

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-12902

(P2014-12902A)

(43) 公開日 平成26年1月23日(2014.1.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO1F 9/127 (2006.01)	DO1F 9/127	4G146
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02 1O1F	4L037
HO1M 4/62 (2006.01)	HO1M 4/62 Z	5H050

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2012-150033 (P2012-150033)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成24年7月3日(2012.7.3)	(74) 代理人	100109508 弁理士 菊間 忠之
		(72) 発明者	中村 武志 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
		(72) 発明者	山本 竜之 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内

最終頁に続く

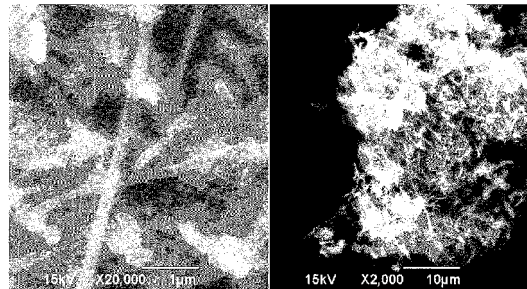
(54) 【発明の名称】 複合炭素繊維の製造方法

(57) 【要約】

【課題】樹脂などのマトリックスに凝集体を残すことなく容易に分散し且つ低抵抗を付与することができる、2種類以上の炭素繊維をほぼ均質な状態に分散してなる、複合炭素繊維を製造する方法を提供する。

【解決手段】平均繊維径の異なる2つ以上の炭素繊維を6質量%以下で含有する混合液に、圧力100MPa以上245MPa未満でキャビテーション効果を与えることにより複合化することを含む複合炭素繊維の製造方法によって複合炭素繊維を得る。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均繊維径の異なる 2 つ以上の炭素繊維を 6 質量 % 以下で含有する混合液に、圧力 1 0 0 M P a 以上 2 4 5 M P a 未満でキャピテーション効果を与えることにより複合化することを含む複合炭素繊維の製造方法。

【請求項 2】

前記平均繊維径の異なる 2 つ以上の炭素繊維が、平均繊維径 5 n m 以上 3 0 n m 以下のカーボンナノチューブと、平均繊維径 5 0 n m 以上 3 0 0 n m 以下のカーボンナノファイバーを含むものである請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記混合液にさらに高圧せん断を与えることを含む請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記混合液にキャピテーション効果および高圧せん断を与える方法が、混合液を高圧でノズルに通す方法を含む請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

ノズルが直線状流路を有するものである請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

混合液をノズルに通す回数が 1 回以上 5 回以下である請求項 4 または 5 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は複合炭素繊維の製造方法に関する。より詳細に、本発明は、樹脂などのマトリックスに凝集体を残すことなく容易に分散し且つ低抵抗を付与する効果に優れる、2 種類以上の炭素繊維をほぼ均質な状態に分散してなる複合炭素繊維を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

樹脂などのマトリックスに充填剤を添加することによって、電気伝導性、熱伝導性、帯電防止性などの性能を付与することが知られている。炭素繊維には高い導電性を示すものがあるので電気伝導性付与の効果が期待できる。例えば、特許文献 1 には、1 0 0 n m 未満の直径を有する繊維状炭素、および 1 0 0 n m 以上の直径を有する繊維状炭素および/または非繊維状導電性炭素を導電材としてリチウムイオン電池用電極に含有させることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許 4 8 3 5 8 8 1 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 5 7 0 8 4 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 0 - 2 6 2 4 0 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 1 - 2 9 7 7 6 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 3 - 1 0 6 6 3 号公報

【特許文献 6】特開平 5 - 1 3 2 5 6 7 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 7 - 2 0 3 2 3 5 号公報

【特許文献 8】特開平 5 - 2 1 2 3 1 7 号公報

【特許文献 9】特公平 4 - 4 3 7 1 2 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

繊維径が比較的細く繊維長が比較的長い繊維状炭素（図 1）は、繊維どうしの絡ま

10

20

30

40

50

りあい弱いので、マトリックスに添加して混練することによって繊維状繊維の一本一本を容易に分散させることができる。しかし、繊維状炭素どうしの繋がりによる導電ネットワークが十分に構築され難いことがある。一方、繊維径が比較的太く繊維長が比較的短い繊維状炭素(図2)は、繊維どうしが絡まって、数百 μm の凝集体を形成する(図3)。このような強固に絡まった凝集構造を有する繊維状炭素をマトリックスに添加して混練しても、凝集体が細かくなっていくだけで、凝集構造は維持されたままで、繊維状炭素の一本一本が分散した状態にすることは難しい。その結果、期待したほどの導電性付与効果が発揮されないことがある。

本発明の目的は、樹脂などのマトリックスに凝集体を残すことなく容易に分散し且つ低抵抗を付与する効果に優れる、平均繊維径の異なる2つ以上の炭素繊維をほぼ均質な状態に分散してなる、複合炭素繊維を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した。その結果、以下のような態様を包含する本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

〔1〕 平均繊維径の異なる2つ以上の炭素繊維を6質量%以下で含有する混合液に、圧力100MPa以上245MPa未満でキャピテーション効果を与えることにより複合化することを含む複合炭素繊維の製造方法。

〔2〕 前記平均繊維径の異なる2つ以上の炭素繊維が、平均繊維径5nm以上30nm以下のカーボンナノチューブと、平均繊維径50nm以上300nm以下のカーボンナノファイバーとを含むものである〔1〕に記載の製造方法。

〔3〕 前記混合液にさらに高圧せん断を与えることを含む〔1〕または〔2〕に記載の製造方法。

〔4〕 前記混合液にキャピテーション効果および高圧せん断を与える方法が、混合液を高圧でノズルに通す方法を含む〔3〕に記載の製造方法。

〔5〕 ノズルが直線状流路を有するものである〔4〕に記載の製造方法。

〔6〕 混合液をノズルに通す回数が1回以上5回以下である〔4〕または〔5〕に記載の製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明の一実施形態に係る製造方法によると、平均繊維径が異なる2つ以上の炭素繊維をほぼ均質な状態に分散してなる複合炭素繊維を得ることができる。該製造方法で得られる複合炭素繊維は、樹脂などのマトリックスに凝集体を残すことなく容易に分散し且つ低抵抗を付与する効果に優れる。該複合炭素繊維をリチウム二次電池の電極に導電性付与剤として含有させると容量維持率などの電池特性が改善される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】黒鉛化カーボンナノファイバーの走査電子顕微鏡写真の一例を示す図である(12k倍)

【図2】多層カーボンナノチューブの透過電子顕微鏡写真の一例を示す図である(写真中央100k倍、写真右上500k)

【図3】合成直後の多層カーボンナノチューブ凝集体を粉碎したものの走査電子顕微鏡写真の一例を示す図である(写真中央 50倍 写真右上 2k倍)

【図4】複合炭素繊維凝集体の走査電子顕微鏡写真の一例を示す図である(左20k倍、右2k倍)。

【図5】混合炭素繊維凝集体の走査電子顕微鏡写真の一例を示す図である(左20k倍、右2k倍)。

【図6】比較例1で製造した複合炭素繊維の走査電子顕微鏡写真の一例を示す図である(

10

20

30

40

50

2k倍)

【図7】粉体抵抗測定用セルの縦断面を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の一実施態様に係る製造方法は、平均繊維径の異なる2つ以上の炭素繊維を含有する混合液に、キャピテーション効果を与えることにより複合化することを含むものである。炭素繊維の平均繊維径は、電子顕微鏡で10視野以上で観察した繊維の繊維径を平均したものである。平均繊維径が異なるとは、両者の平均繊維径に50nm以上の相違があることをいう。

