

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5497109号
(P5497109)

(45) 発行日 平成26年5月21日 (2014. 5. 21)

(24) 登録日 平成26年3月14日 (2014. 3. 14)

(51) Int. Cl. F I
CO 1 B 31/02 (2006. 01) CO 1 B 31/02 I O 1 F
DO 1 F 9/127 (2006. 01) DO 1 F 9/127
HO 1 M 4/62 (2006. 01) HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 10 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2012-150032 (P2012-150032)	(73) 特許権者	000002004
(22) 出願日	平成24年7月3日 (2012. 7. 3)		昭和電工株式会社
(65) 公開番号	特開2014-13671 (P2014-13671A)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(43) 公開日	平成26年1月23日 (2014. 1. 23)	(74) 代理人	100109508
審査請求日	平成26年1月16日 (2014. 1. 16)		弁理士 菊間 忠之
早期審査対象出願		(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
		(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
		審査官	斎藤 克也
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合炭素繊維

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維径 5 nm 以上 30 nm 以下の多層カーボンナノチューブと繊維径 50 nm 以上 300 nm 以下の黒鉛化カーボンナノファイバーを含む複合炭素繊維であって、前記黒鉛化カーボンナノファイバー間および前記黒鉛化カーボンナノファイバー表面近傍に前記多層カーボンナノチューブが均質に分散している複合炭素繊維。

【請求項 2】

圧縮密度 0.8 g/cm^3 における圧密比抵抗が、前記多層カーボンナノチューブ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く、かつ前記黒鉛化カーボンナノファイバー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請求項 1 に記載の複合炭素繊維。

【請求項 3】

前記多層カーボンナノチューブの C_0 値が 0.680 nm 以上 0.690 nm 以下であり、前記黒鉛化カーボンナノファイバーの C_0 値が 0.676 nm 以上 0.680 nm 以下である請求項 1 または 2 に記載の複合炭素繊維。

【請求項 4】

前記多層カーボンナノチューブの酸化開始温度が 400°C 以上 550°C 以下であり、前記黒鉛化カーボンナノファイバーの酸化開始温度が 600°C 以上 700°C 以下である請求項 1 ～ 3 のいずれかひとつに記載の複合炭素繊維。

【請求項 5】

10

20

前記多層カーボンナノチューブの量が複合炭素繊維中に1質量%以上50質量%以下である請求項1～4のいずれかひとつに記載の複合炭素繊維。

【請求項6】

凝集サイズ1 μm 以上の多層カーボンナノチューブ凝集体を実質的に含まない請求項1～5のいずれかひとつに記載の複合炭素繊維。

【請求項7】

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以上である請求項1～6のいずれかひとつに記載の複合炭素繊維。

【請求項8】

10

請求項1～7のいずれかひとつに記載の複合炭素繊維からなる凝集体。

【請求項9】

レーザー回折粒度測定による体積基準累積粒度分布における50%粒子径(D_{50})が5 μm 以上20 μm 以下である請求項8に記載の複合炭素繊維からなる凝集体。

【請求項10】

請求項1～9のいずれかひとつに記載の複合炭素繊維または複合炭素繊維凝集体を含有する電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は複合炭素繊維に関する。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、黒鉛化カーボンナノファイバー間および前記黒鉛化カーボンナノファイバー表面近傍に前記多層カーボンナノチューブが均質に分散している複合炭素繊維に関する。

【背景技術】

【0002】

多層カーボンナノチューブの製造方法としては、化学気相蒸着法(炭化水素などを触媒金属上で熱分解させ、多層カーボンナノチューブを形成する方法)と、物理気相蒸着法(アークやレーザーなどにより黒鉛を昇華させて、冷却過程で多層カーボンナノチューブを形成する方法)とがある。化学気相蒸着法はリアクターのスケールアップが比較的容易であるため大量合成に適した方法である。

30

【0003】

化学気相蒸着法は2つの方法に大別することができる。一つは、ベンゼンなどの炭化水素に触媒となる金属化合物やイオウなどの助触媒を溶解した溶液を、水素をキャリアガスとして1000℃以上に加熱された反応場に供給し、その場で触媒生成と多層カーボンナノチューブの成長とを行う方法(浮遊触媒法)である。もう一つは、500～700℃に加熱された反応場に予め調製された担持触媒(担体上に触媒金属または前駆体を担持したもの)を投入し、エチレンなどの炭化水素と水素や窒素などとの混合ガスを供給し反応させる方法(担持触媒法)である。

【0004】

40

浮遊触媒法は1000℃以上の高温域で反応させるので、触媒金属上での炭化水素の分解のみならず、炭化水素の自己分解反応が進行する。触媒金属を起点にして成長した多層カーボンナノチューブ上に熱分解炭素が沈着し、繊維の太さ方向にも成長する。この方法で得られた多層カーボンナノチューブ(以下、浮遊触媒法で合成した繊維径が50nm以上の多層カーボンナノチューブをカーボンナノファイバーと称する)は、結晶性の低い熱分解炭素で覆われているため導電性が比較的に低い。そこで浮遊触媒法で合成した後、不活性ガス雰囲気下2600℃以上の温度で熱処理して黒鉛化する。この熱処理により結晶の再配列、黒鉛結晶成長が進行し、繊維の導電性が向上する。また、熱処理により触媒金属が蒸発し、不純物の少ないカーボンナノファイバーが得られる。

