

(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
2021年5月20日(20.05.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/095652 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 32/194 (2017.01) *H01M 4/139* (2010.01)
C01B 32/198 (2017.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/041528

(22) 国際出願日: 2020年11月6日(06.11.2020)

(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 2019-206892 2019年11月15日(15.11.2019) JP
特願 2019-206893 2019年11月15日(15.11.2019) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 加藤智博(**KATO, Tomohiro**); 〒5208558 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 Shiga (JP). 竹内孝(**TAKEUCHI, Takashi**); 〒5208558 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 Shiga (JP). 片瀬郁也(**KATASE, Fumiya**); 〒5208558 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 Shiga (JP). 玉木栄一郎(**TAMAKI, Eiichiro**); 〒5208558 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 Shiga (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** GRAPHENE DISPERSION LIQUID AND POSITIVE ELECTRODE PASTE

(54) 発明の名称: グラフェン分散液および正極ペースト

(57) **Abstract:** A graphene dispersion liquid comprising graphene and a solvent, wherein the graphene has an average thickness of 0.3 nm to 10 nm inclusive, the solvent has a dissolution parameter δ of 18 MPa^{0.5} to 28 MPa^{0.5} inclusive, and the viscosity at a shear rate of 10 sec⁻¹ and a temperature of 25 °C is 10,000 mPa・s or less when the concentration of graphene is adjusted to 3% by weight. Provided is a graphene dispersion liquid which has excellent fluidability and dispersibility and enables the formation of a coating film having excellent film uniformity, and also provided is a positive electrode paste which can improve the uniformity of a coating film and the life of a battery.

(57) 要約: グラフェンおよび溶媒を含有するグラフェン分散液であって、前記グラフェンの平均厚みが0.3 nm以上10 nm以下であり、前記溶媒の溶解度パラメーター δ が18 MPa^{0.5}以上28 MPa^{0.5}以下であり、かつ、グラフェン濃度3重量%に調整したときの、剪断速度10 sec⁻¹、温度25 °Cにおける粘度が10,000 mPa・s以下となる、グラフェン分散液。流動性および分散性に優れ、塗膜均一性に優れた塗膜が得られるグラフェン分散液を提供し、これによって塗膜均一性および電池寿命を向上し得る正極ペーストを提供する。

WO 2021/095652 A1

明 細 書

発明の名称： グラフェン分散液および正極ペースト

技術分野

[0001] 本発明は、グラフェン分散液とその製造方法、および正極ペーストに関する。

背景技術

[0002] 近年、グラフェン分散液およびグラフェン含有膜の研究が盛んに行われており、導電インク、配線材料、帯電防止膜、熱伝導膜、バリア膜やリチウムイオン電池用導電助剤への利用が検討されている。

[0003] これらの用途においては、グラフェン分散液に流動性が求められるが、グラフェン分散液は高粘度化しやすい傾向があるため、流動性を高めるためには希釈する必要がある、固形分率を高めることが困難であった。また、グラフェン分散液中においてグラフェンが凝集を生じやすく、塗膜均一性が不十分になることがあった。そこで、グラフェンの分散性をより高めることが求められている。例えば、ナノカーボン物質、有機溶媒、および高分子分散剤を含有するとともに、前記有機溶媒中に前記ナノカーボン物質が分散しているナノカーボン分散液（例えば、特許文献1参照）などが提案されている。また、カーボンナノチューブおよびグラフェンプレートレットを含む分散体（例えば、特許文献2参照）などが提案されている。

[0004] 一方、携帯機器、電気自動車、家庭用蓄電などに用いるリチウムイオン電池には、充放電を繰り返すことによる電池容量の減少を抑制し、電池寿命を向上することが求められている。

[0005] その一手段として、グラフェンが導電助剤として用いられている。導電助剤を用いた技術として、二次電池用活物質およびグラフェンを含む合剤層を有する二次電池用電極であって、合剤層におけるグラフェンの含有量および合剤層の空隙率を規定した二次電池用電極（例えば、特許文献3参照）などが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2019-19155号公報

特許文献2：特表2014-525981号公報

特許文献3：特開2018-174134号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1および2に記載された分散液は、グラフェンの流動性と分散性がなお不十分である課題があった。

[0008] 一方、前述の如く、グラフェン分散液の流動性および分散性に対する課題が影響する用途の例として、リチウムイオン電池が挙げられる。リチウムイオン電池の正極の製造に用いる正極ペーストにおいては、正極ペーストの固形分率を高くすることが好ましい。従って導電助剤も可能な限り高濃度かつ混合しやすい粘度を有することが重要である。また、リチウムイオン電池の電池寿命向上のためには、充放電の繰り返しに伴う導電パスの劣化を抑制することが重要である。そのためには、導電パスを形成する導電助剤が、正極ペーストを構成する他の材料、例えば正極活物質等と均一に混合され、均質かつ安定な塗膜を形成することが重要であると考えられる。以上のことから、正極ペーストの製造に用いるグラフェン分散液には、グラフェンの分散性が高く、かつ混合しやすい粘度を有することが求められる。

[0009] 特許文献3に記載された二次電池用電極は、グラフェンを用いることにより空隙を生じにくくすることができる。しかしながら、近年、さらなる電池寿命の向上が求められている。また、グラフェン分散液の粘度が高く、流動性の向上が求められていた。

[0010] そこで本発明は、流動性および分散性に優れ、塗膜均一性に優れた塗膜が得られるグラフェン分散液を提供し、これによって塗膜均一性および電池寿命を向上し得る正極ペースト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

[0011] 上記の課題を解決するために、本発明は、グラフェンおよび溶媒を含有するグラフェン分散液であって、前記グラフェンの平均厚みが0.3 nm以上10 nm以下であり、前記溶媒の溶解度パラメーター δ が $18 \text{ MPa}^{0.5}$ 以上 $28 \text{ MPa}^{0.5}$ 以下であり、かつ、グラフェン濃度3重量％に調整したときの、剪断速度 10 sec^{-1} 、温度 25°C における粘度が $10,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下となる、グラフェン分散液である。

発明の効果

[0012] 本発明のグラフェン分散液は流動性に優れ、グラフェンの分散性に優れる。特に、リチウムイオン電池用導電助剤として利用する場合において、本発明のグラフェン分散液は、正極活物質と混合した時のグラフェンの均一性に優れる。また、本発明の正極ペーストは、塗膜均一性に優れ、固形分率を高め、電池寿命を向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0013] まず、本発明のグラフェン分散液について説明する。本発明のグラフェン分散液は、平均厚みが0.3 nm以上10 nm以下のグラフェンおよび溶媒を含有する。

[0014] 平均厚み0.3 nm以上10 nm以下の薄いグラフェンは、柔軟であるため被覆対象の表面に対してよく追従し、導電性や熱伝導性に優れた塗膜を形成しやすい。一方で、薄いグラフェンは凝集を起こしやすいために、従来は、このような薄いグラフェンを用いた場合、グラフェン分散液中における分散性維持が困難であり、また、高粘度化しやすく分散液の流動性が不十分となり、塗膜均一性が低下することがあった。また、かかる分散液を正極ペーストに用いた場合、塗膜均一性低下に起因して電池寿命が低下したり、正極ペーストの固形分率を高くすることが困難であるなどの課題があった。

[0015] 本発明においては、かかる薄いグラフェンとともに、溶解度パラメーター δ が $18 \text{ MPa}^{0.5}$ 以上 $28 \text{ MPa}^{0.5}$ 以下の溶媒を含有することにより、グラフェン濃度3重量％に調整したときの、剪断速度 10 sec^{-1} 、温度 25

℃における粘度が $10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下となる、流動性に優れた分散液を提供することができる。

[0016] 溶解度パラメーター δ は、Hildebrandによって提案された、溶媒－溶質間の溶解度の指標であり、溶媒と溶質の δ の差が小さいほど溶解度が大となる。グラフェンの溶解度が低い場合にはグラフェンが沈降し分散性は低下するが、分散液の粘度は減少する。逆に、溶解度が高い場合には、グラフェンの分散性は向上するが、分散液の粘度は増加する。すなわち、グラフェン分散液においては、粘度と分散性はトレードオフの関係にある。グラフェン濃度3重量％に調整したグラフェン分散液は、剪断速度 10 sec^{-1} 、温度 25°C における粘度が $10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超える、流動性のない粘土状の形態を有していた。

[0017] 本発明により、薄いグラフェンを用いながらも、流動性に優れたグラフェン分散液を提供することができる。本発明のグラフェン分散液を正極ペーストやリチウムイオン電池正極に用いる場合、正極活物質と流動性の高いグラフェン分散液が均一に混合された均一な塗膜が得られやすく、正極ペーストの固形分率を高めることができる。さらに、リチウムイオン電池正極の結着が強化されるために、充放電の繰り返しに伴う導電パスの劣化が抑制され、電池寿命を向上させることができる。

[0018] 本発明のグラフェン分散液は、溶解度パラメーター δ が $18 \text{ MPa}^{0.5}$ 以上 $28 \text{ MPa}^{0.5}$ 以下の溶媒を含有する。かかる範囲の溶解度パラメーター δ を有する溶媒を含有することにより、グラフェンの分散性および流動性を高めることができる。溶解度パラメーター δ が $18 \text{ MPa}^{0.5}$ 未満または $28 \text{ MPa}^{0.5}$ を超える場合、グラフェンに対する溶解度が不十分となり流動性および分散性が低下し、塗膜均一性が低下する。また、正極ペーストの固形分率が低下し、電池寿命が低下する。溶媒の溶解度パラメーター δ は、 $19 \text{ MPa}^{0.5}$ 以上が好ましく、 $20 \text{ MPa}^{0.5}$ 以上がさらに好ましい。一方、溶媒の溶解度パラメーター δ は、 $27 \text{ MPa}^{0.5}$ 以下が好ましく、 $26 \text{ MPa}^{0.5}$ 以下がより好ましい。

[0019] 本発明において、溶媒の溶解度パラメーター δ は、ALLAN F. M. BARTON, Chemical Reviews, 1975, Vol. 75, No. 6 731-753中のTable Vに記載の値を用いることとする。該文献中に記載のない溶媒については、Hildebrandの溶解度パラメーター (Solubility Parameter) の定義に従って、溶媒のモル蒸発熱 ΔH とモル体積 V 、気体定数 R 、温度 T (25℃として298.15 K) より、 $\delta = \{ (\Delta H - RT) / V \}^{0.5}$ によって求めることができる。

[0020] 溶解度パラメーター δ が18 MPa^{0.5}以上28 MPa^{0.5}以下の溶媒としては、例えば、トルエン ($\delta = 18.2$)、スチレン ($\delta = 19.0$)、 α -キシレン ($\delta = 18.0$)、エチルベンゼン ($\delta = 18.0$)、テトラヒドロナフタレン ($\delta = 19.4$)、ジクロロメタン ($\delta = 19.8$)、クロロホルム ($\delta = 19.8$)、クロロベンゼン ($\delta = 19.4$)、フラン ($\delta = 19.2$)、テトラヒドロフラン ($\delta = 18.6$)、1,4-ジオキサン ($\delta = 20.5$)、アセトン ($\delta = 20.3$)、メチルエチルケトン ($\delta = 19.0$)、シクロヘキサノン ($\delta = 20.3$)、ジエチルケトン ($\delta = 18.0$)、イソホロン ($\delta = 18.6$)、アセトアルデヒド ($\delta = 21.1$)、フルフラール ($\delta = 22.9$)、ベンズアルデヒド ($\delta = 19.2$)、 γ -ブチロラクトン ($\delta = 25.8$)、酢酸メチル ($\delta = 19.6$)、酢酸エチル ($\delta = 18.6$)、アセトニトリル ($\delta = 24.3$)、アクリロニトリル ($\delta = 21.5$)、ニトロメタン ($\delta = 26.0$)、ニトロベンゼン ($\delta = 20.5$)、ピリジン ($\delta = 21.9$)、モルホリン ($\delta = 22.1$)、 N -メチルピロリドン ($\delta = 23.1$)、キノリン ($\delta = 22.1$)、 N , N -ジメチルホルムアミド ($\delta = 24.8$)、 N , N -ジメチルアセトアミド ($\delta = 22.1$)、ジメチルスルホキシド ($\delta = 24.5$)、エタノール ($\delta = 26.0$)、1-プロパノール ($\delta = 24.3$)、2-プロパノール ($\delta = 23.5$)、1-ブタノール ($\delta = 23.3$)、2-ブタノール ($\delta = 22.1$)、ベンジルアルコール ($\delta = 22.1$)、乳酸エチル ($\delta = 20.5$)、乳酸 n -ブチル ($\delta = 19.2$)などが挙げられる。これらを