【0010】

本発明においては、前記平均繊維径の異なる2種類以上の炭素繊維は、平均繊維径5nm以上30nm以下のカーボンナノチューブと、平均繊維径50nm以上300nm以下のカーボンナノファイバーとを含むものであることが好ましい。ここで、「繊維径5nm以上30nm以下」とは、99個数%以上の繊維が5nm以上30nm以下の範囲の繊維径を有することを意味し、「繊維径50nm以上300nm以下」とは、99個数%以上の繊維が50nm以上300nm以下の範囲の繊維径を有することを意味する。

本発明においては、平均繊維径が比較的太い炭素繊維100質量部に対する、平均繊維径が比較的細い炭素繊維の量は、好ましくは1質量部以上100質量部以下、より好ましくは5質量部以上90質量部以下、さらに好ましくは10質量部以上80質量部以下である。

【0011】

本発明に用いるカーボンナノチューブは、その合成法によって特に制限されないが、気相法により合成されるものが好ましく、担持触媒法で合成されるものがより好ましい。

担持触媒法は、無機担体上に触媒金属を担持してなる触媒を用いて、炭素源を気相中で反応させて炭素繊維を製造する方法である。

無機担体としてはアルミナ、マグネシア、シリカチタニア、炭酸カルシウムなどが挙げられる。無機担体は粉粒状であることが好ましい。触媒金属としては鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、バナジウムなどが挙げられる。担持は、触媒金属元素を含む化合物の溶液を担体に含浸させることによって、触媒金属元素を含む化合物および無機担体を構成する元素を含む化合物の溶液を共沈させることによって、またはその他の公知の担持方法によって行うことができる。

炭素源としてはメタン、エチレン、アセチレンなどが挙げられる。反応は、流動層、移動層、固定層などの反応容器内において行うことができる。反応容器内の温度は好ましくは500～800に設定する。炭素源を反応容器に供給するためにキャリアガスを用いることができる。キャリアガスとしては、水素、窒素、アルゴンなどが挙げられる。反応時間は好ましくは5～120分間である。

【0012】

カーボンナノチューブには、炭素六員環からなるグラフェンシートが繊維軸に対して平行に巻いたチューブラー構造、繊維軸に対して垂直に配列したブレードレット構造、繊維軸に対して斜めの角度を持って巻いているヘリンボーン構造がある。この中において、チューブラー構造が導電性、機械的強度の点で好ましい。

【0013】

カーボンナノチューブの繊維径は、好ましくは5nm以上30nm以下、より好ましくは7nm以上20nm以下、さらに好ましくは9nm以上15nm以下である。繊維径が5nm未満になると繊維を一本一本解して分散させることが難しい傾向がある。繊維径が30nmを超える繊維は担持触媒法により作製することが難しい傾向がある。

【0014】

カーボンナノチューブのアスペクト比は、好ましくは100以上1000以下である。アスペクト比が小さいと繊維同士の絡まり度合いが弱くなり効率的な導電ネットワークを形成し難い傾向がある。アスペクト比が大きいと繊維同士の絡まり度合いが強くなり分散

10

20

30

40

50

し難い傾向がある。

【0015】

カーボンナノチューブのBET比表面積は、好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $240\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $280\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $270\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0016】

カーボンナノチューブの C_0 値は、好ましくは 0.680 nm 以上 0.690 nm 以下である。カーボンナノチューブの C_0 値が 0.680 nm より小さくなると、繊維の柔軟性がなくなり、凝集体が解れ難くなる傾向がある。

【0017】

カーボンナノチューブの酸化開始温度は、好ましくは 400 以上 550 以下である。酸化開始温度とは熱天秤において、空気流通下で 10 /分で 1000 まで昇温したとき、初期の重量(仕込み量)に対して 0.1% の重量が減少する温度と定義する。酸化開始温度が低いほど炭素結晶中に欠陥を多く有する傾向がある。

【0018】

カーボンナノチューブの圧縮密度 $0.8\text{ g}/\text{cm}^3$ における圧密比抵抗は好ましくは 0.014 cm 以上 0.020 cm 以下である。カーボンナノチューブの圧密比抵抗が小さいと繊維の柔軟性が失われる傾向がある。圧密比抵抗が大きいと導電付与効果が低くなる。

【0019】

本発明に用いるカーボンナノファイバーは、その合成法によって特に制限されないが、気相法によって合成されるものが好ましく、浮遊触媒法で合成し、その後不活性雰囲気下 2000 以上で熱処理して合成されるものがより好ましい。

浮遊触媒法は、炭素源であるベンゼンに触媒源であるフェロセンおよび硫黄化合物を溶解した原料液またはそれをガス化したものを水素などのキャリアガスを用いて 1000 以上に加熱した流通系反応炉に導入して炭素繊維を得る方法である。一般的に反応初期に触媒金属を起点にしてホローチューブが形成され、炭素繊維のおおよその長さが決定される。その後、ホローチューブ表面に熱分解炭素が堆積し、径方向の成長が進行し、年輪状の炭素構造が形成される。したがって、繊維径の調整は、反応中の炭素繊維上への熱分解炭素の堆積量、すなわち反応時間、雰囲気中の原料濃度、反応温度を制御することにより可能である。この反応により得られるカーボンナノファイバーは、結晶性の低い熱分解炭素により覆われているため導電性が低いことがある。そこで、炭素繊維の結晶性を上げるためにアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で $800\sim 1500$ で熱処理を行い、次いで $2000\sim 3000$ で黒鉛化処理を行う。黒鉛化処理は同時に触媒金属を蒸発除去することができ、カーボンナノファイバーの高純度化が可能となる。

【0020】

熱処理により黒鉛化されたカーボンナノファイバーは、粉碎機により繊維の長さを調整したり、分岐状炭素繊維の枝を折ったりすることができる。粉碎により枝が折れた黒鉛化カーボンナノファイバーは、繊維同士の干渉が低くなるため、容易に圧縮することができ、また、分散することもできる。

【0021】

カーボンナノファイバーの繊維径は、好ましくは 50 nm 以上 300 nm 以下、より好ましくは 75 nm 以上 250 nm 以下、さらに好ましくは 100 nm 以上 200 nm 以下である。繊維径が大きくなると、その繊維成長メカニズムのために、繊維のアスペクト比が小さくなる。繊維径が大きくアスペクト比が小さくなると、単位重量あたりの繊維本数が減少するため、樹脂などのマトリックス中における効率的なネットワーク形成が難しい傾向がある。一方、繊維径が小さくアスペクト比が高くなると凝集し易くなり樹脂などのマトリックス中への分散が難しい傾向がある。

【0022】

カーボンナノファイバーのBET比表面積は、好ましくは $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以

10

20

30

40

50

下、より好ましくは $8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、さらに好ましくは $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。

【0023】

カーボンナノファイバーの C_0 値は、好ましくは 0.676 nm 以上 0.680 nm 以下である。カーボンナノファイバーの C_0 値が 0.680 nm より大きくなると導電性が低下する傾向がある。

【0024】

カーボンナノファイバーの酸化開始温度は、好ましくは 600 以上 700 以下である。酸化開始温度が 600 未満では黒鉛結晶が十分に発達していないことがある。

【0025】

カーボンナノファイバーの圧縮密度 $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$ における圧密比抵抗は、好ましくは 0.006 cm 以上 0.017 cm 以下である。黒鉛化されたカーボンナノファイバーの圧密比抵抗を 0.006 cm 未満にすることは困難である。一方、圧密比抵抗が 0.017 cm より大きくなると導電付与効果が低くなる。

【0026】

混合液は、平均繊維径の異なる2種類以上の炭素繊維を溶媒に添加して、混ぜ合わせることによって得ることができる。用いられる溶媒としては、水、各種の有機溶媒、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ヘキサン、アセトン、N-メチル-2-ピロリドン等が好適なものとして挙げられる。これらの溶媒は1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらのうち、環境負荷や取り扱いの容易さの観点から、水が好ましい。

