

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6235569号  
(P6235569)

(45) 発行日 平成29年11月22日 (2017.11.22)

(24) 登録日 平成29年11月2日 (2017.11.2)

|                               |               |
|-------------------------------|---------------|
| (51) Int. Cl.                 | F I           |
| <b>CO 1 B 32/23 (2017.01)</b> | CO 1 B 32/23  |
| <b>HO 1 M 4/62 (2006.01)</b>  | HO 1 M 4/62 B |
| <b>HO 1 G 11/42 (2013.01)</b> | HO 1 M 4/62 Z |
|                               | HO 1 G 11/42  |

請求項の数 17 (全 35 頁)

|               |                               |           |                      |
|---------------|-------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2015-513048 (P2015-513048)  | (73) 特許権者 | 511089686            |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年3月15日 (2013.3.15)        |           | イメリス グラファイト アンド カーボ  |
| (65) 公表番号     | 特表2015-525184 (P2015-525184A) |           | ン スイツァランド リミティド      |
| (43) 公表日      | 平成27年9月3日 (2015.9.3)          |           | スイス国, チアッカー6743 ボディオ |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP2013/055370             |           | , ストラーダ インドゥストリアレ    |
| (87) 国際公開番号   | W02013/174536                 | (74) 代理人  | 100099759            |
| (87) 国際公開日    | 平成25年11月28日 (2013.11.28)      |           | 弁理士 青木 篤             |
| 審査請求日         | 平成28年1月8日 (2016.1.8)          | (74) 代理人  | 100077517            |
| (31) 優先権主張番号  | 61/649, 412                   |           | 弁理士 石田 敬             |
| (32) 優先日      | 平成24年5月21日 (2012.5.21)        | (74) 代理人  | 100087413            |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                       |           | 弁理士 古賀 哲次            |
| (31) 優先権主張番号  | 12168742.0                    | (74) 代理人  | 100093665            |
| (32) 優先日      | 平成24年5月21日 (2012.5.21)        |           | 弁理士 蛭谷 厚志            |
| (33) 優先権主張国   | 欧州特許庁 (EP)                    | (74) 代理人  | 100102990            |
|               |                               |           | 弁理士 小林 良博            |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面修飾カーボンハイブリッド粒子、その作製方法および応用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  および  $800 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下の BET 表面積；および少なくとも  $40 \text{ m}^2 / \text{g}$  および  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下の DFT メソ孔面積を有する凝集体の形の、アモルファスカーボンでコートされたグラファイトコアを含む、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子であって、該表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の酸素含有量が少なくとも  $0.45 \text{ \% w/w}$  である、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

【請求項 2】

DFT メソ孔面積と全 DFT 孔領域の比が  $20 \sim 90 \text{ \%}$  であり；および / 又は、  
DFT メソ孔ボリュームが少なくとも  $0.10 \text{ cm}^3 / \text{g}$  であり；および / 又は、  
DFT メソ孔ボリュームと総 DFT 孔ボリュームの比が  $50 \sim 95 \text{ \%}$  である請求項 1 記載の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

【請求項 3】

凝集体が、 $20 \sim 60 \text{ }\mu\text{m}$  の  $D_{90}$  値（湿式分散法の測定に従う）；および / 又は  $7 \sim 15 \text{ }\mu\text{m}$  の  $D_{50}$  値；および / 又は、 $0.3 \sim 4 \text{ }\mu\text{m}$  の  $D_{10}$  値；および / 又は  $50 \sim 300 \text{ }\mu\text{m}$  の  $D_{90}$  値（乾式分散法の測定に従う）を有する請求項 1 または 2 のいずれか 1 項記載の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

【請求項 4】

粒子の pH が、 $7.0$  未満である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

## 【請求項 5】

タップ密度が  $0.35 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$  であり；および／又はスコット密度が  $0.2 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$  である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

## 【請求項 6】

油吸収が、 $150\% \text{ w/w}$  以下であり；および／又は  
グラファイト化の程度が  $80 \sim 95\%$  である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

## 【請求項 7】

非凝集粒子の  $D_{90}$  値（湿式分散法により測定される）が、 $10 \mu\text{m}$  未満であり；および／又は非凝集粒子の  $D_{50}$  値が、 $4 \mu\text{m}$  未満であり；および／又は非凝集粒子の  $D_{10}$  値が、 $0.6 \mu\text{m}$  未満である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

10

## 【請求項 8】

a) 気密シールされたミル内でグラファイトをミリングし；b) 制御された酸化によって得られたハイブリッドカーボンを官能基化する工程を含み；

非凝集粒子  $D_{90}$  値（湿式分散法の測定に従う）が  $10 \mu\text{m}$  未満となるまで；および／又は非凝集粒子の  $D_{50}$  値が、 $4 \mu\text{m}$  未満となるまで；および／又は非凝集粒子の  $D_{10}$  値が、 $0.6 \mu\text{m}$  未満となるまで、工程 a) が実行される請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の製造方法。

20

## 【請求項 9】

工程 a) からの生成物が、工程 b) を実行する前に、少なくとも  $15$  分間気密シールされたミル内で保持され；および／又は、

工程 a) からの生成物が、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$  の  $D_{90}$  値（湿式分散法の測定に従う）；および／又は  $7 \sim 15 \mu\text{m}$  の  $D_{50}$  値；および／又は、 $0.3 \sim 4 \mu\text{m}$  の  $D_{10}$  値；および／又は  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  の  $D_{90}$  値（乾式分散法の測定に従う）となるまで、気密シールされたミル内で保持される請求項 8 記載の方法。

## 【請求項 10】

制御された酸化が、空気、湿気、酸素、他の酸化性のガスおよび／又は酸化性の液体の存在下で実行され；酸化性のガスが  $\text{NO}_x$ 、オゾンまたは二酸化炭素であり、そして酸化性の液体が過酸化水素または硝酸であり；

30

$\text{pH}$  が  $7.0$  未満になるまで、制御された酸化が実行される、  
請求項 8 または 9 記載の方法。

## 【請求項 11】

工程 b) の後、生成物が粒子を解凝集させるために剪断力を印加することによって界面活性剤またはポリマー化合物の存在下で液体中に分散する請求項 8 ～ 10 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 12】

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子と、リグノスルホネート、および／又は鉛蓄電池の陰極のための添加剤としての硫酸バリウムの混合物。

40

## 【請求項 13】

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載の表面修飾されたカーボン粒子で満たされたポリマー化合物。

## 【請求項 14】

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載の表面修飾されたカーボン粒子、または導電性添加剤としての請求項 12 記載の混合物を含む電池電極。

## 【請求項 15】

硫酸バリウムが電極の全体の量の  $0.2 \sim 2$  重量％の量で加えられ；および／又は、  
リグノスルホネートが電極の全体の量の  $0.1 \sim 1.5$  重量％の量で加えられる請求項

50

1 4 記載の電池電極。

【請求項 1 6】

鉛蓄電池における；または、

リチウム - 硫黄電池における；または、

電気化学的二重層キャパシタが  $7 \text{ F/g}$  を超える平均キャパシタンスを有する電気化学的二重層キャパシタにおける、

請求項 1 4 または 1 5 記載の電池電極の使用。

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の表面修飾されたカーボン粒子の界面活性剤存在下での液体中の分散体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本願の開示は、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子、それらの作製方法、およびそれらの使用、例えば、導電性の (conductive) 添加剤としての種々の応用におけるもの、に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

導電性のカーボン粒子は、電気化学的システムの電極、ポリマー、セラミックス、コーティングにおいて、導電率を増大させるフィラーとして一般的に用いられる。

【0 0 0 3】

例えば、カーボン導電性の添加剤は、アルカリ性の亜鉛 / 二酸化マンガン電池、亜鉛カーボン電池、リチウム一次および充電式電池、ニッケル - カドミウム電池、鉛蓄電池、ニッケル水素電池、リチウム - 硫黄電池、リチウム - 空気電池、亜鉛または鉄等の金属による金属空気電池、燃料電池等の、種々の一次および二次電池、並びにキャパシタシステムにおいて使用される。

【0 0 0 4】

導電性の添加剤は、電気的な電極抵抗を減少させるために、電気化学的セルの電極に適用される。炭素質 (carbonaceous) の粉末状の材料は、それらの軽量さ、および酸性およびアルカリ性電解質に対する不活発性のために、導電性添加剤と頻繁に選択される。導電性添加剤は、電極の電気化学的プロセスに関与しないが、それはセルの高いエネルギー密度に対して、導電性添加剤の適用量が望ましく最小化されることを提示する。使用される典型的なカーボン導電性添加剤は、細かいグラファイト粉および導電性のカーボンブラックである (例えば、M.E. Spahr, Lithium-ion Batteries-Science and Technology, M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), Springer, New York, 2009, Chapter 5 を参照)。

【0 0 0 5】

電池が、例えばハイブリッド電気自動車において使用されて部分的充電状態 (HRPSOC) モードで高速 (high rate) に動作するとき、鉛蓄電池の陰極への少量の導電性のカーボンの追加は、サイクル寿命および電荷受容性 (acceptance) の改善につながる (例えば、K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, M. Tsubota, Journal of Power Sources 59 (1996) 153, M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, M. Tsubota, Journal of Power Sources, 64 (1997), 147 ; および D. Pavlov, P. Nikolov, T. Rogachev Journal of Power Sources 196 (2011) 5155-5167 を参照)。鉛蓄電池が充電の部分的充電状態 (PSOC) で操作されるとき、硫酸鉛 (lead acid sulfate) の不可逆的な形成が (「サルフェーション効果」) が、電池サイクル寿命の重要な低下を引き起こす (例えば、K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, M. Tsubota, Journal of Power Sources 59 (1996) 153, M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, M. Tsubota, Journal of Power Sources, 64 (1997), 147 and D. Pavlov, P. Nikolov, T. Rogachev Journal of Power Sources 196 (

10

20

30

40

50

2011) 5155-5167を参照)。

【0006】

カーボン添加剤を用いる以外に、当該技術において、従来の起動、照明、イグニッション(SLI)鉛蓄電池を改良し、低位充電状態(lower state of charge; SOC)でそれらを動作モードに有用にする他の方法として、修飾グリッド設計、活性物質内のガラス繊維マット、および/又は修飾電極組成物を用いることが知られている(例えば、D. Pavlov, Lead-Acid Batteries-Science and Technology, Elsevier 2011, Chapter 1, pp. 23-26を参照)。浅い高速放電動作において、これらの先進の鉛蓄電池で得られる電池特性は、それらを、マイクロ型およびマイルド型ハイブリッド電気自動車の良い候補とする。

10

【0007】

グラファイト、膨張化(expanded)グラファイト、活性炭、およびカーボンブラックの陰極への添加は、主にサルフェーション効果の低減により、鉛蓄電池のサイクル寿命の改善を与えることが示された。

【0008】

陰極におけるカーボン効果のメカニズムを説明するために、いくつかの仮説が提案された。カーボンの広いスペクトルの影響の調査は、文献にまとめられた(P.T. Moseley, Journal of Power Sources 191(2010)134-138 and D.P. Boden, D.V. Loo semore, M.A. Spence, T.D. Wojcinski, Journal of Power Sources, 195(2010)4470-4493)。新しく組み立てられた電池の陰極における最初の充電において実行される電極形成において鉛をプレーティングしつつ、陰極におけるカーボン-鉛骨格の形成を可能にするために、カーボンは鉛に対して高い親和性を有するべきであることが、最近示された(D. Pavlov, P. Nikolov, T. Rogachev Journal of Power Sources 196(2011)5155-5167)。このカーボン-鉛骨格は、表面積を増大させ、これに加えて、カーボンは電極における追加的なスーパーキャパシタsupercapacitor)効果を与え、そして、それらの両方が、増大された電荷受容性に対する可能な説明を与える。

20

【0009】

電気伝導度特性に加えて、導電性添加剤も、電極の構造および多孔性に影響を及ぼす。例えば、電極の電解質浸透は、電極構造および多孔性によって影響される可能性があり、それは電極のイオン抵抗性(resistivity)に影響を及ぼす(例えば、M.E. Spahr, Lithium-ion Batteries- Science and Technology, M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), Springer, New York, 2009, Chapter 5を参照)。

30

【0010】

リチウム硫黄電池の陽極は、バインダーおよび1以上のカーボン成分を混合された硫黄を含む。カーボンは電気伝導度を与え、これに加えて、陽極の硫黄含有量が放電生成物の形成によって減少するとき、該セルの放電の間、電極ディメンジョンの安定性を保証すると考えられる(例えば、Xiong, Shizhao; Hong, Xiaobin; Xie, Kai; Rong, Lixia, Huagong Jinzhan(2011), 30(5), 991-996 and Yao, Zhen-Dong; Wei, Wei; Wang, Jiu-Lin; Yang, Jun; Nuli, Yan-Na, Wuli Huaxue Xuebao(2011), 27(5), 1005-1016を参照)。

40

【0011】

更に、燃料電池スタックまたは金属空気電池に含まれる、空気電極を有する電気化学的セルは、正の空気電極においてカーボンを必要とする可能性がある。

カーボンは、金属または金属酸化物触媒に対する支持体の働きをして、これに加え、電極に対するディメンジョン安定性を与える構造を生成すると考えられる。空気電極において使用されるために、カーボン支持体は空気または酸素に対する高い腐食抵抗を示すことが要求され、そうでなければセルの耐久性を制限すると考えられる(例えば、S. Sarangapani, P. Lessner, L. Swette, J. Giner, Proceedings - Electrochemical Society(1992), 92-11(Proc. Workshop Struct. Eff. Electrocatal. Oxygen Electrochem., 1992), 510-22, S. Muller, F. Holzer, H. Arai, O. Haas, Journal of N

50

ew Materials for Electrochemical Systems (1999), 2(4), 227-232 and F. Maillard, P. Simonov, E. Savinova, Carbon Materials for Catalysis (2009), 429-480を参照)。

