

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 776**

51 Int. Cl.:

D06M 11/34 (2006.01)

D01F 9/145 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

D06M 101/40 (2006.01)

D06M 11/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2016 PCT/JP2016/078745**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017 WO17057527**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2016 E 16851698 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 3358072**

54 Título: **Fibras de carbono ultrafinas a base de brea, método para producir las mismas, electrodo negativo de batería secundaria de electrolito no acuoso que usa dichas fibras de carbono ultrafinas a base de brea, y batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene dicho electrodo negativo de batería secundaria de electrolito no acuoso**

30 Prioridad:
30.09.2015 JP 2015192914

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2019

73 Titular/es:
**TEIJIN LIMITED (100.0%)
2-4, Nakanoshima 3-chome, Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-0005, JP**

72 Inventor/es:
**HIRAKAWA, RYOTA;
YACHI, KAZUKI y
KANEMATSU, ASAMI**

74 Agente/Representante:
IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 732 776 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

5 Fibras de carbono ultrafinas a base de brea, método para producir las mismas, electrodo negativo de batería secundaria de electrolito no acuoso que usa dichas fibras de carbono ultrafinas a base de brea, y batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene dicho electrodo negativo de batería secundaria de electrolito no acuoso

Campo técnico

10 La presente invención se refiere a una fibra de carbono ultrafina a base de brea, un método para fabricar la fibra de carbono ultrafina a base de brea, un electrodo negativo para una batería secundaria de electrolito no acuoso que usa la fibra de carbono ultrafina a base de brea y una batería secundaria de electrolito no acuoso que incluye el electrodo negativo para una batería secundaria de electrolito no acuoso.

Antecedentes de la técnica

15 Una batería secundaria de iones de litio que es una de las baterías secundarias de electrolito no acuoso es una batería secundaria en la que los iones de litio en el electrolito están implicados en la conducción eléctrica. En las principales baterías secundarias de ión litio, se usa un óxido metálico de litio para un electrodo positivo, y un material de carbono, como grafito, se usa para un electrodo negativo. Entre las baterías secundarias, las baterías secundarias de iones de litio tienen una alta densidad de energía y por lo tanto las aplicaciones de las mismas no se han limitado a dispositivos pequeños como los teléfonos móviles, sino que se han expandido a dispositivos grandes como vehículos eléctricos.

20 Como uno de los problemas de un electrodo negativo incluido en una batería secundaria de iones de litio, la capacidad de la batería se reduce debido a la repetición de la carga-descarga. Como una causa particularmente importante de reducción de la capacidad de la batería, un material activo se expande y se contrae. Como una de las soluciones para el problema, se sabe que se añade un material de carbono fibroso a un electrodo para suprimir la expansión y la contracción, de tal manera que se mejoran las características del ciclo. Para que el material de carbono fibroso muestre el efecto anteriormente mencionado, es absolutamente necesario usar una alta capacidad de dispersión en el agua para preparar un electrodo negativo.

25 La Bibliografía de Patentes 1 sugiere un líquido de dispersión con capacidad de dispersión en agua mejorada introduciendo un grupo funcional en un material de carbono usando un ácido mixto de ácido nítrico y ácido sulfúrico. Además, la Bibliografía de Patentes 2 propone un método en el que una superficie de un material de carbono se oxida, o por lo menos una parte de una superficie de un material de carbono se modifica usando un surfactante.

Lista de citas

40 Bibliografía de Patentes

Bibliografía de Patentes 1: JP 2013-77479 A
Bibliografía de Patentes 2: WO 2014-115852

45 Sumario de la invención

Problema técnico

50 En el método descrito en la Bibliografía de Patentes 1, se usa un ácido y, por lo tanto, es necesario eliminar un ácido después del tratamiento, lo que da como resultado una complicación de un proceso. Además, si la eliminación del ácido es insuficiente, el rendimiento de la batería puede verse afectado adversamente. Por otro lado, para el método de oxidación descrito en la Bibliografía de Patentes 2, se describe que un tratamiento con peróxido de hidrógeno, que es capaz de introducir un grupo carboxilo en una superficie, es preferible, y no hay una divulgación específica referente a la oxidación del aire.