【0027】

一般に、カーボンナノチューブは極めて凝集しやすいので、カーボンナノファイバーとカーボンナノチューブとを混合しても、凝集サイズ $1 \mu\text{m}$ 以上のカーボンナノチューブ凝集体がカーボンナノファイバーと個別に存在した状態になる(図5参照)。そこで、本発明においては混合液にキャビテーション効果を付与する。

【0028】

キャビテーションは、液体の流れの中で圧力がごく短時間だけ飽和蒸気圧より低くなったとき、液体中に存在するごく微小な気泡核を核として液体の沸騰または溶存気体の遊離によって気泡が多数生じる現象である。キャビテーションが生じた後、周囲の圧力が飽和蒸気圧より高くなると、周囲の液体が気泡の中心に向かって殺到して、気泡が消滅する瞬間に中心における衝突によって強い圧力波が発生する。

【0029】

平均繊維径の異なる2種類以上の炭素繊維を含有する混合液にキャビテーションを発生させると、炭素繊維の凝集体の中などで気泡発生による急激な膨張および気泡消滅による圧力波が生じ、これによって凝集していた炭素繊維の凝集体が解れ、炭素繊維が分散され、平均繊維径の異なる2種類以上の炭素繊維どうしが複合化されると考えられる。この複合化によって、ゆるい状態に解れた比較的細かい炭素繊維の隙間に比較的太い炭素繊維が貫通し、解れた状態の比較的細かい炭素繊維が比較的太い炭素繊維の表面に絡みついたような状態になる(例えば、図4参照)。また、複合炭素繊維を走査電子顕微鏡の 2 k 倍で任意に 10 視野(1視野の面積: $70 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$) 観察したとき、凝集サイズ $1 \mu\text{m}$ 以上の凝集体を含む視野が1視野以下になる。本発明の一実施形態に係る方法で得られる複合炭素繊維における分散状態は図5に示す状態とは全く相違し、極めて特異な状態である。

【0030】

混合液の固形分濃度(多層カーボンナノチューブと黒鉛化カーボンナノファイバーの濃度)は、好ましくは6質量%以下、より好ましくは1質量%以上6質量%以下である。固形分濃度が高くなりすぎると混合液の粘度が上昇するため凝集体の解しが進行し難くなる。なお、混合液に分散剤を添加してもよいが、得られた複合炭素繊維から分散剤を完全に除去することが難しいので使用しない方が好ましい。

10

20

30

40

50

【0031】

キャビテーション効果を付与する際の圧力は、好ましくは100MPa以上245MPa未満、より好ましくは100MPa以上200MPa未満である。高圧にてキャビテーション効果を付与すると、混合液の粘度が上昇する。また、キャビテーション効果を付与する前の混合液は1日静置していると固液が分離するが、高圧にてキャビテーション効果を付与した後の混合液は1日経過しても固液分離しない。このことは炭素繊維がネットワーク構造を形成したことを示唆している。

【0032】

キャビテーション効果を付与する方法としては、高圧下での超音波照射による方法、混合液を高圧力で圧入してノズルを通過させることによる方法、超高圧での混合液の液中噴射による方法などが挙げられる。これらのうち、混合液を高圧力で圧入してノズルを通過させる方法または超高圧での混合液の液中噴射による方法は、平均繊維径の異なる2種類以上の炭素繊維を含有する混合液に高密度でキャビテーション効果と強いせん断力を付与することができるので好ましい。

10

【0033】

混合液を高圧力で圧入してノズルを通過させることによる方法に用いるノズルとしては、クロス型ノズル(特許文献2~6など参照)、ストレート型ノズルなどがある。本発明においてはストレート型ノズルが好ましい。ストレート型ノズルは直線状の流路を有するノズルである。ノズルの中には、スリット、貫通孔、交差流路、屈曲流路、分岐流路などが設けられている。ノズルを混合液が通過するときに、キャビテーション以外に、壁への衝突、混合液どうしの衝突、乱流の発生、液の圧縮、膨張およびせん断などが生じる。混合液をノズルに通す際の圧力は、好ましくは100MPa以上245MPa未満、より好ましくは100MPa以上200MPa未満である。ノズルに通した混合液を再びノズルに通してもよい。混合液をノズルに通す回数は、好ましくは1回以上5回以下、より好ましくは1回以上3回以下である。混合液をノズルに通す回数が5回より多くなると炭素繊維の短繊維化や再凝集が発生することがある。

20

【0034】

超高圧での混合液の液中噴射による方法では、ジェットノズル(例えば、特許文献7~9など参照)が用いられる。ジェットノズルによって混合液を液中に噴射すると該ジェット噴射周辺にキャビテーションが発生する。混合液を噴射する際の圧力は、好ましくは100MPa以上245MPa未満、より好ましくは100MPa以上200MPa未満である。液中噴射が成された混合液を再び液中噴射してもよい。液中噴射の繰り返し回数は、好ましくは1回以上5回以下、より好ましくは1回以上3回以下である。繰り返し回数が5回より多くなると炭素繊維の短繊維化や再凝集が発生することがある。

30

【0035】

次いで、得られたスラリーを乾燥させて粉末化する。乾燥手法としては、スプレードライ、凍結乾燥、ドラムドライ、気流乾燥、熱風乾燥、真空乾燥などが挙げられる。乾燥温度は、乾燥機の種類により適宜設定する。乾燥はカールフィッシャー法による水分測定で含水率が0.5質量%以下になるまで行うことが好ましい。乾燥した後、必要に応じて解砕することが好ましい。解砕方法としては、ハンマーなどの衝撃力を利用したパルペライザー、被解砕物同士の衝突を利用したジェットミルなどが好ましい。

40

【0036】

このようにして得られる複合炭素繊維凝集体の大きさは、レーザー回折・散乱法を用いた粒度分布測定装置で測定した体積基準粒度分布における50%粒子径 D_{50} が5 μ m以上20 μ m以下が好ましい。

【0037】

本発明の一実施形態に係る製法で得られる複合炭素繊維は、荷重1000N以上で圧縮したときの黒鉛化カーボンナノファイバーの密度 ρ_0 に対する同一荷重で圧縮したときの複合炭素繊維の密度 ρ の比(ρ/ρ_0)が0.95以上であることが好ましい。黒鉛化カーボンナノファイバー自体は、アスペクト比が小さいため繊維同士の相互作用が弱いので

50

荷重に対して容易に圧縮変形させることができる。一方、多層カーボンナノチューブは高アスペクト比であるがゆえ、ミクロンオーダーの凝集体を形成している。凝集体はゴムまりのように反発するため、大荷重をかけないと黒鉛化カーボンナノファイバーと同じ密度に到達しない。

【0038】

多層カーボンナノチューブからなる凝集体を含まない複合炭素繊維の荷重 - 圧縮密度カーブは、黒鉛化カーボンナノファイバー単独で見られる荷重 - 圧縮密度カーブとほぼ同一である。すなわち、荷重1000N以上で圧縮したときの黒鉛化カーボンナノファイバーの密度 ρ_0 に対する同一荷重で圧縮したときの複合炭素繊維の密度 ρ の比(ρ/ρ_0)が0.95以上である。

10

多層カーボンナノチューブ凝集体が存在する複合炭素繊維の荷重 - 圧縮密度カーブは、黒鉛化カーボンナノファイバー単独で見られる荷重 - 圧縮密度カーブから外れる。すなわち、荷重1000N以上で圧縮したときの黒鉛化カーボンナノファイバーの密度 ρ_0 に対する同一荷重で圧縮したときの複合炭素繊維の密度 ρ の比(ρ/ρ_0)が0.95未満である。

ただし、粉末中の多層カーボンナノチューブの存在比率が5質量%未満の場合、この方法だけでは凝集体の有無を判断することができない。したがって、粉体の走査電子顕微鏡観察と合わせて評価する必要がある。

