



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112585307 A

(43) 申请公布日 2021.03.30

(21) 申请号 201980056490.8

(22) 申请日 2019.08.22

(30) 优先权数据

2018-158388 2018.08.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.02.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/032896 2019.08.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/045243 JA 2020.03.05

(71) 申请人 帝人株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 小村伸弥

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 张桂霞 庞立志

(51) Int.Cl.

D01F 9/15 (2006.01)

H01M 4/133 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

碳纤维集合体及其制造方法、以及非水电解质二次电池用电极合剂层

(57) 摘要

根据本发明,提供平均纤维直径为100~1000nm、并且纤维直径的变动系数(CV值)超过0.5且为1.0以下的碳纤维集合体。

1. 碳纤维集合体,该碳纤维集合体的平均纤维直径为100~1000nm,并且纤维直径的变动系数即CV值超过0.50且为1.0以下。

2. 权利要求1所述的碳纤维集合体,其中,上述碳纤维集合体在X射线衍射法中的微晶面间距 d_{002} 为0.3400nm以上。

3. 权利要求1或2所述的碳纤维集合体,该碳纤维集合体的振实密度为0.020~0.100g/cm³。

4. 权利要求3所述的碳纤维集合体,该碳纤维集合体在以3.0kg/cm²的压力进行加压的状态下测定的堆密度为上述振实密度的5.0~30倍。

5. 权利要求1~4中任一项所述的碳纤维集合体,该碳纤维集合体以填充密度1.5g/cm³进行填充时的粉末体积电阻A为以填充密度0.50g/cm³进行填充时的粉末体积电阻B的7.0~20%,上述粉末体积电阻A、B的单位均为 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

6. 权利要求3所述的碳纤维集合体,该碳纤维集合体在以1.5kg/cm²的压力进行加压的状态下测定的堆密度为上述振实密度的2.0~15倍。

7. 非水电解质二次电池用电极合剂层,该电极合剂层包含:

权利要求1~6中任一项所述的碳纤维集合体和电极活性物质。

8. 权利要求1~6中任一项所述的碳纤维集合体的制造方法,该制造方法包括以下工序:

(1) 纤维化工序,通过将由热塑性树脂和相对于100质量份的上述热塑性树脂为30~150质量份的中间相沥青构成的树脂组合物在熔融状态下成型,将上述中间相沥青进行纤维化,得到树脂复合纤维;

(2) 稳定化工序,将上述树脂复合纤维稳定化,得到树脂复合稳定化纤维;

(3) 热塑性树脂去除工序,从上述树脂复合稳定化纤维中去除上述热塑性树脂,得到稳定化纤维;以及

(4) 碳化烧制工序,将上述稳定化纤维在惰性环境下加热进行碳化乃至石墨化,得到碳纤维集合体。

碳纤维集合体及其制造方法、以及非水电解质二次电池用电极合剂层

技术领域

[0001] 本发明涉及碳纤维集合体和碳纤维集合体的制造方法、以及非水电解质二次电池用电极合剂层。

背景技术

[0002] 碳纳米材料、特别是平均纤维直径为 $1\mu\text{m}$ 以下的极细碳纤维由于具有高结晶性、高导电性、高强度、高弹性模量、轻量等优异的特性，而被用作高性能复合剂料的纳米填料。其用途不只限于以提高机械强度为目的的加固用纳米填料，还有效地利用碳材料所具备的高导电性、高导热性，研究了其作为各种电池或电容器的电极的添加材料、电磁波屏蔽材料、抗静电材料用的导电性纳米填料、或者作为掺混到面向树脂的静电涂料中的纳米填料、或散热材料的添加材料的用途。另外，有效地利用作为碳材料的化学稳定性、热稳定性、微细结构的特征，还期待作为平板显示器等的场电子发射材料的用途。

[0003] 专利文献1中记载了：将聚乙烯比例为80重量%、沥青比例为20重量%的复合纤维依次进行稳定化、脱聚乙烯化、碳化/石墨化，制造了极细碳纤维。然而，关于非水电解质二次电池的电池特性则丝毫没有触及。

[0004] 专利文献2中公开了：对电解液的亲和性高、可用作电池材料的导电助剂的沥青系极细碳纤维。而且还记载了：该沥青系极细碳纤维的纤维直径的CV值为10~50%（变动系数（变异系数）为0.1~0.5），由于纤维直径在该范围内适度地参差不齐，所以在电极合剂层中可提高与具有各种粒径的电极活性物质的接触性，提高作为导电助剂的性能。然而，关于电极合剂层内的活性物质或导电助剂的填充性则没有阐述。

[0005] 专利文献3中公开了：将以聚乙烯醇系聚合物作为海成分、以沥青作为岛成分的复合纤维作为原料而制造的沥青系碳纤维。该碳纤维的纤维直径的CV值为0~10%，纤维直径均匀。阐述了若纤维直径参差不齐，则会产生密度不均，存在导电性能等特性产生局部偏差等问题（第0008段）。

[0006] 现有技术文献

专利文献

专利文献1：日本特开2017-210705号公报；

专利文献2：日本特开2017-66546号公报；

专利文献3：日本特开2015-485651号公报。

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

专利文献2中记载的沥青系极细碳纤维，其纤维直径的CV值小至10~50%。即，可以说纤维直径比较一致。因此，在将该沥青系极细碳纤维用于非水电解质二次电池用的电极合剂层的情况下，在活性物质颗粒所形成的间隙中难以有效地配置碳纤维。因此，预测包含

活性物质颗粒和沥青系极细碳纤维的电极合剂层的高密度化、高填充化会比较困难。

[0008] 本发明的目的在于：提供一种碳纤维集合体，该碳纤维集合体可发挥高的电池性能，且具有可提高填充密度的形态。

[0009] 用于解决课题的手段

本发明人鉴于上述的现有技术反复进行了深入研究，结果发现：具有规定的纤维直径分布的碳纤维集合体可提高填充密度，从而完成了本发明。

[0010] 即，解决上述课题的本发明是以下记载的发明。

[0011] [1] 碳纤维集合体，该碳纤维集合体的平均纤维直径为100~1000nm，并且纤维直径的变动系数(CV值)超过0.50且为1.0以下。

[0012] [2] [1]所述的碳纤维集合体，其中，上述碳纤维集合体在X射线衍射法中的微晶面间距(d002)为0.3400nm以上。

[0013] [3] [1]或[2]所述的碳纤维集合体，该碳纤维集合体的振实密度为0.020~0.100g/cm³。

[0014] [4] [3]所述的碳纤维集合体，该碳纤维集合体在以3.0kg/cm²的压力进行加压的状态下测定的堆密度为上述振实密度的5.0~30倍。

[0015] [5] [1]所述的碳纤维集合体，该碳纤维集合体以填充密度1.5g/cm³进行填充时的粉末体积电阻A (Ω·cm)为以填充密度0.50g/cm³进行填充时的粉末体积电阻B (Ω·cm)的7.0~20%。