2種以上用いてもよい。なお、2種以上の溶媒を用いる場合、各溶媒の δ にモル比を乗じたものの総和を、混合溶媒の δ とする。これらの中でも、溶解度パラメーター δ が $20\text{ MPa}^{0.5}$ 以上 $26\text{ MPa}^{0.5}$ 以下の溶媒である、1,4-ジオキサン ($\delta = 20.5$)、アセトン ($\delta = 20.3$)、シクロヘキサノン ($\delta = 20.3$)、アセトアルデヒド ($\delta = 21.1$)、フルフラール ($\delta = 22.9$)、 γ -ブチロラクトン ($\delta = 25.8$)、アセトニトリル ($\delta = 24.3$)、アクリロニトリル ($\delta = 21.5$)、ニトロメタン ($\delta = 26.0$)、ニトロベンゼン ($\delta = 20.5$)、ピリジン ($\delta = 21.9$)、モルホリン ($\delta = 22.1$)、N-メチルピロリドン ($\delta = 23.1$)、キノリン ($\delta = 22.1$)、N,N-ジメチルホルムアミド ($\delta = 24.8$)、N,N-ジメチルアセトアミド ($\delta = 22.1$)、ジメチルスルホキシド ($\delta = 24.5$)、エタノール ($\delta = 26.0$)、1-プロパノール ($\delta = 24.3$)、2-プロパノール ($\delta = 23.5$)、1-ブタノール ($\delta = 23.3$)、2-ブタノール ($\delta = 22.1$)、ベンジルアルコール ($\delta = 22.1$) および乳酸エチル ($\delta = 20.5$) から選ばれた溶媒がより好ましい。溶解度パラメーター δ が $21\text{ MPa}^{0.5}$ 以上 $25\text{ MPa}^{0.5}$ 以下の溶媒である、アセトアルデヒド ($\delta = 21.1$)、フルフラール ($\delta = 22.9$)、アセトニトリル ($\delta = 24.3$)、アクリロニトリル ($\delta = 21.5$)、ニトロメタン ($\delta = 26.0$)、ニトロベンゼン ($\delta = 20.5$)、ピリジン ($\delta = 21.9$)、モルホリン ($\delta = 22.1$)、N-メチルピロリドン ($\delta = 23.1$)、キノリン ($\delta = 22.1$)、N,N-ジメチルホルムアミド ($\delta = 24.8$)、N,N-ジメチルアセトアミド ($\delta = 22.1$)、ジメチルスルホキシド ($\delta = 24.5$)、1-プロパノール ($\delta = 24.3$)、2-プロパノール ($\delta = 23.5$)、1-ブタノール ($\delta = 23.3$)、2-ブタノール ($\delta = 22.1$) およびベンジルアルコール ($\delta = 22.1$) から選ばれた溶媒がさらに好ましい。

[0021] 特に、リチウムイオン電池用途においては、バインダーポリマー溶液との親和性の観点から、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン

およびN，N－ジメチルアセトアミドから選ばれた溶媒が好ましい。これらを2種以上含有してもよい。これらの中でも、表面処理剤による分散性向上効果をより効果的に奏する観点から、N－メチルピロリドンがより好ましく、グラフェンに付着された表面処理剤に溶媒和することにより、分散性および流動性をより向上させることができる。

[0022] 本発明のグラフェン分散液の溶媒は、分散液をろ過して固形分を除去し、ろ液をGC－MS分析することによって容易に同定することができる。

[0023] 本発明のグラフェン分散液は、流動性の観点から、粘度が低いことが好ましい。グラフェン分散液の粘度はグラフェン濃度に依存することから、本発明においては、粘度の指標として、グラフェン濃度3重量％に調整したときの粘度を選択し、自重で垂れる程度の剪断速度である 10 s e c^{-1} 、温度 25°C における粘度を測定した。

[0024] 前述のとおり、薄いグラフェンは高粘度化しやすい傾向にあり、グラフェンを3重量％含有する従来の分散液は、 $10,000\text{ m P a} \cdot \text{s}$ を超える粘度になる場合が多い。かかる粘度では、例えば正極ペーストに用いた場合に正極活物質とグラフェンの混合が不十分になり、塗膜均一性、ペーストの固形分率および電池寿命が低下する。本発明のグラフェン分散液は、前述の溶媒を含有することにより流動性を向上させ、グラフェン濃度3重量％に調整したときの、剪断速度 10 s e c^{-1} 、温度 25°C における粘度を $10,000\text{ m P a} \cdot \text{s}$ 以下とすることにより、塗膜均一性を向上させ、正極ペーストの固形分率を高めて電池寿命を向上させることができる。剪断速度 10 s e c^{-1} におけるグラフェン分散液の粘度は、 $5,000\text{ m P a} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、 $3,000\text{ m P a} \cdot \text{s}$ 以下がより好ましく、 $1,000\text{ m P a} \cdot \text{s}$ 以下がさらに好ましい。塗工の容易さの観点から、グラフェン分散液の粘度は $10\text{ m P a} \cdot \text{s}$ 以上が好ましく、 $20\text{ m P a} \cdot \text{s}$ 以上がより好ましく、 $50\text{ m P a} \cdot \text{s}$ 以上がさらに好ましい。ここで、グラフェン分散液の粘度は、 25°C においてブルックフィールド粘度計LV DV III +を用いて、ローターNo. 6、 $1 / \text{s} = 10$ の条件によって測定する。

[0025] なお、グラフェン分散液の粘度は、例えば、前述の好ましい溶媒や後述の高分子添加剤を用いること、グラフェンのN／C比を後述の好ましい範囲に調整することなどにより、前述の範囲に調整することができる。

[0026] <グラフェン>

グラフェンは、導電助剤として薄層形状で単位重量当りの導電および熱伝導パスが多く、塗膜内において良好な導電および熱伝導ネットワークを形成しやすいために有用である。また、グラフェンは、不透過性の薄層形状分子であるため、塗膜中の物質透過性を低減することができ、バリア膜としても有用である。

[0027] グラフェンとは、狭義には1原子の厚さの sp^2 結合炭素原子のシート（単層グラフェン）を指すが、本明細書においては、単層グラフェンが積層した薄片状の形態を持つものも含めてグラフェンと呼ぶ。また、酸化グラフェンも同様に、積層した薄片状の形態を持つものも含めた呼称とする。

[0028] また、本明細書においては、X線光電子分光分析（XPS）によって測定される酸素原子の炭素原子に対する原子割合であるO／C比が0.4を超えるものを酸化グラフェン、0.4以下のものをグラフェンと呼称する。また、酸化グラフェンを還元処理することによって得られる還元型酸化グラフェンであって、O／C比が0.4以下のものもグラフェンと呼称する。

[0029] さらに、グラフェンや酸化グラフェンには分散性の向上等を目的とした表面処理がなされる場合があるが、本明細書においては、このような表面処理剤が付着したグラフェンまたは酸化グラフェンも含めて「グラフェン」または「酸化グラフェン」と呼称するものとする。

[0030] 本発明のグラフェン分散液に用いるグラフェンの平均厚みは、0.3 nm以上10 nm以下である。本発明のグラフェン分散液は、平均厚みがかかる範囲にある薄いグラフェンを用いることにより、導電性を維持しながら正極活物質の表面に対するグラフェンの追従性を向上させ、導電パスを形成しやすくすることができる。グラフェンの平均厚み0.3 nmは、グラフェンの理論上の最小値であり、単層のグラフェンであることを示す。一方、グラフ

エンの平均厚みが10 nmを超えると、分散性が低下し、塗膜均一性が低下する。また、正極活物質表面に対する追従性が低下するため、導電パス形成が不十分になり、電池寿命が短くなる。正極ペーストの流動性をより向上させて固形分率を高めやすくする観点、塗膜均一性をより向上させる観点および導電パスをより効果的に形成し、電池寿命をより向上させる観点から、グラフェンの平均厚みは、8 nm以下が好ましく、6 nm以下がより好ましい。ここで、グラフェン分散液中におけるグラフェンの平均厚みは、グラフェン分散液からグラフェンを採取し、原子間力顕微鏡を用いて、グラフェンが適切に観察できる様に、視野範囲1～10 μm 四方位程度に拡大観察し、無作為に選択した10個のグラフェンについて、それぞれ厚みを測定し、その算術平均値を求めることにより算出することができる。なお、各グラフェンの厚みは、それぞれのグラフェンにおいて無作為に選択した5箇所の厚みの測定値の算術平均値とする。

[0031] グラフェンの、グラフェン層に平行な方向の大きさは、正極ペーストの塗膜均一性を高めるとともに、正極活物質との接触面積を高め、電池寿命をより向上させる観点から、0.1 μm 以上が好ましく、0.5 μm 以上がより好ましく、1 μm 以上がさらに好ましい。一方、グラフェンの、グラフェン層に平行な方向の大きさは、分散性をより向上させ、正極ペーストの流動性を向上させて固形分率を高めやすくする観点および塗膜均一性をより向上させる観点から、100 μm 以下が好ましく、50 μm 以下がより好ましく、20 μm 以下がさらに好ましい。ここで、グラフェン分散液中におけるグラフェンの、グラフェン層に平行な方向の大きさは、グラフェン分散液からグラフェンを採取し、電子顕微鏡を用いて、グラフェンが適切に視野に収まる様に、倍率1,500～50,000倍に拡大観察し、無作為に選択した10個のグラフェンについて、グラフェン層に平行な方向の最も長い部分の長さ（長径）と最も短い部分の長さ（短径）をそれぞれ測定し、（長径＋短径）／2で求められる数値の算術平均値を求めることにより算出することができる。なお、グラフェンの、グラフェン層に平行な方向の大きさは、酸化グ

ラフェンまたは還元後のグラフェンを後述の方法により微細化することにより、前述の範囲に容易に調整することができる。また、所望の大きさの市販の酸化グラフェンやグラフェンを用いてもよい。

[0032] グラフェンの、X線光電子分光法により測定される炭素に対する酸素の元素比（O／C比）は、残存官能基により分散性をより向上させ、正極ペーストの塗膜均一性をより向上させる観点から、0.05以上が好ましく、0.07以上がより好ましく、0.08以上がさらに好ましい。一方、グラフェン分散液の流動性をより向上させる観点および還元により π 電子共役構造を復元して導電性をより高め、塗膜均一性および電池寿命をより向上させる観点から、O／C比は、0.35以下が好ましく、0.20以下がより好ましく、0.15以下がさらに好ましい。ここで、グラフェン分散液中におけるグラフェンのO／C比は、グラフェン分散液からグラフェンを採取し、X線光電子分光分析（XPS）を用いて測定することができる。284.3 eV付近のピークを炭素原子に基づくC 1 sメインピークに帰属し、533 eV付近のピークを酸素原子に基づくO 1 sピークに帰属し、各ピークの面積比からO／C比を算出し、得られた値の小数点第3位を四捨五入して小数点第2位まで求める。なお、グラフェンのO／C比は、例えば、化学剥離法を用いた場合は、原料となる酸化グラフェンの酸化度や、還元反応条件による還元度の調整により、前述の範囲に容易に調整することができる。また、所望のO／C比を有する市販の酸化グラフェンやグラフェンを用いてもよい。