【0005】

50

一方、担持触媒法は500～800℃で反応させるので、炭化水素の自己分解反応が抑制される。触媒金属を起点にして成長した細い多層カーボンナノチューブを得ることができる。この多層カーボンナノチューブは比較的高い結晶性を有し、導電性が比較的に高い。したがって、浮遊触媒法で得られる多層カーボンナノチューブに施されるような結晶化のための熱処理を行う必要がない。担持触媒法で合成される多層カーボンナノチューブは、結晶化のための高温での熱処理を経由しないので、多層カーボンナノチューブの中にパーセントオーダーの触媒金属が残留している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

10

【特許文献1】特許4835881号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

カーボンナノファイバーは、繊維径が50nm～300nmと比較的太く、繊維長が10μm程度である(図1)。このようなカーボンナノファイバーは、繊維どうしの絡まりあいが弱いので、マトリックスに添加して混練することによって繊維状炭素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。

【0008】

20

一方、担持触媒法により合成した多層カーボンナノチューブは繊維径が5nm～30nmと細く、また繊維長が3μm～10μmであるため、1000近いアスペクト比を有する(図2)。このような多層カーボンナノチューブ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あるので、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。

【0009】

特許文献1には、100nm未満の直径を有する繊維状炭素、および100nm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、導電材として含有することを特徴とするリチウムイオン電池用電極が開示されている。後述するとおり、100nm以上の直径を有し結晶性が低い繊維状炭素を100nm未満の直径を有する繊維状炭素と混ぜても粉体物性及び電池特性において顕著な効果を発揮することができないことがわかった。

30

【0010】

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、黒鉛化カーボンナノファイバー間および前記黒鉛化カーボンナノファイバー表面近傍に前記多層カーボンナノチューブが均質に分散している複合炭素繊維を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0011】

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。

【0012】

すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

〔1〕繊維径5nm以上30nm以下の多層カーボンナノチューブと繊維径50nm以上300nm以下の黒鉛化カーボンナノファイバーを含む複合炭素繊維であって、前記黒鉛化カーボンナノファイバー間および前記黒鉛化カーボンナノファイバー表面近傍に前記多層カーボンナノチューブが均質に分散している複合炭素繊維。

〔2〕圧縮密度0.8g/cm³における圧密比抵抗が、前記多層カーボンナノチューブ

50

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く、かつ前記黒鉛化カーボンナノファイバー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〔1〕に記載の複合炭素繊維。

【0013】

〔3〕前記多層カーボンナノチューブの C_0 値が 0.680 nm 以上 0.690 nm 以下であり、前記黒鉛化カーボンナノファイバーの C_0 値が 0.676 nm 以上 0.680 nm 以下である〔1〕または〔2〕に記載の複合炭素繊維。

〔4〕前記多層カーボンナノチューブの酸化開始温度が 400°C 以上 550°C 以下であり、前記黒鉛化カーボンナノファイバーの酸化開始温度が 600°C 以上 700°C 以下である〔1〕～〔3〕のいずれかひとつに記載の複合炭素繊維。

〔5〕前記多層カーボンナノチューブの量が複合炭素繊維中に1質量%以上50質量%以下である〔1〕～〔4〕のいずれかひとつに記載の複合炭素繊維。

〔6〕凝集サイズ $1 \mu\text{m}$ 以上の多層カーボンナノチューブ凝集体を実質的に含まない〔1〕～〔5〕のいずれかひとつに記載の複合炭素繊維。

〔7〕荷重 1000 N 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〔1〕～〔6〕のいずれかひとつに記載の複合炭素繊維。

【0014】

〔8〕前記〔1〕～〔7〕のいずれかひとつに記載の複合炭素繊維からなる凝集体。

〔9〕レーザー回折粒度測定による体積基準累積粒度分布における50%粒子径 (D_{50}) が $5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である〔8〕に記載の複合炭素繊維からなる凝集体。

〔9〕〔1〕～〔9〕のいずれかひとつに記載の複合炭素繊維または複合炭素繊維凝集体を含有する電池用電極。

【発明の効果】

【0015】

本発明の一実施形態に係る複合炭素繊維は、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】

【0016】

【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倍）。

【図3】合成直後の多層カーボンナノチューブ凝集体の走査電子顕微鏡写真の一例を示す図である（写真中央 30倍 写真右上 2k倍）。

【図4】黒鉛化カーボンナノファイバーの繊維径分布を示す図である。

【図5】多層カーボンナノチューブの繊維径分布を示す図である。

【図6】多層カーボンナノチューブ、焼成カーボンナノファイバーおよび黒鉛化カーボンナノファイバーの熱分析結果を示す図である。

【図7】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8】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9】複合炭素繊維凝集体の粒度分布を示す図である。