[0016] [6] [1]所述的碳纤维集合体，该碳纤维集合体在以1.5kg/cm²的压力进行加压的状态下测定的堆密度为上述振实密度的2.0~15倍。

[0017] [7] 非水电解质二次电池用电极合剂层，该电极合剂层包含[1]~[6]中任一项所述的碳纤维集合体和电极活性物质。

[0018] [8] [1]~[6]中任一项所述的碳纤维集合体的制造方法，该制造方法包括以下工序：

(1) 纤维化工序，通过将由热塑性树脂和相对于100质量份的上述热塑性树脂为30~150质量份的中间相沥青构成的树脂组合物在熔融状态下成型，将上述中间相沥青进行纤维化，得到树脂复合纤维；

(2) 稳定化工序，将上述树脂复合纤维稳定化，得到树脂复合稳定化纤维；

(3) 热塑性树脂去除工序，从上述树脂复合稳定化纤维中去除上述热塑性树脂，得到稳定化纤维；以及

(4) 碳化烧制工序，将上述稳定化纤维在惰性环境下加热进行碳化乃至石墨化，得到碳纤维集合体。

[0019] 发明效果

本发明的碳纤维集合体的平均纤维直径为100~1000nm、并且纤维直径的CV值为超过0.50~1.0，纤维直径分布广，因此可提高电极合剂层的填充密度。因此，可用作各种导电助剂。特别是，在用于非水电解质二次电池用的电极合剂层的情况下，可有效地配置在活性物质颗粒所形成的间隙中。因此，在电极合剂层中可包含更多的活性物质颗粒，可进行高密度填充，可得到单位体积的能量容量大的非水电解质二次电池。另外，即使不减少活性物质的量，也可混合大量的碳纤维，提高活性物质的电子传导性，而且有助于改善寿命特性。

具体实施方式

[0020] 以下,对本发明进行说明。

[0021] 1. 碳纤维集合体的性状

本发明的碳纤维集合体的平均纤维直径为100~1000nm、纤维直径的CV值为超过0.50~1.0。即,纤维直径分布广。因此,由具有大的纤维直径的碳纤维形成粗的导电通路,而且在这样的碳纤维无法进入的小的间隙中,具有小的纤维直径的碳纤维进入,可形成进一步的导电通路。

[0022] 本发明的碳纤维集合体的平均纤维直径为100~1000nm。该上限值优选为900nm以下、更优选为800nm以下、进一步优选为600nm以下、更进一步优选为500nm以下、更进一步优选为400nm以下、更进一步优选为300nm以下。该下限值优选为110nm以上、更优选为120nm以上、进一步优选为150nm以上、进一步优选为200nm以上、特别优选为超过200nm。

[0023] 若小于100nm,则堆密度非常小,且操作性差。另外,在超过1000nm的情况下,若用作电极材料,则难以提高电极密度。

[0024] 这里,本发明中的碳纤维的纤维直径是指,由使用场发射型扫描电子显微镜以倍率1000倍拍摄的碳纤维的截面或表面的照片图测定而得到的值。关于碳纤维的平均纤维直径,从所得的电子显微镜照片中随机地选择300处测定纤维直径,以它们的所有的测定结果(n=300)的平均值作为平均纤维直径。

[0025] 本发明的碳纤维集合体的纤维直径的变动系数(CV值)超过0.50且为1.0以下。变动系数优选为超过0.50、更优选为0.51以上。变动系数优选为0.90以下、进一步优选为0.80以下。通过使变动系数处于该范围,纤维直径的分布广,可提高填充密度。在变动系数超过1.0的情况下,纤维直径的分布过广,在用作电池材料的情况下,难以高度地控制电池性能。另一方面,在变动系数为0.50以下的情况下,在用于非水电解质二次电池用的电极合剂层的情况下,难以有效地配置在活性物质颗粒所形成的间隙中,提高填充密度会变得困难。

[0026] 本发明中,变动系数是指,用碳纤维的纤维直径的标准偏差除以平均纤维直径而得到的值。纤维直径的测定方法如上。

[0027] 构成本发明的碳纤维集合体的碳纤维,通过广角X射线测定而测定的相邻石墨片之间的距离(d002)优选为0.3400nm以上、更优选为0.3410nm以上、进一步优选为0.3420nm以上。另外,d002优选为0.3450nm以下、更优选为0.3445nm以下。在d002为0.3400nm以上的情况下,碳纤维不易变脆。因此,在制作破碎或混炼浆料等的加工时,纤维不易破损,可保持纤维长度。其结果,容易形成长距离的导电通路。另外,容易追踪锂离子二次电池的充放电所伴随的活性物质的体积变化以维持导电通路。然而,根据用途,(d002)有时还优选为0.3350~0.3400nm、更优选为0.3350~0.3390nm。通过处于0.3350~0.3400nm的范围,石墨结晶性高,抗氧化性优异。

[0028] 本发明的碳纤维集合体的振实密度优选为0.020~0.100g/cm³。若振实密度低,则在用于非水电解质二次电池用的电极合剂层的情况下,有时难以提高电极合剂层中的填充率。振实密度的下限更优选为0.030g/cm³、进一步优选为0.035g/cm³。另外,从提高电极合剂层中的充电密度的观点来看,优选振实密度高,但振实密度若过高,则设想在电极中的分散性降低,因此不优选。振实密度的上限更优选为0.080g/cm³。本发明的碳纤维集合体由于纤维直径分布广,所以具有小的纤维直径的碳纤维进入到具有大的纤维直径的碳纤维的纤维

间的间隙中,可提高振实密度。

[0029] 本发明的碳纤维集合体由于纤维直径分布广,所以可提高电极合剂层中的碳纤维的填充率。即,即使以低的压力也可高度地压缩。因此,即使压缩碳纤维集合体,碳纤维也不易发生压曲破坏。具体而言,可使在以 $3.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力进行加压的状态下测定的堆密度达到上述的振实密度的 $5.0\sim 30$ 倍。在该堆密度小于上述的振实密度的 5.0 倍的情况下,难以通过电极形成时的加压来提高电极密度。另外,在该堆密度超过上述的振实密度的 30 倍的情况下,推测碳纤维被破坏。因此,通过电极形成时的加压,碳纤维容易被破坏。因此,在电极合剂层中难以形成长距离的导电通路。该堆密度优选为上述的振实密度的 $6.0\sim 25$ 倍、更优选为 $6.0\sim 20$ 倍。

[0030] 本发明的碳纤维集合体优选在以 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力进行加压的状态下测定的堆密度为上述的振实密度的 $2.0\sim 15$ 倍。该堆密度优选为上述的振实密度的 $3.0\sim 12$ 倍、更优选为 $5.0\sim 10$ 倍。

[0031] 本发明的碳纤维集合体在用作电极合剂层的导电助剂的情况下,优选以堆密度低的状态体现导电性,以填充密度 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 进行填充时的粉末体积电阻A($\Omega\cdot\text{cm}$)优选为以填充密度 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 进行填充时的粉末体积电阻B($\Omega\cdot\text{cm}$)的 $7\sim 20\%$ 。更优选为 $7\sim 15\%$ 。

[0032] 本发明的碳纤维集合体的平均纤维长度优选为 $10\mu\text{m}$ 以上。在平均纤维长度小于 $10\mu\text{m}$ 的情况下,电极合剂层内的导电性、电极的强度、和电解液保液性有时会变低。另外,在平均纤维长度超过 $30\mu\text{m}$ 的情况下,各碳纤维的分散性容易受损。即,在碳纤维过长的情况下,各碳纤维容易沿电极合剂层的面内方向取向。其结果,难以向电极合剂层的膜厚方向形成导电通路。