#### 【0012】

上記したように、天然または合成のグラファイト、膨張化グラファイト、活性炭、およびカーボンブラックの全てが、導電性添加剤として使用されて来た。

#### 【0013】

グラファイトは、結晶性のカーボンである。グラファイトの電子伝導性は、グラファイト層と平行な共役 p - 電子軌道において非局在化された電子を有する 6 員環のカーボン環のスタックされた層からなる (consists of) 結晶性のグラファイト構造に基づく。スタックされた平面 (planes) と平行な電子伝導性は、該平面に対して垂直な電子伝導性より、約 3 桁 (orders of magnitude) 高いものである。これは、電子伝導性の既知の異方性挙動を与える (A. W. Hull, Phys. Rev. 10 (1917) 661 and W. Primak, L.H. Fuchs, Phys. Rev. 95 (1) (1954) 22)。

#### 【0014】

例えば、導電性添加剤としてのグラファイトの使用は、例えば、その高い圧縮能力 (compaction ability) 等の特性に帰することができるであろうし、そして、それはセルの電極密度の改良を与える。カーボン導電性添加剤が、電極の低温における充電 / 放電性能と、サイクリング安定性とをかなり (significantly) 増大させることができることも証明された。しかしながら、グラファイトの高濃度における比抵抗 (resistivity) が非常に低いものの、カーボンブラックと比較してグラファイトのための、より高いパーコレーション閾値のために、電極の比抵抗を減少させるために、比較的多量のグラファイトが必要となることが観察された。

#### 【0015】

高表面積グラファイトは、典型的には、ミリング・プロセスにおけるグラファイトの粒径を減少させることによって得られる。ミリングの間における、グラファイト生成物の酸化を避けるために、ミリングは不活性ガス空気で行うことができる (例えば、N.J. Welham, J.S. Williams, Carbon 36(9) (1998) 1309-1315, T.S. Ong, H. Yang, Carbon, 38 (2000) 2077-2085 and Y. Kuga, M. Shirahige, Y. Ohira, K. Ando, Carbon 40 (2002), 695-701を参照)。従来のミリング・プロセスの欠点は、活性炭および高表面積グラファイトが、金属ベースのミリング装置の使用のために、微量 (trace) 金属の比較的高い量を含む可能性があることである。金属微量元素は、望ましい電気化学的プロセスを妨げる電極触媒 (electrocatalyst) として作用する可能性があり、且つ、サイクリング安定性を減少させるパラサイト的な化学物質または電気化学的副反応を引き起こして、セル寿命を減少させる可能性がある。

#### 【0016】

カーボンブラックは、カーボンのアモルファスな形態である。カーボンブラック構造は、より大きな集合体 (aggregate) を形成するための共有結合によって、一緒に結合される、典型的には球状アモルファス一次粒子からなる。導電性のカーボンブラックは、典型的にはサイズにおいて 10 ~ 50 nm の一次粒子からなり、より大きく複雑な集合体は、しばしば直径 100 nm を超える。導電性カーボンブラック集合体は、多孔質電極における導電性ネットワークを形成して、これにより電子抵抗を減少させる (J. B. Donnet, R. P. Bansal, M. J. Wang, in Carbon Black Science and Technology, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1993)。カーボンブラック構造により形成される、導電性のカーボンブラックの大きな内部的および相互的 (inter) 集合体の空隙容積 (void volume) は、高い油吸収係数を与える。導電性のカーボンブラックは、典型的には、150 ml / 100 g を超える、油吸収係数を有する (ASTM D2414 - 01により測定; 後述の方法を参照)。

#### 【0017】

炭素質材料の他の種類は、活性炭である。活性炭は、ココナツ殻または木製品または

10

20

30

40

50

ポリマー等の天然有機物から誘導される、アモルファス高表面積カーボン粉体からなる。これらの前駆体は、700と1600の間の温度において炭化される。炭化の後、該材料は、高い温度において蒸気、CO<sub>2</sub>または塩化亜鉛水溶液を用いた活性化プロセスに供され、それにより、炭化された材料のBET表面積を増大させる。該活性化プロセスは、観察された表面積増加の理由であると考えられるいわゆる「微小孔」を形成する（例えば、H. Marsh, F. Rodriguez- Reinoso, Activated Carbon, Elsevier, 2006を参照）。

#### 【0018】

カーボンブラックの、例えば導電性添加剤としての使用は、高い液体吸収性等の特性に帰することができ、それは、より高い電解質の浸透に至るように考えられる。更にまた、高表面積カーボン成分の添加は、増大した電気化学的に利用できる内部の電極エリアのために電荷受容性の目立つ増大を与えることが観察された。そして、それは、電極のより「オープンな」構造の結果であるように考えられる。カーボンブラック添加剤のポジティブな効果の更なる説明は、追加的なカーボン表面のチャージ（スーパーキャパシタ効果）が、増大した電気化学的容量に至る導く可能性があるということである。そして、それは、例えば、鉛蓄電池陰極およびスーパーキャパシタの望ましい性質である。

#### 【0019】

しかしながら、カーボン添加剤としての高表面積カーボンの使用にもかかわらず、サイクル寿命、高速におけるパフォーマンスおよび低温放電に関するいくつかの有害な結果が、観察された。高表面積カーボン成分に関連した更なる問題は、ペースト製剤としての高い水分取り込みである。そして、それはこのような添加剤を含有する電極の製造を妨げる可能性がある。

#### 【0020】

更に、充電の間における鉛蓄電池のパラサイトの副反応として生ずる、電解水溶液の分解は、陰極における水素の形成につながる。電解質分解速度がカーボンの高表面積によって、そして、典型的な金属不純物の存在で加速されることが判明している。また、陽極においてこの反応で形成される酸素は、高表面積アモルファスカーボンにおいて特に生ずるように考えられる、酸化性カーボン腐食の原因でありえる。

#### 【0021】

上記の特性から、導電性のカーボン添加剤が、電極の電極エンジニアリング、その特性および製造プロセスに重要な効果を及ぼすと考えられることが、理解できよう。

#### 【0022】

上述したように、電極におけるそれらの導電性添加剤としての使用を考慮するとき、グラファイトおよび導電性のカーボンブラックは、多くの補完的な（complementary）特性があると考えられる。低および高表面積のカーボン双方（グラファイトおよびアモルファスカーボン粉体）がポジティブな効果を及ぼすことを示されて来たが、意図された応用、2つの混合物を使う試みにおいて、異なる欠点を与えることが、文献に記載されている（例えば、M. Fernandez, Batteries & Energy Storage (BEST) Spring 2011 81-93 and M. Fernandez, N. Munoz, R. Nuno, F. Trinidad, Proceedings of the 8th International Conference on Lead Acid Batteries, Extended Abstract #6, Lead Acid Battery Department of the Bulgarian Academy of Science, Sofia, Bulgaria, June 7th-10th, 2011, p. 23-28を参照）。しかしながら、このような混合物は、問題を孕んでいる。例えば、陰極の製造プロセスにおいては、2つのカーボン成分の要求された均一な混合（その一つは、酸化鉛ペースト処方において非常に低い体積密度を有する）は、問題がある可能性がある。

#### 【先行技術文献】

#### 【非特許文献】

#### 【0023】

【非特許文献1】M.E. Spahr, Lithium-ion Batteries-Science and Technology, M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), Springer, New York, 2009, Chapter 5

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 4 】

【非特許文献 2】K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, M. Tsubota, Journal of Power Sources 59 (1996) 153, M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, M. Tsubota, Journal of Power Sources, 64 (1997), 147

【非特許文献 3】D. Pavlov, P. Nikolov, T. Rogachev Journal of Power Sources 196 (2011) 5155-5167

【非特許文献 4】K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, M. Tsubota, Journal of Power Sources 59 (1996) 153

## 【 0 0 2 5 】

【非特許文献 5】M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, M. Tsubota, Journal of Power Sources, 64 (1997), 147 10

【非特許文献 6】D. Pavlov, P. Nikolov, T. Rogachev Journal of Power Sources 196 (2011) 5155-5167

【非特許文献 7】D. Pavlov, Lead-Acid Batteries-Science and Technology, Elsevier 2011, Chapter 1, pp. 23-26

## 【 0 0 2 6 】

【非特許文献 8】P.T. Moseley, Journal of Power Sources 191 (2010) 134-138 and D.P. Boden, D.V. Loosemore, M.A. Spence, T.D. Wojcinski, Journal of Power Sources, 195 (2010) 4470-4493

【非特許文献 9】D. Pavlov, P. Nikolov, T. Rogachev Journal of Power Sources 196 (2011) 5155-5167 20

【非特許文献 10】M.E. Spahr, Lithium-ion Batteries- Science and Technology, M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), Springer, New York, 2009, Chapter 5

## 【 0 0 2 7 】

【非特許文献 11】Xiong, Shizhao; Hong, Xiaobin; Xie, Kai; Rong, Lixia, Huagong Jinzhan (2011), 30(5), 991-996

【非特許文献 12】Yao, Zhen-Dong; Wei, Wei; Wang, Jiu-Lin; Yang, Jun; Nuli, Yan-Na, Wuli Huaxue Xuebao (2011), 27(5), 1005-1016

【非特許文献 13】S. Sarangapani, P. Lessner, L. Swette, J. Giner, Proceedings - Electrochemical Society (1992), 92-11 (Proc. Workshop Struct. Eff. Electrocat. Oxygen Electrochem., 1992), 510-22, S. Muller, F. Holzer, H. Arai, O. Haas, Journal of New Materials for Electrochemical Systems (1999), 2(4), 227-232 30

## 【 0 0 2 8 】

【非特許文献 14】F. Maillard, P. Simonov, E. Savinova, Carbon Materials for Catalysis (2009), 429-480

【非特許文献 15】A. W. Hull, Phys. Rev. 10 (1917) 661 and W. Primak, L. H. Fuchs, Phys. Rev. 95(1) (1954) 22)。

【非特許文献 16】N.J. Welham, J.S. Williams, Carbon 36(9) (1998) 1309-1315, T.S. Ong, H. Yang, Carbon, 38 (2000) 2077-2085 40

## 【 0 0 2 9 】

【非特許文献 17】Y. Kuga, M. Shirahige, Y. Ohira, K. Ando, Carbon 40 (2002), 695-701

【非特許文献 18】J. B. Donnet, R. P. Bansal, M. J. Wang, in Carbon Black Science and Technology, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1993

【非特許文献 19】H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, Activated Carbon, Elsevier, 2006

【非特許文献 20】M. Fernandez, Batteries & Energy Storage (BEST) Spring 2011 81-93

## 【 0 0 3 0 】

【非特許文献 2 1】M. Fernandez, N. Munoz, R. Nuno, F. Trinidad, Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Lead Acid Batteries, Extended Abstract #6, Lead Acid Battery Department of the Bulgarian Academy of Science, Sofia, Bulgaria, June 7<sup>th</sup>-10<sup>th</sup>, 2011, p. 23-28

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0031】

したがって、本発明の目的は、（特に、その調製のための方法のみならず、導電性添加剤として使用されるとき）、信頼性をもって作製することができ、取り扱うことが簡単で、優れた物理化学的および電気化学的特性を有する、代替的なカーボン材料を提供することである。

10

【0032】

本発明者らは、アモルファスカーボンで被覆されているグラファイト芯を含む表面修飾されたカーボンハイブリッドの粒子が優れた特性を示す（例えば、高いメソ孔（mesopore）含有量と組み合わせられた高表面積を示す）ことを見出した。それは、（例えば、カーボン添加剤として使用されるとき）好ましい機械的および電気化学的特性を与えると考えられる。

【0033】

このように、第1の側面（aspect）によれば、本発明は、後述するパラメータに従って密度汎関数理論（density functional theory；DFT）により測定された高いメソ孔面積（area）および高いBET表面積を有する凝集体（agglomerate）の形における、表面修飾されたカーボンハイブリッドの粒子に向けられる。

20

【0034】

本発明の凝集体の形における表面修飾されたカーボンハイブリッドの粒子のいくつかの（certain）態様は、好ましくは、少なくとも  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  および  $800 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下のBET表面積、少なくとも  $40 \text{ m}^2 / \text{g}$  および  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下のDFTメソ孔面積を有し、該DFTメソ孔面積が、BET表面積に等しいかまたは小さいことを特徴とする。と、のと（）。

【0035】

第2の側面によれば、本発明は、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子を形成する方法であって；該方法が、気密にシールされたミル内でグラファイトをミリングし；結果として生じるハイブリッドカーボンを、コントロールされた酸化により、官能基化（functionalizing）することを含む方法に向けられる。いくつかの態様において、該方法は、ミリングされた一次粒子の凝集を、官能基化の前に完成させるために、ミルにおけるミリング・ステップの生成物を保持することを更に含む。任意的に、安定させる量の界面活性剤の存在下で液体内で、または、主に剪断力の印加よりポリマー中において、官能基化ステップの凝集化の生成物を分散させることにより解凝集（deagglomerated）された生成物の調製をも含んでいても良い。

30

【0036】

したがって、上記の方法によって入手できる解凝集された形の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の分散は、本発明の更に関連する側面である。本発明の他の側面は、本発明の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の分散の、導電性または潤滑性のコーティングとして使用である。

40

【0037】

本発明の更に他の側面は、本発明の表面修飾されたカーボン粒子で満たされたポリマー化合物、および導電性添加剤として本発明の表面修飾されたカーボン粒子を含み、そして、任意に、他の機能的な添加剤として、例えば硫酸バリウムおよび／又はリグノサルフェート（lignosulfates）含む、バッテリー電極に関するものである。

【0038】

本発明の更なる側面は、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子を凝集化の形で含む

50



導電性添加剤であって、該導電性添加剤が鉛蓄電池、リチウム硫黄電池、電気化学的二重層キャパシタ、およびその他、等の種々の応用において使用することができるものを与えることに向けられる。

