

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6241480号

(P6241480)

(45) 発行日 平成29年12月6日 (2017. 12. 6)

(24) 登録日 平成29年11月17日 (2017. 11. 17)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 B 1/04 (2006. 01)	HO 1 B 1/04	
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62	Z
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/13	

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-532293 (P2015-532293)	(73) 特許権者	000003159
(86) (22) 出願日	平成25年9月22日 (2013. 9. 22)		東レ株式会社
(65) 公表番号	特表2016-500895 (P2016-500895A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公表日	平成28年1月14日 (2016. 1. 14)	(72) 発明者	スゥン ペイユー
(86) 国際出願番号	PCT/CN2013/083920		シャンハイ 200241, ミンハン デ
(87) 国際公開番号	W02014/044210		イストリクト, ズージュ ハイテック イ
(87) 国際公開日	平成26年3月27日 (2014. 3. 27)		ンダストリアル デベロップメント ゾー
審査請求日	平成28年8月26日 (2016. 8. 26)		ン, ズゥリー ロード 500, トーレ
(31) 優先権主張番号	201210359340.4		アドバンスド マテリアルズ リサーチ
(32) 優先日	平成24年9月24日 (2012. 9. 24)		ラボラトリーズ (チャイナ) コ リミテッ
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		ド内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分散性グラフェン組成物およびその製造方法、ならびに高分散性グラフェン組成物を含むリチウムイオン二次電池用電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チオウレアを含有するグラフェン組成物であって、チオウレアの含有量が、炭素成分に対して 0.002 以上 0.04 以下であり、エックス線光電子分光測定において測定される炭素に対する硫黄の元素比が 0.04 以上 0.12 以下であるグラフェン組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のグラフェン組成物と、電極活物質と、バインダーを含有する、リチウムイオン電池用電極

【請求項 3】

チオウレアの存在下で酸化グラファイトを、20 以上 60 以下で還元することを特徴とする、請求項 1 に記載のグラフェン組成物の製造方法。

【請求項 4】

酸化グラファイトに対するチオウレアの重量比が 0.5 以上 4 以下で、酸化グラファイトを還元する、請求項 3 に記載のグラフェン組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分散性かつ高導電性のグラフェン組成物およびその製造方法、ならびにこれを含むリチウムイオン二次電池に関するものである。より詳しくは、チオウレアを

10

20

含有させることで分散性を向上したグラフェン組成物、及びそのグラフェンを導電助剤として含有することで高い導電性をもつリチウムイオン二次電池用電極である。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池（以下、リチウムイオン電池という場合がある。）は、従来のニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池に比べて高電圧・高エネルギー密度が得られる二次電池であり、小型・軽量化が可能であることから、携帯電話やラップトップパソコンなど情報関連のモバイル通信電子機器に広く用いられている。リチウムイオン二次電池は、今後更に電気自動車・ハイブリッド電気自動車などに搭載する車載用途、あるいは電動工具などの産業用途に利用拡大が進むと見られており、更なる高容量化と高出力化が切望されている。

10

【0003】

リチウムイオン二次電池は、少なくともリチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する、正極と負極、そして正極と負極を隔絶するセパレータを容器内に配置し、非水電解液を充填して構成されている。

【0004】

正極はアルミニウム等の金属箔集電体に活物質、導電助剤および結着剤を含有する電極剤を塗布し加圧成形したものである。現行の正極活物質としては、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、マンガン酸リチウム（ LiMnO_2 ）、あるいは、コバルトをニッケル・マンガン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（以後、リチウム金属酸化物と称することがある。）の粉体が比較的良く用いられている。これらは、いわゆるレアアースを含有しているため、コスト面や安定供給面で課題がある。

20

【0005】

近年では安全性の高いオリビン系（リン酸系）が注目されており、特に資源が豊富で安価な鉄を含有したリン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）が実用化され始めている。また、さらに出力エネルギーの高いリン酸マンガンリチウム（ LiMnPO_4 ）が次世代活物質として注目されている。他には、 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も利用されている。

30

【0006】

また負極は銅などの金属箔集電体に、正極同様に活物質や導電助剤および結着剤を含有する電極剤を塗布し加圧成形したものであり、一般に負極の活物質としては、一例として、金属リチウムや Li-Al 合金、 Li-Sn 等のリチウム合金、 SiO や SiC 、 SiOC 等を基本構成元素とするケイ素化合物、ポリアセチレンやポリピロール等のリチウムをドーブした導電性高分子、リチウムイオンを結晶中に取り込んだ層間化合物や天然黒鉛、人造黒鉛、ハードカーボンなどの炭素材料等が用いられている。

【0007】

これら正極・負極の構成における導電助剤の役割は、活物質から集電体までの効率の良い導電パスを得ることにあり、リチウムイオン電池用電極には欠かすことのできない構成材料である。

40

【0008】

しかしながら、導電助剤の含有率が多いと、電極重量あたりの電池容量は下がるため、できる限り導電助剤の量は少ない方が良く、より少ない量で導電性が確保できる高導電性の導電助剤が求められている。また、近年、例えばオリビン系の正極活物質や固溶体系活物質など、高容量にもかかわらず導電性が低いために実用化にいたっていない活物質が多く存在しており、この点でも高導電性の導電助剤が求められている。

【0009】

導電助剤として従来用いられている材料としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどが挙げられる。これらは安価な上に適度な分散性を持つが、結晶性が低いため