55 Además, los presentes inventores han realizado estudios sobre la forma de una fibra de carbono requerida para mostrar un rendimiento de la batería alto y, como resultado, han descubierto que una fibra de carbono que tiene dicha forma tiene una capacidad de dispersión particularmente baja en agua.

60 Un objeto de la presente invención es proporcionar una fibra de carbono ultrafina a base de brea que tenga una forma capaz de mostrar un alto rendimiento de la batería y que tenga una capacidad de dispersión favorable en el agua; y un electrodo negativo para una batería secundaria de electrolito no acuoso que incluye la fibra de carbono ultrafina a base de brea.

65 Solución al problema

Los presentes inventores han realizado estudios exhaustivos en vista de las técnicas anteriores descritas anteriormente y, como resultado han prestado atención a una relación entre una forma de una fibra de carbono ultrafina y el rendimiento de la batería y entre un estado de unión de grupos funcionales en una superficie de la fibra de carbono ultrafina y la capacidad de dispersión. Como resultado, se ha descubierto que una fibra de carbono ultrafina capaz de mostrar un alto rendimiento de la batería tiene generalmente una baja capacidad de dispersión debido a su forma, pero sorprendentemente, cuando la fibra de carbono ultrafina se somete a un tratamiento de superficie mediante un tratamiento en fase gaseosa, puede mejorarse específicamente la capacidad de dispersión en comparación con un tratamiento químico líquido y un tratamiento electrolítico. Se ha descubierto que tal mejora en la capacidad de dispersión está asociada con una proporción de enlaces C=O y enlaces C-O presentes sobre una superficie de la fibra de carbono ultrafina, que lleva a la finalización de la presente invención.

Es decir, la presente invención para resolver los problemas mencionados anteriormente es como se describe a continuación.

[1] Una fibra de carbono ultrafina a base de brea que tiene un diámetro de fibra medio de 100 nm o más y menos de 700 nm, y una longitud de fibra media de 10 μm o más, y que satisface la proporción de enlaces C-O > enlaces C=O en términos de una proporción de abundancia (relación molar) de enlaces C-O y enlaces C=O derivados de un orbital O1s, medido por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

[2] La fibra de carbono ultrafina a base de brea de acuerdo con [1], en la que la distancia (d002) entre las láminas de grafito adyacentes medida por medición de rayos X de gran angular es de 0,335 a 0,340 nm.

[3] La fibra de carbono ultrafina a base de brea de acuerdo con [1] o [2], en donde una resistencia al volumen de polvo en la compactación a una densidad de compactación de 0,8 g/cm³ es 0,1 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos.

[4] Un método para fabricar la fibra de carbono ultrafina a base de brea de acuerdo con [1], el método incluyendo someter la fibra de carbono ultrafina a un tratamiento de oxidación con aire.

[5] El método para fabricar la fibra de carbono ultrafina a base de brea de acuerdo con [4], en donde el tratamiento de oxidación con aire es un tratamiento térmico realizado en una atmósfera de aire a 600° C o más durante 5 a 150 minutos.

[6] Un electrodo negativo para una batería secundaria de electrolito no acuoso que incluye la fibra de carbono ultrafina a base de brea de acuerdo con [1].

[7] Una batería secundaria de electrolito no acuoso que incluye el electrodo negativo para una batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con [6].

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible obtener una fibra de carbono ultrafina a base de brea que tiene una longitud de fibra grande y un diámetro de fibra predeterminado, y que muestra una capacidad de dispersión en agua favorable en un proceso más simple en comparación con una fibra de carbono ultrafina a base de brea convencional. Cuando se prepara un electrodo negativo para una batería secundaria de electrolito no acuoso usando la fibra de carbono ultrafina a base de brea, es posible obtener características de la batería favorables debido a la forma y la capacidad de dispersión de la fibra de carbono ultrafina a base de brea.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra los resultados de medición de XPS de una fibra de carbono ultrafina (CNF) fabricada en el Ejemplo 1.