【図10】粉体を圧密した際の荷重と圧縮密度の関係を示す図である。

【図11】図10中の荷重 $1600 \sim 2400 \text{ N}$ における圧縮密度を拡大して示す図である。

【図12】複合炭素繊維を電極に添加したものの走査電子顕微鏡写真の一例を示す図である（30k倍：図中、矢印（細）が指し示すものが多層カーボンナノチューブ）。

10

20

30

40

50

【図13】混合炭素繊維を電極に添加したものの走査電子顕微鏡写真の一例を示す図である（30k倍：図中、矢印（細）が指し示すものが多層カーボンナノチューブ、矢印（太）が指し示すものが多層カーボンナノチューブ凝集体）。

【図14】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】

【0017】

本発明の一実施形態に係る複合炭素繊維は、繊維径5nm以上30nm以下の多層カーボンナノチューブと、繊維径50nm以上300nm以下の黒鉛化カーボンナノファイバーからなるものである。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、繊維径50nm以上300nm以下の黒鉛化カーボンナノファイバー100質量部に対する繊維径5nm以上30nm以下の多層カーボンナノチューブの量は1質量部以上100質量部以下、好ましくは5質量部以上90質量部以下、より好ましくは10質量部以上80質量部以下である。

【0018】

本発明の一実施形態に係る複合炭素繊維は、圧縮密度 0.8 g/cm^3 における圧密比抵抗が、前記多層カーボンナノチューブ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く、かつ前記黒鉛化カーボンナノファイバー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。本発明の好ましい実施形態に係る複合炭素繊維で、このような関係の圧密比抵抗となるのは、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とが適度に絡まりあって、大きな凝集体がなく、均一に分散し、且つ密な導電ネットワークを形成しているからであると考えられる。

【0019】

本発明に用いる多層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°C ～ 800°C 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。

【0020】

多層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プーレトレット構造、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。

【0021】

多層カーボンナノチューブの繊維径は、通常、5nm以上30nm以下、好ましくは7nm以上20nm以下、より好ましくは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

10

20

30

40

50

m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。

【0022】

多層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し難い傾向がある。

【0023】

多層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。

10

【0024】

多層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。

【0025】

多層カーボンナノチューブの酸化開始温度は、好ましくは 400°C 以上 550°C 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 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 1000°C 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。

【0026】

20

多層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 $0.014\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以上 $0.020\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以下である。多層カーボンナノチューブ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。

【0027】

本発明に用いる黒鉛化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°C 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°C 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 $800\sim1500^\circ\text{C}$ で熱処理を行い、次いで $2000\sim3000^\circ\text{C}$ 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。

30

40

【0028】

熱処理により得られた黒鉛化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。

【0029】

黒鉛化カーボンナノファイバーの繊維径は、通常、 50 nm 以上 300 nm 以下、好ましくは 75 nm 以上 250 nm 以下、より好ましくは 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

50

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。

【0030】

黒鉛化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。

【0031】

黒鉛化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。黒鉛化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。

10

【0032】

黒鉛化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°C 以上 700°C 以下である。酸化開始温度が 600°C 未満では黒鉛結晶が十分に発達していないことがある。

【0033】

黒鉛化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 $0.006\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以上 $0.017\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以下である。黒鉛化カーボンナノファイバーの圧密比抵抗を $0.006\text{ }\Omega\text{ cm}$ 未満にすることは困難である。一方、圧密比抵抗が $0.017\text{ }\Omega\text{ cm}$ より大きくなると導電付与効果が低くなる。

20

【0034】

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 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上のカーボンナノチューブの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8参照）。

本発明の一実施形態に係る複合炭素繊維においては、前記黒鉛化カーボンナノファイバー表面及び前記黒鉛化カーボンナノファイバー間において多層カーボンナノチューブが均質に分散している。この分散状態は、図7に示すように、ゆるい状態に解れたカーボンナノチューブの隙間をカーボンファイバーが貫通し、該カーボンファイバーの表面に解れた状態のカーボンナノチューブが絡みついたような状態である。

本発明の一実施形態に係る複合炭素繊維における分散状態は図8に示す状態とは全く相違し、極めて特異な状態である。

30

【0035】

本発明の一実施形態に係る複合炭素繊維は、凝集サイズ $1\text{ }\mu\text{m}$ 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。「 $1\text{ }\mu\text{m}$ 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」とは、複合炭素繊維を走査電子顕微鏡の2k倍で任意に10視野（1視野の面積： $70\text{ }\mu\text{m}\times 70\text{ }\mu\text{m}$ ）観察したとき、凝集サイズ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上のカーボンナノチューブ凝集体を含む視野が1視野以下のことをいう。

【0036】

本発明の一実施形態に係る複合炭素繊維は、例えば、以下のような方法により得ることができる。まず、純水中に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を添加して混ぜ合わせて、混合液を得る。該混合液を高圧分散装置の粉碎ノズルの中にポンプで圧入しペーストを得る。混合液が超高速でノズルを通過することによって乱流による強いせん断力が生じ、そのせん断力で多層カーボンナノチューブ凝集体を解し黒鉛化カーボンナノファイバーと均一に混合される。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5質量%以下であることが好ましい。固形分濃度が5質量%を超えると混合液の粘度が上昇するため効率的な多層カーボンナノチューブ凝集体の粉碎が進行し難い傾向がある。なお、混合液に分散剤を添加すると複合炭素繊維から除去困難になるので分散剤は使用しないことが好ましい。