[0033] 平均纤维长度优选为 $10\sim 30\mu\text{m}$ 、更优选为 $12\sim 28\mu\text{m}$ 。

[0034] 本发明的碳纤维集合体的纤维长度的CV值优选为 $1.0\sim 1.3$ 、更优选为 $1.0\sim 1.2$ 。若CV值大于 1.3 ,则各碳纤维的分散性容易受损。

[0035] 从在电极合剂层内形成导电性网络的能力、改善电池功率、和提高电池耐久性的观点来看,本发明的碳纤维集合体优选为不具有支化结构的碳纤维。作为碳纤维,还包括碳纳米管、碳纳米带等气相生长碳材料,但气相生长碳纤维有时具有支化结构。通过熔融纺丝法制造的碳纤维由于不具有支化结构,所以操作性或分散性优异。其中,在优选为结晶性高的碳材料的情况下,与PAN系相比,优选沥青系碳纤维。

[0036] 对构成本发明的碳纤维集合体的碳纤维没有特别限定,如上所述优选为实质上不具有支化的直线结构。支化是指,碳纤维的主轴在中途产生分支、或者碳纤维的主轴具有枝状的副轴。实质上不具有支化的直线结构是指,碳纤维的支化度为 0.01 个/ μm 以下。需要说明的是,作为具有支化结构的碳纤维,例如已知有:在作为催化剂的铁的存在下,通过在高温环境中使苯等烃发生气化的气相法制造的气相生长碳纤维(例如,昭和电工公司制造的VGCF(注册商标))。

[0037] 构成本发明的碳纤维集合体的碳纤维可以是中空(管状)或多孔的,但在碳纤维的制造过程中,优选经过树脂复合纤维。因此,本发明的碳纤维实质上是实心的,表面基本平滑。

[0038] 构成本发明的碳纤维集合体的碳纤维整体上可具有纤维状的形态,例如还包括:小于 $1\mu\text{m}$ 的碳纤维进行接触或结合而总体上具有纤维形状的碳纤维(例如,球形碳通过熔合

等连接成念珠状而得到的碳纤维、极短的多根纤维通过熔合等连接而成的碳纤维等)。而且还包括:通过粉碎等使平均纤维直径超过1000 μm 的纤维直径粗的碳纤维的纤维直径变细而得到的碳纤维。

[0039] 构成本发明的碳纤维集合体的碳纤维,通过X射线衍射法测定的石墨烯(网平面组)的厚度(Lc)优选为130nm以下、更优选为50nm以下、进一步优选为20nm以下、更进一步优选为10nm以下。然而,在小于1.0nm的情况下,碳纤维的导电率会显著降低,因此根据其用途并不优选。

[0040] 本发明中,通过X射线衍射法测定的微晶尺寸(Lc)是指,通过日本工业标准JIS R 7651 (2007年度版)“碳材料的晶格常数和微晶大小的测定方法”测定的值。

[0041] 构成本发明的碳纤维集合体的碳纤维中,金属元素的含量总计优选为50ppm以下、更优选为30ppm以下、进一步优选为20ppm以下。在金属元素的含量超过50ppm的情况下,由于金属的催化作用,容易使电池劣化。本发明中,金属元素的含量是指,Li、Na、Ti、Mn、Fe、Ni和Co的总计含量。特别是,Fe的含量优选为5ppm以下、更优选为3ppm以下、进一步优选为1ppm以下。在Fe的含量超过5ppm的情况下,特别容易使电池劣化,因此不优选。

[0042] 构成本发明的碳纤维集合体的碳纤维优选氢、氮、灰分均为0.5质量%以下、更优选为0.3质量%以下。在碳纤维中的氢、氮、灰分均为0.5质量%以下的情况下,石墨层的结构缺陷越发得到抑制,可抑制电池中的副反应,因此优选。

[0043] 构成本发明的碳纤维集合体的碳纤维优选实质上不含硼。在与碳原子结合的硼原子存在于纤维状碳的表面的情况下,其硼原子成为活性点,有可能引起电池电解质的分解反应。这里,实质上不含硼是指,硼含量为1质量ppm以下。

[0044] 2. 碳纤维集合体的制造方法

以下,对本发明的碳纤维集合体的制造方法进行说明。

[0045] 本发明的碳纤维集合体优选为沥青系碳纤维集合体。以下,对沥青系碳纤维集合体的制造方法的一例进行说明。本发明的沥青系碳纤维集合体的制造方法经过以下记载的(1)~(4)的工序。

[0046] (1) 纤维化工序,通过将由热塑性树脂和相对于100质量份的该热塑性树脂为30~150质量份的中间相沥青构成的中间相沥青树脂组合物在熔融状态下成型,将中间相沥青进行纤维化,得到树脂复合纤维;

(2) 稳定化工序,将所得的树脂复合纤维稳定化,得到树脂复合稳定化纤维;

(3) 热塑性树脂去除工序,从所得的树脂复合稳定化纤维中去除热塑性树脂,得到稳定化纤维;以及

(4) 碳化烧制工序,将所得的稳定化纤维在惰性环境下加热进行碳化乃至石墨化,得到碳纤维集合体。

[0047] (1) 纤维化工序

在纤维化工序中,将由热塑性树脂和相对于100质量份的该热塑性树脂为25~150质量份的中间相沥青构成的中间相沥青组合物在熔融状态下成型。由此,得到内部包含已纤维化的中间相沥青的树脂复合纤维。

[0048] <热塑性树脂>

本发明的碳纤维集合体的制造方法中使用的热塑性树脂,需要在制造树脂复合纤

维后在热塑性树脂去除工序中容易被去除。作为这样的热塑性树脂,可例示:聚烯烃、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等的聚丙烯酸酯系聚合物、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚芳酯、聚酯、聚酰胺、聚酯碳酸酯、聚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酮、聚乳酸。这些之中,优选使用聚烯烃。

[0049] 作为聚烯烃的具体例子,可列举:聚乙烯、聚丙烯、聚-4-甲基戊烯-1和包含它们的共聚物。从在热塑性树脂去除工序中容易去除的观点来看,优选使用聚乙烯。作为聚乙烯,可列举:高压法低密度聚乙烯、气相法/溶液法/高压法直链状低密度聚乙烯等低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯等均聚物;或者乙烯与 α -烯烃的共聚物;乙烯/乙酸乙烯酯共聚物等乙烯与其他的乙烯基系单体的共聚物。

[0050] 本发明中使用的热塑性树脂依据JIS K 7210 (1999年度)测定的熔体质量流动速率(MFR)优选为0.1~10g/10分钟、更优选为0.1~5g/10分钟、特别优选为0.1~3g/10分钟。若MFR为上述范围,则可使碳前体在热塑性树脂中良好地微分散。另外,在将树脂复合纤维成型时,通过拉伸纤维(碳前体),可进一步减小所得的碳纤维的纤维直径。本发明中使用的热塑性树脂从可容易地与碳前体进行熔融混炼的角度考虑,在非晶性的情况下玻璃化转变温度优选为250℃以下,在结晶性的情况下熔点优选为300℃以下。

