



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I752140 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：106145626

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 26 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/36 (2006.01)**H01M4/583 (2010.01)**H01M4/38 (2006.01)**H01M4/505 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M4/13 (2010.01)*

(30)優先權：2016/12/27 日本

2016-252447

(71)申請人：日商東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：小西貴 KONISHI, TAKASHI (JP)；玉木栄一郎 TAMAKI, EIICHIRO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

CN 102917981B

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 48 頁

(54)名稱

電極材料的製造方法、電極材料及二次電池用電極

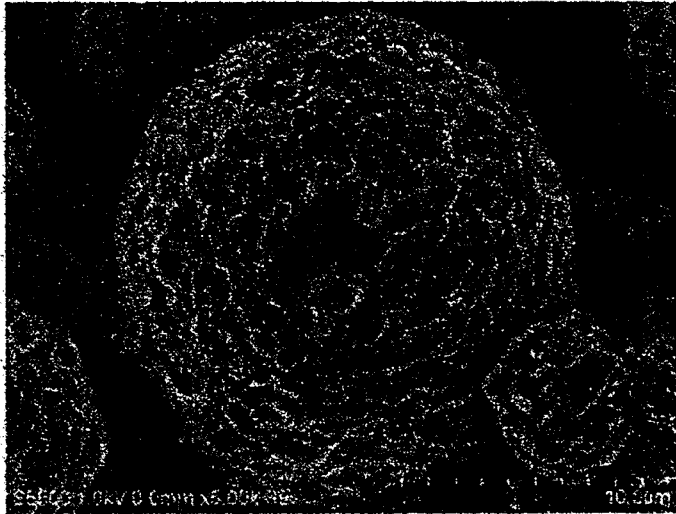
(57)摘要

本發明為一種電極材料的製造方法，其製造將電極活性物質由石墨烯材料被覆而成的電極材料，所述電極材料的製造方法包括以下的任一靜電吸附步驟：(1)使陽離子化劑靜電吸附於電極活性物質，之後使石墨烯材料靜電吸附於靜電吸附有陽離子化劑的電極活性物質的步驟；以及(2)使陽離子化劑靜電吸附於石墨烯材料，之後使靜電吸附有陽離子化劑的石墨烯材料靜電吸附於電極活性物質的步驟。

指定代表圖：

I752140

TW I752140 B



【圖1】



I752140

【發明摘要】

【中文發明名稱】電極材料的製造方法、電極材料及二次電池用電極

【中文】

本發明為一種電極材料的製造方法，其製造將電極活性物質由石墨烯材料被覆而成的電極材料，所述電極材料的製造方法包括以下的任一靜電吸附步驟：（1）使陽離子化劑靜電吸附於電極活性物質，之後使石墨烯材料靜電吸附於靜電吸附有陽離子化劑的電極活性物質的步驟；以及（2）使陽離子化劑靜電吸附於石墨烯材料，之後使靜電吸附有陽離子化劑的石墨烯材料靜電吸附於電極活性物質的步驟。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 電極材料的製造方法、電極材料及二次電池用電極

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種將電極活性物質由石墨烯被覆而成的電極材料的製造方法、由石墨烯被覆而成的電極材料、以及包含該電極材料的電極。

【先前技術】

【0002】 鋰離子電池是由正極、負極、間隔件以及填充非水電解液來構成，正極與負極具有至少能夠將鋰離子可逆地脫出與插入的活性物質，間隔件將正極與負極隔離並配置於容器內。

【0003】 正極是將含有鋰電池用正極活性物質、導電助劑及黏著劑的正極膏塗佈於鋁等金屬箔集電體上並加以成形而成者。作為現行的正極活性物質，可經常使用尖晶石型結構的錳酸鋰（ LiMn_2O_4 ）、岩鹽型結構的錳酸鋰（ LiMnO_2 ）、鈷酸鋰（ LiCoO_2 ）、鎳酸鋰（ LiNiO_2 ）、鎳的一部分經錳或鈷取代而成的三元系（ $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ）、一部分經鈷或鋁取代而成的三元系（ $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ ）等鋰與過渡金屬的複合氧化物的粉體。

【0004】 另一方面，負極是與正極同樣地將含有活性物質或導電助劑及黏著劑的電極劑塗佈於銅等金屬箔集電體上並加以成形而成者。一般而言，作為負極的活性物質，可使用金屬鋰或 Li-Al 合金、Li-Sn 等鋰合金、將 Si、SiO、SiC、SiOC 等作為基本構成

元素的矽化合物、聚乙炔或聚吡咯等摻雜有鋰的導電性高分子、將鋰離子併入至結晶中的層間化合物或天然石墨、人造石墨、硬質碳等碳材料等。

【0005】 目前得以實用化的正極活性物質中，鎳酸鋰（ LiNiO_2 ）的 Ni 原子的一部分經 Co 原子與 Al 原子取代而成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、或 Ni 原子的一部分經 Mn 原子與 Co 原子取代而成的三元系（ $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ）（表示 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $x+y < 1$ ）於價格、特性、安全方面取得平衡，因此大多情況下使用該些正極活性物質。但是，即便於使用此種正極活性物質的情況下，於反覆使用或高溫下的使用等在嚴酷的條件下使用時，亦依然存在電容劣化或內部電阻增加等電池劣化的問題。據說該些的電池劣化的原因為於活性物質表面引起電解液的分解反應，從而產生高電阻的劣化層。且大量報告有以下情況：例如於使用 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 作為活性物質的情況下，於反覆使用電池或者於高溫下使用電池時，於表面生成或成長惰性的二價的 Ni，從而導致電子及離子傳導性減少。

【0006】 另外，大量報告有以下情況：負極活性物質中，Si 作為高電容負極而受到注目，但於反覆使用電池或者於高溫下使用電池時明顯地表現出活性物質與導電助劑的電子傳導性的減少或活性物質表面的由電解液的分解反應而引起的劣化。

【0007】 為了解決該些課題，於正極活性物質中，為了抑制由電池的反覆使用或者高溫使用而引起的電池劣化，於非專利文獻 1

中揭示一種將 Al_2O_3 、 AlPO_4 、及 LiAlO_2 等絕緣層被覆於活性物質粒子表面的方法。另外，於專利文獻 1、專利文獻 2 及非專利文獻 2 中揭示一種將氧化石墨烯與正極活性物質混合後加以還原的方法。

【0008】 另外，於負極活性物質中，為了抑制電池劣化，於專利文獻 3 中揭示一種將氧化石墨烯與 Si 微粒子混合後於還原環境下、 150°C 至 200°C 下進行加熱的方法。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0009】 [專利文獻 1]日本專利特開 2013-93316 號公報

[專利文獻 2]國際公開第 2014/115669 號

[專利文獻 3]日本專利特開 2013-28525 號公報

[非專利文獻]

【0010】 [非專利文獻 1]J. Cho, Y. J. Kim,與 B. Park,「材料化學 (Chemistry of Materials)」, 12 (12) , 3788 (2000) .

[非專利文獻 2]Qin Z.,等人「材料化學期刊 (Journal of Materials Chemistry)」, 2011, 22, 21144

【發明內容】

【0011】 [發明所欲解決之課題]

關於非專利文獻 1 中所記載的絕緣層的被覆，鋁氧化物缺乏電子傳導性及離子傳導性，因此作為抑制電池劣化的代價，無法避免輸出特性的下降。

【0012】 另一方面，於專利文獻 1 及專利文獻 2 以及非專利文獻 2 中，將氧化石墨烯與活性物質混合後加以乾燥，並將乾燥體還原，藉此獲得粒子。但是，於使用此種方法的情況下，幾乎無正極活性物質與石墨烯間的化學性的相互作用，僅進行物理性接觸，因此有在反覆使用電池或者於高溫下使用電池時容易分離，正極活性物質表面的電子傳導性惡化而導致表面電阻變大的情況。

【0013】 於專利文獻 3 中，以抑制 Si 負極的電池劣化為目的，將氧化石墨烯與 Si 微粒子混合後於還原環境下、150℃至 200℃下進行加熱，藉此將氧化石墨烯還原。但是，該情況下，石墨烯與 Si 微粒子間亦僅進行物理性接觸，因此由於反覆使用電池或者於高溫下使用電池時的充放電時的 Si 的激烈的膨脹與收縮而導致石墨烯與 Si 微粒子容易分離，藉由電子傳導性的減少而引起電池劣化。另外，藉由 Si 微粒子進行微粉化，活性物質與電解液的反應性提高，亦同時引起因電解液分解而導致的電池劣化，於電池劣化抑制方面殘留課題。

【0014】 本發明的目的在於提供一種可於無損輸出特性的情況下，抑制反覆使用或者高溫下的使用等於嚴酷的條件下使用時的電池劣化的電極材料的製造方法。

[解決課題之手段]

【0015】 為了解決所述課題而重複努力研究，結果發現，藉由使氧化石墨烯或石墨烯經由陽離子化劑而靜電吸附於電極活性物質

的表面，氧化石墨烯或石墨烯稀薄、均勻且牢固地被覆電極活性物質表面。另外發現，藉由使用以所述方式獲得的電極材料，可於無損二次電池的輸出特性的情況下抑制於嚴酷的使用條件下的電池劣化，從而完成了本發明。

【0016】 即，本發明將以下的<1>～<17>作為特徵。

<1>一種電極材料的製造方法，其製造將電極活性物質由石墨烯材料被覆而成的電極材料，所述電極材料的製造方法包括以下的任一靜電吸附步驟：（1）使陽離子化劑靜電吸附於電極活性物質，之後使石墨烯材料靜電吸附於靜電吸附有陽離子化劑的電極活性物質的步驟；以及（2）使陽離子化劑靜電吸附於石墨烯材料，之後使靜電吸附有陽離子化劑的石墨烯材料靜電吸附於電極活性物質的步驟。

<2>如所述<1>所述的電極材料的製造方法，其中所述陽離子化劑具有選自由包含四級銨陽離子及吡啶鎘鹽中的至少一個的陽離子性低分子化合物、及陽離子性高分子化合物所組成的群組中的至少一種。