【0039】

本発明の一実施形態に係る製法で得られる複合炭素繊維は、圧縮密度 0.8 g/cm^3 における圧密比抵抗が好ましくは 0.005 cm 以上 0.015 cm 以下である。また、本発明の一実施形態に係る製法で得られる複合炭素繊維の圧縮密度 0.8 g/cm^3 における圧密比抵抗は、複合化前の各炭素繊維単独で測定した圧縮密度 0.8 g/cm^3 における圧密比抵抗より低いことが好ましい。

20

【0040】

本発明の一実施形態に係る製法で得られる複合炭素繊維は、導電助剤としての機能を有するので、電池の正極及び/又は負極に好適に使用することができる。たとえば電池の正極は、正極活物質、導電助剤およびバインダーからなる。たとえば電池の負極は、負極活物質、導電助剤およびバインダーからなる。

【0041】

正極活物質は、リチウム系電池において正極活物質として知られている従来公知の材料(リチウムイオンを吸蔵・放出可能な材料)の中から、任意のものを一種又は二種以上を適宜選択して用いることができる。これらの中で、リチウムイオンを吸蔵・放出可能なリチウム含有金属酸化物が好適である。このリチウム含有金属酸化物としては、リチウム元素と、Co、Mg、Cr、Mn、Ni、Fe、Al、Mo、V、W及びTiなどの中から選ばれる少なくとも一種の元素を含む複合酸化物を挙げることができる。

30

【0042】

負極活物質としては、リチウム系電池において負極活物質として知られている従来公知の材料(リチウムイオンを吸蔵・放出可能な材料)の中から、一種又は二種以上を適宜選択して用いることができる。例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な材料として、炭素材料、SiおよびSnのいずれか、またはこれらの少なくとも一種を含む合金や酸化物;などを挙げることができる。これらの中でも炭素材料が好ましい。前記炭素材料としては、天然黒鉛、石油系及び石炭系コークスを熱処理することで製造される人造黒鉛;樹脂を炭素化したハードカーボン、メソフェーズピッチ系炭素材料などを代表例として挙げることができる。負極活物質として炭素材料の他に、SiおよびSnのそれぞれを単体で使用したり、SiおよびSnの少なくとも一種を含む合金を使用したり、それぞれの酸化物を採用可能である。

40

【0043】

導電助剤としては、本発明に係る複合炭素繊維以外に、例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック系導電性材料を併用す

50

ることができる。カーボンブラック系導電性材料と複合炭素繊維とをドライブレンドし、それを電極スラリー調製時に添加することもできる。複合炭素繊維とカーボンブラック系導電性材料の混合比率は、10：90～70：30が好ましく、さらに好ましくは20：80～50：50である。また、ドライブレンドとは、ナウターミキサーやプラネタリーミキサーなどを用いて乾式状態で均一に混合できればよく、混合装置や混合条件は特に限定されない。

【0044】

バインダーとしては、リチウム系電池用電極のバインダーとして従来公知の材料から適宜選択して用いることができる。このようなバインダーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体などのフッ素含有高分子重合体、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)などを挙げるることができる。

10

【実施例】

【0045】

以下に本発明の実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらによって何等制限されるものではない。

【0046】

炭素繊維の特性等を以下のようにして測定した。

【0047】

20

(カーボンナノファイバーの繊維径)

走査電子顕微鏡にて20k倍で繊維100本以上の径を計測し、それらを平均したものを繊維径とした。

(カーボンナノファイバーの繊維長)

走査電子顕微鏡にて10k倍以上でパノラマ的に繊維を撮影し、繊維の両端が測定できる視野を準備した。繊維100本以上の長さを計測し、それらを平均したものを繊維長とした。

【0048】

(多層カーボンナノチューブの繊維径)

透過電子顕微鏡にて100k倍で繊維100本以上の径を計測し、それらを平均したものを繊維径とした。

30

(多層カーボンナノチューブの繊維長)

透過電子顕微鏡にて100k倍以上でパノラマ的に繊維を撮影し、繊維の両端が測定できる視野を準備した。繊維50本以上の長さを計測し、それらを平均したものを繊維長とした。

【0049】

(比表面積)

ユアサイオニクス社製NOVA1000を用いて液体窒素温度下(77K)における窒素ガス吸着量を求め、BET法で算出した。

【0050】

40

(C₀測定)

試料水平型多目的X線回折装置(Ultima IV、リガク社製)を用いて、学振法(最新の炭素材料実験技術(分析・解析編)、炭素材料学会編)に従い、シリコン粉末を内部標準として測定を実施した。

【0051】

(熱分析)

熱分析にはエスアイアイ・ナノテクノロジー社製のEXSTAR6000TG/DTAを用いた。白金パンの上に試料を10mg載せ、熱分析測定条件は空気100ml/分流通下、10 /分にて1000 まで昇温した。

【0052】

50

(多層カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー中の金属濃度)

試料20～40mgをテフロン製ビーカーに採取し、硫酸2mlを添加、テフロン製時計皿を載せて、300℃に設定したセラミックヒータ上に載せて30分間加熱した。次いで5分間程度放冷した。これに硝酸0.5mlを添加しさらに加熱した。内容物が目視で見えなくなるまで前記硝酸添加を繰り返した。それを室温まで冷却し、純水約20ml、および50%-フッ酸0.5mlを添加し、60～70℃のホットプレート上で2時間加熱した。ビーカーの内容物をポリプロピレン製容器に移し50mlに定容し、ICP発光分析装置(エスアイアイナノテクノロジー社製 V i s t a - P R O)により鉄とモリブデンを定量した。

【0053】

(圧密比抵抗、荷重-圧縮密度カーブ)

図7に示す測定治具を用いた。セル4は、平面積(1×4)cm²、深さ10cmの樹脂製で、被測定物5に電流を流すための銅板製の電流端子3と、途中に電圧測定様端子1を備えている。セル4に一定量の試料を入れ、上部から圧縮ロッド2に力をかけ試料を圧縮する。試料に電流0.1Aを流し、嵩密度0.8g/cm³の時点で容器底部から差し込まれた2つの電圧測定用端子1の2.0cm間の電圧を読み、以下の式から比抵抗Rを算出した。

$$R = (E / 0.1) \times D / 2$$

式中、Rは比抵抗[Ω・cm]、Dは粉体の電流方向の断面積(深さ×幅)=10d[cm²]、Eは端子間電圧[V]である。

この比抵抗は加圧条件により変化する、低加圧の時は高い比抵抗を示すが、加圧を増すに従って比抵抗が低くなる。ある加圧値以上ではほぼ一定値となる。本実施例では、嵩密度0.8g/cm³に圧縮した時の比抵抗を圧密比抵抗とした。

【0054】

圧密比抵抗の測定時に、荷重2000Nにおける圧縮密度 ρ_c のデータを読み取り、前記炭素繊維を構成するカーボンナノファイバー単独の同荷重における圧縮密度 ρ_0 との比(ρ_c / ρ_0)を算出した。

【0055】

製造例1(触媒調製)

水酸化アルミニウム(昭和電工社製ハイジライトM-43)を空気が流れている雰囲気下で850℃、2時間熱処理して、担体を調製した。

300mlトルビーカーに純水50gを入れ、それに担体4.0gを添加し分散させて、担体スラリーを調製した。

50mlビーカーに純水16.6gを入れ、それに七モリブデン酸六アンモニウム四水和物(純正化学社製)0.32gを添加し溶解させた。その後、硝酸鉄(III)九水和物(関東化学社製)7.23gを添加し溶解させて触媒溶液を調製した。

また、別の50mlビーカーに純水32.7gを入れ、それに炭酸アンモニウム(関東化学社製)8.2gを添加し溶解させてpH調整液を調製した。

担体スラリーが入ったトルビーカーに攪拌子を入れ、マグネティックスターラーの上に載せて攪拌した。前記スラリーのpHが6.0±0.1に維持されるようにpH計で管理しながら触媒溶液およびpH調整液のそれぞれをパスツールピペットで担体スラリーに滴下した。触媒溶液を担体スラリーに全量投入するのに15分間要した。トルビーカーの内容物をろ紙(5C)で分離し、ろ紙上のケーキに純水50gを散布して洗浄した。洗浄したろ過ケーキを磁性皿に移し、それを120℃の熱風乾燥器にて6時間乾燥した。得られた乾燥物を乳鉢で粉碎して、多層カーボンナノチューブ合成用触媒を得た。

