

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4037943号  
(P4037943)

(45) 発行日 平成20年1月23日(2008.1.23)

(24) 登録日 平成19年11月9日(2007.11.9)

(51) Int.C1.

F 1

<b>D01F</b>	<b>9/14</b>	<b>(2006.01)</b>	D01F	9/14	
<b>D04H</b>	<b>1/42</b>	<b>(2006.01)</b>	D04H	1/42	E
<b>HO1B</b>	<b>1/04</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1B	1/04	
<b>HO1M</b>	<b>10/39</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1M	10/39	B

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-323217

(22) 出願日

平成9年11月25日(1997.11.25)

(65) 公開番号

特開平11-158737

(43) 公開日

平成11年6月15日(1999.6.15)

審査請求日

平成16年11月24日(2004.11.24)

(73) 特許権者 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(74) 代理人 100123788

弁理士 宮崎 昭夫

(74) 代理人 100120628

弁理士 岩田 慎一

(74) 代理人 100127454

弁理士 緒方 雅昭

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 輝之

(74) 代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(74) 代理人 100106297

弁理士 伊藤 克博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭素繊維フェルトの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

有機系耐炎繊維 70 ~ 90 wt % と炭素繊維 30 ~ 10 wt % からなり、厚み方向に実質的に均質な構造を有する前駆体フェルト状物を、最高温度 1100 ~ 1500 、および 1100 以上の温度領域での処理時間が 2 ~ 360 分の条件で炭素化処理を施して比抵抗値を 0.5 ~ cm 以下とすることを特徴とする炭素繊維フェルトの製造方法。

## 【請求項2】

1100 以上の温度領域での処理時間が 30 ~ 140 分である請求項1記載の炭素繊維フェルトの製造方法。

## 【請求項3】

前記炭素繊維が、石油ピッチ系または石炭ピッチ系の炭素繊維であることを特徴とする請求項1または2記載の炭素繊維フェルトの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、炭素繊維フェルトの製造方法に関し、特に二次電池用として電力貯蔵などに利用されるナトリウム・硫黄電池の陽極材料用途に好適な炭素繊維フェルトの製造方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、電力需要の増加に伴って、夜間の余剰電力を蓄電し、昼間に放出するために蓄電池として充放電効率の高いナトリウム - 硫黄電池が研究されている。このナトリウム - 硫黄電池においては、陽極室内に陽極物質としての硫黄が含浸された炭素纖維フェルトが収容されている。そして放電時にはこのフェルトの纖維上でナトリウムと硫黄が反応して多硫化ナトリウムを生成し、充電時には多硫化ナトリウムの酸化還元反応によりナトリウムと硫黄を生成する。

#### 【0003】

ナトリウム - 硫黄電池の陽極集電材として用いられる炭素纖維フェルトの比抵抗値はできるだけ低いことが好ましい。炭素纖維フェルトの比抵抗値はフェルトを構成する炭素纖維そのものの比抵抗値とフェルト単位体積あたりの炭素纖維の本数あるいは嵩密度によって規定されると考えられる。10

#### 【0004】

前記炭素纖維フェルトは、一般にポリアクリロニトリル系纖維などの有機系耐炎纖維またはポリアクリロニトリル系有機系耐炎纖維と石油ピッチ系、石炭ピッチ系の炭素纖維から構成される前駆体フェルト状物を不活性雰囲気中で炭素化処理して得られる。

#### 【0005】

このときの炭素化処理温度としては、例えば特開平2-139464号公報には、最高炭素化温度1800以上で5分間処理することが開示されている。また、特開平3-219566号公報には耐炎纖維の不織布をセルロース系の織物で補強し、最高炭素化温度2000での焼成を行なうことが示されている。同様に特開平7-326384号公報、特開平8-64236号公報でも2000で炭素化処理することが示されている。20

#### 【0006】

焼成時の最高炭素化温度としてこのように2000前後で焼成する理由は、炭素化温度を高め、炭素纖維の黒鉛構造をより発達させ、炭素纖維フェルトの比抵抗値を低減させるためと考えられる。2000前後の焼成温度では、すでに炭素纖維フェルトを構成する炭素纖維の黒鉛構造が十分発達し、炭素化温度を上昇させることによる比抵抗値低下が飽和領域になっていると推定される。