<3>如所述<2>所述的電極材料的製造方法，其中所述陽離子性高分子化合物為具有選自由一級胺基、二級胺基、三級胺基、亞胺基、醯亞胺基、醯胺基及四級銨陽離子所組成的群組中的至少一種的高分子化合物。

<4>如所述<2>或<3>所述的電極材料的製造方法，其中所述陽離子性高分子化合物的數量平均分子量為 600 以上。

< 5 > 如所述 < 1 > 至 < 4 > 中任一者所述的電極材料的製造方法，其中使用 N-甲基吡咯啉酮中的界達電位的絕對值為 30 mV 以上者作為所述石墨烯材料。

< 6 > 如所述 < 1 > 至 < 5 > 中任一者所述的電極材料的製造方法，其中使用 N-甲基吡咯啉酮中的界達電位的絕對值為 30 mV 以上者作為所述電極活性物質。

< 7 > 如所述 < 1 > 至 < 6 > 中任一者所述的電極材料的製造方法，其進而包括對所述靜電吸附步驟中進行了吸附的石墨烯材料進行熱處理的熱處理步驟。

< 8 > 如所述 < 1 > 至 < 7 > 中任一者所述的電極材料的製造方法，其進而包括將所述靜電吸附步驟中進行了吸附的石墨烯材料還原的還原步驟。

< 9 > 如所述 < 1 > 至 < 6 > 中任一者所述的電極材料的製造方法，其進而包括將所述靜電吸附步驟中進行了吸附的石墨烯材料還原的還原步驟，於該還原步驟中進行熱還原，同時實施對所述靜電吸附步驟中進行了吸附的石墨烯材料進行熱處理的熱處理步驟。

< 10 > 如所述 < 1 > 至 < 9 > 中任一者所述的電極材料的製造方法，其進而包括於所述靜電吸附步驟之前對電極活性物質表面進行矽烷偶合處理的矽烷偶合劑處理步驟。

【0017】 < 11 > 一種電極材料，其是電極活性物質與石墨烯材料經由具有選自由包含四級銨陽離子及吡啶鎘鹽中的至少一個的陽

離子性低分子化合物、及陽離子性高分子化合物所組成的群組中的至少一種的陽離子化劑接著而成。

< 12 > 如所述 < 11 > 所述的電極材料，其中所述陽離子性高分子化合物為具有選自由一級胺基、二級胺基、三級胺基、亞胺基、醯亞胺基、醯胺基及四級銨陽離子所組成的群組中的至少一種的高分子化合物。

< 13 > 如所述 < 11 > 或 < 12 > 所述的電極材料，其中所述電極活性物質與所述石墨烯材料間的平均距離小於 20 nm。

< 14 > 如所述 < 11 > 至 < 13 > 中任一者所述的電極材料，其中所述陽離子性高分子化合物的數量平均分子量為 600 以上。

< 15 > 如所述 < 11 > 至 < 14 > 中任一者所述的電極材料，其中藉由 X 射線光電子分光分析而測定的氮相對於碳的元素比(N/C 比) 為 0.02 以上且 0.04 以下。

< 16 > 如所述 < 11 > 至 < 15 > 中任一者所述的電極材料，其中檢測到醯胺鍵及矽氧烷鍵的至少一者。

< 17 > 一種二次電池用電極，其包含如所述 < 11 > 至 < 16 > 中任一項所述的電極材料。

[發明的效果]

【0018】 藉由本發明的製造方法而獲得的電極材料中由石墨烯稀薄、均勻且牢固地被覆電極活性物質，因此用於二次電池時，則可於無損輸出特性的情況下抑制反覆使用或高溫下的使用等於嚴酷的使用條件下的電池劣化。

【圖式簡單說明】**【0019】**

圖 1 是實施例 1 中製作的鋰離子電池用正極表面的 SEM 觀察像。

圖 2 是比較例 1 中製作的鋰離子電池用正極表面的 SEM 觀察像。

【實施方式】

【0020】 以下，對本發明的實施形態進行詳細說明。

特別注意的是，於本說明書中以質量表示的所有的百分率或份，與以重量表示的百分率或份相同。

【0021】 <電極材料的製造方法>**[石墨烯材料]**

所謂石墨烯，狹義上是指 1 原子的厚度的 sp^2 鍵碳原子的片（單層石墨烯），但於本說明書中將具有積層單層石墨烯的薄片狀的形態者亦包含在內而稱為石墨烯。氧化石墨烯亦同樣地，設為亦包含具有積層的薄片狀的形態者在內的稱謂。另外，於本說明書中，將藉由 X 射線光電子分光分析（XPS）而測定的氧原子相對於碳原子的元素比例（氧化度）超過 0.4 者稱為氧化石墨烯，將 0.4 以下者稱為石墨烯。另外，如後述般以分散性的提高等為目的，有時對石墨烯或氧化石墨烯賦予表面處理劑，但於本說明書中設為亦包含此種賦予有表面處理劑的氧化石墨烯或石墨烯在內而稱為「氧化石墨烯」或「石墨烯」。再者，於本說明書中設為將

此種石墨烯與氧化石墨烯統稱而稱為「石墨烯材料」。

【0022】 氧化石墨烯可利用公知的方法來製作。另外，亦可購入市售的氧化石墨烯。

【0023】 氧化石墨烯的製作法較佳為改良休默斯（modified hummers）法。以下記載其例子。以石墨（例如石墨粉等）為原料，放入濃硫酸、硝酸鈉與高錳酸鉀，於 25℃～50℃ 下一面攪拌一面反應 0.2 小時～5 小時。之後加入去離子水進行稀釋而獲得懸浮液，繼而使其於 80℃～100℃ 下反應 5 分鐘～50 分鐘。最後，加入過氧化氫與去離子水並反應 1 分鐘～30 分鐘，從而獲得氧化石墨烯/水分散液。成為氧化石墨烯的原料的石墨可為人造石墨或天然石墨的任一種，但可較佳地使用天然石墨。原料石墨的網眼數較佳為 20000 以下，進而佳為 5000 以下。

【0024】 作為各反應物之比的例子，石墨粉、濃硫酸、硝酸鈉、高錳酸鉀與過氧化氫之比為 10 g：150～300 ml：2～8 g：10～40 g：40～80 g。於加入濃硫酸、硝酸鈉與高錳酸鉀時利用冰浴來控制溫度。於加入過氧化氫與去離子水時，去離子水的質量為過氧化氫的質量的 10 倍～20 倍。

【0025】 可藉由將所獲得的氧化石墨烯/水分散液乾燥並去除溶媒來獲得氧化石墨烯。乾燥的方法並無特別限定，可較佳地使用凍結乾燥或噴霧乾燥等。

【0026】 本發明中使用的氧化石墨烯有如下傾向：藉由 X 射線光電子分光分析而測定的氧原子相對於碳原子的元素比例（氧化度）

高的情況下，於極性溶媒中藉由官能基彼此的排斥，於極性溶媒中的分散性亦提昇，凝聚變少，從而稀薄地被覆。另一方面，氧化度較佳為 0.8 以下，以便可在將氧化石墨烯被覆於電極活性物質後，藉由低溫加熱僅將氧化石墨烯還原。

【0027】 作為石墨烯的製作方法，例如可列舉將所述的氧化石墨烯/水分散液還原的方法。將氧化石墨烯還原的方法並無特別限定，較佳為化學還原。於化學還原的情況下，作為還原劑，可列舉有機還原劑、無機還原劑，就還原後的清洗的容易性而言，更佳為無機還原劑。

【0028】 作為有機還原劑，可列舉醛系還原劑、肼衍生物還原劑、醇系還原劑等，其中醇系還原劑可較平穩地進行還原，因此特佳。作為醇系還原劑，可列舉：甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、苜醇、苯酚、乙醇胺、乙二醇、丙二醇、二乙二醇等。

【0029】 作為無機還原劑，可列舉：二亞硫酸鈉、二亞硫酸鉀、亞磷酸、硼氫化鈉、肼等，其中二亞硫酸鈉、二亞硫酸鉀為低毒性且反應時間短，而且可一面相對地保持酸性基一面進行還原，因此可製造於溶媒中的分散性高的石墨烯，從而可較佳地使用。

【0030】 可藉由將還原後的石墨烯/水分散液乾燥並去除溶媒來獲得石墨烯。乾燥方法並無特別限定，可較佳地使用凍結乾燥或噴霧乾燥等。

【0031】 於由石墨烯被覆電極活性物質的情況下，較佳為使用藉由 XPS 而測定的氧相對於碳的元素比(氧化度)為 0.08 以上且 0.30

以下的石墨烯。若石墨烯表面的氧原子過少，則溶媒中的帶電弱，進而相對於溶媒的分散性亦惡化。相反，若氧原子過多，則為石墨烯無法充分地還原的狀態， π 電子共軛結構無法復原而導電性降低。石墨烯表面的氧原子包含石墨烯表面的羥基（-OH）、羧基（-COOH）、酯鍵（-C(=O)-O-）、醚鍵（-C-O-C-）、羰基（-C(=O)-）、環氧基等官能基中所含的氧原子或表面處理劑所具有的官能基中所含的氧原子。關於氧化度，例如於使用化學剝離法的情況下，可藉由改變成為原料的氧化石墨烯的氧化度或改變表面處理劑的量來進行控制。石墨烯的氧化度更佳為 0.12 以上且 0.20 以下，進而佳為 0.14 以上且 0.17 以下。

【0032】 石墨烯材料中的缺陷的存在會提高鋰離子電池用正極材料中的鋰離子的傳導性，因此較佳為以某範圍存在缺陷。缺陷的存在量可藉由雷射拉曼分光法來分析。具體而言，藉由雷射拉曼分光法而測定的 D 帶（ 1360 cm^{-1} ）的強度（ $I(D)$ ）與 G 帶（ 1590 cm^{-1} ）的強度（ $I(G)$ ）之比（ $I(D)/I(G)$ ）較佳為 0.6 以上且 1.0 以下。