【0039】

最後に、本発明の更なる側面は、触媒支持体としての、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の使用に関する。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】図1は、カーボンハイブリッドDに対する合成グラファイト、膨張化グラファイトおよびカーボンブラックのラマンスペクトルを示す。グラファイトおよび膨張化グラファイトと比較して、カーボンハイブリッドDの増大したD - バンド対G - バンドが表層性領域において増大したアモルファス性格を示す。他方、カーボンブラックと比較して、カーボンハイブリッドDの、グラファイト化のより高い程度を示すG - バンドが、より高い強度を示す。

10

【図2】図2は、二次粒子（粒子微細構造）の表面においてアモルファスカーボン形態（morphology）を示すカーボンハイブリッドCの走査型電子顕微鏡像である。

【0041】

【図3】図3は、グラファイト骨格のトップ上においてグラファイト骨格およびメソポーラスなアモルファスカーボンを含む一次粒子の形態を示すカーボンハイブリッドCの透過型電子顕微鏡像である。

20

【0042】

【図4】図4は、カーボンブラック、膨張化グラファイトおよび活性炭との比較における、実施例1の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の総表面積、微小孔表面積およびメソ孔表面積を示す。

【0043】

【図5】図5は、カーボンブラック、膨張化グラファイトおよび活性炭との比較における、実施例1の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の総小孔（pore）ボリューム、微小孔（micropore）ボリュームおよびメソ孔ボリュームを示す。

【0044】

【図6】図6は、解凝集の間における、実施例1の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子のサンプルDの粒径および幾何学的な表面積変化を示す。

30

【0045】

【図7】図7は、膨張化グラファイト、カーボンブラック、合成グラファイトおよび活性炭との比較における、カーボンハイブリッドAおよびカーボンハイブリッドDの対応する圧力における圧縮密度を示す。カーボンハイブリッドは、カーボンブラックおよび活性炭との比較で増大した圧縮密度を示すが、それはグラファイトおよび膨張化グラファイトに対するものよりも、まだ僅かに低い。

【0046】

【図8】図8は、膨張化グラファイト、カーボンブラック、合成グラファイトおよび活性炭との比較における、カーボンハイブリッドAおよびカーボンハイブリッドDの対応する圧縮密度に到達するために必要な、機械的な仕事量（圧縮エネルギー）を示す。

40

【図9】図9は、膨張化グラファイト、合成グラファイトとカーボンブラックとの比較における、対応するサンプル密度における、カーボンハイブリッドAおよびカーボンハイブリッドDの電気比抵抗を示す。カーボンハイブリッドの高い導電性は、グラファイトおよびカーボンブラックの間におけるそれらのハイブリッド特性と同様に示される。

【図10】図10は、カーボンハイブリッドDまたはカーボンハイブリッドEを含有する電極上の鉛（lead）結晶の均質（homogeneous）なプレーティングを例示する走査電子顕微鏡像を示す。

【発明を実施するための形態】

【0047】

50

本発明者は、アモルファスカーボンでコートされたグラファイトコアを含み、且つ修飾された表面、高表面積および高いメソ孔含有量を有するカーボンハイブリッド粒子が、優れた機械的および電気化学的特性を示すことを見出した。

【0048】

これらの好ましい特性は、それらを、とりわけ導電性添加剤として、導電性のコーティングとして、および種々の応用のカーボン支持体として使用するために、良い材料とする。

【0049】

(表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子)

本発明の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子は、凝集化の形において、とりわけ、少なくとも  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または少なくとも  $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または少なくとも  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  であって；  $800 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超えない、または  $700 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超えない、または  $600 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超えない、または  $500 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超えない高BET表面積によって特徴づけられるアモルファスカーボンでコートされたグラファイトコアを含む。該粒子は、更に、少なくとも  $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または少なくとも  $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または少なくとも  $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または少なくとも  $80 \text{ m}^2 / \text{g}$  であって；  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超えない、または  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超えない、または  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超えないDFTメソ孔面積によって、更に特徴づけられる。

【0050】

多くの態様において、高表面積の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の特徴は、表面上のミクロ孔と対比したメソ孔の割合が高く、全DFT孔領域に対するDFTメソ孔面積との比は、20から90%で、または40から90%、45から75%、または50から70%である。同様に、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子のDFTメソ孔ボリュームは、少なくとも  $0.10 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、または少なくとも  $0.15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、または少なくとも  $0.17 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、または少なくとも  $0.29 \text{ cm}^3 / \text{g}$  であり、および/又は、全DFT孔ボリュームに対するDFTメソ孔ボリュームの比が、50~95%まで、または70から95%まで、または80から95%までである。このデータは、表面孔領域の大きい割合がメソ孔から構成され (made up)、そして、全孔ボリュームのより大きな割合がメソ孔から構成されることを証明する。

【0051】

典型的には、カーボンハイブリッド粒子は凝集体の形で存在し、微細構造を形成させ、該微細構造において、サブミクロンの非凝集化粒子と一緒に結合して (bound) 凝集体の微細構造を形成する。これらの微細構造は、リチウム硫黄電池の硫黄カソードに用いられる、良好な機械的安定性を有するホストとして作用することが見出された。本発明のいくつかの態様において、該凝集体が以下に示す数値を有することにより特徴づけられる (以下に記す湿式分散法を使用して) :  $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 、または  $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 、または  $40 \sim 50 \mu\text{m}$  の  $D_{90}$  値 ; および/又は  $7 \sim 15 \mu\text{m}$ 、または  $7 \sim 12 \mu\text{m}$  の  $D_{50}$  値 ; および/又は  $0.3 \sim 4 \mu\text{m}$ 、または  $0.4 \sim 3 \mu\text{m}$ 、または、  $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$  の  $D_{10}$  値。いくつかの態様において、凝集体は、後述される乾式分散法を使用した際に、  $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 、または  $100 \sim 300$ 、または  $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 、または  $150 \sim 200 \mu\text{m}$  の  $D_{90}$  値を有することにより特徴づけられることもできる。レーザー回折によるPSD測定のために乾式または湿式分散法が使用されるか否かに依存する  $D_{90}$  値における差違は、湿式分散法において凝集体に印加される、より高い剪断力によって説明することができる。該剪断力は、測定のために必要とされる分散ステップの間、最も大きな凝集体粒子を壊すと考えられ ; 他方、乾式分散法は、凝集体カーボンハイブリッド粒径に対して、より小さい効果しか及ぼさないように考えられる。いずれにしても、ここに記載された表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子とは、特に明記しない限り、凝集化された生成物を言う。同様に、特に明記しない限り、また、ここで (例えば、BET SSA、メソ孔面積またはボリューム、その他) 与えられる値は、凝集化された生成物を言うのであって、一次の (しばしば、サブミクロンの) 粒子を言わない。

## 【 0 0 5 2 】

カーボンハイブリッド粒子のハイブリッド性が、導電性のグラファイトおよび高表面積カーボンブラック両方の物性を組み合わせたように見えることが判明している。例えば、ハイブリッド粒子が電池電極におけるカーボン導電性添加剤として使用されたとき、グラファイトと比較して低い濃度においてでさえ、優れた圧縮性のみならず、良好な電気伝導度が観察された。上記したように、グラファイトおよびカーボンブラックの混合物を用いることは先行技術において試みられたが、これらは、該混合物が、通常は、製造プロセスにおいて取り扱いが難しいという欠点がある。ここに記述されるハイブリッドカーボン粒子（それは、典型的には凝集化された形で存在する）は、それと対照的に、その製造およびして、取り扱いが簡単であり、更にグラファイトおよびカーボンブラックの有利な特性からも利益を得ている。

10

## 【 0 0 5 3 】

本発明の一態様に従って表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子は、カーボン表面において化学吸着された酸素 - グループの増大した濃度によっても特徴づけられ、それは「表面酸化物」と称される。このように、本発明のいくつかの態様において、後述する方法によって測定されるように、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の酸素含有量は、少なくとも 0.45 % w / w、または少なくとも 0.85 % w / w、または少なくとも 1 % w / w、または少なくとも 2 % w / w、または少なくとも 3 % w / w、および典型的には 7 % w / w 以下、または 8 % w / w 以下である。下記の表 2 に示すように、種々の公知のカーボン材料の比較例は、全て 0.41 % w / w 以下の酸素含有量を有する。粒子の表面上の酸素基のいくつかは効果的にカルボキシル基であるため、大部分の態様において、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子が、酸性 pH（すなわち 7.0 未満の pH）、好ましくは 6.7 未満、または 6.5 未満、または 6.0 未満、または 5.5 未満、または 5.0 未満の pH を有することは意外でない。

20

## 【 0 0 5 4 】

理論による束縛を欲することなく、「表面酸化物」の濃度は、特に鉛に対する粒子の親和性のために関連するように考えられる。鉛蓄電池の陰極における導電性添加剤として、表面修飾されたハイブリッドカーボン粒子を用いるとき、これは特に重要である。更に、高いメソ孔含有量と高濃度の「表面酸化物」との組合せは、優れた鉛プレーティング特性（図 10 を参照）を導くと考えられる。

30

## 【 0 0 5 5 】

3。

いくつかの態様に従う、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子のタップ（tapped）密度は、典型的には、0.35 から 0.7 g / cm<sup>3</sup> まで、または 0.4 から 0.7 g / cm<sup>3</sup> までである。あるいは、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子は、それらのいわゆるスコット（Scott）密度によって特徴づけることもできる。よって、多くの態様において、表面修飾されたカーボン粒子のスコット密度は、典型的には、0.2 から 0.6 g / cm<sup>3</sup> まで、または 0.25 から 0.6 g / cm<sup>3</sup> まで変動する。

## 【 0 0 5 6 】

興味深いことに、表面修飾されたハイブリッドカーボン粒子の特定の形態のために、油吸収は、比較可能な（comparable）小孔ボリュームおよび BET SSA を有する他のカーボン（例えばカーボンブラックまたは活性炭等）よりもかなり低い。いくつかの態様において、油吸収は、150 % w / w 以下、または 140 % w / w 以下、または 120 % w / w 以下、または 100 % w / w 以下、または 80 % w / w 以下である。カーボンハイブリッド粒子に関する油吸収を決定するために用いられる方法は、それは以下に記述される、グラファイトに関する油吸収を決定するために用いられる同じ方法である。カーボンハイブリッド粒子について観察される油吸収は、グラファイトについて得られる典型的な油吸収価値の範囲内にあって、したがって、カーボンブラックまたは活性炭についてのものより、かなり低い。

40

## 【 0 0 5 7 】

50

いくつかの態様において、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子は、0.1%未満、または0.08%未満、または0.05%未満の灰分(ash content)によって；および/または、500ppm未満、または400ppm未満、または300ppm未満、または200ppm未満、または160ppm未満のFe分の値によって、更に特徴づけることができる。いくつかの態様において、特に、非金属ミリング媒体、例えば $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ またはセラミックス材料から作製されるミリング媒体がミリング工程使用される場合に、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子は、50ppm未満、または10ppmまたは5ppm未満のFe分の値によって、特徴づけることができる。

#### 【0058】

結晶構造に関して、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子は、いくつかの態様において、1~10nm、または3~8nm、または4~6nmの微結晶(crystallite)サイズ $L_a$ (ラマン分光法で測定されるように)；および/又は10~100nm、または10~60nm、または10~50nmの微結晶サイズ $L_c$ (XRDで測定されるように)を有する。

#### 【0059】

大部分の態様において、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の $c/2$ の値は、0.3355~0.3400nmの間、そして好ましくは0.3358~0.3380nmの間にある。したがって、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子グラファイト化の程度(それは、 $c/2$ 値を用いて以下において概説される方法によって計算される)は、典型的には、85~95%、または90~95%、または80~95%の範囲にわたる。

#### 【0060】

更なる態様において、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子は、解凝集された形(例えば、湿潤剤で安定された分散において)で存在する際に、以下の値を有する粒径分布により特徴づけることができる。

10 $\mu m$ 未満、または8 $\mu m$ 未満、または5 $\mu m$ 未満、または4 $\mu m$ 未満、または2 $\mu m$ 未満、または1.8 $\mu m$ 未満の非凝集化粒子の $D_{90}$ 値；および/又は、

4 $\mu m$ 未満、または2 $\mu m$ 未満、または1 $\mu m$ 未満、または0.75 $\mu m$ 未満、または0.4 $\mu m$ 未満、または0.3 $\mu m$ 未満の非凝集化粒子の $D_{50}$ 値；および/又は、

0.6 $\mu m$ 未満、または0.4 $\mu m$ 未満、または0.2 $\mu m$ 未満、または0.15 $\mu m$ 未満の非凝集化粒子の $D_{10}$ 値。

#### 【0061】

対応する圧力における圧縮密度が、カーボンブラックおよび他のアモルファスカーボン様の(amorphous carbon like)活性炭に対するよりも、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子について、高いことが見いだされた。例えば、図7に見られるように、表面修飾されたカーボンハイブリッドおよびアモルファスカーボンは、4kN/cm<sup>2</sup>の圧力において、それぞれ、約1~1.75g/cm<sup>3</sup>および0.5~0.75g/cm<sup>3</sup>の密度を有し；および/又は、8kN/cm<sup>2</sup>の圧力において、それぞれ、約1.2~1.9g/cm<sup>3</sup>および0.7~0.9g/cm<sup>3</sup>の密度を有し；および/又は12kN/cm<sup>2</sup>の圧力において、それぞれ、約1.3~1.9g/cm<sup>3</sup>および0.75~1.0g/cm<sup>3</sup>の密度を有し；および/又は20kN/cm<sup>2</sup>の圧力において、それぞれ、約1.5~2.25g/cm<sup>3</sup>および0.8~1.2g/cm<sup>3</sup>の密度を有する。

