



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116621164 A

(43) 申请公布日 2023.08.22

(21) 申请号 202310595286.1

H01G 11/86 (2013.01)

(22) 申请日 2016.03.04

H01G 11/50 (2013.01)

(30) 优先权数据

2015-052185 2015.03.16 JP

H01G 11/36 (2013.01)

2015-124577 2015.06.22 JP

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 4/75 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

201680015525.X 2016.03.04

H01M 4/90 (2006.01)

(71) 申请人 日本电气株式会社

B82Y 40/00 (2011.01)

地址 日本东京都

B01J 21/18 (2006.01)

(72) 发明人 弓削亮太

B82Y 30/00 (2011.01)

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

专利代理人 王永红

(51) Int.Cl.

C01B 32/18 (2017.01)

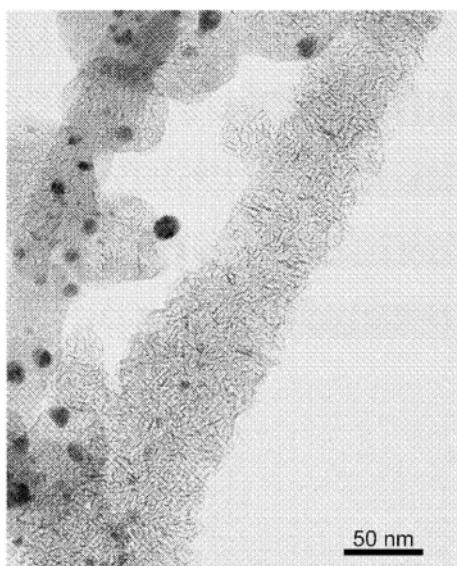
权利要求书2页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

纤维状碳纳米角聚集体及其制备方法

(57) 摘要

本发明的目标是提供在赋予导电性方面优异的碳纳米角聚集体,以及提供在赋予导电性和分散性两方面都优异的碳纳米角聚集体。本发明提供纤维状碳纳米角聚集体,其中所述纤维状碳纳米角聚集体包含多个单壁碳纳米角。纤维状碳纳米角聚集体在赋予导电性方面优异,并且可以通过与球状碳纳米角聚集体的制备相同的方法制备,并且混合的纤维状和球状碳纳米角聚集体可以同时具有高导电性和高分散性。



1. 一种纤维状碳纳米角聚集体, 在所述纤维状碳纳米角聚集体中多个单壁碳纳米角以纤维状态聚集, 其中所述纤维状碳纳米角聚集体具有1μm以上的长度。

2. 根据权利要求1所述的纤维状碳纳米角聚集体, 其中所述纤维状态碳纳米角聚集体具有多个从所述纤维状碳纳米角集合体的表面突出的突起, 所述突起由单壁碳纳米角形成。

3. 根据权利要求1所述的纤维状碳纳米角聚集体, 其中所述纤维状态碳纳米角聚集体的长度与所述纤维状碳纳米角集合体的直径的比为5以上。

4. 根据权利要求1所述的纤维状碳纳米角聚集体, 其中所述纤维状态碳纳米角聚集体具有30nm至200nm的直径和1μm至100μm的长度。

5. 根据权利要求1所述的纤维状碳纳米角聚集体, 其中每一个所述单壁碳纳米角都具有1nm至5nm的直径和30nm至100nm的长度。

6. 根据权利要求1所述的纤维状碳纳米角聚集体, 其中所述纤维状碳纳米角聚集体包含选自种形、大丽花形、花蕾形、大丽花花瓣形和花瓣形碳纳米角聚集体中的至少一种。

7. 一种碳纳米角聚集体的混合物, 所述混合物包含根据权利要求1所述的纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体。

8. 权利要求7所述的碳纳米角聚集体的混合物, 其中所述球状碳纳米角聚集体包括选自种形、花蕾形、大丽花形、大丽花花瓣形和花瓣形球状碳纳米角聚集体中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的纤维状碳纳米角聚集体, 所述纤维状碳纳米角聚集体包含结合在所述碳纳米角聚集体的内部中的催化剂金属。

10. 一种锂离子二次电池, 所述锂离子二次电池包含用于在电极材料中使用的根据权利要求1至6和9中任一项所述的纤维状碳纳米角聚集体或根据权利要求7所述的混合物。

11. 一种燃料电池, 所述燃料电池包含用于在催化剂或催化剂载体中使用的根据权利要求1至6和9中任一项所述的纤维状碳纳米角聚集体或根据权利要求7所述的混合物。

12. 一种电化学致动器, 所述电化学致动器包含用于在电极中使用的根据权利要求1至6和9中任一项所述的纤维状碳纳米角聚集体或根据权利要求7所述的混合物。

13. 一种双电层电容器, 所述双电层电容器包含用于在电极中使用的根据权利要求1至6和9中任一项所述的纤维状碳纳米角聚集体或根据权利要求7所述的混合物。

14. 一种用于制备根据权利要求1所述的纤维状碳纳米角聚集体的方法, 所述方法包括:

使在其中设置有含催化剂碳靶的容器的内部处于惰性气体、氮气或其混合物的气氛下;

在所述含催化剂碳靶在所述容器中旋转的同时通过激光消蚀将所述含催化剂碳靶蒸发; 和

在将所述含催化剂碳靶蒸发的阶段中将气体流量控制在恒定速率。

15. 一种用于制备根据权利要求1所述的纤维状碳纳米角聚集体的方法, 所述方法包括:

使在其中设置有含催化剂碳靶的容器的内部处于惰性气体、氮气或其混合物的气氛下;

在所述含催化剂碳靶在所述容器中旋转的同时通过激光消蚀将所述含催化剂碳靶蒸

发;和

在将所述含催化剂碳靶蒸发的阶段中将气体流量控制在恒定速率，

由此获得碳纳米角聚集体的混合物，所述混合物包含所述纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体，并且将所述纤维状碳纳米角聚集体从所述碳纳米角聚集体的混合物中分离。

## 纤维状碳纳米角聚集体及其制备方法

[0001] 本申请是申请日为2016年3月4日、国际申请号为PCT/JP2016/056790、中国国家阶段申请号为201680015525.X且发明名称为《纤维状碳纳米角聚集体及其制备方法》的发明申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及纤维状碳纳米角聚集体,以及用于制备其的方法。

### 背景技术

[0003] 碳材料常规上用作导电材料、催化剂载体、吸附剂、分离剂、墨、调色剂等;近年来,随着纳米尺寸的纳米碳材料如碳纳米管和碳纳米角的出现,作为其结构主体的特征已经引起注意,并且如在以下各项中描述的,已经积极地研究了它们的应用:专利文献1(碳纳米角),专利文献2(DDS),专利文献3(固体润滑剂),专利文献4(甲烷气体的吸留),专利文献5(吸附剂),专利文献6(甲烷-裂化催化剂),专利文献7(催化剂载体)和专利文献8(导电材料)。

[0004] 近年来,随着移动电话、笔记本电脑、电动汽车等的尺寸和重量减小以及性能提高,已经广泛使用具有轻重量和大充电容量的锂离子电池作为在其中使用的二次电池。那么,在比如电动汽车和电动工具的应用中,大的电流负荷特征的不足是大问题。作为针对此的对策,已经研究了电极的电阻降低、例如倍率特征的改善等。

[0005] 电阻降低的研究主要针对导电辅剂等进行。专利文献8公开了碳纳米角聚集体研究作为导电材料,并且与乙炔黑、碳纳米管等的混合相比,通过在负电极的石墨材料中混合碳纳米角聚集体,制造了反应电阻较低、较少导致容量急剧降低和寿命更长的锂离子电池。碳纳米角因为具有石墨烯的六元环结构而具有高导电性,并且碳纳米角因为是均匀尺寸的球形聚集体而是高度分散的,并且具有容易在电极活性物质表面上缠绕的特征。