La Fig. 2 muestra los resultados de medición de XPS de CNF fabricadas en el Ejemplo 2.

La Fig. 3 muestra los resultados de medición de XPS de CNF fabricadas en el Ejemplo Comparativo 1.

La Fig. 4 muestra los resultados de medición de XPS de CNF fabricadas en el Ejemplo Comparativo 5.

La Fig. 5 es una fotografía sustituta del dibujo que muestra un estado de dispersión de cada CNF en el agua.

La Fig. 6 es una fotografía sustituta del dibujo que muestra un estado de dispersión de cada CNF en el agua.

La Fig. 7 es una fotografía sustituta del dibujo que muestra un estado de dispersión de cada CNF en el agua.

La Fig. 8 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (aumento: 2000) de una lámina de electrodo negativo preparada usando CNF fabricadas en el Ejemplo Comparativo 1.

La Fig. 9 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (aumento: 2000) de una lámina de electrodo negativo preparada usando CNF fabricadas en el Ejemplo 1.

La Fig. 10 es una fotografía sustituta del dibujo que muestra un estado de la superficie de una lámina de electrodo negativo preparada usando CNF fabricadas en el Ejemplo Comparativo 1.

La Fig. 11 es una fotografía sustituta del dibujo que muestra un estado de la superficie de una lámina de electrodo negativo preparada usando CNF fabricadas en el Ejemplo 2.

La Fig. 12 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (aumento: 5000) de una lámina de electrodo negativo preparada usando CNF fabricadas en el Ejemplo Comparativo 1.

La Fig. 13 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (aumento: 5000) de una lámina de electrodo negativo preparada usando CNF fabricadas en el Ejemplo 2.

La Fig. 14 es una fotografía sustituta del dibujo que muestra un estado en el que se añaden CNF.

La Fig. 15 es una vista en sección que muestra una estructura interna de una parte del puerto de descarga de una boquilla giratoria.

5 Descripción de las realizaciones

En lo sucesivo se describirá con detalle la presente invención.

1. Fibra de carbono ultrafina a base de brea para batería secundaria de electrolito no acuoso

1-1. Propiedades de la fibra de carbono ultrafina a base de brea.

La fibra de carbono ultrafina a base de brea (en lo sucesivo, referida a veces simplemente como fibra de carbono) de la presente invención satisface la proporción de enlaces C-O > enlaces C=O en términos de una proporción de abundancia (proporción de intensidad máxima) de enlaces C-O y enlaces C=O derivados de un orbital O1s en la medición de una superficie de la fibra por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Cuando se satisface esta proporción, la fibra de carbono ultrafina contiene un número mayor de grupos C-OH (grupos hidroxilo) como grupos funcionales en una superficie de la fibra de carbono ultrafina, y por lo tanto se mejora la capacidad de dispersión en el agua. La proporción de abundancia de enlaces C-O y enlaces C=O (enlaces C-O/enlaces C=O) es más preferiblemente de 1,1 o más, aún más preferiblemente de 1,5 o más. La proporción de abundancia de enlaces C-O y enlaces C=O (enlaces C-O/enlaces C=O) es más preferiblemente de 3,0 o menos, aún más preferiblemente de 2,5 o menos, especialmente preferiblemente de 2,0 o menos. Cuando la proporción de abundancia es menor de 1,1, la capacidad de dispersión del agua es baja. Cuando la proporción de abundancia es mayor que 3,0, no hay problema desde el punto de vista de la capacidad de dispersión del agua, pero la superficie se oxida excesivamente con el tratamiento de oxidación con aire, lo que puede provocar un problema relacionado con el proceso, como una reducción en el rendimiento.

