



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I477444 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 21 日

(21) 申請案號：102123819

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 03 日

(51) Int. Cl. : C01B31/04 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B82Y40/00 (2011.01)

H01M4/62 (2006.01)

(30) 優先權：2012/07/03 日本

2012-150032

(71) 申請人：昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72) 發明人：山本 竜之 YAMAMOTO, RYUJI (JP)；中村 武志 NAKAMURA, TAKESHI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 201105576A1

CN 102197519A

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：14 共 46 頁

(54) 名稱

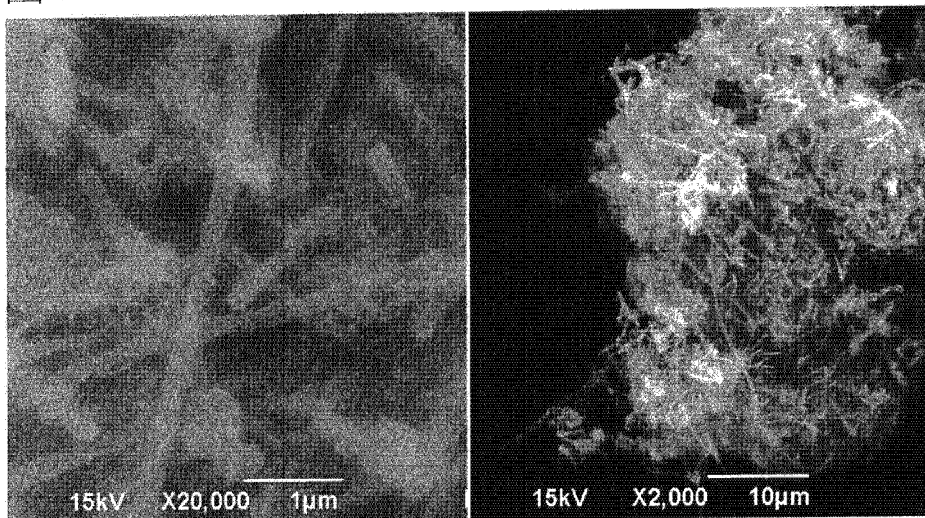
複合碳纖維

COMPOSITE CARBON FIBER

(57) 摘要

本發明之課題係提供一種複合碳纖維，其係於樹脂等之基體不殘存凝聚體，容易分散且可賦予低電阻，其特徵為於石墨化奈米碳纖維間及前述石墨化奈米碳纖維表面附近，前述多層奈米碳管為均質地分散。解決課題的手段為一種複合碳纖維，其係包含纖維徑 5nm 以上且 30nm 以下之多層奈米碳管與纖維徑 50nm 以上且 300nm 以下之石墨化奈米碳纖維之複合碳纖維，其特徵為於前述石墨化奈米碳纖維間及前述石墨化奈米碳纖維表面附近，前述多層奈米碳管為均質地分散。

圖 7



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

複合碳纖維

Composite carbon fiber

【技術領域】

[0001] 本發明係關於複合碳纖維。更詳細而言，係關於樹脂等之基體不殘存凝聚體，容易分散且可賦予低電阻之效果優異，其特徵為於石墨化奈米碳纖維間及前述石墨化奈米碳纖維表面附近，前述多層奈米碳管為均質地分散之複合碳纖維。

【先前技術】

[0002] 作為多層奈米碳管之製造方法，係化學氣相沈積法（將烴等於觸媒金屬上使其熱分解，而形成多層奈米碳管之方法）、與物理氣相沈積法（藉由電弧或雷射等使石墨昇華，於冷卻過程形成多層奈米碳管之方法）。化學氣相沈積法因為反應器的規模擴大比較容易，故為適合大量合成之方法。

[0003] 化學氣相沈積法大致上可分成 2 個方法。一個係於苯等之烴將溶解成為觸媒之金屬化合物或硫等之助觸媒的溶液，供給於將氫作為載送氣體加熱至 1000°C 以上之反應場，於該場進行觸媒生成與多層奈米碳管成長之方

法（浮動觸媒法）。另一個係於加熱至 500~700°C 之反應場，投入經預先調製之載持觸媒（載持觸媒金屬或前驅體於載體上者），供給乙烯等之烴與氫或氮等之混合氣體使其反應之方法（載持觸媒法）。

[0004] 浮動觸媒法因為係於 1000°C 以上的高溫域反應，不僅於觸媒金屬上烴的分解，亦進行烴的自我分解反應。將觸媒金屬作為起點，沈積熱分解碳於經成長之多層奈米碳管上，纖維的厚度方向亦成長。以此方法所得到之多層奈米碳管（以下，將以浮動觸媒法所合成之纖維徑為 50nm 以上之多層奈米碳管稱為奈米碳纖維），由於被覆結晶性低之熱分解碳，故導電性比較低。在其以浮動觸媒法合成之後，於惰性氣體環境下以 2600°C 以上溫度進行熱處理而石墨化。藉由此熱處理進行結晶的再配列、石墨結晶成長，提昇纖維的導電性。又，藉由熱處理蒸發觸媒金屬，得到雜質少之奈米碳纖維。

[0005] 另一方面，載持觸媒法因為使其於 500~800°C 反應，抑制烴的自我分解反應。將觸媒金屬作為起點，可得到經成長之細多層奈米碳管。此多層奈米碳管具有比較高的結晶性，導電性比較高。據此，就無必要進行實施在以浮動觸媒法所得到之多層奈米碳管之用以結晶化的熱處理。以載持觸媒法合成之多層奈米碳管，因為未經由用以結晶化之於高溫的熱處理，故於多層奈米碳管中殘留百分比級之觸媒金屬。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0006] [專利文獻 1] 日本特許 4835881 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0007] 奈米碳纖維，纖維徑為 50nm~300nm 時比較粗，纖維長約 10 μ m 左右（圖 1）。如此之奈米碳纖維，因為纖維之間的纏結較弱，故可藉由添加於基體進行混練，使纖維狀碳容易一束一束分散。惟，藉由纖維狀碳之間的連繫，充分構築導電網絡實為困難。

[0008] 另一方面，藉由載持觸媒法所合成之多層奈米碳管，因為纖維徑細成 5nm~30nm，又纖維長為 3 μ m~10 μ m，具有接近 1000 之長寬比（圖 2）。如此之多層奈米碳管，纖維之間彼此纏繞，形成數百 μ m 之凝聚體（圖 3）。即使將具有如此強固纏繞之凝集構造之纖維狀碳添加於基體並進行混練，凝聚體只會變得更細，凝集構造由於被維持住，故纖維狀碳之一束一束成為分散之狀態實為困難。其結果，有時無法如期待般發揮導電性賦予效果。

[0009] 專利文獻 1 中揭示，一種鋰離子電池用電極，其特徵為含有將具有未滿 100nm 直徑之纖維狀碳、及具有 100nm 以上直徑之纖維狀碳及/或非纖維狀導電性碳，作為導電材。如後述，瞭解到即使將具有 100nm 以上直徑之結晶性低的纖維狀碳與具有未滿 100nm 直徑之纖維狀碳混合，亦無法發揮粉體物性及電池特性中之顯著