[0033] 前述の如く、グラフェンや酸化グラフェンには表面処理がなされる場合があり、特に窒素原子を含む表面処理剤は、後述する溶解度パラメーター δ が $18 \text{ MPa}^{0.5}$ 以上 $28 \text{ MPa}^{0.5}$ 以下の範囲の溶媒中において、グラフェンの分散性を高めやすい傾向がある。さらに、表面処理剤は、後述するポリビニルアルコールとの相互作用を高め、分散性向上の効果をより高めると共に、リチウムイオン電池正極に用いた場合に結着力をより向上させることができる。

[0034] 窒素原子を含む表面処理剤によりグラフェンを処理した場合、グラフェン

に付着している表面処理剤の量を、X線光電子分光法を用いて測定される炭素に対する窒素の原子比（N／C比）から求めることができる。グラフェンのN／C比は、分散性をより向上させ、グラフェン分散液の流動性および正極ペーストの塗膜均一性をより向上させ、電池寿命をより向上させる観点から、0.005以上が好ましく、0.006以上がより好ましく、0.008以上がさらに好ましい。一方、グラフェンのN／C比は、グラフェン分散液の流動性をより向上させる観点および導電性をより高め、電池寿命および塗膜均一性をより向上させる観点から、0.020以下が好ましく、0.018以下がより好ましく、0.016以下がさらに好ましい。ここで、グラフェン分散液中におけるグラフェンのN／C比は、グラフェン分散液からグラフェンを採取し、X線光電子分光分析（XPS）により測定することができる。284.3 eV付近のピークを炭素原子に基づくC 1 sメインピークに帰属し、402 eV付近のピークを窒素原子に基づくN 1 sピークに帰属し、各ピークの面積比からN／C比を算出し、得られた値の小数点第4位を四捨五入して小数点第3位まで求める。なお、グラフェンのN／C比は、例えば、後述する表面処理剤の付着量により前述の範囲に容易に調整することができる。

[0035] 表面処理剤は、グラフェンの表面に付着して存在していることにより、グラフェンの分散性をより高める効果を発揮するものである。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「表面処理グラフェン」と呼称するものとする。ここで、本発明において、表面処理剤がグラフェンに付着して存在している、とは、表面処理グラフェンを質量比100倍の水に分散してろ過する洗浄工程を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言う。表面処理剤が残存していることは、乾燥後の表面処理グラフェンを飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）による測定をした時に、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を言う。ただし、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。表面処理グラフェン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できる。なお、表面処理剤の定量は、表面処理グラフェンを、質量比100倍の水に分散してろ過する洗浄工程を5回以上繰り返す、その後凍結乾燥して得たサンプルを用いて行う。

[0036] 表面処理剤としては、グラフェン表面に吸着しやすいという観点から、芳香環を有する化合物が好ましい。

[0037] また、表面処理剤は、酸性基および／または塩基性基を有することが好ましい。

[0038] 酸性基としては、ヒドロキシ基、フェノール性ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシル基およびカルボニル基から選ばれた基が好ましく、これらを2種以上有してもよい。これらの中でも、フェノール性ヒドロキシ基が好ましい。

[0039] フェノール性ヒドロキシ基および芳香環を有する化合物としては、例えば、フェノール、ニトロフェノール、クレゾール、カテコールなどが挙げられる。これらの化合物の水素の一部が置換されていてもよい。これらの中でも、グラフェンとの接着性や分散媒への分散性の観点から、カテコールやその誘導体が好ましく、例えば、カテコール、ドーパミン塩酸塩、3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、4-(1-ヒドロキシ-2-アミノエチル)カテコール、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシフェニル酢酸、カフェイン酸、4-メチルカテコールおよび4-tert-ブチルピロカテコールなどが好ましい。

[0040] 塩基性基としては、アミノ基が好ましい。

[0041] アミノ基および芳香環を有する化合物としては、例えば、ベンジルアミン、フェニルエチルアミンやこれらの塩などが挙げられる。これらの化合物の水素の一部が置換されていてもよい。

[0042] 酸性基、塩基性基および芳香環を有する化合物も好ましく、例えば、ドー

パミン塩酸塩などが好ましい。

[0043] 本発明に用いられるグラフェンは、物理剥離法で製造されたものであってもよく、化学剥離法で製造されたものであってもよい。化学剥離法で製造される場合、酸化グラフェンの作製法に特に限定はなく、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。

[0044] 化学剥離法は、黒鉛を酸化剥離して酸化グラフェンを得る工程（黒鉛剥離工程）、還元を行う工程（還元工程）をこの順に有することが好ましい。必要に応じて、黒鉛剥離工程と還元工程の間に、表面処理剤をグラフェンに付着させる工程（表面処理工程）および／またはグラフェンの、グラフェン層に平行な方向の大きさを調整する工程（微細化工程）を行ってもよい。表面処理剤をグラフェンに付着させる場合、表面処理剤は還元工程後にグラフェンに付着させてもよく、酸化グラフェンに付着させた後に還元処理を行ってもよい。また、グラフェンを微細化する場合、酸化グラフェンを微細化してもよいし、還元後のグラフェンを微細化してもよい。還元反応の均一性の観点から、酸化グラフェンを微細化した状態で還元工程を行うことが好ましく、微細化工程は還元工程の前または還元工程の最中に行うことが好ましい。このため、黒鉛剥離工程、表面処理工程、微細化工程および還元工程をこの順に含むことが好ましい。

[0045] [黒鉛剥離工程]

まず、黒鉛を酸化剥離して酸化グラフェンを得る。酸化グラフェンの酸化度は、黒鉛の酸化反応に用いる酸化剤の量を変化させることにより調整することができる。酸化剤としては、具体的には、硝酸ナトリウムおよび過マンガン酸カリウムを用いることができる。酸化反応の際に用いる、黒鉛に対する酸化剤の量が多いほど、酸化度は高くなり、少ないほど、酸化度は低くなる。黒鉛に対する硝酸ナトリウムの重量比は、0.200以上0.800以下が好ましい。黒鉛に対する過マンガン酸カリウムの重量比は、1.00以上4.00以下が好ましい。

[0046] [表面処理工程]

次に、酸化グラフェンと表面処理剤を混合し、グラフェンに表面処理剤を付着させる。混合方法としては、例えば、自動乳鉢、三本ロール、ビーズミル、遊星ボールミル、ホモジナイザー、ホモディスパー、ホモミクサー、プラネタリーミキサー、二軸混練機などのミキサーや混練機を用いて混合する方法などが挙げられる。

[0047] [微細化工程]

次に、酸化グラフェンを微細化する。微細化方法としては、例えば、圧力を印加した分散液を単体のセラミックボールに衝突させる方法、圧力を印加した分散液同士を衝突させて分散を行う液-液せん断型の湿式ジェットミルを用いる方法、分散液に超音波を印加する方法などが挙げられる。微細化工程においては、処理圧力や出力が高いほど、また処理時間が長いほど酸化グラフェンまたはグラフェンは微細化する傾向にある。微細化工程における微細化処理の種類・処理条件・処理時間により、還元後のグラフェンの大きさを調製することが可能である。グラフェン層に平行な大きさを前述の範囲に調整するためには、微細化工程における酸化グラフェンやグラフェンの固形分濃度は、0.01重量%以上2重量%以下が好ましい。また、超音波処理を行う場合、超音波出力は、100W以上3000W以下が好ましい。

[0048] [還元工程]

次に、微細化した酸化グラフェンを還元する。還元方法としては、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。

[0049] 有機還元剤としては、例えば、アルデヒド系還元剤、ヒドラジン誘導体還元剤、アルコール系還元剤が挙げられる。中でも、アルコール系還元剤は、比較的穏やかに還元することができるため、特に好適である。アルコール系還元剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ベンジルアルコール、フェノール、エタノールアミン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールなどが挙げられる。

[0050] 無機還元剤としては、例えば、亜ジチオン酸ナトリウム、亜ジチオン酸カリウム、亜リン酸、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジンなどが挙げられる。中でも、亜ジチオン酸ナトリウムまたは亜ジチオン酸カリウムは、酸性基を比較的保持しながら還元できるので、溶媒への分散性の高いグラフェンが製造でき、好適に用いられる。

[0051] 還元工程を終えた後、好ましくは水で希釈し濾過する洗浄工程を行うことにより、グラフェンの純度を向上させることができる。

[0052] <高分子添加剤>

本発明のグラフェン分散液は、溶解度パラメーター δ が $18\text{ MP a}^{0.5}$ 以上 $28\text{ MP a}^{0.5}$ 以下の溶媒に可溶である高分子添加剤を含むことが好ましい。高分子添加剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどが挙げられる。グラフェンの分散性および流動性を高め、塗膜均一性をさらに向上する観点から、これらのうちポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンおよびヒドロキシプロピルセルロースから選ばれた高分子添加剤がより好ましく、ポリビニルアルコールまたはポリビニルピロリドンがさらに好ましい。

[0053] <ポリビニルアルコール>

本発明のグラフェン分散液は、特定のケン化率を有するポリビニルアルコールを用いることが好ましい。ポリビニルアルコール上の水酸基と、グラフェン上の酸素含有官能基および／または表面処理剤上の官能基との間の水素結合等の相互作用により、グラフェンの分散性および流動性がより向上すると共に、グラフェンとポリビニルアルコールの結着力が向上する。従って、本発明においてはポリビニルアルコールの水酸基含有率、即ちケン化率が重要となる。

[0054] 本発明のグラフェン分散液に用いるポリビニルアルコールのケン化率は、70%以上100%以下が好ましい。ケン化率をかかるとなる範囲にすることにより、グラフェンとの相互作用によって分散性をより向上させることができる。

。ポリビニルアルコールのケン化率を70%以上とすることにより、グラフェンとの相互作用により、分散性をよりさせ、グラフェン分散液の流動性および電池寿命をより向上させることができる。ポリビニルアルコールのケン化率は、75%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましい。一方、有機溶媒中へのポリビニルアルコールの溶解性を向上させる観点から、ポリビニルアルコールのケン化率は、99.9%以下が好ましく、98%以下がより好ましい。ここで、ポリビニルアルコールのケン化率は、JIS K 6726-1994に従って求めることができる。また、ケン化率における%はモル%を意味する。

[0055] ポリビニルアルコールは、未変性ポリビニルアルコールであっても変性ポリビニルアルコールであってもよい。

[0056] 未変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、商品名「“クラレポバール”（登録商標）」（株式会社クラレ）、商品名「“ゴーセノール”（登録商標）」（三菱ケミカル株式会社）、商品名「“デンカポバール”（登録商標）」（デンカ株式会社）、商品名「Jーポバール」（日本酢ビ・ポバール株式会社）などが挙げられる。

[0057] 変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、側鎖にカルボキシル基、スルホン酸基、カチオン基（4級アンモニウム塩）およびエチレンオキシド基から選ばれた基を有するものが挙げられる。具体的には、例えば、商品名「“ゴーセネックス”（登録商標）」（三菱ケミカル株式会社）K、L、T、WOシリーズなどが挙げられる。