40

【0037】

高圧分散装置としては、例えば、吉田機械興行社製ナノヴェイタ、スギノマシン社製ス

50

ターバースト、アドバンスト・ナノ・テクノロジー社のナノメーカーなどが挙げられる。ノズルへの注入圧力は100MPa以上250MPa以下が好ましい。また、ノズルへの液の注入・通過回数は5回以下が好ましい。注入・通過回数が5回より多くなると多層カーボンナノチューブおよび黒鉛化カーボンナノファイバーの短繊維化と再凝集が生じやすい傾向がある。

【0038】

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。乾燥はカルフ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ベライザー、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。

10

【0039】

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 μm 以上20 μm 以下が好ましい。

【0040】

本発明の一実施形態に係る複合炭素繊維は、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。

20

【0041】

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。

30

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。

【0042】

本発明の一実施形態に係る複合炭素繊維は、圧縮密度0.8g/cm³における圧密比抵抗が好ましくは0.005 Ωcm 以上0.015 Ωcm 以下である。また、本発明の一実施形態に係る複合炭素繊維は、圧縮密度0.8g/cm³における圧密比抵抗が、前記多層カーボンナノチューブ単独で測定した圧縮密度0.8g/cm³における圧密比抵抗より低く、かつ前記黒鉛化カーボンナノファイバー単独で測定した圧縮密度0.8g/cm³における圧密比抵抗より低いことが好ましい。

40

【0043】

本発明の一実施形態に係る複合炭素繊維は、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。

50

【0044】

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。

【0045】

負極活物質は、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。天然黒鉛や人造黒鉛は、電池容量の増大の観点から、粉末X線回折による（002）回折線から算出される面間隔 d_{002} が0.335～0.337nmであることが好ましい。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。

【0046】

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。

【0047】

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、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンー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、スチレンーブタジエン共重合ゴム（SBR）などを挙げることができる。

【実施例】

【0048】

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。

【0049】

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の特性等は以下のようにして測定した。

【0050】

〔走査電子顕微鏡観察〕

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、日本電子社製JSM-6390で観察を行った。

（分散状態）

走査電子顕微鏡にて20k倍で10視野を観察し、ゆるい状態に解れたカーボンナノチューブの隙間をカーボンナノファイバーが貫通し、該カーボンナノファイバーの表面近傍

10

20

30

40

50

に解れた状態のカーボンナノチューブが絡みついたような状態になっているかで判断した。10視野中8視野以上で上記分散状態が観察された場合を「黒鉛化カーボンナノファイバー表面及び前記黒鉛化カーボンナノファイバー間において多層カーボンナノチューブが均質に分散している」として、表2では「良好」と記した。10視野中2視野未満で上記分散状態が観察された場合を「黒鉛化カーボンナノファイバー表面及び前記黒鉛化カーボンナノファイバー間において多層カーボンナノチューブが均質に分散していない」として、表2では「不良」と記した。また、10視野中2視野以上7視野未満で上記分散状態が観察された場合を「黒鉛化カーボンナノファイバー表面及び前記黒鉛化カーボンナノファイバー間において多層カーボンナノチューブが概ね均質に分散している」として、「概ね良好」と評価した。1視野は70 μm $\times$ 70 μm である。

10

【0051】

(凝集サイズ1 μm 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1 μm 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1 μm 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1 μm 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1 μm 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70 μm $\times$ 70 μm 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。

20

【0052】

(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。

【0053】

[透過電子顕微鏡観察]

試料粉末をエタノール中に少量採取し、超音波照射によって分散させた。それをカーボンマイクログリッド(支持膜付)に保持させた。それを観察試料とし、日立製作所社製9500で観察を行った。

30

(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。

(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。

40

【0054】

(圧密比抵抗、荷重－圧縮密度カーブ)

図14に示す測定治具を用いた。セル4は、平面積(1 $\times$ 4) cm^2 、深さ10 cm 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0.1 Aを流し、嵩密度0.8 g/cm^3 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2.0 cm 間の電圧を読み、以下の式から比抵抗Rを算出した。

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

50

式中、 R は比抵抗 [$\Omega \text{ cm}$]、 D は粉体の電流方向の断面積 (深さ $\times$ 幅) = $10d$ [cm^2]、 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 0.8 g/cm^3 に圧縮した時の比抵抗を圧密比抵抗とした。

【0055】

圧密比抵抗の測定時に、荷重 2000 N における圧縮密度 ρ 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/ρ_0) を算出した。

【0056】

10

(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 (77 K) における窒素ガス吸着量を求め、 BET 法で算出した。

【0057】

(C_0 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。

【0058】

(熱分析)

20

熱分析にはエスアイアイ・ナノテクノロジー社製の EXSTAR6000 TG/DTA を用いた。白金パンの上に試料を 10 mg 載せ、熱分析測定条件は空気 100 ml/分 流通下、 10°C/分 にて 1000°C まで昇温した。