效果。

[0010] 本發明之目的，係提供一種複合碳纖維，其係於樹脂等之基體不殘留凝聚體而容易分散，且賦予低電阻效果優異，於石墨化奈米碳纖維間及前述石墨化奈米碳纖維表面附近，前述多層奈米碳管均質地分散。

[用以解決課題之手段]

[0011] 本發明者們，爲了達成上述目的經銳意檢討。其結果，包含如以下般之態樣，而終至完成本發明。

[0012] 亦即，本發明係包含以下之態樣。

[1] 一種複合碳纖維，其係包含纖維徑 5nm 以上 30nm 以下之多層奈米碳管與纖維徑 50nm 以上且 300nm 以下之石墨化奈米碳纖維之複合碳纖維，其特徵爲在前述石墨化奈米碳纖維間及前述石墨化奈米碳纖維表面附近，前述多層奈米碳管均質地分散。

[2] 如[1]之複合碳纖維，其中，在壓縮密度 0.8g/cm^3 中壓縮密度比電阻，比在單獨以前述多層奈米碳管所測定之壓縮密度 0.8g/cm^3 中之壓縮密度比電阻更低，且比在單獨以前述石墨化奈米碳纖維所測定之壓縮密度 0.8g/cm^3 中之壓縮密度比電阻更低。

[0013] [3] 如[1]或[2]記載之複合碳纖維，其中前述多層奈米碳管之 C_0 值爲 0.680nm 以上且爲 0.690nm 以下，前述石墨化奈米碳纖維之 C_0 值爲 0.676nm 以上且爲 0.680nm 以下。

[4] 如[1]~[3]中任一項記載之複合碳纖維，其中前述多層奈米碳管之氧化起始溫度為 400°C 以上且為 550°C 以下，前述石墨化奈米碳纖維之氧化起始溫度為 600°C 以上且為 700°C 以下。

[5] 如[1]~[4]中任一項記載之複合碳纖維，其中前述多層奈米碳管的量係於複合碳纖維中 1 質量%以上且為 50 質量%以下。

[6] 如[1]~[5]中任一項記載之複合碳纖維，其係實質上並未包含凝聚尺寸 1 μm 以上之多層奈米碳管凝聚體。

[7] 如[1]~[6]中任一項記載之複合碳纖維，其係相對於以荷重 1000N 以上壓縮時之石墨化奈米碳纖維之密度 ρ_0 ，以同一荷重壓縮時之複合碳纖維之密度 ρ 的比 (ρ/ρ_0) 為 0.95 以上。

[0014] [8] 一種凝聚體，其係由前述[1]~[7]中任一項所記載之複合碳纖維所構成。

[9] 如[8]記載之由複合碳纖維所構成之凝聚體，其係藉由雷射繞射粒度測定，體積基準累積粒度分布中 50% 粒子徑 (D_{50}) 為 5 μm 以上且 20 μm 以下。

[10] 一種電池用電極，其係含有[1]~[9]中任一項所記載之複合碳纖維或複合碳纖維凝聚體。

[發明之效果]

[0015] 關於本發明一實施形態之複合碳纖維，其係

於樹脂等之基體不殘留凝聚體而容易分散，且賦予低電阻效果優異，含有該複合碳纖維作為導電性賦予劑於鋰二次電池之電極時，改善容量維持率等之電池特性。

【圖式簡單說明】

[0016]

[圖 1] 表示石墨化奈米碳纖維之電子掃描顯微鏡照片一例之圖（12k 倍）。

[圖 2] 表示多層奈米碳管之透射型電子顯微鏡照片一例之圖（照片中央 100k 倍、照片右上 500k 倍）。

[圖 3] 表示剛合成後之多層奈米碳管凝聚體之電子掃描顯微鏡照片一例之圖（照片中央 30 倍、照片右上 2k 倍）。

[圖 4] 表示石墨化奈米碳纖維之纖維徑分布之圖。

[圖 5] 表示多層奈米碳管之纖維徑分布之圖。

[圖 6] 表示多層奈米碳管、燒成奈米碳纖維及石墨化奈米碳纖維之熱分析結果之圖。

[圖 7] 表示複合碳纖維凝聚體之電子掃描顯微鏡照片一例之圖（左 20k 倍、右 2k 倍）。

[圖 8] 表示混合碳纖維凝聚體之電子掃描顯微鏡照片一例之圖（左 20k 倍、右 2k 倍）。

[圖 9] 表示複合碳纖維凝聚體之粒度分布之圖。

[圖 10] 表示壓密粉體之際的荷重與壓縮密度關係之圖。

[圖 11] 表示擴大在圖 10 中荷重 1600~2400N 之壓縮密度之圖。

[圖 12] 表示將複合碳纖維添加於電極之電子掃描顯微鏡照片一例之圖 (30k 倍:圖中、箭頭(細)所指示者為多層奈米碳管)。

[圖 13] 表示混合碳纖維添加於電極之電子掃描顯微鏡照片一例之圖 (30k 倍:圖中、箭頭(細)所指示者為多層奈米碳管、箭頭(粗)所指示者為多層奈米碳管凝聚體)。

[圖 14] 表示粉體電阻測定用晶胞之縱切面之圖。

【實施方式】

[0017] 關於本發明一實施形態之複合碳纖維，係由纖維徑 5nm 以上且 30nm 以下之多層奈米碳管、與纖維徑 50nm 以上且 300nm 以下之石墨化奈米碳纖維所構成者。於此，所謂「纖維徑 5nm 以上且 30nm 以下」，係意味著 99 個數%以上之纖維具有 5nm 以上且 30nm 以下範圍之纖維徑，所謂「纖維徑 50nm 以上且 300nm 以下」，係意味著 99 個數%以上之纖維具有 50nm 以上且 300nm 以下範圍之纖維徑。

本發明中，相對於纖維徑 50nm 以上且 300nm 以下之石墨化奈米碳纖維 100 質量份，纖維徑 5nm 以上且 30nm 以下之多層奈米碳管的量為 1 質量份以上 100 質量份以下，較佳為 5 質量份以上 90 質量份以下，更佳為 10 質量

份以上 80 質量份以下。

[0018] 關於本發明一實施形態之複合碳纖維，在壓縮密度 0.8g/cm^3 之壓縮密度比電阻，比在單獨前述多層奈米碳管所測定之壓縮密度 0.8g/cm^3 之壓縮密度比電阻更低，且以比在前述石墨化奈米碳纖維單獨所測定之壓縮密度 0.8g/cm^3 之壓縮密度比電阻更低為佳。關於本發明較佳實施形態之複合碳纖維，成為如此關係之壓縮密度比電阻，認為係因為多層奈米碳管與石墨化奈米碳纖維適度纏繞，無大的凝聚體，並均勻地分散，且形成綿密之導電網絡。

[0019] 本發明所使用之多層奈米碳管，藉由其合成法並未有特別限定，以藉由氣相法合成者為佳，以載持觸媒法合成者為更佳。

載持觸媒法，係使用載持觸媒金屬而成之觸媒於無機載體上，製造使碳源於氣相中反應之碳纖維之方法。

作為無機載體可列舉氧化鋁、氧化鎂、二氧化矽、二氧化鈦、碳酸鈣等。無機載體以粉粒狀為佳。作為觸媒金屬可列舉鐵、鈷、鎳、鉬、釩等。載持，係可藉由將包含觸媒金屬元素之化合物的溶液含浸於載體，並可藉由使包含觸媒金屬元素之化合物及包含構成無機載體之元素之化合物的溶液共沉澱，或藉由其他公知之載持方法進行。