[0058] また、ポリビニルアルコールの重合度は、分散性向上効果が得られやすい観点から、100以上が好ましく、200以上がより好ましく、300以上がさらに好ましい。一方、ポリビニルアルコールの重合度は、グラフェン分散液の流動性をより向上させ、正極ペーストの固形分率を高め、また、電池寿命をより向上させる観点から、10,000以下が好ましく、5,000以下がより好ましく、2,000以下がさらに好ましい。ここで、未変性ポリビニルアルコールの重合度は、JIS 6726-1994に従って求める

ことができる。

[0059] ポリビニルアルコールを2種以上含有してもよい。かかる場合、2種以上のポリビニルアルコール全体としてのケン化率および重合度が前記範囲内であることが好ましい。

[0060] <ポリビニルピロリドン>

本発明のグラフェン分散液は、ポリビニルピロリドンを含含有していてもよい。ポリビニルピロリドンは、前述のポリビニルアルコールと同様にグラフェンとの水素結合などの相互作用により、溶媒中へのグラフェンの分散性を向上させることができる。

[0061] ポリビニルピロリドンは、K-15、K-30、K-60、K-90、およびK-120等の分子量グレードのものを用いることができる。グラフェンの分散性向上効果が得られやすい観点から、K-15、K-30およびK-60がより好ましく、K-15およびK-30がさらに好ましい。

[0062] ポリビニルピロリドンは、ビニルピロリドン以外のアクリル系モノマーとの共重合体であってもよい。ビニルピロリドン以外のアクリル系モノマーとしては、特に限定されないが、例えば、酢酸ビニル、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリル酸、ジメチルアクリルアミド、アクリル酸ブチルなどが挙げられる。

[0063] <セルロース誘導体>

本発明のグラフェン分散液は、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体を含含有していてもよい。これらのうち、グラフェンの分散性向上効果に優れる観点から、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロースがより好ましく、ヒドロキシプロピルセルロースがより好ましい。

[0064] セルロース誘導体の質量平均分子量(Mw)は、グラフェンの分散性向上効果が得られやすい観点から、1,000以上が好ましく、5,000以上がより好ましい。また、溶媒への溶解性に優れる観点から、1,000,000以下が好ましく、500,000以下がより好ましい。

[0065] 本発明のグラフェン分散液は、前述のグラフェン 100 重量部に対して、前述の高分子添加剤を 1 重量部以上 300 重量部以下含有することが好ましい。高分子添加剤の含有量が 1 重量部以上であれば、高分子添加剤の分散性向上効果により、グラフェン分散液の流動性をより向上させ、正極ペーストの塗膜均一性や電池寿命をより向上させることができる。高分子添加剤の含有量は、3 重量部以上がより好ましく、5 重量部以上がより好ましく、10 重量部以上がより好ましく、15 重量部以上がさらに好ましく 20 重量部以上が特に好ましい。一方、高分子添加剤の含有量が 300 重量部以下であれば、塗膜を形成した際の電気抵抗を抑制し、電池寿命をより向上させることができる。また、グラフェン分散液の流動性をより向上させ、正極ペーストの固形分率および塗膜均一性をより向上させることができる。高分子添加剤の含有量は、200 重量部以下がより好ましく、100 重量部以下がさらに好ましい。

[0066] 本発明のグラフェン分散液中におけるグラフェンおよび高分子添加剤含有量は、以下の方法により求めることができる。まず、ろ過によってグラフェンと高分子添加剤を分離する。グラフェンを含むろ物を、溶媒を用いてよく洗浄した後、ろ物を乾燥することにより、グラフェンの含有量を求めることができる。また、ろ液（高分子添加剤を含む）から溶媒を留去した後に乾燥し、重量を測定することにより、高分子添加剤の含有量を求めることができる。ただし、グラフェン分散液に用いる原料組成が既知である場合には、原料組成から計算により求めることもできる。

[0067] また、本発明のグラフェン分散液は、グラフェン濃度 3 重量％に調整したときの、歪み 10％、周波数 10 Hz、温度 25℃における貯蔵弾性率および損失弾性率がいずれも 0.1 Pa 以上 100 Pa 以下であることが好ましい。貯蔵弾性率と損失弾性率はグラフェン分散液の流動性を詳細に調べる観点で重要な指標となる。歪み 10％、10 Hz における貯蔵弾性率と損失弾性率が上記範囲内にあれば、例えば配管内で流動が可能になり、本発明のグラフェン分散液を連続的に供給することが容易となる。また、かかる性質を

有するグラフェンは、塗膜均一性を向上させ、正極ペーストの固形分率を高めて電池寿命を向上させることができる。分散液の貯蔵弾性率および損失弾性率は、100Pa以下が好ましく、80Pa以下がより好ましく、60Pa以下がさらに好ましい。塗工の容易さの観点から、0.1Pa以上が好ましく、0.2Pa以上がより好ましく、0.5Pa以上がさらに好ましい。

[0068] 前述の如く、従来のグラフェン分散液は、グラフェン濃度2重量%以上から粘度が顕著に増大し、多くの場合において、グラフェン濃度3重量%では液状ではなく粘土状になり粘度測定不能となるが、本発明のグラフェン分散液は、グラフェン濃度3重量%の高濃度でも液状を維持している。そのため歪み10%においては低い貯蔵弾性率および損失弾性率を示す一方で、一定以上の歪み、例えば歪み200%を与えた場合、グラフェン粒子同士の衝突に起因して貯蔵弾性率および損失弾性率の増加が見られるという特異な現象が生ずることを発明者らは見出した。一方で、グラフェン濃度3重量%で粘土状の従来のグラフェン分散液は、歪み10%で高い貯蔵弾性率および損失弾性率を示し、歪みを大きくするに従って構造が崩れ、高い貯蔵弾性率および損失弾性率がなだらかに減少していく挙動となる。すなわち、歪み200%における貯蔵弾性率および損失弾性率が歪み10%における貯蔵弾性率および損失弾性率よりも大きいことは、グラフェン分散液が流動性に優れていることを意味する。本発明のグラフェン分散液は、グラフェン濃度3重量%に調整したときの、周波数10Hz、温度25℃における貯蔵弾性率および損失弾性率が、次の式(1)および／または式(2)を満たすことが好ましい。

$$\text{式(1)} : G'_{200} / G'_{10} \geq 1$$

式(1)中、 G'_{200} は歪み200%における貯蔵弾性率、 G'_{10} は歪み10%における貯蔵弾性率を表す；

$$\text{式(2)} : G''_{200} / G''_{10} \geq 1$$

式(2)中、 G''_{200} は歪み200%における損失弾性率、 G''_{10} は歪み10%における損失弾性率を表す。

[0069] 流動性に優れる観点から、 G'_{200}/G'_{10} および/または G''_{200}/G''_{10} は1以上が好ましく、10以上がより好ましく、100以上がさらに好ましい。

[0070] ここで、分散液の貯蔵弾性率および損失弾性率は、周波数10Hz、温度25℃において粘弾性測定装置ARES-G2 (TA Instrument 製)を用いて、平衡円盤型直径40mmのジオメトリーを使用し、窒素気流中で測定する。

[0071] なお、グラフェン分散液の貯蔵弾性率および損失弾性率は、例えば、前述の好ましい溶媒やポリビニルアルコールを用いること、グラフェンのN/C比を前述の好ましい範囲に調整することなどにより、前述の範囲に容易に調整することができる。

[0072] 本発明のグラフェン分散液は、流動性を有することが好ましい。本明細書中において、流動性を有するとは、グラフェン分散液1gを、清浄かつ平坦な幅5cm長さ15cmのアルミ箔の非光沢面の一端に直径1cm程度の円形状に滴下し、アルミ箔のグラフェン分散液を設置した側を把持して上に引き上げることによりアルミ箔を垂直に立て、振動を与えずに保持し、10分間静置後にグラフェン分散液が自重によって垂れた距離が3cm以上であることを指す。グラフェン分散液が垂れた距離は、アルミ箔を垂直に立てた時に重力のかかる方向のグラフェン分散液の端部について、グラフェン分散液が垂れる前後の距離を測定することにより求めることができる。グラフェン分散液が垂れた距離が大きいほど流動性が高いことを意味する。正極ペーストの各材料の混合をしやすくして、電池寿命をより向上させる観点から、グラフェン分散液が自重によって垂れた距離は、10cm以上がより好ましい。

[0073] 次に、本発明のグラフェン分散液の製造方法について説明する。グラフェン分散液の製造方法としては、例えば、前記溶媒中にポリビニルアルコールを溶解させたものに、グラフェン粉末またはグラフェン分散液を混合する方法などが挙げられる。グラフェンの凝集をより抑制する観点から、グラフェ

ン分散液を用いることが好ましい。

[0074] 前記高分子添加剤の溶液とグラフェン粉末またはグラフェン分散液との混合装置としては、せん断力を加えることのできる装置が好ましく、例えば、プラネタリーミキサー、“フィルミックス”（登録商標）（プライミクス社）、自公転ミキサー、遊星ボールミル、3本ロールミルなどを用いることができる。

[0075] 高せん断ミキサーを用いて、せん断速度毎秒5,000～毎秒50,000で攪拌処理する強攪拌工程を行ってもよい。強攪拌工程において高せん断ミキサーによりグラフェンを剥離することにより、グラフェン同士のスタックを解消することができ、グラフェンの平均厚みを調整することができる。高せん断ミキサーとしては、薄膜旋回方式、ローター／ステーター式またはメディアミル式を採用したものが好ましい。具体的には、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LMZ015（アシザワ・ファインテック社）、スーパーシェアミキサーSDRT0.35-0.75（佐竹化学機械工業社）などが挙げられる。強攪拌工程におけるせん断速度は、上述のとおり、毎秒5,000～毎秒50,000が好ましい。せん断速度を毎秒5,000以上とすることにより、グラフェンの剥離を促進し、グラフェンの平均厚みを前述の範囲に容易に調整することができる。また、強攪拌工程の処理時間は15秒から300秒が好ましい。

[0076] 特に前記高分子添加剤を加える前のグラフェン分散液の粘度が高い場合においては、高せん断ミキサーでは混合が困難である場合がある。かかる場合にはプロペラレス式自転公転ミキサーを用いることができる。プロペラレス式自転公転ミキサーとして、例えば、株式会社シンキー製“あわとり練太郎”（登録商標）、株式会社写真化学製“カクハンター”（登録商標）が挙げられ、回転速度2000rpm、5分以上処理することが好ましく、10分以上がより好ましく、15分以上がさらに好ましい。

- [0077] 上記のグラフェン分散液を基板上に塗工することにより、グラフェン含有膜を形成することができる。グラフェン分散液の塗工方法としては、例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法、スプレーコート法、インクジェット法、フレキソ法などが挙げられる。これらの中でも、正極ペーストやリチウムイオン電池正極への適用のしやすさの観点から、スプレー法またはコーター法が好ましい。
- [0078] 本発明のグラフェン分散液には、さらに添加剤を混合してもよい。添加剤としては、例えば、正極活物質やバインダー、架橋剤、劣化防止剤、無機フィラーなどが挙げられる。
- [0079] 本発明のグラフェン分散液は、流動性およびグラフェンの分散性に優れるため、例えば、導電性に優れる導電性フィルム、熱伝導性に優れる放熱樹脂、バリア性に優れる耐腐食性被覆膜などに好適に用いることができる。
- [0080] 次に、本発明の正極ペーストについて説明する。本発明の正極ペーストは、前述のグラフェン分散液と正極活物質を含有する。さらに必要に応じて、グラフェン以外の導電助剤を含有してもよい。
- [0081] 正極活物質は、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出可能な材料である。例えば、スピネル型構造のマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、岩塩型構造のマンガン酸リチウム (LiMnO_2)、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、ニッケルをマンガン・コバルトで一部置換した三元系 ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$)、コバルト・アルミニウムで一部置換した三元系 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$)、 V_2O_5 等の金属酸化物活物質や TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 などの金属化合物系活物質、オリビン型構造のリン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4)、固溶体系活物質などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。これらの中でも、リチウムとニッケルを含有する活物質が好ましい。リチウムとニッケルを含有する活物質としては、例えば、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、ニッケルをマンガン・コバルトで一部