【0059】

(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 $20 \sim 40 \text{ mg}$ をテフロン製ビーカーに採取し、硫酸 2 ml を添加、テフロン製時計皿を載せて、 300°C 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 0.5 ml 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 20 ml 、および 50% フッ酸 0.5 ml を添加し、 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 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 50 ml 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 Vista-PRO) により鉄とモリブデンを定量した。

30

【0060】

(粒度測定)

秤量した試料 0.007 g を純水 20 ml の入ったビーカーに入れ、これにトリトン希釈液 (100 倍純水希釈) 0.2 g を滴下した。前記ビーカーを超音波分散機で 5 分間処理した。その後、ビーカーに純水 30 ml を加え再度超音波分散機で 3 分間処理した。日機装社製 マイクロトラック HRA により、分散液の粒度を測定した。

【0061】

40

(水分測定)

窒素ガスをフローした 200°C の加熱炉に試料を入れ、フローした窒素ガスをカールフィッシャー水分計 (平沼産業社製 AQ-2200F) の測定セルに導入し、水分を測定した。滴定終点までの積分値を含有水分量とした。

【0062】

(多層カーボンナノチューブ)

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 (登録商標) M-43) を空気が流れている雰囲気下で 850°C 、 2 時間熱処理して、担体を調製した。

300 ml トールビーカーに純水 50 g を入れ、それに担体 4.0 g を添加し分散させ

50

て、担体スラリーを調製した。

50 ml ビーカーに純水 16.6 g 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）0.32 g 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）7.23 g を添加し溶解させて触媒溶液を調製した。

また、別の 50 ml ビーカーに純水 32.7 g を入れ、それに炭酸アンモニウム（関東化学社製）8.2 g 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 50 g 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。

【0063】

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 1.0 g を石英ボートに載せた。これを横型管状炉（石英管：内径 50 mm、長さ 1500 mm、均熱帯 600 mm）内の中央に置いた。該横型管状炉に窒素ガスを 500 ml / 分で流しながら、30 分間かけて 680℃ まで昇温した。その後、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 2000 ml / 分で流し、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、図 3 に凝集体の走査電子顕微鏡写真を、図 5 に繊維径分布を示す。

【0064】

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 0.64 MPa、グライディングノズル圧 0.60 MPa 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 6 kg / h で供給して粉碎した。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 10 μm であった。

表 1 に繊維形状および粉体物性を、図 6 に熱分析の結果を、図 10、11 に荷重と圧縮密度の関係を示す。

【0065】

製造例 4（カーボンナノファイバーの合成）

内径 370 mm、長さ 2000 mm 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 0.49 kg と硫黄 0.01 kg をベンゼン 13.5 kg 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。

調製した前記原料液を 360 g / 分、水素を 700 NL / 分で供給し、2 流体ノズルで原料液を反応管内に噴霧し、1300℃ に加熱した反応炉内を通過させて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追い出した。

【0066】

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 100 mm、内径 85 mm、長さ 200 mm）に 80 g 充填し、焼成炉（内径 120 mm）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。

表1に繊維形状および粉体物性を示す。図6に熱分析の結果を示す。

【0067】

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により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。

表1に繊維形状および粉体物性を示す。図1に走査電子顕微鏡写真を、図4に繊維径分布を、図6に熱分析の結果を、図10および11に荷重と圧縮密度の関係を示す。

【0068】

【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(℃)	460	460	510	660
不純物	Fe (ppm)	12000	12000	14000
	Mo (ppm)	2000	2000	N.D.

【0069】

実施例1

2Lビーカーに純水1470g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29.4g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0.6gとを秤量し、純水に投入して5分間攪拌した。その後、吉田機械興行社製ナノヴェイタのタンクに前記混合液を投入した。

【0070】

（高圧分散処理）

タンク内の混合液を圧送ポンプでスラリーポンプへ移送し、スラリーポンプでストレートノズル（ノズル径190μm）へ150MPaで圧入した。ストレートノズルで高圧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。混合液のストレートノズルへの通過回数は1回とした。

高圧分散処理した液を、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。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2

2 Lビーカーに純水1470 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27.0 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3.0 gとを秤量し、純水に投入して5分間攪拌した。その後、吉田機械興行社製ナノヴェイタ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と同じ手法で高圧分散処理、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。得られた複合炭素繊維の走査電子顕微鏡写真を図7に示す。粒度分布を図9に示す。また、荷重と圧縮密度の関係を図10および11に示す。

【0072】

実施例3

2 Lビーカーに純水1470 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24.0 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6.0 gとを秤量し、純水に投入して5分間攪拌した。その後、吉田機械興行社製ナノヴェイタ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と同じ手法で高圧分散処理、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。

【0073】

比較例1

2 Lビーカーに純水1470 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5により得られた焼成カーボンナノファイバー27.0 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3.0 gとを秤量し、純水に投入して5分間攪拌した。その後、吉田機械興行社製ナノヴェイタ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と同じ手法で高圧分散処理、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。