[0051] <碳前体>

作为碳前体,优选使用中间相沥青。以下,对使用中间相沥青作为碳前体的情况进行说明。中间相沥青是指,在熔融状态下可形成光学各向异性相(液晶相)的沥青。作为本发明中使用的中间相沥青,可列举:以煤或石油的蒸馏残余物为原料的中间相沥青、或者以萘等芳族烃为原料的中间相沥青。例如,来自煤的中间相沥青可通过以煤焦油沥青的氢化/热处理为主体的处理、或者以氢化/热处理/溶剂提取为主体的处理等而得到。

[0052] 更具体而言,可通过以下的方法得到。

[0053] 首先,将已去除喹啉不溶成分的软化点为80℃的煤焦油沥青在Ni-Mo系催化剂存在下、于压力13MPa、温度340℃下进行氢化,得到氢化煤焦油沥青。将该氢化煤焦油沥青在常压下、480℃下进行热处理,之后减压去除低沸点成分,得到粗中间相沥青。使用过滤器在温度340℃下对该粗中间相沥青进行过滤以除去异物,从而可得到纯化中间相沥青。

[0054] 中间相沥青的光学各向异性含量(中间相率)优选为80%以上、更优选为90%以上。

[0055] 另外,上述中间相沥青的软化点优选为100~400℃、更优选为150~350℃。

[0056] <树脂组合物>

本发明的碳纤维集合体的制造方法中使用的、由热塑性树脂和中间相沥青构成的树脂组合物(以下,也称为“中间相沥青组合物”),优选相对于100质量份的热塑性树脂含有30~150质量份的中间相沥青而构成。中间相沥青的含量更优选为35~150质量份、更进一步优选为40~100质量份。若中间相沥青的含量超过150质量份,则构成碳纤维集合体的碳纤维的纤维直径增大,无法得到所期望的纤维直径的碳纤维。若中间相沥青的含量小于30质量份,则中间相沥青的分散直径分布变窄,结果是,最终得到的碳纤维的纤维直径分布变小。

[0057] 为了制造纤维直径小于1000nm的碳纤维,优选将热塑性树脂中的中间相沥青的分散直径设为0.01~50 μ m、更优选设为0.01~30 μ m。若中间相沥青在热塑性树脂中的分散直径脱离0.01~50 μ m的范围,则有时难以制造所期望的碳纤维。需要说明的是,在中间相沥青

组合物中,中间相沥青形成球形或椭圆形的岛成分,但本发明中的分散直径在岛成分为球形的情况下是指其直径,在椭圆形的情况下是指其长轴直径。

[0058] 中间相沥青的分散直径优选在将中间相沥青组合物于300℃下保持3分钟后维持、更优选在300℃下保持5分钟后维持、特别优选在300℃下保持10分钟后维持。通常,若将中间相沥青组合物以熔融状态保持,则中间相沥青在热塑性树脂中随着时间的经过而凝聚。若中间相沥青凝聚、且其分散直径超过50 μm ,则有时难以制造所期望的碳纤维。热塑性树脂中的中间相沥青的凝聚速度根据使用的热塑性树脂和中间相沥青的种类而变动。

[0059] 中间相沥青组合物可通过将热塑性树脂和中间相沥青在熔融状态下混炼来制造。热塑性树脂和中间相沥青的熔融混炼可使用已知的装置进行。例如,可使用选自单螺杆式混炼机、双螺杆式混炼机、混合辊、班伯里密炼机的1种以上。这些之中,出于使中间相沥青在热塑性树脂中良好地微分散的目的,优选使用双螺杆式混炼机,特别是优选使用各轴沿相同方向旋转的双螺杆式混炼机。

[0060] 作为混炼温度,只要热塑性树脂和中间相沥青呈熔融状态,则没有特别限定,优选为100~400℃、优选为150~350℃。若混炼温度低于100℃,则中间相沥青无法形成熔融状态,难以在热塑性树脂中进行微分散。另一方面,在超过400℃的情况下,会进行热塑性树脂和中间相沥青的分解。另外,作为熔融混炼的时间,优选为0.5~20分钟、更优选为1~15分钟。在熔融混炼的时间小于0.5分钟的情况下,中间相沥青的微分散较为困难。另一方面,在超过20分钟的情况下,碳纤维集合体的产率降低。

[0061] 熔融混炼优选在氧气含量小于10体积%的惰性环境下进行、更优选在氧气含量小于5体积%的惰性环境下进行、特别优选在氧气含量小于1%体积的惰性环境下进行。本发明中使用的中间相沥青在熔融混炼时通过与氧接触而发生变性,有时会阻碍其在热塑性树脂中的微分散。因此,优选在惰性环境下进行熔融混炼,抑制氧与中间相沥青的反应。

[0062] <树脂复合纤维>

作为由上述的中间相沥青组合物制造树脂复合纤维的方法,可例示将中间相沥青组合物从纺丝喷嘴进行熔融纺丝的方法。由此,可提高树脂复合纤维中所含的中间相沥青的初期取向性。

[0063] 在将中间相沥青组合物从纺丝喷嘴进行熔融纺丝时,喷嘴的纺丝孔数直接成为纤维束的纤维根数。该纤维根数优选为100~3000根、更优选为200~2000根、进一步优选为300~1500根。若少于100根,则产率降低,若超过3000根,则工序稳定性容易降低。

[0064] 如此操作而得到的树脂复合纤维的平均单丝直径为10~200 μm 。平均纤维直径的下限优选为50 μm 以上、更优选为70 μm 以上、进一步优选为80 μm 以上。平均纤维直径的上限优选为150 μm 以下、更优选为130 μm 以下、进一步优选为120 μm 以下。在超过200 μm 的情况下,在后述的稳定化工序时,反应性气体难以与分散在树脂复合纤维内部的中间相沥青接触。因此,产率降低。另一方面,在小于10 μm 的情况下,树脂复合纤维的强度降低,工序稳定性有可能降低。

[0065] 由中间相沥青组合物制造树脂复合纤维时的温度需要高于中间相沥青的熔融温度,优选为150~400℃、更优选为180~350℃。在超过400℃的情况下,中间相沥青的变形(形变)松弛速度增大,难以保持纤维的形态。

[0066] 排出线速度与牵引速度之比率即牵伸比优选为2~50、更优选为2.5~30、进一步

优选为3~20、特别优选为超过3且为18以下。若大于50,则无法追随中间相沥青的变形,无法使中间相沥青变形为纤维状,因此不优选。若小于2,则无法提高中间相沥青的分子取向性,其结果,所得的纤维状碳的结晶性变低。

[0067] 通过改变上述的制造树脂复合纤维时的温度和上述牵伸比,可将树脂复合纤维稳定地成型,还可控制纤维直径或中间相沥青的分子取向性。其结果,可调整最终得到的碳纤维集合体的纤维直径或结晶性。

[0068] 另外,树脂复合纤维的制造工序可具备冷却工序。作为冷却工序,在熔融纺丝的情况下,例如可列举冷却纺丝喷嘴下游的环境的方法。通过设置冷却工序,可调整中间相沥青因伸长而发生变形的区域,可调整应变的速度。另外,通过设置冷却工序,使纺丝后的树脂复合纤维立即冷却固化,可进行稳定的成型。