置換した三元系 ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$)、コバルト・アルミニウムで一部置換した三元系 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$) 等が好ましく、エネルギー密度を向上させることができる。

[0082] さらに、造粒体の正極活物質を用いる場合は、グラフェンが正極活物質表面の凹凸形状に追従しつつ面で接する傾向があるため、特に本発明の効果が顕著になる。造粒体とは粉体を分散させたスラリーを噴霧乾燥することなどによって得られる球状粒子を意味する。造粒体として用いられる正極活物質には三元系 ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$) や $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ などがある。造粒体は、一次粒子が集合して二次粒子が形成されているため、表面が凹凸形状となる傾向があり、正極活物質と導電助剤の接する面を増やす必要があるため本発明の効果が顕著に発揮される。

[0083] 正極活物質の粒子径は、前述のグラフェンによる導電パス形成のしやすさの観点から、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましい。なお、本明細書において粒子径はメジアン径 (D_{50}) を意味するものとする。メジアン径は、レーザー散乱粒度分布測定装置（例えば、日機装社製マイクロトラックHRA X-100）により測定することができる。また、本明細書において「正極活物質の粒子径」は、正極活物質が造粒体の場合には二次粒子径を意味するものとする。

[0084] 本発明の正極ペーストは、正極活物質100重量部に対して、前述のグラフェンを0.05重量部以上2.5重量部以下含有することが好ましい。グラフェンの含有量を0.05重量部以上とすることにより、正極ペースト固形分率を高くすることができる。グラフェンの含有量は、0.1重量部以上が好ましく、0.2重量部以上がより好ましい。一方、グラフェンの含有量を2.5重量部以下とすることにより、導電パスを形成しやすく、電池寿命をより向上させることができる。

[0085] 本発明の正極ペースト中における正極活物質、グラフェンおよび高分子添加剤の含有量は、以下の方法により求めることができる。正極ペーストから固形分をろ過により採取し、溶媒で洗浄した後、乾燥させた粉末の重量を測定し、正極活物質と導電助剤の総重量を求める。さらに塩酸および硝酸など

の酸を用いて該固形分中の正極活物質を溶解し、ろ過を行うことにより導電助剤を分離する。ろ物を水で洗浄後、乾燥し、重量を測定することにより導電助剤の含有量を測定することができる。また、正極活物質と導電助剤の総重量と導電助剤の重量から、正極活物質の重量を求めることができる。なお、導電助剤にグラフェンとそれ以外の材料が含まれている場合は、粉体のSEM画像から、それぞれの導電助剤の大きさを求め、グラフェンのみを通過、あるいは捕捉するように篩を用いて回収することにより、グラフェンのみの含有量を求めることができる。複数の導電助剤の大きさが同程度であり、篩がけが困難な場合は、粉体の表面SEM画像の断面面積の比率から、それぞれの含有量を求めることができる。ただし、正極ペーストに用いる原料組成が既知である場合には、原料組成から計算により求めることもできる。

[0086] 本発明の正極ペーストは、さらに、バインダー、グラフェン以外の導電助剤やその他添加剤を含有してもよい。

[0087] バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ素系重合体；スチレンブタジエンゴム（SBR）、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。これらを2種以上含有してもよい。

[0088] バインダーの含有量は、正極活物質の含有量100重量部に対して、0.2重量部以上2重量部以下が好ましい。バインダーの含有量を0.2重量部以上とすることにより、電池寿命をより向上させることができる。一方、バインダーの含有量を2重量部以下とすることにより、正極ペーストの流動性をより向上させ、固形分率をより高くすることができる。なお、本発明のグラフェン分散液および正極ペーストは、自立膜を形成し、正極活物質を保持する特徴を有するため、バインダーを含有しなくてもよい。

[0089] グラフェン以外の導電助剤としては、高い電子伝導性を有することが好ま

しく、例えば、炭素繊維、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、“V G C F”（登録商標）－H（昭和電工社製）などの炭素材料；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属材料などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。これらの中でも、繊維形状のカーボンナノファイバー、カーボンナノチューブまたは“V G C F”（登録商標）－H（昭和電工社製）が好ましく、電極の厚み方向の導電性を向上させることができる。

[0090] グラフェン以外の導電助剤の含有量は、正極活物質の含有量100重量部に対して、0.1重量部以上2重量部以下が好ましい。グラフェン以外の導電助剤の含有量を0.1重量部以上とすることにより、電池寿命をより向上させることができる。一方、グラフェン以外の導電助剤の含有量を2重量部以下とすることにより、正極ペーストの流動性をより向上させ、固形分率をより向上させることができる。

[0091] 正極ペーストの構成材料および組成比を分析する方法としては、正極ペーストから固形分をろ過により採取し、溶媒で洗浄した後に乾燥させた粉末を、X線回折測定することにより、正極活物質の種類を特定することができる。2種類以上の正極活物質が混ざっている場合は、さらに粉末をエネルギー分散型X線分光法またはICP－MS（誘導結合プラズマ質量分析計）により分析することにより、正極活物質の混合比率を求めることができる。ただし、正極ペーストに用いる原料組成が既知である場合には、原料組成から計算により求めることもできる。

[0092] また、上記のろ過により得られたろ液をFT－IRで測定し、得られたスペクトルよりPVDF由来のC－F吸収が観測された場合、バインダーとしてPVDFが含まれていると判断できる。また、ろ液を乾燥させ、重量を測定することで正極ペースト中のバインダーの含有量を測定することができる。また、ろ液を乾燥させたものを重溶媒に再溶解し、NMR（核磁気共鳴分光装置）を用いて分析することにより、その他のバインダーについても同定することができる。

- [0093] 本発明の正極ペーストの25℃における粘度は、塗工性の観点から、1, 800 mPa・s以上2, 200 mPa・s以下が好ましい。ペーストの粘度がこの範囲内にない場合、所望の粘度になるように、溶媒を混合して調整することが好ましい。ここで、正極ペーストの25℃における粘度は、ブルックフィールド粘度計LV DV III+を用いて、ローターNo. 6、60 rpmの条件による測定することができる。
- [0094] 本明細書中において、正極ペーストの固形分率とは、上記の測定法で測定した粘度が1, 800 mPa・s以上2, 200 mPa・s以下となる様に調整された後の正極ペーストにおいて、スライドガラスに1 gの正極ペーストを乗せ、120℃の真空オーブンで5時間加熱乾燥し、乾燥後の重量を乾燥前の重量で除した値を指す。
- [0095] 正極ペーストの固形分率は、導電パスを形成させ電池寿命を向上する観点から、70重量%以上が好ましい。グラフェン分散液の流動性が高ければ、正極ペーストにおける各材料の混合状態が向上し、粘度の調整に要する溶媒の量が少なくなり、正極ペーストの固形分率を高められる。
- [0096] 本発明の正極ペーストの製造方法としては、例えば、前述の本発明のグラフェン分散液と、正極活物質と、バインダーまたはバインダー溶液と、を所望の比率で混合した後、前述の方法で粘度を測定し、1, 800 mPa・s以上2, 000 mPa・s以下となる様に溶媒を追加した後、再度混合する方法が挙げられる。溶媒としては、グラフェン分散液の溶媒として例示したものが挙げられる。粘度を調整する前に、グラフェン以外の導電助剤およびその他添加物を加えてもよい。
- [0097] 正極ペーストの混合装置としては、例えば、ポリビニルアルコール溶液とグラフェン粉末または分散液との混合装置として例示したものが挙げられる。
- [0098] 本発明の正極ペーストは、リチウムイオン電池正極に好適に用いられる。集電箔上に、前記正極ペーストの乾燥膜を有することが好ましい。
- [0099] 集電箔を構成する材料は、アルミニウムやその合金が好ましい。アルミニ

ウムは、正極反応雰囲気下で安定であることから、JIS規格1030、1050、1085、1N90、1N99等に代表される高純度アルミニウムが好ましい。集電箔の厚みは、10 μ m以上100 μ m以下が好ましい。集電箔の厚みを10 μ m以上とすることにより、正極の破断を抑制することができる。一方、集電箔の厚みを100 μ m以下とすることにより、正極のエネルギー密度を向上させることができる。

[0100] リチウムイオン電池正極の製造方法としては、前記正極ペーストを集電箔上に塗工し、乾燥させる方法などが挙げられる。

[0101] 集電箔上への正極ペーストの塗工方法としては、例えば、ドクターブレード、ダイコータ、コンマコータ、スプレー等を用いて塗布する方法が挙げられる。

[0102] 本発明の正極ペーストを集電箔に塗布した後、乾燥工程により溶媒を除去することが好ましい。溶媒を除去する方法としては、オーブンや真空オーブンを用いた乾燥が好ましい。溶媒を除去する雰囲気としては、空気、不活性ガス、真空状態などが挙げられる。また、溶媒を除去する温度は、60℃以上250℃以下が好ましい。

[0103] また、乾燥後に塗膜の密度を上げるため、正極ペーストを塗布した集電箔をプレスする工程を有することが好ましい。

[0104] リチウムイオン電池正極中のグラフェンの含有量および正極活物質の各種物性および含有量は、以下のように測定することができる。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た後、不活性の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、集電箔からリチウムイオン電池正極層を剥離する。得られた正極層の粉体を、N-メチルピロリドンや水などの溶媒に溶解させ、ろ過を行うことで、ろ物（正極活物質、導電助剤、溶媒）とろ液（溶媒、その他）に分離する。得られたろ液を乾燥後、重溶媒に再溶解し、NMRを用いて分析することにより、バインダーを同定することができる。また、得られたろ物を乾燥することで溶媒を除去し、重量を測定することで正極活物

質と導電助剤の総重量を求める。得られた粉末中の正極活物質の組成比は、前記正極ペーストの場合と同様にして分析することができる。さらに塩酸および硝酸などの酸を用いることで正極活物質を溶解し、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。ろ物を水で洗浄後、乾燥し、重量を測定することで導電助剤の含有量を測定することができる。また、正極活物質と導電助剤の総重量と導電助剤の重量から正極活物質の重量を求めることができる。得られた導電助剤は前述の正極ペーストの場合と同様にして分析することができる。

実施例

[0105] 以下に実施例を用いて本発明を説明する。まず、各実施例および比較例における評価方法を説明する。

[0106] [測定例 1：グラフェンの厚み]

各実施例および比較例において作製したグラフェン分散液を、N-メチルピロリドンを用いて0.002重量%にまで希釈した。この時、表面処理グラフェンについては“フィルミックス”（登録商標）30-30型（プライミックス社）を用いて回転速度40m/s（せん断速度：毎秒20000）で60秒間処理した。希釈液をマイカ基板上に滴下、乾燥し、基板上にグラフェンを付着させた。基板上のグラフェンを、原子間力顕微鏡（Dimension Icon; Bruker社）を用いて、視野範囲1~10μm四方面程度に拡大観察して、無作為に選択した10個のグラフェンについて、それぞれ厚みを測定した。なお、各グラフェンの厚みは、それぞれのグラフェンにおいて無作為に選択した5箇所の厚みの測定値の算術平均値とした。10個のグラフェンの厚みの算術平均値を求めることにより、グラフェンの厚みを算出した。なお、グラフェンの厚みは、グラフェン分散液、正極ペースト、リチウムイオン電池正極中で変化しないことから、グラフェン分散液のみを用いて測定した。