【0074】

比較例2

2 Lビーカーに純水1470 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5により得られた焼成カーボンナノファイバー24.0 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6.0 gとを秤量し、純水に投入して5分間攪拌した。その後、吉田機械興行社製ナノヴェイタ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と同じ手法で高圧分散処理、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。

【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。1 μm 以上の凝集体の有無および粉体物性を表2に示す。

【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4.5 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0.5 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。1 μm 以上の凝集体の有無および粉体物性を表2に示す。得られた混合炭素繊維の走査電子顕微鏡写真を図8に示す。荷重と圧縮密度の関係を図10および11に示す。黒鉛化カーボンナノファイバーの間隙に解れた多層カーボンナノチューブは存在しておらず、4 μm 以上の多層カーボンナノチューブからなる凝集体が点在

10

20

30

40

50

していた。

【0077】

【表2】

表2

	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
CNF							
黒鉛化CNF	98	90	80	—	—	98	90
焼成CNF	—	—	—	90	80	—	—
MWCNT							
MWCNT粉碎品	2	10	20	10	10	2	10
混合方法	高压分散	高压分散	高压分散	高压分散	高压分散	ミキサー混合	ミキサー混合
分散状態	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良
1 μ m以上の凝集体	無し	無し	無し	無し	無し	在り	在り
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
圧密比抵抗(Ω cm)	0.0146	0.0123	0.0120	0.0359	0.0311	0.0136	0.0124
50%粒子径(μ m)	9	13	16	14	18	8	9

【0078】

電池評価は以下のようにして行った。

(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 μ m)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。

【0079】

(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。

【0080】

(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。

【0081】

実施例4

以下に正極サンプルの作製方法を示す。

リン酸鉄リチウム（LFP（ LiFePO_4 ）：平均粒子径： $2\text{ }\mu\text{m}$ ）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-メチルー2-ピロリドン溶液（KF-ポリマー（L#1320）呉羽化学工業社製）を加え、混練した。さらに、これにN-メチルー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°C で乾燥した。次いで真空乾燥機（ 100°C ）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 ）。

10

【0082】

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： $6\text{ }\mu\text{m}$ ）とアセチレンブラックと繊維状炭素（VGCF-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-メチルー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、混練した。さらに、これにN-メチルー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。

20

該スラリーを、自動塗工機を用いて、銅箔上に塗布し 90°C で乾燥した。次いで真空乾燥機（ 90°C ）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 1.3 g/cm^3 ）。

電池の評価結果を表3に示す。

【0083】

実施例5

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4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3に示す。図12に電極の走査電子顕微鏡写真を示す。電極中において、正極、カーボンブラック、多層カーボンナノチューブ、黒鉛化カーボンナノファイバーが均一に分散していることがわかる。

30

【0084】

実施例6

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4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3に示す。

【0085】

比較例5

実施例1により得られた複合炭素繊維を比較例1により得られた複合炭素繊維に変更した以外は実施例4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3に示す。

40

【0086】

比較例6

実施例1により得られた複合炭素繊維を比較例2により得られた複合炭素繊維に変更した以外は実施例4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3に示す。

【0087】

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4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

50

結果を表 3 に示す。

【0088】

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 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 4 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 3 に示す。図 13 に電極の走査電子顕微鏡写真を示す。電極中において、多層カーボンナノチューブ凝集体が偏在している様子が分かる。

【0089】

比較例 9

実施例 1 により得られた複合炭素繊維を製造例 6 により得られた黒鉛化カーボンナノファイバーに変更した以外は実施例 4 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 3 に示す。

【0090】

比較例 10

実施例 1 により得られた複合炭素繊維を製造例 3 により得られた多層カーボンナノチューブに変更した以外は実施例 4 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 3 に示す。

【0091】

【表 3】

表3

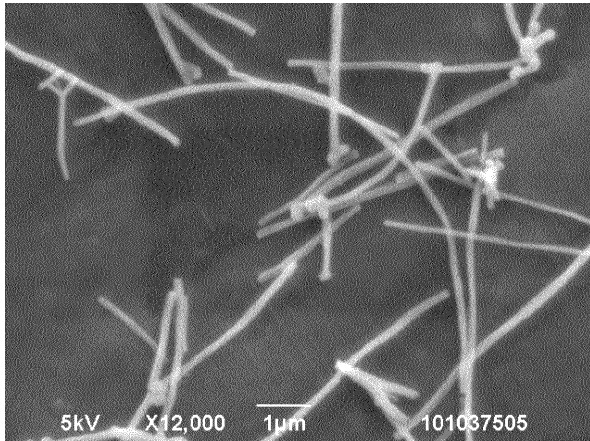
		容量維持率(%) 対0.2C容量比	
		7C	10C
実施例	4	55	30
	5	60	40
	6	65	50
比較例	5	5	1
	6	8	1
	7	30	5
	8	50	15
	9	22	2
	10	30	5