50

導電率はグラファイトなどよりも低く、多量に添加する必要がある。

【0010】

一方でグラフェンは、高導電性であり、高アスペクト比の形状を持ち、かつ単位重量あたりの粒子数が多いので、導電助剤として高いポテンシャルを持つと考えられている。

【0011】

グラフェンとは、炭素原子からなる二次元結晶で、2004年に発見されて以来、注目されている。グラフェンは優れた電気、熱、光学と機械特性を有し、電池材料、エネルギー貯蔵素材、電子素子、複合材料などの領域に幅広い応用可能性がある。グラフェンのポテンシャルを引き出せば、グラフェンを導電助剤として用いることで高容量・高出力のリチウムイオン電池電極を作製できる可能性がある。

10

【0012】

グラフェンの作製方法は、機械剥離法、化学気相沈殿法、結晶外延成長法と酸化還元法などがある。機械剥離法、化学気相沈殿法、結晶外延成長法の三種の方法は、生産性が低く、大量生産が難しい。一方、酸化還元法は大量生産できるポテンシャルがある上に、化学修飾がしやすい特長があり、注目されている。

【0013】

現在提案されている酸化還元法は、熱還元法、ヒトラジン類やその他の有機物を還元剤とする手法などで、酸化グラフェンを還元してグラフェンを作製する。

【0014】

グラフェンはナノカーボン的一种であり、通常は非常に分散しにくい。従って、リチウムイオン電池用の導電助剤としてグラフェンを有効に利用するには、グラフェンを良好に分散させる技術が不可欠である。

20

【0015】

非特許文献1には、グラフェンをリチウムイオン電池用電極に利用している例が開示されている。非特許文献2にはグラフェンに分散剤を添加して分散性を向上している例が開示されている。非特許文献3・特許文献1では、酸化グラフェンをチオウレアにより還元してグラフェンを作製している例が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

30

【特許文献1】中国特許第20110072746.X号明細書

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】Wang H., et al. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50, 7364

【非特許文献2】Su Q, et al. Advanced Materials, 2009, 21, 3191

【非特許文献3】Liu Y, et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology Carbon, 2011, 11, 10082

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

上述のように、グラフェンはナノカーボンであり、その高い比表面積のために分散させることが非常に困難である。

【0019】

非特許文献1ではグラフェンと正極活物質を直接複合化することによって正極の性能を高めているが、グラフェンに分散性を付与することができていないので、グラフェンの高いアスペクト比を生かして導電助剤として十分に性能を発揮させることができていない。

【0020】

50

非特許文献2では、グラフェンに分散剤としてピレンスルホン酸を添加して分散性を向上している。この手法では、 π - π 相互作用により大量のピレンスルホン酸が表面を覆うことになるため導電性が低下してしまう。

【0021】

非特許文献3・特許文献1では、酸化グラフェンをチオウレアにより還元してグラフェンを作製しているが、グラフェンの分散性には着目しておらず、最終生成物にはほとんどチオウレアが含有されていない。

【0022】

このように、グラフェンに高い分散性を付与し、リチウムイオン電池電極用の導電助剤として適用できている例はこれまでに無かった。

10

【0023】

本発明の第一の目的は、高導電性かつ高分散性のグラフェンを作製することであり、第二の目的は、高導電性かつ高分散性グラフェンを利用して出力特性・サイクル特性の良いリチウムイオン電池用電極を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明者らは鋭意研究の結果、グラフェンにチオウレアを適度に含有させることにより分散性を付与することで、高導電性・高分散性のグラフェンが見出された。

【0025】

すなわち、本発明は、

20

(1) チオウレアを含有するグラフェン組成物であって、エックス線光電子分光測定において測定される炭素に対する硫黄の元素比が0.04以上0.12以下であるグラフェン組成物。

(2) (1)のグラフェン組成物と、電極活物質と、バインダーを含有する、リチウムイオン電池用電極

(3) チオウレアの存在下で酸化グラフェンを、20以上60以下で還元することを特徴とする、グラフェン組成物の製造方法。

(4) 酸化グラフェンに対するチオウレアの重量比が1以上4以下で、酸化グラフェン組成物を還元する、(3)のグラフェン組成物の製造方法。

(5) (3)又は(4)の方法により製造したグラフェン組成物と、電極活物質と、バインダーを含有する、リチウムイオン電池用電極からなる。

30

【発明の効果】

【0026】

本発明におけるグラフェン組成物は、チオウレアがグラフェン表面に適度に分布することで、高い導電性を保持しながら分散性を付与することができる。さらに、このような高分散性かつ高導電性のグラフェンを、バインダーと電極活物質とともに用いて、優れた放電性能を持つリチウムイオン電池用電極を提供することが可能である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

40

<グラフェン組成物>

本発明におけるグラフェンとは、単層グラフェンが積層した構造体であり、薄片状の形態を持つものである。グラフェンの厚みに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は、下限として、好ましくは0.5 μ m以上、より好ましくは0.7 μ m以上、さらに好ましくは1 μ m以上であり、上限として、好ましくは50 μ m以下、より好ましくは10 μ m以下、さらに好ましくは5 μ m以下である。なお、ここでいうグラフェンの面方向の大きさとは、グラフェン面の最長径と最短径の平均を指す。

【0028】

<チオウレア>

50

本発明におけるグラフェン組成物は、チオウレアを含有している。チオウレアは尿素の酸素原子を硫黄原子に置き換えた構造を持つ分子である。すなわち、チオウレアを含有するグラフェン組成物は、一定の割合で表面に硫黄元素を含有することになる。