#### 【0062】

更に、図8から観察できるように、所定の圧縮密度に達するための圧縮エネルギーは、カーボンブラックおよび他のアモルファスカーボン様の活性炭についてよりも、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子について、より低い。例えば、100kg\*cmの機械的仕事において、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子複合材料の密度は、約1.2~2g/cm<sup>3</sup>の間であるが、他方、アモルファスカーボンについては、到達される密度は、約0.55~0.65g/cm<sup>3</sup>の間にある。同様に、200kg\*cmの機械的仕事において、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子複合材料およびアモルファスカーボンの密度は、それぞれ、約2~2.75g/cm<sup>3</sup>、および0.70~0.75g/cm<sup>3</sup>の間である。

m<sup>3</sup>である。また、いくつかの態様において、観察されたスプリング - バックのパーセンテージは、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子について、カーボンブラックより低い14 ~ 19 %であり、カーボンブラックは約88 %のその値を有する。

【0063】

カーボンブラックと比較して、表面修飾されたハイブリッドカーボン粒子について得られた、より低い電気比抵抗が、おそらく、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子のより良好な粉体間 (inter-granular) 電氣的接触を与えるところの、高い圧縮密度に対する良好な圧縮性によるものであろうと仮定された。実際に、対応する圧縮密度において、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子について得ることができる電気比抵抗は、グラファイトのそれに接近し、そして、それはしたがって、カーボンブラックで得られる比抵抗より低い。

10

【0064】

他の側面において、本発明は、a) 気密にシールされたミルにおいて、グラファイトをミリングし；そして、

b) 制御された酸化によって、得られたカーボンハイブリッド粒子を官能基化するステップを含む、本明細書において定義された、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子を形成する方法を提供する。

【0065】

ここに使用される「制御された酸化」とは、ミリング工程から得られたカーボンハイブリッド粒子の表面の酸化を与える、制御された条件下における、工夫され計画された (planned and deliberate) 工程である。これは、例えば、官能基化 (外部加熱なしの、カーボンハイブリッド粒子の集中的 (intensive) な空気への混合) 後の、酸素含有量が約3 . 4 % w / wであったのに対して、官能基化前に、酸素含有量が約0 . 21 % w / wであったことが示されている表8において示される。

20

【0066】

この側面のいくつかの態様において、非凝集化粒子のD<sub>90</sub>値 (湿式分散法により測定された) が5 μm未満、または3 μm未満、または2 μm未満、または1 . 8 μm未満となるまで；および / 又は、非凝集化粒子のD<sub>50</sub>値が、2 μm未満、または1 μm未満、または0 . 75 μm未満、または0 . 4 μm未満、または0 . 3 μm未満；および / 又は、非凝集化粒子のD<sub>10</sub>値が、0 . 6 μm未満、または0 . 4 μm未満、または0 . 2 μm未満、または0 . 15 μm未満となるまで、ミリング工程は実行される。

30

【0067】

いくつかの態様において、ミリングプロセス (工程a) からの生成物は、官能基化 (工程b) を実行する前に、少なくとも15分、または少なくとも30分、または少なくとも45分の間、気密にシールされたミル内で保持される。この保持工程は、(サブ) ミクロンの一次粒子の凝集を完成させる。いくつかの態様において、この気密にシールされたミル内の保持工程は、凝集化カーボンハイブリッド粒子 (後述する湿式分散法を使用して測定される) が、以下の粒径分布値を示すまで実行される：

20 ~ 60 μm、または30 ~ 50 μm、または40 ~ 50のD<sub>90</sub>値；および / 又は

40

7 ~ 15 μm、または7 ~ 12 μmのD<sub>50</sub>値；および / 又は、

0 . 3 ~ 4 μm、または0 . 4 ~ 3 μm、または0 . 5 ~ 2 μmのD<sub>50</sub>値。

【0068】

代替的に (alternatively)、凝集化カーボンハイブリッド粒子 (後述される乾式分散法により測定される) のD<sub>90</sub>値が50 ~ 300 μm、または100 ~ 300 μm、または100 ~ 200 μm、または150 ~ 200 μmの範囲となるまで、これらの態様における保持工程は実行される。

【0069】

以降の官能基化プロセスが、望ましい表面の「酸化物」化学を創造し、これに加えて、活性炭の表面を飽和させるらしいことが判明した。

50

## 【 0 0 7 0 】

本発明の一態様において、制御された酸化は、混合機内で原料を混合することによって実行される。混合機は、迅速に、均一に、且つ再現可能な方法で原料を混合するために有用な、集約的なバッチ混合機でありえる。該混合機は、例えば、個々のカーボンハイブリッド粒子の反応ガスとの接触を促進する固体粒子の高度な流動化を与える、デュアルシャフト - パドルバッチ混合機、またはパドルバッチ混合機であっても良い。

## 【 0 0 7 1 】

本発明の多くの態様において、400 以下、または300 以下、または200 以下、または100 以下、または50 以下、または30 以下の温度で、制御された酸化は実行されるか、あるいは少なくとも開始される。よって、400 ~ 500 より上の温度で表面修飾プロセスにおいて観察されるような、カーボン質材料の消失 (burn-off) は無いであろう。それにもかかわらず、短く既述したように、たとえ混合機に適用される外部加熱がないとしても、酸素含有ガスとカーボン粒子との発熱反応により、温度上昇 (例えば、約150 までの) は、混合機においてしばしば観察されるであろう。

## 【 0 0 7 2 】

いくつかの態様において、酸素含有量が、少なくとも0.45 % w / w、または少なくとも0.85 % w / w、または少なくとも1 % w / w、または少なくとも2 % w / w、または少なくとも3 % w / wとなるまで、制御された酸化が実行される。同様に、大部分の態様において、pHが7.0未満となるまで、制御された酸化が実行される。いくつかの態様において、粒子のpHは、6.7未満、6.5未満、6.0未満、5.5未満、または5.0未満にさえる。

## 【 0 0 7 3 】

制御された酸化は、典型的には、空気、湿気、酸素、他の酸化性 (oxidizing) のガス、および / 又は酸化性の液体の存在下で実行される。酸化性のガスは、NO<sub>x</sub>、オゾンまたは二酸化炭素であることができ、酸化性の液体は、過酸化水素または硝酸であることができる。液体の官能基化プロセスの場合、得られた生成物は、ろ過して取り除かれ、官能基化の後乾燥される。典型的な官能基化は、少なくとも15分、または少なくとも20分、または少なくとも30分、または少なくとも45分、または少なくとも1時間の間、空気で洗浄 (flushed) された混合機内で実行される。

## 【 0 0 7 4 】

ここに記述されたミリング工程 (工程 (a)) のための適切な種類の装置の例は、(これらに限定されないが) 振動ミル、ロッカーミル、スイング (swing) ミル、遊星型ボールミル、ドラムまたはタンブリングミル、アトライターまたは摩擦 (attrition) ミル (水平および垂直型)、パールおよびビーズミル、およびその他を含む。本発明のいくつかの態様において使用される気密 (sealed) ミルは、摩擦ミルまたはボールミル (例えば、回転式ミルまたはタンブリングミル)、または好ましくは、振動ミルである。ミリング媒体は、使用される個々のプラントまたは機械のセットアップによって、形状 (例えば球状、柱状 (cylinder)、シルペプス (cylpeps)、棒状、その他)、サイズおよび材料 (例えば、鋼、鉄、セラミックス、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、その他) において、異なる可能性がある。

## 【 0 0 7 5 】

振動ミルにおいて、ドラム容器が振動するとき、衝撃力は、ボールの衝突によって発生する。90%を超える充填度 (filling degree) においても衝撃力が効率的に発生させることが可能であるため、振動ミルは効率的に動作することが知られている。例えば、一般に、ミリングされる材料に対して、より高い衝撃および剪断力を印加する回転ボールミルによるミリング (回転速度および充填度に依存する) と比較して、これは、より穏やかな方法である。したがって、振動ミル内においては、ミリングコンパートメントの内壁とボールとのより低い摩擦により、異物粒子汚染をより低いままに維持して、望ましい生成物が、より迅速に形成される。したがって、金属不純物による汚染は低いままであるが、もちろん、非金属ベースのボールとライニング (lining) を用いて、全く除外することがで

きる。

【0076】

したがって、ミルにおいて使用されるミリング媒体は、本発明の一態様に従って、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$  またはセラミック等の非金属材料で形成することができる。必要に応じて、ミルは、粒子の更なる金属汚染を防止する、内部の非金属ライニングを設けている。

【0077】

加えて、本発明のこの側面の多くの態様において、150時間以下、または96時間、または84時間以下、または72時間以下、または60時間以下で、ミリング（工程a）が実行される。典型的なミリング・プロセスは、天然または合成のグラファイトの機械的処理（理想的には、気密シールされたボールミルまたは好ましくは振動ミル内で、高純度の処理）を含む。出発材料として高純度グラファイトが使用されるならば、総灰分を更に最小化できることが判明している。該プロセスは、グラファイト粒径に依存しないが、実際には、粗いグラファイトが出発材料としてしばしば使用される。

【0078】

いくつかの態様において、ボールミル充填度が75%未満、または80%未満であるべきであり、処理される粒子への衝撃力対（versus）剪断力を最大にするために、ボールがドラム・シリンダー・トップへ運搬され、且つドラムの底においてグラファイト/ボールの塊（mass）に落ちるように、ミルの回転速度は、充分な高くなければならない。

【0079】

適切なカーボン材料（例えば後述の実施例1および3）から開始して、ミリング媒体を充填した気密にミリング容器により、振動または回転式ドライミルの如何なるタイプによっても、ハイブリッドカーボン材料を製造することができる。

【0080】

全体として、当業者は、産業的に「許容できる」タイムリミット内で目標とされる高表面積（および、生成物の仕様）を達成するために、すなわち、すなわちミリング時間を低減するために、主要なミリングのパラメータが、再調整されなければならないこと、グラファイトのバッチサイズ、ミリング媒体タイプ、サイズおよび形状、ミルの充填ファクター、および重量比（グラファイト対ミリング媒体）が、選択された種類の装置ごとに最適化されなければならないこと、に気づいているであろう。

【0081】

表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子で満たされたポリマー化合物

ここに記述された表面修飾されたカーボン粒子で満たされた、良好な機械的特性とともに、優れた電気的および熱的な伝導性を示すポリマー化合物は、本発明の他の側面である。該ポリマーの例は、（これらに限定されないが）ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィドおよびエラストマー（例えば合成または天然ゴム）であることができる。凝集物を、それらが次いでポリマーで安定されるべき一次的（または、少なくともより微細な）粒子に分散させるために、典型的な押し出しプロセスが、充分な剪断応力を印加することが見いだされたように；表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子が、大部分の場合に、直接に、すなわち、充填されたポリマー化合物を調製するために、使用することができることが見いだされた。

【0082】

電池電極における添加剤としての表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の使用

ここに記述した表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子が、優れた電気化学的性質を示すため、導電性添加剤としての表面修飾されたカーボン粒子を含む電池電極は、本発明の更なる面を提示する。一次粒子のサブミクロンの粒径のために、特にサブミクロンのサイズ電極材料を含む電極において、本発明のカーボン粒子は、好ましい特性を示す。

【0083】

いくつかの態様において、電池電極材料は、それ自体が、硫酸鉛沈殿（precipitation）を与えるための（化学的に不活性な）サイトとして作用することにより、電極材料の表面上の薄い不動態化（passivating）膜としての硫酸鉛堆積を防止することが知られてい

10

20

30

40

50

る、硫酸バリウムを更に含んでいても良い。それは  $1\ \mu\text{m}$  より僅かに大きな粒径で機能する可能性もあるが、典型的には、硫酸バリウムは約  $1\ \mu\text{m}$  の平均粒径において使用される。

【0084】

このような態様において、硫酸バリウムは、電極の全質量の重量の、約  $0.2 \sim 2\%$ 、好ましくは  $0.5 \sim 1.5\%$ 、または  $0.7 \sim 1.3\%$  の量で、最も好ましくは約  $1$  重量%の量で加えられる（例えば、Boden, J. Power Sources 73 (1998), pp. 89-92 を参照）。

【0085】

加えて、またはこれに代えて、このような電池電極は、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子、および恐らく硫酸バリウムの他に、更なる添加剤としてのリグノスルホネートを含んでいても良い。リグノスルホネートは、複雑な芳香族のポリエーテルであり、親水性無機の部分 (moiety) が電解水溶液相と接触し、他方、大きな疎水性有機部分が鉛粒子の表面の上へ吸着されるという、それらの両親媒性の特性のために、鉛粒子のフロキュレーション (floccuration) を防止することにより、粒子が合体 (coalescing) または焼結 (sintering) さえ防止すること知られている (Boden, J. Power Sources 73 (1998), pp. 89-92 を再度参照)。

【0086】

このような態様において、リグノスルホネートは、典型的には、電極の全質量の重量の  $0.1 \sim 1.5\%$ 、好ましくは  $0.3 \sim 1.0\%$ 、そして最も好ましくは約  $0.75$  重量%の量で加えられる。

【0087】

カーボン、硫酸バリウムおよびリグノスルフェート (lignosulfate) は、添加剤として一般的に使用され、「エキスパンダー」と集合的に称される。したがって、本発明の更なる態様は、リグノスルホネートおよび/又は硫酸バリウムで表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の混合物にも関する。このような混合物は、例えば鉛蓄電池の陰極のための添加剤として、使用することができる。

【0088】

鉛蓄電池における表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子、および必要に応じて、硫酸バリウムおよび/又はリグノスルフェートを含む電池電極の使用は、本発明の更に他の側面である。ここに記述された表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子は、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の高いメソ孔含有量および表面の「酸化物」基の化学的作用のためと考えられる、鉛のプレーティングに適している。更に、同程度の表面積を有する他のカーボンと比較して、鉛蓄電池における酸化性腐食および電解質分解に対する、より良好な比抵抗が、ここに記述されたカーボンハイブリッド粒子についても観察された。加えて、表面的な (superficial) 酸化物表面の基の増大した濃度は、カーボンの、より極性のカーボン表面、したがって親水性の増大を与える。この水性媒体におけるカーボンハイブリッド表面の改良された湿潤は、典型的なグラファイトまたはカーボンブラックと比較して、カーボンハイブリッドとしての陰極マス (mass) の製造プロセスにおいて利点を与え、が、酸化鉛およびその他の陰極成分の水性ペースト中に、より容易に混合する。