【0056】

製造例2(多層カーボンナノチューブの合成:MWCNT)

製造例1で得られた触媒1.0gを石英ボートに載せた。これを横型管状炉(石英管:内径50mm、長さ1500mm、均熱帯600mm)内の中央に置いた。該横型管状炉に窒素ガスを500ml/分で流しながら、30分間かけて680℃まで昇温した。その

10

20

30

40

50

後、窒素ガスの供給を停止し、エチレンと水素との混合ガス（エチレン濃度50体積%）を2000ml/分で供給し、20分間反応させて、多層カーボンナノチューブを合成した。混合ガスの供給を停止し、窒素ガスを供給し、室温まで冷却し、多層カーボンナノチューブを炉から採り出した。

表1に繊維形状および粉体物性を示す。図2に透過電子顕微鏡写真を示す。

【0057】

製造例3（多層カーボンナノチューブの粉碎：MWCNT粉碎品）

セイシン企業社製 ジェットミルSTJ-200を用いて、プッシャーノズル圧0.64MPa、グライディングノズル圧0.60MPaの条件で、製造例2で合成された多層カーボンナノチューブを粉碎した。凝集体の体積基準累積粒度分布における50%粒子径 D_{50} は6 μ mであった。

10

表1に繊維形状および粉体物性を、図3に凝集体の走査電子顕微鏡写真示す。

【0058】

製造例4（カーボンナノファイバーの合成）

内径370mm、長さ2000mmの反応管とヒータから構成される反応器を用意した。反応管上部には原料を供給するための2流体混合ノズルを配置し、反応管の下部にはコンベアを配置し、バグフィルターを設置したタンクに接続した。バグフィルターを通過した可燃性ガスは焼却炉で燃焼させた。

フェロセン0.49kgと硫黄0.01kgをベンゼン13.5kgに溶解し、原料液（原料液中のフェロセン3.5質量%、硫黄0.08質量%）を調製した。

20

調製した前記原料液を360g/分、水素を700NL/分で供給し、2流体ノズルで原料液を反応管内に噴霧し、その後1300に加熱した反応炉内を通過させ炭素繊維を合成した。2時間原料を供給した後、原料液及び水素の供給を停止し、窒素を供給し可燃性ガスを置換した。

【0059】

製造例5（カーボンナノファイバーの焼成：焼成CNF）

製造例4により得られたカーボンナノファイバーを黒鉛坩堝（外径100mm、内径85mm、長さ200mm）に80g充填し、焼成炉（内径120mm）にセットした。アルゴン雰囲気下で1200まで4時間かけて昇温し、1時間保持してカーボンナノファイバーに付着しているタール分を除去した。焼成後、黒鉛坩堝から回収した焼成カーボンナノファイバーをジューサーミキサー（パナソニック社製ファイバーミキサーMX-X57）で1分間解砕した。

30

表1に繊維形状および粉体物性を示す。

【0060】

製造例6（カーボンナノファイバーの黒鉛化：黒鉛化CNF）

製造例5による得られた焼成カーボンナノファイバーを黒鉛坩堝に充填し、高周波加熱炉（内径120mm）にセットした。アルゴン雰囲気下で2800まで4時間かけて昇温し、1時間保持してカーボンナノファイバーを黒鉛化した。黒鉛化処理後、黒鉛坩堝から回収した黒鉛化カーボンナノファイバーを躍進機械製作所社製気流粉碎機KV-3ラボユニットにて、回転数5000rpmで粉碎を行った。

40

表1に繊維形状および粉体物性を、図1に繊維の走査電子顕微鏡写真を示す。

【0061】

【表 1】

表1

	製造例				
	2	3	5	6	
	MWCNT	MWCNT 粉碎品	焼成 CNF	黒鉛化 CNF	
繊維径(nm)	10	10	180	180	
繊維長(μm)	4.5	4.0	7.5	7.2	
アスペクト比	450	400	42	40	
圧密比抵抗(Ωcm)	0.0162	0.0178	0.0424	0.0151	
BET比表面積(m ² /g)	260	260	14	13	
C ₀ (nm)	0.683	0.683	0.693	0.677	
酸化開始温度(°C)	460	460	510	660	
不 純 物	Fe (ppm)	12000	12000	14000	10
	Mo (ppm)	2000	2000	N.D.	N.D.

10

20

【0062】

(分散状態の評価)

試料粉末をカーボンテープに付着させ、金蒸着したものを観察試料とし、走査電子顕微鏡(日本電子社製JSM-6390)で観察し、1視野は70μm×70μmである。

(分散状態の評価指標)

：1μm以上の凝集体が在る視野が10視野中1視野以下(2k倍)

：1μm以上の凝集体が在る視野が10視野中2~4視野(2k倍)

×：1μm以上の凝集体が在る視野が10視野中5視野以上(2k倍)

30

【0063】

(凝集サイズ1μm以上のカーボンナノチューブ凝集体の有無)

走査電子顕微鏡にて2k倍で10視野観察し、凝集サイズ1μm以上のカーボンナノチューブ凝集体を含む視野が10視野中1視野以下の場合を「凝集サイズ1μm以上のカーボンナノチューブ凝集体を実質的に含まない」として、表2では「無し」と記した。凝集サイズ1μm以上のカーボンナノチューブ凝集体を含む視野が10視野中2視野以上の場合を「凝集サイズ1μm以上のカーボンナノチューブ凝集体を実質的に含む」として、表2では「在り」と記した。1視野は70μm×70μmである。

なお、2k倍で観察したときにミクロンオーダーの球状物が認められた場合、10k以上の倍率でその球状物を再度観察し、それが多層カーボンナノチューブの凝集体であるかどうかを再確認した。

40

【0064】

実施例1

2Lビーカーに純水1485gと攪拌子を入れ、マグネチックスターラーの上に乗せた。製造例6により得られた黒鉛化カーボンナノファイバー13.5gと製造例3により得られた多層カーボンナノチューブ粉碎品1.5gとを秤量し、純水に投入して5分間攪拌した。その後、スギノマシン社製スターバーストのタンクに前記混合液を投入した。

【0065】

(キャピテーション分散処理)

50

タンク内の混合液を給液ポンプで配管へ移送し、油圧式シリンダーポンプでシングルノズルチャンバー（ノズル径150 μ m）へ150MPaで圧入した。シングルノズルチャンバーでは液中へのジェット噴射によってキャビテーションと高圧せん断が生じた。キャビテーション分散処理した液を熱交換器を通過させて2Lのビーカーに回収した。混合液のシングルノズルチャンバーへの通過回数は1回とした。

キャビテーション分散処理した液を、水流ポンプによる減圧条件でろ紙（5C）をセットしたヌッチェにてろ過した。ろ紙上のケーキ状固形物がひび割れし、減圧状態（-750mmHg）から大気圧近く（-150mmHg）になった時点でろ過を終了した。

得られたケーキ状固形物を磁性皿に入れ、150に設定した熱風乾燥機を用いて9時間乾燥した。

乾燥凝集した複合炭素繊維をジューサーミキサーで1分間解砕し、複合炭素繊維を得た。得られた複合炭素繊維の走査電子顕微鏡写真を図4に、1 μ m以上の凝集体の有無および粉体物性を表2に示す。

【0066】

実施例2

2Lビーカーに純水1485gと攪拌子を入れ、マグネチックスターラーの上に載せた。製造例6により得られた黒鉛化カーボンナノファイバー13.5gと製造例3により得られた多層カーボンナノチューブ粉砕品1.5gとを秤量し、純水に投入して5分間攪拌した。その後、スギノマシン社製スターバーストのタンクに前記混合液を投入した。