#### 【0007】

しかしながら、最高炭素化温度を2000以上にすると、炭素化収率が低下し、生産性が悪くなり、また炭素化炉の価格も高くなる問題がある。30

#### 【0008】

また、炭素纖維フェルトの比抵抗値を低減させる別の手段として、前駆体フェルトを構成する纖維の嵩密度を上げることも考えられる。しかしながら、前駆体纖維の量を増すとそれだけ製造コストが上昇し、また炭素纖維フェルトの嵩密度を増すと、ナトリウム - 硫黄電池の陽極を形成する際の炭素纖維フェルトへの硫黄の含浸性が悪化する場合がある。

#### 【0009】

また、特開平7-85863号公報には、電池の充放電効率を向上させるためにフェルトの厚み方向に構成纖維が異なる炭素纖維を多層構造とした炭素纖維フェルトが開示されている。しかし、この製造方法は、複雑であり製造コストの面からも実用的には必ずしも十分ではない。40

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このように従来の炭素纖維フェルトの製造方法においては、フェルトの比抵抗と炭素化収率、さらには経済性とを同時に満足するものは全く知られていなかった。

#### 【0011】

即ち、本発明は、このような従来の問題点に鑑みてなされたものであり、電極材料として十分に低い比抵抗を有する炭素纖維フェルトを、低成本で生産性良く製造する方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

10

30

40

50

本発明は、有機系耐炎纖維 70 ~ 90 wt % と炭素纖維 30 ~ 10 wt % からなり、厚み方向に実質的に均質な構造を有する前駆体フェルト状物を、最高温度 1100 ~ 1500 および 1100 以上の温度領域での処理時間 2 ~ 360 分の条件で炭素化処理を施して比抵抗値を 0.5 · cm 以下とすることを特徴とする炭素纖維フェルトの製造方法に関する。 10

#### 【0013】

本発明において、炭素化最高温度を 1100 以上とすることにより炭素纖維の黒鉛構造が形成され、電極材料として用いるのに十分に比抵抗値の低い炭素纖維フェルトが得られる。また、炭素化温度の最高温度が 1500 を超えると、炭素纖維フェルトを構成する炭素纖維の比抵抗値は徐々に低下して行くが、炭素纖維の炭素化収率が低下していくため、炭素纖維フェルトとしての比抵抗値は 1500 で炭素化したときよりも高くなる場合がある。従って、1500 以下とすることにより、十分に低い抵抗値と共に、高い炭素化収率で炭素纖維へ転換することができる。 20

#### 【0014】

また、1100 以上の温度領域での処理時間は、2 分以上とすることにより、黒鉛構造が十分に形成される。また、360 分を超えると炭素化収率が低下し、炭素纖維フェルトとしての比抵抗値が上昇するが、360 分以下とすることで十分に低い抵抗値と共に、高い炭素化収率で炭素纖維へ転換することができる。この処理時間は、好ましくは 5 ~ 180 分である。

#### 【0015】

このように本発明では、炭素化最高温度を 2000 前後とした場合に比べ、炭素纖維フェルトを構成する炭素纖維そのものの比抵抗値は上昇するが、炭素化温度を低くした分炭素化収率が上昇するため、炭素纖維フェルトとしての比抵抗値は 2000 で炭素化した場合に比べ同等以下に低くすることができる。同時に、2000 で炭素化する場合に比べ炭素化温度を低減した分焼成コストを下げることが可能である。 30

#### 【0016】

即ち、本発明によれば、電極材料として十分な 0.5 · cm 以下の比抵抗と、実用的な生産性である 50 % を超える炭素化収率、さらには経済性とを同時に満足することができる。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】  
本発明において、厚み方向に実質的に均質な構造を有する前駆体フェルト状物とは、厚み方向に層構造等が形成されていないことを意味し、特に構成纖維が耐炎纖維と炭素纖維からなる混合纖維を用いる場合などは、その纖維の混合状態がフェルトの厚み方向で均質であることを意味する。このような前駆体フェルトは適当な長さに切断した纖維を混合し、スライバー状にしてウェップを作成しニードルパンチングを施すなど、公知の方法で作成することができる。

#### 【0018】

本発明において用いられる有機系耐炎纖維としては、本発明の炭素化処理によって炭素纖維に転換できるものであればどのようなものでもよい。このような有機系耐炎纖維は、通常の炭素纖維の製造方法において、炭素化処理に先立って行われる耐炎化処理を施された纖維であり、有機纖維を酸化性雰囲気下で例えば 200 ~ 300 程度で加熱処理して得られる。 40

#### 【0019】

このようなものとしては、ポリアクリロニトリル系纖維、セルロース系纖維、フェノール樹脂系纖維、ポリビニールアルコール系纖維などを耐炎化処理して得られた耐炎纖維が挙げられる。これらの有機系耐炎纖維の中でも、ポリアクリロニトリル系纖維を原料とする耐炎纖維が、炭素化後の纖維の機械的な強度が優れている点から好ましい。この PAN 系耐炎纖維は公知の方法で製造できる。