【0089】

この側面の更なる態様において、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子を含む電池電極が、リチウム-硫黄電池の陽極として使用することができる。表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の微細構造により、それらは該陽極の電気化学的に活性な成分として作用する、硫黄のためのホストとして作用することができる。表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の微細構造中に吸収された硫黄を含む陽極が、酸化性腐食に対して優れた機械的安定性および比抵抗を示すことが判明している。

【0090】

本発明の更に他の態様において、ここに記述された電池電極は、電気化学的二重層キャパシタとして使用することができる。いくつかの態様において、電気化学的二重層キャパ

10

20

30

40

50



シタは、 $7 F / g$  を超え、または  $6 F / g$  を超えまたは  $5.5 F / g$  を超える平均キャパシタンスを有する。

【0091】

触媒支持体としての表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の使用

カーボン支持体としての、ここに定義された表面修飾されたカーボン粒子の使用は、本発明の他の側面を提示する。カーボン支持体、またはスケルトン（例えば、燃料電池および金属 - 空気電極において使用される空気電極（air electrode）における）として使用されるとき、金属または金属酸化物触媒は、アモルファスカーボン表面上で微細に分散することができる。表面の「酸化物」および孔がカーボン表面において微細に分散する触媒を安定させるためのアンカーポイントとして機能すると考えられ、それは調製と作動との間において、任意の分離（segregation）効果をも抑制すると考えられる。金属触媒の高く且つ均一な分散は、典型的なグラファイト粉体においては達成することができないが、それは、少なくとも部分的には、ここに記述されたカーボンハイブリッド粒子によって示される上記した表面の形態（morphology）の欠如のためであると考えられる。

10

【0092】

表面修飾されたカーボン粒子の分散

コロイド・カーボン分散を形成するために界面活性剤の存在下における、液体中のここに記述した表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の分散は、本発明の他の側面を提示する。剪断力の形で主にエネルギーを印加することにより、官能基化工程から得られた凝集体粒子を開裂させ、液体極性媒体中で界面活性剤（例えば、湿潤剤）を用いて一次粒子を安定させることを含むプロセスにより、これらの分散を得ることができる。

20

【0093】

この分散プロセスは、したがって本発明のこの側面の更なる態様を示す。この分散プロセスは、例えば、摩擦ミル内で実行することができる。カーボンハイブリッド粒子の極性の表面の形態が、水または極性の溶媒で湿潤させるプロセスを容易にして、それはコロイド・カーボン分散の調製を助長すると考えられる。したがって、他の関連した側面は、粒子を解凝集させるための剪断力を印加することによって、界面活性剤の存在下において液体中で分散を形成するために、ここに記述された表面修飾されたカーボン粒子を使用することに関する。使用可能な界面活性剤の例は、（これらに限定されないが） $n$ -アルキルポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、イソアルキルポリエチレンオキシド、またはポリエチレングリコールである。

30

【0094】

上述の分散は、例えば、導電性のコーティングのためのベースとして、使用することができる。

【0095】

測定方法

特に明記しない限り、ここに記載されたパーセンテージ（％）値は、重量基準である。

【0096】

BET比表面積、DFTミクロ孔およびメソ孔ボリューム、および面積

該方法は、 $77 K$ 、 $p / p_0 = 0.04 \sim 0.26$  の範囲で、液体窒素の吸収等温線（isotherm）の登録をベースとする。窒素ガス吸着は、Quantachrome Autosorb - 1 上で実行される。ことはブラウナー、エメットおよびテラーによって提案された手順（Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc, 1938, 60, 309-319）に従って、単分子層キャパシティを決定することができる。窒素分子、単分子層キャパシティおよび試料の重さの断面積（cross-section area）に基づき、比表面積はそれから計算することができる。 $77 K$ 、 $p / p_0 = 0.04 \sim 0.26$  の圧力範囲において測定された等温線は、孔サイズ分布、ミクロ - およびメソ孔ボリュームを評価するためにDFT計算測定され、処理される。

40

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

50

1 2 2 7 - 1 2 3 2 .

【 0 0 9 7 】

粒径分布 ( P S D )

コヒーレント光線の範囲内における粒子の存在は、回折を生ずる。回折パターンのディメンションは、粒径と相関している。低出力レーザーからの平行ビームは、水中で懸濁された試料を含むセルを照射する。該セルを出た光線は、光学的システムによって焦束される。該システムの焦点面における光エネルギーの分布は、それから分析される。光学式検出器により提供された電気信号は、計算機によって粒径分布に変換される。該方法は、ボリューム測定粒径分布 ( P S D ) を形成するディスクリットな数のサイズクラスに対する、粒子の総数の割合を与える。該粒径分布は、典型的には値  $D_{50}$  および  $D_{90}$ 、 $D_{10}$  によって定義される。ここに、粒子数 ( population ) の 10 パーセント ( 体積による ) が、 $D_{10}$  値未満のサイズを有し、粒子数の 50 パーセント ( 体積による ) が  $D_{50}$  値未満のサイズを有し、粒子数の 90 パーセント ( 体積による ) が、 $D_{90}$  値未満のサイズを有する。

10

【 0 0 9 8 】

ここに引用されたレーザー回折による粒径分布データは、MALVERN Mastersizer S で測定された。P S D を決定するために、カーボン材料の小さな試料が、数滴の湿潤剤および少量の水と混合された。記述された方法で調製された試料は、装置 ( MALVERN Mastersizer S ) のストレージ容器の中に導入され、そして、強度 100 % の超音波処理の 5 分間、および 40 % のスターラ速度およびポンプの後、測定が行われる。

20

【 0 0 9 9 】

上述の粒子の湿式分散法に代わるものとして、MALVERNによる乾式分散測定を適用することもでき、それにより、粉体試料はエアジェット ( MALVERN DRY POWDER FEEDER MSX 64 ) の手段で分散される。剪断力が非常により小さい乾式分散法と比較して、湿式分散の間に印加される剪断力が、凝集をより小さな粒子に切断するために充分であることを見出されたため、乾式分散法による観察された P S D 値 ( 特に、 $D_{90}$  値 ) は、ここに記述された凝集について顕著により高いことが観察された。

参照 : I S O 13320 ( 2009 ) / I S O 14887

【 0 1 0 0 】

一次粒径。

30

カーボン集合体 ( aggregates ) は、カーボンの水分散体 ( 20 % のカーボン、5 % の湿潤剤 ) の摩擦ミル内で、ミリングを介して開裂された。カーボン集合体が一次粒子に完全に変換されるまでの、異なるミリング時間の後、一次粒径が測定される。粒径分布の決定に関連する上記の P S D 法は、一次粒径 ( 湿式分散 ) を決定するためにも用いられる。

酸素含有量

【 0 1 0 1 】

固体試料の酸素マスフラクションは、不活性ガス溶融 ( fusion ) または固体キャリアガス熱抽出の原理を用いて評価される。該試料は、グラファイトるつぼ内に配置され、電極炉に挿入される。るつぼは、インパルス炉の上下の電極の間で保持される。不活性ガス ( それまたは Ar ) でパージした後に、高電流がるつぼを通過して、温度 ( 2500 を超える ) の増大を生ずる。炉で発生するガスは、流れる不活性ガス流へと放出される。該ガス流は、次いで、測定のために適切な赤外線 ( N D I R による CO としての O )、または熱伝導性 ( T C D による N および H ) 検出器に送られる。装置の較正は、公知の参照材料を用いて実行される。

40

【 0 1 0 2 】

p H 値

1.5 g のカーボンの試料は、数滴のアセトンおよび超音波処理を用いて、蒸留水中に分散される。較正された p H メータの電極は、スラリーに配置される。2 分の安定化時間後、該スラリーは攪拌され、p H 値は、0.05 単位に最も近くに記録される。 ( A S T M D 1512 - 95 ( 方法 B ) )

50

## 【 0 1 0 3 】

## タップ密度

乾燥グラファイト粉体の 1 0 0 g が、目盛付きシリンダーへと注意深く注がれる。その後、シリンダーは、中心を外れた (off-center) シャフト・ベースのタッピング機に固定され、1 5 0 0 ストロークが動作する。ボリウムが読まれ、タップ密度が計算される。

参照：- D I N - I S O 7 8 7 - 1 1

## 【 0 1 0 4 】

## スコット密度。

乾燥カーボン粉体が、スコット (Scott) 体積計に通され、次いで  $16.39 \text{ cm}^3$  (1 インチ<sup>3</sup>) 容器に集められ、0.1 mg の精度で秤量される。スコット密度は、重さとボリウムの比率から計算される。

参照：- A S T M B 3 2 9 ~ 9 8 ( 2 0 0 3 )

## 【 0 1 0 5 】

## 油吸収

油吸収テストは、液体の吸収に関して、グラファイトとグラファイトタイプの材料の典型的な性質を決定する手段である。遅い (slow) 濾紙が、13.5 mm の内径を有する遠心分離機金属チューブの底に配置され、且つ該底上にシーブ (sieve、18 メッシュ) 配置される。フィルタを湿潤させるために、0.5 g のパラフィン油がチューブに満たされ、521 g ( $1 \text{ g} = 9.81 \text{ m/s}^2$  (シグマ6 - 10 遠心分離機での 1500 rpm に対応する)) において、30 分間遠心分離される。湿潤手順の後、チューブは秤量され、そして、0.5 g のグラファイト粉体に加えらる。該グラファイトは、1.5 g のパラフィン油でカバーされ、521 g で90分間遠心分離される。遠心分離した後に、チューブは秤量される。100 g のグラファイトあたりの油吸収は、重さの増加に基づいて計算される。

## 油吸収量

## 【 0 1 0 6 】

油吸収量 (absorption number) テストは、液体の吸収に関して、カーボンブラックおよびカーボンブラック - タイプの材料の典型的な性質を決定する手段である。パラフィン油は、定速 (constant-rate) ピュレットによって、吸収速度計の混合チャンバ内の乾燥された (125、1 h) カーボンブラック試料に、加えられる。該試料が油を吸収するにつれて、粘度の増加を伴って、該混合物が自由流動 (free-flowing) 状態から、半塑性的な凝集の1つに変換される。この増加した粘度は、トルク検知システムに送られる。粘度が所定のトルクレベルに達したとき、吸収速度計およびピュレットが同時に閉じる。添加油の量は、ピュレットから読まれる。カーボンブラックの単位量当たりの油の量は、油吸収量である。

参照：- A S T M D 2 4 1 4 - 0 1

## 【 0 1 0 7 】

## 灰分

低壁 (low-walled) セラミックるつぼが、マッフル炉内で800 に熱せられ、デシケータ内で乾燥される。10 g の乾燥粉体 (精度 0.1 mg) の試料を、低壁セラミックるつぼ内で秤量される。該粉体は、恒量 (constant weight) まで、815 (1472 ° F) の温度で少なくとも8 h 燃焼される。残渣が、灰分に対応し、それは、試料の当初重量のパーセンテージとして表される (D I N 5 1 9 0 3 と D I N 5 1 7 0 1)

## 【 0 1 0 8 】

## 金属濃度 (カーボン試料中の鉄および鉛について)

この分析は、SDAR OES同時発光分光計により実行される。振動ミルにより最大粒径 80 μm に粉砕されたるカーボン粉体がタブレットに成形される (compacted)。該試料は、分光計のアルゴン雰囲気下の励起スタンド上に配置される。その後、完全自動分析を開始できる。

10

20

30

40

50

参照：(i) K. Slickers Automatic Emission Spectroscopy Brijhl Druck und Pressha  
us Giessen (D) ( 1 9 9 2 ),

(ii) M. Wissler und P. Gebhardt Protokoll der 29. Sitzung des Unterausschuss  
es Feststoffe im Arbeitskreis Kohlenstoff der Deutschen Keramischen Gesellschaft  
( 1 2 . / 1 3 . Dez 1 9 8 4 )

#### 【 0 1 0 9 】

微結晶サイズ  $L_a$

微結晶サイズ  $L_a$  は、下記式を用いてラマン測定から計算される。

$$L_a [\text{オングストロム}] = C \times (I_G / I_D)$$

式中、定数  $C$  が、 $514.5 \text{ nm}$  および  $632.8 \text{ nm}$  の波長のレーザーに対して、そ  
れぞれ値  $44 [ ]$ 、および  $58 [ ]$  である。 $I_G$  および  $I_D$  は、それぞれ、 $1580$   
 $\text{cm}^{-1}$  および  $1320 \text{ cm}^{-1}$  における  $G$  - および  $D$  - バンドのラマン吸収ピークの強  
度である。

#### 【 0 1 1 0 】

微結晶サイズ  $L_c$

微結晶サイズ  $L_c$  は、 $(002)$  および  $(004)$  回折プロファイルの分析により分析  
される。本発明については、Iwashita (N. Iwashita, C. Rae Park, H. Fujimoto, M. Sh  
iraishi and M. Inagaki, Carbon 42, 701 - 714 (2004)) によって提案され  
た方法が、使用される。イワシタによって提案されたアルゴリズムは、特にカーボン材料  
について発展した。試料および参照の最大半量 (half maximum) における線プロファイル  
の幅が、測定される。補正関数によって、純粋な回折プロファイルの幅を、測定すること  
ができる。微結晶サイズは、次いでシェラーの方程式 (P. Scherrer, Gottinger-Nachric  
hten 2 (1918) p. 98) を適用することによって、その後計算される。

#### 【 0 1 1 1 】

層間 (interlayer) スペース  $c/2$

層間スペース  $c/2$  は、X線回折法で測定される。 $(002)$  回折プロファイルのピー  
クの最大値の角度位置が測定され、そして、ブラッグ方程式を適用することによって、層  
間スペースは計算される。カーボン試料は、シリコン標準品と混合される。ポリエチレン  
グリコールおよびエタノールの混合物が、非常に粘性のスラリーを得るために加えられる  
。その後、約  $150 \mu\text{m}$  の薄い層が、ガラスのプレートに塗布され、乾燥される。 $\text{CuK}$   
 $\alpha$  の X 線光線が、使用される。