[0069] 经过这些工序而得到的树脂复合纤维,在混炼时的热塑性树脂中,中间相沥青以经微分散的状态进行纤维化。

[0070] (2) 稳定化工序

<树脂复合稳定化纤维>

通过使上述的树脂复合纤维中所含的中间相沥青纤维稳定化(不熔化),制造树脂复合稳定化纤维。

[0071] 稳定化可通过使用空气、氧、臭氧、二氧化氮、卤素等的气体气流处理、使用酸性水溶液等的溶液处理等已知的方法进行。从产率方面考虑,优选通过气体气流处理进行的稳定化。

[0072] 作为使用的气体成分,从操作的容易性方面考虑,优选为空气、氧、或含有它们的混合气体,出于成本的关系,特别优选使用空气。作为使用的氧气浓度,优选处于总气体组成的10~100体积%的范围。若氧气浓度小于总气体组成的10体积%,则树脂复合纤维中所含的中间相沥青的稳定化需要很长的时间。

[0073] 稳定化的反应温度优选为50~350℃、更优选为60~300℃、进一步优选为100~300℃、特别优选为200~300℃。稳定化的处理时间优选为10~1200分钟、更优选为10~600分钟、进一步优选为30~300分钟、特别优选为60~210分钟。

[0074] 通过上述稳定化处理,中间相沥青的软化点显著上升。出于得到所期望的碳纤维的目的,中间相沥青的软化点优选设为400℃以上,进一步优选设为500℃以上。

[0075] (3) 热塑性树脂去除工序

如上操作而得到的树脂复合稳定化纤维,去除其中所含的热塑性树脂,而分离稳定化纤维。在该工序中,边抑制稳定化纤维的热分解边分解/去除热塑性树脂。作为分解/去除热塑性树脂的方法,例如可列举:使用溶剂去除热塑性树脂的方法、或者将热塑性树脂进行热分解而去除的方法。其中,用溶剂进行去除的方法需要大量的溶剂,还需要回收等,工序成本增加。因此,后者的通过热分解进行的去除比较现实,而优选。

[0076] 热塑性树脂的热分解优选在惰性气体环境下进行。这里所说的惰性气体环境是指,二氧化碳、氮、氩等气体环境,其氧浓度优选为30体积ppm以下、更优选为20体积ppm以下。作为本工序中使用的惰性气体,出于成本的关系,优选使用二氧化碳和氮、特别优选使用氮。

[0077] 在通过热分解去除热塑性树脂的情况下,还可在减压下进行。通过在减压下进行

热分解,可充分地去除热塑性树脂。其结果,可减少将稳定化纤维进行碳化或石墨化而得到的碳纤维或石墨化纤维的纤维间的熔合。环境压力越低越优选,优选为50kPa以下、更优选为30kPa以下、进一步优选为10kPa以下、特别优选为5kPa以下。另一方面,由于难以实现完全的真空,所以压力的下限通常为0.01kPa以上。

[0078] 在通过热分解去除热塑性树脂的情况下,只要保持上述的环境压力即可,可存在微量的氧或惰性气体。特别是若存在微量的惰性气体,则具有抑制由热塑性树脂的热劣化引起的纤维间的熔合的优点,而优选。需要说明的是,这里所说的微量的氧环境下是指氧浓度为30体积ppm以下,微量的惰性气体环境下是指惰性气体浓度为20体积ppm以下。使用的惰性气体的种类如上。

[0079] 热分解的温度优选为350~600℃、更优选为380~550℃。在热分解的温度低于350℃的情况下,虽然稳定化纤维的热分解得到抑制,但有时无法充分地进行热塑性树脂的热分解。另一方面,在超过600℃的情况下,虽然热塑性树脂的热分解可充分地进行,但有时连稳定化纤维都发生热分解,其结果,碳化时的收率容易降低。作为热分解的时间,优选为0.1~10小时、更优选为0.5~10小时。

[0080] 在本发明的制造方法中,稳定化工序和热塑性树脂去除工序优选将树脂复合纤维或树脂复合稳定化纤维以单位面积重量 $2\text{kg}/\text{m}^2$ 以下保持在支撑基材上来进行。通过保持在支撑基材上,可抑制因稳定化处理时或热塑性树脂去除时的加热处理而引起的树脂复合纤维或树脂复合稳定化纤维的凝聚,可保持通气性。

[0081] 作为支撑基材的材质,要求不因溶剂或加热而发生变形或腐蚀。另外,作为支撑基材的耐热温度,要求在上述的热塑性树脂去除工序的热分解温度下不会变形,因此优选具有600℃以上的耐热性。作为这样的材质,可列举:不锈钢等金属材料或氧化铝、二氧化硅等陶瓷材料。

[0082] 另外,作为支撑基材的形状,优选为在面垂直方向具有通气性的形状。作为这样的形状,优选筛网结构。筛网的网眼优选为0.1~5mm。在网眼大于5mm的情况下,通过加热处理,在筛网的线上纤维容易凝聚,中间相沥青的稳定化或热塑性树脂的去除有时会不充分,不优选。另一方面,在筛网的网眼小于0.1mm的情况下,由于支撑基材的开孔率减少,支撑基材的面垂直方向的通气性有时会降低,不优选。

[0083] (4) 碳化烧制工序

通过将上述稳定化纤维在惰性气体环境下进行碳化和/或石墨化,得到本发明的碳纤维集合体。作为此时使用的容器,优选石墨制的坩埚状容器。这里,碳化是指在较低的温度(优选1000℃左右)下加热,石墨化是指通过进一步在高温下加热(优选3000℃左右)使石墨的晶体生长。

[0084] 作为在上述稳定化纤维的碳化和/或石墨化时使用的惰性气体,可列举:氮、氩等。惰性气体中的氧浓度优选为20体积ppm以下、更优选为10体积ppm以下。碳化和/或石墨化时的烧制温度优选为500~3500℃、更优选为800~3200℃。特别是作为石墨化时的烧制温度,优选为1500~3200℃。在石墨化时的温度低于1500℃的情况下,会妨碍晶体生长,微晶长度变得不充分,导电性有可能显著降低。另外,在石墨化温度超过3000℃的情况下,虽然在晶体生长方面优选,但碳纤维的氧含量有减少的趋势。烧制时间优选为0.1~24小时、更优选为0.2~10小时。

[0085] <粉碎处理>

本发明的碳纤维集合体的制造方法可具备粉碎处理工序。粉碎处理优选在热塑性树脂去除工序和/或碳化烧制工序中实施。作为粉碎方法,优选适用喷射磨机、球磨机、珠磨机、叶轮磨机、切碎机等微粉碎机,粉碎后根据需要可进行分级。在湿式粉碎的情况下,在粉碎后要去除分散介质,若此时显著发生二次凝聚,则之后的操作会变得非常困难。这种情况下,干燥后优选使用球磨机或喷射磨机等进行破碎操作。

[0086] 2. 非水二次电池用电极合剂层

第2本发明涉及使用上述碳纤维集合体的非水电解质二次电池用电极合剂层(以下,还简称为“电极合剂层”)。该电极合剂层含有:电极活性物质和上述本发明的碳纤维集合体,优选含有粘合剂。本发明的电极合剂层可进一步包含其他的碳系导电助剂。