#### 【0020】

10

20

30

40

50

また、前駆体フェルト状物の構成纖維として用いられる炭素纖維も特に限定されず、ポリアクリロニトリル系、セルロース系、フェノール樹脂系、石油ピッチ系、石炭ピッチ系などの炭素纖維を用いることができる。この中でも、石油ピッチまたは石炭ピッチを原料とする炭素纖維が、比抵抗率が低い点から好ましい。

#### 【0021】

前駆体フェルト状物の構成纖維として、有機系耐炎纖維と炭素纖維の混合纖維を用いる場合、その混合比率は炭素化後の炭素纖維フェルトの物性に大きく影響する。NAS電池用の陽極導電体として用いる場合は前述のごとく、嵩密度、比抵抗、機械的強度やフェルトの圧縮弾性をその炭素化条件とともに適切に選ぶ必要があり、本発明者らの検討では、有機耐炎纖維を70wt%以上、炭素纖維を30wt%以下の割合で混合させることが好ましい。

#### 【0022】

##### 【実施例】

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

#### 【0023】

##### [比抵抗値の測定]

図1に示すような装置を用いて、炭素纖維フェルト2を銅板(作動電極1と対向電極3)に挟み、フェルトを圧縮しながら電気抵抗値を測定する。電気抵抗値はフェルトを圧縮することによって減少するが、ある厚みより薄くなると一定となる。一定となったときの電気抵抗値と、マイクロメータ4で測定したそのときの試料厚みを用い、下式により比抵抗値を算出する。

#### 【0024】

$$\text{比抵抗値} (\Omega \cdot \text{cm}) = \frac{\text{電気抵抗値} (\Omega) \times \text{試料断面積} (\text{cm}^2)}{\text{試料厚み} (\text{cm})}$$

##### [炭素化収率]

前駆体フェルトの重量を測定する。炭素化処理した後、炭素纖維フェルトの重量を測定する。下式により炭素化収率を算出する。

#### 【0025】

$$\text{炭素化収率} (\%) = \frac{\text{炭素纖維フェルトの重量} (\text{g})}{\text{前駆体フェルトの重量} (\text{g})} \times 100$$

##### [フェルトの嵩密度]

フェルトの寸法(幅、長さ、厚み)および重量を測定し、下式により算出した。

#### 【0026】

$$\text{嵩密度} (\text{g/cm}^3) = \frac{\text{フェルトの重量} (\text{g})}{\text{フェルトの体積} (\text{cm}^3)}$$

##### [製造例](アクリロニトリル系耐炎纖維の製造例)

アクリロニトリルを96モル%含有し、共重合成分としてメタクリル酸2モル%、アクリル酸メチル2モル%を含有する単糸纖度2.0デニール、構成フィラメント数3000本の纖維を準備し、空気雰囲気中220~260で熱処理して密度1.40g/cm<sup>3</sup>の耐炎纖維を作製した後、捲縮処理を施し切断長50mmのステープルファイバーを得た。

#### 【0027】

##### [参考例1]

製造例で製造したアクリロニトリル系耐炎纖維のステープルファイバーを用い、公知の方法でウエップを作製し、これを積層しニードルパンチングして、厚さ30mm、嵩密度0.13g/cm<sup>3</sup>の前駆体フェルトを作製した。

#### 【0028】

得られた前駆体フェルトを窒素ガス雰囲気中で室温より1400まで10/minで昇温し、1400で一時間保持した後、600まで10/minで降温し、以降室温まで自然冷却させた。

#### 【0029】

得られた炭素纖維フェルトの比抵抗値および炭素化収率の測定結果を、以下の実施例およ

10

20

30

40

50

び比較例の結果と共に表1に示す。

【0030】

[比較例1]

参考例1で用いたものと同じ前駆体フェルトを、窒素雰囲気中で1600まで10/minで昇温し、1600で一時間保持した以外は参考例1と同様に処理して炭素繊維フェルトを得た。

【0031】

[比較例2]

参考例1で用いたものと同じ前駆体フェルトを、窒素雰囲気中で1000まで10/minで昇温し、1000で一時間保持した以外は参考例1と同様に処理して炭素繊維フェルトを得た。 10

【0032】

[比較例3]

参考例1で用いたものと同じ前駆体フェルトを、窒素雰囲気中で1500まで10/minで昇温し、1500で六時間保持した以外は参考例1と同様に処理して炭素繊維フェルトを得た。