La fibra de carbono ultrafina a base de brea de la presente invención tiene un diámetro de fibra medio de 100 nm o más y menos de 700 nm. El valor límite inferior del diámetro de fibra medio es preferiblemente de 600 nm o menos, más preferiblemente de 500 nm o menos, aún más preferiblemente de 400 nm o menos, aún más preferiblemente de 300 nm o menos. El valor límite inferior del diámetro de fibra medio es preferiblemente de 110 nm o más, más preferiblemente de 120 nm o más, aún más preferiblemente de 150 nm o más.

Cuando el diámetro de fibra medio es inferior de 100 nm, el carbono fibroso tiene una densidad aparente muy pequeña y tiene, por tanto, características de manejo pobres. Además, la agitación en la preparación de una lechada puede enredar las fibras debido a la delgadez de las fibras, llevando a un deterioro de la capacidad de dispersión. Además, la resistencia del electrodo tiende a disminuir cuando se forma una capa de mezcla del electrodo. Cuando el diámetro de fibra medio es de 700 nm o más, pueden generarse fácilmente huecos en la capa de mezcla del electrodo, lo que dificulta el aumento de la densidad del electrodo. Además, es difícil obtener suficiente capacidad de dispersión incluso cuando se realiza un tratamiento de superficie.

Aquí, el diámetro de fibra en la presente invención significa un valor medido con una imagen fotográfica tomada con un aumento de 5000 por un microscopio electrónico de barrido de tipo de emisión de campo.

En la fibra de carbono ultrafina a base de brea de la presente invención, el valor de CV del diámetro de la fibra está preferiblemente en un intervalo de más del 10% y el 50% o menos. En lo que respecta a la capacidad de dispersión de la fibra de carbono ultrafina a base de brea, el valor de CV del diámetro de la fibra es preferiblemente lo más pequeño posible. Sin embargo, cuando el valor de CV está en el intervalo anteriormente mencionado, el diámetro de la fibra varía moderadamente. Por tanto, la propiedad de contacto con un material activo negativo que tiene varios tamaños de partículas puede mejorarse, de tal manera que se mejora el rendimiento como un adyuvante conductor. Como resultado, puede aumentarse la conductividad eléctrica de la capa de mezcla del electrodo en la dirección del espesor. El valor de CV del diámetro de la fibra está más preferiblemente en un intervalo de más del 20% y 50% o menos, aún más preferiblemente en un intervalo de más del 30% y 45% o menos. Aquí el valor de CV es un valor obtenido dividiendo la desviación estándar por un valor medio y expresando el cociente como un porcentaje (%).

En la fibra de carbono ultrafina a base de brea de la presente invención, la distancia (d002) entre las láminas de grafito adyacentes medida por medición de rayos X de gran angular, es preferiblemente de 0,335 a 0,340 nm porque la cristalinidad es extremadamente alta. Cuando la distancia d002 está en un intervalo de 0,335 a 0,340 nm, se muestra una alta conductividad en la dirección del espesor en la capa de mezcla del electrodo. Además, debido a la alta cristalinidad, se muestra una resistencia a la oxidación favorable. La distancia d002 está preferiblemente en un intervalo de 0,335 a 0,339.

La longitud de fibra media de la fibra de carbono ultrafina a base de brea de la presente invención es de 10 μm o más, preferiblemente en un intervalo de 10 a 100 μm , más preferiblemente de 10 a 50 μm , aún más

preferiblemente de 15 a 20 μm . No es preferible que la longitud media de la fibra sea inferior a 10 μm ya que mientras la capacidad de dispersión se mejora fácilmente, la conductividad en la capa de mezcla del electrodo, la resistencia del electrodo y la capacidad de retención de la solución de electrolito se deterioran. No es preferible que la longitud media de la fibra sea mayor de 100 μm , porque incluso cuando se realiza un tratamiento de superficie, la fibra de carbono ultrafina a base de brea tiene poca capacidad de dispersión. Además, cuando la fibra de carbono ultrafina a base de brea es excesivamente larga, la fibra de carbono ultrafina a base de brea se orienta fácilmente en la dirección en el plano de la capa de mezcla del electrodo. Como resultado, es difícil formar una trayectoria conductora en la dirección del espesor.

