

(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2010-77313

(P2010-77313A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C09C</b>	<b>1/54</b>	<b>(2006.01)</b>	C09C 1/54	4J037
<b>H01G</b>	<b>9/058</b>	<b>(2006.01)</b>	H01G 9/00 301A	5E078

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-248761 (P2008-248761)</p> <p>(22) 出願日 平成20年9月26日 (2008.9.26)</p>	<p>(71) 出願人 000003296 電気化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 日本橋三井タワー</p> <p>(72) 発明者 藤澤 宏樹 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内</p> <p>(72) 発明者 坂下 拓志 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内</p> <p>Fターム(参考) 4J037 BB23 BB36 DD08 EE28 FF11 5E078 AB01 BA52 BA53 BA55</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 カーボンブラック複合体及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 導電性付与能力に優れたカーボンブラック複合体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 球状炭素粒子を製造する工程に、繊維状炭素を添加し、繊維状炭素と球状炭素粒子を複合化させるカーボンブラック複合体の製造方法。球状炭素粒子がアセチレンブラックであることが好ましい。繊維状炭素の直径が200nm以下であることが好ましい。前記のカーボンブラック複合体の製造方法を用いたJIS-K1469で規定される灰分が1.0質量%以下であるカーボンブラック複合体。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

球状炭素粒子を製造する工程に、繊維状炭素を添加し、繊維状炭素と球状炭素粒子を複合化させることを特徴とするカーボンブラック複合体の製造方法。

## 【請求項 2】

球状炭素粒子がアセチレンブラックであることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンブラック複合体の製造方法。

## 【請求項 3】

繊維状炭素の直径が 200 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のカーボンブラック複合体の製造方法。

10

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のカーボンブラック複合体の製造方法を用いた J I S K 1469 で規定される灰分が 1.0 質量% 以下であることを特徴とするカーボンブラック複合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、カーボンブラック複合体及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

20

## 【0002】

従来、ゴム、樹脂等にカーボンブラックを含有させ、導電性を付与させるということが行われている。特にアセチレンブラックは炭素粒子の連鎖構造を有するため、一般のカーボンブラックと比較して導電性の付与能力に優れている。

## 【0003】

しかしながら、近年、樹脂等の本来の特性を低下させずに高い導電性を付与することが出来る導電剤が求められており、この要求を満たすためには、導電付与効果が一段と優れたカーボンブラックを開発する必要がある。

## 【0004】

このような問題に対して、導電剤にカーボンナノチューブを用いることが提案されているが、分散性が悪く、触媒除去や結晶性向上のための後処理を必要とするものが多く、非常に高価である。

30

## 【0005】

これらの問題に対して、アセチレンブラックの反応場でカーボンナノチューブ生成するという提案がされているが（特許文献 1）、カーボンナノチューブとアセチレンブラックの生成条件が異なり、一つの生成場での同時生成を行うことにより、品質が安定しないことがある。

## 【特許文献 1】 WO / 2007 / 013678

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

40

## 【0006】

本発明の目的は、導電性付与能力に優れたカーボンブラック複合体及び、その製造方法を提供することである。本発明のカーボンブラック複合体は、低充填量で樹脂等に高い導電性を付与することが出来る。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明は、上記の課題を解決するために、以下の手段を採用する。

(1) 球状炭素粒子を製造する工程に、繊維状炭素を添加し、繊維状炭素と球状炭素粒子を複合化させることを特徴とするカーボンブラック複合体の製造方法。

(2) 球状炭素粒子がアセチレンブラックであることを特徴とする前記(1)に記載の力

50

ーボンブラック複合体の製造方法。

(3) 繊維状炭素の直径が200nm以下であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のカーボンブラック複合体の製造方法。

(4) 前記(1)～(3)のいずれか一項に記載のカーボンブラック複合体の製造方法を用いたJIS K 1469で規定される灰分が1.0質量%以下であることを特徴とするカーボンブラック複合体。

【発明の効果】

【0008】

本発明のカーボンブラック複合体は、従来のカーボンブラックよりも導電性付与能力に優れている。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明のカーボンブラック複合体は、繊維状炭素とカーボンブラックが連結しているものである。本発明のカーボンブラック複合体は、JIS K 1469で規定される灰分が1.0質量%以下であることが好ましい。灰分は主に繊維状炭素製造時の触媒や金属不純物(Fe、Ni、Co等)やその酸化物からなる。灰分が1.0質量%を超えると、例えばLiイオン二次電池とした場合、充電時に負極上への金属の析出が起こり易くなり、充放電容量の低下やセパレータを突き破り短絡して発火する危険性を生ずる恐れがある。

