキー社)を用いて2000rpmで5分処理して電極ペーストを得た。

40

【0073】

グラフェン粉末から作製した上述の電極ペーストをアルミニウム箔(厚さ18 μm)にドクターブレードを用いて乾燥後の塗布目付けが0.1mg/cm²(アルミニウム箔除く)となるように調整して塗布し、80 15分間乾燥後、120 2時間の真空乾燥を行い、電極板を得た。

【0074】

作製した電極板を直径15.9mmに切り出して正極とし、対極として金属リチウムからなる負極を用いた。直径17mmに切り出したセルガード#2400(セルガード社製)をセパレータとし、LiPF₆を1M含有するエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=7:3の溶媒を電解液として、2032型コイン電池を作製した。

50

作製したコイン電池を用いてC V測定を行った。C V測定条件は、電位範囲2.0 V ~ 5.0 V (vs Li / Li+)、掃引速度1 mV / secとした。1サイクル目はOCVから正の電位方向へ掃引し、その際、電流値 2.0×10^{-5} A / cm²に到達した時の電位を酸化電位とした。

【0075】

[測定例6：電池性能評価]

放電容量は、各実施例、比較例において特に記載した場合を除き、以下のように測定した。

【0076】

各実施例、比較例で調製したグラフェン粉末(カーボンナノチューブを混合した実施例においてはグラフェン粉末とカーボンナノチューブの合計)を2重量部、NMPを98重量部配合したものをフィルミックス(登録商標)30-30型(プライミクス社)で回転速度40 m / s(せん断速度：毎秒40000)で60秒処理し、分散液とした。この分散液をグラフェン固形分として0.75重量部、電極活物質としてLiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂を97重量部、追加の導電助剤としてアセチレンブラックを0.75重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン1.5重量部、溶媒としてNMPを40重量部配合したものをプラネタリーミキサーで混合して電極ペーストを得た。

10

【0077】

グラフェン粉末から作製した上述の電極ペーストをアルミニウム箔(厚さ18 μm)にドクターブレード(300 μm)を用いて塗布し、80 15分間乾燥後、120 2時間の真空乾燥を行い電極板を得た。

20

【0078】

作製した電極板を直径15.9 mmに切り出して正極とし、対極として黒鉛98重量部、カルボキシメチルセルロースナトリウム1重量部、SBR水分散液1重量部からなる負極を直径16.1 mmに切り出して用いた。直径17 mmに切り出したセルガード#2400(セルガード社製)をセパレータとし、LiPF₆を1 M含有するエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=7：3の溶媒を電解液として、2032型コイン電池を作製した。上限電圧4.2 V、下限電圧3.0 Vでレート0.1 C、1 C、5 Cの順に充放電測定を各3回ずつ行った後、1 Cでさらに491回、計500回の充放電測定を行った。レート1 Cの3回目、レート5 Cの3回目、その後のレート1 Cの491回目(計500回目)のそれぞれの放電容量を測定した。

30

【0079】

[実施例1]

1500メッシュの天然黒鉛粉末(上海一帆石墨有限公司)を原料として、氷浴中の10 gの天然黒鉛粉末に、220 mlの98%濃硫酸、5 gの硝酸ナトリウム、30 gの過マンガン酸カリウムを入れ、1時間機械攪拌し、混合液の温度は20 以下で保持した。この混合液を氷浴から取り出し、35 水浴中で4時間攪拌反応し、その後イオン交換水500 mlを入れて得られた懸濁液を90 で更に15分反応を行った。最後に600 mlのイオン交換水と50 mlの過酸化水素を入れ、5分間の反応を行い、酸化グラフェン分散液を得た。熱いうちにこれを濾過し、希塩酸溶液で金属イオンを洗浄し、イオン交換水で酸を洗浄し、pHが7になるまで洗浄を繰り返して酸化グラフェンゲルを調製した。調製した酸化グラフェンゲルの、X線光電子分光法により測定される酸素原子の炭素原子に対する元素比は0.53であった。