La proporción (L/D) de la longitud de fibra media (L) y el diámetro de fibra medio (D) de la fibra de carbono ultrafina a base de brea de la presente invención es preferiblemente de 30 o más, más preferiblemente de 50 o más, aún más preferiblemente de 100 o más. Cuando la proporción (L/D) es de 30 o más, se forma eficientemente una trayectoria conductora en la capa de mezcla del electrodo, de tal manera que se puede aumentar la conductividad eléctrica en la dirección del espesor. Una proporción (L/D) menor que 30 es preferible desde el punto de vista de la capacidad de dispersión, pero cuando la proporción (L/D) es menor que 30, la formación de una trayectoria conductora en la capa de mezcla del electrodo puede ser insuficiente, de tal manera que puede ser incapaz de reducir suficientemente el valor de resistencia de la capa de mezcla del electrodo en la dirección del espesor. El límite superior de la proporción (L/D) no está particularmente limitado, pero es preferiblemente de 1000 o menos, más preferiblemente de 800 o menos.

Preferiblemente, la fibra de carbono ultrafina a base de brea de la presente invención tiene una estructura lineal. Aquí, la estructura lineal significa que el grado de ramificación es de 0,01 piezas/ μm o menos. La ramificación se refiere a una parte granular en la que la fibra de carbono ultrafina a base de brea se combina con otra fibra de carbono ultrafina a base de brea en una localización diferente a la parte final, y significa que el eje principal de la fibra de carbono ultrafina a base de brea está ramificado a mitad de camino, y que el eje principal de la fibra de carbono ultrafina a base de brea tiene un eje secundario ramificado.

La fibra de carbono ultrafina a base de brea puede tener una forma fibrosa en conjunto. Por ejemplo, las fibras de carbono ultrafinas a base de brea de menos de 1 μm entran en contacto entre sí, o se combinan entre sí para formar integralmente una forma de fibra (por ejemplo, las piezas de carbono esféricas están conectadas en forma de un rosario por fusión, etc., o una pluralidad de fibras extremadamente cortas están conectadas por fusión, etc.).

Preferiblemente, la fibra de carbono ultrafina a base de brea de la presente invención tiene una alta conductividad a una baja densidad de compactación. Esto se debe a que una fibra de carbono ultrafina a base de brea que tiene una alta conductividad a una baja densidad de compactación puede impartir conductividad a una concentración de adición más baja. Específicamente, la resistencia al volumen del polvo en la compactación del carbono fibroso a una densidad de compactación de 0,4 g/cm^3 es preferiblemente de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos, más preferiblemente de 0,5 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos. No es preferible que la densidad de compactación sea mayor que 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ porque la cantidad de adición de la fibra de carbono ultrafina a base de brea que se requiere para mejorar la conductividad aumenta. El valor límite inferior no está particularmente limitado, pero generalmente es de aproximadamente 0,0001 $\Omega\cdot\text{cm}$. La resistencia al volumen del polvo en la compactación del carbono fibroso a una densidad de compactación de 0,8 g/cm^3 es preferiblemente de 0,1 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos, más preferiblemente de 0,070 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos, aún más preferiblemente de 0,050 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos, aún más preferiblemente de 0,040 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos. No es preferible que la densidad de compactación sea superior a 0,1 $\Omega\cdot\text{cm}$ porque la cantidad de adición de la fibra de carbono ultrafina a base de brea que se requiere para mejorar la conductividad aumenta. El valor límite inferior no está particularmente limitado, pero generalmente es de aproximadamente 0,0001 $\Omega\cdot\text{cm}$.

Preferiblemente, la fibra de carbono ultrafina a base de brea de la presente invención no contiene sustancialmente boro. Cuando un átomo de boro combinado con un átomo de carbono está presente en la superficie de la fibra de carbono ultrafina a base de brea, el átomo de boro puede actuar como un punto activo y provocar una reacción de descomposición del electrolito de la batería. Aquí, la frase "no contiene sustancialmente" significa que el contenido de boro es de 1 ppm en masa o menos.