[0006] 引用清单

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:JP4234812B

[0009] 专利文献2:JP4873870B

[0010] 专利文献3:JP2003-313571A

[0011] 专利文献4:JP2004-16976A

[0012] 专利文献5:JP3989256B

[0013] 专利文献6:JP2003-146606A

[0014] 专利文献7:JP3479889B

[0015] 专利文献8:JP5384917B

### 发明内容

[0016] 技术问题

[0017] 然而,因为常规碳纳米角聚集体具有直径约100nm的球状结构,所以当制造电极时,与针状结构的碳材料例如碳纳米管相比,它们可能使得内阻较高。这是因为,尽管具有针状结构的碳材料由于能够形成约数微米的导电路径而具有大的赋予导电性的效果,但是具有球状结构的碳纳米角聚集体不能形成这样的长导电路径。然而,具有针状结构的材料在分散性方面差并且具有关于分散性提高的问题。

[0018] 通过将高分散性球状碳纳米角聚集体与具有针状结构的材料混合,产生了同时满足高导电性和高分散性这二者的能力。然而,因为球状碳纳米角聚集体和具有针状结构的碳材料通常单独制备,所以成本上升。

[0019] 本发明的一个目的是提供在赋予导电性方面优异的碳纳米角聚集体。本发明的另一个目的是提供在赋予导电性和分散性两方面都优异的碳纳米角聚集体。

[0020] 解决问题的方案

[0021] 那么,作为对形成高导电性的碳纳米角聚集体的详尽研究的结果,本发明人已经发现在赋予导电性方面优异的纤维状碳纳米角聚集体。已经进一步发现,纤维状碳纳米角聚集体可以与在分散性方面优异的球状碳纳米角聚集体同时形成。作为结果,已经发现,当同时含有纤维状和球状碳纳米角聚集体时,可以制造内阻低并且大电流负荷特征(倍率特征,C倍率:1C意指在一小时内将电池放电至预定电压的电流)改善的具有快速充电和放电性质的锂离子电池。

[0022] 也就是说,根据本发明的一个方面,提供一种碳纳米角聚集体,其包含多个以纤维状态聚集的单壁碳纳米角。

[0023] 此外,根据本发明的另一个方面,纤维状碳纳米角聚集体包含以纤维状态连接的种形(seed-shaped)、花蕾形(bud-shaped)、大丽花花瓣形(petal-dahlia-shaped)和花瓣形(petal-shaped)碳纳米角聚集体中的至少一种的碳纳米角聚集体。

[0024] 还提供一种碳纳米角聚集体,其包含纤维状碳纳米角聚集体和与其混合的种形、花蕾形、大丽花形、大丽花花瓣形和花瓣形球状碳纳米角聚集体。

[0025] 还提供一种碳纳米角聚集体,其包含在碳纳米角聚集体的内部中结合的催化剂金属。

[0026] 在本发明再另一个方面中,提供一种锂离子二次电池,其包含用于在电极材料中使用的碳纳米角聚集体。

[0027] 此外,在本发明的一个方面中,碳纳米角聚集体可以用于催化剂或催化剂载体,并且提供一种燃料电池,其包含用于催化剂或催化剂载体的碳纳米角聚集体。

[0028] 此外,在本发明的一个方面中,提供一种电化学致动器,其包含用于在电极中使用的碳纳米角聚集体。

[0029] 此外,在本发明的一个方面中,提供一种双电层电容器,其包含用于在电极中使用的碳纳米角聚集体。

[0030] 根据本发明的一个方面的碳纳米角聚集体可以通过用于制备碳纳米角聚集体的方法制备,所述方法包括:

[0031] (1)使在其中设置含催化剂碳靶的容器的内部处于惰性气体、氮气或其混合的气氛下;

[0032] (2)在使靶旋转的同时通过激光消蚀将靶蒸发;和

[0033] (3)在将靶蒸发的阶段中将气体流量控制在恒定速率。

[0034] 发明的有益效果

[0035] 根据本发明的一个方面,提供一种高导电性纤维状碳纳米角聚集体。此外,根据本发明的另一个方面,可以在相同过程中提供纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体的混合物。在这种混合物中,因为纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体当它们相互高度分散并且相互吸附时在其界面处具有许多接触点,混合物形成良好的导电路径并且在充电和放电中展现出低电阻损失。

[0036] 此外,与常规方法相比,用于制备根据本发明的碳纳米角聚集体的方法包括较少的步骤数量,具有较低成本,并且在规模生产方面较好。

## 附图说明

[0037] [图1]图1是通过本发明制造的纤维状碳纳米角聚集体的透射电子显微镜图像。

[0038] [图2]图2是通过本发明制造的纤维状碳纳米角聚集体的透射电子显微镜图像。

[0039] [图3]图3是通过本发明制造的球状碳纳米角聚集体的透射电子显微镜图像。

[0040] [图4]图4是通过本发明制造的纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体的扫描电子显微镜图像。

[0041] [图5]图5是通过本发明制造的球状碳纳米角聚集体的透射电子显微镜图像(a)至(c)和EDX结果(d)。

[0042] [图6]图6是通过本发明制造的纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体的XPS结果。

[0043] [图7]图7是通过本发明制造的纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体的借助动态光散射法获得的粒度分布测量结果。

## 具体实施方式

[0044] 本发明具有以上特征,并且将在下文中描述示例性实施方案。

[0045] 图1和图2是根据示例性实施方案的纤维状碳纳米角聚集体的透射电子显微镜(TEM)图像。构成根据本示例性实施方案的纤维状碳纳米角聚集体的每个单壁碳纳米角与构成常规球状碳纳米角聚集体的单壁碳纳米角相同。以种形、花蕾形、大丽花形、大丽花花瓣形和花瓣形(石墨烯片结构)碳纳米角聚集体与单壁碳纳米角进一步相互连接的方式形成根据本示例性实施方案的纤维状碳纳米角聚集体;即在纤维状结构中含有这些碳纳米角聚集体中的一种或多种。因为通过使用催化剂金属蒸发靶来制造纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体,在纤维状碳纳米角聚集体(图1和2)和球状碳纳米角聚集体(图3)的内部中,存在催化剂金属(在附图中的非透明粒子)。如稍后描述的,当通过根据本发明的制备方法制备纤维状碳纳米角聚集体时,同时制备了球状碳纳米角聚集体。图4是通过本发明制造的纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体的扫描电子显微镜(SEM)图像。因为如在图4中看到的,存在纤维状和球状产物,制备了其中纤维状产物几乎不凝集的结构。纤维状碳纳米角聚集体还具有与在球状碳纳米角聚集体中一样的在溶液中的高分散性。在本说明书中,纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体在一些情况中共同简称为碳纳米角聚集体。在这里,可以通过利用离心分离方法、在溶剂中分散后沉淀速率的差异、凝胶渗

透色谱等来分离纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体。为了保持纤维状碳纳米角聚集体的分散性,优选的是在不分离的情况下按原样使用纤维状碳纳米角聚集体。根据本发明的纤维状碳纳米角聚集体不限于以上结构,只要单壁碳纳米角以纤维状态聚集即可。

[0046] 每个制造的单壁碳纳米角的直径是约1nm至5nm,并且长度是30nm至100nm。可以使得纤维状碳纳米角聚集体具有约30nm至200nm的直径和约1μm至100μm的长度。相比之下,球状碳纳米角聚集体近似具有约30nm至200nm的直径的均匀尺寸。

[0047] 所得到的球状碳纳米角聚集体单独形成为种形、花蕾形、大丽花形、大丽花花瓣形和花瓣形的碳纳米角聚集体或形成为它们的复合材料。种形碳纳米角聚集体在其球状表面上几乎不具有或不具有角状突起;花蕾形碳纳米角聚集体在其球状表面上略微具有角状突起;大丽花形碳纳米角聚集体是在其球状表面上具有许多角状突起的形状;并且花瓣形碳纳米角聚集体是在其球状表面上具有花瓣状突起的形状。花瓣结构是具有50至200nm的宽度和0.34至10nm的厚度并且具有2至30个石墨烯片的石墨烯片结构。大丽花花瓣形碳纳米角聚集体具有介于大丽花形碳纳米角聚集体和花瓣形碳纳米角聚集体之间的中间结构。球状碳纳米角聚集体以与纤维状碳纳米角聚集体的混合状态单独制备。所制备的球状碳纳米角聚集体的形式和粒度根据气体的种类和流量而变化。