【0033】 石墨烯材料的厚度並無特別限制，較佳為 100 nm 以下，更佳為 50 nm 以下，進而佳為 20 nm 以下。再者，下限只要為 0.3 nm 以上即可。石墨烯材料的厚度是使用如以下般求出的值。首先，使用 N-甲基吡咯啉酮（N-methyl pyrrolidone，NMP）將石墨烯材料的分散液稀釋為 0.002 質量%，滴加至玻璃基板上並加以乾燥。然後，利用能夠測定立體形狀的雷射顯微鏡來觀察基板上的

石墨烯材料，對各個石墨烯小片測定厚度。於各個石墨烯小片的厚度方面存在不均的情況下，求出面積平均值。如此隨機地對 50 個石墨烯小片算出厚度，並將其平均值設為石墨烯材料的厚度。

【0034】 石墨烯材料的面方向的大小亦無特別限制，但下限較佳為 0.5 μm 以上，更佳為 0.7 μm 以上，進而佳為 1 μm 以上，上限較佳為 50 μm 以下，更佳為 10 μm 以下，進而佳為 5 μm 以下。此處所謂的面方向的大小是指石墨烯面的最長徑與最短徑的平均值。

【0035】 石墨烯材料的比表面積反映石墨烯材料的厚度與剝離度，比表面積越大，則表示越薄、剝離度越高。若石墨烯材料的比表面積小、即剝離度低，則難以形成電極的導電性網路，若比表面積大、即剝離度高，則容易凝聚，因此分散性降低而難以操作。本發明中所使用的石墨烯材料的藉由布厄特（Brunauer-Emmett-Teller，BET）測定法而測定的比表面積較佳為 80 m^2/g 以上且 250 m^2/g 以下，更佳為 100 m^2/g 以上且 200 m^2/g 以下，進而佳為 130 m^2/g 以上且 180 m^2/g 以下。再者，BET 測定法是利用 JIS Z8830：2013 內記載的方法進行，吸附氣體量的測定方法為載氣法，吸附資料的解析是利用一點法進行。

【0036】 本發明中使用的石墨烯材料的 N-甲基吡咯啉酮（NMP）中的界達電位（zeta potential）的絕對值較佳為 30 mV 以上，更佳為 50 mV 以上。將 NMP 添加至石墨烯材料中並調整為 0.05 質量 % 的濃度，進行超音波處理等而獲得分散液後，於極性溶媒中利用

雷射多普勒電泳法 (laser Doppler electrophoresis, LDE) 來測定界達電位。作為測定裝置，例如可使用大塚電子 (股) 製造的電泳光散射光度計 ELS-Z2。若 NMP 中的界達電位低於 30 mV，則有難以引起後述的陽離子性高分子的吸附的傾向。

【0037】 [電極活性物質]

作為進行被覆的電極活性物質，例如可列舉：鋰離子電池的正極活性物質、鋰離子電池的負極活性物質、硫活性物質、金屬空氣電池的正極 (空氣極) 中所使用的中孔碳 (mesoporous carbon)、石墨、乙炔黑、碳奈米管、碳纖維等碳材料等，但本發明的製造方法可特佳地應用鋰離子電池的正極活性物質或負極活性物質。

【0038】 作為鋰離子電池的正極活性物質，可使用尖晶石型結構的錳酸鋰 (LiMn_2O_4)、岩鹽型結構的錳酸鋰 (LiMnO_2)、鈷酸鋰 (LiCoO_2)、鎳酸鋰 (LiNiO_2)、鎳的一部分經錳或鈷取代而成的三元系 ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$) (表示 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $x+y < 1$)、一部分經鈷或鋁取代而成的三元系 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$) (表示 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $x+y < 1$)、 V_2O_5 等金屬氧化物活性物質或 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 等金屬化合物系活性物質、橄欖石型結構的磷酸鐵鋰 (LiFePO_4)、磷酸錳鋰 (LiMnPO_4)、或者固溶體系活性物質等。特別是鎳酸鋰或三元系正極活性物質等至少含有鋰與鎳的正極活性物質於表面具有大量的羥基，因此於極性溶媒中粒子表面帶有微弱的負電，故較佳。

【0039】 另外，作為鋰離子電池的負極活性物質，可使用金屬鋰或鈦（Ti）、錫（Sn）、鉛（Pb）、鋁（Al）、銦（In）、矽（Si）、鋅（Zn）、銻（Sb）、鉍（Bi）、鎵（Ga）、鍺（Ge）、砷（As）、銀（Ag）、鈦（Hf）、銨（Zr）、釔（Y）等與鋰形成合金的材料、將 Si、SiO、SiC、SiOC 等作為基本構成元素的矽化合物、聚乙炔或聚吡咯等摻雜有鋰的導電性高分子、將鋰離子併入至結晶中的層間化合物或天然石墨、人造石墨、硬質碳等碳材料等。特別是將 Si、SiO、SiC、SiOC 等作為基本構成元素的矽化合物等負極活性物質於表面具有大量的羥基，且電子傳導性低，因此就發揮本發明的效果的方面而言較佳。

【0040】 本發明中使用的電極活性物質中的 NMP 中的界達電位的絕對值較佳為 30 mV 以上，更佳為 50 mV 以上。若 NMP 中的界達電位值低於 30 mV，則難以引起陽離子化劑的吸附，且難以形成均勻的被覆狀態。與所述石墨烯材料同樣地，可將 NMP 添加至電極活性物質中並調整為 0.05 質量%的濃度，進行超音波處理等而獲得分散液後，於極性溶媒中利用雷射多普勒電泳法來測定電極活性物質的界達電位。

【0041】 [矽烷偶合劑處理步驟]

於本實施形態中，藉由進行於後述的靜電吸附步驟之前對電極活性物質表面進行矽烷偶合處理的矽烷偶合劑處理步驟，不僅施加靜電吸附力，而且亦施加共價鍵的接著力，因此可進一步將石墨烯材料與電極活性物質牢固地鍵結。就容易使活性物質與石

墨烯或氧化石墨烯進一步密接的方面而言，矽烷偶合劑較佳為水解性基與反應性官能基的最短距離為 10 原子以內者。例如，於將後述的 3-胺基丙基三甲氧基矽烷（ $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ）作為較佳的矽烷偶合劑的情況下，認為若以最短距離連結作為水解性基的甲氧基矽烷基的 Si 原子與作為反應性官能基的胺基的 N 原子間，則以碳原子 3 原子的距離進行配置。就可容易地與電極活性物質表面的羥基及石墨烯材料表面的包含氧原子的官能基兩者形成共價鍵而言，可進而佳地使用具有胺基與烷氧基矽烷基的矽烷偶合劑、具有乙烯基與烷氧基矽烷基的矽烷偶合劑、或者具有環氧基與烷氧基矽烷基的矽烷偶合劑。以下示出此種矽烷偶合劑的一例。

【0042】 作為具有乙烯基與烷氧基矽烷基的矽烷偶合劑，可列舉：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷等。

【0043】 作為具有環氧基與烷氧基矽烷基的矽烷偶合劑，可列舉：3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、具有異氰酸酯基與烷氧基矽烷基的 3-異氰酸酯基丙基三甲氧

基矽烷、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷等。

【0044】 作為具有胺基與烷氧基矽烷基的矽烷偶合劑，可列舉：3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷等。

【0045】 [靜電吸附步驟]

於本發明中，藉由（1）使陽離子化劑靜電吸附於電極活性物質，之後使石墨烯材料靜電吸附於靜電吸附有陽離子化劑的電極活性物質的步驟；以及（2）使陽離子化劑靜電吸附於石墨烯材料，之後使靜電吸附有陽離子化劑的石墨烯材料靜電吸附於電極活性物質的步驟中的任一靜電吸附步驟，使石墨烯材料靜電吸附於電極活性物質的表面。

【0046】 所謂靜電吸附，是表示利用庫侖力的吸附的現象，所述庫侖力是於固體與液體的界面附近，將溶解或分散於溶液中的帶電荷的物質吸引至相反電荷的固體表面。

【0047】 於電極活性物質與石墨烯材料在極性溶媒中帶有同一符號的電荷（雙方均為負電荷或者雙方均為正電荷）的情況下，靜電斥力發生作用，從而難以吸附。於本發明中，藉由經由陽離子化劑而使石墨烯材料接著於電極活性物質。

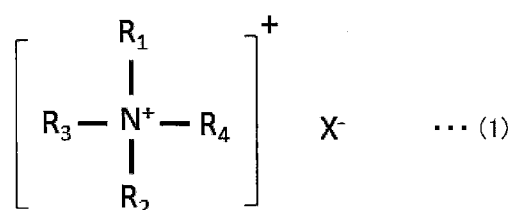
【0048】 所謂陽離子化劑，是於極性溶媒中表示正的電荷（以下，亦稱為陽離子性）的分子。陽離子化劑並無特別限定，可使用四級銨陽離子或吡啶鎘鹽型等陽離子性低分子化合物、或陽離

子性高分子化合物，可使用該些中的至少一種。就形成均勻的被覆狀態的方面而言，陽離子化劑較佳為使用陽離子性高分子化合物。

【0049】 作為陽離子性低分子化合物的具體例，可列舉下述（1）或（2）中記載的化合物，作為陽離子性高分子化合物的具體例，可列舉下述（3）中記載的化合物。該些陽離子化劑不僅為一種，亦可混合使用多種。

【0050】 （1）四級銨陽離子（下述通式（1））

【0051】 [化 1]



【0052】 （通式（1）中， $R_1 \sim R_4$ 表示氫原子、或者碳數 1～36 的直鏈或分支的烷基或苄基，可分別相同亦可分別不同。 X^- 表示鹵素原子、碳數 1 或 2 的烷基硫酸基、或有機酸的去除氫原子後的殘基等的可與四級銨形成鹽的陰離子）

【0053】 作為四級銨陽離子的具體例，可列舉下述的化合物。

縮水甘油基三甲基氯化銨、3-氯-2-羥基丙基三甲基氯化銨、月桂基三甲基氯化銨、十八烷基三甲基氯化銨、十六烷基三甲基氯化銨、甲基丙烯醯胺丙基三甲基氯化銨、二烯丙基二甲基氯化