作為碳源可列舉甲烷、乙烯、乙炔等。反應可在流通層、移動層、固定層等之反應容器內進行。反應容器內之溫度較佳為設定在 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 。為了將碳源供給於反應

容器可使用載送氣體。作為載送氣體，可列舉氫、氮、氬等。反應時間較佳為 5~120 分鐘。

[0020] 多層奈米碳管中，由碳六員環所構成之石墨烯片（Graphene sheet），相對於纖維軸，為平行捲繞之細管狀構造，相對於纖維軸，為垂直配列之血小板狀（Platelet）構造，相對於纖維軸，為具有斜的角度之捲繞人字形（Herringbone）構造。其中，細管狀構造於導電性、機械強度這點上為佳。

[0021] 多層奈米碳管之纖維徑，通常為 5nm 以上且 30nm 以下，較佳為 7nm 以上且 20nm 以下，更佳為 9nm 以上且 15nm 以下。纖維徑未滿 5nm 時，有難以將纖維一束一束分解使其分散之傾向。纖維徑超過 30nm 之纖維，有難以藉由載持觸媒法製作之傾向。

[0022] 多層奈米碳管之長寬比，較佳為 100 以上且 1000 以下。長寬比小時，纖維之間的纏繞度合變弱，有難以形成有效率之導電網絡之傾向。長寬比大時，纖維之間的纏繞度變強，有難以分散之傾向。

[0023] 多層奈米碳管之 BET 比表面積，較佳為 200 m^2/g 以上且 300 m^2/g 以下，更佳為 240 m^2/g 以上且 280 m^2/g 以下，再更佳為 250 m^2/g 以上且 270 m^2/g 以下。

[0024] 多層奈米碳管之 C_0 值，較佳為 0.680nm 以上且 0.690nm 以下。奈米碳管之 C_0 值小於 0.680nm 時，纖維之柔軟性消失，凝聚體有難以分解之傾向。

[0025] 多層奈米碳管之氧化起始溫度，較佳為 400°C

以上且 550°C 以下。所謂氧化起始溫度，係定義為熱天秤中，於空氣流通下以 10°C/分鐘昇溫至 1000°C 時，相對於初期之重量（積存量（Charge-in Quantity））減少 0.1% 重量之溫度。有氧化起始溫度越低，碳結晶中缺陷越多之傾向。

[0026] 在多層奈米碳管之壓縮密度 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 之壓縮密度比電阻較佳為 $0.014\Omega\text{cm}$ 以上且 $0.020\Omega\text{cm}$ 以下。多層奈米碳管壓縮密度比電阻小時，有失去纖維柔軟性之傾向。壓縮密度比電阻大時，導電賦予效果變低。

[0027] 本發明所使用之石墨化奈米碳纖維，藉由其合成法雖並未有特別限制，但以藉由氣相法合成者為佳，以浮動觸媒法合成，然後於惰性環境下，以 2000°C 以上進行熱處理而合成者為更佳。

浮動觸媒法，係於碳源之苯，將溶解觸媒源之二茂鐵及硫化合物之原料液或氣體化其者使用氫等載送氣體，導入加熱至 1000°C 以上之流通系反應爐，而得到碳纖維之方法。一般而言，於反應初期形成將觸媒金屬作為起點之中空管，決定碳纖維之大致的長度。然後，堆積熱分解碳於中空管表面，進行徑方向之成長，形成年輪狀之碳構造。據此，纖維徑之調整，係對反應中碳纖維上之熱分解碳的堆積量，亦即可藉由控制反應時間、環境中之原料濃度、反應溫度。藉由此反應所得到之奈米碳纖維，係因為藉由結晶性低之熱分解碳而被覆，故導電性有時為低。因此，為了提高碳纖維之結晶性，於氫等之惰性氣體環境下，以

800~1500℃進行熱處理，其次再以 2000~3000℃進行石墨化處理。石墨化處理可同時蒸發去除觸媒金屬，使奈米碳纖維之高純度化變為可能。

[0028] 藉由熱處理所得到之石墨化奈米碳纖維，可由粉碎機調整纖維的長度，或折斷分支狀碳纖維之枝。經由粉碎折斷枝之石墨化奈米碳纖維，因為纖維之間的干擾變低，可易於壓縮，又，亦可易於分散。

[0029] 石墨化奈米碳纖維之纖維徑，通常為 50nm 以上且 300nm 以下，較佳為 75nm 以上且 250nm 以下，更佳為 100nm 以上且 200nm 以下。纖維徑增大時，由於其纖維成長機制，纖維的長寬比變小。纖維徑大而長寬比變小時，由於每單位重量之纖維束數減少緣故，在樹脂等基體中有難以效率地形成網絡之傾向。另一方面，纖維徑小而長寬比變高時，有變得容易凝集而對樹脂等基體中之分散有困難的傾向。

[0030] 石墨化奈米碳纖維之 BET 比表面積，較佳為 $6\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以下，再更佳為 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0031] 石墨化奈米碳纖維之 C_0 值，較佳為 0.676nm 以上且 0.680nm 以下。石墨化奈米碳纖維之 C_0 值大於 0.680nm 時，有導電性降低之傾向。

[0032] 石墨化奈米碳纖維之氧化起始溫度，較佳為 600℃以上且 700℃以下。於氧化起始溫度未滿 600℃，石墨結晶有時無法完全發育。

[0033] 在石墨化奈米碳纖維之壓縮密度 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 之壓縮密度比電阻，較佳為 $0.006\Omega\text{cm}$ 以上且 $0.017\Omega\text{cm}$ 以下。將石墨化奈米碳纖維之壓縮密度比電阻定為未滿 $0.006\Omega\text{cm}$ 實為困難。另一方面，壓縮密度比電阻大於 $0.017\Omega\text{cm}$ 時，導電賦予效果變低。

[0034] 一般而言，因為奈米碳管極為容易凝集，即使混合奈米碳纖維與奈米碳管，凝聚尺寸 $1\mu\text{m}$ 以上之奈米碳管的凝聚體與奈米碳纖維成為個別存在的狀態（參照圖 8）。

在關於本發明一實施形態之複合碳纖維，前述石墨化奈米碳纖維表面及前述石墨化奈米碳纖維間中多層奈米碳管均質地分散。此分散狀態，如圖 7 所示，將解成鬆散狀態之奈米碳管的間隙貫通碳纖維，於該碳纖維之表面鬆解狀態之奈米碳管係如纏繞般的狀態。

在關於本發明一實施形態之複合碳纖維中之分散狀態與圖 8 所示之狀態完全不同，係極為特異之狀態。

[0035] 關於本發明一實施形態之複合碳纖維，實質上未包含凝聚尺寸 $1\mu\text{m}$ 以上之奈米碳管凝聚體。所謂「實質上未包含 $1\mu\text{m}$ 以上之奈米碳管凝聚體」，係指將複合碳纖維以電子掃描顯微鏡之 2k 倍任意 10 視野（1 視野之面積： $70\mu\text{m}\times 70\mu\text{m}$ ）觀察時，包含凝聚尺寸 $1\mu\text{m}$ 以上之奈米碳管凝聚體之視野為 1 視野以下。