[0048] 制造方法包括使用含有催化剂的碳作为靶(被称为含催化剂碳靶),并且在已经设置了靶的容器中在使靶旋转的同时通过激光消蚀加热在氮气氛、惰性气氛或混合气氛中的含催化剂碳靶,从而将靶蒸发。在被蒸发的碳和催化剂的冷却的阶段中,得到纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体。尽管使用含有催化剂的碳靶的方法作为碳纳米管的制备方法是部分已知,但是常规碳纳米角聚集体(球状碳纳米角聚集体)的制备使用不含催化剂的纯净(100%)石墨靶。除以上激光消蚀法外,制造方法还可以使用电弧放电法或电阻加热法。然而,从能够在室温下并且在大气压中连续制备的观点来看,激光消蚀法是更优选的。

[0049] 在本发明中采用的激光消蚀(LA)法是这样的方法:其中在靶上脉冲或连续施加激光,并且当照射强度变为阈值以上时,靶将能量转化并且因此产生烟羽(plume)从而在安装在靶的下游上的基板上沉积产物,或者在装置中的空间中产生产物并且在回收室中回收产物。

[0050] 对于激光消蚀来说,可以使用CO<sub>2</sub>激光、YAG激光、准分子激光、半导体激光等,并且容易被制成具有高功率的CO<sub>2</sub>激光是最适合的。CO<sub>2</sub>激光可以具有1kW/cm<sup>2</sup>至1,000kW/cm<sup>2</sup>的功率,并且可以进行连续照射和脉冲照射。对于碳纳米角聚集体的制备来说,连续照射是更理想的。激光通过ZnSe透镜等聚光,并且被照射。此外,通过使靶旋转,可以进行连续合成。靶旋转速率可以任选设定,但是尤其优选为0.1至6rpm。当旋转速率为0.1rpm以上时,石墨化可能会被抑制;并且当为6rpm以下时,无定形碳的增加可能会被抑制。此时,激光功率优选为15kW/cm<sup>2</sup>以上,并且30至300kW/cm<sup>2</sup>是最有效的。当激光功率为15kW/cm<sup>2</sup>以上时,适宜地将靶蒸发从而使合成变得容易。此外,当激光功率为300kW/cm<sup>2</sup>以下时,无定形碳的增加可能会被抑制。容器(室)中的压力可以为13,332.2hPa(10,000托)以下,但是在接近真空的压力的情况下,更容易制备碳纳米管并且更加几乎不能得到碳纳米角聚集体。使用优选666.61hPa(500托)至1,266.56hPa(950托)的压力,并且更优选近似常压(1,013hPa(1atm≈760托)还适用于大规模合成和成本降低。此外,可以根据激光功率和借助透镜的聚光的程度来控制照射面积,并且照射面积可以是0.005cm<sup>2</sup>至1cm<sup>2</sup>。

[0051] 作为催化剂,可以单独使用Fe、Ni或Co或使用它们的混合物。催化剂的浓度可以适宜地选择,并且相对于碳,优选为0.1质量%至10质量%,并且更优选0.5质量%至5质量%。当浓度为0.1质量%以上时,确保了纤维状碳纳米角聚集体的制备。此外,当浓度为10质量%以下时,可以抑制靶成本的增加。

[0052] 容器中的温度可以任选采用,并且优选为在0至100℃下并且更优选在室温下以适用于大规模合成和成本降低。

[0053] 通过单独或以它们的混合物引入氮气、惰性气体等使得容器的内部成为以上气氛。气体在反应容器中循环,并且可以在气体流动时收集产生的物质。此外,可以通过引入的气体而形成封闭气氛。气氛气体的流量可以是任选的体积,但是适宜地在0.5L/min至100L/min的范围内。在靶的蒸发的阶段中,将气体流量控制在恒定速率下。可以使供给的气体流量和排出的气体流量一致而使气体流量处于恒定速率。在该阶段近似在常压进行的情况下,可以通过借助供给的气体将气体压出和排出来进行控制。

[0054] 在以上得到的纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体中,它们的碳骨架的一部分可以被催化剂金属元素、氮原子等代替。

[0055] 在碳纳米角聚集体上开设细孔的情况下,其可以通过氧化处理来进行。通过进行氧化处理,将缺陷部如5-元环和7-元环氧化。作为结果,在碳纳米角的侧表面、尖端部等中具有5-元环和7-元环的部位处做出开口。通过氧化处理,在开口部上形成含有氧的表面官能团。此外,氧化处理可以使用气相过程或液相过程。在气相过程的情况下,作为气氛气体,可以使用空气、氧或二氧化碳,并且从成本的观点来看,空气是适合的。此外,温度可以在300至650℃的范围内,并且更适宜为400至550℃。当温度为300℃以上时,不存在碳几乎不燃烧并且不能产生开口的担忧。此外,当温度为650℃以下时,可以抑制整个碳纳米角聚集体的燃烧。在液相过程的情况下,可以使用硝酸、硫酸、过氧化氢等。在硝酸的情况下,其可以在室温至120℃的温度范围内使用。当温度为120℃以下时,氧化能力从不会变得过高并且从不发生比所需更多的氧化。在过氧化氢的情况下,其可以在室温至100℃的温度范围内使用,并且40℃以上是优选的。在40℃以上,氧化能力有效地起作用并且可以有效地形成开口。此外,在液体过程的情况下,与光照射组合使用是更有效的。

[0056] 因为溶解在硝酸、硫酸和盐酸中,所以可以将在碳纳米角聚集体的制备中嵌入的催化剂(金属)移除。从容易使用的观点来看,盐酸是适合的。可以适宜地选择催化剂溶解的温度,但是在充分移除催化剂的情况下,理想地通过在70℃以上加热来进行移除。此外,因为可以存在其中在碳纳米角聚集体的制备中用碳涂层覆盖催化剂的情况,所以理想地进行用于移除碳涂层的预处理。理想地,预处理通过在空气中在约250至450℃加热进行。

[0057] 通过在惰性气体、氢或真空中热处理,可以在结晶度方面改善所得到的碳纳米角聚集体。热处理温度可以为800至2,000℃,但是优选为1,000至1,500℃。通过为形成开口的氧化处理而形成的表面官能团也可以通过这种热处理而移除。热处理温度可以为150至2,000℃。为了移除作为表面官能团的羧基、氢氧根基团等,150℃至600℃是理想的。作为表面官能团的羧基等的移除理想地在600℃以上进行。此外,可以通过还原来移除表面官能团。还原可以在气体气氛如氢或液体气氛比如肼中进行。

[0058] 纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体的以上混合物(在下文中,也被称为碳纳米角聚集体混合物)可以按原样使用,或者可以将纤维状碳纳米角聚集体分离并且

用于电极材料。此外,可以使用其中碳纳米角聚集体混合物与碳纳米管、碳纤维、石墨烯、炭黑、富勒烯(fullerene)、石墨和无定形碳中的一种或多种混合的纳米碳复合材料作为电极材料。碳纳米角聚集体混合物可以按原样使用,或者可以将纤维状碳纳米角聚集体分离并且作为催化剂或催化剂载体使用。可以使用这样的电极材料和催化剂作为用于锂离子电池、燃料电池、电化学致动器、双电层电容器(electric double-layer capacitor)、锂离子电容器、有机自由基电池(organic radical battery)、太阳能电池、空气电池、硫电池等的电极材料或催化剂。

[0059] [锂离子电池]