【0010】

連結とは単なる接触ではなく、炭素質で物理的に融着していることを意味し、通常の機械的操作では容易に分離されることなく、連結された繊維状炭素とカーボンブラック間で接触抵抗なしで電子が自由に移動できるものである。そのため、樹脂等と混合した際もカーボンブラック複合体のまま存在し、良好な分散性が得られると同時に高導電性が保たれる。繊維状炭素単独では、樹脂等の他の材料と混合する場合、配向や繊維同士の絡み合いのため、良好な分散性を得ることが困難であり、導電性にバラツキが生じる。カーボンブラックと繊維状炭素を単純に混合した場合は形状が異なるため更にバラツキが大きくなるが、本発明のカーボンブラック複合体は導電性の安定性に優れていることが特長の一つである。ここで繊維状炭素は10～50質量%であることが好ましい。繊維状炭素が10質量%未満であると、十分な導電性が得られず、50質量%を超えるとカーボンブラックとの連結が十分でなくなると同時に、繊維状炭素の凝集などのため分散性が著しく低下する。

20

30

【0011】

本発明のカーボンブラック複合体で使用される繊維状炭素とは、炭素繊維(カーボンファイバー)、気相成長炭素繊維(VGCF)、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等である。本発明においては繊維状炭素を適宜選択可能であるが、繊維状炭素は直径が200nm以下であることが好ましい。

【0012】

本発明のカーボンブラック複合体に用いられる繊維状炭素は、通常の商品のすべてを使用できる。また、ラマン強度比(D/G値)が高く、結晶性が低いものでも、炭化水素の熱分解中に導入し複合化することにより、ラマン強度比(D/G値)を0.30以下にすることが出来るため、使用することが可能である。

40

【0013】

本発明のカーボンブラック複合体は、繊維状炭素を炭化水素の熱分解中に導入する方法で製造される。この製造方法を用いることでカーボンブラック複合体のJIS K 1469に規定される灰分を1.0質量%以下にすることが出来る。

【0014】

本発明のカーボンブラック複合体に用いる繊維状炭素は、炭化水素の熱分解温度以上の高温場に供給し、熱処理することにより生成することができる。炭化水素の熱分解温度は、特に600～1000であることが好ましい。炭化水素として、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、ブタジ

50

エン等の2重結合を有する不飽和炭化水素、アセチレン、プロピン、ブチン等の3重結合を有する不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等を用いることが出来る。中でも、芳香族炭化水素は常温で液体であり、繊維状炭素化触媒と事前に混合調整しやすいので特に好ましい。また、炭化水素の供給速度は5～100m/sが好ましい。

#### 【0015】

繊維状炭素化触媒、助触媒としては、Co, Ni, Fe, Mo, S, V, Cr等の微粒子を用いることが出来る。中でも、フェロセンやチオフェン等の有機物質はベンゼン等の芳香族炭化水素に可溶のため、取り扱いが容易で、しかも化合物中に含まれる元素が原子サイズのため、反応場中では触媒として有効に作用するため特に好ましい。

10

#### 【0016】

本発明のカーボンブラック複合体における繊維状炭素を製造するときの炭化水素と触媒、助触媒の混合比は、質量比で80:20～99:1が好ましく、特に90:10～95:5が好ましい。

#### 【0017】

本発明のカーボンブラック複合体におけるカーボンブラックは、炭化水素の熱分解温度以上の高温場で生成することが好ましく、特に1800～2200で生成することが好ましい。炭化水素として、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン等の2重結合を有する不飽和炭化水素、アセチレン、プロピン、ブチン等の3重結合を有する不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等を用いることが出来る。中でもエチレン、アセチレン、ブタジエンは、自己発熱分解反応であるため、反応炉の中心部分でも高温を維持できるため好ましく、特にアセチレンが好ましい。また、炭化水素の供給量は5～20m<sup>3</sup>/hであることが好ましく、特に10～15m<sup>3</sup>/hであることが好ましい。

20

#### 【0018】

本発明のカーボンブラック複合体における繊維状炭素は、カーボンブラックの生成場に導入、複合化されることにより焼成され、ラマン強度比(D/G値)0.30以下になっていることが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0019】

次に実施例により本発明の具体的態様を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

30

#### 【0020】

(実施例1～3)

繊維状炭素は以下の方法で作製した。炭素源としてベンゼン(関東化学社製試薬、99%)、触媒としてフェロセン(関東化学社製試薬、98%)、助触媒としてチオフェン(関東化学社製試薬、98%)を質量比で90:8:2として300でガス化したものを、縦型管状炉の上方に設置されたノズルから水素ガスと共に噴霧し、流速50m/s、温度600, 800, 1000で繊維状炭素を生成した。このときのラマン強度比(D/G値)は表1に示す。また、各温度における繊維状炭素の直径は表1に示す。次に、反応炉(炉長6m、炉直径1m)の炉頂に設置された2本のノズルの一方からはアセチレンガス(純度99%)を流量10m<sup>3</sup>/hで供給し、2000で熱分解してカーボンブラックを生成し、もう一方からは600, 800, 1000で製造した繊維状炭素を、30質量%になるように導入し複合化を行った。そのカーボンブラック複合体は炉下部に直結されたバグフィルターから捕集した。このときの繊維状炭素のラマン強度比(D/G値)は表1に示す。それらについての評価を行い、結果を表1に示す。