[0036] 關於本發明一實施形態之複合碳纖維，例如可藉由如以下之方法得到。首先，於純水中添加多層奈米

碳管與石墨化奈米碳纖維並混合，而得到混合液。將該混合液以泵壓入於高壓分散裝置之粉碎噴嘴中而得到糊。混合液藉由以超高速通過噴嘴並由於亂流而產生強烈剪斷力，以其剪斷力分解多層奈米碳管凝聚體並與石墨化奈米碳纖維均勻地混合。混合液之固體含量濃度（多層奈米碳管與石墨化奈米碳纖維之濃度）以 5 質量%以下為佳。固體含量濃度超過 5 質量%時，因為混合液之黏度上昇，而有難以效率地進行多層奈米碳管凝聚體粉碎之傾向。尚，添加分散劑於混合液時，因為從複合碳纖維變成難以去除，故以不使用分散劑為佳。

[0037] 作為高壓分散裝置，例如可列舉吉田機械興行公司製 Nanovater、杉野機械公司製 Starburst、Advanced Nano Technology 公司之 Nano Maker 等。對噴嘴之注入壓力以 100MPa 以上且 250MPa 以下為佳。又，對噴嘴之溶液的注入通過次數以 5 次以下為佳。注入通過次數多於 5 次時，有容易產生多層奈米碳管及石墨化奈米碳纖維之短纖維化與再凝集之傾向。

[0038] 其次，乾燥所得到之漿料並進行粉末化。作為乾燥手法，可列舉噴霧乾燥、凍結乾燥、滾筒乾燥、氣流乾燥、熱風乾燥、真空乾燥等。乾燥溫度，因應乾燥機種類而適當設定。乾燥係藉由以 Karl Fischer 法之水分測定進行至含水率為 0.5 質量%以下為佳。乾燥後，如有必要以進行解體為佳。作為解體方法，以利用錘子等衝擊力之粉碎機、利用被解體物彼此之碰撞的噴射磨機等為佳。

[0039] 如此進行所得到之複合碳纖維凝聚體的大小，以使用雷射繞射·散射法之粒度分布測定裝置所測定之體積基準粒度分布中之 50% 粒子徑 D_{50} 係 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下者為佳。

[0040] 關於本發明一實施形態之複合碳纖維，以相對於以荷重 1000N 以上壓縮時之石墨化奈米碳纖維的密度 ρ_0 ，以同一荷重壓縮時之複合碳纖維之密度 ρ 的比 (ρ/ρ_0) 係 0.95 以上為佳。石墨化奈米碳纖維本身，由於長寬比小，且因為纖維之間的相互作用薄弱，對於荷重可易於使其壓縮變形。另一方面，因為多層奈米碳管為高長寬比，形成微米級之凝聚體。凝聚體由於如橡膠般反彈，故不施予大荷重時，無法達到與石墨化奈米碳纖維相同密度。

[0041] 不包含由多層奈米碳管所構成之凝聚體之複合碳纖維的荷重-壓縮密度曲線，與單獨以石墨化奈米碳纖維所觀察到之荷重-壓縮密度曲線幾乎相同。亦即，相對於以荷重 1000N 以上壓縮時之石墨化奈米碳纖維的密度 ρ_0 ，以同一荷重壓縮時之複合碳纖維之密度 ρ 的比 (ρ/ρ_0) 為 0.95 以上。

存在多層奈米碳管凝聚體之複合碳纖維的荷重-壓縮密度曲線，從單獨以石墨化奈米碳纖維所觀察到之荷重-壓縮密度曲線偏離。亦即，以相對於以荷重 1000N 以上壓縮時之石墨化奈米碳纖維的密度 ρ_0 ，以同一荷重壓縮時之複合碳纖維之密度 ρ 的比 (ρ/ρ_0) 未滿 0.95。

惟，粉末中多層奈米碳管之存在比率未滿 5 質量% 時，僅以此方法無法判斷凝聚體的有無。據此，有必要與粉體之電子掃描顯微鏡觀察合併評價。

[0042] 關於本發明一實施形態之複合碳纖維，在壓縮密度 0.8g/cm^3 之壓縮密度比電阻較佳為 $0.005\Omega\text{cm}$ 以上且 $0.015\Omega\text{cm}$ 以下。又，關於本發明一實施形態之複合碳纖維，在壓縮密度 0.8g/cm^3 之壓縮密度比電阻，比在單獨以前述多層奈米碳管所測定之壓縮密度 0.8g/cm^3 之壓縮密度比電阻更低，且以比在單獨以前述石墨化奈米碳纖維單獨所測定之壓縮密度 0.8g/cm^3 之壓縮密度比電阻更低為佳。

[0043] 關於本發明一實施形態之複合碳纖維，因為具有作為導電助劑之機能，可適合用在電池之正極及/或負極。例如電池之正極，係由正極活性物質、導電助劑及黏結劑所構成。例如電池之負極，係由負極活性物質、導電助劑及黏結劑所構成。

[0044] 正極活性物質，係於鋰系電池中，已知作為正極活性物質，可從以往公知之材料（可儲存·釋放鋰離子之材料）當中，適當選擇一種或二種以上之任意者來使用。此等之中，適合為可儲存·釋放鋰離子之含有鋰之金屬氧化物。作為此含有鋰金屬氧化物，可列舉包含鋰元素、與選擇自 Co、Mg、Cr、Mn、Ni、Fe、Al、Mo、V、W 及 Ti 等中至少一種之元素之複合氧化物。

[0045] 負極活性物質，係於鋰系電池中，已知作為

負極活性物質，可從以往公知之材料（可儲存·釋放鋰離子之材料）當中，適當選擇一種或二種以上之任意者來使用。例如作為可儲存·釋放鋰離子之材料，可列舉碳材料、Si 及 Sn 之任一者、或包含此等中至少一種之合金或氧化物等。此等之中以碳材料為佳。作為前述碳材料，作為代表例可列舉藉由熱處理天然石墨、石油系及煤炭系焦炭而製造之人造石墨；碳化樹脂之硬質碳、中間相瀝青系碳材料等。天然石墨或人造石墨，從電池容量增大的觀點來看，以從藉由粉末 X 光繞射之（002）繞射線所算出之面間隔 d_{002} 為 0.335~0.337nm 為佳。作為負極活性物質除了碳材料之外，Si 及 Sn 各自以單體使用、或使用包含 Si 及 Sn 至少一種之合金、可採用各自之氧化物。

[0046] 作為導電助劑，除了關於本發明之複合碳纖維以外，例如可併用乙炔黑、爐黑、科琴黑等之碳黑系導電性材料。亦可乾摻（Dry blend）碳黑系導電性材料與複合碳纖維，於電極漿料製備時將其添加。複合碳纖維與碳黑系導電性材料之混合比率，以 10:90~70:30 為佳，更佳為 20:80~50:50。又，所謂乾摻，係使用諾塔混合機或行星攪拌機等以乾式狀態均勻混合即可，混合裝置或混合條件並未特別限定。

[0047] 作為黏結劑，可使用適當選擇自以往公知之材料，作為鋰系電池用電極之黏結劑。作為如此之黏結劑，例如可列舉聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-