[0087] 本发明的电极合剂层通常在电极活性物质中分散有构成本发明的碳纤维集合体的碳纤维。而且,多根碳纤维在电极合剂层内三维地随机分散。这样的分散了的碳纤维,碳纤维彼此相互接触,还与电极活性物质接触,同时形成贯穿电极合剂层的膜厚方向的导电通路。

[0088] 对本发明的电极合剂层的厚度(膜厚)没有特别限定,优选为 $50\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $70\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $80\mu\text{m}$ 以上、特别优选为 $100\mu\text{m}$ 以上。对膜厚的上限没有特别限定,优选为 $1000\mu\text{m}$ 以下、更优选为小于 $1000\mu\text{m}$ 、特别优选为小于 $800\mu\text{m}$ 。若膜厚小于 $50\mu\text{m}$,则在要制造任意容量的电池(cell)的情况下,电池(cell)内的隔板或集电体的体积占有率增加,电池(cell)内的电极合剂层的体积占有率降低。这从能量密度的观点来看并不优选,用途也颇受限制。若膜厚为 $1000\mu\text{m}$ 以上,则电极合剂层容易产生裂纹,比较难以制造。另外,若膜厚为 $1000\mu\text{m}$ 以上,则Li离子的输送容易受到阻碍,电阻容易上升。对电极合剂层的膜厚的测定方法没有特别限定,例如可使用千分尺(测微计)进行测量。

[0089] 作为使用本发明的电极合剂层制造的非水电解质二次电池,可列举锂离子二次电池作为代表性的电池。以下,对用于锂离子二次电池的正极活性物质和负极活性物质进行说明。

[0090] <正极活性物质>

作为本发明的电极合剂层中所含的正极活性物质,在非水电解质二次电池中,可从作为正极活性物质而已知的以往已知的材料中适当选择任意的1种或2种以上进行使用。例如,如果是锂离子二次电池,则可吸纳/释放锂离子的含锂金属氧化物适合。作为该含锂金属氧化物,可列举:包含锂和选自Co、Mg、Mn、Ni、Fe、Al、Mo、V、W和Ti等的至少1种元素的复合氧化物。

[0091] 具体而言,可列举:选自 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ 、(这里, $x=0.02\sim 1.2$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.8\sim 0.98$ 、 $c=1.2\sim 1.96$ 、 $z=2.01\sim 2.3$)、 LiFePO_4 等的至少1种。作为优选的含锂金属氧化物,可列举:选自 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ (这里, x 、 a 、 b 和 z 与上述相同。)的至少1种。需要说明的是, x 的值是充放电开始前的值,根据充放电而增减。

[0092] 上述正极活性物质可单独使用,也可组合2种以上进行使用。另外,该正极活性物质的平均粒径优选为 $10\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $0.05\sim 7\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $1\sim 7\mu\text{m}$ 。若平均粒径超

过 $10\mu\text{m}$,则大电流下的充放电反应的效率有时会降低。

[0093] 本发明的电极合剂层中的正极活性物质的含量优选为60质量%以上、更优选为70~98.5质量%、进一步优选为75~98.5质量%。在小于60质量%的情况下,在能量密度的要求高的电源用途中的适用有时会变得困难。在超过98.5质量%的情况下,粘合剂量过少,有时会在电极合剂层产生裂纹、或者有时电极合剂层会从集电体上剥离。而且,碳纤维或碳系导电助剂的含量过少,电极合剂层的导电性有时会不充分。

[0094] <负极活性物质>

作为本发明的电极合剂层中所含的负极活性物质,在非水电解质二次电池中,可从作为负极活性物质而已知的以往已知的材料中适当选择任意的1种或2种以上进行使用。例如,作为可吸纳/释放锂离子的材料,可使用碳材料、Si和Sn中的任一种、或者包含它们中的至少1种的合金或氧化物等。这些之中,从成本等观点来看,也优选碳材料。作为上述碳材料,可列举:天然石墨、通过对石油系或煤系焦炭进行热处理而制造的人造石墨、将树脂进行碳化而得到的硬碳、中间相沥青系碳材料等。

[0095] 在使用天然石墨或人造石墨的情况下,从增大电池容量的观点来看,优选为基于粉末X射线衍射的石墨结构的(002)面的面间距 $d(002)$ 处于 $0.335\sim 0.337\text{nm}$ 范围的石墨。天然石墨是指以矿石的形式天然产生的石墨质材料。天然石墨根据其外观和性状,分为结晶化度高的鳞状石墨和结晶化度低的土状石墨这2种。鳞状石墨进一步分为外观为叶状的鳞片状石墨和外观为块状的鳞状石墨。作为石墨质材料的天然石墨对产地或性状、种类没有特别限定。另外,可对天然石墨或以天然石墨为原料制造的颗粒施行热处理后再进行使用。

[0096] 人造石墨是指,广泛地利用人工方法制作的与石墨和石墨的完全晶体接近的石墨质材料。作为代表性的例子,可列举:以由经过煤的干馏、原油的蒸馏而得的残余物等得到的焦油或焦炭为原料,经过 $500\sim 1000^\circ\text{C}$ 左右的烧制工序、 2000°C 以上的石墨化工序而得到的物质。另外,通过从溶解铁中再析出碳而得到的集结石墨也人造石墨的一种。

[0097] 与将Si和Sn分别以单质形式使用的情况或者使用各自的氧化物的情况相比,使用除碳材料以外还包含Si和Sn中的至少1种的合金作为负极活性物质在可减小电容量方面有效。这些之中,优选Si系合金。作为Si系合金,可列举选自B、Mg、Ca、Ti、Fe、Co、Mo、Cr、V、W、Ni、Mn、Zn和Cu等的至少1种元素与Si的合金等。具体而言,可列举选自 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 等的至少1种。

[0098] 在本发明的电极合剂层中,作为负极活性物质,可单独使用1种前文所述的材料,也可将2种以上组合进行使用。另外,该负极活性物质的平均粒径设为 $10\mu\text{m}$ 以下。若平均粒径超过 $10\mu\text{m}$,则大电流下的充放电反应的效率会降低。平均粒径优选设为 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 、更优选设为 $1\sim 7\mu\text{m}$ 。

[0099] <粘合剂>

作为用于本发明的电极合剂层的粘合剂,只要是可进行电极成型、且具有充分的电化学稳定性的粘合剂即可使用。作为所述的粘合剂,优选使用选自聚乙烯醇、聚丙烯酸、羧甲基纤维素、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、氟烯烃共聚物交联聚合物、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、芳纶、酚醛树脂等的1种以上,特别优选聚偏二氟乙烯(PVDF)。对用作粘合剂时的形态没有特别限定,可以是固体状也可以是液体状(例

如乳液),可考虑电极的制造方法(特别是干式混炼或湿式混炼)、在电解液中的溶解性等适当选择。

[0100] 本发明的电极合剂层中的粘合剂的含量优选为1~25质量%、更优选为3~15质量%、进一步优选为5~10质量%。在小于1质量%的情况下,有时会在电极合剂层中产生裂纹、或者有时电极合剂层会从集电体上剥离。在超过25质量%的情况下,电极中的活性物质质量变少,所得电池的能量密度容易降低。

[0101] (除本发明的碳纤维集合体以外的碳系导电助剂)