[0107] [測定例 2：グラフェンの、グラフェン層に平行な面方向の大きさ]

各実施例および比較例において作製したグラフェン分散液を、N-メチル

ピロリドンを用いて0.002重量%に希釈した。この時、表面処理グラフェンについては“フィルミックス”（登録商標）30-30型（プライミクス社）を用いて回転速度40m/s（せん断速度：毎秒20000）で60秒間処理した。希釈液をマイカ基板上に滴下、乾燥し、基板上にグラフェンを付着させた。基板上のグラフェンを、電子顕微鏡S-5500（（株）日立ハイテクノロジーズ製）を用いて倍率30,000倍に拡大観察し、無作為に選択した10個のグラフェンについて、グラフェン層に平行な面方向の最も長い部分の長さ（長径）と最も短い部分の長さ（短径）をそれぞれ測定し、（長径+短径）/2で求められる数値の算術平均値を求めることにより、グラフェン層に平行な面の大きさを算出した。

[0108] [測定例3：X線光電子分光法によるO/C比およびN/C比の測定]

各実施例および比較例において作製した還元後の表面処理グラフェン分散液を、吸引濾過器を用いて濾過した後、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、さらに凍結乾燥して表面処理グラフェン粉末を得た。得られた表面処理グラフェン粉末について、X線光電子分光分析装置Quantera SXM（PHI社製）を用いて、光電子スペクトル測定した。励起X線は、monochromatic Al $K_{\alpha 1, 2}$ 線（1486.6 eV）とし、X線径は200 μm 、光電子脱出角度は45°とした。284.3 eV付近のピークを炭素原子に基づくC 1 sメインピークと帰属し、533 eV付近のピークを酸素原子に基づくO 1 sピークと帰属し、402 eV付近のピークを窒素原子に基づくN 1 sピークに帰属した。O 1 sピークとC 1 sピークの面積比からO/C比を算出し、得られた値の小数点第3位を四捨五入して小数点第2位まで求めた。また、N 1 sピークとC 1 sピークの面積比からN/Cを算出し、得られた値の小数点第4位を四捨五入して小数点第3位まで求めた。

[0109] [測定例4：グラフェン分散液の粘度]

各実施例および比較例において作製したグラフェン分散液に、必要に応じてグラフェン濃度3重量%になるようにグラフェン分散液と同じ溶媒を加え

、自公転ミキサーを用いて回転速度2000rpmで15分間混合することによって希釈した後、ブルックフィールド粘度計LV DV III +を用いて、ローターNo. 6、1/s = 10、25℃の条件で粘度を測定した。

[0110] [測定例5：グラフェン分散液の流動性]

各実施例および比較例において作製したグラフェン分散液1gを、清浄かつ平坦な幅5cm長さ15cmのアルミ箔の非光沢面の一端に直径1cm程度の円形状に滴下した。アルミ箔のグラフェン分散液を設置した側を把持して上に引き上げるによりアルミ箔を垂直に立て、振動を与えずに保持し、10分静置後にグラフェン分散液が自重によって垂れた距離を測定した。グラフェン分散液が垂れた距離は、アルミ箔を垂直に立てた時に重力のかかる方向のグラフェン分散液の端部について、グラフェン分散液が垂れる前と垂れた後の前記端部までの距離を測定した。グラフェン分散液が垂れた距離が10cm以上の場合をA、3cm以上10cm未満の場合をB、3cm未満の場合をCとした。

[0111] [測定例6：正極ペースト固形分率]

各実施例および比較例において作製した正極ペースト1gを秤量し、スライドガラスに乗せ、120℃の真空オーブンで5時間加熱乾燥した。乾燥後の重量を測定し、乾燥前の重量で除した値の小数点第1位を四捨五入して整数とした値を正極ペースト固形分率とした。

[0112] [測定例7：塗膜均一性]

各実施例および比較例において作製した正極ペースト5gを、アルミニウム箔（厚さ18μm）にドクターブレード（300μm）を用いて塗布し、80℃15分間乾燥後、120℃2時間の真空乾燥し、塗膜を作製した。塗膜上から無作為に選出した10箇所について、1箇所あたり1cm四方の外観検査を目視にて行い、塗膜のかすれ、ひび割れ、泡状の欠点やササクレ等の欠点が見られた箇所数を下記の指標に基づきランク分けした。

A：欠点が全く見られない、B：欠点が1または2箇所、C：欠点が3箇所から5箇所、D：欠点が6箇所以上。

[0113] [測定例 8 : 電池寿命 (電池容量維持率)]

各実施例および比較例において作製した 2032 型コイン電池について、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、2 C でさらに 291 回、計 300 回の充放電測定を行い、300 回目の電池容量を測定し、1 回目の電池容量に対する比 (百分率) を算出し、電池容量維持率とした。

[0114] [測定例 9 : 損失弾性率および貯蔵弾性率]

各実施例および比較例において作製したグラフェン分散液に、必要に応じてグラフェン濃度 3 重量%になるようにグラフェン分散液と同じ溶媒を加え、自公転ミキサーを用いて回転速度 2000 rpm で 15 分間混合することによって希釈し、周波数 10 Hz、温度 25 °C において粘弾性測定装置 ARES-G2 (TA Instrument 製) を用いて、平衡円盤型直径 40 mm のジオメトリーを使用し、窒素気流中で測定した。

[0115] [合成例 1 : 酸化グラフェンの調製]

1500 メッシュの天然黒鉛粉末 (上海一帆石墨有限会社) を原料とした。氷浴中で 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、混合液の温度を 20 °C 以下に保持しながら 1 時間機械撹拌した。この混合液を氷浴から取り出し、35 °C 水浴中で 4 時間撹拌した。その後イオン交換水 500 ml を入れて得られた懸濁液を 90 °C でさらに 15 分間撹拌した。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 分間撹拌を行い、酸化グラフェン分散液を得た。得られた酸化グラフェン分散液を熱いうちに濾過し、ろ物を希塩酸溶液で洗浄して金属イオンを除去した後、イオン交換水で酸を洗浄して酸を除去した。pH が 7 になるまでイオン交換水で洗浄を繰り返して酸化グラフェンを調製した。調製した酸化グラフェンの、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 (O/C 比) は 0.53 であった。

[0116] [合成例 2 : 酸化グラフェンの調製]

1500メッシュの天然黒鉛粉末（上海一帆石墨有限公司）にかえてAGB-32（伊藤黒鉛工業株式会社製）に変更したこと以外は合成例1と同様にして酸化グラフェンを調製した。調製した酸化グラフェンの、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（O/C比）は0.51であった。

[0117] [実施例1]

（表面処理グラフェンN-メチルピロリドン分散ペーストの調製）

合成例1により調製した酸化グラフェンを、イオン交換水を用いて濃度30mg/mlに希釈し、ホモディスパー2.5型（プライミクス社）を用いて回転数3,000rpmで30分間処理し、均一な酸化グラフェン分散液を得た。得られた酸化グラフェン分散液20mlと、表面処理剤として0.3gのドーパミン塩酸塩を混合し、ホモディスパー2.5型（プライミクス社）を用いて、回転数3,000rpmで60分間処理した。処理後の酸化グラフェン分散液を、超音波装置UP400S（hielscher社）を使用して、出力300Wで超音波を30分間印加（微細化工程）した。微細化工程を経た酸化グラフェン分散液を、イオン交換水を用いて濃度5mg/mlに希釈し、希釈した分散液20mlに0.3gの亜ジチオン酸ナトリウムを入れて、40℃の水浴中でホモディスパー2.5型（プライミクス社）を用いて、回転数3,000rpmで1時間撹拌した。その後、減圧吸引濾過器を用いて濾過し、さらにろ物に水を加えて0.5重量%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に、グラフェン濃度が0.5重量%となるようにN-メチルピロリドン（以下、NMP）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）を用いて、回転速度40m/s（せん断速度：毎秒20,000）で60秒間処理した。処理後に減圧吸引濾過により溶媒を除去した。さらに水分を除くために、ろ物にグラフェン濃度が0.5重量%になるようにNMPを添加し、ホモディスパー2.5型（プライミクス社）を使用して回転数3000rpmで30分間処理して希

釈し、ろ液が落ちなくなるまで減圧吸引濾過する工程を2回繰り返し、ろ物として表面処理グラフェンを5.0重量%含有するNMP分散ペーストを得た。

[0118] (ポリビニルアルコール溶液の調製)

NMP 95重量%に対し、ポリビニルアルコール（富士フイルム和光純薬株式会社製、ケン化率88%、重合度500）5重量%を加え、密閉された容器中でマグネチックスターラーの攪拌下90℃に加熱し、ポリビニルアルコールを完全に溶解させ、5重量%ポリビニルアルコール／NMP溶液を得た。

[0119] (グラフェン分散液の調製)

上記のようにして得た表面処理グラフェンを5.0重量%含有するNMP分散ペースト20gに対し、5重量%ポリビニルアルコール／NMP 5gを加えた後、“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20,000）で15分間攪拌し（強攪拌工程）、グラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液の固形分濃度は4重量%であり、ポリビニルアルコール含有量はグラフェン100重量部に対して25重量部であった。

[0120] 得られたグラフェン分散液について、測定例1および2に従って、グラフェンの厚みおよびグラフェン層に平行な方向の大きさを測定した。また、測定例3に従って、O/C比およびN/C比を測定し、測定例4に従ってグラフェン分散液の粘度を測定した。また、測定例5に従ってグラフェン分散液の流動性を評価し、測定例9に従ってグラフェン分散液の損失弾性率および貯蔵弾性率を測定した。結果を表3に示す。

[0121] (正極ペーストの調製)

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 20gと、導電助剤として4重量%グラフェン分散液5gと、バインダーとして10重量%PVDF／NMP溶液2gを、自公転ミキサーを用いて回転速度2000rpmで15分間混合した。得られた混合物に、NMPを追加した。ここで、ブルック

フィールド粘度計LV DV II +を用いて、ローターNo. 6、60 rpm、25℃の条件で粘度を測定した混合物の粘度が2,000 mPa・sとなる様に追加するNMPの量を調整した。この混合物を、再度自公転ミキサーを用いて回転速度2,000 rpmで15分間混合して正極ペーストを得た。

[0122] 得られた正極ペーストについて、測定例6に従って正極ペースト固形分率を測定し、測定例7に従って塗膜均一性を評価した。結果を表3に示す。

[0123] (コイン電池の作製)

得られた正極ペーストを、アルミニウム箔(厚さ18 μm)上に、乾燥後の正極ペースト目付け量が18 mg/cm²となるようにドクターブレードを用いて塗布し、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。

[0124] 作製した電極板を直径15.9 mmの円形に切り出して正極とした。対極として、銅箔上に黒鉛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重量部からなる塗布膜を形成し、直径16.1 mmの円形に切り出して負極とした。直径17 mmの円形に切り出したセルガード#2400(セルガード社製)をセパレータとした。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た。セパレータおよび電解液を正極および負極で挟んで、電解液3 mLを添加し、かしめることで2032型コイン電池を作製した。得られたコイン電池の電池寿命(電池容量維持率)を、測定例8に従って測定した。

[0125] [実施例2]

実施例1の表面処理グラフェンNMP分散ペーストの調製、ポリビニルアルコール溶液の調製、およびグラフェン分散液の調製において、NMPの代わりにN,N-ジメチルアセトアミドを用いたこと以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0126] [実施例3]