混合液のシングルノズルチャンバーへの通過回数を3回とした以外は実施例1と同じ手法でキャビテーション分散処理、固液分離、次いで乾燥させて複合炭素繊維を得た。1 μ m以上の凝集体の有無および粉体物性を表2に示す。

【0067】

実施例3

2Lビーカーに純水1485gと攪拌子を入れ、マグネチックスターラーの上に載せた。製造例6により得られた黒鉛化カーボンナノファイバー13.5gと製造例3により得られた多層カーボンナノチューブ粉砕品1.5gとを秤量し、純水に投入して5分間攪拌した。その後、スギノマシン社製スターバーストのタンクに前記混合液を投入した。

混合液のシングルノズルチャンバーへの通過回数を5回とした以外は実施例1と同じ手法でキャビテーション分散処理、固液分離、次いで乾燥させて複合炭素繊維を得た。1 μ m以上の凝集体の有無および粉体物性を表2に示す。

【0068】

実施例4

2Lビーカーに純水1485gと攪拌子を入れ、マグネチックスターラーの上に載せた。製造例6により得られた黒鉛化カーボンナノファイバー13.5gと製造例3により得られた多層カーボンナノチューブ粉砕品1.5gとを秤量し、純水に投入して5分間攪拌した。その後、スギノマシン社製スターバーストのタンクに前記混合液を投入した。

混合液のシングルノズルチャンバーへの圧入圧力を100MPaとした以外は実施例1と同じ手法でキャビテーション分散処理、固液分離、次いで乾燥させて複合炭素繊維を得た。1 μ m以上の凝集体の有無および粉体物性を表2に示す。

【0069】

実施例5

2Lビーカーに純水1485gと攪拌子を入れ、マグネチックスターラーの上に載せた。製造例6により得られた黒鉛化カーボンナノファイバー13.5gと製造例3により得られた多層カーボンナノチューブ粉砕品1.5gとを秤量し、純水に投入して5分間攪拌した。その後、スギノマシン社製スターバーストのタンクに前記混合液を投入した。

混合液のシングルノズルチャンバーへの圧入圧力を180MPaとした以外は実施例1と同じ手法でキャビテーション分散処理、固液分離、次いで乾燥させて複合炭素繊維を得た。1 μ m以上の凝集体の有無および粉体物性を表2に示す。

【0070】

10

20

30

40

50

実施例 6

2 L ビーカーに純水 1485 g と攪拌子を入れ、マグネチックスターラーの上に載せた。製造例 6 により得られた黒鉛化カーボンナノファイバー 40.5 g と製造例 3 により得られた多層カーボンナノチューブ粉砕品 4.5 g とを秤量し、純水に投入して 5 分間攪拌した。その後、スギノマシン社製スターバーストのタンクに前記混合液を投入した。

この混合液を実施例 1 と同じ手法でキャピテーション分散処理、固液分離、次いで乾燥させて複合炭素繊維を得た。1 μm 以上の凝集体の有無および粉体物性を表 2 に示す。

【0071】

実施例 7

2 L ビーカーに純水 1485 g と攪拌子を入れ、マグネチックスターラーの上に載せた。製造例 6 により得られた黒鉛化カーボンナノファイバー 90 g と製造例 3 により得られた多層カーボンナノチューブ粉砕品 10 g とを秤量し、純水に投入して 5 分間攪拌した。その後、スギノマシン社製スターバーストのタンクに前記混合液を投入した。

この混合液を実施例 1 と同じ手法でキャピテーション分散処理、固液分離、次いで乾燥させて複合炭素繊維を得た。1 μm 以上の凝集体の有無および粉体物性を表 2 に示す。

【0072】

【表 2】

表2

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
混合方法	キャピテーション分散処理	キャピテーション分散処理	キャピテーション分散処理	キャピテーション分散処理	キャピテーション分散処理	キャピテーション分散処理	キャピテーション分散処理
固形分濃度	1	1	1	1	1	3	5
処理回数	1	3	5	1	1	1	1
圧力 [MPa]	150	150	150	100	180	150	150
分散状態	○	○	○	○	○	○	○
1 μm 以上の凝集体	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し

【0073】

比較例 1

2 L ビーカーに純水 1455 g と攪拌子を入れ、マグネチックスターラーの上に載せた。製造例 6 により得られた黒鉛化カーボンナノファイバー 40.5 g と製造例 3 により得られた多層カーボンナノチューブ粉砕品 4.5 g とを秤量し、純水に投入して 5 分間攪拌した。その後、スギノマシン社製スターバーストのタンクに前記混合液を投入した。

タンク内の混合液を給液ポンプで配管へ移送し、油圧式シリンダーポンプでシングルノズルチャンパー（ノズル径 150 μm）へ 50 MPa で圧入した。シングルノズルチャンパーで分散処理した液を熱交換器に通過させて 2 L のビーカーに回収した。混合液のシングルノズルチャンパーへの通過回数は 1 回とした。

次に実施例 1 と同じ手法で固液分離、次いで乾燥させて複合炭素繊維を得た。得られた複合炭素繊維の走査電子顕微鏡写真図 6 に示す。また、1 μm 以上の凝集体の有無および粉体物性を表 3 に示す。

【0074】

比較例 2

2 L ビーカーに純水 1395 g と攪拌子を入れ、マグネチックスターラーの上に載せた

。製造例 6 により得られた黒鉛化カーボンナノファイバー 94.5 g と製造例 3 により得られた多層カーボンナノチューブ粉碎品 10.5 g とを秤量し、純水に投入して 5 分間攪拌した。その後、スギノマシン社製スターバーストのタンクに前記混合液を投入した。

前記混合液を実施例 1 と同じ手法でキャピテーション分散処理、固液分離、次いで乾燥させて複合炭素繊維を得た。1 μ m 以上の凝集体の有無および粉体物性を表 3 に示す。

【0075】

比較例 3

製造例 6 により得られた黒鉛化カーボンナノファイバー 4.9 g と製造例 3 により得られた多層カーボンナノチューブ粉碎品 0.1 g とを秤量し、ジューサーミキサーで 1 分間混合し、混合炭素繊維を得た。得られた混合炭素繊維の走査電子顕微鏡写真を図 5 に示す。また、1 μ m 以上の凝集体の有無および粉体物性を表 3 に示す。

10

【0076】

比較例 4

製造例 6 により得られた黒鉛化カーボンナノファイバー 4.9 g と製造例 3 により得られた多層カーボンナノチューブ粉碎品 0.1 g とを秤量し、アシザワファインテック社製ドライスター（ビーズ径：5 mm、周速 10 m/秒）にて 5 分間処理し、混合炭素繊維を得た。1 μ m 以上の凝集体の有無および粉体物性を表 3 に示す。

【0077】

比較例 5 ロータースタータ型ホモジナイザー

300 mL ビーカーに純水 198 g と攪拌子を入れ、マグネチックスターラーの上に乗せた。製造例 6 により得られた黒鉛化カーボンナノファイバー 1.8 g と製造例 3 により得られた多層カーボンナノチューブ粉碎品 0.2 g とを秤量し、純水に投入して 5 分間攪拌した。その後、プライミクス社製アジホモミクサーに投入し 8000 回転で 5 分間処理した。次に実施例 1 と同じ手法で固液分離、次いで乾燥させて混合炭素繊維を得た。1 μ m 以上の凝集体の有無および粉体物性を表 3 に示す。

20

【0078】

比較例 6 超音波式ホモジナイザー

300 mL ビーカーに純水 198 g と攪拌子を入れ、マグネチックスターラーの上に乗せた。製造例 6 により得られた黒鉛化カーボンナノファイバー 1.8 g と製造例 3 により得られた多層カーボンナノチューブ粉碎品 0.2 g とを秤量し、純水に投入して 5 分間攪拌した。その後、ブランソン社製超音波式ホモジナイザー（周波数 20 kHz）で 1 分間処理した。次に実施例 1 と同じ手法で固液分離、次いで乾燥させて混合炭素繊維を得た。