鉸、十六烷基三甲基溴化鉸、十二烷基三甲基氯化鉸、十二烷基三甲基溴化鉸、二甲基月桂基氯化鉸、月桂基甲基氯化鉸、月桂基二甲基苳基氯化鉸、硬脂基二甲基苳基氯化鉸、十八烷基二甲基乙基溴化鉸、十八烯基三甲基溴化鉸等。

【0054】 (2) 吡啶鎊鹽型

作為吡啶鎊鹽型的化合物的具體例，可列舉月桂基氯化吡啶鎊、硬脂基醯胺甲基氯化吡啶鎊等。

【0055】 (3) 陽離子性高分子化合物

作為陽離子性高分子化合物，可列舉具有選自由一級胺基 ($-\text{NH}_2$)、二級胺基 ($-\text{NHR}_1$)、三級胺基 ($-\text{NR}_1\text{R}_2$)、亞胺基 ($=\text{NH}$)、醯亞胺基 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$)、醯胺基 ($-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$)、所述四級鉸陽離子所組成的群組中的至少一種的高分子化合物。再者，二級胺基、三級胺基的所述 R_1 、 R_2 表示碳數 1~36 的直鏈或分支的烷基或苳基，可分別相同亦可不同。

【0056】 作為此種陽離子性高分子化合物的具體例，可列舉：聚(N-甲基乙烯基胺)、聚乙烯基胺、聚烯丙基胺、聚烯丙基二甲基胺、聚二烯丙基甲基胺、聚二烯丙基二甲基氯化鉸、聚二烯丙基二甲基三氟甲磺酸鉸、聚二烯丙基二甲基硝酸鉸、聚二烯丙基二甲基過氯酸鉸、聚乙烯基氯化吡啶鎊、聚(2-乙烯基吡啶)、聚(4-乙烯基吡啶)、聚乙烯基咪唑、聚(4-胺基甲基苯乙烯)、聚(4-胺基苯乙烯)、聚乙烯基(丙烯醯胺-共-二甲基胺基丙基丙烯醯胺)、聚乙烯基(丙烯醯胺-共-二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯)、聚乙烯亞胺、聚離胺酸、

DAB-Am、聚醯胺胺樹枝狀聚合物、聚胺基醯胺、聚六亞甲基雙胍 (biguanide)、聚二甲基胺-表氯醇、由氯甲烷形成的聚乙烯亞胺的烷基化產物、由表氯醇形成的聚胺基醯胺的烷基化產物、由陽離子性單體形成的陽離子性聚丙烯醯胺、二氰二胺的甲醛縮合物、二氰二胺、聚仲烷基聚胺縮聚物、天然鹼的陽離子性聚合物 (作為例子，為部分性地進行脫乙醯化而成的幾丁質、幾丁聚糖及幾丁聚糖鹽等)、合成多肽 (作為例子，為聚天冬醯胺、聚離胺酸、聚麩醯胺、及聚精胺酸等)。

【0057】 其中，藉由使用具有一級胺基或二級胺基的陽離子性高分子化合物作為陽離子化劑，不僅施加靜電吸附的力，而且亦施加藉由後述的熱處理而形成的醯胺鍵的接著力，接著變得更牢固，故較佳。

【0058】 陽離子性高分子化合物的數量平均分子量較佳為 600 以上。若數量平均分子量低於 600，則有時經陽離子化的高分子進行擴散，電極活性物質陽離子性高分子厚厚地覆蓋，有時使最終獲得的電極材料的導電性惡化。另一方面，若數量平均分子量高於 100000，則有時陽離子性高分子的電阻變大而使電子傳導性惡化，因此陽離子性高分子化合物的數量平均分子量較佳為 100000 以下。就該些觀點而言，陽離子性高分子化合物的數量平均分子量更佳為 5000 以上且 50000 以下，進而佳為 10000 以上且 20000 以下。

【0059】 靜電吸附步驟中的第 1 實施方式為使陽離子化劑靜電吸

附於電極活性物質，之後使石墨烯材料靜電吸附於靜電吸附有陽離子化劑的電極活性物質的步驟。以下記載該實施方式的靜電吸附步驟中的典型的操作。

【0060】 首先，於成為核的電極活性物質中加入極性溶媒並進行攪拌，藉此獲得電極活性物質懸浮液 A。作為極性溶媒，只要為不與電極活性物質反應者即可，可較佳地使用 NMP。用以進行攪拌的機器並無特別限制，可使用公知的混合機或混煉機。具體而言，可列舉利用自轉公轉混合機、自動研鉢或三輥機、珠磨機、行星式球磨機、均質機、Filmix（註冊商標）（譜萊密克斯（Primix）公司）、行星式混合機、雙軸混煉機、濕式噴射磨機、乾式噴射磨機等的方法等。

【0061】 另外，藉由將極性溶媒加入至陽離子化劑中並進行攪拌，另行準備陽離子化劑溶液 B。極性溶媒及用以攪拌的機器可使用與製備電極活性物質懸浮液 A 的情況相同者。極性溶媒最佳為使用與用於電極活性物質懸浮液 A 的製備相同的溶媒。

【0062】 其次，將電極活性物質懸浮液 A 與陽離子化劑溶液 B 混合而獲得混合懸浮液 C。藉由將電極活性物質懸浮液 A 與陽離子化劑溶液 B 混合，於混合前在極性溶媒中帶有微弱的負電的電極活性物質的表面進行陽離子化。即，陽離子化劑利用在電極活性物質的負電荷與陽離子化劑的正電荷之間發揮作用的靜電力（靜電相互作用）來靜電吸附於電極活性物質的表面，藉此電極活性物質表面帶正電。因而，藉由製備混合懸浮液 C，可獲得靜

電吸附有陽離子化劑的電極活性物質。此時，較佳為藉由對混合懸浮液 C 進行過濾並乾燥來去除溶媒（以下，混合懸浮液 C 設為亦包括去除溶媒後的狀態者）。藉由進行乾燥，陽離子化劑更牢固地接著於電極活性物質。

【0063】 另外，另行準備石墨烯材料分散液 D。石墨烯材料分散液 D 可藉由使所述的石墨烯材料分散於極性溶媒中而獲得。極性溶媒可使用與製備電極活性物質懸浮液 A 或陽離子化劑溶液 B 的情況相同者，最佳為使用與電極活性物質懸浮液 A 及陽離子化劑溶液 B 相同的溶媒。用以分散的裝置較佳為使用珠磨機、均質機、Filmix（註冊商標）（譜萊密克斯（Primix）公司）、濕式噴射磨機、乾式噴射磨機、超音波等剪切力強的裝置。分散於分散液中的石墨烯材料表示陰離子性。

【0064】 然後，將混合懸浮液 C 與石墨烯材料分散液 D 混合。藉由將混合懸浮液 C 與石墨烯材料分散液 D 混合，石墨烯材料靜電吸附於靜電吸附有陽離子化劑的電極活性物質。即，石墨烯材料利用陽離子化劑的正電荷與石墨烯材料的負電荷的靜電相互作用而固定於電極活性物質表面。而且，若靜電吸附以某種程度發展，則電極活性物質表面藉由吸附的石墨烯材料而慢慢成為負電荷，與存在於溶媒中的游離的石墨烯材料排斥，因此利用石墨烯材料的被覆停止。藉此可控制石墨烯材料的被覆厚度。

【0065】 最後，藉由過濾等將溶媒（液體）與粒子（固體）分離後，進行乾燥並去除殘存溶媒，藉此可獲得電極活性物質與石墨

烯材料經由陽離子化劑接著而成的電極材料或其前驅物。

【0066】 靜電吸附步驟中的第 2 實施方式為使陽離子化劑靜電吸附於石墨烯材料，之後使靜電吸附有陽離子化劑的石墨烯材料靜電吸附於電極活性物質的步驟。即，首先混合石墨烯材料分散液 D 與陽離子化劑溶液 B 而製備混合分散液 C'後，將其與電極活性物質懸浮液 A 混合，藉此亦可製作實質上相同的電極材料或其前驅物。

【0067】 再者，所述兩種實施方式的說明中，以預先製備陽離子化劑溶液 B 並與電極活性物質懸浮液 A 或石墨烯材料分散液 D 混合的實施方式為例進行了說明，但於使用即便不預先製成溶液亦良好地分散者作為陽離子化劑的情況下，亦可不溶解而直接與電極活性物質懸浮液 A 或石墨烯材料分散液 D 混合。

【0068】 [熱處理步驟]

於使用具有一級胺基或二級胺基的陽離子性高分子化合物作為陽離子化劑的情況下，藉由於靜電吸附步驟結束後的任一階段實施對石墨烯材料進行熱處理的熱處理步驟，利用由石墨烯材料中所含的羧基與陽離子化劑中所含的胺基的脫水縮合而獲得的共價鍵（醯胺鍵），不僅施加靜電吸附力，而且亦施加共價鍵的接著力，接著變得更牢固，因此就發揮本發明的效果的方面而言特佳。於熱處理步驟中，較佳為於 200℃ 以上且 600℃ 以下進行加熱。若低於 200℃，則有時難以引起脫水縮合反應，若高於 600℃，則引起陽離子化劑的分解反應，有時導致石墨烯材料自電極活性物質

剝離。再者，於在後述的還原步驟中進行熱還原的情況下，熱處理步驟可與還原步驟作為同一步驟進行。即，可於進行石墨烯材料的熱還原的同時於陽離子化劑與石墨烯材料之間形成共價鍵。

【0069】 [還原步驟]

於使用氧化石墨烯作為石墨烯材料的情況等因石墨烯材料的氧化度高而導致作為電極材料的導電性不足的情況下，較佳為藉由進一步將經過靜電吸附步驟而獲得的粒子還原而製成電極材料。即，於需要還原步驟的情況下，靜電吸附步驟中所獲得者可以說為電極材料的前驅物，可藉由將石墨烯材料還原而獲得電極材料。該情況下，藉由還原步驟而恢復石墨烯材料的 π 電子共軛結構，從而提高電極材料表面的電子傳導性。