40

【0080】

このように調製した酸化グラフェンゲルを、イオン交換水で濃度30 mg / mlに希釈し、超音波洗浄機で30分処理し、均一な酸化グラフェン分散液を得た。

【0081】

当該酸化グラフェン分散液20 mlと、表面処理剤として0.3 gの3-クロロアニリン塩酸塩を混合し、ホモディスパー2.5型(プライミクス社)を用いて回転数3000 rpmで60分処理した。当該処理後に酸化グラフェン分散液をイオン交換水で5 mg /

50

m l に希釈し、希釈した分散液 2 0 m l に 0 . 3 g の亜ジチオン酸ナトリウムを入れて、4 0 で 1 時間還元反応を行った。その後、減圧吸引濾過器で濾過し、さらに水で 0 . 5 質量%まで希釈して吸引濾過する洗浄工程を 5 回繰り返して洗浄して、グラフェン水分散液を得た。得られたグラフェン水分散液を凍結乾燥し、グラフェン粉末を得た。

【 0 0 8 2 】

[実施例 2]

表面処理剤を 0 . 3 g のベンジルアミン塩酸塩に変えた以外は実施例 1 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【 0 0 8 3 】

[実施例 3]

表面処理剤を 0 . 3 g の 2 - フェニルエチルアミン塩酸塩に変えた以外は実施例 1 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【 0 0 8 4 】

[実施例 4]

表面処理剤を 0 . 3 g の 1 - ナフチルアミン塩酸塩に変えた以外は実施例 1 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【 0 0 8 5 】

[実施例 5]

表面処理剤を 0 . 3 g の 3 - クロロアニリン塩酸塩に変えた以外は実施例 1 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【 0 0 8 6 】

[実施例 6]

表面処理剤を 0 . 3 g のベンジルアミン塩酸塩に変えた以外は実施例 1 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【 0 0 8 7 】

[実施例 7]

表面処理剤を 0 . 3 g の 2 - フェニルエチルアミン塩酸塩に変えた以外は実施例 1 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【 0 0 8 8 】

[実施例 8]

表面処理剤を 0 . 3 g の 1 - ナフチルアミン塩酸塩に変えた以外は実施例 1 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【 0 0 8 9 】

[実施例 9]

表面処理剤を 0 . 3 g のアミノプロピルトリメトキシシランに変えた以外は実施例 1 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【 0 0 9 0 】

[実施例 1 0]

表面処理剤を 0 . 3 g の N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランに変えた以外は実施例 1 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【 0 0 9 1 】

[実施例 1 1]

表面処理剤を 0 . 3 g のポリエチレンイミン (数平均分子量 5 0 0) に変えた以外は実施例 1 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【 0 0 9 2 】

[実施例 1 2]

表面処理剤を 0 . 3 g のポリエチレンイミン (数平均分子量 1 0 0 0) に変えた以外は実施例 1 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【 0 0 9 3 】

[実施例 1 3]

10

20

30

40

50

表面処理剤を0.3gのポリエチレンイミン(数平均分子量2000)に変えた以外は実施例1と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【0094】

[実施例14]

表面処理剤を0.3gのポリエチレンイミン(数平均分子量5000)に変えた以外は実施例1と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【0095】

[実施例15]

実施例1と同様にして得たグラフェン粉末にN-メチルピロリドンを加え、固形分率0.5%にした後、ホモディスパー2.5型(プライミクス社)を用いて回転数3000rpmで60分処理し、グラフェン粉末/有機溶媒分散液を得た。グラフェン粉末/有機溶媒分散液と、電極活物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を固形分で3:100となるように混合した後、固形分率が10質量%となるようNMPで希釈してフィルミックス(登録商標)(30-30型、プライミクス社)を用いて回転速度40m/s(せん断速度:毎秒40000)で60秒処理した。処理物をスプレードライで入口温度250、出口温度160で乾燥させ、グラフェンと電極活物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ との複合体粒子(グラフェン-電極活物質複合体粒子)を得た。

10

【0096】

正極の電極活物質として当該複合体粒子を用い(97重量部)、グラフェン粉末を添加しなかった以外は測定例6と同様にして電池性能評価を行った。

20

【0097】

[実施例16]

表面処理剤を0.3gのベンジルアミン塩酸塩に変えた以外は実施例15と同様にして、グラフェン-電極活物質複合体粒子を得、電池特性評価を行った

[実施例17]