四氟乙烯共聚合物等之含有氟之高分子聚合物、苯乙烯-丁二烯共聚合膠（SBR）等。

[實施例]

[0048] 以下顯示本發明之實施例，更具體說明本發明。尚，此等單單僅為用以說明之例示，本發明並非藉由此等而被任何制限者。

[0049] 多層奈米碳管及奈米碳纖維之特性等如以下般進行測定。

[0050]

[電子掃描顯微鏡觀察]

將試料粉末附著於碳膠帶，將經金蒸鍍者作為觀察試料，以日本電子公司製 JSM-6390 進行觀察。

（分散狀態）

電子掃描顯微鏡中以 20k 倍觀察 10 視野，判斷分解為鬆散狀態之奈米碳管之間隙貫通奈米碳纖維，於該奈米碳纖維之表面附近，分解狀態之奈米碳管成如纏繞般之狀態。觀察到 10 視野中 8 視野以上為上述分散狀態時，作為「石墨化奈米碳纖維表面及前述石墨化奈米碳纖維間中多層奈米碳管均質地分散」，則於表 2 記為「良好」。觀察到 10 視野中未滿 2 視野為上述分散狀態，作為「石墨化奈米碳纖維表面及前述石墨化奈米碳纖維間中多層奈米碳管未均質地分散」，則於表 2 記為「不佳」。又，觀察到 10 視野中 2 視野以上而未滿 7 視野為上述分散狀態

時，作為「石墨化奈米碳纖維表面及前述石墨化奈米碳纖維間中多層奈米碳管為概略均質地分散」，則評價為「大致良好」。1 視野為 $70\mu\text{m}\times 70\mu\text{m}$ 。

[0051]

(凝聚尺寸 $1\mu\text{m}$ 以上奈米碳管凝聚體的有無)

電子掃描顯微鏡中以 2k 倍 10 視野觀察，包含凝聚尺寸 $1\mu\text{m}$ 以上之奈米碳管凝聚體之視野係 10 視野中為 1 視野以下時，作為「實質上未包含凝聚尺寸 $1\mu\text{m}$ 以上之奈米碳管凝聚體」，則於表 2 記為「無」。包含凝聚尺寸 $1\mu\text{m}$ 以上之奈米碳管凝聚體之視野係 10 視野中為 2 視野以上時，作為「實質上包含凝聚尺寸 $1\mu\text{m}$ 以上之奈米碳管凝聚體」，則於表 2 記為「有」。1 視野為 $70\mu\text{m}\times 70\mu\text{m}$ 。

尚，以 2k 倍觀察時確認為微米級之球狀物時，以 10k 以上之倍率再觀察該球狀物，再確認其是否為多層奈米碳管之凝聚體。

[0052]

(奈米碳纖維之纖維徑)

在電子掃描顯微鏡以 20k 倍計測纖維 100 束以上之徑，平均該等作為纖維徑。

(奈米碳纖維之纖維長)

在電子掃描顯微鏡以 10k 倍以上全景攝影纖維，準備可測定纖維兩端之視野。計測纖維 100 束以上之長度，平均該等作為纖維長。

[0053]

[透射型電子顯微鏡觀察]

於乙醇中收集少量試料粉末，藉由超音波照射使其分散。使其保持在碳微電網（Carbon micro grid）（附支持膜）。將其作為觀察試料，以日立製作所公司製 9500 進行觀察。

（多層奈米碳管之纖維徑）

在透射型電子顯微鏡以 100k 倍計測纖維 100 束以上之徑，平均該等作為纖維徑。

（多層奈米碳管之纖維長）

在透射型電子顯微鏡以 100k 倍以上全景攝影纖維，準備可測定纖維兩端之視野。計測纖維 50 束以上之長度，平均該等作為纖維長。

[0054]

（壓縮密度比電阻、荷重-壓縮密度曲線）

使用圖 14 所示之測定治具。晶胞 4，具備以平面積 $(1 \times 4) \text{ cm}^2$ 、深度 10cm 之樹脂製，於被測定物 5 用以流通電流之銅板製之電流端子 3、與於途中之電壓測定用端子 1。加入一定量試料於晶胞 4，從上部施加力量於壓縮桿 2 而壓縮試料。流通 0.1A 電流於試料，於容積密度 0.8 g/cm^3 之時點，讀取從容器底部插入 2 個電壓測定用端子 1 之 2.0cm 間的電壓，由以下之式算出比電阻 R。

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

式中，R 為比電阻 [$\Omega \text{ cm}$]，D 為粉體電流方向之截面

積（深度×寬度）=10d[cm²]，E 為端子間電壓[V]。

此比電阻由於加壓條件而變化，低加壓時雖顯示高比電阻，隨著增加加壓，比電阻變低。於某加壓值以上則幾乎成爲定值。於本實施例，將容積密度壓縮至 0.8g/cm³ 時之比電阻作爲壓縮密度比電阻。

[0055] 於壓縮密度比電阻之測定時，讀取在荷重 2000N 之壓縮密度 ρ 的數據，算出與構成前述碳纖維之奈米碳纖維單獨在同荷重下之壓縮密度 ρ_0 的比（ ρ/ρ_0 ）。

[0056]

（比表面積）

求出在使用 Yuasa Ionics 公司製 NOVA1000 之液體氮溫度下（77K）之氮氣吸附量，以 BET 法算出。

[0057]

（C₀ 測定）

使用試料水平型多目的 X 光繞射裝置（Ultima IV、理學公司製），依照學振法（最新碳材料實驗技術（分析·解析編）、碳材料學會編），將矽粉末作爲內部標準來實施測定。

[0058]

（熱分析）

於熱分析使用精工電子納米科技公司製之 EXSTAR6000TG/DTA。載放 10mg 試料於白金鍋上，熱分析測定條件爲空氣 100ml/分鐘流通下、10°C/分鐘昇溫至 1000°C。

[0059]

(多層奈米碳管、奈米碳纖維中之金屬濃度)

收集試料 20 ~ 40mg 於鐵氟龍製燒杯，添加硫酸 2ml，載放鐵氟龍製錶玻璃，載放在設定 300°C 之陶瓷加熱器上加熱 30 分鐘。其次放冷 5 分鐘左右。於此添加硝酸 0.5ml 再進一步加熱。以目視看不見內容物為止返覆添加前述硝酸。將其冷卻至室溫，添加純水約 20ml、及 50%-氟酸 0.5ml，於 60 ~ 70°C 之熱板上加熱 2 小時。將燒杯之內容物移轉至聚丙烯製容器並定容量在 50ml，由 ICP 發光分析裝置（精工電子納米科技公司製 Vista-PRO）定量鐵與鋁。

[0060]

(粒度測定)

將秤重之試料 0.007g 置入加有純水 20ml 之燒杯，滴下氫核（Triton）稀釋液（100 倍純水稀釋）0.2g 於此。將前述燒杯以超音波分散機處理 5 分鐘。然後，加入純水 30ml 於燒杯再度以超音波分散機處理 3 分鐘。由日機裝公司製 Micro trackHRA 測定分散液之粒度。

[0061]

(水分測定)

加入試料於流通氮氣之 200°C 加熱爐，將流通之氮氣導入卡爾·費歇爾水分測定儀（平沼產業公司製 AQ-2200F）之測定晶胞，測定水分。將滴定終點為止之積分值作為含水量。