【0070】 作為還原步驟中的還原方法，可列舉：藉由加熱的還原（熱還原）、藉由光的照射的還原（光還原）、及化學性還原（化學還原）。於使用橄欖石型結構的磷酸鐵鋰（ LiFePO_4 ）、磷酸錳鋰（ LiMnPO_4 ）等還原性強的正極活性物質以外的電極活性物質作為成為核的電極活性物質的情況下，成為核的電極活性物質自身亦進行還原。因此於進行熱還原的情況下，較佳為於 180°C 以上且 400°C 以下進行還原，於進行光還原的情況下，較佳為以 1 毫秒～1 秒的照射時間照射強度 $100 \text{ mJ/cm}^2 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ 的白色光，於進行化學還原的情況下，較佳為例如使用肼或二亞硫酸鈉於 1 分鐘以內進行還原。其中，就還原反應的均勻性的方面而言，進而佳為特別是藉由 180°C 以上且 400°C 以下的熱還原的還原。

【0071】 進而，如所述般，於使用具有一級胺基或二級胺基的陽離子性高分子化合物作為陽離子化劑的情況下，藉由於還原步驟中進行熱還原，同時實施於陽離子化劑與石墨烯材料之間形成共價鍵的熱處理步驟，因此就步驟的簡化的方面而言較佳。

【0072】 <石墨烯被覆電極材料>

藉由所述般的製造方法，可獲得電極活性物質與石墨烯材料經由具有四級銨陽離子或吡啶鎘鹽型等的陽離子性低分子化合物、及陽離子性高分子化合物中的至少一種的陽離子化劑接著而成的電極材料。所謂電極活性物質與石墨烯材料經由具有四級銨陽離子或吡啶鎘鹽型等的陽離子性低分子化合物、或陽離子性高分子化合物中的至少一種的陽離子化劑進行接著，是指石墨烯材料藉由電極活性物質表面與石墨烯材料的負電荷與陽離子化劑的正電荷的靜電相互作用而於電極活性物質表面進行固定化，但設為亦可藉由進行所述的熱處理步驟等，陽離子化劑所具有的胺基等官能基的一部分與石墨烯材料表面的羧基等官能基進行反應而形成共價鍵。另外，就靜電相互作用與電氣化學的穩定性的觀點而言，所述陽離子性高分子化合物較佳為具有選自由一級胺基、二級胺基、三級胺基、亞胺基、醯亞胺基、醯胺基、四級銨陽離子所組成的群組中的至少一種的高分子化合物。

【0073】 例如可藉由以下的方法來分析是否電極活性物質與石墨烯材料經由具有四級銨陽離子或吡啶鎘鹽型等的陽離子性低分子化合物、及陽離子性高分子化合物中的至少一種的陽離子化劑

來進行接著。

【0074】 首先，於對石墨烯被覆電極材料粒子的剖面進行穿透式電子顯微鏡（Transmission electron microscope，TEM）或掃描式電子顯微鏡（Scanning electron microscope，SEM）觀察時，確認於電極活性物質與石墨烯材料間存在電極活性物質與石墨烯材料以外的對照物後，藉由電子能量損耗分光法（Electron energy loss spectroscopy，EELS）測定、或能量分散型 X 射線分析（Energy dispersive X-ray analysis，EDX）來對該對照物確認是否包含氮。

【0075】 其次，相對於石墨烯被覆電極材料粒子，可藉由飛行時間型二次離子質量分析方法（Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry，TOF-SIMS）來確認陽離子化劑的種類。

【0076】 關於電極活性物質與石墨烯材料間的距離，於測定 10 處電極活性物質與石墨烯材料間的距離，並將其平均值設為平均距離時，平均距離較佳為小於 20 nm，更佳為小於 10 nm，進而佳為小於 5 nm。若平均距離為 20 nm 以上，則有電極材料的導電性惡化的傾向。

【0077】 石墨烯材料較佳為以 70%以上的平均被覆率被覆電極活性物質。本說明書中的平均被覆率是指利用 SEM 觀察電極材料的表面，於將觀察像視為二維平面圖像的基礎上算出石墨烯被覆部分於電極材料表面所佔據的比例而得的值。具體而言，利用 SEM 將電極材料中的一個放大並觀察，於將觀察像視為二維平面圖像的基礎上算出於電極活性物質粒子的面積中佔據的石墨烯被覆部

分的面積。對隨機選擇的 20 個電極活性物質粒子進行該操作，並將其平均值設為平均被覆率。平均被覆率可藉由即便於使用電極材料製作合劑層後亦利用 SEM 來觀察電極表面、或者於電池解體後利用 SEM 觀察電極表面的任一方法來測定。

【0078】 另外，於使用具有一級胺基或二級胺基的陽離子性高分子化合物的陽離子化劑的情況下，以粉末狀態藉由 XPS 測定電極材料表面而獲得的氮相對於碳的元素比（N/C 比）較佳為 0.02 以上。若 N/C 比超過 0.04，則有石墨烯彼此凝聚的傾向，被覆狀態惡化而離子傳導性下降，因此電極材料的 N/C 比較佳為 0.02 以上且 0.04 以下。

【0079】 另外，若進而利用藉由熱處理步驟而形成的共價鍵（醯胺鍵）將石墨烯材料與陽離子化劑鍵結，則不僅施加靜電吸附力，而且亦施加共價鍵的接著力，進而兩者的接著變牢固，故較佳。即，較佳為自電極材料檢測到醯胺鍵。關於醯胺鍵，藉由紅外線分析（IR）來對電極材料或二次電池用電極進行測定，於 1600 cm^{-1} 附近及 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 附近存在峰值，藉此可鑒定為包含醯胺基。

【0080】 另外，於電極活性物質與石墨烯材料經由利用矽烷偶合劑所形成的共價鍵（矽氧烷鍵）而鍵結的情況下，兩者的接著亦進一步變得牢固，故較佳。即，較佳為自電極材料檢測到矽氧烷鍵。矽氧烷鍵可藉由紅外線分析（IR）或 XPS 來進行檢測。於使用紅外線分析（IR）的情況下，利用紅外線分析（IR）對電極材料或二次電池用電極進行測定，並確認於 $1000\text{ cm}^{-1}\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 附

近的源自矽氧烷鍵的伸縮振動的吸收峰值的存在，藉此可對矽氧烷鍵進行檢測。於使用 XPS 的情況下，相對於電極材料或二次電池用電極，利用 X 射線光電子分光分析並利用矽峰值的 XPS 的窄掃描於結合能（Binding Energy）為 102 eV 至 103 eV 之間來觀察峰值，藉此可對矽氧烷鍵進行檢測。

【0081】 電極材料較佳為具有醯胺鍵及矽氧烷鍵中的至少一者，但於電極材料具有醯胺鍵與矽氧烷鍵兩者的情況下，兩者的接著變得最牢固，故進而佳。

【0082】 <二次電池用電極>

本發明的二次電池用電極具有含有本發明的電極材料與視需要的導電助劑、黏著劑的合劑層。

【0083】 合劑層較佳為進而包含石墨烯以外的電子傳導性高的導電助劑。導電助劑較佳為石墨、碳纖維、碳黑、乙炔黑、碳奈米纖維等碳材料，銅、鎳、鋁或銀等金屬材料或者該些的混合物的粉末或纖維等，乙炔黑、碳纖維、碳奈米纖維提高電極的厚度方向的導電性，故更佳。若導電助劑過少，則電子傳導性變差，若過多，則每一合劑層的活性物質的比例變少，因此相對於活性物質，導電助劑的含量較佳為 0.50 質量%～5.0 質量%，更佳為 0.75 質量%～1.5 質量%。

【0084】 二次電池用電極的合劑層中通常包含黏著劑。作為合劑層中所含的黏著劑，可列舉：澱粉、羧基甲基纖維素、羥基丙基纖維素、再生纖維素、二乙醯基纖維素等多糖類、聚氯乙烯、聚

乙烯基吡咯啉酮、聚乙烯醇、聚乙烯、聚丙烯等熱塑性樹脂、聚四氟乙烯（Polytetrafluoroethylene，PTFE）、聚偏二氟乙烯（Polyvinylidene difluoride，PVDF）等氟系聚合體、乙烯丙烯二烯單體（Ethylene propylene diene monomer，EPDM）、矽化 EPDM、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、氟橡膠等具有橡膠彈性的聚合物、聚醯亞胺前驅物及/或聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚丙烯酸、聚丙烯酸鈉、丙烯酸樹脂、聚丙烯腈、或者聚環氧乙烷等聚醚。若黏著劑過少，則黏著強度變弱，若過多，則電阻變大，因此相對於電極材料，黏著劑的含量較佳為 0.50 質量%～5.0 質量%，更佳為 0.75 質量%～1.5 質量%。

【0085】 通常，二次電池用電極是於集電體上形成所述般的合劑層而成。作為集電體，可較佳地使用金屬箔或金屬網，特別是正極可較佳地使用鋁箔，負極可較佳地使用銅箔。

【0086】 再者，於對存在於二次電池用電極中的電極材料的物性進行分析的情況下，如以下般進行。首先，於 Ar 手套箱內將電池解體，並利用碳酸二甲酯清洗電極，於 Ar 手套箱的邊箱內進行 1 小時真空乾燥。其次，使用刮勺而自集電箔剝離合劑層，使所獲得的粉體溶解於 N-甲基吡咯啉酮（NMP）或水等溶媒中並進行過濾，藉此分離為濾物（電極材料、導電助劑、溶媒）與濾液（溶媒、其他）。使所獲得的濾物進行真空乾燥，再次添加相對於濾物的質量而為 5 倍量的溶媒，並使用 Filmix（註冊商標）30-30 型（譜萊密克斯（Primix）公司）或者濕式噴射磨機等施加強剪切力的裝

置來使電極材料與導電助劑分離。於具有可僅使藉由 SEM 觀察而求出的導電助劑的大小與電極材料的粒徑中任一較小者通過的孔徑的篩子上將所獲得的處理物過篩數次，藉此將電極材料與導電助劑分離。如此可對分離的電極材料的物性進行分析。