参照：Klug and Alexander, X-Ray diffraction Procedures John Wiley and Sons Inc  
, New York London (1967)

#### 【 0 1 1 2 】

グラファイト化の程度

グラフィティック (graphitic) 配向に整列された最も近接した隣接 (neighboring) 層  
を見いだす相対的頻度 (パーセンテージで) の意味を有する、グラファイト化の程度 ( $P$   
) は、下記式として計算される：

#### 【 0 1 1 3 】

【数 1】

$$P = \frac{d - a'}{a' - a''}$$

#### 【 0 1 1 4 】

式中、 $d$  は上記の方法によって測定された平均的層間スペースである。「 $a'$ 」は、ラン  
ダム配向 ( $0.344 \text{ nm}$ ) のための層間距離であり、「 $a''$ 」は、グラファイト配向  
( $0.3354 \text{ nm}$ ) のための間隔である。

参照： H. Takahashi Carbon 2 ( 1 9 6 5 ) 4 3 2

【 0 1 1 5 】

粉体導電性、圧縮性および圧縮仕事。

粉体試料がダイ (die) 中でプレスされ、そして同時に、該ダイのアンビルおよびピストンを介して、電流が試料を通過する。ダイのボディは、絶縁性である。試料を圧縮しつつ、圧力、力、試料の厚さおよび電圧は測定される。いくつかの比抵抗は、下記式に従って計算される：

【 0 1 1 6 】

【数 2】

10

$$\rho(P) = \frac{A \cdot V(P)}{i \cdot t(P)}$$

【 0 1 1 7 】

式中、 $(P)$  が圧力の関数としての比抵抗であり、 $A$  が試料の横断面積であり、「 $i$ 」は印加された電流であり、 $V(P)$  が設定された (established) 電圧であり、 $t(P)$  が試料の厚みである。比較の目的のために、下記式に従って試料密度の関数として、 $(P)$  は報告される：

20

【 0 1 1 8 】

【数 3】

$$\rho(P) = \frac{m}{A \cdot t(P)}$$

【 0 1 1 9 】

式中、 $Q(P)$  が試料の密度であり、 $m$  がその質量である。圧縮のための機械的工作は、以下により計算される

30

【 0 1 2 0 】

【数 4】

$$E_i = \sum_{j=1}^i p_j S(h_{j-1} - h_j)$$

【 0 1 2 1 】

式中、 $E$  が圧縮の機械的工作であり、 $P$  が圧力であり、 $S$  は断面積であり、 $h$  が厚みである (N. Probst, E. Grivei, Carbon 40 (2002) 201-205)。

40

【 0 1 2 2 】

鉛の含浸 (impregnation)

1 Mの水性 Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中のカーボンの 10 重量パーセントの分散液が、24 h 攪拌される。それは次いで濾過され、残留するカーボンは脱イオン水で洗浄され、そして、乾燥される。BET 表面積および Pb 含有量は、上述の方法によって乾燥カーボンについて測定される。

【 0 1 2 3 】

浸入ポテンシャル

50

1 MのPb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液中に浸漬された(dipped)結合された(bound)カーボンペースの電極の電気化学的ポテンシャルは、Hg/Hg(SO<sub>4</sub>)/3.8 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>基準電極(ポテンシャル対NHE 634 mV)に対して、測定される。得られた値は、浸入の最初の1分(minute)にわたる平均である。

【0124】

鉛の堆積

作用電極として結合されたカーボンペース電極、Hg/Hg(SO<sub>4</sub>)/3.8 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>基準電極、および対電極を使用する電気化学的セルが、電解質として1 Mの水性Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用いて組み立てられる。開回路ポテンシャルで60 sの平衡時間後に、基準電極に対して-1.5 Vで1 sの定電位(potentiostatic)パルスが印加される。定電位パルスの後、作用電極は開回路ポテンシャルで60 s休み、次いで注意深く脱イオン水で洗浄され、乾燥される。該乾燥電極は、ありうる鉛堆積を視覚化するために、走査型電子顕微鏡で観察される。

10

【0125】

混合物の粉体導電性

カーボンおよびその他の材料の混合物の比抵抗は、上記の方法によって測定される。異なる混合物に対して、4.5 kN cm<sup>-2</sup>の圧力における比抵抗は、カーボン濃度の関数としてプロットされる。

【0126】

二重層キャパシタンス

20

Hg/Hg(SO<sub>4</sub>)/3.8 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>基準電極、および対電極との3つの電極配置において、1 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解質中の、結合カーボン電極のサイクリックボルタメトリーが測定される。該サイクリックボルタメトリーは、走査におけるファラデー反応を避けるために、スキャン速度1 mV/sで、基準電極に対するポテンシャル範囲0.1 ~ (-0.5 V)で測定される。二重層の比(specific)キャパシタンスは、下記式に従って、0 ~ (-0.4 V)のポテンシャル範囲において平均的絶対電流値から導かれる。

【0127】

【数5】

30

$$C = \frac{|i|}{s \cdot m}$$

【0128】

式中、Cが比キャパシタンスであり、|i|がポテンシャル範囲0 ~ (-0.1 V)における平均的絶対電流であり、sはスキャン速度であり、mはテストされた電極の活性材料の質量である。

40

【0129】

水素放出

Hg/Hg(SO<sub>4</sub>)/3.8 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>基準電極、および対電極との3つの電極配置において、1 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解質中の、結合カーボン電極のサイクリックボルタメトリーが測定される。該サイクリックボルタメトリーは、基準電極に対するポテンシャル範囲0.1 ~ (-1.2 V)で測定される。考慮されたシステムに対して、約-0.8 Vの電位でH<sub>2</sub>が放出される。H<sub>2</sub>放出に関係する電荷は、下記式に従って計算される：

【0130】

## 【数 6】

$$Q = \left| \int_{-0.6V}^{-1.2V} \frac{i}{m} dt \right| - C \cdot 0.6$$

## 【0131】

式中、QがH<sub>2</sub>放出に係する比電荷であり「i」は電流であり、mは電極中の活性材料の質量であり、tは時間であり、Cは比キャパシタンスである。電荷の低減はポテンシャル範囲 - 0.6 ~ ( ~ 1.2 V ) におけるサイクリックボルタンメトリーから計算される。このように計算された電荷の値から、二重層 ( C · 0.6 ) を充電するために必要な荷電が差し引かれる。

10

## 【0132】

## スプリングバック

スプリングバックは、圧縮されたグラファイト粉体の反発力に関する情報源である。粉体定義済みの量は、ダイ内へ注がれる。パンチを挿入し、ダイをシールした後に、空気がダイから排気される。約 1.5 トン / cm<sup>2</sup> の圧縮力が印加され、そして、粉体の高さが記録される。圧力が解除された後、この高さが再び記録される。スプリングバックは、圧力下における高さに対する、パーセントにおける差違である。

20

## 【0133】

現在、一般的用語を用いて、本発明の種々の側面を記述して来たが、本発明の精神と範囲 ~ 逸脱することなく、多くの修正および僅かなバリエーションが可能であることは、当業者にとって明らかである。以下にナンバリングされた態様、および有用な実施例を参照しつつ、いくつかの態様が、今や例証として記述されるであろう。

## 【0134】

1. 少なくとも 50 m<sup>2</sup> / g、または少なくとも 80 m<sup>2</sup> / g、または少なくとも 100 m<sup>2</sup> / g、および 800 m<sup>2</sup> / g 以下の BET 表面積；および少なくとも 40 m<sup>2</sup> / g、または少なくとも 60 m<sup>2</sup> / g、または少なくとも 70 m<sup>2</sup> / g、または少なくとも 80 m<sup>2</sup> / g、および 400 m<sup>2</sup> / g 以下の DFT メソ孔面積を有する凝集体の形の、アモルファスカーボンでコートされたグラファイトコアを含む、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

30

## 【0135】

2. DFT メソ孔面積と全 DFT 孔領域の比が 20 ~ 90 %、45 ~ 75 %、または 50 ~ 70 % である、態様 1 の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

## 【0136】

3. DFT メソ孔ボリュームが少なくとも 0.10 cm<sup>3</sup> / g、または少なくとも 0.17 cm<sup>3</sup> / g、または少なくとも 0.29 cm<sup>3</sup> / g である態様 1 または態様 2 の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

## 【0137】

4. DFT メソ孔ボリュームと総 DFT 孔ボリュームの比が 50 ~ 95 %、または 70 ~ 95 % である態様 1 ~ 3 の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

40

## 【0138】

5. 凝集体が、20 ~ 60 μm、または 30 ~ 50 μm、または 40 ~ 50 μm の D<sub>90</sub> 値 (湿式分散法の測定に従う)；および / 又は 7 ~ 15 μm、または 7 ~ 12 μm の D<sub>50</sub> 値；および / 又は、0.3 ~ 4 μm、または 0.4 ~ 3 μm、または 0.5 ~ 2 μm の D<sub>10</sub> 値；および / 又は 50 ~ 300 μm、または 100 ~ 300 μm、または 100 ~ 300 μm、または 150 ~ 200 μm の D<sub>90</sub> 値 (乾式分散法の測定に従う) を有する態様 1 ~ 4 の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

## 【0139】

50

6. 酸素含有量が少なくとも0.45%w/w、または少なくとも0.85%w/w、または少なくとも1%w/w、または少なくとも2%w/w、または少なくとも、または少なくとも3%w/wである態様1~5( )の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

【0140】

7. 粒子のpHが、7.0未満、または6.5未満、または6.0未満、または5.0未満である態様1~6の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

【0141】

8. タップ密度が0.35~0.7g/cm<sup>3</sup>、または、0.4~0.7g/cm<sup>3</sup>であり；および/又はスコット密度が0.2~0.6g/cm<sup>3</sup>、または0.25~0.6g/cm<sup>3</sup>である態様1~7の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

10

【0142】

9. 油吸収が、150%w/w以下、または140%w/w以下、または120%または100%w/w以下、または80%w/w以下である態様1~8の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

【0143】

10. 灰分が0.1%未満、または0.08%未満、または0.05%未満である態様1~9の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

【0144】

11. Fe含有量値が500ppm未満、または400ppm未満、または300ppm未満、または200ppm未満、または160ppm未満である態様1~10の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子

20

【0145】

12. 微結晶サイズL<sub>a</sub>(ラマン分光法で測定されるように)が、1~10nm、または3~8nm、または4~6nmである態様1~11の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

【0146】

13. 微結晶サイズL<sub>c</sub>(XRDで測定されるように)が、10~100nm、または10~60nm、または10~50nmである態様1~12の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

30

【0147】

14. グラファイト化の程度が80~95%、または85~95%、または90~95%である態様1~13の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

【0148】

15. 非凝集粒子のD<sub>90</sub>値(湿式分散法により測定される)が、10μm未満、または8μm未満、または5μm未満、または4μm未満、または3μm未満、または2μm未満、または1.8μm未満であり；および/又は非凝集粒子のD<sub>50</sub>値が、4μm未満、または2μm未満、または1μm未満、または0.75μm未満、または0.4μm未満、または0.3μmであり；および/又は非凝集粒子のD<sub>10</sub>値が、0.6μm未満、または0.4μm未満、または0.2μm未満、または0.15μm未満である態様1~14の表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

40

【0149】

16. a) 気密シールされたミル内でグラファイトをミリングし；b) 制御された酸化によって得られたハイブリッドカーボンを官能基化する工程を含む、態様1~15のいずれか一つに定義された、表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子を形成する方法。

【0150】

17. 非凝集粒子D<sub>90</sub>値(湿式分散法の測定に従う)が10μm未満、または8μm未満、または5μm未満、または4μm未満、または3μm未満、または3μm未満、または1.8μm未満となるまで；および/又は非凝集粒子のD<sub>50</sub>値が、4μm未満、または2μm未満、または1μm未満、または0.75μm未満、または0.4μm未満、

50



または  $0.3 \mu\text{m}$  未満となるまで；および／又は非凝集粒子の  $D_{10}$  値が、 $0.6 \mu\text{m}$  未満、または  $0.4 \mu\text{m}$  未満、または  $0.2 \mu\text{m}$  未満、または  $0.15 \mu\text{m}$  未満となるまで、工程 a) が実行される態様 16 の方法。

【0151】

18. 工程 a) からの生成物が、工程 b) を実行する前に、少なくとも 15 分間、または少なくとも 30 分間、または少なくとも 45 分間気密シールされたミル内で保持される態様 16 または 17 の方法。

【0152】

19. 工程 a) からの生成物が、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 、または  $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 、または  $40 \sim 50 \mu\text{m}$  の  $D_{90}$  値（湿式分散法の測定に従う）；および／又は  $7 \sim 15 \mu\text{m}$ 、または  $7 \sim 12 \mu\text{m}$  の  $D_{50}$  値；および／又は、 $0.3 \sim 4 \mu\text{m}$ 、または  $0.4 \sim 3 \mu\text{m}$ 、または  $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$  の  $D_{10}$  値；および／又は  $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 、または  $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 、または  $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 、または  $150 \sim 200 \mu\text{m}$  の  $D_{90}$  値（乾式分散法の測定に従う）となるまで、気密シールされたミル内で保持される態様 18 の方法。

10

【0153】

20. 制御された酸化が、混合機内で工程 a) で得られた粒子を攪拌することによって実行される態様 16 ~ 19 の方法。

【0154】

21. 制御された酸化が、 $400$  以下、または  $300$  以下、または  $200$  以下、または  $100$  以下、または  $50$  以下、または  $30$  以下の温度で実行される態様 16 ~ 20 の方法。

20

【0155】

22. 酸素含有量が、少なくとも  $0.45\% \text{ w/w}$ 、または少なくとも  $0.85\% \text{ w/w}$ 、または少なくとも  $1\% \text{ w/w}$  になるまで、制御された酸化が実行される態様 16 ~ 21 の方法。