[0062]

(多層奈米碳管)

製造例 1 (觸媒製備)

將氫氧化鋁 (昭和電工公司製 HIGILITE (註冊商標) M-43) 於空氣流通之環境下以 850°C、2 小時熱處理，製備載體。

加入純水 50g 於 300ml 高型燒杯，並於其添加載體 4.0g 使其分散，而製備載體漿料。

加入純水 16.6g 於 50ml 燒杯，並於其添加七鉬酸六銨四水合物 (純正化學公司製) 0.32g 並使其溶解。然後，添加硝酸鐵 (III) 九水合物 (關東化學公司製) 7.23g 使其溶解而製備觸媒溶液。

又，加入純水 32.7g 於其他 50ml 燒杯，並於其添加碳酸銨 (關東化學公司製) 8.2g 並使其溶解而製備 pH 調整液。

於置入載體漿料之高型燒杯放入攪拌子，載放於磁力攪拌器上並攪拌。一邊以 pH 計管理將前述漿料之 pH 維持在 6.0 ± 0.1 ，一邊各別將觸媒溶液及 pH 調整液以巴斯德吸管滴下於載體漿料。將觸媒溶液全量投入載體漿料需要 15 分鐘。將高型燒杯之內容物以濾紙 (5C) 分離，散布純水 50g 於濾紙上之餅塊並洗淨。將洗淨之過濾餅塊轉移磁性皿，將其於 120°C 之熱風乾燥器乾燥 6 小時。將所得之乾燥物以乳鉢粉碎，得到多層奈米碳管合成用觸媒。

[0063]

製造例 2 (多層奈米碳管之合成：MWCNT)

將製造例 1 所得到之觸媒 1.0g 載放於石英舟皿。將此置於橫型管狀爐 (石英管：內徑 50mm、長度 1500mm、均熱帶 600mm) 內之中央。一邊以 500ml/分鐘氮氣流通於該橫型管狀爐，一邊耗 30 分鐘昇溫至 680°C。然後，停止氮氣之供給，將乙烯與氫之混合氣體 (乙烯濃度 50 體積%) 以 2000ml/分鐘流通，使其反應 20 分鐘，合成多層奈米碳管。停止混合氣體之供給，供給氮氣，冷卻至室溫，將多層奈米碳管從爐取出。

將纖維形狀及粉體物性表示於表 1。將透射型電子顯微鏡照片表示於圖 2、將凝聚體之電子掃描顯微鏡照片表示於圖 3、將纖維徑分布表示於圖 5。

[0064]

製造例 3 (多層奈米碳管之粉碎：MWCNT 粉碎品)

使用 Seishin 企業公司製噴射磨機 STJ-200，以推噴嘴嘴壓 0.64MPa、滑動噴嘴嘴壓 0.60MPa 之條件，將於製造例 2 所合成之多層奈米碳管以 6kg/h 供給並粉碎。在凝聚體之體積基準累積粒度分布之 50% 粒子徑 D_{50} 為 10 μ m。

將纖維形狀及粉體物性表示於表 1、將熱分析之結果表示於圖 6、將荷重與壓縮密度之關係表示於圖 10、11。

[0065]

製造例 4 (奈米碳纖維之合成)

準備由內徑 370mm、長度 2000mm 之反應管與加熱器

所構成之反應器。配置用以供給原料之 2 流體混合噴嘴於反應管上部，配置輸送帶於反應管之下部，連接於設置袋式過濾器之槽。通過袋式過濾器之可燃性氣體以焚化爐使其燃燒。

將二茂鐵 0.49kg 與硫 0.01kg 溶解於苯 13.5kg，製備原料液（原料液中之二茂鐵 3.5 質量%、硫 0.08 質量%）。

將製備之前述原料液以 360g/分鐘、氫以 700NL/分鐘供給，以 2 流體噴嘴將原料液噴霧於反應管內，使其通過於 1300℃加熱之反應爐內合成碳纖維。供給 2 小時原料之後，停止原料液及氫之供給，趕出供給氮之可燃性氣體。

[0066]

製造例 5（奈米碳纖維之燒成：燒成 CNF）

將由製造例 4 所得到之奈米碳纖維填充 80g 於石墨坩堝（外徑 100mm、內徑 85mm、長度 200mm），設置於燒成爐（內徑 120mm）。於氫環境下耗費 4 小時昇溫至 1200℃，保持 1 小時去除附著於奈米碳纖維之焦油分。燒成後，將從石墨坩堝回收之燒成奈米碳纖維以榨汁攪拌機（Panasonic 公司製纖維攪拌機 MX-X57）1 分鐘解體。

將纖維形狀及粉體物性表示於表 1。將熱分析之結果表示於圖 6。

[0067]

製造例 6（奈米碳纖維之石墨化：石墨化 CNF）

將由製造例 5 所得到之燒成奈米碳纖維填充於石墨坩

塢，設置於高頻率加熱爐（內徑 120mm）。於氬環境下耗費 4 小時昇溫至 2800°C，保持 1 小時並石墨化奈米碳纖維。石墨化處理後，將從石墨坩堝回收之石墨化奈米碳纖維在躍進機械製作所公司製氣流粉碎機 KV-3 實驗單元，以迴轉數 5000rpm 進行粉碎。

將纖維形狀及粉體物性表示於表 1。將電子掃描顯微鏡照片表示於圖 1、將纖維徑分布表示於圖 4、將熱分析之結果表示於圖 6、將荷重與壓縮密度之關係表示於圖 10 及 11。

[0068]

[表 1]

表 1

		製造例			
		2	3	5	6
		MWCNT	MWCNT 粉碎品	燒成 CNF	石墨化 CNF
纖維徑(nm)		10	10	180	180
纖維長(μm)		4.5	4.0	7.5	7.2
長寬比		450	400	42	40
壓縮密度比電阻(Ω cm)		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
氧化起始溫度(°C)		460	460	510	660
雜質	Fe (ppm)	12000	12000	14000	10
	Mo (ppm)	2000	2000	N.D.	N.D.

[0069]

實施例 1

加入純水 1470g 與攪拌子於 2L 燒杯，載放於磁力攪

拌器上。秤重由製造例 6 所得到之石墨化奈米碳纖維 29.4g 與由製造例 3 所得到之多層奈米碳管粉碎品 0.6g，投入於純水並攪拌 5 分鐘。然後，投入前述混合液於吉田機械興行公司製 Nanovater 之槽。

[0070]

(高壓分散處理)

將槽內之混合液以壓送泵移送至漿料泵，以漿料泵對直式噴嘴（噴嘴徑 190 μ m）以 150MPa 壓入。將以直式噴嘴高壓分散處理之液使其通過熱交換器並回收於 2L 之燒杯。對混合液之直式噴嘴之通過次數為 1 次。

將高壓分散處理之液，於藉由水流泵之減壓條件在設置濾紙（5C）之布氏漏斗進行過濾。濾紙上之餅塊狀固形物開裂，從減壓狀態（-750mmHg）至接近大氣壓（-150mmHg）之時間點終止過濾。

將所得到之餅塊狀固形物置入磁性皿，使用設定為 150 $^{\circ}$ C 之熱風乾燥機乾燥 9 小時。

乾燥凝集之複合碳纖維以榨汁攪拌機解體 1 分鐘，而得到複合碳纖維。1 μ m 以上之凝聚體之有無及粉體物性表示於表 2。

[0071]