30

1 μ m 以上の凝集体の有無および粉体物性を表 3 に示す。

【0079】

【表 3】

表3

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
混合方法	キャビテーション分散処理	キャビテーション分散処理	ジューサーミキシング	ビースミリング	ロータステータホモジナイズ	超音波ホモジナイズ
固形分濃度	3	7	—	—	1	1
処理回数	1	1	1	1	1	1
圧力 [MPa]	50	150	—	—	—	—
分散状態	×	△	×	×	×	△
1 μm以上の凝集体	在り	在り	在り	在り	在り	在り

10

【0080】

電池評価は以下のようにして行った。

20

(Liイオン電池試験セルの作製(ラミネートセル))

下記のようにしてラミネートセルを作製した。なお以下の操作は露点 - 80 以下の乾燥アルゴン雰囲気下で実施した。

セパレータ(ポリプロピレン製マイクロポラスフィルム(セルガード社製、セルガード2400)、25 μm)を介して正極・負極を対向させ、積層体を作成した。得られた積層体をアルミラミネートで包み、三辺をヒートシールした。その後、これに電解液を注入し、真空シールして試験用セルとした。

【0081】

(電解液)

溶媒は2体積部のEC(エチレンカーボネート)及び3体積部のEMC(エチルメチルカーボネート)の混合液であり、電解質は1.0モル/リットルのLiPF₆である。また、添加剤として1質量%のVC(ビニレンカーボネート)を含む。

30

【0082】

(大電流負荷試験(ラミネートセル))

先ずレストポテンシャルから3.6Vまでを0.2C相当の電流で定電流充電を行い、次いで3.6Vによる定電圧充電を行い、電流値が1/20C相当に低下した時点で充電を停止させた。

次に、0.2C相当、7.0C相当および10.0C相当の電流値で定電流放電をそれぞれ行い、電圧2.5Vでカットオフした。

0.2C相当電流値での放電容量に対する7.0C相当電流値での放電容量の割合および10.0C相当電流値での放電容量の割合を、7C容量比および10C容量比(放電容量保持率)とした。

40

【0083】

実施例8

以下に正極サンプルの作製方法を示す。

平均一次粒径200nmおよび平均二次粒径2μmのリン酸鉄リチウムと実施例1により得られた複合炭素繊維とアセチレンブラックとを質量比94.7:2.1:3.2となるように合計200gを量り採り、TKハイビスミックス(2P-03型、プライミクス(株)製)を用いて乾式混合した。これにポリビニリデンフルオライドが固形分で5質量%となるようにポリビニリデンフルオライドのN-メチル-2-ピロリドン溶液(KF-ポ

50

リマー（L#1320）呉羽化学工業社製）を加え、混練した。さらに、これにN-メチル-2-ピロリドンを加えながら混練して、最適な塗工粘度を有するスラリーを得た。

該スラリーを、自動塗工機を用いて、アルミ箔上に塗布し100 で乾燥した。次いで真空乾燥機（100）にて乾燥した。その後、所定の大きさに打抜き、一軸プレス機を用いてプレスした（電極密度 2.0 g/cm^3 ）。

【0084】

続いて負極サンプルの作成方法を示す。

負極活物質（SCMG（登録商標）：昭和電工株式会社製、平均粒子径： $6 \mu\text{m}$ ）とアセチレンブラックと繊維状炭素（VGC F（登録商標）-H、昭和電工社製）を質量比97.3：2.2：0.5となるように合計200gを量り採り、TKハイビスミックスを用いて乾式混合した。これにポリビニリデンフルオライドが固形分で5質量%となるようにポリビニリデンフルオライドのN-メチル-2-ピロリドン溶液（KF-ポリマー（L#9130）呉羽化学工業社製）を加え、混練を行った。さらに、これにN-メチル-2-ピロリドンを加えながら混練し、最適な塗工粘度を有するスラリーを得た。

該スラリーを、自動塗工機を用いて、銅箔上に塗布し90 で乾燥した。次いで真空乾燥機（90）にて乾燥を行った。その後、所定の大きさに打抜き、一軸プレス機を用いてプレスした（電極密度 1.3 g/cm^3 ）。

電池の評価結果を表4に示す。

【0085】

実施例9

実施例1により得られた複合炭素繊維を実施例2により得られた複合炭素繊維に変更した以外は実施例8と同じ手法で正極サンプルを作製し、電池評価を実施した。電池の評価結果を表4に示す。

【0086】

実施例10

実施例1により得られた複合炭素繊維を実施例3により得られた複合炭素繊維に変更した以外は実施例8と同じ手法で正極サンプルを作製し、電池評価を実施した。電池の評価結果を表4に示す。

【0087】

実施例11

実施例1により得られた複合炭素繊維を実施例4により得られた複合炭素繊維に変更した以外は実施例8と同じ手法で正極サンプルを作製し、電池評価を実施した。電池の評価結果を表4に示す。

【0088】

実施例12

実施例1により得られた複合炭素繊維を実施例5により得られた複合炭素繊維に変更した以外は実施例8と同じ手法で正極サンプルを作製し、電池評価を実施した。電池の評価結果を表4に示す。

【0089】

実施例13

実施例1により得られた複合炭素繊維を実施例6により得られた複合炭素繊維に変更した以外は実施例8と同じ手法で正極サンプルを作製し、電池評価を実施した。電池の評価結果を表4に示す。

【0090】

実施例14

実施例1により得られた複合炭素繊維を実施例7により得られた複合炭素繊維に変更した以外は実施例8と同じ手法で正極サンプルを作製し、電池評価を実施した。電池の評価結果を表4に示す。

【0091】

10

20

30

40

【表 4】

表4

	実施例						
	8	9	10	11	12	13	14
容量維持率(%) 対0.2C容量比							
7C	60	59	59	59	62	59	57
10C	40	39	38	39	41	38	38

10

【 0 0 9 2 】

比較例 7

実施例 1 により得られた複合炭素繊維を比較例 1 により得られた混合炭素繊維に変更した以外は実施例 8 と同じ手法で正極サンプルを作製し、電池評価を実施した。電池の評価結果を表 5 に示す。

【 0 0 9 3 】

比較例 8

実施例 1 により得られた複合炭素繊維を比較例 2 により得られた混合炭素繊維に変更した以外は実施例 8 と同じ手法で正極サンプルを作製し、電池評価を実施した。電池の評価結果を表 5 に示す。

20

【 0 0 9 4 】

比較例 9

実施例 1 により得られた複合炭素繊維を比較例 3 により得られた混合炭素繊維に変更した以外は実施例 8 と同じ手法で正極サンプルを作製し、電池評価を実施した。電池の評価結果を表 5 に示す。

【 0 0 9 5 】

比較例 1 0

実施例 1 により得られた複合炭素繊維を比較例 4 により得られた混合炭素繊維に変更した以外は実施例 8 と同じ手法で正極サンプルを作製し、電池評価を実施した。電池の評価結果を表 5 に示す。

30

【 0 0 9 6 】

比較例 1 1

実施例 1 により得られた複合炭素繊維を比較例 5 により得られた混合炭素繊維に変更した以外は実施例 8 と同じ手法で正極サンプルを作製し、電池評価を実施した。電池の評価結果を表 5 に示す。

【 0 0 9 7 】

比較例 1 2

実施例 1 により得られた複合炭素繊維を比較例 6 により得られた混合炭素繊維に変更した以外は実施例 8 と同じ手法で正極サンプルを作製し、電池評価を実施した。電池の評価結果を表 5 に示す。