【0156】

23. pH が  $7.0$  未満、または  $6.5$  未満、または  $6.0$  未満、または  $5.0$  未満になるまで、制御された酸化が実行される態様 16 ~ 22 の方法。

【0157】

24. 制御された酸化が、空気、湿気、酸素、他の酸化性のガスおよび／又は酸化性の液体の存在下で実行される態様 16 ~ 23 の方法。

30

【0158】

25. 酸化性のガスが  $\text{NO}_x$ 、オゾンまたは二酸化炭素である態様 24 の方法。

【0159】

26. 酸化性の液体が過酸化水素または硝酸である態様 24 の方法。

【0160】

27. シールされたミルが、回転ミル、タンブリングミルまたは振動ミル等の、ボールミルである態様 16 ~ 26 の方法。

【0161】

28. ミルチャンバに内部にライニングが付与されている態様 16 ~ 27 の方法。

40

【0162】

29. セラミックボールが工程 a) において使用される態様 16 ~ 28 の方法。

【0163】

30. 工程 a) が、 $150$  時間以下、または  $96$  時間以下、または  $84$  時間以下、または  $72$  時間または  $60$  時間以下で実行される態様 16 ~ 29 の方法。

【0164】

31. 工程 b) の後、生成物が粒子を解凝集させるために剪断力を印加することによって界面活性剤またはポリマー化合物の存在下で液体中に分散する態様 16 ~ 30 の方法。

【0165】

32. 態様 16 ~ 31 のいずれか一つで規定された方法によって入手できる態様 1 ~ 1

50

5のいずれか一つで規定された表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子。

【0166】

33．態様1～15または態様32のいずれか一つに従う表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子と、リグノスルホネート、および/又は鉛蓄電池の陰極のための添加剤としての硫酸バリウムの混合物。

【0167】

34．態様1～15または態様32のいずれか一つの表面修飾されたカーボン粒子、導電性添加剤としての態様33の混合物を含む電池電極。

【0168】

35．硫酸バリウムが電極の全体の量の約0.2～約2重量%の量で加えられる態様34の電池電極。

【0169】

36．リグノスルホネートが電極の全体の量の約0.1～約1.5重量%の量で加えられる態様34または35の電池電極。

【0170】

37．態様1～15または態様32のいずれか一つの表面修飾されたカーボン粒子で満たされたポリマー化合物。

【0171】

38．鉛蓄電池における、態様34～36のいずれか一つの電池電極の使用。

【0172】

39．リチウム-硫黄電池における態様34の電池電極の使用。

【0173】

40．電気化学的二重層キャパシタの態様34の電池電極の使用。

【0174】

41．電気化学的二重層キャパシタが7F/gを超える、または6F/gを超える、または5.5F/gを超える平均キャパシタンスを有する態様38に従う使用。

【0175】

42．態様1～15または態様32のいずれか一つの表面修飾されたカーボン粒子の、カーボン支持体としての使用。

【0176】

43．態様1～15または態様32のいずれか一つの表面修飾されたカーボン粒子の界面活性剤存在下での液体中の分散体。

【0177】

44．粒子を解凝集させるために、剪断力を印加して、界面活性剤の存在下で液体中で分散を形成するための、態様1～15または態様32のいずれか一つの表面修飾されたカーボン粒子の使用。

【0178】

45．導電性のコーティングとしての、態様40または41の分散体の使用。

【0179】

<実施例>

【0180】

実施例1 - 表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の調製方法

20～30mmより微細で、好ましくは1mmより微細な粒度分布を有する原料合成グラファイトを、振動ボールミル(VIBRATOM SM 125タイプ、Siebtechnik - ドイツ)内に、約50mmの直径を有する鋼ボールとともに、1400kgの総重さになり、約70～80%ポリウムで満たされるようにロードした。ロードされたグラファイトの量が、グラファイトのミリング媒体への比率で約16～20に対応するようにした。振動チューブミルは気密にシールされ、該振動ボールミルの気密にミリングチャンバ内で該(乾式)ミリングプロセスを実行した。ミリングプロセスの終了後、粉碎カーボンは、シールされた(気密の)ミリングチャンバ内で約0.5h休ませ、次いで官能基化プロセスのために

10

20

30

40

50

、集約的バッチミキサー（Eirich、ドイツ、75 L バッチサイズ）に移送した。該カーボン材料を、如何なる加熱も無く（すなわち、混合が発熱反応により暖まるが、室温から開始する）最低 1 h 空気と接触させつつ穏やかに攪拌して、以下のパラメータによって特徴づけられた表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子（ここでは、「カーボンハイブリッド」とも称す）を与えた。

【0181】

表 1：

【表 1】

| カーボン<br>ハイブリッド | ミリング時間<br>[h] | BET SSA<br>[m <sup>2</sup> /g] | メソ孔面積<br>[m <sup>2</sup> /g] | 表面酸素基<br>[wt. %] |
|----------------|---------------|--------------------------------|------------------------------|------------------|
| A              | 5             | 107                            | 74                           | 0.87             |
| B              | 10            | 224                            | 129                          | 1.3              |
| C              | 16.5          | 290                            | 165                          | 1.6              |
| D              | 32            | 431                            | 227                          | 3.4              |
| E              | 48            | 501                            | 249                          | 4.1              |

10

【0182】

実施例 1 によって得られたカーボンハイブリッドを、更に特徴づけし、且つ、他のカーボン材料（例えば、合成グラファイト（TIMREX（登録商標）SFG6 TIMCAL グラファイトおよびカーボン）、膨張化グラファイト（TIMREX（登録商標）BNB90 TIMCAL グラファイトおよびカーボン）、カーボンブラック（ENSACO（登録商標）350G-TIMCAL グラファイトおよびカーボン）、および/又は活性炭（YP50F クラレケミカル社））と比較した。

20

【0183】

表 2：

【表 2】

| カーボン材料       | 酸素含有量 [%] | pH  | BET 表面積 [m <sup>2</sup> /g] |
|--------------|-----------|-----|-----------------------------|
| カーボンハイブリッド A | 0.87      | 5.1 | 107                         |
| カーボンハイブリッド C | 1.6       | 4.7 | 290                         |
| カーボンハイブリッド D | 3.4       | 4.5 | 431                         |
| カーボンブラック     | 0.41      | 10  | 800                         |
| 合成グラファイト     | 0.16      | 5.4 | 16                          |
| 膨張グラファイト     | 0.32      | 5.9 | 24                          |

30

【0184】

表 3：

40

【表 3】

| カーボン材料      | 油吸収量 (%) | スプリングバック (%) |
|-------------|----------|--------------|
| カーボンハイブリッドA | 79       | 14           |
| カーボンハイブリッドB | 93       | 18           |
| カーボンハイブリッドC | 102      | 18           |
| カーボンハイブリッドD | 110      | 19           |
| カーボンハイブリッドE | 120      | 17           |
| カーボンブラック    | >600     | 88           |
| 合成グラファイト    | 175      | 11           |
| 活性炭         | 155      | 75           |
| 膨張グラファイト    | 166      | 11           |

10

【0185】

表 4 :

【表 4】

| カーボン材料      | La<br>[nm] | Lc<br>[nm] | c/2<br>[nm] | グラファイト化<br>の程度 [%] | タツブ密度<br>[g/cm <sup>3</sup> ] |
|-------------|------------|------------|-------------|--------------------|-------------------------------|
| カーボンハイブリッドA | 5.7±0.5    | 53         | 0.3361      | 92                 | 0.676                         |
| カーボンハイブリッドB | 4.8±0.3    | 41         | 0.3361      | 92                 | 0.641                         |
| カーボンハイブリッドD | 4.9±0.8    | 18         | 0.3370      | 83                 | 0.431                         |
| 膨張グラファイト    | 24.3±10.5  | 40         | 0.3360      | 93                 | 0.079                         |
| 合成グラファイトA   | 24.9±1.1   | 175        | 0.3357      | 97                 | 0.12                          |
| 活性炭         | 0          | 0          | 0           | 0                  | 0.305                         |
| 合成グラファイトB   | -          | -          | -           | 99                 | -                             |

20

【0186】

表 5 :

【表 5】

| カーボン材料      | 平均キャパシタンス F/g | BET SSA (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------|---------------|-----------------------------|
| カーボンハイブリッドA | 7.5           | 110                         |
| カーボンハイブリッドB | 20.1          | 220                         |
| カーボンハイブリッドC | 25.1          | 275                         |
| カーボンハイブリッドD | 58.7          | 419                         |
| カーボンハイブリッドE | 58.3          | 481                         |
| 膨張グラファイト    | 4.4           | 24                          |
| カーボンブラック    | 20.6          | 753                         |
| 合成グラファイト    | 4.9           | 9                           |
| 活性炭         | 198           | 1473                        |

30

40

【0187】

表 6 - メソ孔およびミクロ孔表面積 (図 4 参照)

【表 6】

|                 | BET面積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | DFT面積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | ミクロ孔<br>面積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | ミクロ孔<br>面積<br>(%) | メソ孔<br>面積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | メソ孔<br>面積<br>(%) |
|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|---|-------------------|--|------------------|
| カーボン<br>ハイブリッドA | 107                                | 105                                | 31                                      | 30                | 74                                     | 70               |
| カーボン<br>ハイブリッドB | 224                                | 223                                | 94                                      | 42                | 129                                    | 58               |
| カーボン<br>ハイブリッドC | 290                                | 288                                | 123                                     | 43                | 165                                    | 57               |
| カーボン<br>ハイブリッドD | 431                                | 431                                | 204                                     | 47                | 227                                    | 53               |
| カーボン<br>ハイブリッドE | 501                                | 505                                | 256                                     | 51                | 249                                    | 49               |
| カーボンブラック        | 809                                | 777                                | 357                                     | 46                | 420                                    | 54               |
| 膨張グラファイト        | 30                                 | 44                                 | 0                                       | 0                 | 44                                     | 100              |
| 活性炭             | 1382                               | 1854                               | 1659                                    | 89                | 195                                    | 11               |

10

20

【 0 1 8 8 】

表 7 : メソ孔およびミクロ孔ボリューム ( 図 5 参照 )

【表 7】

|                 | DFT孔<br>体積<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | ミクロ孔<br>体積<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | ミクロ孔<br>体積<br>(%) | メソ孔<br>体積<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | メソ孔<br>体積<br>(%) |
|-----------------|--|--|-------------------|---|------------------|
| カーボン<br>ハイブリッドA | 0.187                                    | 0.014                                    | 8                 | 0.173                                   | 93               |
| カーボン<br>ハイブリッドB | 0.315                                    | 0.042                                    | 13                | 0.273                                   | 87               |
| カーボン<br>ハイブリッドC | 0.405                                    | 0.055                                    | 14                | 0.350                                   | 86               |
| カーボン<br>ハイブリッドD | 0.557                                    | 0.090                                    | 16                | 0.466                                   | 84               |
| カーボン<br>ハイブリッドE | 0.615                                    | 0.113                                    | 18                | 0.503                                   | 82               |
| カーボンブラック        | 0.979                                    | 0.166                                    | 17                | 0.813                                   | 83               |
| 膨張グラファイト        | 0.142                                    | 0  | 0                 | 0.142                                   | 100              |
| 活性炭             | 0.791                                    | 0.603                                    | 76                | 0.188                                   | 24               |

30

40

【 0 1 8 9 】

以下の表は、官能基化工程（制御された酸化）の前後における、カーボンハイブリッドDについて得られたデータを示す。

【 0 1 9 0 】

表 8 :

【表 8】

| カーボンハイブリッドD  | 官能基化（酸化）の前だが、<br>空气中、室温（RT）で24時間<br>貯蔵の後 | 官能基化（集約的ミキサ<br>ー内、室温、空气中で酸<br>化、3時間、試料内で測<br>定の温度140℃）の後 |
|--|--|--|
| 酸素含有量 [wt. %]  | 0.21                                     | 3.4  |
| $c/2$ [nm]   | 0.3367                                   | 0.337  |
| $L_c$ [nm]   | 20                                       | 18   |
| $L_a$ [nm]   | 5.8                                      | 4.9  |
| グラファイト化（P-factor）  | 85                                       | 83   |
| BET [ $g\ cm^{-3}$ ]   | 389                                      | 419  |
| ミクロ孔面積 [ $m^2\ g^{-1}$ ]   | 192                                      | 204  |
| メソ孔面積 [ $m^2\ g^{-1}$ ]  | 205                                      | 227  |
| ミクロ孔体積 [ $cm^3\ g^{-1}$ ]  | 0.052                                    | 0.055  |
| メソ孔体積 [ $cm^3\ g^{-1}$ ]   | 0.326                                    | 0.350  |
| 粒径分布（レーザー分散<br>MALVERN Mastersizer S）<br>（MALVERN DRY POWDER FEEDER<br>MSX64中の粒子の乾燥分散） |  |  |
| $D_{10}$ [ $\mu m$ ]   | 2.3                                      | 2.1  |
| $D_{50}$ [ $\mu m$ ]   | 18.7                                     | 15.8   |
| $D_{90}$ [ $\mu m$ ]   | 183.8                                    | 147.9  |
| 湿式分散<br>（5分間の超音波処理）  |  |  |
| $D_{10}$ [ $\mu m$ ]   | 1.1                                      | 1.1  |
| $D_{50}$ [ $\mu m$ ]   | 10.9                                     | 10.9   |
| $D_{90}$ [ $\mu m$ ]   | 44.8                                     | 43.1   |