【0029】

グラフェン組成物の表面におけるチオウレア量を適切な量にするには、エックス線光電子分光における炭素に対する硫黄の元素比を0.04以上0.12以下にする必要がある。また、炭素に対する硫黄の元素比は0.06以上0.10以下であることが好ましい。表面のチオウレアの割合が少なすぎると、グラフェン組成物に分散性を付与することができない。一方でチオウレアの割合が多すぎると、グラフェン組成物の導電性が低下する。エックス線光電子分光法では、超高真空中に置いた試料表面に軟エックス線を照射し、表面から放出される光電子をアナライザーで検出する。この光電子のワイドスペクトルから物質中の束縛電子の結合エネルギー値が得られ、この結合エネルギー値から物質の元素情報が得られる。さらに、ピーク面積比を用いて元素比を定量することができる。

10

【0030】

グラフェン組成物にチオウレアを含有させる手法は特に限定されないが、チオウレアとグラフェンを混合しても良く、チオウレアの存在下で酸化グラファイトを還元しても良い。

【0031】

チオウレアと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・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・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。中でも、遊星ボールミルは粉末同士を混合するのに好適である。

20

【0032】

チオウレアの存在下で酸化グラファイトを還元する具体的手法については後述する。

【0033】

グラフェン組成物中の表面を分析するにはエックス線光電子分光法を用いるが、表面だけでなくグラフェン組成物全体のチオウレア含有量を分析するには、熱脱離GC-MSやTPD-MS分析を用いることが好ましい。これらの手法では、組成物に熱をかけた時に揮発する成分を定性・定量することが可能である。グラフェン組成物中のチオウレアの含有量は、炭素成分に対して0.002以上0.04以下であることが好ましく、0.005以上0.02以下であることがさらに好ましい。

30

【0034】

なお、グラフェン組成物にチオウレアが含有されていることは、TOF-SIMS法によっても分析することが可能である。TOF-SIMS法においては、超高真空中において試料表面にパルス化されたイオン（1次イオン）を照射し、試料表面から放出されたイオン（2次イオン）を質量分析することにより試料表面の物質を分析する。この手法によりチオウレアを含有するグラフェン組成物を分析すれば、チオウレアの分子量に由来するピークが得られる。

【0035】

本発明のグラフェン組成物はチオウレア以外の物質を含有していても良く、例えばチオウレアの変性物や単体硫黄を含有していても良い。チオウレアの変性物や単体硫黄は、チオウレアと同様、熱脱離GC-MSやTPD-MSなどの分析法によって定性・定量することが可能である。特に、グラフェン組成物中に単体硫黄が含まれるとイオン導電性が向上するため、単体硫黄を含有することが好ましい。グラフェン組成物中の単体硫黄の含有量は、炭素成分に対して0.01以上0.1以下であることが好ましく、0.02以上0.05以下であることがさらに好ましい。

40

【0036】

<酸化グラファイト>

本発明における酸化グラファイトとは、黒鉛が酸化されたものであり、エックス線回折測定で酸化グラファイトに特有のピークである9~13.0°にピークを持つものである

50

。このような酸化グラファイトは、溶液中においてはpHなどの条件によっては構造が崩壊し、酸化度によっては1層から数層のグラフェンとなるので、酸化グラフェンとも称されることがある。

【0037】

酸化グラファイトは公知の方法で作製することができる。また市販の酸化グラファイトを購入してもよい。

【0038】

酸化グラファイト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。

10

【0039】

酸化グラファイトの作製法は特に限定されず、公知の方法を使用できるが、ハマーズ法などが好ましい。ハマーズ法の例を下記する。黒鉛（例えば天然黒鉛の粉など）を原料にして、濃硫酸、硝酸ナトリウムと過マンガン酸カリウムを入れて、25～50℃下、0.2～5時間攪拌反応する。その後脱イオン水を加えて希釈し、懸濁液を得て、これを引き続き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、酸化グラファイト分散液を得る。得られた酸化グラファイト分散液を濾過、洗浄し、酸化グラファイトゲルを得る。酸化グラファイトゲルは、凍結乾燥法やスプレードライ法などにより溶媒を除去することで酸化グラファイト粉末が得られる。

【0040】

20

各反応物の割合は、一例として、石墨粉10gに対し、濃硫酸を150～300ml、硝酸ナトリウムを2～8g、過マンガン酸カリウムを10～40g、過酸化水素を40～80gである。濃硫酸、硝酸ナトリウムと過マンガン酸カリウムを加える時は氷浴を利用して温度を制御する。過酸化水素と脱イオン水を加える時、脱イオン水の質量は過酸化水素質量の10～20倍である。濃硫酸は、質量含有量が70%以上であり97%以上のものを利用することが好ましい。

【0041】

酸化グラファイトは高い分散性を持つがそれ自体は絶縁性で導電助剤等に用いることはできない。酸化グラファイトの酸化度が高すぎると、還元して得られるグラフェン粉末の導電性が悪くなる場合がある。そのため酸化グラファイトの酸素原子に対する炭素原子の割合は0.5以下であることが好ましい。また、内部までグラファイトが酸化されていないと還元したときに薄片状のグラフェン粉末が得られにくい。そこで、酸化グラファイトはエックス線回折測定をしたときにグラファイト特有のピークが検出されないことが望ましい。