40

【 0 0 9 8 】

【表 5】

表5

	比較例					
	7	8	9	10	11	12
容量維持率(%) 対0.2C容量比						
7C	51	46	50	51	45	52
10C	19	11	15	17	9	20

10

【0099】

表に示す通り、本発明の製造方法で得られた複合化炭素繊維を電極に添加することにより他の混合方法では得られない特異な特性を得ることができる。これは本発明の製造方法で得られた複合化炭素繊維では、乾燥時においても解れた多層カーボンナノチューブの再凝集が抑制されており、電極スラリー作成時に多層カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバーが容易に分散する。

一方、従来法で得られる混合炭素繊維では、それに含まれる多層カーボンナノチューブからなる1 μ m以上の凝集体が電極スラリー作成の攪拌によって完全に解れない。

【0100】

比較例7では圧入する圧力が低いため、多層カーボンナノチューブが十分に分散されず、黒鉛化カーボンナノファイバーとの複合化は部分的にのみ達成される。比較例8では複合化処理時の固形分濃度が高く、分散液の粘度が上昇し多層カーボンナノチューブが十分に分散されずむしろカーボンナノチューブ同士の凝集が起こる結果となった。

20

【0101】

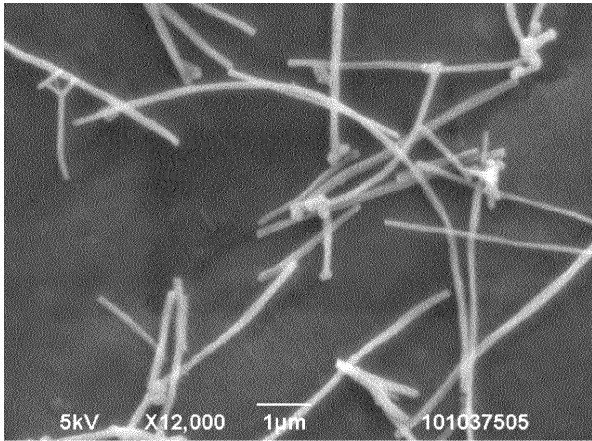
比較例9および10は乾式で混合する処理方法であるため、多層カーボンナノチューブの分散は起こらずよってカーボンナノファイバーとの複合化も起こらなかった。

比較例11ではローターとステータの間隙に分散液を吸い込み、被分散物を粉碎する原理であり多層カーボンナノチューブの分散およびカーボンナノファイバーとの複合化が起こらない。また、多層カーボンナノチューブ同士の凝集が進行するため、比較例8と同様の電池特性となった。

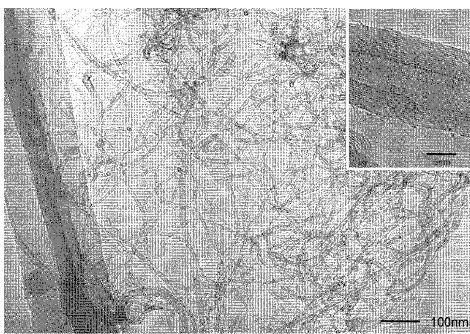
30

比較例12では超音波式ホモジナイザーのキャピテーション効果により一部で複合化が起きるが、ピーカー内の被処理物を均一に複合化させることは困難であり多層カーボンナノチューブの凝集体が残存した。

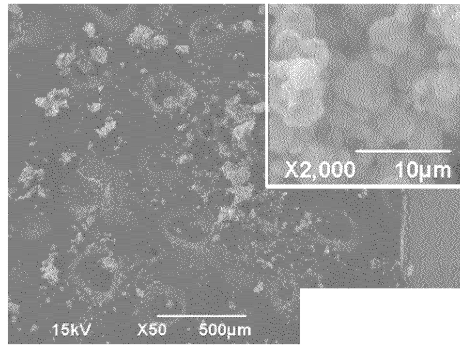
【 図 1 】



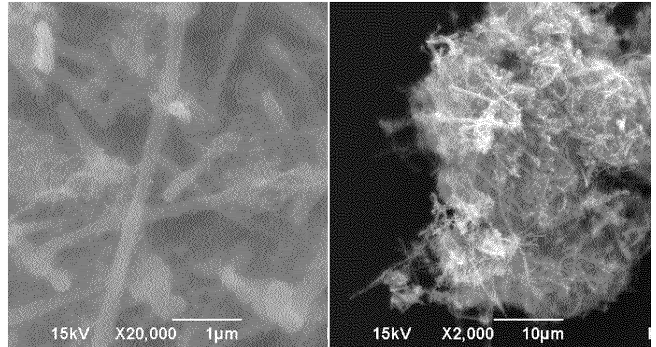
【 図 2 】



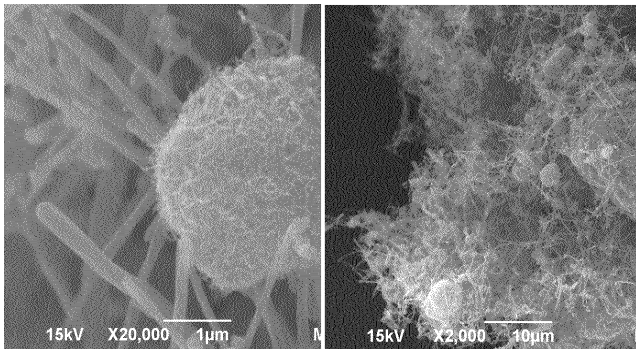
【 図 3 】



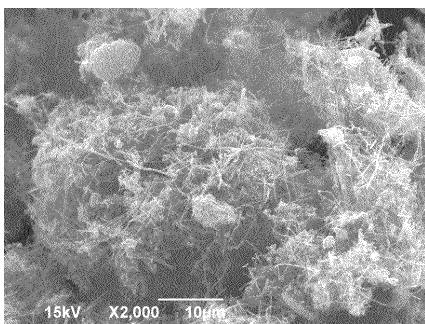
【 図 4 】



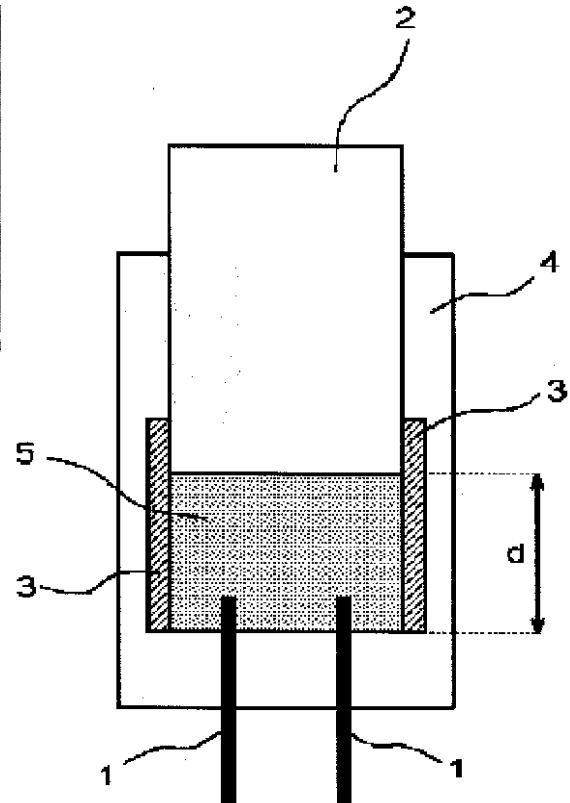
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G146 AA11 AC02B AC03A AC03B AC07B AC20B AC27B AD17 AD23 AD25
BA12 BA48 BB22 BC09 BC25 BC26 BC33B BC42 BC44 CB01
CB09 CB10 CB19 CB33 DA07
4L037 AT05 CS03 FA20 PA02 PA09 PA12 PA13 PC05 PG04 UA12
5H050 AA12 BA17 CA07 CB07 CB11 DA10 EA08 GA03 HA01 HA05
HA15