[0060] 在锂离子电池中,在本发明中制造的碳纳米角聚集体混合物可以用作电极的导电材料,以作为锂离子电池用的连同活性材料一起的电极材料。电极材料可以用于正极和负极;并且正极含有作为导电材料的碳纳米角聚集体混合物以及正极活性材料,并且负极含有作为导电材料的碳纳米角聚集体混合物以及负极活性材料。可以通过使用所得到的正极和负极以及电解质和需要时的隔体来制造锂二次电池。

[0061] 作为电解质,使用含有锂盐如LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAlO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiSCN、LiCl、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>或LiFSI的非水性溶液,并且可以使用它们中的一种或两种以上的混合物作为锂盐。还可以使用已知的凝胶电解质、已知的固体电解质等作为电解质。

[0062] 作为电解质溶液的非水性溶剂,可以使用碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等中的一种或两种以上的组合。

[0063] 作为正极活性材料,可以使用已知的含锂过渡金属氧化物。含锂过渡金属氧化物具体包括LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、LiFeSiO<sub>4</sub>、LiFeBO<sub>3</sub>、Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、和富含锂的层状阴极材料( $x$ Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> • (1- $x$ )LiMO<sub>2</sub>(M=Co、Fe、或Ni))。

[0064] 作为负极活性材料,可以使用已知的负极活性材料。负极活性材料具体包括硅、硅化合物如氧化硅、石墨和无定形碳。

[0065] 作为导电材料,除了通过本发明制造的碳纳米角聚集体混合物之外,还可以使用碳导电材料如乙炔黑、科琴黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯和石墨烯片。还可以使用以上纳米碳复合材料作为导电材料。

[0066] [燃料电池]

[0067] 在燃料电池中,通过本发明制造的碳纳米角聚集体可以在其为纤维状和球状碳纳米角聚集体的混合物时使用,或者纤维状碳纳米角聚集体被分离并且可以作为催化剂使用。

[0068] 因为通过本发明制造的碳纳米角聚集体对其中从氢或有机液体燃料如甲醇中释放电子以产生氢离子的反应具有催化活性并且对其中由氢离子、氧和电子产生水的反应具有催化活性,所以它具有作为用于燃料电池的催化剂的功能。此外,因为碳纳米角聚集体的比表面积大,作为原料和氧化剂的燃料的导电性和作为反应产物的氢离子和水的导电性非常高,并且电极中的电子导电性高,所以碳纳米角聚集体可以提高燃料电池的功率。

[0069] 因为还具有在其上负载或粘附作为微粒的具有催化功能的金属催化剂的功能,所以通过本发明制造的碳纳米角聚集体可以明显地提高在使用这些的燃料电池中的催化功能。所负载的金属催化剂包括Pt、Ru、Pd、Au、Ag、Co、Cu、Fe、Ni以及它们的合金和它们的复合材料。在碳纳米角聚集体的制备中的碳靶中含有的金属催化剂可以按原样使用作为所负载

的催化剂的一部分。

[0070] [电化学致动器]

[0071] 电化学致动器是指使用电化学过程如电化学反应或双电层的充电和放电作为其驱动力的装置。通过本发明制造的碳纳米角聚集体混合物可以用于作为电极材料的正极和负极。还可以通过将纤维状碳纳米角聚集体与球状碳纳米角聚集体分离而单独使用纤维状碳纳米角聚集体。还可以通过适宜地控制纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体的比例而使用混合物。

[0072] 电化学致动器由其中正极和负极的电极层通过在它们之间的电解质层分隔的层叠体的三个层构成。电解质层是能够进行离子交换的树脂层，其中阳离子交换树脂用作为电解质的电解质溶液浸渍。此外，电解质层可以是其中基础聚合物如聚偏二氟乙烯与离子液体混合的凝胶状电解质层。正极和负极的电极层使用纳米碳、聚合物和离子液体。

[0073] 作为纳米碳，除了通过本发明制造的碳纳米角聚集体和分离的纤维状碳纳米角聚集体之外，还可以使用球状碳纳米角聚集体、碳纳米管、石墨烯、炭黑等。还可以使用以上的纳米碳复合材料。

[0074] [双电层电容器]

[0075] 此外，在双电层电容器中，可以使用通过本发明制造的碳纳米角聚集体作为电极材料。因为纤维状碳纳米角聚集体具有高比表面积和高导电性，还是纤维状的，并且具有径向聚集的碳纳米角，所以产生了许多与球状碳纳米角聚集体的接触点并且能够在电极内部容易形成导电路径。因此，可以实现高容量和高功率的双电层电容器。双电层电容器具有其中正极和负极通过在它们之间的隔体分隔的结构。电解质溶液可以使用水性或非水性电解质，但是尤其是具有适用于实现大容量的宽电势范围的离子液体。

[0076] 在使用碳纳米角聚集体作为用于双电层电容器的电极材料的情况下，优选的是，碳纳米角聚集体的比表面积大。通过氧化处理纤维状碳纳米角聚集体，将缺陷部如5-元环和7-元环氧化。作为结果，在碳纳米角的侧表面和尖端部上具有5-元环和7-元环的部位处做出开口。由此，可以利用碳纳米角的内部空间并且可以明显地增加比表面积。

[0077] 实施例

[0078] 在下文中，将通过实施例的方式更详细地描述本发明。当然，本发明不限于以下实施例。

[0079] (实施例1)

[0080] 在氮气氛中对含有1质量%的铁的碳靶进行CO<sub>2</sub>激光消蚀，从而制造出纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体(样品1)。实验详情将在下文中描述。使含有1质量%的铁的石墨靶以2rpm旋转。在连续照射中CO<sub>2</sub>激光的能量密度是50kW/cm<sup>2</sup>，并且腔室的温度是室温。调节在腔室中的气体流量，使其成为10L/min。将压力控制在933.254至1,266.559hPa(700至950托)。此外，作为比较样品，制造已经经历过通过使用不含催化剂的碳靶并且在Ar气氛或氮气氛中并且在相同的其他条件下进行的激光消蚀的样品(Ar:样品2，氮:样品3)。

[0081] 图4是样品1的SEM图像。观察到纤维状和球状物质。纤维状物质具有约30至100nm的直径，以及数微米至数十微米的长度。球状物质具有约30至200nm的直径，其中大多数具有近似均匀的尺寸。图1、图2、图3和图5是产物的TEM图像。根据图1和2的观察结果发现，以使得直径约1至5nm并且长度约40至50nm的单壁碳纳米角以纤维状态聚集的方式制备纤维

状物质。此外,根据图3和图5a至5c的观察结果发现,制备的球状物质是种形、花蕾形、大丽花形和大丽花花瓣形碳纳米角聚集体混合的方式。借助EDX(能量色散X射线光谱法)的黑粒子的分析结果是图5d。主要检测了碳和铁。铁的粒子大量存在于聚集体的中间部分,但是也存在于中心之外。

[0082] 相比之下,在样品2和3中,观察到球状物质,但是未观察到纤维状物质。

[0083] 图6是样品1的XPS(X射线光电子光谱法)结果。根据Fe2p光谱的位置发现,铁是0价的,并且在样品1中,未形成碳化物或氧化物。

[0084] 将样品1超声分散在乙醇中从而制造分散液。图7是如在溶液中通过动态光散射法测量的所得到的分散液的粒度分布。确认了在100至300nm和2,000nm至5,000nm的范围内的尺寸分布。根据SEM图像和TEM图像发现,在乙醇中在近似单分散状态下,前一个范围是球状碳纳米角聚集体并且后一个范围是纤维状碳纳米角聚集体。因此,发现纤维状碳纳米角聚集体具有高分散性。

[0085] 将样品1超声分散在乙醇中从而制造分散液。将分散液滴在硅基板上,并且干燥从而制造薄膜。重复该过程,直到膜厚度成为1μm。此外,为了进行比较,通过相同方法处理样品2。通过将探测器的4个探针布置在一条线上,使电流I流动至外部一对探针,并且测量内部一对探针之间的电压V,来进行电阻率测量。所获得的片电阻率对于样品1来说为1Ω·cm并且对于样品2来说为15Ω·cm。根据结果发现,当含有纤维状碳纳米角聚集体时,导电性提高。