【0033】

[実施例1]

製造例で製造したアクリロニトリル系耐炎繊維のステープルファイバーと、石炭ピッチを原料として製造されたピッチ系汎用炭素繊維ドナカーボS（ドナック社製：商品名）のステープルファイバーを、重量比率としてポリアクリロニトリル系耐炎繊維80wt%、ドナカーボS 20wt%で混合し、ウエップを作製し、これを積層しニードルパンチングして、厚さ15mm、嵩密度0.15g/cm<sup>3</sup>の前駆体フェルトを作製した。 20

【0034】

得られた前駆体フェルトを窒素ガス雰囲気中で室温より1300まで10/minで昇温し、1300で一時間保持した後、600まで10/minで降温し、以降室温まで自然冷却させて炭素繊維フェルトを得た。

【0035】

[比較例4]

実施例1で用いたものと同じ前駆体フェルトを、窒素雰囲気中で1800まで10/minで昇温し、1800で一時間保持した以外は実施例1と同様に処理して炭素繊維フェルトを得た。 30

【0036】

[実施例2]

実施例1と同様にポリアクリロニトリル系耐炎繊維およびドナカーボSのステープルファイバーを、重量比率でそれぞれ90wt%および10wt%混合した後ウエップを作製し、これを積層しニードルパンチングして、厚さ23mm、嵩密度0.15g/cm<sup>3</sup>の前駆体フェルトを作製した。

【0037】

得られた前駆体フェルトを窒素ガス雰囲気中で室温より1500まで10/minで昇温し、1500で一時間保持した後、600まで10/minで降温し、以降室温まで自然冷却させて炭素繊維フェルトを得た。 40

【0038】

[比較例5]

実施例2で用いたものと同じ前駆体フェルトを、窒素雰囲気中で2000まで10/minで昇温し、2000で一時間保持した以外は実施例2と同様に処理して炭素繊維フェルトを得た。

【0039】

[実施例3]

実施例1と同様にポリアクリロニトリル系耐炎繊維およびドナカーボSのステープルフ 50

アイバーを準備し、これらを比率でそれぞれ 70 wt % および 30 wt % 混合した後ウエップを作製し、これを積層しニードルパンチングして、厚さ 10 mm、嵩密度 0.15 g / cm<sup>3</sup> の前駆体フェルトを作製した。

#### 【0040】

得られた前駆体フェルトを窒素ガス雰囲気中で室温より 1100 ℃ まで 10 ℃ / min で昇温し、1100 ℃ で 30 分保持した後、600 ℃ まで 10 ℃ / min で降温し、以降室温まで自然冷却させて炭素纖維フェルトを得た。

#### 【0041】

##### [比較例 6]

実施例 3 で用いたものと同じ前駆体フェルトを、1100 ℃ で 1 分保持した以外は実施例 3 と同様に処理して炭素纖維フェルトを得た。 10

#### 【0042】

##### 【表 1】

	耐炎纖維／炭素纖維	最高温度(℃)	1100℃以上 の時間(分)	比抵抗 (Ω・cm)	炭素化収率 (%)
参考例 1	100/0	1400	120	0.45	52
比較例 1	100/0	1600	160	0.51	50
比較例 2	100/0	1000	-	2.2	61
比較例 3	100/0	1500	440	0.54	48
実施例 1	80/20	1300	100	0.38	54
比較例 4	80/20	1800	200	0.51	51
実施例 2	90/10	1500	140	0.44	54
比較例 5	90/10	2000	240	0.50	45
実施例 3	70/30	1100	30	0.49	54
比較例 6	70/30	1100	1	0.73	59

#### 【0043】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、電極材料として十分に低い比抵抗を有する炭素纖維フェルトを、低コストで生産性良く製造する方法を提供することができる。 20

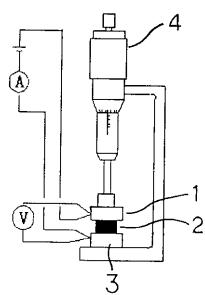
##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】比抵抗値を測定するのに用いた装置の概略を示した図である。 30

##### 【符号の説明】

- 1 作動電極
- 2 炭素纖維フェルト
- 3 対向電極
- 4 マイクロメーター

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大橋 英彦

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 景山 義隆

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

審査官 佐藤 健史

(56)参考文献 特開平02-139464(JP,A)

特開昭60-036315(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F9/08~9/32、

D04H1/00~18/00、

H01M8/00~8/02、8/08~8/24、10/36~10/40、

H01B1/00~1/24