実施例 1 の表面処理グラフェン NMP 分散ペーストの調製、ポリビニルアルコール溶液の調製、およびグラフェン分散液の調製において、NMP の代わりにメチルエチルケトンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2032 型コイン電池を作製した。

[0127] [実施例 4]

実施例 1 の表面処理グラフェン NMP 分散ペーストの調製、ポリビニルアルコール溶液の調製、およびグラフェン分散液の調製において、NMP の代わりにシクロヘキサノンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2032 型コイン電池を作製した。

[0128] [実施例 5]

実施例 1 の表面処理グラフェン NMP 分散ペーストの調製、ポリビニルアルコール溶液の調製、およびグラフェン分散液の調製において、NMP の代わりにニトロメタンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2032 型コイン電池を作製した。

[0129] [実施例 6]

強撹拌工程の処理時間を 30 分間に延長したこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2032 型コイン電池を作製した。

[0130] [実施例 7]

強撹拌工程を 5 分間に短縮したこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2032 型コイン電池を作製した。

[0131] [実施例 8]

微細化工程を 120 分間に延長したこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様

に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0132] [実施例 9]

微細化工程を90分間に延長したこと以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0133] [実施例 10]

微細化工程を10分間に短縮したこと以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0134] [実施例 11]

合成例1により調製した酸化グラフェンにかえて合成例2により調製した酸化グラフェンを用い、微細化工程を行わなかったこと以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0135] [実施例 12]

亜ジチオン酸ナトリウムの使用量を0.1gに減量したこと以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0136] [実施例 13]

亜ジチオン酸ナトリウムの使用量を0.05gに減量したこと以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0137] [実施例 14]

亜ジチオン酸ナトリウムの使用量を0.01gに減量したこと以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製し

た。

[0138] [実施例 1 5]

ドーパミン塩酸塩をカテコールに変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2 0 3 2 型コイン電池を作製した。

[0139] [実施例 1 6]

ドーパミン塩酸塩をベンジルアミン塩酸塩に変更し、使用量を 0. 1 g に減量したこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2 0 3 2 型コイン電池を作製した。

[0140] [実施例 1 7]

ドーパミン塩酸塩をフェニルエチルアミン塩酸塩に変更し、使用量を 0. 2 g に減量したこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2 0 3 2 型コイン電池を作製した。

[0141] [実施例 1 8]

実施例 1 のドーパミン塩酸塩の使用量を 0. 7 g に増量したこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2 0 3 2 型コイン電池を作製した。

[0142] [実施例 1 9]

グラフェン分散液の調製において、表面処理グラフェンを 5. 0 重量%含有する NMP 分散ペースト 2 0 g に対し、5 重量%ポリビニルアルコール／NMP 溶液 2 g を加え、NMP 3 g を追加したこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2 0 3 2 型コイン電池を作製した。

[0143] [実施例 2 0]

実施例 1 と同様にグラフェン分散液を調製した。

[0144] ポリビニルアルコール溶液の調製において、ポリビニルアルコール 4 g と NMP 16 g を密閉された容器中でマグネチックスターラーの攪拌下 90℃ に加熱し、ポリビニルアルコールを部分的に溶解させ、20重量%ポリビニルアルコール／NMP 混合物を得た。

[0145] グラフェン分散液の調製において、得られた 20重量%ポリビニルアルコール／NMP 混合物 5 g に、表面処理グラフェンを 5.0重量%含有する NMP 分散ペースト 20 g を加え、再度 90℃ で 8 時間加熱した後、スパチュラで全体を馴染ませ、“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 40 m/s（せん断速度：毎秒 20,000）で 60 分間処理し、グラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2032 型コイン電池を作製した。

[0146] [実施例 21]

実施例 1 と同様にグラフェン分散液を調製した。

[0147] ポリビニルアルコール溶液の調製において、ポリビニルアルコール 10 g と NMP 10 g を密閉された容器中でマグネチックスターラーの攪拌下 90℃ に加熱し、ポリビニルアルコールを部分的に溶解させ、50重量%ポリビニルアルコール／NMP 混合物を得た。

[0148] グラフェン分散液の調製において、得られた 50重量%ポリビニルアルコール／NMP 混合物 5 g に、表面処理グラフェンを 5.0重量%含有する NMP 分散ペースト 20 g を加え、再度 90℃ で 8 時間加熱した後、スパチュラで全体を馴染ませ、“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 40 m/s（せん断速度：毎秒 20,000）で 60 分間処理し、グラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2032 型コイン電池を作製した。

[0149] [実施例 22]

ポリビニルアルコールの調製において、ポリビニルアルコールをケン化率

75%、重合度500のもの（富士フィルム和光純薬株式会社製）にしたこと以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0150] [実施例23]

ポリビニルアルコールの調製において、ポリビニルアルコールをケン化率98%、重合度500のもの（富士フィルム和光純薬株式会社製）にしたこと以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0151] [実施例24]

ポリビニルアルコールの調製において、ポリビニルアルコールをケン化率88%、重合度1500のもの（富士フィルム和光純薬株式会社製）にした以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0152] [実施例25]

ポリビニルアルコールの調製において、ポリビニルアルコールをケン化率88%、重合度3500のもの（富士フィルム和光純薬株式会社製）にした以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0153] [実施例26]

ポリビニルアルコールの調製において、ポリビニルアルコールをケン化率94.2%、重合度500のもの（日本酢ビ・ポバール株式会社製、商品名”JT-05”）にした以外は実施例1と同様にしてポリビニルアルコール溶液を得た。またグラフェン分散液の調製において、表面処理グラフェンを5.0重量%含有するNMP分散ペースト20gに対し、5重量%ポリビニ

ルアルコール／NMP 5 g を加えた後、“あわとり練太郎”（登録商標）A R E－3 1 0（株式会社シンキー製）を用いて回転速度 2 0 0 0 r p m で 1 5 分間攪拌し、グラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2 0 3 2 型コイン電池を作製した。

[0154] [実施例 2 7]

ポリビニルアルコールの調製において、ポリビニルアルコールをケン化率 8 7 . 8 %、重合度 2 0 0 の硫酸基を有する変性ポリビニルアルコール（三菱ケミカル株式会社製、商品名“ゴーセネックス（登録商標）L－3 2 6 6”）にした以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアルコール溶液を得た。得られたポリビニルアルコールを用いて実施例 2 6 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2 0 3 2 型コイン電池を作製した。

[0155] [実施例 2 8]

ポリビニルアルコールをポリビニルピロリドン K－6 0（東京化成工業株式会社製）に変えたこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2 0 3 2 型コイン電池を作製した。

[0156] [実施例 2 9]

ポリビニルアルコールをヒドロキシプロピルセルロース（S i g m a－A l d r i c h 社製、質量平均分子量（Mw）8 0, 0 0 0）に変えたこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2 0 3 2 型コイン電池を作製した。

[0157] [実施例 3 0] グラフェン分散液の調製において、表面処理グラフェンを 5 . 0 重量%含有する NMP 分散ペースト 2 0 g に対し、5 重量%ポリビニルアルコール／NMP 1 g を加え、NMP 1 2 . 3 g を追加し、“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

40 m/s（せん断速度：毎秒20,000）で30分間撹拌した（強撹拌工程）こと以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0158] [比較例1]

ポリビニルアルコールを用いなかったこと以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0159] [比較例2]

ポリビニルアルコールをポリビニルピロリドンK-60（東京化成工業株式会社製）に変え、グラフェン分散液の調製において、“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40 m/s（せん断速度：毎秒20,000）で10秒間撹拌したこと以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0160] [比較例3]

グラフェン分散液の調製において、強撹拌工程における処理時間を15分間にしたこと以外は実施例30と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0161] [比較例4]

グラフェン分散液の調製において、強撹拌工程を行わなかったこと以外は実施例1と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例1と同様に正極ペーストおよび2032型コイン電池を作製した。

[0162] [比較例5]

比較例1の表面処理グラフェンNMP分散ペーストの調製およびグラフェン分散液の調製において、NMPの代わりに酢酸イソブチルを用いたこと以

外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2032 型コイン電池を作製した。

[0163] [比較例 6]

比較例 1 の表面処理グラフェン NMP 分散ペーストの調製およびグラフェン分散液の調製において、NMP の代わりにエチレングリコールを用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2032 型コイン電池を作製した。

[0164] [比較例 7]

実施例 1 の表面処理グラフェン NMP 分散ペーストの調製において、グラフェン水分散液の代わりにグラファイトナノプレートレット（型番 M-5, XGサイエンス社製）をイオン交換水を用いて濃度 0.5 重量%になる様に希釈し、ホモディスパー 2.5 型（プライミクス社）を用いて回転数 3,000 rpm で 30 分間処理したものをを用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてグラフェン分散液を得た。得られたグラフェン分散液を用いて、実施例 1 と同様に正極ペーストおよび 2032 型コイン電池を作製した。

[0165] 各実施例および比較例の組成を表 1 ～ 3 に、評価結果を表 4、5 に示す。

[0166]

[表1]

【表1】	グラフェン分散液										正極 ペースト	
	グラフェン					ポリビニルアルコール						溶媒
	平均厚 み (nm)	グラフェン層に 平行な方向の 大きさ(μ m)	O/C比	N/C比	表面処理剤	含有量※1 (重量部)	ケン化率 (%)	重合度	溶媒名	溶解度パラ メーターδ (MPa ^{0.5})		
実施例1	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	74	
実施例2	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	N. N-ジメチル アセトアミド	22.1	73	
実施例3	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	メチルエチルケトン	19.0	70	
実施例4	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	シクロヘキサノン	20.3	71	
実施例5	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	ニトロメタン	26.0	71	
実施例6	1.0	3	0.15	0.013	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	74	
実施例7	7.8	3	0.09	0.015	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	71	
実施例8	1.0	0.3	0.13	0.010	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	72	
実施例9	2.1	0.5	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	73	
実施例10	2.1	80	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	71	
実施例11	9.6	200	0.09	0.016	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	70	
実施例12	2.1	10	0.22	0.013	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	74	
実施例13	2.1	10	0.33	0.013	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	73	
実施例14	2.1	10	0.42	0.013	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	72	
実施例15	2.1	10	0.15	0.000	カテコール	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	70	

※1 グラフエフェン100重量部に対する重量部

※1 グラフェン100重量部に対する重量部

[表2]

【表2】	グラフエン分散液										正極 ペースト
	グラフエン					ポリビニルアルコール			溶媒		
	平均厚 み (nm)	グラフエン層に 平行な方向の 大きさ(μm)	O/C比	N/C比	表面処理剤	含有量※ ¹ (重量部)	ケン化率 (%)	重合度	溶媒名	溶解度パラ メーターδ (MPa ^{0.5})	
実施例16	2.1	10	0.13	0.004	ベンジルアミン 塩酸塩	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	71
実施例17	2.1	10	0.13	0.009	フェニルエチル アミン塩酸塩	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	73
実施例18	2.1	10	0.13	0.031	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	71
実施例19	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	10	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	71
実施例20	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	100	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	74
実施例21	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	250	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	73
実施例22	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	25	75	500	N-メチルピロリドン	23.1	71
実施例23	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	25	98	500	N-メチルピロリドン	23.1	74
実施例24	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	25	88	1500	N-メチルピロリドン	23.1	72
実施例25	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	25	88	3500	N-メチルピロリドン	23.1	70
実施例26	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	10	94.2	500	N-メチルピロリドン	23.1	70
実施例27	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	10	87.8	200	N-メチルピロリドン	23.1	71
実施例28	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	25	ホリニルピロリ ドン		N-メチルピロリドン	23.1	69
実施例29	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	25	ヒドロキシアポキシ ロース		N-メチルピロリドン	23.1	68
実施例30	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	5	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	69