30

【0042】

<チオウレアの存在下での酸化グラファイトの還元>

本発明のグラフェン組成物は、チオウレアの存在下で酸化グラファイトを還元することにより製造することができる。

【0043】

チオウレアの存在下で酸化グラファイトを還元するためには、チオウレアと酸化グラファイトが適度に混合されている状態であれば良い。例えば、酸化グラファイトとチオウレアが溶液中に分散して混合している状態であっても良い。この際、酸化グラファイトとチオウレア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として残っていても良い。溶媒としては極性溶媒が好ましく、下記に限定されるものではないが、水・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-ブチロラクトン等が挙げられる。チオウレアの存在下で酸化グラファイトを還元するためには、酸化グラファイトとチオウレアが適度に混合してさえいれば溶媒は必ずしも必要ではなく、混練により固体のまま混合しても良く、酸化グラファイトが溶液状態でチオウレアが固体状態であっても、チオウレアが溶液状態で酸化グラファイトが固体状態であっても良

40

50

い。

【 0 0 4 4 】

酸化グラファイトは、チオウレアを還元剤として還元しても良く、チオウレア以外の還元剤によって還元しても良い。チオウレアを還元剤として用いる場合は、酸化グラファイトとチオウレアを水溶液として溶解し、場合により加熱することにより還元する。チオウレアの存在下でチオウレア以外の還元剤によって還元する場合の還元剤としては、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。還元剤の中でも常温で容易に酸化グラファイトを還元することが可能な、亜ジチオン酸ナトリウムや亜ジチオン酸カリウムが特に好ましい。還元剤を用いずに、水素などの還元性の気体により還元しても良い。チオウレア以外の還元剤で還元する場合は還元剤の量は特に制限されず、還元反応さえできれば問題ない。チオウレアを還元剤として使用する場合にはグラフェン表面に残るチオウレアの量に影響するため、チオウレアの量には好ましい範囲がある。好ましい範囲については後述する。

10

【 0 0 4 5 】

本発明のグラフェン組成物製造方法における、還元反応の温度は、20 以上60 以下である。還元温度が20 未満であると酸化グラファイトを還元することが困難であり、60 より高温（例えば95 ）で還元すると、チオウレアが溶液中で脱離しやすくなり、適度にチオウレアをグラフェン表面に存在させることが困難になる。

【 0 0 4 6 】

チオウレアは変性・反応などせずにグラフェン表面に吸着している場合もあれば、酸化グラファイトの還元反応に関与して変性する場合もある。チオウレアにはアミノ基が存在するため、カルボキシル基と反応する可能性があり、例えば酸化グラファイトのカルボキシル基とチオウレアのアミノ基でアミド結合を形成する場合があると推定される。また、チオウレアは酸化されると単体硫黄を生成し、この単体硫黄がグラフェン表面に残留することがある。

20

【 0 0 4 7 】

酸化グラファイトに対するチオウレアの重量比は限定されないが、チオウレア及びチオウレアの変性物がグラフェン表面に残留する量に影響するため、0.5 以上4 以下であることが好ましく、1 以上3 以下であることがさらに好ましい。チオウレアを還元剤として使用する場合、チオウレアが一部分解されるため、酸化グラファイトに対するチオウレアの重量比は0.7 以上4 以下であることが好ましく、1.2 以上3 以下であることがさらに好ましい。チオウレアの存在下で酸化グラファイトを還元することにより、チオウレアおよび/またはその変性物がグラフェン表面に吸着又は結合することによりグラフェンの分散性が向上する。酸化グラファイトに対するチオウレアの重量比が0.5 より小さいと分散性が低くなる傾向にあり、4 より大きいと、グラフェン組成物の表面に吸着するチオウレア及びその変性物が多くなりすぎて導電性が低下する傾向にある。

30

【 0 0 4 8 】

以上のようにチオウレアを含有するグラフェン組成物及び、チオウレアの存在下で酸化グラフェンを20 以上60 以下で還元して作製したグラフェン組成物は、高い分散性を持ち、特に極性溶媒に好適に分散することが可能である。分散に適した溶媒を例示すると、N - メチルピロリドン、γ - ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの溶媒へ高い分散性を持つことにより電池用材料として好ましく用いることが可能である。

40

【 0 0 4 9 】

< リチウムイオン電池用電極 >

リチウムイオン電池用電極には通常導電助剤が含有されている。電極活物質およびバインダーとともに、本発明のチオウレアを含有するグラフェン組成物を導電助剤として用いることで、優れた電池特性を持つリチウムイオン電池用電極を作製することが可能である。

【 0 0 5 0 】

50

導電助剤は本発明のグラフェン組成物のみでもよいし他の物質をさらに添加しても良い。他に添加する導電助剤としては、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、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、炭素繊維及び金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム及び銀等の金属粉末類などが挙げられる。

【0051】

電極活物質には大きく分けて正極活物質と負極活物質が存在するが、本発明はそのどちらにも利用できる。

【0052】

正極活物質としては、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 ）などのあるいは、コバルトをニッケル・マンガン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 ）、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。

【0053】

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、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あげられる。

【0054】

バインダーとしては、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から選択することができる。

【0055】

これらの上記活物質、バインダーポリマー、導電助剤を適量の溶剤と混合することにより電極ペーストを作製し、電極ペーストを集電体に塗布・乾燥することでリチウムイオン電池用電極を作成することができる。溶剤としては、 N -メチルピロリドン・ γ -ブチロラクトン・カルボキシメチルセルロース・ジメチルアセトアミドなどが挙げられ、特に N -メチルピロリドンが用いられることが多い。