表面処理剤を0.3gの2-フェニルエチルアミン塩酸塩に変えた以外は実施例15と同様にして、グラフェン-電極活物質複合体粒子を得、電池特性評価を行った。

【0098】

[実施例18]

表面処理剤を0.3gの1-ナフチルアミン塩酸塩に変えた以外は実施例15と同様にして、グラフェン-電極活物質複合体粒子を得、電池特性評価を行った。

30

【0099】

[実施例19]

実施例3と同様にして、グラフェン粉末を調製した。さらにCnano社製カーボンナノチューブ(CNT)Flotube9110(直径10nm、繊維長10 μm 、比表面積220 m^2/g)をグラフェン粉末と等量乳鉢で混合し、本発明のグラフェン粉末に加え、さらにカーボンナノチューブを含む導電助剤を調製した。

【0100】

[実施例20]

実施例3と同様にして、グラフェン粉末を調製した。さらにCnano社製カーボンナノチューブFlotube7010(直径11nm、繊維長18 μm 、比表面積220 m^2/g)をグラフェン粉末と等量乳鉢で混合し、本発明のグラフェン粉末に加え、さらにカーボンナノチューブを含む導電助剤を調製した。

40

【0101】

[実施例21]

実施例3と同様にして、グラフェン粉末を調製した。さらにTimesnano社製カーボンナノチューブTNM8(直径50nm、繊維長10 μm 、比表面積60 m^2/g)をグラフェン粉末と等量乳鉢で混合し、本発明のグラフェン粉末に加え、さらにカーボンナノチューブを含む導電助剤を調製した。

【0102】

50

[実施例 2 2]

実施例 3 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。さらに Times nano 社製カーボンナノチューブ TND (直径 3 nm、繊維長 50 μ m、比表面積 340) をグラフェン粉末と等量乳鉢で混合し、本発明のグラフェン粉末に加え、さらにカーボンナノチューブを含む導電助剤を調製した。

【 0 1 0 3 】

[実施例 2 3]

実施例 2 2 と同様にして得たリチウムイオン電池用導電助剤に N - メチルピロリドンを加え、固形分率 0 . 5 % にした後、ホモディスパー 2 . 5 型 (プライミクス社) を用いて回転数 3 0 0 0 r p m で 6 0 分処理し、グラフェン カーボンナノチューブ / 有機溶媒分散液を得た。グラフェン カーボンナノチューブ / 有機溶媒分散液と、電極活物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を固形分で 3 : 1 0 0 となるように混合した後、固形分率が 1 0 質量 % となるよう NMP で希釈してフィルミックス (登録商標) (3 0 - 3 0 型、プライミクス社) を用いて回転速度 4 0 m / s (セン断速度 : 毎秒 4 0 0 0 0) で 6 0 秒処理した。処理物をスプレードライで入口温度 2 5 0 、出口温度 1 6 0 で乾燥させ、グラフェンと電極活物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ との複合体粒子 (リチウムイオン電池用導電助剤 - 電極活物質複合体粒子) を得た。

10

【 0 1 0 4 】

正極の電極活物質として当該複合体粒子を用い (9 7 重量部)、導電助剤としてグラフェン粉末を添加しなかった以外は測定例 6 と同様にして電池性能評価を行った。

20

【 0 1 0 5 】

[実施例 2 4]

実施例 3 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。さらに昭和電工社製気相成長型炭素繊維 VGCF-H (直径 1 5 0 nm、長さ 1 5 μ m、比表面積 1 3 m² / g) をグラフェン粉末と等量乳鉢で混合し、本発明のグラフェン粉末に加え、さらにカーボンナノチューブを含む導電助剤を調製した。

【 0 1 0 6 】

[実施例 2 5]

実施例 3 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。さらにライオン社製ケッチェンブラック EC600JD (比表面積 1 4 0 0 m² / g) をグラフェン粉末と等量乳鉢で混合し、本発明のグラフェン粉末に加え、さらにケッチェンブラックを含む導電助剤を調製した。

30

【 0 1 0 7 】

[実施例 2 6]