[0086] (实施例2)

[0087] 除了使用含有5质量%的铁的碳靶之外,与实施例1的样品1中那样制造纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体。在对所得到的产物进行TEM观察和SEM观察时,观察到制造了纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体二者。碳纳米角聚集体中的每一个含有种形、花蕾形、大丽花形和大丽花花瓣形碳纳米角聚集体。纤维状结构与球状结构的比率略高于实施例1的样品1。

[0088] (实施例3)

[0089] 在氮气氛中对含有5质量%的铁的碳靶进行CO<sub>2</sub>激光消蚀,从而制造纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体。此时,使靶以2rpm旋转。在连续照射中CO<sub>2</sub>激光的能量密度是150kW/cm<sup>2</sup>,并且腔室的温度是室温。调节在腔室中的气体流量,使其成为10L/min。将压力控制在933.254至1,266.559hPa(700至950托)。在对所得到的产物进行TEM观察和SEM观察时,观察到形成了纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体二者。碳纳米角聚集体中的每一个含有种形、花蕾形、大丽花形和大丽花花瓣形碳纳米角聚集体,但是大丽花形碳纳米角聚集体和大丽花花瓣形碳纳米角聚集体是多数。纤维状结构与球状结构的比率略高于实施例1的样品1。

[0090] (实施例4)

[0091] [锂离子电池]

[0092] 在实施例4中,使用根据本发明的碳纳米角聚集体作为锂离子电池的负极的导电材料。通过混合92质量%的石墨、4质量%的聚偏二氟乙烯(PVDF)和4质量%的样品1(导电剂)、进一步混合N-甲基-2-吡咯烷酮并且充分搅拌混合物,来制备负极浆液。将负极浆液以100μm的厚度涂覆在厚度的10μm的铜箔上。之后,将所得物在120℃干燥1小时,并且辊压从

而将电极压制成型。此外,将电极冲压成 $2\text{cm}^2$ 从而制造负极。通过使用得到的负极、作为正极的Li箔、电解质溶液和隔体来制造锂离子二次电池(试验电池)(样品A1)。通过将浓度为1M/L的LiPF<sub>6</sub>溶解在碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的混合溶剂(体积比为3:7)中来制备电解质溶液。作为隔体,使用30μm的聚乙烯制成的多孔膜。作为导电材料,使用样品2和3并且通过相同的方法制造电池(样品B1、样品C1)。

[0093] 对于所制造的锂离子电池,以下列方式检验充电和放电特征。首先,将二次电池设置在充电和放电测试仪上;以0.1mA/cm<sup>2</sup>的恒定电流进行充电,直到电压达到0V;并且通过在0-V状态下降低电流进行充电。然后,在电流值变为50μA/cm<sup>2</sup>的时间点结束充电。以0.1mA/cm<sup>2</sup>的恒定电流进行放电;在电池单元(cell)电压达到1.5V时结束放电;并且测定放电容量。对于样品1、2和3中的每一个,所获得的放电容量为约380mAh/g。此外,通过测量在0.1C、2C、5C和10C下的充电容量,评价倍率特征(C倍率:1C意指在一小时内将电池放电至预定电压时的电流)。根据表1发现,当使用样品1作为负极的导电材料时,改善了充电倍率特征。据认为,因为含有纤维状碳纳米角聚集体和高度分散的球状碳纳米角聚集体,形成了良好的导电路径并且电池的内阻降低。

[0094] [表1]

		2C/0.1C (%)	5C/0.1C (%)	10C/0.1C (%)
[0095]	样品 A1	充电 80	65	30
	样品 B1	充电 80	50	20
	样品 C1	充电 80	50	20

[0096] (实施例5)

[0097] [锂离子电池]

[0098] 在实施例5中,使用根据本发明的碳纳米角聚集体作为锂离子电池的正极的导电材料。通过混合作为正极材料的NCM523(unicore Japan(KTX10))、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVDF)、和作为导电材料的样品1并且使它们为92:4:4(重量比),并且使用N-甲基-2-吡咯烷酮作为溶剂,来制备糊状物。将所得到的糊状物以70μm的厚度涂覆在用于集电器的Al箔上。之后,将所得物在120℃干燥1小时,并且辊压从而将电极压制成型。将电极冲压成 $2\text{cm}^2$ 从而制造正极。作为对电极,使用石墨。通过将浓度为1M/L的LiPF<sub>6</sub>混合在体积比为4:6的碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯中来制备电解质溶液。使用30μm的聚乙烯制成的多孔膜作为隔体;并且制造用于评价的锂离子二次电池单元(样品A2)。通过使用样品2和样品3作为导电材料并且在与在与使用样品1的情况下相同的其他条件下制造比较样品(样品B2、样品C2)。将所得到的电池单元设置在充电和放电测试仪上,并且在4.3V至2.5V的电压范围内进行充电和放电。对于样品A2、B2和C2中的每一个,所获得的放电容量为约170mAh/g。此外,通过在0.1C、2C、5C和10C下测量充电容量,评价倍率特征。从表2发现,当使用样品1作为正极的导电材料时,改善了放电倍率特征。据认为,因为在样品1中含有纤维状碳纳米角聚集体和高度分散的球状碳纳米角聚集体,形成了良好的导电路径并且电池的内阻降低。在样品2和样品3之间未观察到大的差异。

[0099] [表2]

		2C/0.1C (%)	5C/0.1C (%)	10C/0.1C (%)
[0100]	样品 A2	放电	90	75
	样品 B2	放电	90	66
	样品 C2	放电	90	64

[0101] (实施例6)

[0102] [燃料电池]

[0103] 使用电化学方式通过氧还原反应来评价在实施例1中制造的样品1、2和3的催化活性。通过使用利用旋转电极的常规三电极型电池单元进行测量。通过制造样品1、2或3的粉末、氟树脂共聚物溶液(“Nafion”的注册商品名,由Du Pont制造)和水的分散溶液并且在作为工作电极的旋转电极上添加该分散溶液来固定样品。使用Ag/AgCl作为参比电极,并且使用铂作为对电极。使用0.1M KOH作为电解质溶液。因为在碱溶液中,使所使用的电势窗口为0V至-0.8V。使电极的旋转速率为1,500rpm。将电解质溶液用氧充分过饱和;并且以0.05mV/s进行电压扫描并且测量电流。结果在表3中示出。在样品1中,电流密度在-0.4V下大幅变化并且因此发现催化活性高。还发现在氮气氛中制造得到较高的催化活性。在这里,因为选取氧化电流为正,还原电流为负。

[0104] [表3]

	样品1	样品2	样品3
在-0.4V下的电流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	-0.04	-0.007	-0.015

[0105] (实施例7)

[0106] [燃料电池]

[0108] 在实施例7中,使用根据本发明的碳纳米角聚集体作为用于燃料电池的催化剂载体。在70℃将1g的氯铂酸水合物溶解在水中并且加入2g的亚硫酸钠并且搅拌。通过使用氢氧化钠将pH控制在约5,并且之后加入1.5g的在实施例1中制造的样品1。加入50ml的30%过氧化氢水溶液,并且调节pH成为5。之后,将所得物冷却至室温,将负载Pt催化剂的样品1通过离心分离进行分离,并且在100℃干燥。之后,将所得物用氢还原。通过在氧中对负载Pt的样品1进行热重分析(Pt负载样品1)确认负载比率为20%。此外,为了进行比较,通过相同的方法使得在常用样品2和样品3上负载Pt(Pt负载样品2、Pt负载样品3),并且通过热重法确认负载比率为20%。使用电化学方式通过甲醇氧化反应评价Pt催化剂的催化活性。使用常规三电极电池单元进行测量。通过将催化剂涂覆在碳片上来制造工作电极;使用Ag/AgCl作为参比电极,并且使用铂作为对电极。制备电解质溶液从而成为1M CH<sub>3</sub>OH和0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。在此时的相对于RHE的在0.5V下的比活性(A/g-Pt)在表4中示出。在这种情况下,比较三种催化剂,发现在根据本发明的样品1上负载的Pt催化剂的甲醇氧化的比活性高于在样品2和样品3上负载的Pt催化剂的甲醇氧化的比活性。此外,与在不含氮的情况下相比,在含有氮的情况下更多地提高了催化活性。