【0056】

本発明のグラフェン組成物はチオウレアの存在下での還元反応により作製しているため電極ペースト溶剤中への分散性が良い。そのため、本発明のリチウムイオン電池用電極はグラフェン組成物が電極内に良好に分散することで、電極内の電子伝導性を向上させることができ。優れた性能をもつリチウムイオン電池用電極を提供することが可能である。

【実施例】

【0057】

（測定例1：導電率）

サンプルの導電率は直径約20mm、密度 1 g/cm^3 のディスク状試験片に成型し、三菱化学株式会社のMCP-HT450高抵抗率計とMCP-T610低抵抗率計を使用して、測定する。

【0058】

（測定例2：エックス線光電子測定）

各サンプルのエックス線光電子測定はQuanterasXM（PHI社製）を使用して、測定する。励起X線は、monochromatic $\text{Al K}_{\alpha 1,2}$ 線（1486.6eV）であり、X線径は $200\mu\text{m}$ 、光電子脱出角度は 45° である。

【0059】

（測定例3：分散性能）

分散性能は以下のように測定した。下記実施例のグラフェン組成物1重量部と、 N -メ

10

20

30

40

50

チルピロリドン 99 重量部とを、サンプル瓶に入れて、超音波洗浄器に 30 分かけた後、沈降状態を観察した。

【0060】

(測定例 4：放電容量)

下記実施例で作製した電極板を直径 15.9 mm に切り出して正極とし、直径 16.1 mm 厚さ 0.2 mm に切り出したリチウム箔を負極とし、直径 17 mm に切り出したセルガード #2400 (セルガード社製) セパレータとして、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、2042 型コイン電池を作製し、電気化学評価を行った。レート 1 C、上限電圧 4.0 V、下限電圧 2.5 V で充放電測定を 3 回行い、3 回目の放電時の容量を放電容量とした。

10

【0061】

(合成例 1)

酸化グラファイトの作製方法：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、3.5 g の硝酸ナトリウム、21 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。上述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、酸化グラファイトゲルを作製した。その後乾燥させ、酸化グラファイトを得た。作製した酸化グラファイトゲルの酸素原子の炭素原子に対する元素組成比は 0.53 であった。

20

【0062】

(実施例 1)

〔酸化グラフェン分散液の作製〕

合成例 1 で作製した酸化グラファイトゲルを脱イオン水で、濃度 5 mg/ml に希釈し、超音波処理を行って、均一分散な黄土色の酸化グラフェン分散液を得た。

【0063】

〔グラフェン組成物の作製〕

200 ml の酸化グラフェンの分散液の中に、チオウレア 3 g を入れ、メカニカルスターラーで、還元反応時間 16 時間、還元反応温度 40℃ で反応させ、濾過、水洗、乾燥した後グラフェン組成物を得た。

30

【0064】

〔グラフェン組成物の物性および性能〕

還元前後のグラフェン組成物の導電率を、測定例 1 に従い測定した。還元前の酸化グラフェンの導電率は $8.70 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ であり、還元後のグラフェン組成物の導電率は $9.01 \times 10^2 \text{ S/m}$ である。

【0065】

グラフェン組成物の元素比を測定例 2 に従い測定したところ、炭素に対する硫黄の元素比は 0.104 であった。

40

【0066】

グラフェン組成物の分散性能を測定例 3 に従い測定したところ、30 日経過後も安定に分散し、沈降は観察されなかった。

【0067】

〔リチウムイオン電池用電極の作成〕

グラフェン組成物を含有するリチウムイオン電池用電極を以下のように作製した。作製したグラフェン組成物を 1 重量部、電極活物質としてリン酸鉄リチウムを 90 重量部、導電助剤としてアセチレンブラックを 4 重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン 5 重量部、溶剤として N-メチルピロリドン を 100 重量部、を加え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。電極ペーストをアルミニウム箔 (厚さ 18 μm

50

)にドクターブレード(300 μm)を用いて塗布し、200 15分間乾燥して電極板を得た。

【0068】

測定例4に従い、放電容量を測定したところ、143mAh/gであった。
結果は表1に示す。

【0069】

(実施例2)

〔酸化グラフェン分散液の作製〕

実施例1と同様に酸化グラフェン分散液を得た。

【0070】

〔グラフェン組成物の作製方法〕

200mlの酸化グラフェンの分散液の中に、チオウレア1gと、3gの亜ジチオン酸ナトリウムを入れ、メカニカルスターラーで、還元反応時間を1時間、還元反応温度を室温23で反応させ、濾過、水洗、乾燥した後グラフェン組成物を得た。

【0071】

〔グラフェン組成物の物性および性能〕

還元前後のグラフェン組成物の導電率を、測定例1に従い測定した。還元前の酸化グラフェンの導電率は $8.70 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ であり、還元後のグラフェン組成物の導電率は $3.85 \times 10^3 \text{ S/m}$ である。

【0072】

グラフェン組成物の元素比を測定例2に従い測定したところ、炭素に対する硫黄の元素比は、0.078であった。グラフェン組成物の分散性能を測定例3に従い測定したところ、30日経過後も安定に分散し、沈降は観察されなかった。

【0073】

〔リチウムイオン電池用電極の作成〕

作製したグラフェン組成物を用いて電極を実施例1と同様に作製し、測定例4に従い、放電容量を測定したところ、151mAh/gであった。
結果は表1に示す。

【0074】

(実施例3)