実施例 3 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。さらにライオン社製ケッチェンブラック EC300J (比表面積 8 0 0 m² / g) をグラフェン粉末と等量乳鉢で混合し、本発明のグラフェン粉末に加え、さらにケッチェンブラックを含む導電助剤を調製した。

【 0 1 0 8 】

[実施例 2 7]

実施例 3 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。さらに CABOT 社製カーボンブラック VULCAN XC - 7 2 (比表面積 2 5 4 m² / g) をグラフェン粉末と等量乳鉢で混合し、本発明のグラフェン粉末に加え、さらにカーボンブラックを含む導電助剤を調製した。

40

【 0 1 0 9 】

[実施例 2 8]

実施例 3 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。さらに IMERYS 社製カーボンブラック SUPER-P Li (比表面積 6 0 m² / g) をグラフェン粉末と等量乳鉢で混合し、本発明のグラフェン粉末に加え、さらにカーボンブラックを含む導電助剤を調製した。

【 0 1 1 0 】

[実施例 2 9]

実施例 3 と同様にして、グラフェン粉末を調製した。さらに日本黒鉛社製黒鉛粉末 J - S P - (比表面積 9 . 5 m² / g) をグラフェン粉末と等量乳鉢で混合し、本発明のグラフ

50

ェン粉末に加え、さらに黒鉛粉末を含む導電助剤を調製した。

【0111】

[比較例1]

表面処理剤を添加しなかった以外は実施例1と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【0112】

[比較例2]

表面処理剤を0.3gのドーパミン塩酸塩に変えた以外は実施例1と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【0113】

[比較例3]

表面処理剤を0.3gのメタクロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム＝クロリドに変えた以外は実施例1と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【0114】

[比較例4]

表面処理剤を0.3gの安息香酸に変えた以外は実施例1と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【0115】

[比較例5]

表面処理剤を0.3gのドデシル硫酸ナトリウムに変えた以外は実施例1と同様にして、グラフェン粉末を調製した。

【0116】

各実施例、比較例のグラフェン粉末の製造条件、物性、それらを用いて作製したリチウムイオン二次電池の電池性能評価を表1、表2および表3に示す。

【0117】

10

20

【表 1】

	グラフェン粉末					サイクリック ボルタメトリー	電池性能評価			
	表面処理剤	N/C比	面方向の大きさ [μm]	厚み [nm]	比表面積 [m ² /g]	酸化電位 [V]	電極中での 存在状態	放電容量1C [mAh/g]	放電容量5C [mAh/g]	放電容量1C (500サイク ル)[mAh/g]
実施例1	3-クロロアニリン塩酸塩	0.014	3.5	17	154	4.3	単体	140	79	102
実施例2	ベンジルアミン塩酸塩	0.013	3.6	17	155	4.4		141	80	102
実施例3	2-フェニルエチルアミン塩酸塩	0.013	3.4	17	156	4.4		141	80	103
実施例4	1-ナフチルアミン塩酸塩	0.012	3.5	18	147	4.3		134	76	97
実施例5	3-クロロアニリン塩酸塩	0.014	3.2	15	154	4.3		150	101	117
実施例6	ベンジルアミン塩酸塩	0.013	3.1	15	155	4.4		151	101	118
実施例7	2-フェニルエチルアミン塩酸塩	0.013	3.1	15	156	4.4		152	102	119
実施例8	1-ナフチルアミン塩酸塩	0.012	3.3	16	147	4.3		146	90	113
実施例9	3-アミノプロピルトリメトキシ シラン	0.014	3.2	14	143	4.8		151	88	105
実施例10	N-(2-アミノエチル)-3-ア ミノプロピルトリメトキシシ ラン	0.013	3.2	13	148	4.8		148	90	108
実施例11	ポリエチレンイミン(分子量500)	0.014	3.1	16	146	4.7		147	81	99
実施例12	ポリエチレンイミン(分子量 1000)	0.014	3.2	14	142	4.7		146	87	105
実施例13	ポリエチレンイミン(分子量 2000)	0.014	3.1	16	145	4.7		148	98	109
実施例14	ポリエチレンイミン(分子量 5000)	0.014	3.1	14	154	4.7		145	80	98
実施例15	3-クロロアニリン塩酸塩	0.014	3.2	15	154	4.3	活物質粒子と 複合化	150	100	125
実施例16	ベンジルアミン塩酸塩	0.013	3.1	15	155	4.4		152	104	128
実施例17	2-フェニルエチルアミン塩酸塩	0.013	3.1	15	156	4.4		153	104	129
実施例18	1-ナフチルアミン塩酸塩	0.012	3.3	16	147	4.3		146	93	122
比較例1	—	0.000	4.1	137	496	5.0以上	単体	57	23	24
比較例2	ドーバミン塩酸塩	0.020	3.5	17	136	4.1		131	68	86
比較例3	タクロイルアミノプロピルトリメ チルアンモニウムクロリド	0.017	4.5	30	154	4.1		99	63	50
比較例4	安息香酸	0.000	5.3	73	200	5.0以上		83	51	20
比較例5	ドデシル硫酸ナトリウム	0.000	4.2	103	250	5.0以上		45	35	13