本发明的电极合剂层除包含该碳纤维集合体以外,还可包含碳系导电助剂。作为除该碳纤维集合体以外的碳系导电助剂,例如可列举:炭黑(碳黑)、乙炔黑、碳纳米管、VGCF、鳞片状碳、石墨烯、石墨。这些碳系导电助剂可单独使用,也可并用2种以上。

[0102] 对这些碳系导电助剂的形状没有特别限定,优选为微粒状。碳系导电助剂的平均粒径(一次粒径)优选为10~200nm、更优选为20~100nm。这些碳系导电助剂的长径比(纵横比)为10以下,优选为1.0~5.0、更优选为1.0~3.0。

[0103] 本发明的电极合剂层中的除碳纤维以外的碳系导电助剂的含量优选为0.5~5质量%、更优选为0.5~4质量%、进一步优选为1~3质量%。

[0104] 作为电极合剂层的制造方法,例如准备混合上述的电极活性物质、碳纤维和溶剂而得到的浆料。通过涂布等使该浆料附着在基材上,然后使溶剂干燥而去除,通过加压进行加压成型,根据需要剥离基材,即可制造电极合剂层。或者,将上述的正极活性物质和碳纤维进行粉末混合后,通过加压进行加压成型,即可制造电极合剂层。

实施例

[0105] 以下,通过实施例进一步具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。实施例中的各种测定或分析分别按照以下的方法进行。

[0106] (1) 碳纤维的形状确认

使用台式电子显微镜(日本电子株式会社制造、型号NeoScope JCM-6000)进行观察和照片拍摄。从所得的电子显微镜照片中随机地选择300处测定纤维直径,以它们的所有测定结果(n=300)的平均值作为碳纤维的平均纤维直径。平均纤维长度也同样地进行测定。

[0107] (2) 碳纤维的X射线衍射测定

X射线衍射测定使用Rigaku公司制造的RINT-2100,依据JIS R7651法测定晶格面间距(d002)、微晶大小(Lc)。

[0108] (3) 振实密度的测定

将碳纤维集合体在通过网眼为1mm的筛之后装入内径为31mm、容量为150ml的玻璃制量筒中,利用振实密度测定机(筒井理化学器械株式会社、型号TPM-1A),在振实速度40次/分钟、振实冲程范围60mm、振实次数500的条件下进行振实,测定振实密度。

[0109] (4) 正极合剂层在压力下的密度测定

使碳纤维集合体和正极活性物质在干燥下进行粉末混合,得到了粉末混合物。然后,向直径为20mm的圆筒汽缸内投入事先测定了质量的粉末混合物,通过具备载荷测定装置的活塞压缩粉末混合物。通过测定此时的活塞与汽缸底面的间隙,算出粉末混合物(正极

合材层)在压力下的密度。(使用株式会社三菱Chemical Analytech公司制造的粉末电阻测定系统、型号MCP-PD51)

[参考例1] (中间相沥青的制造方法)

将去除了喹啉不溶成分的软化点为80℃的煤焦油沥青在Ni-Mo系催化剂存在下、在压力13MPa、温度340℃下进行氢化,得到了氢化煤焦油沥青。将该氢化煤焦油沥青在常压下、于480℃下进行热处理,之后进行减压去除低沸点成分,得到了中间相沥青。使用滤器在温度340℃下对该中间相沥青进行过滤,去除沥青中的异物,得到了纯化的中间相沥青。

[0110] [实施例1]

将60质量份作为热塑性树脂的直链状低密度聚乙烯(EXCEED(注册商标)1018HA、ExxonMobil公司制造、MFR=1g/10分钟)和40质量份参考例1中得到的中间相沥青(中间相率90.9%、软化点303.5℃)用同方向双螺杆挤出机(东芝机械(株)制“TEM-26SS”、机筒温度300℃、氮气流下)进行熔融混炼,调制了中间相沥青组合物。这里,中间相沥青在聚乙烯中的平均分散直径为2.8 μm 、标准偏差为2.6 μm 。关于平均分散直径,在荧光显微镜下观察中间相沥青组合物,从荧光显微镜照片中随机地选择200处测定分散直径,以它们的所有的测定结果(n=200)的平均值作为平均分散直径。

[0111] 然后,利用熔融纺丝机,使用直径为0.2mm、导入角为60°的圆形喷嘴将该中间相沥青组合物成型成纤维直径为90 μm 的长纤维。喷嘴温度为360℃,每个纺丝孔的排出量为16.8g/喷嘴/小时,排出线速度与牵引速度之比率即牵伸比为5。

[0112] 使用0.1kg通过上述操作得到的含中间相沥青的纤维束,按照循环方式,温度为100℃,将反应性气体中的二氧化氮与氧的摩尔比(NO_2/O_2)设为0.61,用100分钟使之反应。二氧化氮和氧的流通速度设为0.4m/秒。由此,使中间相沥青稳定化,得到了含稳定化中间相沥青的纤维束。将上述含稳定化中间相沥青的纤维束在真空气体置换炉中进行氮置换,之后减压至1kPa,在该减压状态下以5℃/分钟的升温速度升至500℃,在500℃下保持1小时,从而去除热塑性树脂,得到了稳定化纤维。

[0113] 然后,将该稳定化纤维在氮环境下、于1000℃下保持30分钟进行碳化,再于氩环境下加热至1750℃,保持30分钟,进行石墨化。

[0114] 然后,使用空气喷射磨机(日清Engineering(株)制造的“超级喷射磨机、SJ-1500”)粉碎该已石墨化的碳纤维集合体,得到了粉末状的碳纤维集合体。碳纤维呈无支化的直线结构(支化度为0)。

[0115] 所得的碳纤维集合体的平均纤维直径为260nm、纤维直径的CV值为0.55、平均纤维长度为13.5 μm 、纤维长度的CV值为1.2,振实密度为0.036。在以3kg/cm²的压力进行加压的状态下测定的堆密度为0.388g/cm³,相对于振实密度,为10.8倍的堆密度。另外,在以1.5kg/cm²的压力进行加压的状态下测定的堆密度为0.321g/cm³,相对于振实密度,为8.9倍的堆密度。

[0116] 而且,以填充密度1.5g/cm³填充时的粉末体积电阻A为0.008($\Omega \cdot \text{cm}$),以填充密度0.5g/cm³填充时的粉末体积电阻B为0.063($\Omega \cdot \text{cm}$),A/B为12.7%。另外,表示结晶性的程度的d002为0.3432nm、Lc为11.3nm。

[0117] 另外,使2质量份所得的碳纤维集合体和91质量份磷酸铁锂(TATUNG FINE CHEMICALS CO.制造、型号P13f)在干燥下进行粉末混合,制作锂离子电池的电极(正极)合

剂层,测定该电极合剂层在压力下的密度。以10MPa压缩时的电极合剂层的密度为 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0118] [比较例1]

将80质量份作为热塑性树脂的直链状低密度聚乙烯 (EVOLUE (注册商标) SP-1510、(株)Prime Polymer制造、MFR=1g/10分钟)、和20质量份参考例1中得到的中间相沥青(中间相率90.9%、软化点 303.5°C)用同方向双螺杆挤出机(东芝机械(株)制造的“TEM-26SS”、机筒温度 270°C 、氮气流下)进行熔融混炼,调制了中间相沥青组合物。这里,中间相沥青在聚乙烯中的平均分散直径为 $2.0\mu\text{m}$ 、标准偏差为 $0.9\mu\text{m}$ 。关于平均分散直径,在荧光显微镜下观察中间相沥青组合物,从荧光显微镜照片中随机地选择200处测定分散直径,以它们的所有的测定结果($n=200$)的平均值作为平均分散直径。