[0109] [表4]

	Pt 负载样品 1	Pt 负载样品 2	Pt 负载样品 3	
[0110]	比活性 (相对于 RHE 的 A/g-Pt, 0.5 V)	30	15	20

[0111] (实施例8)

[0112] [致动器]

[0113] 在实施例8中, 使用根据本发明的碳纳米角聚集体作为电化学致动器的电极材料。将在实施例1中制造的样品1(50mg)、聚偏二氟乙烯(六氟丙烯)(PVDF-HFP)(80mg)和1-乙基-3-甲基咪唑四硼酸盐(EMI-BF<sub>4</sub>, 离子液体)(120mg)在二甲基乙酰胺(DMAC)中混合, 并且超声分散从而制备电极液体。将得到的电极液体放置在3cm×3cm的模具中; 将溶剂干燥从而得到电极层。将EMI-BF<sub>4</sub>(100mg)和PVDF-HFP(100mg)溶解在甲基戊酮和碳酸甲酯中, 并且加热并搅拌从而制备电解质溶液。将得到的电解质溶液放置在3cm×3cm的模具中; 并且将溶剂干燥从而得到电解质层。将电解质层插入在电极层之间, 并且热压从而制造具有三层结构的致动器装置(样品A3)。在相同条件下使用在实施例1中制造的样品2和样品3来制造具有三层结构的致动器装置(样品B3、样品C3)。当施加电压时, 装置由于电解质层中的离子迁移而发生形变。比较样品A3、样品B3和样品C3, 样品A3的形变量最大, 并且样品B3和样品C3的形变量几乎相同。因此, 发现在纤维状碳纳米角聚集体和球状碳纳米角聚集体的混合存在下特征更好。通过混合单壁CNT和样品2制造的电极(样品D3)的形变量大于单独使用样品2的样品B3的形变量, 但是小于样品A3的形变量。

[0114] (实施例9)

[0115] 在实施例9中, 使用根据本发明的碳纳米角聚集体作为电化学致动器的电极材料。通过将在实施例1中制造的样品1在空气中氧化处理而做出开口。开口处理包括在空气中以1°C/min的升温倍率加热至高达450°C从而制造样品4。因为可以利用碳纳米角的内部空间, 得到的样品具有为样品1、2和3的比表面积约三倍的比表面积。通过使用样品4并且在与在实施例8中相同的条件下制造具有三层结构的致动器装置(样品D3)。在样品D3中由电压引起的形变量变得比在样品A3中更大。这是因为开口处理使得比表面积大。

[0116] (实施例10)

[0117] [双电层电容器]

[0118] 在实施例10中, 使用根据本发明的碳纳米角聚集体作为双电层电容器的电极材料。将90质量%的在实施例1中制造的样品1和10质量%的PVDF混合; 并且将N-甲基-2-吡咯烷酮进一步混合并且充分搅拌从而制造糊状物。将所得到的糊状物以约50μm的厚度涂覆在集电器(正极、负极)上。之后, 将电极在120°C干燥10分钟, 并且通过辊压机压制成型。此外, 将电极在60°C真空干燥24小时, 并且冲压成直径为12mm的圆。通过使用离子液体(EMI-BF<sub>4</sub>)作为电解质溶液和玻璃过滤器作为隔体制造纽扣电池(样品A4)。

[0119] 此外, 通过使用在实施例1中制造的样品2和样品3以及在实施例9中制造的样品4在与在样品1中相同的条件下制造纽扣电池(样品B4、样品C4、样品D4)。

[0120] 将电池(样品A4至D4)设置在充电和放电测试仪上; 并且以恒定电流从0V的电压至

3.0V的电压进行充电和放电。在1、20和40A/g下在与以上相同的电压范围内将倍率特征(快速充电和放电性质)评价为放电特征。发现在低倍率下的容量在样品D4中最大并且取决于比表面积。在高倍率下,样品A4和样品D4的容量降低以及放电速度的增加是低的。因此,发现当含有纤维状碳纳米角聚集体时,电极内部的电阻降低。

[0121] [表5]

[0122]

	1A/g	20A/g	40A/g
样品A4(放电容量(mAh/g))	40	35	30
样品B4(放电容量(mAh/g))	40	30	20
样品C4(放电容量(mAh/g))	40	30	20
样品D4(放电容量(mAh/g))	50	45	40

[0123] (补充注释1) :

[0124] 一种纳米碳复合材料,所述纳米碳复合材料包含根据权利要求1至6所述的碳纳米角聚集体以及与其混合的碳纳米管、碳纤维、石墨烯、炭黑、富勒烯、石墨和无定形碳中的一种或多种。

[0125] (补充注释2) :

[0126] 一种电极材料,所述电极材料包含根据权利要求1至6所述的碳纳米角聚集体或根据补充注释1所述的纳米碳复合材料。

[0127] (补充注释3) :

[0128] 一种电极材料,所述电极材料包含根据权利要求1至6所述的碳纳米角聚集体或根据补充注释1所述的纳米碳复合材料,以及用于锂离子电池的活性物质。

[0129] (补充注释4) :

[0130] 一种催化剂,所述催化剂包含根据权利要求1至6所述的碳纳米角聚集体。

[0131] (补充注释5) :

[0132] 一种催化剂载体,所述催化剂载体包含根据权利要求1至6所述的碳纳米角聚集体。

[0133] 目前为止,已经参照示例性实施方案(和实施例)描述了本发明,但是本发明不限于以上示例性实施方案(和实施例)。可以基于在本发明的范围内的本发明的结构和详情做出对本领域技术人员来说可以理解的各种变更和改变。

[0134] 本申请要求基于2015年3月16日提交的日本专利申请号2015-052185和2015年6月22日提交的日本专利申请号2015-124577的优先权,其全部公开内容通过引用结合于此。