## 【0191】

実施例2 - 表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の代替的な調製方法

20～30mmより微細で、好ましくは1mmより微細な粒度分布を有する原料合成グラファイトを、振動ボールミル（VIBRATOM SM 125タイプ、Siebtechnik - ドイツ）内に、約50mmの直径を有する鋼ボールとともに、1400kgの総重さになり、約70～80%ボリュームで満たされるようにロードした。ロードされたグラファイトの量が、グラファイトのミリング媒体への比率で約15に対応するようにした。振動チューブミルは気密にシールされ、該振動ボールミルの気密にミリングチャンバ内で該（乾式）ミリングプロセスを実行した。該グラファイトを約0.5hミリングした後、粉碎カーボンを、シールされた（気密の）ミリングチャンバ内で約0.5h休ませ、次いで官能基化プロセスのために、集約的バッチミキサー（Eirich、ドイツ、75Lバッチサイズ）に移送した。酸素10%を窒素中に含み、90%の相対湿度の混合ガスで満たした（flooded）該バッチミキサー内で3h、該カーボン材料を穏やかに攪拌することにより、得られたカーボン材料の官能基化を行った。得られたハイブリッドカーボンは、 $720\ m^2/g$ のBET SSA、および約45%のメソ孔面積 - 対 - 総DFT面積比を示した。

## 【0192】

実施例3 - 表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の更なる代替的な調製方法

50メッシュの粒度分布の原料天然グラファイトを、振動チューブミル（VIBRATOM SM 125タイプ、Siebtechnik - ドイツ）内に、約50mmの直径を有する鋼ボールと

もに、1400kgの総重さになり、約70～80%ボリュームで満たされるようにロードした。ロードされたグラファイトの量が、グラファイトのミリング媒体への比率で約20に対応するようにした。振動ボールミルは気密にシールされ、該振動ボールミルの気密にミリングチャンバ内で該(乾式)ミリングプロセスを実行した。該グラファイトを約20hミリングした後、粉碎カーボンを、シールされたミリングチャンバ内で約0.5h休ませ、次いで官能基化プロセスのために、集約的バッチミキサー(Eirich、ドイツ、75Lバッチサイズ)に移送した。空気で満たした(flooded)該バッチミキサー内で1h、該カーボン材料を穏やかに攪拌することにより、得られたカーボン材料の官能基化を行った。得られたハイブリッドカーボンは、 $330\text{ m}^2/\text{g}$ のBET SSA、および約26%のメソ孔面積 - 対 - 総DFT面積比を示した。

10

#### 【0193】

実施例4 - 表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の更なる代替的な調製方法

実施例1において記載したものの同じ原料合成グラファイト材料を、チャンバ体積が約43リットル、チャンバ径が400mmのドラム(ないしタンブリング)ボールミルにロードし、チャンバが、約30mmの直径を有する鋼ボールで約20～30%体積で満たされるように、総重量50kgとなるようにした。ロードされたグラファイト量(「バッチ」)は、約20～30のグラファイト - 対 - ミリング媒体比に対応する。該回転ミル(回転(rot.)速度 =  $50 \sim 80\text{ rpm}$ )の気密シールされたミリングチャンバ内で、ミリングプロセスを実行した。該ミリングプロセスは、それぞれ、空気で1h満たした(flooded)集約的バッチミキサー内において実行された官能基化プロセスの後に、それぞれ、約100、300、400および最高500 $\text{ m}^2/\text{g}$ の目標とするBET SSAを有するハイブリッドカーボンを与えるように、該目標に従って、5、16、32および48hの全体時間で実行した。ミリング時間、グラファイトバッチ、ミリング媒体のタイプ、サイズおよび形状と共に、ミリング充填、および重量比は、生成物の最終的な性質(すなわちBET表面積、PSD、スコット密度)の調節を可能とするためのプロセスパラメータである。

20

#### 【0194】

実施例5 - 表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の更なる代替的な調製方法

表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子を、実施例1および3で記述された手順によって製造したが、ミリング・プロセスのスタートの前に、ミリング容器を不活性ガス(典型的には、窒素またはアルゴン)気流でパージした。ガス流およびパージ時間は、ミリングチャンバ内でトラップされる空気量を最低限に低減する目的で選択された。プロセス効率、ミリング時間の低減に関して、10%以上改良することができた。パージ効率を改良する他の手段(例えば、ミリングチャンバを迅速に動作させること、等)も、同様に使用することができる。

30

#### 【0195】

実施例6 - 表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子の更なる代替的な調製方法

カーボンハイブリッド粒子を、実施例1および3で記述された手順によって製造したが、本例においては、生成物の(金属)汚染を減少させるために、内部のライニングをミリングチャンバに装備した。セラミックス、ゴム、ポリマーまたは他のタイプの材料も、上記ライニングについて使用することができる。セラミックス、 $\text{ZrO}_2$ または $\text{Al}_2\text{O}_3$ で作製されたミリング媒体も、同じ目的で利用した。上記のミルを用いて得られた表面修飾されたカーボンハイブリッド粒子は、(鉄またはステンレス鋼ミリング媒体と比較して、いくつかの例において僅かにより長いミリング時間が必要であったが)、同程度のBET表面積、PSDおよびメソ孔含有量を有する生成物を産生した。非金属グラインド媒体によるグラインディングは、鉄、ニッケル、モリブデンおよびバナジウム等の金属汚染の如何なる増加にも至らなかった。実際に、得られた粒子の鉄含有量は、充分に50ppm未満であるか、または更により少なくさえあった(出発材料の純度に応じて)。

40

#### 【0196】

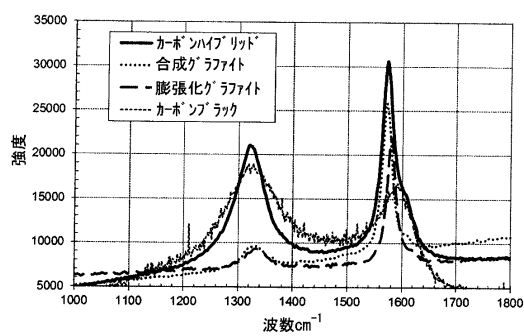
50

# 実施例 7 - 表面修飾されたハイブリッドカーボン粒子の水性コロイド分散体の調製

試料 D の 60 kg ( 実施例 1 から得られたように ) を、 $C_{16} \sim C_{18}$  - アルキルポリグリコエーテル (  $-OC_2H_5)_n$  ( ここに、 $n = 25$  である ) の 37 kg、および 3 kg の 25% - アンモニア水を含む 384 kg の水と、ディゾルバー ( dissolver ) を用いて混合した ( 力 : 44 kW、攪拌時間 1 h )。1300 mPas (  $10^{-1} / s$  において )、 $0.7 \mu m$  の  $D_{50}$ 、および  $2.5 \mu m$  の  $D_{90}$  に到達するまで、該水性プレ混合物を、次いで摩擦ミル内で更に処理した ( パワー : 55 kW )。

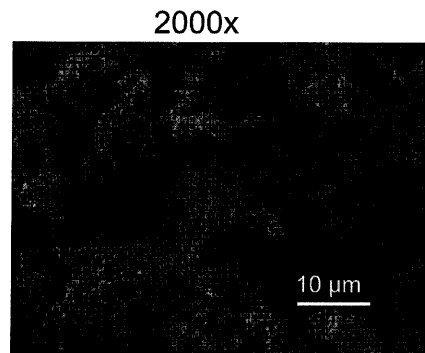
【 図 1 】

Figure 1



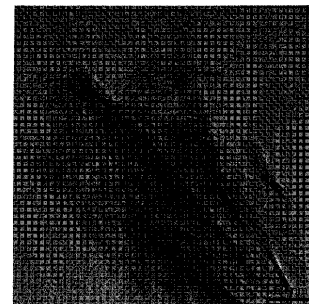
【 図 2 】

Figure 2



【 図 3 】

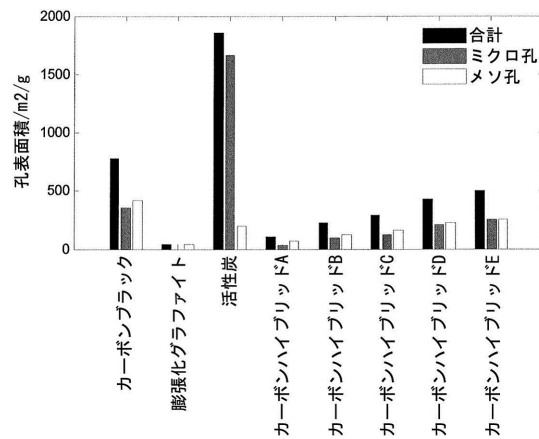
Figure 3





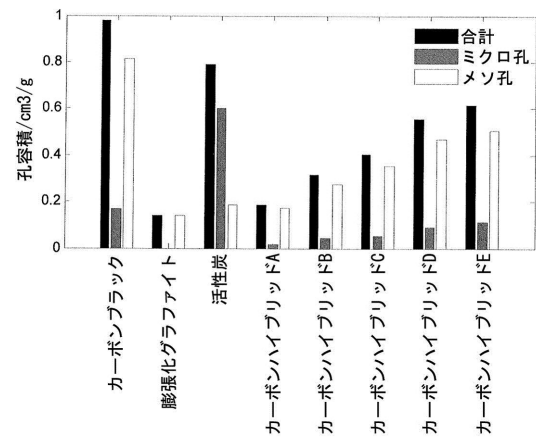
【図 4】

Figure 4



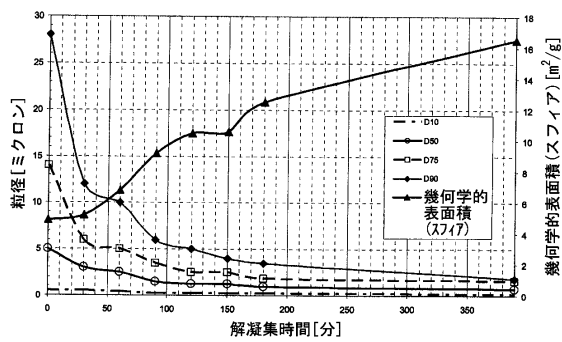
【図 5】

Figure 5



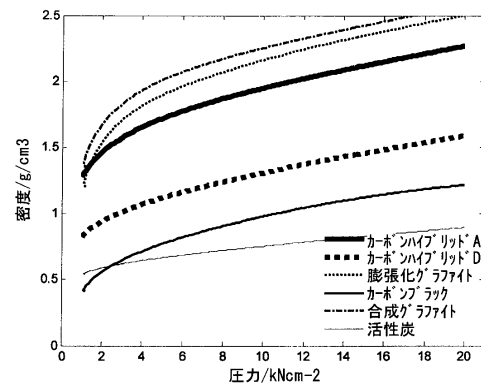
【図 6】

Figure 6



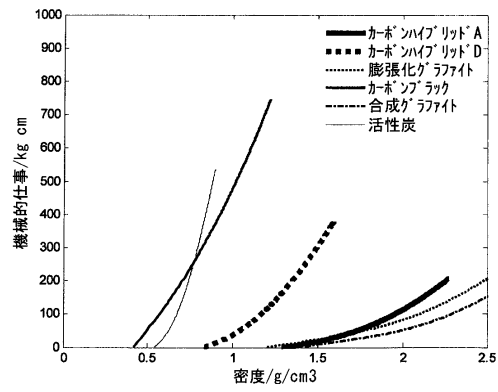
【図 7】

Figure 7



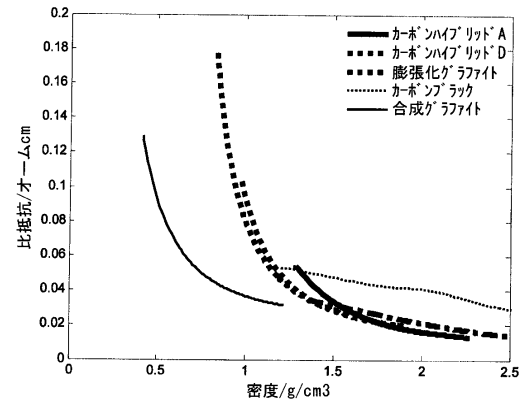
【図 8】

Figure 8



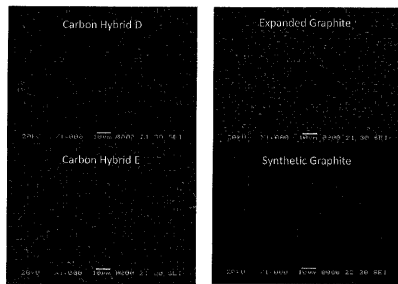
【図 9】

Figure 9



【図 10】

Figure 10



## フロントページの続き

(74)代理人 100089901

弁理士 吉井 一男

(72)発明者 ダリオ チェリコラ

スイス国, チアッカ - 6 7 0 2 クラロ, ビア ア トラシア 2 1

(72)発明者 ジョバンニ ジュリ

スイス国, チアッカ - 6 8 7 7 コルドレリオ, ビア ボンジョ 2 3 ジ

(72)発明者 シモーネ チュシュール

スイス国, チアッカ - 6 5 0 0 ベッリンツォーナ, ビア プレンノ ベルトーニ 8

(72)発明者 ミハエル エー・スパール

スイス国, チアッカ - 6 5 0 0 ベッリンツォーナ, ビア パルコ 1 ア

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 特開平 0 9 - 2 4 1 0 1 3 ( J P , A )

特表 2 0 1 2 - 5 1 6 8 2 6 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 0 / 0 8 9 3 2 6 ( W O , A 1 )

特表 2 0 1 1 - 5 1 4 3 0 4 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 2 0 8 7 8 0 ( U S , A 1 )

特表 2 0 1 3 - 5 3 5 4 0 2 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 2 / 0 2 0 0 9 9 ( W O , A 1 )

特開 2 0 1 0 - 1 2 6 4 1 8 ( J P , A )

特開 2 0 0 7 - 2 9 0 9 3 6 ( J P , A )

特開 2 0 1 0 - 2 6 7 5 4 0 ( J P , A )

特開平 1 0 - 2 8 4 0 8 0 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 1 3 4 2 0 1 ( U S , A 1 )

米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 0 4 4 6 5 6 ( U S , A 1 )

特開平 0 9 - 2 1 3 3 3 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1

H 0 1 B 1 / 0 0 - 1 / 2 4