[0119] 然后,利用熔融纺丝机,使用直径 0.2mm 、导入角 60° 的圆形喷嘴,将该中间相沥青组合物成型成纤维直径为 $115\mu\text{m}$ 的长纤维。喷嘴温度为 330°C 、每个纺丝孔的排出量为 $4.1\text{g}/\text{喷嘴}/\text{小时}$ 、排出线速度与牵引速度之比率即牵伸比为3。

[0120] 使用 0.1kg 通过上述操作得到的含中间相沥青的纤维束,按照循环方式,温度为 100°C ,将反应性气体中的二氧化氮与氧的摩尔比(NO_2/O_2)设为 0.61 ,用100分钟使之反应。二氧化氮和氧的流通速度设为 $0.4\text{m}/\text{秒}$ 。由此,使中间相沥青稳定化,得到了含稳定化中间相沥青的纤维束。将上述含稳定化中间相沥青的纤维束在真空气体置换炉中进行氮置换,之后减压至 1kPa ,在该减压状态下以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度升至 500°C ,在 500°C 下保持1小时,从而去除热塑性树脂,得到了稳定化纤维。

[0121] 然后,将该稳定化纤维在氮环境下、于 1000°C 下保持30分钟进行碳化,再于氩环境下加热至 1750°C ,保持30分钟,进行石墨化。

[0122] 然后,使用空气喷射磨机(日清Engineering (株)制造的“超级喷射磨机、SJ-1500”)粉碎该已石墨化的碳纤维集合体,得到了粉末状的碳纤维集合体。碳纤维呈无支化的直线结构(支化度为0)。

[0123] 所得的碳纤维集合体的平均纤维直径为 260nm 、纤维直径的CV值为 0.36 、平均纤维长度为 $16.9\mu\text{m}$ 、纤维长度的CV值为 1.3 ,振实密度为 0.017 。在以 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力进行加压的状态下测定的堆密度为 $0.354\text{g}/\text{cm}^3$,相对于振实密度,为 20.8 倍的堆密度。另外,在以 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力进行加压的状态下测定的堆密度为 $0.289\text{g}/\text{cm}^3$,相对于振实密度,为 17.0 倍的堆密度。

[0124] 而且,以填充密度 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 填充时的粉末体积电阻A为 $0.010 (\Omega \cdot \text{cm})$,以填充密度 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 填充时的粉末体积电阻B为 $0.081 (\Omega \cdot \text{cm})$,A/B为 12.3% 。另外,表示结晶性的程度的 d_{002} 为 0.3433nm 、 L_c 为 9.2nm 。

[0125] 另外,使2质量份所得的碳纤维集合体和91质量份磷酸铁锂 (TATUNG FINE CHEMICALS CO.制造、型号P13f)在干燥下进行粉末混合,制作锂离子电池的电极(正极)合剂层,测定该电极合剂层在压力下的密度。以10MPa压缩时的电极合剂层的密度为 $1.57\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0126] (实施例2~4)

除了如表1所示变更直链状低密度聚乙烯和中间相沥青的装料量(组成比)以外,进行与实施例1同样的操作,得到了碳纤维集合体。结果见表1。

[0127] (比较例2)

除了如表1所示变更直链状低密度聚乙烯和中间相沥青的装料量(组成比)以外,进行与比较例1同样的操作,得到了碳纤维集合体。结果见表1。

[0128] 将上述实施例和比较例的数值汇总于下述表1。另外,将上述实施例和比较例中的制法的条件汇总于下述表1。需要说明的是,所有的碳纤维集合体的金属元素(Li、Na、Ti、Mn、Fe、Ni和Co)的总计含量均为20ppm以下,硼含量均为1质量ppm。

[0129] [表1]

(表1)

| | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 比较例1 | 比较例2 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 聚乙烯与中间相沥青的组成比 (质量基准) | 60:40 | 64:36 | 56:44 | 50:50 | 80:20 | 90:10 |
| 机筒温度 (°C) | 300 | 300 | 300 | 300 | 270 | 270 |
| 中间相沥青在聚乙烯中的平均分散直径 (μm) | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2 | 2 |
| 标准偏差 (μm) | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 0.9 | 0.9 |
| 纤维直径 (μm) | 90 | 90 | 90 | 90 | 115 | 115 |
| 喷嘴温度 (°C) | 360 | 360 | 360 | 360 | 330 | 330 |
| 每个纺丝孔的排出量 (g/喷嘴/小时) | 16.8 | 16.6 | 17.1 | 17.5 | 4.1 | 4.1 |
| 排出线速度与牵引速度之比率即牵伸比 | 5 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 |
| 平均纤维直径 (μm) | 260 | 290 | 330 | 340 | 260 | 260 |
| 纤维直径的变动系数 (CV值) | 0.55 | 0.51 | 0.54 | 0.75 | 0.36 | 0.34 |
| 平均纤维长度 | 13.5 | 13.9 | 14.3 | 13.8 | 16.9 | 17.1 |
| 纤维长度的变动系数 (CV值) | 1.2 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 1.3 | 1.3 |
| 振实密度 P (g/cm^3) | 0.036 | 0.032 | 0.057 | 0.077 | 0.017 | 0.016 |
| 在以 $3.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力进行加压的状态下测定的堆密度Q (g/cm^3) | 0.388 | 0.382 | 0.404 | 0.480 | 0.354 | 0.343 |
| Q/P | 10.8 | 11.9 | 7.1 | 6.2 | 20.8 | 21.4 |
| 以填充密度 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 填充时的粉末体积电阻A ($\Omega\cdot\text{cm}$) | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.008 | 0.010 | 0.011 |
| 以填充密度 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 填充时的粉末体积电阻B ($\Omega\cdot\text{cm}$) | 0.063 | 0.079 | 0.061 | 0.090 | 0.081 | 0.100 |
| A/B (%) | 12.7 | 10.1 | 11.5 | 8.9 | 12.3 | 11.1 |
| 在以 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力进行加压的状态下测定的堆密度 R (g/cm^3) | 0.321 | 0.318 | 0.338 | 0.410 | 0.289 | 0.278 |
| R/P | 8.9 | 9.9 | 5.9 | 5.3 | 17.0 | 17.4 |
| d002 (nm) | 0.3432 | 0.3432 | 0.3431 | 0.3433 | 0.3433 | 0.3434 |
| Lc (nm) | 11.3 | 11.7 | 11.5 | 10.8 | 9.2 | 10.9 |
| 电极合剂层密度 (g/cm^3) | 1.60 | 1.58 | 1.60 | 1.59 | 1.57 | 1.57 |

由上述实施例和比较例可知:含有本发明的碳纤维集合体的电极合剂层的电极密度高。由于碳纤维集合体可有效地配置在活性物质颗粒所形成的间隙中,所以推测可在电极合剂层中含有更多的活性物质颗粒,可进行高密度填充。