【 0 1 1 8 】

【表 2】

【表2】	グラフェン粉末					CNT粉末			サイクリック ポルタンメトリー	電極中での 存在状態	電池性能評価		
	表面処理剤	N/C比	面方向の大きさ [μm]	厚み [nm]	比表面積 [m^2/g]	直径 (nm)	繊維長 (μm)	比表面積 [m^2/g]			放電容量1C [mAh/g]	放電容量5C [mAh/g]	放電容量1C (500サイクル) [mAh/g]
実施例19	2-フェニルエチルアルアミン塩酸塩	0.013	3.4	17	156	10	10	220	4.4	単体	145	85	110
実施例20	2-フェニルエチルアルアミン塩酸塩	0.013	3.4	17	156	11	18	220	4.4		147	88	114
実施例21	2-フェニルエチルアルアミン塩酸塩	0.013	3.4	17	156	50	10	60	4.4		143	82	105
実施例22	2-フェニルエチルアルアミン塩酸塩	0.013	3.4	17	156	3	50	340	4.4		146	89	113
実施例23	2-フェニルエチルアルアミン塩酸塩	0.013	3.4	17	156	3	50	340	4.4	活物質粒子と 複合化	152	98	126
実施例24	2-フェニルエチルアルアミン塩酸塩	0.013	3.4	17	156	150	15	13	4.4	単体	145	84	108

【表 3】

実施例	グラフェン粉末					カーボンブラック、黒鉛粉末		サイクルリック ポルタンメトリー	電池性能評価			
	表面処理剤	N/C比	面方向の大きさ [μm]	厚み [nm]	比表面積 [m^2/g]	種類(製法)	比表面積 [m^2/g]		電極中での 存在状態	放電容量1C [mAh/g]	放電容量5C [mAh/g]	放電容量1C (500サイクル) [mAh/g]
実施例25	2-フェニルエチルアミン塩酸塩	0.013	3.4	17	156	ケッチェンブラック	1400	4.4	単体	140	75	89
実施例26	2-フェニルエチルアミン塩酸塩	0.013	3.4	17	156	ケッチェンブラック	800	4.4		139	77	92
実施例27	2-フェニルエチルアミン塩酸塩	0.013	3.4	17	156	カーボンブラック (ファーネス法)	254	4.4		138	78	98
実施例28	2-フェニルエチルアミン塩酸塩	0.013	3.4	17	156	カーボンブラック (ファーネス法)	60	4.4		138	80	99
実施例29	2-フェニルエチルアミン塩酸塩	0.013	3.4	17	156	黒鉛粉末	9.5	4.4		138	73	84

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 B 32/158 (2017.01)	C 0 1 B 32/158	
C 0 1 B 32/174 (2017.01)	C 0 1 B 32/174	

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA11 AA19 AB01 AB07 AC03A AC03B AC07A AC07B AC27A
AC27B AD23 AD24 BA02 BA46 BC41 BC43 CA02 CA16 CB10
CB12 CB13 CB22 CB33 CB35 CB36
5H050 AA12 AA19 BA17 CA01 CA02 CA08 CA09 CB01 CB02 CB08
CB09 DA09 DA10 DA11 EA08 EA09 EA22 EA23 FA18 GA10
GA11 GA22 HA00 HA02 HA04 HA07