[實施例]

【0087】 作為用以實施發明的形態，其次列舉實施例來對該發明進行詳細說明，但該發明並不受以下的實施例的限定。

【0088】 〔測定例 1：電極活性物質及石墨烯材料的界達電位〕

向電極活性物質中添加 N-甲基吡咯啉酮（NMP），並調整為 0.05 質量%的濃度而進行極性溶媒中的界達電位測定。裝置是使用大塚電子（股）製造的電泳光散射光度計 ELS-Z2。藉由雷射多普勒電泳法進行兩次測定，並將兩次的平均值設為界達電位。

另外，於石墨烯材料中亦添加 NMP，並調整為 0.05 質量%的濃度而進行極性溶媒中的界達電位測定。

【0089】 〔測定例 2：石墨烯的大小、平均被覆厚度〕

利用掃描電子顯微鏡（日立製作所股份有限公司製造，S-5500）以 3 千倍～40 萬倍來觀察各實施例、比較例中所獲得的電極材料，並對隨機選擇的多個二次電池活性物質上的石墨烯 10 個測定平行於石墨烯層的方向的最大徑與最小徑，將平均值設為石墨烯的大小。

另外，將電極材料與環氧樹脂混煉，並塗佈於聚對苯二甲酸乙二酯（Polyethylene terephthalate，PET）膜上後，使其加以硬化

而進行樹脂包埋。連同該膜一起，利用離子研磨裝置（日立製作所股份有限公司製造，IM4000）進行研磨，使樹脂及電極材料的剖面露出而製作測定樣品。使用穿透式電子顯微鏡對該樣品進行觀察，將存在於電極材料表面上的石墨烯中最厚的部分與最薄的部分的厚度的平均值設為被覆厚度，將對任意 10 個活性物質粒子測定厚度而得的平均值設為平均被覆厚度。

【0090】〔測定例 3：放電電容與負荷特性〕

如以下般製作電極。

於正極的情況下，加入 100 質量份的各實施例、比較例中製作的電極材料、1.5 質量份的作為導電助劑的乙炔黑（電氣化學工業股份有限公司製造，Denka black（註冊商標））、1.5 質量份的作為黏合劑的聚偏二氟乙烯#7200（吳羽（Kureha）公司製造）、50 質量份的作為溶劑的 NMP，使用行星式混合機（譜萊密克斯（Primix）公司製造）將該些混合，從而獲得電極膏。使用刮刀將電極膏單面塗佈於鋁箔（厚度 15 μm ），於 80℃ 下乾燥 30 分鐘並進行按壓，藉此獲得電極板。將乾燥後的電極合劑層（鋁箔除外）設為 40 μm 。

【0091】 於負極的情況下，加入 100 質量份的各實施例、比較例中製作的電極材料、5 質量份的作為導電助劑的乙炔黑（電氣化學工業股份有限公司製造的 Denka black（註冊商標））、7.5 質量份的作為黏合劑的羧基甲基纖維素（Carboxymethyl cellulose，CMC）（大賽璐（Daicel）公司製造）、7.5 質量份的苯乙烯·丁二烯橡膠

(Styrene butadiene rubber, SBR) (JSR 公司製造)、50 質量份的作為溶劑的純水，使用行星式混合機（譜萊密克斯 (Primix) 公司製造）將該些混合，從而獲得電極膏。使用刮刀將電極膏單面塗佈於銅箔（厚度 10 μm ），於 80°C 下乾燥 30 分鐘，從而獲得電極板。將乾燥後的電極合劑層（銅箔除外）設為 15 μm 。

【0092】 將所製作的電極板切成直徑 15.9 mm 而設為作用電極，將切成直徑 16.1 mm、厚度 0.2 mm 的鋰箔設為對極，將切成直徑 17 mm 的 Celgard #2400（卡爾格德 (Celgard) 公司製造）設為間隔件，將含有 1 M LiPF_6 的碳酸乙二酯：碳酸二乙酯=7：3 的溶媒設為電解液，製作 2032 型硬幣型電池，並設置於充放電試驗機（東洋系統公司製造，TOSCAT-3100），從而進行電氣化學評價。

於充放電測定中，將充電電壓設為 4.3 V、放電電壓設為 3.0 V，以 1C 進行定電流充電至充電電壓為止，之後以充電電壓進行定電壓充電。定電壓充電的結束電流為 0.01 C。充電速率均固定為 1C，關於放電速率，以 1C 進行 3 次後，繼而以 3C 進行 3 次，將各速率的第 3 次放電時的電容設為放電電容。將藉由測定而獲得的 3C 放電電容相對於 1C 放電電容之比（3C 放電電容/1C 放電電容）設為負荷特性。

【0093】 〔測定例 4：高溫儲存特性〕

於進行測定例 3 的試驗後，以 1C 進行定電流充電至充電電壓為止，之後進行定電壓充電至充電電壓為止。定電壓充電的結束電流為 0.01 C。之後，自試驗機拆卸電池（充電狀態），使用惰

性烘箱（大和（Yamato）化學公司製造，DN411I）於 60℃ 下保存 1 週。1 週後取出電池並搬送至 Ar 手套箱（美和製作所公司製造）內進行解體，僅取出電極。使用取出的電極，將切成直徑 17 mm 的 Celgard #2400（卡爾格德（Celgard）公司製造）設為間隔件，使用金屬鋰作為對極，使用 200 μ L 的 LiPF₆/EC+DMC（富山藥品（股）製造，LI-PASTE1）作為電解液，再次製作硬幣型電池，利用與測定例 3 相同的條件來測定放電電容。此處，亦將各速率的第 3 次放電時的電容設為放電電容。將本測定例中測定的 1C 放電電容（儲存後）相對於測定例 3 中測定的 1C 放電電容（儲存前）的比例（%）設為高溫儲存特性。

【0094】〔測定例 5：循環特性〕

於進行測定例 3 的試驗後，充電速率及放電速率固定為 1C，繼而進行 500 次反覆試驗。關於所述以外的條件，於與測定例 3 相同的條件下進行。將 500 循環後的 1C 放電電容相對於由測定例 3 所獲得的 1C 放電電容之比（500 循環後 1C 放電電容/循環前 1C 放電電容）設為循環特性。

【0095】〔測定例 6：X 射線光電子測定〕

關於 X 射線光電子測定，使用 Quantera SXM（PHI 公司製造）來測定。激發 X 射線為單色的（monochromatic）Al K α 1,2 射線（1486.6 eV），X 射線徑為 200 μ m，光電子脫出角度為 45°。根據基於碳原子的 C1s 光譜（窄掃描）的 282 eV～296 eV 的面積與基於氧原子的 O1s 光譜（窄掃描）的 526 eV～538 eV 的面積之比來

求出氧化度。另外，根據基於氮原子的 N1s 光譜（窄掃描）的 396 eV～406 eV 的面積與基於碳原子的 C1s 光譜（窄掃描）的 282 eV～296 eV 的面積之比來求出 N/C 比。

【0096】 〔測定例 7：官能基化率〕

官能基化率是根據窄掃描的基於碳原子的峰值的峰值偏移來求出。具體而言，將基於碳原子的峰值分離為基於 C=C 鍵、C-H 鍵的 284 eV 附近的峰值、基於 C-O 鍵的情況的 286 eV 附近的峰值、基於 C=O 鍵的 287.5 eV 附近的峰值、基於 COO 鍵的 288.5 eV 附近的峰值這四種成分的峰值，根據各峰值的面積比並利用下述式來求出官能基化率。

官能基化率=[（基於 C-O-單鍵的峰值面積）+（基於 C=O 雙鍵的峰值面積）+（基於 COO 鍵的峰值面積）]/（基於 C-C、C=C 及 C-H 鍵的峰值面積）

【0097】 〔測定例 8：I（D）/I（G）〕

關於拉曼測定，使用 Ramanor T-64000（Jobin Yvon/愛宕物產股份有限公司製造）來測定。光束直徑為 100 μm，光源是使用氬離子雷射（波長：514.5 nm），求出所獲得的拉曼光譜的 D 帶（1360 cm⁻¹ 附近）的強度（I（D））與 G 帶（1590 cm⁻¹ 附近）的強度（I（G））之比（I（D）/I（G））。

【0098】 〔測定例 9：紅外線分析〕

紅外線分析是使用島津製作所股份有限公司製造的 FT-IR、紅外分光光度計 IR-435 型，利用 ATR 法來測定測定波長 500 cm^{-1} ~ $4,000\text{ cm}^{-1}$ 的範圍，根據所獲得的光譜來鑒定是否包含醯胺鍵、矽氧烷鍵。

【0099】 [製備例 1：氧化石墨烯 NMP 分散液的製備]

將 1500 網眼的天然石墨粉末（上海一帆石墨有限公司製造）作為原料，於冰浴中的 10 g 的天然石墨粉末中放入 220 ml 的 98% 濃硫酸、5 g 的硝酸鈉、30 g 的高錳酸鉀，進行 1 小時機械攪拌，將混合液的溫度保持在 20°C 以下。將該混合液自冰浴中取出，於 35°C 水浴中進行 4 小時攪拌反應，之後放入離子交換水 500 ml，使所獲得的懸浮液於 90°C 下進一步進行 15 分鐘反應。最後放入 600 ml 的離子交換水與 50 ml 的過氧化氫，進行 5 分鐘的反應，從而獲得氧化石墨烯分散液。趁熱將其過濾，利用稀鹽酸溶液清洗金屬離子，並利用離子交換水清洗酸，反覆清洗至 pH 值成為 7 為止來製作氧化石墨烯凝膠。所製作的氧化石墨烯凝膠的碳原子相對於氧原子的元素組成比為 0.53。利用離子交換水將所製作的氧化石墨烯凝膠稀釋為濃度 30 mg/ml ，並利用超音波清洗機進行 30 分鐘處理，從而獲得均勻的氧化石墨烯分散液。