〔酸化グラフェン分散液の作製〕

実施例1と同様にグラフェン分散液を得た。

【0075】

〔グラフェン組成物の作製方法〕

100mlの酸化グラフェンの分散液の中に、チオウレア0.5gと、3gの亜ジチオン酸カリウムを入れ、メカニカルスターラーで、還元反応時間を1時間、還元反応温度を室温23で反応させ、濾過、水洗、乾燥した後グラフェン組成物を得た。

【0076】

〔グラフェン組成物の物性および性能〕

還元前後のグラフェン組成物の導電率を、測定例1に従い測定した。還元前の酸化グラフェンの導電率は $8.70 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ であり、還元後のグラフェン組成物の導電率は $3.71 \times 10^3 \text{ S/m}$ である。

【0077】

グラフェン組成物の元素比を測定例2に従い測定したところ、炭素に対する硫黄の元素比は、0.076であった。

【0078】

グラフェン組成物の分散性能を測定例3に従い測定したところ、30日経過後も安定に分散し、沈降は観察されなかった。

【0079】

〔リチウムイオン電池用電極の作成〕

10

20

30

40

50

作製したグラフェン組成物を用いて電極を実施例 1 と同様に作製し、測定例 4 に従い、放電容量を測定したところ、 150 mAh/g であった。
結果は表 1 に示す。

【0080】

(実施例 4)

〔酸化グラフェン分散液の作製〕

実施例 1 と同様にグラフェン分散液を得た。

【0081】

〔グラフェン組成物の作製方法〕

200 ml の酸化グラフェンの分散液の中に、チオウレア 0.5 g と、 3 g のヒドラジ
ン水和物を入れ、メカニカルスターラーで、還元反応時間を 1 時間、還元反応温度を 60
で反応させ、濾過、水洗、乾燥した後グラフェン組成物を得た。

10

【0082】

〔グラフェン組成物の物性および性能〕

還元前後のグラフェン組成物の導電率を、測定例 1 に従い測定した。還元前の酸化グラ
フェンの導電率は $8.70 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ であり、還元後のグラフェン組成物の導電率
は $1.98 \times 10^3 \text{ S/m}$ である。

グラフェン組成物の元素比を測定例 2 に従い測定したところ、炭素に対する硫黄の元素比
は、 0.053 であった。

20

【0083】

グラフェン組成物の分散性能を測定例 3 に従い測定したところ、 30 日経過後も安定に
分散し、沈降は観察されなかった。

【0084】

〔リチウムイオン電池用電極の作成〕

作製したグラフェン組成物を用いて電極を実施例 1 と同様に作製し、測定例 4 に従い、
放電容量を測定したところ、 141 mAh/g であった。
結果は表 1 に示す。

【0085】

(実施例 5)

〔グラフェンと分散剤の混合〕

グラフェンナノプレートレット (型番 M - 5, XGサイエンス社) 5 g と、チオウレア 5
 0 mg を遊星ボールミルを用いて混合した後、水洗、乾燥して、グラフェン組成物を得た
。

30

【0086】

〔グラフェン組成物の物性および性能〕

グラフェン組成物の導電率を、測定例 1 に従い測定したところ、グラフェン組成物の導
電率は $3.56 \times 10^3 \text{ S/m}$ である。

グラフェン組成物の元素比を測定例 2 に従い測定したところ、炭素に対する硫黄の元素比
は、 0.064 であった。

40

【0087】

グラフェン組成物の分散性能を測定例 3 に従い測定したところ、 25 日経過後に沈降し
た。

【0088】

〔リチウムイオン電池用電極の作成〕

作製したグラフェン組成物を用いて電極を実施例 1 と同様に作製し、測定例 4 に従い、
放電容量を測定したところ、 135 mAh/g であった。
結果は表 1 に示す。

【0089】

(比較例 1)

〔酸化グラフェン分散液の作製〕

50

実施例 1 と同様に酸化グラフェン分散液を得た。

【 0 0 9 0 】

〔 グラフェン組成物の作製方法 〕

分散液を希釈して 0.7 mg/ml とした。 150 ml の希釈した酸化グラフェンの分散液 (1 mg/ml) と、 0.8 g のチオウレアを 60 ml の水に溶かしたチオウレア水溶液を混合した後、 95°C で 8 時間反応させ、濾過、水洗、乾燥した後グラフェン組成物を得た。

【 0 0 9 1 】

〔 グラフェン組成物の物性および性能 〕

還元前後のグラフェン組成物の導電率を、測定例 1 に従い測定した。還元前の酸化グラフェンの導電率は $8.70 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ であり、還元後のグラフェン組成物の導電率は $1.25 \times 10^3 \text{ S/m}$ である。

グラフェン組成物の元素比を測定例 2 に従い測定したところ、炭素に対する硫黄の元素比は、 0.021 であった。

【 0 0 9 2 】

グラフェン組成物の分散性能を測定例 3 に従い測定したところ、 7 日経過後に沈降が観察された。

【 0 0 9 3 】

〔 リチウムイオン電池用電極の作成 〕

作製したグラフェン組成物を用いて電極を実施例 1 と同様に作製し、測定例 4 に従い、放電容量を測定したところ、 91 mAh/g であった。結果は表 1 に示す。