【符号の説明】

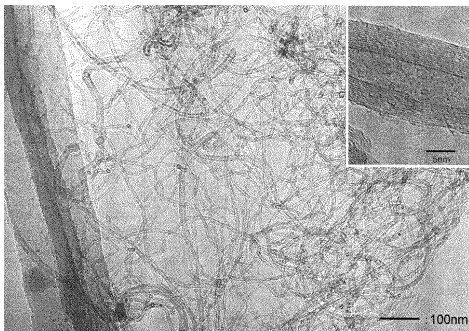
【0092】

- 1－電圧測定用端子
- 2－圧縮ロッド
- 3－銅板製の電流端子
- 4－樹脂製のセル
- 5－被測定物

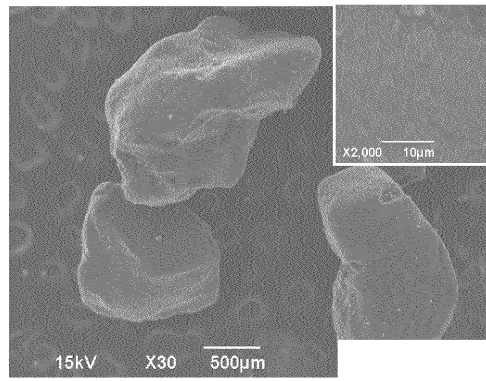
【図 1】



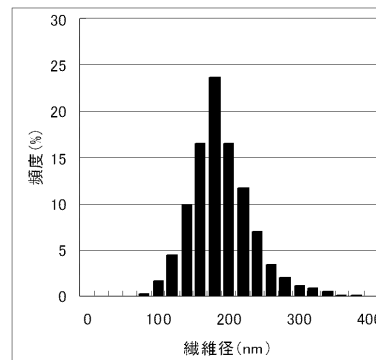
【図 2】



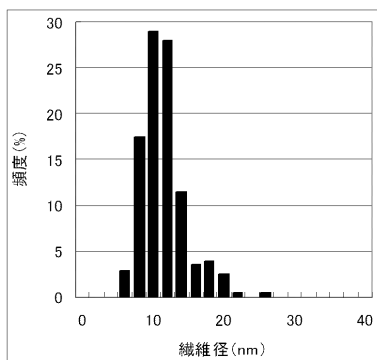
【図 3】



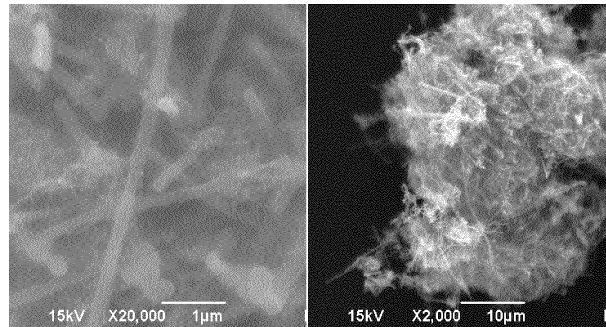
【図 4】



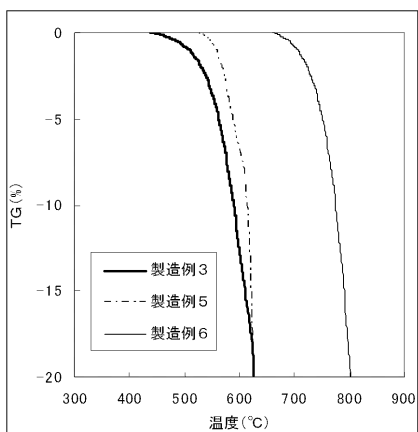
【図 5】



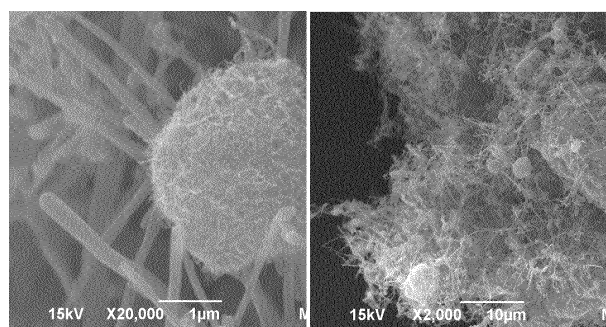
【図 7】



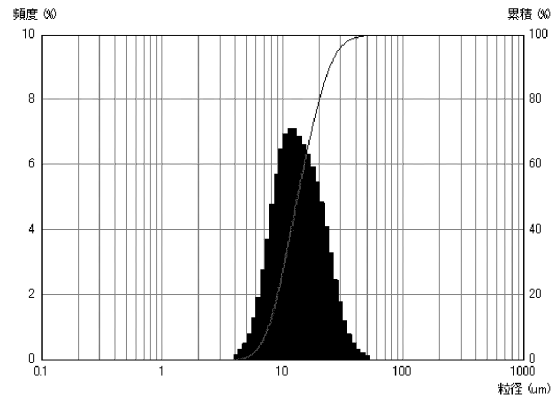
【図 6】



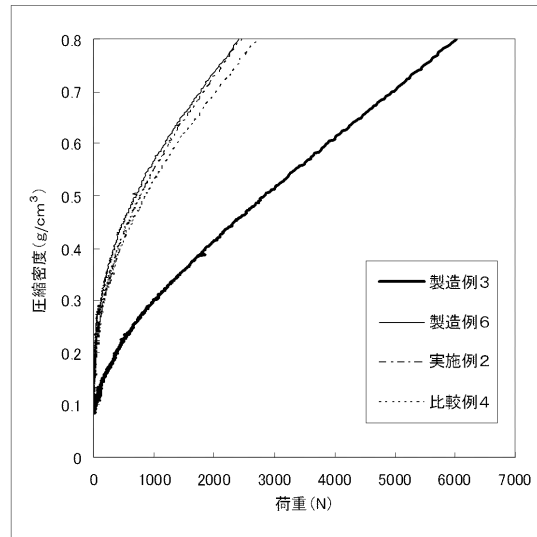
【図 8】