※1 グラフエンド100重量部に対する重量部

[表3]

【表3】

	グラフエ分散液										正極 ペースト	
	グラフエ					ポリビニルアルコール						溶媒
	平均厚 み (nm)	グラフエ層に 平行な方向の 大きさ(μm)	O/C比	N/C比	表面処理剤	含有量 ^{※1} (重量部)	ケン化率 (%)	重合度	溶媒名	溶解度パラ メーターδ (MPa ^{0.5})		
比較例1	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	0	—	—	N-メチルピロリドン	23.1	65	
比較例2	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	25	ポリビニルピロリドン		N-メチルピロリドン	23.1	65	
比較例3	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	5	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	67	
比較例4	15	3	0.09	0.015	ドーパミン塩酸塩	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	74	
比較例5	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	0	—	—	酢酸イソブチル	17.0	66	
比較例6	2.1	10	0.13	0.014	ドーパミン塩酸塩	0	—	—	エチレングリコール	29.9	64	
比較例7	20	10	0.03	0	なし	25	88	500	N-メチルピロリドン	23.1	74	

※1 グラフエ100重量部に対する重量部

[表4]

【表4】	評価結果							
	グラフェン分散液						正極ペースト	リチウムイオン電池正極
	粘度 ^{※2} (mPa・s)	流動性	貯蔵弾性率 ^{※3} (Pa)	損失弾性率 ^{※3} (Pa)	G'200/G'10 ^{※4}	G''200/G''10 ^{※5}	塗膜均一性	電池寿命： 電池容量 維持率(%)
実施例1	600	A	2.1	2.3	96	169	A	85
実施例2	1500	A	5.5	4.9	88	155	A	82
実施例3	2400	A	44	54	50	68	B	81
実施例4	4000	B	89	94	14	12	B	79
実施例5	3400	A	63	71	33	35	B	80
実施例6	1800	A	2.4	3.1	88	150	A	83
実施例7	800	A	3.2	4.1	83	175	B	78
実施例8	1300	A	2.5	2.1	88	150	B	82
実施例9	1000	A	2.3	2.2	95	155	A	83
実施例10	2600	A	91	88	51	58	B	81
実施例11	4800	A	143	134	43	54	B	78
実施例12	3500	A	2.2	2.3	94	150	A	79
実施例13	4000	A	2.4	2.2	91	167	A	75
実施例14	6500	B	77	82	32	43	B	71
実施例15	5400	B	3.5	3.9	82	143	B	72
実施例16	1900	A	2.2	2.9	85	169	B	79
実施例17	1000	A	2.1	2.5	101	180	A	82
実施例18	4700	B	143	122	5.4	6.5	B	79
実施例19	7000	B	280	190	1.8	1.5	B	79

※2 グラフェン濃度3重量%に調整したときの剪断速度10sec⁻¹、温度25℃における粘度
※3 グラフェン濃度3重量%に調整したときの、歪み10%、周波数10Hz、温度25℃における貯蔵弾性率または損失弾性率
※4 G'200は歪み200%における貯蔵弾性率、G'10は歪み10%における貯蔵弾性率
※5 G'200は歪み200%における損失弾性率、G'10は歪み10%における損失弾性率

[0170]

[表5]

【表5】

評価結果									
グラフェン分散液								正極ペースト	リチウムイオン電池正極
	粘度 ^{※2} (mPa・s)	流動性	貯蔵弾性率 ^{※3} (Pa)	損失弾性率 ^{※3} (Pa)	G' ₂₀₀ /G' ₁₀ ^{※4}	G'' ₂₀₀ /G'' ₁₀ ^{※5}	塗膜均一性	電池寿命： 電池容量維持率(%)	
実施例20	1200	A	1.9	2.5	97	168	A	83	
実施例21	700	A	1.9	2.4	98	171	A	78	
実施例22	3700	B	22	36	54	114	A	80	
実施例23	700	A	1.8	2.1	97	170	A	83	
実施例24	1000	A	31	28	103	145	A	82	
実施例25	5100	B	326	343	7.9	8.1	A	80	
実施例26	900	B	134	225	2.1	1.8	B	84	
実施例27	800	B	0.9	0.8	98	103	A	84	
実施例28	3900	B	680	1200	0.06	0.07	B	75	
実施例29	4600	B	730	870	0.4	0.4	B	72	
実施例30	7000	B	520	420	2.2	1.9	B	70	
比較例1	> 10000	C	31600	57900	0.04	0.07	D	40	
比較例2	> 10000	C	42000	54000	0.06	0.08	C	55	
比較例3	> 10000	C	20000	26000	0.1	0.2	C	55	
比較例4	1100	A	189	203	0.9	0.9	D	30	
比較例5	> 10000	C	59000	68000	0.04	0.05	D	24	
比較例6	> 10000	C	86000	99000	0.03	0.02	D	25	
比較例7	800	A	1.8	1.3	0.8	0.8	D	25	

※2 グラフェン濃度3重量%に調整したときの剪断速度10sec⁻¹、温度25℃における粘度

※3 グラフェン濃度3重量%に調整したときの、歪み10%、周波数10Hz、温度25℃における貯蔵弾性率または損失弾性率

※4 G' ₂₀₀は歪み200%における貯蔵弾性率、G' ₁₀は歪み10%における貯蔵弾性率

※5 G'' ₂₀₀は歪み200%における損失弾性率、G'' ₁₀は歪み10%における損失弾性率

請求の範囲

- [請求項1] グラフェンおよび溶媒を含有するグラフェン分散液であって、前記グラフェンの平均厚みが0.3 nm以上10 nm以下であり、前記溶媒の溶解度パラメーター δ が18 MPa^{0.5}以上28 MPa^{0.5}以下であり、かつ、グラフェン濃度3重量%に調整したときの、剪断速度10 s e c⁻¹、温度25℃における粘度が10,000 m P a · s以下となる、グラフェン分散液。
- [請求項2] グラフェン濃度3重量%に調整したときの、剪断速度10 s e c⁻¹、温度25℃における粘度が10 m P a · s以上1,000 m P a · s以下となる、請求項1に記載のグラフェン分散液。
- [請求項3] グラフェン濃度3重量%に調整したときの、歪み10%、周波数10 H z、温度25℃における貯蔵弾性率および損失弾性率がいずれも0.1 P a以上100 P a以下である、請求項1または2に記載のグラフェン分散液。
- [請求項4] グラフェン濃度3重量%に調整したときの、周波数10 H z、温度25℃における貯蔵弾性率および損失弾性率が、次の式(1)および/または式(2)を満たす、請求項1～3のいずれかに記載のグラフェン分散液；
- 式(1)： $G'_{200}/G'_{10} \geq 1$
- 式(1)中、 G'_{200} は歪み200%における貯蔵弾性率、 G'_{10} は歪み10%における貯蔵弾性率を表す；
- 式(2)： $G''_{200}/G''_{10} \geq 1$
- 式(2)中、 G''_{200} は歪み200%における損失弾性率、 G''_{10} は歪み10%における損失弾性率を表す。
- [請求項5] 前記グラフェンの、X線光電子分光法により測定される炭素に対する酸素の元素比(O/C比)が0.05以上0.35以下である、請求項1～4のいずれかに記載のグラフェン分散液。
- [請求項6] 前記グラフェンの、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）が0.005以上0.020以下である、請求項1～5のいずれかに記載のグラフェン分散液。

【請求項7】 前記分散液がさらにポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンおよびヒドロキシプロピルセルロースから選ばれた高分子を含有する、請求項1～6のいずれかに記載のグラフェン分散液。

【請求項8】 前記ポリビニルアルコールのケン化率が70%以上100%以下である、請求項7に記載のグラフェン分散液。

【請求項9】 グラフェン100重量部に対して、ポリビニルアルコールを1重量部以上300重量部以下含有する、請求項7または8に記載のグラフェン分散液。

【請求項10】 前記溶媒が、N，N－ジメチルホルムアミド、N－メチルピロリドンおよびN，N－ジメチルアセトアミドから選ばれた溶媒を含有する、請求項1～9のいずれかに記載のグラフェン分散液。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載のグラフェン分散液と、正極活物質とを含む、正極ペースト。

【請求項12】 前記正極活物質100重量部に対し、平均厚み0.3nm以上10nm以下のグラフェンを0.05重量部以上2.5重量部以下含有する、請求項11に記載の正極ペースト。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/041528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/194(2017.01)i; C01B 32/198(2017.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i

FI: C01B32/194; H01M4/139; H01M4/62 Z; H01M4/1391; H01M4/13; H01M4/131; C01B32/198

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)

C01B32/194; C01B32/198; H01M4/13; H01M4/131; H01M4/139; H01M4/1391; H01M4/62

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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 A	JP 2019-512442 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 16 May 2019 (2019-05-16) claims, paragraphs [0033], [0061]-[0078]	1, 5, 6, 10, 11, 12 2-4, 7-9
A	JP 2014-1098 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 09 January 2014 (2014-01-09) entire text	1-12
A	JP 2015-105200 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD., OITA UNIVERSITY) 08 June 2015 (2015-06-08) entire text	1-12
A	WO 2017/209039 A1 (TOKYO METROPOLITAN INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 07 December 2017 (2017-12-07) entire text	1-12

☐ 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
15 January 2021 (15.01.2021)

Date of mailing of the international search report
26 January 2021 (26.01.2021)

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/041528

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-512442 A	16 May 2019	US 2019/0067700 A1 claims, paragraphs [0036], [0068]-[0085] WO 2017/152853 A1 TW 201800336 A KR 10-2018-0120160 A CN 109075341 A	
JP 2014-1098 A	09 Jan. 2014	(Family: none)	
JP 2015-105200 A	08 Jun. 2015	(Family: none)	
WO 2017/209039 A	07 Dec. 2017	US 2019/0039906 A1 entire text EP 3466877 A1 CN 108883941 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C01B 32/194(2017.01)i; C01B 32/198(2017.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i

FI: C01B32/194; H01M4/139; H01M4/62 Z; H01M4/1391; H01M4/13; H01M4/131; C01B32/198

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（IPC））

C01B32/194; C01B32/198; H01M4/13; H01M4/131; H01M4/139; H01M4/1391; 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 - 2021年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2021年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2021年

国際調査で使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	JP 2019-512442 A（東レ株式会社）16.05.2019（2019 - 05 - 16） 特許請求の範囲,段落0033,0061-0078	1,5,6,10,11,12
A		2-4,7-9
A	JP 2014-1098 A（三菱化学株式会社）09.01.2014（2014 - 01 - 09） 全文	1-12
A	JP 2015-105200 A（積水化学工業株式会社、国立大学法人大分大学）08.06.2015 （2015 - 06 - 08） 全文	1-12
A	WO 2017/209039 A1（地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター）07.12.2017 （2017 - 12 - 07） 全文	1-12

☐ 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抵触するものではなく、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

15.01.2021

国際調査報告の発送日

26.01.2021

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

青木 千歌子 4G 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2015年1月）

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-512442	A	16.05.2019	US 2019/0067700 A1 請求の範囲,[0036],[0068]- [0085] WO 2017/152853 A1 TW 201800336 A KR 10-2018-0120160 A CN 109075341 A	
JP	2014-1098	A	09.01.2014	(ファミリーなし)	
JP	2015-105200	A	08.06.2015	(ファミリーなし)	
WO	2017/209039	A1	07.12.2017	US 2019/0039906 A1 全文 EP 3466877 A1 CN 108883941 A	