實施例 2

加入純水 1470g 與攪拌子於 2L 燒杯，載放於磁力攪拌器上。秤重由製造例 6 所得到之石墨化奈米碳纖維 27.0g 與由製造例 3 所得到之多層奈米碳管粉碎品 3.0g，

投入於純水並攪拌 5 分鐘。然後，投入前述混合液於吉田機械興行公司製 Nanovater 之槽。

將前述混合液與實施例 1 以相同手法進行高壓分散處理、固液分離、其次使其乾燥而得到複合碳纖維。1 μ m 以上之凝聚體之有無及粉體物性表示於表 2。所得到之複合碳纖維之電子掃描顯微鏡照片表示於圖 7。粒度分布表示於圖 9。又，荷重與壓縮密度之關係表示於圖 10 及 11。

[0072]

實施例 3

加入純水 1470g 與攪拌子於 2L 燒杯，載放於磁力攪拌器上。秤重由製造例 6 所得到之石墨化奈米碳纖維 24.0g 與由製造例 3 所得到之多層奈米碳管粉碎品 6.0g，投入於純水並攪拌 5 分鐘。然後，投入前述混合液於吉田機械興行公司製 Nanovater 之槽。

將前述混合液與實施例 1 以相同手法進行高壓分散處理、固液分離、其次使其乾燥而得到複合碳纖維。1 μ m 以上之凝聚體之有無及粉體物性表示於表 2。

[0073]

比較例 1

加入純水 1470g 與攪拌子於 2L 燒杯，載放於磁力攪拌器上。秤重由製造例 5 所得到之燒成奈米碳纖維 27.0g 與由製造例 3 所得到之多層奈米碳管粉碎品 3.0g，投入於純水並攪拌 5 分鐘。然後，投入前述混合液於吉田機械興行公司製 Nanovater 之槽。

將前述混合液與實施例 1 以相同手法進行高壓分散處理、固液分離、其次使其乾燥而得到複合碳纖維。1 μ m 以上之凝聚體之有無及粉體物性表示於表 2。

[0074]

比較例 2

加入純水 1470g 與攪拌子於 2L 燒杯，載放於磁力攪拌器上。秤重由製造例 5 所得到之燒成奈米碳纖維 24.0g 與由製造例 3 所得到之多層奈米碳管粉碎品 6.0g，投入於純水並攪拌 5 分鐘。然後，投入前述混合液於吉田機械興行公司製 Nanovater 之槽。

將前述混合液與實施例 1 以相同手法進行高壓分散處理、固液分離、其次使其乾燥而得到複合碳纖維。1 μ m 以上之凝聚體之有無及粉體物性表示於表 2。

[0075]

比較例 3

秤重由製造例 6 所得到之石墨化奈米碳纖維 4.9g 與由製造例 3 所得到之多層奈米碳管粉碎品 0.1g，以榨汁攪拌機混合 1 分鐘，而得到混合碳纖維。1 μ m 以上之凝聚體之有無及粉體物性表示於表 2。

[0076]

比較例 4

秤重由製造例 6 所得到之石墨化奈米碳纖維 4.5g 與由製造例 3 所得到之多層奈米碳管粉碎品 0.5g，以榨汁攪拌機混合 1 分鐘，而得到混合碳纖維。1 μ m 以上之凝聚體

之有無及粉體物性表示於表 2。

所得到之混合碳纖維之電子掃描顯微鏡照片表示於圖 8。荷重與壓縮密度之關係表示於圖 10 及 11。於石墨化奈米碳纖維之間隙未存在分解之多層奈米碳管，係點在由 $4\mu\text{m}$ 以上之多層奈米碳管所構成之凝聚體。

[0077]

[表 2]

表2

	實施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
CNF							
石墨化 CNF	98	90	80	-	-	98	90
燒成 CNF	-	-	-	90	80	-	-
MWCNT							
MWCNT 粉碎品	2	10	20	10	10	2	10
混合方法	高壓分散	高壓分散	高壓分散	高壓分散	高壓分散	混合機混合	混合機混合
分散狀態	良好	良好	良好	良好	良好	不佳	不佳
$1\mu\text{m}$ 以上之凝聚體	無	無	無	無	無	有	有
ρ (g/cm^3) @2000N	0.729	0.724	0.702	0.448	0.449	0.711	0.694
ρ/ρ_0 @2000N	0.99	0.98	0.95	1.05	1.05	0.97	0.94
壓縮密度比電阻 (Ωcm)	0.0146	0.0123	0.0120	0.0359	0.0311	0.0136	0.0124
50% 粒徑 (μm)	9	13	16	14	18	8	9

[0078] 電池評價如以下般進行。

(Li 離子電池試驗晶胞之製造 (層合晶胞))

如下述般進行製造層合晶胞。尚以下之操作係於露點 -80°C 以下之乾燥氬環境下實施。

透過分離器 (聚丙稀製微多孔性薄膜 (CELGARD 公司製、CELGARD2400)、 $25\mu\text{m}$) 使正極·負極對向，作成層合體。所得到之層合體以鋁層合包住，熱封三邊。然

後，注入電解液於此，進行真空密封成爲試驗用晶胞。

[0079]

(電解液)

溶劑係 2 體積份之 EC (乙稀碳酸酯) 及 3 體積份之 EMC (碳酸甲基乙酯) 的混合液，電解質爲 1.0 莫耳/升之 LiPF_6 。又，包含 1 質量%之 VC (碳酸伸乙稀酯) 作爲添加劑。

[0080]

(大電流負荷試驗 (層合晶胞))

首先從靜止電位 (Resting potential) 至 3.6V 以相當 0.2C 之電流進行定電流充電，其次藉由 3.6V 進行定電壓充電，電流值於相當 1/20C 低下之時間點使其停止充電。

其次，以相當 0.2C，相當 7.0C 及相當 10.0C 之電流值分別進行定電流放電，並以電壓 2.5V 截斷。

以相對於相當 0.2C 電流值之放電容量，將於相當 7.0C 之電流值之放電容量比例及相當於 10.0C 電流值之放電容量的比例，作爲 7C 容量比及 10C 容量比 (放電容量保持率) 。

[0081]

實施例 4

以下表示正極樣品之製造方法。

使磷酸鐵鋰 (LFP (LiFePO_4) : 平均粒子徑 : $2\mu\text{m}$) 與藉由實施例 1 所得到之複合碳纖維與乙炔黑之質量比成爲如 94.7:2.1:3.2 般，取出秤重合計爲 200g，使用

TKHIVIS MIX (2P-03 型、PRIMIX (股) 製) 進行乾式混合。聚偏二氟乙烯以固體含量成爲 5 質量%般加入聚偏二氟乙烯之 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液 (KF-聚合物 (L#1320) 吳羽化學工業公司製) 於此，並混練。進而，於此一邊加入 N-甲基-2-吡咯烷酮一邊混練，得到具有最合適塗佈黏度之漿料。

使用自動塗佈機將該漿料塗佈於鋁箔上，於 100°C 乾燥。其次，在真空乾燥機 (100°C) 進行乾燥。然後，使用沖孔、單軸沖壓機進行沖壓成特定之大小 (電極密度 2.0g/cm^3)。