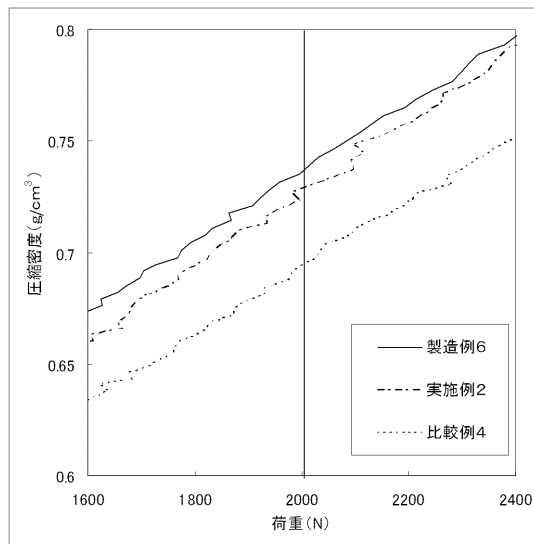
【図 9】



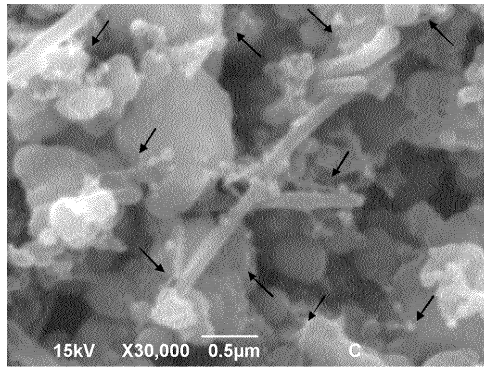
【図 10】



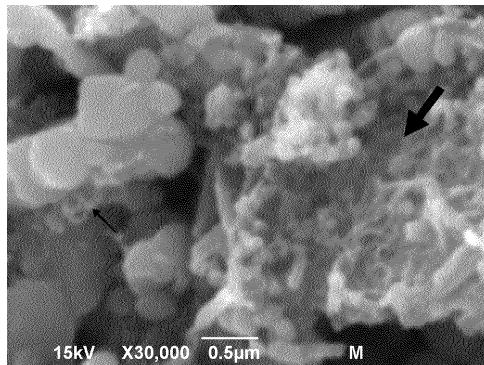
【図 11】



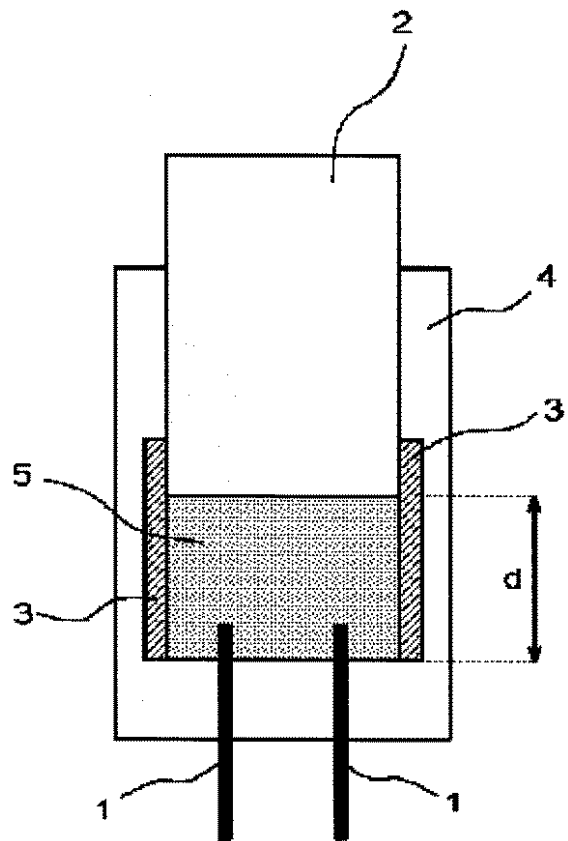
【図 12】



【図 13】



【図 14】



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第01/92151 (WO, A1)
特開2006-045034 (JP, A)
国際公開第2008/136347 (WO, A1)
特開2008-285745 (JP, A)
国際公開第2012/133239 (WO, A1)
特開2012-214342 (JP, A)
特開2013-180900 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B	31/00	—	31/14
D01F	9/08	—	9/32