【 0 0 9 4 】

〔 比較例 2 〕

〔 酸化グラフェン分散液の作製 〕

実施例 1 と同様に酸化グラフェン分散液を得た。

【 0 0 9 5 】

〔 グラフェン組成物の作製方法 〕

上記酸化グラフェン分散液を 1.5 mg/ml に希釈した。 100 ml の希釈した酸化グラフェン分散液 (1.5 mg/ml) と、 1.2 g のチオウレアを 100 ml の水に混合して調製したチオウレア水溶液を混合し、 80°C で 10 時間反応させた。その後反応液を濾過、水洗、乾燥してグラフェン組成物を得た。

【 0 0 9 6 】

〔 グラフェン組成物の物性および性能 〕

還元前後のグラフェン組成物の導電率を、測定例 1 に従い測定した。還元前の酸化グラフェンの導電率は $8.70 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ であり、還元後のグラフェン組成物の導電率は $1.14 \times 10^3 \text{ S/m}$ である。

グラフェン組成物の元素比を測定例 2 に従い測定したところ、炭素に対する硫黄の元素比は、 0.023 であった。

【 0 0 9 7 】

グラフェン組成物の分散性能を測定例 3 に従い測定したところ、 6 時間経過後に沈降が観察された。

【 0 0 9 8 】

〔 リチウムイオン電池用電極の作成 〕

作製したグラフェン組成物を用いて電極を実施例 1 と同様に作製し、測定例 4 に従い、放電容量を測定したところ、 90 mAh/g であった。結果は表 1 に示す。

【 0 0 9 9 】

〔 比較例 3 〕

〔 酸化グラフェン分散液の作製 〕

実施例 1 と同様に酸化グラフェン分散液を得た。

【 0 1 0 0 】

〔 グラフェン組成物の作製方法 〕

3 g のヒドラジン水和物を 2 0 0 m l の上記酸化グラフェン分散液に添加し、メカニカルスターラーで攪拌しながら 6 0 分で 1 0 時間還元反応を行った。その後反応液を濾過、水洗、乾燥してグラフェン組成物を得た。

【 0 1 0 1 】

〔 グラフェン組成物の物性および性能 〕

還元前後のグラフェン組成物の導電率を、測定例 1 に従い測定した。還元前の酸化グラフェンの導電率は $8.70 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ であり、還元後のグラフェン組成物の導電率は $5.89 \times 10^{-3} \text{ S/m}$ である。

グラフェン組成物の元素比を測定例 2 に従い測定したところ、炭素に対する硫黄の元素比は、0.01 未満であった。

【 0 1 0 2 】

グラフェン組成物の分散性能を測定例 3 に従い測定したところ、6 時間経過後に沈降が観察された。

【 0 1 0 3 】

〔 リチウムイオン電池用電極の作成 〕

作製したグラフェン組成物を用いて電極を実施例 1 と同様に作製し、測定例 4 に従い、放電容量を測定したところ、90 mA h / g であった。結果は表 1 に示す。

【 0 1 0 4 】

〔 比較例 4 〕

〔 酸化グラフェン分散液の作製 〕

実施例 1 と同様にグラフェン分散液を得た。

【 0 1 0 5 】

〔 グラフェン組成物の作製方法 〕

2 0 0 m l の酸化グラフェンの分散液の中に、亜ジチオン酸ナトリウム 3 g を入れ、メカニカルスターラーで、還元反応時間を 1 時間、還元反応温度を室温 2 3 で反応させ、濾過、水洗、乾燥した後グラフェン組成物を得た。

【 0 1 0 6 】

〔 グラフェン組成物の物性および性能 〕

還元前後のグラフェン組成物の導電率を、測定例 1 に従い測定した。還元前の酸化グラフェンの導電率は $8.70 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ であり、還元後のグラフェン組成物の導電率は $6.90 \times 10^{-3} \text{ S/m}$ である。

グラフェン組成物の元素比を測定例 2 に従い測定したところ、炭素に対する硫黄の元素比は、0.013 であった。

【 0 1 0 7 】

グラフェン組成物の分散性能を測定例 3 に従い測定したところ、1 日経過後に沈降が観察された。

【 0 1 0 8 】

〔 リチウムイオン電池用電極の作成 〕

作製したグラフェン組成物を用いて電極を実施例 1 と同様に作製し、測定例 4 に従い、放電容量を測定したところ、113 mA h / g であった。結果は表 1 に示す。

【 0 1 0 9 】

〔 比較例 5 〕 〔 グラフェン組成物の作製方法 〕

合成例 1 で作製した酸化グラフェンを、アルゴン雰囲気中で 1 0 0 0 まで加熱することにより還元し、グラフェン組成物を得た。

【 0 1 1 0 】

〔グラフェン組成物の物性および性能〕

還元前後のグラフェン組成物の導電率を、測定例 1 に従い測定した。還元前の酸化グラファイトの導電率は $8.70 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ であり、還元後のグラフェン組成物の導電率は $1.59 \times 10^3 \text{ S/m}$ である。