【0100】 將所獲得的氧化石墨烯分散液 20 ml 與 0.3 g 的多巴胺鹽酸鹽混合，並利用 Filmix（註冊商標）30-30 型（譜萊密克斯（Primix）公司）以旋轉速度 40 m/s（剪切速度：每秒 20000）進行 60 秒處理（表面處理）。處理後於過濾、乾燥後獲得氧化石墨

烯。依據測定例 6 而測定的氧化度為 0.8。於所獲得的石墨烯中加入 NMP，並使用 Filmix（譜萊密克斯（Primix）公司，30-30 型）進行混合，從而獲得固體成分濃度為 0.5%的氧化石墨烯 NMP 分散液。

【0101】〔製備例 2：石墨烯 NMP 分散液的製備〕

於製備例 1 的（表面處理）後將氧化石墨烯分散液稀釋為 5 mg/ml，於分散液 20 ml 中放入 0.3 g 的二亞硫酸鈉，以還原反應時間為 1 小時、還原反應溫度為室溫 40℃ 進行反應，於過濾、水洗、乾燥後獲得石墨烯。依據測定例 6 而測定的氧化度為 0.11。於所獲得的石墨烯中加入 NMP，並使用 Filmix（譜萊密克斯（Primix）公司，30-30 型）進行混合，從而獲得固體成分濃度為 0.5%的石墨烯 NMP 分散液。

【0102】〔實施例 1〕

相對於正極活性物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ （優美科（Umicore）公司製造，粒徑中位數為 20 μm 的造粒體）3 g 添加 0.03 g 的聚乙烯亞胺（平均分子量為 10000）、7 g 的 NMP，利用磁攪拌器以 700 RPM 的轉速進行 5 分鐘混合。之後進行過濾來將多餘的聚乙烯亞胺去除。利用昇溫至 80℃ 的惰性烘箱（大和（Yamato）化學公司製造，DN411I）對濾物進行 40 分鐘熱處理後，於乾燥的粒子中添加 3.0 g 的製備例 1 的氧化石墨烯 NMP 分散液，利用磁攪拌器以 700 RPM 的轉速進行 5 分鐘混合。之後進行過濾來將多餘的 NMP 去除。利用昇溫至 80℃ 的惰性烘箱（大和（Yamato）化學公司製

造，DN411I）對濾物進行 40 分鐘熱處理，從而獲得電極材料前驅物粒子。藉由於壓力 0.01 MPa 以下的真空環境中以溫度 200℃ 對所獲得的前驅物粒子加熱 5 小時，將氧化石墨烯還原（熱還原），從而製作電極材料。將所獲得的電極材料粒子的 SEM 觀察像示於圖 1 中。關於所獲得的粒子，藉由紅外線分析而於 1600 cm^{-1} 附近及 3,300 cm^{-1} 附近確認到峰值的存在（醯胺鍵）。

【0103】 [實施例 2]

使用製備例 2 的石墨烯 NMP 分散液，不進行熱還原處理，除此以外與實施例 1 同樣地製作電極材料。

【0104】 [實施例 3]

添加 0.03 g 的聚乙烯亞胺、7 g 的 NMP，利用磁攪拌器以 700 RPM 的轉速進行 5 分鐘混合。之後添加 3.0 g 的製備例 1 的氧化石墨烯 NMP 分散液，利用磁攪拌器以 700 RPM 的轉速進行 5 分鐘混合。相對於混合液而加入正極活性物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ （優美科（Umicore）公司製造，粒徑中位數為 20 μm 的造粒體）3 g 後，利用磁攪拌器以 700 RPM 的轉速進行 5 分鐘混合。之後進行過濾來將多餘的 NMP 與聚乙烯亞胺去除。利用昇溫至 80℃ 的惰性烘箱（大和（Yamato）化學公司製造，DN411I）對濾物進行 40 分鐘熱處理，從而獲得電極材料前驅物粒子。藉由於壓力 0.01 MPa 以下的真空環境中以溫度 200℃ 對所獲得的前驅物粒子加熱 5 小時，將氧化石墨烯還原（熱還原），從而製作電極材料。

【0105】 [實施例 4]

實施例 1 中，代替電極材料前驅物粒子的熱還原，而加入 5 g 的 NMP 與 45 mg 的二亞硫酸鈉，並利用磁攪拌器以 700 RPM 的轉速進行 30 秒鐘混合，藉此將氧化石墨烯進行化學還原，除此以外與實施例 1 同樣地製作電極材料。

【0106】 [實施例 5]

將聚乙烯亞胺替換為數量平均分子量為 600 者，除此以外與實施例 1 同樣地製作電極材料。

【0107】 [實施例 6]

代替聚乙烯亞胺而使用數量平均分子量為 1000 的聚二烯丙基二甲基氯化銨，除此以外與實施例 1 同樣地製作電極材料。關於所獲得的粒子，藉由紅外線分析而未於 1600 cm^{-1} 附近及 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 附近確認到峰值的存在（醯胺鍵）。

【0108】 [實施例 7]

藉由於 400°C 下加熱 5 小時來進行熱還原，除此以外與實施例 1 同樣地製作電極材料。

【0109】 [實施例 8]

相對於正極活性物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ （優美科（Umicore）公司製造，粒徑中位數為 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的造粒體）3 g 添加 30 mg 的矽烷偶合劑（表 1 中表述為「SC」）胺基丙基三乙氧基矽烷（信越矽酮公司製造，KBE-903），利用自轉公轉混合機（新基（Thinky）公司製造，ARE-310）以 2000 RPM 的轉速進行 5 分鐘混合。之後利用昇溫至 80°C 的惰性烘箱（大和（Yamato）化學公司製造，DN411I）

進行 40 分鐘熱處理後，添加 0.03 g 的聚乙烯亞胺（平均分子量為 10000）、7 g 的 NMP，利用磁攪拌器以 700 RPM 的轉速進行 5 分鐘混合。之後進行過濾來將多餘的聚乙烯亞胺去除。利用昇溫至 80℃ 的惰性烘箱（大和（Yamato）化學公司製造，DN411I）對濾物進行 40 分鐘熱處理後，於乾燥的粒子中添加 3.0 g 的製備例 1 的氧化石墨烯 NMP 分散液，利用磁攪拌器以 700 RPM 的轉速進行 5 分鐘混合。之後進行過濾來將多餘的 NMP 去除。利用昇溫至 80℃ 的惰性烘箱（大和（Yamato）化學公司製造，DN411I）對濾物進行 40 分鐘熱處理，從而獲得電極材料前驅物粒子。藉由於壓力 0.01 MPa 以下的真空環境中以溫度 200℃ 對所獲得的前驅物粒子加熱 5 小時，將氧化石墨烯還原（熱還原），從而製作電極材料。關於所獲得的粒子，藉由紅外線分析而於 $1000\text{ cm}^{-1} \sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 確認到峰值的存在（矽氧烷鍵）。

【0110】 [實施例 9]

除將活性物質粒子替換為 LCO 活性物質（ LiCoO_2 ，寶泉股份有限公司製造）的方面以外，利用與實施例 1 同樣的方法來製作電極材料。

【0111】 [實施例 10]

代替熱還原，而藉由對電極材料前驅物粒子照射 3000 微秒的 950 mJ/cm^2 的白色脈衝光來將氧化石墨烯還原（光還原），除此以外與實施例 1 同樣地製作電極材料。

【0112】 [實施例 11]

將於正極活性物質中的 NMP 的添加量設為 15 g、將製備例 1 的氧化石墨烯 NMP 分散液的添加量設為 2.0 g，除此以外與實施例 1 同樣地製作電極材料。

【0113】 [比較例 1]

相對於正極活性物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ （優美科（Umicore）公司製造，粒徑中位數為 20 μm 的造粒體）3 g 添加 3.0 g 的製備例 1 的氧化石墨烯 NMP 分散液，利用磁攪拌器以 700 RPM 的轉速進行 5 分鐘混合。之後進行過濾，利用昇溫至 80°C 的惰性烘箱（大和（Yamato）化學公司製造，DN411I）對濾物進行 40 分鐘熱處理，從而獲得電極材料前驅物粒子。藉由於壓力 0.01 MPa 以下的真空環境中以溫度 200°C 對所獲得的前驅物粒子加熱 5 小時，將氧化石墨烯還原（熱還原），從而製作電極材料。將所獲得的電極材料粒子的 SEM 觀察像示於圖 2 中。關於所獲得的粒子，藉由紅外線分析而未於 1600 cm^{-1} 附近及 3,300 cm^{-1} 附近確認到峰值的存在（醯胺鍵）。

【0114】 [比較例 2]

將製備例 1 的氧化石墨烯 NMP 分散液變更為製備例 2 的石墨烯 NMP 分散液，不進行熱還原處理，除此以外與比較例 1 同樣地製作電極材料。

【0115】 [比較例 3]

將活性物質粒子替換為 LCO 活性物質（ LiCoO_2 ，寶泉股份有限公司製造），除此以外利用與比較例 1 同樣的方法來製作電極材

料。

【0116】 將各實施例、比較例中所製作的電極材料的製造方法匯總於表 1 中，將依據各測定例而進行各種物性及電池性能評價的測定的結果匯總於表 2 中。

【0117】 [表 1]

[表 1]