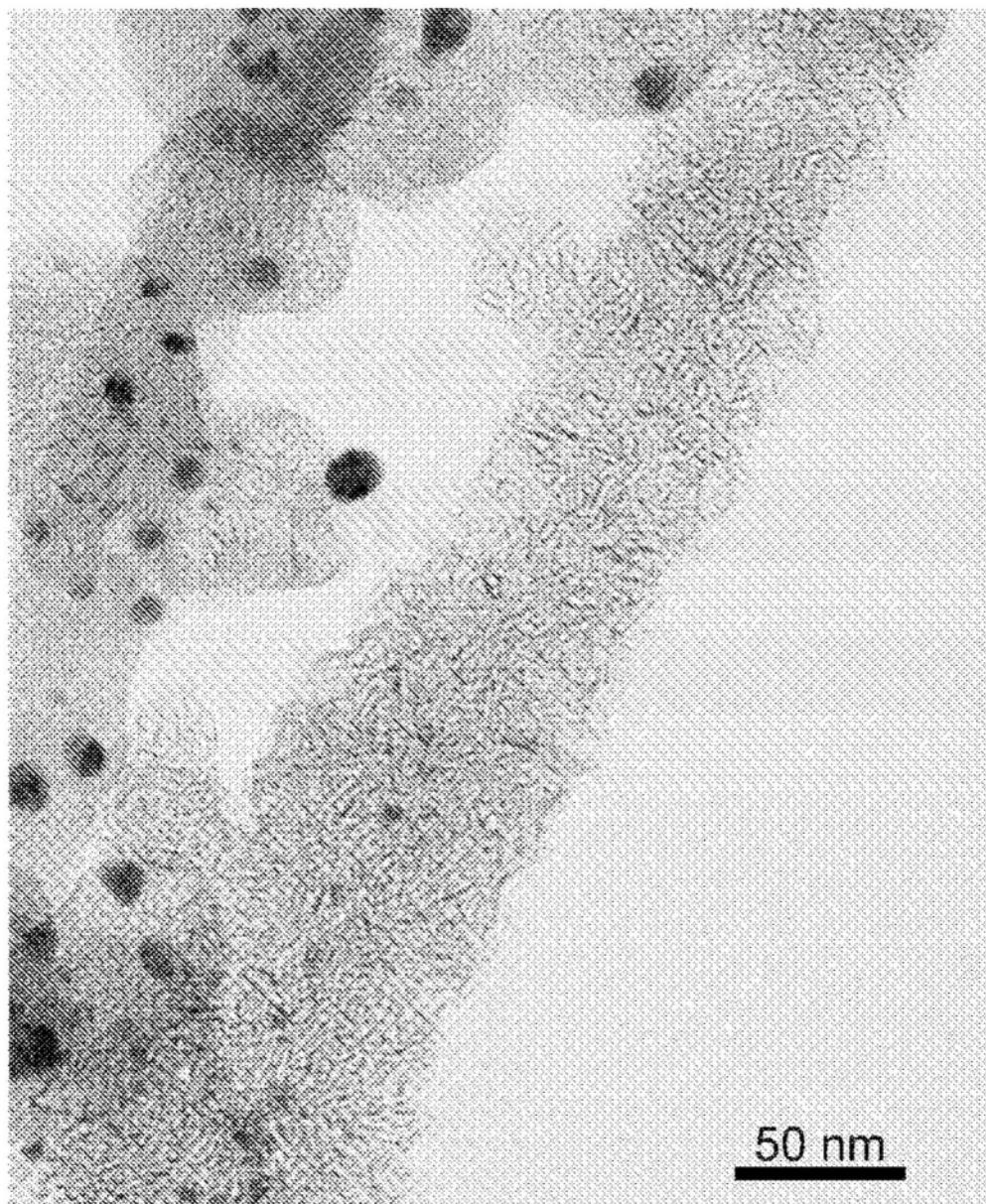


图1

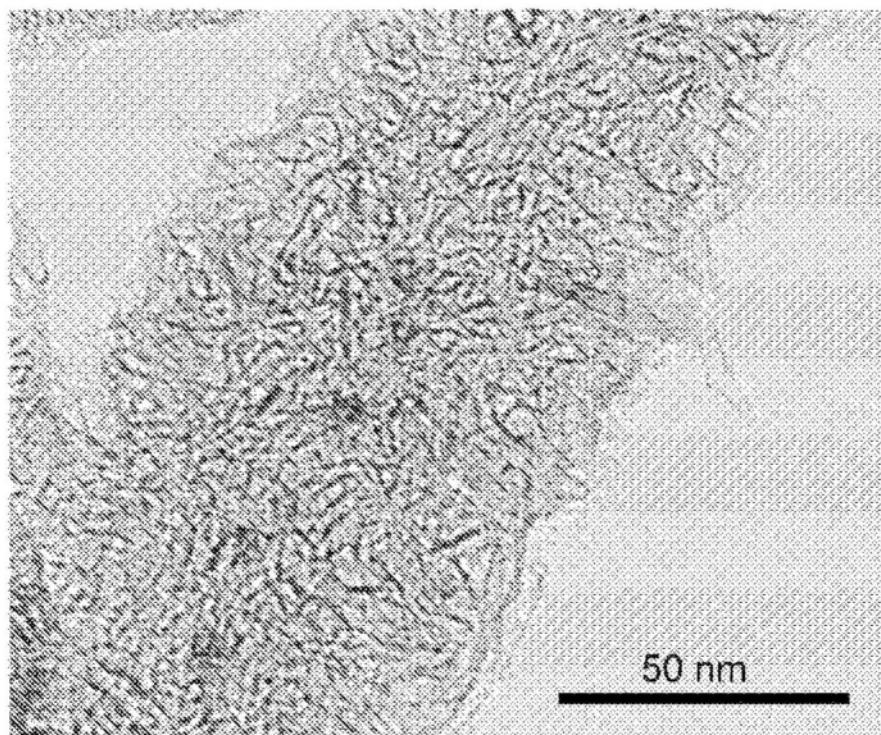


图2

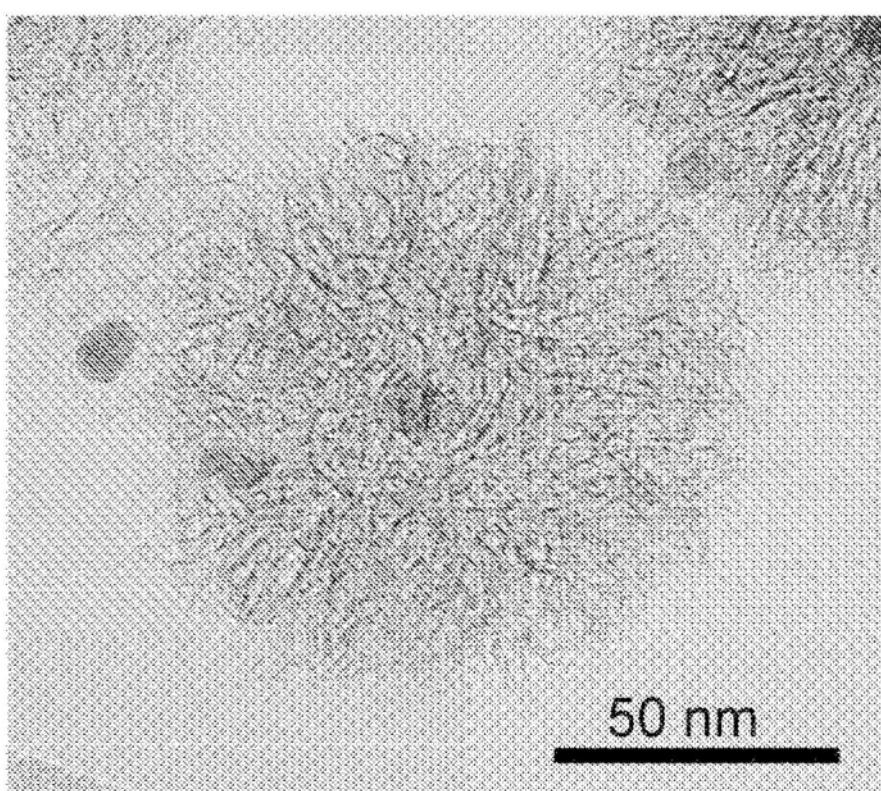


图3

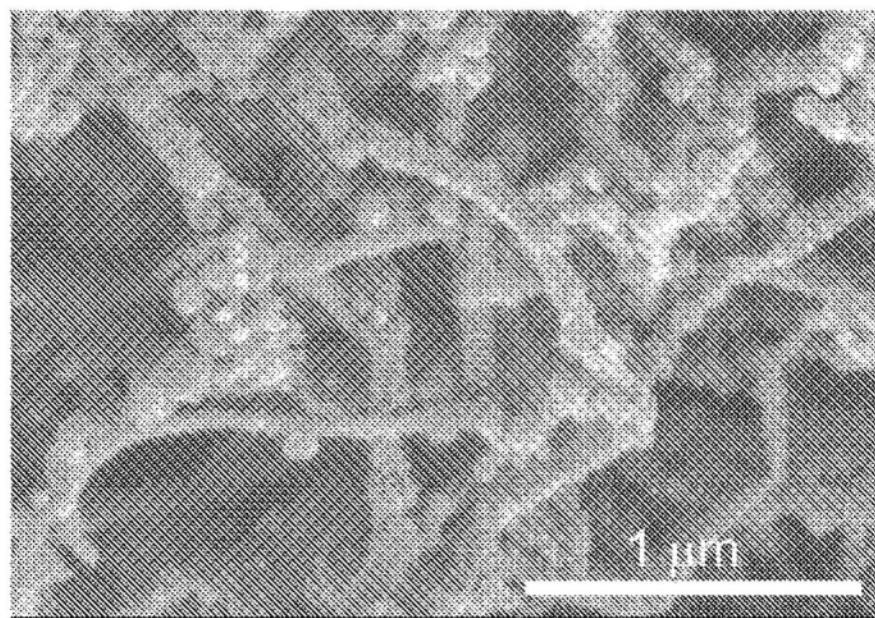