[0082] 接著表示負極樣品之作成方法。

使負極活性物質 (SCMG (註冊商標)：昭和電工股份有限公司製、平均粒子徑： $6\mu\text{m}$) 與乙炔黑與纖維狀碳 (VGCF-H：昭和電工公司製) 之質量比成爲如 97.3:2.2:0.5 般，取出秤重合計 200g，使用 TKHIVIS MIX 進行乾式混合。聚偏二氟乙烯以固體含量成爲如 5 質量%般加入聚偏二氟乙烯之 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液 (KF-聚合物 (L#9130) 吳羽化學工業公司製) 於此，並混練。進而，於此一邊加入 N-甲基-2-吡咯烷酮一邊混練，得到具有最合適塗佈黏度之漿料。

將該漿料使用自動塗佈機塗佈於銅箔上，於 90°C 乾燥。其次，在真空乾燥機 (90°C) 進行乾燥。然後，使用沖孔、單軸沖壓機進行沖壓成特定之大小 (電極密度 1.3g/cm^3)。

電池之評價結果表示於表 3。

[0083]

實施例 5

除了將由實施例 1 所得到之複合碳纖維變更爲由實施例 2 所得到之複合碳纖維之外，其他與實施例 4 以相同之手法製造正極樣品，實施電池評價。電池之評價結果表示於表 3。將電極之電子掃描顯微鏡照片表示於圖 12。瞭解到在電極中，正極、碳黑、多層奈米碳管、石墨化奈米碳纖維爲均勻地分散。

[0084]

實施例 6

除了將由實施例 1 所得到之複合碳纖維變更爲由實施例 3 所得到之複合碳纖維之外，其他與實施例 4 以相同之手法製造正極樣品，實施電池評價。電池之評價結果表示於表 3。

[0085]

比較例 5

除了將由實施例 1 所得到之複合碳纖維變更爲由比較例 1 所得到之複合碳纖維之外，其他與實施例 4 以相同之手法製造正極樣品，實施電池評價。電池之評價結果表示於表 3。

[0086]

比較例 6

除了將由實施例 1 所得到之複合碳纖維變更爲由比較

例 2 所得到之複合碳纖維之外，其他與實施例 4 以相同之手法製造正極樣品，實施電池評價。電池之評價結果表示於表 3。

[0087]

比較例 7

除了將由實施例 1 所得到之複合碳纖維變更爲由比較例 3 所得到之混合碳纖維之外，其他與實施例 4 以相同之手法製造正極樣品，實施電池評價。電池之評價結果表示於表 3。

[0088]

比較例 8

除了將由實施例 1 所得到之複合碳纖維變更爲由比較例 4 所得到之混合碳纖維之外，其他與實施例 4 以相同之手法製造正極樣品，實施電池評價。電池之評價結果表示於表 3。將電極之電子掃描顯微鏡照片表示於圖 13。瞭解到在電極中，多層奈米碳管凝聚體爲偏在的樣子。

[0089]

比較例 9

除了將由實施例 1 所得到之複合碳纖維變更爲由製造例 6 所得到之石墨化奈米碳纖維之外，其他與實施例 4 以相同之手法製造正極樣品，實施電池評價。電池之評價結果表示於表 3。

[0090]

比較例 10

除了將由實施例 1 所得到之複合碳纖維變更為由製造例 3 所得到之多層奈米碳管之外，其他與實施例 4 以相同之手法製造正極樣品，實施電池評價。電池之評價結果表示於表 3。

[0091]

[表 3]

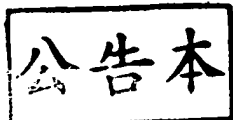
表3

		容量維持率(%) 對0.2C容量比	
		7C	10C
實 施 例	4	55	30
	5	60	40
	6	65	50
比 較 例	5	5	1
	6	8	1
	7	30	5
	8	50	15
	9	22	2
	10	30	5

【符號說明】

[0092]

- 1：電壓測定用端子
- 2：壓縮桿
- 3：銅板製之電流端子
- 4：樹脂製之晶胞
- 5：被測定物



發明摘要

※申請案號：102123819

※申請日：102年07月03日

※IPC分類：

C01B 31/04 (2005.01)

B82Y 30/00 (2011.01)
40/00

H01M 4/62 (2005.01)

【發明名稱】(中文/英文)

複合碳纖維

Composite carbon fiber

【中文】

本發明之課題係提供一種複合碳纖維，其係於樹脂等之基體不殘存凝聚體，容易分散且可賦予低電阻，其特徵為於石墨化奈米碳纖維間及前述石墨化奈米碳纖維表面附近，前述多層奈米碳管為均質地分散。

解決課題的手段為一種複合碳纖維，其係包含纖維徑 5nm 以上且 30nm 以下之多層奈米碳管與纖維徑 50nm 以上且 300nm 以下之石墨化奈米碳纖維之複合碳纖維，其特徵為於前述石墨化奈米碳纖維間及前述石墨化奈米碳纖維表面附近，前述多層奈米碳管為均質地分散。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(7)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種複合碳纖維，其係包含纖維徑 5nm 以上 30nm 以下且氧化起始溫度為 400°C 以上且 550°C 以下之多層奈米碳管與纖維徑 50nm 以上且 300nm 以下且氧化起始溫度為 600°C 以上且 700°C 以下之石墨化奈米碳纖維之複合碳纖維，其特徵為在所述石墨化奈米碳纖維間及所述石墨化奈米碳纖維表面附近，前述多層奈米碳管均質地分散。

2. 如請求項 1 之複合碳纖維，其中，在壓縮密度 0.8 g/cm³ 中壓縮密度比電阻，比在單獨以前述多層奈米碳管所測定之壓縮密度 0.8g/cm³ 中之壓縮密度比電阻更低，且比在單獨以前述石墨化奈米碳纖維所測定之壓縮密度 0.8 g/cm³ 中之壓縮密度比電阻更低。

3. 如請求項 1 或 2 之複合碳纖維，其中，前述多層奈米碳管之 C₀ 值為 0.680nm 以上且 0.690nm 以下，前述石墨化奈米碳纖維之 C₀ 值為 0.676nm 以上且 0.680nm 以下。

4. 如請求項 1 或 2 之複合碳纖維，其中，前述多層奈米碳管之量，於複合碳纖維中為 1 質量%以上且 50 質量%以下。

5. 如請求項 1 或 2 之複合碳纖維，其係實質上並未包含凝聚尺寸 1μm 以上之多層奈米碳管凝聚體。

6. 如請求項 1 或 2 之複合碳纖維，其係相對於以荷重 1000N 以上壓縮時之石墨化奈米碳纖維之密度 ρ_0 ，以同一荷重壓縮時之複合碳纖維之密度 ρ 的比 (ρ/ρ_0) 為

0.95 以上。

7. 一種凝聚體，其係由請求項 1~6 中任一項所記載之複合碳纖維所構成。

8. 如請求項 7 之由複合碳纖維所構成之凝聚體，其係藉由雷射繞射粒度測定，體積基準累積粒度分布中 50% 粒子徑 (D_{50}) 為 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。

9. 一種電池用電極，其係含有請求項 1~8 中任一項所記載之複合碳纖維或複合碳纖維凝聚體。