グラフェン組成物の元素比を測定例 2 に従い測定したところ、炭素に対する硫黄の元素比は、0.01 未満であった。

【0111】

グラフェン組成物の分散性能を測定例 3 に従い測定したところ、6 時間経過後に沈降が観察された。

【0112】

〔リチウムイオン電池用電極の作成〕

作製したグラフェン組成物を用いて電極を実施例 1 と同様に作製し、測定例 4 に従い、放電容量を測定したところ、 85 mAh/g であった。

結果は表 1 に示す

（比較例 6）

〔グラフェン組成物の作製方法〕

グラフェン組成物として、グラフェンナノプレートレット（型番 M - 5，XGサイエンス社）を用いた。

【0113】

〔グラフェン組成物の物性および性能〕

グラフェンナノプレートレットの導電率を、測定例 1 に従い測定ところ導電率は $1.43 \times 10^4 \text{ S/m}$ であった。

【0114】

グラフェンナノプレートレットの元素比を測定例 2 に従い測定したところ、炭素に対する硫黄の元素比は、0.01 未満であった。

【0115】

グラフェンナノプレートレットの分散性能を測定例 3 に従い測定したところ、2 時間経過後に沈降が観察された。

【0116】

〔リチウムイオン電池用電極の作成〕

グラフェンナノプレートレットを含有するリチウムイオン電池用電極を実施例 1 と同様に作製し、測定例 4 に従い、放電容量を測定したところ、 78 mAh/g であった。

結果は表 1 に示す。

【0117】

（比較例 7）

〔グラフェン組成物の作製方法〕

グラフェンナノプレートレット（型番 M - 5，XGサイエンス社）5 g と、チオウレア 5 g を遊星ボールミルを用いて混合した後、水洗、乾燥して、グラフェン組成物を得た。

【0118】

〔グラフェン組成物の物性および性能〕

グラフェン組成物の導電率を、測定例 1 に従い測定したところ、グラフェン組成物の導電率は $4.23 \times 10^2 \text{ S/m}$ である。

グラフェン組成物の元素比を測定例 2 に従い測定したところ、炭素に対する硫黄の元素比は、0.16 であった。

【0119】

グラフェン組成物の分散性能を測定例 3 に従い測定したところ、30 日経過後も安定に分散し、沈降は観察されなかった。

【0120】

〔リチウムイオン電池用電極の作成〕

作製したグラフェン組成物を用いて電極を実施例 1 と同様に作製し、測定例 4 に従い、

10

20

30

40

50

放電容量を測定したところ、 42 mAh/g であった。
結果は表1に示す。

【0121】

【表1】

【表1】

	グラフェン誘電率(S/cm)		硫黄/炭素比	沈降時間	放電容量 (mAh/g)
	還元前	還元後			
実施例1	8.70×10^{-4}	9.01×10^2	0.104	30日以上	143
実施例2	8.70×10^{-4}	3.85×10^3	0.078	30日以上	151
実施例3	8.70×10^{-4}	3.71×10^3	0.076	30日以上	150
実施例4	8.70×10^{-4}	1.98×10^3	0.053	30日以上	141
実施例5	-	3.56×10^3	0.064	25日	135
比較例1	8.70×10^{-4}	1.25×10^3	0.021	7日	91
比較例2	8.70×10^{-4}	1.14×10^3	0.023	6日	90
比較例3	8.70×10^{-4}	5.89×10^3	0.01未満	6時間	90
比較例4	8.70×10^{-4}	6.90×10^3	0.013	1日	113
比較例5	8.70×10^{-4}	1.59×10^3	0.01未満	6時間	85
比較例6	-	1.43×10^3	0.01未満	2時間	78
比較例7	-	4.23×10^3	0.16	30日以上	42

10

【0122】

以上のように、本発明のグラフェン組成物は、分散が良好であり、導電率が高いため、導電助剤としての性能が高く、高い放電容量が得られた。硫黄の炭素に対する元素比が本発明の範囲より低いグラフェン組成物は、導電率は高いが分散が悪いため放電容量が低かった。硫黄の炭素に対する元素比が本発明の範囲より高いグラフェン組成物は、分散が良好だが導電率が低いため、放電容量が低かった。

20

【0123】

チオウレアを含有するグラフェン組成物は、チオウレアを含有しないグラフェン組成物よりも導電率が少し低い。これはチオウレア及びその変性物がグラフェン表面に吸着していることが影響している。しかし、チオウレアの存在下で還元したグラフェンの導電率はアモルファスカーボンよりも遥かに高く、導電助剤としては十分な導電率である。本発明のグラフェン組成物は、分散性と導電率の性能を高次で両立できるものであり、導電助剤としてリチウムイオン電池電極に用いることで、高い性能を得ることができる。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 リュー ガンチャオ
シャanghai 200241, ミンハン ディストリクト, ズージュ ハイテック インダストリアル
デベロップメント ゾーン, ズウリー ロード 500, トーレ アドバンスト マテリアル
ズ リサーチ ラボラトリーズ(チャイナ)コ リミテッド内
- (72)発明者 ウー ジェンチイ
シャanghai 200241, ミンハン ディストリクト, ズージュ ハイテック インダストリアル
デベロップメント ゾーン, ズウリー ロード 500, トーレ アドバンスト マテリアル
ズ リサーチ ラボラトリーズ(チャイナ)コ リミテッド内
- (72)発明者 ウー ガン
シャanghai 200241, ミンハン ディストリクト, ズージュ ハイテック インダストリアル
デベロップメント ゾーン, ズウリー ロード 500, トーレ アドバンスト マテリアル
ズ リサーチ ラボラトリーズ(チャイナ)コ リミテッド内
- (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 久保田 泰生
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

審査官 青鹿 喜芳

- (56)参考文献 中国特許出願公開第102226951(CN, A)
Jia-Zhao Wang et al, Sulfur-graphene composite for rechargeable lithium batteries, Jou
rnal of Power Sources, 2011年 8月15日, Volume 196, Issue 16, pp.7030-7034

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01B 1/04
H01M 4/00