40

(1) 繊維状炭素の直径については透過型電子顕微鏡(TEM)により、倍率3万倍で100本測定し、その平均径を求めた。

(2) ラマン強度比測定については励起レーザー波長532nm、露光時間1.0秒、露光回数30回でカーボンの固有ピークGバンド、Dバンドを測定した。

50

(3) 灰分については J I S K 1469 に従い測定した。

(4) 粉体抵抗については J I S K 1469 に従い測定した。

(5) コンパウンド体積固有抵抗値測定による導電性評価

実施例 1 ~ 3 と比較例 1 のカーボンブラック複合体 10 質量部を P S 樹脂 ( 東洋スチレン社製、商品名「H700」) 90 質量部に配合し、混練機 ( 東洋精機製作所社製、商品名「ラボプラストミル」) を用いて、ブレード回転数 30 r p m、温度 220 で 10 分間混練した。この混練物を 200 に加熱し、 $9.8 \times 10^6$  P a の圧力で加圧成形して  $2 \times 2 \times 70$  m m の試験片を作製し、デジタルマルチメータ ( 横河電機社、商品名「デジタルマルチメータ 7562」) を用い、S R I 2301 に準じて体積固有抵抗を測定した。

10

【0021】

実施例 4 , 5 として、実施例 1 に記載の製法で繊維状炭素の炭素源ガスを 5 , 100 m / s にして繊維状炭素を製造し、実施例 1 のアセチレンガス反応炉に導入しカーボンブラック複合体を製造した。また、実施例 6 , 7 は、実施例 1 に記載の繊維状炭素の炭素源ガスを 3 , 120 m / s にして繊維状炭素を製造し、実施例 1 のアセチレンガス反応炉に導入しカーボンブラック複合体を製造した。

【0022】

実施例 8 , 9 では、実施例 1 に記載の製法で繊維状炭素の含有量を 10 %、50 %、実施例 10 , 11 は実施例 1 に記載の製法で繊維状炭素の含有量を 5 %、60 % になるように、繊維状炭素を導入した。

20

【0023】

比較例 1 については、実施例 1 に記載された方法で繊維状炭素とカーボンブラックを別々に製造し、それぞれ質量比 30 : 70 でボールミルにて 200 r p m、60 m i n で混合し、カーボンブラック複合体を製造した。

【0024】

比較例 2 については、W O / 2007 / 013678 に基づき、反応炉 ( 炉長 6 m、炉直径 1 m ) の上方に設置されたノズルからアセチレンガスを 15 m<sup>3</sup> / h で供給し、アセチレンガスを 2000 で熱分解してカーボンブラックを生成しつつ、更に上方の 1000 の部分からベンゼン ( 関東化学社製試薬、99 %、3.7 k g / h )、触媒としてフェロセン ( 関東化学社製試薬、98 %、0.3 k g / h )、助触媒としてチオフェン ( 関東化学社製試薬、98 %、0.05 k g / h ) の混合ガスを供給し繊維状炭素を生成し、繊維状炭素が 30 質量 % になるようにカーボンブラック複合体を製造した。

30

【0025】

【 表 1 】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2
＜複合条件＞													
アセチレンガス	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	15
繊維状炭素 原料ガス	m <sup>3</sup> /h	50	50	5	100	3	120	50	50	50	50	50	50
繊維状炭素 生成場温度	m/s	1000	800	600	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
＜複合体物性＞													
繊維状炭素含有率	%	30	30	30	30	30	30	30	50	5	60	30	30
繊維状炭素の直径	nm	90	60	40	130	100	70	90	90	90	90	60	150
複合前繊維状炭素 ラマン測定値 (強度比)	D/G	1.12	0.98	0.82	0.80	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	—	—
複合後繊維状炭素 ラマン測定値 (強度比)	D/G	0.24	0.12	0.08	0.29	0.28	0.20	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.55
複合体灰分	質量%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.1	0.08	0.01	0.01	0.01	0.01	0.1	0.85
複合体 粉体抵抗値	Ω cm	0.13	0.08	0.05	0.18	0.15	0.10	0.17	0.09	0.18	0.09	0.20	0.29
コンパウンド抵抗値	Ω cm	30	15	12	40	48	45	60	18	71	18	118	139

10

20

30

40

【 0 0 2 6 】

表 1 から、本発明の実施例又は参考例によって得られたカーボンブラック複合体は、比較例 1、2 によって得られたカーボンブラック複合体と比べて粉体抵抗、コンパウンド抵

50

抗が低く、従来のカーボンブラック複合体より優れた導電性付与効果を発揮した。

【産業上の利用可能性】

【0027】

本発明のカーボンブラック複合体は樹脂、ゴムへの導電性付与剤の他に、一次電池、二次電池、燃料電池、キャパシタ等の電池用導電剤等として利用することが出来る。