	電極材料的製造方法							還原步驟	還原步驟中的還原條件(溫度/還原環境/處理時間)
	石墨烯材料	電極活性物質	活性物質的界達電位 (mV)	石墨烯材料的界達電位 (mV)	所使用的陽離子化劑	陽離子化劑的數量 平均分子 量	陽離子化處理對象物		
實施例 1	製備例 1 (氧化石墨烯)	NCM523	-59	-49	聚乙烯亞胺	10000	活性物質	熱還原	200℃/真空/5 小時
實施例 2	製備例 2 (石墨烯)	NCM523	-61	-30	聚乙烯亞胺	10000	活性物質	-	-
實施例 3	製備例 1 (氧化石墨烯)	NCM523	-60	-48	聚乙烯亞胺	10000	氧化石墨烯	熱還原	200℃/真空/5 小時
實施例 4	製備例 1 (氧化石墨烯)	NCM523	-61	-49	聚乙烯亞胺	10000	活性物質	化學還原	室溫/二亞硫酸鈉/30 秒
實施例 5	製備例 1 (氧化石墨烯)	NCM523	-59	-47	聚乙烯亞胺	600	活性物質	熱還原	200℃/真空/5 小時
實施例 6	製備例 1 (氧化石墨烯)	NCM523	-60	-48	聚二烯丙基二甲基氯化銨	1000	活性物質	熱還原	200℃/真空/5 小時
實施例 7	製備例 1 (氧化石墨烯)	NCM523	-60	-47	聚乙烯亞胺	10000	活性物質	熱還原	400℃/真空/5 小時
實施例 8	製備例 1 (氧化石墨烯)	NCM523(SC)	-51	-50	聚乙烯亞胺	10000	活性物質	熱還原	200℃/真空/5 小時
實施例 9	製備例 1 (氧化石墨烯)	LCO	-20	-50	聚乙烯亞胺	10000	活性物質	熱還原	200℃/真空/5 小時
實施例 10	製備例 1 (氧化石墨烯)	NCM523	-20	-47	聚乙烯亞胺	10000	活性物質	光還原	室溫/950 mJ/cm ² /3000 微秒
實施例 11	製備例 1 (氧化石墨烯)	NCM523	-61	-49	聚乙烯亞胺	10000	活性物質	熱還原	200℃/真空/5 小時
比較例 1	製備例 1 (氧化石墨烯)	NCM523	-61	-49	-	-	-	熱還原	200℃/真空/5 小時
比較例 2	製備例 2 (石墨烯)	NCM523	-61	-30	-	-	-	-	-
比較例 3	製備例 1 (氧化石墨烯)	LCO	-20	-48	-	-	-	熱還原	200℃/真空/5 小時

【0118】 [表 2]

[表 2]

	電極材料的分析結果						放電電容 (mAh/g)		負荷特性 [3C/1C](%)	高溫儲存後 放電電容 (mAh/g)	高溫儲存 特性[儲存 後/儲存前] (%)	500 循環後 放電電容 (mAh/g)	循環特性 [循環後/ 循環前] (%)
	石墨烯的大小 (μm)	石墨烯的平 均被覆厚度 (nm)	氧化度	官能基化 率	I (D)/I (G)	N/C 比	1C	3C					
實施例 1	20.0	60.0	0.15	0.40	0.80	0.02	151	123	81.46	125	82.78	111	73.51
實施例 2	15.0	60.0	0.10	0.15	1.60	0.03	152	118	77.63	121	79.61	107	70.39
實施例 3	20.0	60.0	0.15	0.40	0.80	0.03	153	122	79.74	125	81.70	111	72.55
實施例 4	20.0	60.0	0.13	0.18	0.70	0.03	153	120	78.43	123	80.39	109	71.24
實施例 5	20.0	30.0	0.15	0.40	0.80	0.04	153	137	89.54	137	89.54	123	80.39
實施例 6	20.0	35.0	0.20	0.40	0.76	0.03	147	123	83.67	117	79.59	103	70.07
實施例 7	20.0	50.0	0.10	0.20	1.10	0.03	148	128	86.49	130	87.84	116	78.38
實施例 8	20.0	20.0	0.15	0.40	0.83	0.04	154	142	92.21	143	92.86	135	87.66
實施例 9	20.0	60.0	0.15	0.40	0.80	0.03	133	114	85.71	114	85.71	103	77.44
實施例 10	20.0	40.0	0.30	0.50	1.10	0.03	146	125	85.62	123	84.25	112	76.71
實施例 11	20.0	10.0	0.17	0.40	0.80	0.03	153	143	93.46	143	93.46	135	88.24
比較例 1	20.0	80.0	0.15	0.40	0.90	0.01	150	114	76.00	108	72.00	101	67.33
比較例 2	15.0	100.0	0.10	0.15	1.60	0.01	125	95	76.00	90	72.00	70	56.00
比較例 3	20.0	90.0	0.15	0.40	0.90	0.01	131	90	68.70	96	73.28	89	67.94

【0119】 詳細且參照特定的實施方式對本發明進行了說明，對於本領域技術人員而言明確可於不脫離本發明的精神與範圍的情況下施加各種變更或修正。本申請案是基於 2016 年 12 月 27 日申請的日本專利申請案（日本專利特願 2016-252447）而成者，將其內容以參照的形式併入至本文中。

【符號說明】

【0120】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】 一種電極材料的製造方法，其製造將至少含有鋰與鎳的電極活性物質由石墨烯材料被覆而成的電極材料，所述電極材料的製造方法包括以下的任一靜電吸附步驟：

(1) 使陽離子化劑靜電吸附於電極活性物質，之後使石墨烯材料靜電吸附於靜電吸附有陽離子化劑的電極活性物質的步驟；以及

(2) 使陽離子化劑靜電吸附於石墨烯材料，之後使靜電吸附有陽離子化劑的石墨烯材料靜電吸附於電極活性物質的步驟，

其中所述陽離子化劑是陽離子性高分子化合物，所述陽離子性高分子化合物的數量平均分子量為 600 以上。

【第 2 項】 如申請專利範圍第 1 項所述的電極材料的製造方法，其中所述陽離子性高分子化合物為具有選自由一級胺基、二級胺基、三級胺基、亞胺基、醯亞胺基、醯胺基及四級銨陽離子所組成的群組中的至少一種的高分子化合物。

【第 3 項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的電極材料的製造方法，其使用 N-甲基吡咯啉酮中的界達電位的絕對值為 30 mV 以上者作為所述石墨烯材料。

【第 4 項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的電極材料的製造方法，其使用 N-甲基吡咯啉酮中的界達電位的絕對值為 30 mV 以上者作為所述電極活性物質。

【第 5 項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的電極材料的製

造方法，其進而包括：

熱處理步驟，對所述靜電吸附步驟中進行了吸附的石墨烯材料進行熱處理。

【第 6 項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的電極材料的製造方法，其進而包括：

還原步驟，將所述靜電吸附步驟中進行了吸附的石墨烯材料還原。

【第 7 項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的電極材料的製造方法，其進而包括：

還原步驟，將所述靜電吸附步驟中進行了吸附的石墨烯材料還原，於所述還原步驟中進行熱還原，同時實施對所述靜電吸附步驟中進行了吸附的石墨烯材料進行熱處理的熱處理步驟。

【第 8 項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的電極材料的製造方法，其進而包括：

矽烷偶合劑處理步驟，於所述靜電吸附步驟之前對電極活性物質表面進行矽烷偶合處理。

【第 9 項】 一種電極材料，其是電極活性物質與石墨烯材料經由具有選自由包含四級銨陽離子及吡啶鎘鹽中的至少一個的陽離子性低分子化合物、及陽離子性高分子化合物所組成的群組中的至少一種的陽離子化劑接著而成，

其中藉由 X 射線光電子分光分析而測定的氮相對於碳的元素比（N/C 比）為 0.02 以上且 0.04 以下。

【第 10 項】 如申請專利範圍第 9 項所述的電極材料，其中所述陽離子性高分子化合物為具有選自由一級胺基、二級胺基、三級胺基、亞胺基、醯亞胺基、醯胺基及四級銨陽離子所組成的群組中的至少一種的高分子化合物。

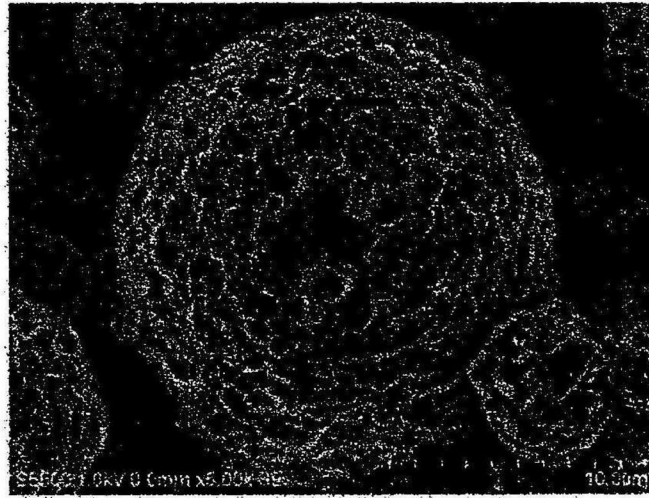
【第 11 項】 如申請專利範圍第 9 項或第 10 項所述的電極材料，其中所述電極活性物質與所述石墨烯材料間的平均距離小於 20 nm。

【第 12 項】 如申請專利範圍第 9 項或第 10 項所述的電極材料，其中所述陽離子性高分子化合物的數量平均分子量為 600 以上。

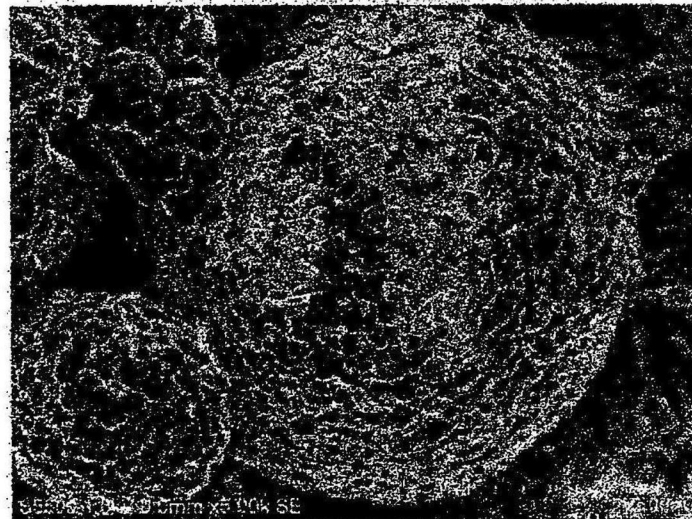
【第 13 項】 如申請專利範圍第 9 項或第 10 項所述的電極材料，其中檢測到醯胺鍵及矽氧烷鍵的至少一者。

【第 14 項】 一種二次電池用電極，其包含如申請專利範圍第 9 項至第 13 項中任一項所述的電極材料。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】