图4

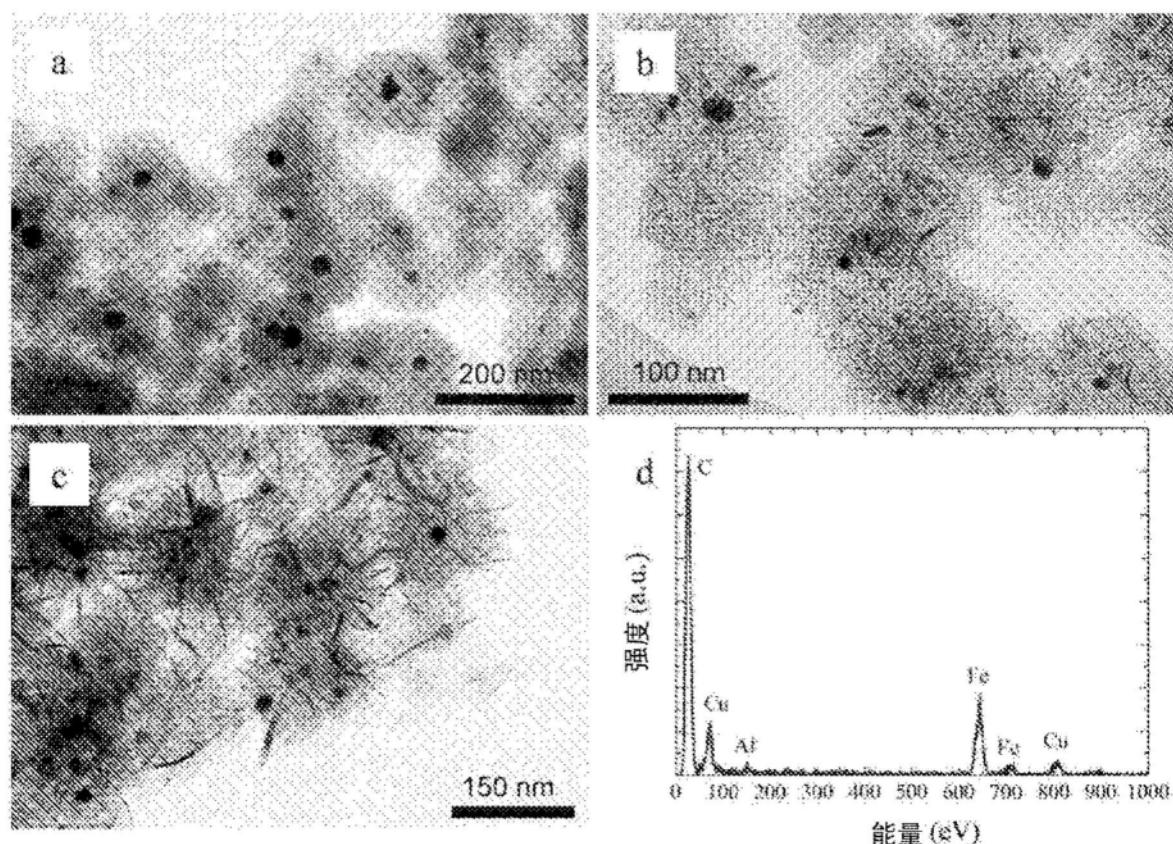


图5

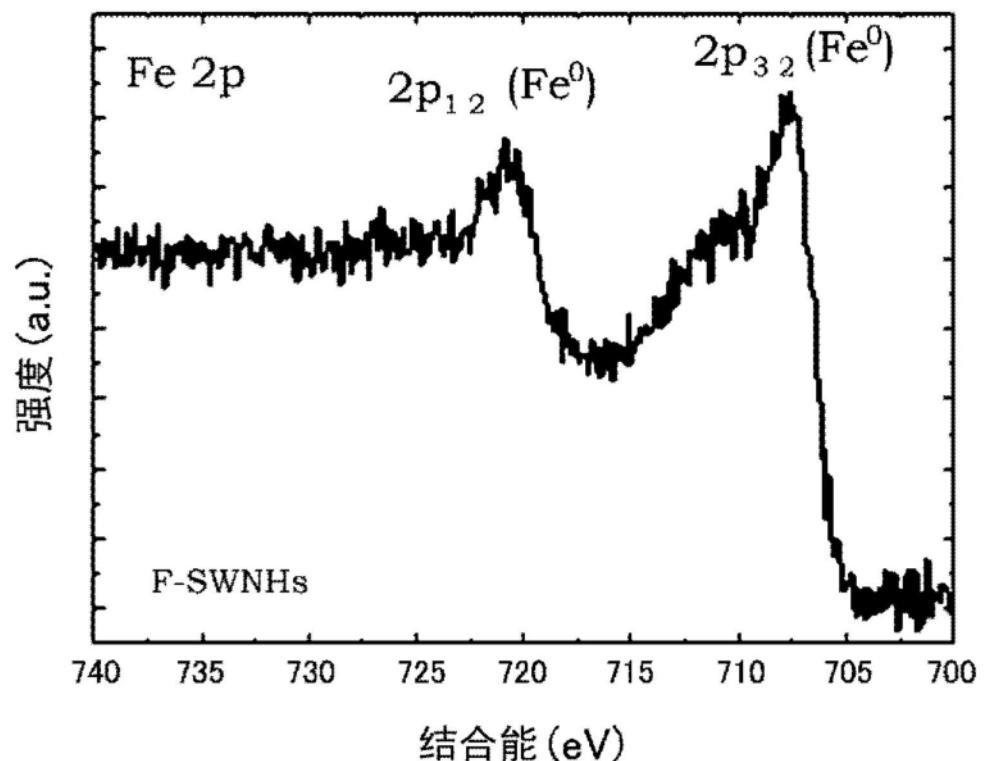


图6

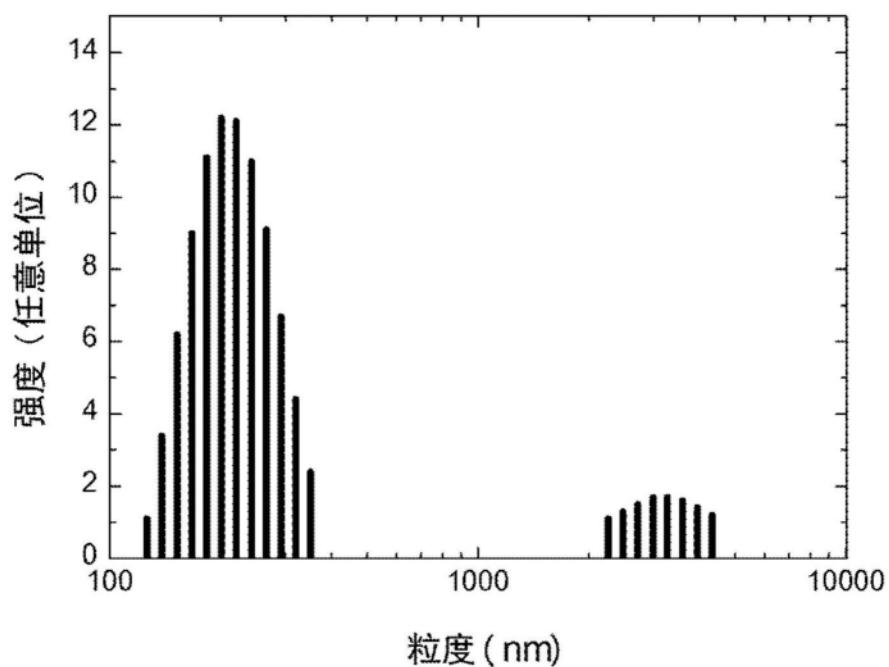


图7