1-2. Método para la fabricación de fibra de carbono ultrafina a base de brea.

El método para fabricar fibra de carbono ultrafina a base de brea de la presente invención no está particularmente limitado, pero puede fabricarse pasando, por ejemplo, a través de los pasos (1) a (5) siguientes:

(1) un paso de formación de fibra para preparar una fibra compuesta de resina moldeando una composición de resina en un estado fundido para formar un precursor de carbono en una fibra, la composición de resina incluyendo una resina termoplástica y de 1 a 150 partes en masa del precursor de carbono en base a 100 partes en masa de la resina termoplástica; (2) un paso de estabilización para estabilizar la fibra compuesta de resina para preparar una fibra estabilizada compuesta de resina; (3) un paso de eliminación de resina termoplástica para eliminar la resina termoplástica de la fibra estabilizada compuesta de resina para separar

solo una fibra estabilizada; (4) un paso de carbonización o grafitación para preparar una fibra de carbono calentando la fibra estabilizada bajo una atmósfera inerte para carbonizar o grafitar la fibra estabilizada; y (5) un paso de tratamiento de oxidación de superficie.

5 <Resina termoplástica>

La resina termoplástica que se va a usar en el método para fabricar la fibra de carbono de la presente invención es capaz de producir una fibra compuesta de resina, y debe eliminarse fácilmente en el paso de eliminación de la resina termoplástica. Los ejemplos de resina termoplástica incluyen poliolefinas, polímeros a base de poliácido metacrílico como polimetacrilato y polimetil metacrilato, poliestireno, policarbonato, poliácido, poliéster, poliamida, carbonato de poliéster, polisulfona, poliimida, polieterimida, policetona y ácido poliláctico. Entre ellos, se usan preferiblemente las poliolefinas.

Los ejemplos específicos de las poliolefinas incluyen polietileno, polipropileno, poli-4-metilpenteno-1, y copolímeros que contienen estos polímeros. Se usa preferiblemente el polietileno porque se elimina fácilmente en el paso de eliminación de la resina termoplástica. Los ejemplos de polietileno incluyen homopolímeros como polietileno de baja densidad a alta presión, polietileno de baja densidad como polietileno de baja densidad lineal a fase gaseosa/solución/ alta presión, polietileno de densidad media y polietileno de alta densidad; copolímeros de etileno y una α -olefina; y copolímeros de etileno y otros monómeros basados en vinilo, como copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

La resina termoplástica para su uso en la presente invención tiene un caudal de masa fundida (MFR) de preferiblemente 0,1 a 10 g/10 min, más preferiblemente de 0,1 a 5 g/10 min, especialmente preferiblemente de 0,1 a 3 g/10 min como se mide de acuerdo con JIS K 7210 (1999). Cuando el MFR está en el intervalo mencionado anteriormente, el precursor de carbono puede microdispersarse favorablemente en la resina termoplástica. Además, en el moldeado de la fibra compuesta de resina, la fibra se estira, de tal manera que el diámetro de fibra de la fibra de carbono resultante puede reducirse aún más. La resina termoplástica para su uso en la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea de preferiblemente 250° C o menos cuando es amorfa, y un punto de fusión de preferiblemente 300° C o menos cuando es cristalina para asegurar que la resina termoplástica pueda amasarse en fusión fácilmente con el precursor de carbono.

<Precursor de carbono>

Es preferible usar una brea de mesofase como el precursor de carbono. En lo sucesivo, se describirá un caso de uso de una brea de mesofase como el precursor de carbono. La brea de mesofase es una brea capaz de formar una fase ópticamente anisotrópica (fase de cristal líquido) en un estado fundido. Los ejemplos de la brea de mesofase para su uso en la presente invención incluyen aquellos obtenidos usando un residuo de destilación de carbón o petróleo como materia prima, y los obtenidos usando un hidrocarburo aromático como naftaleno como la materia prima. Por ejemplo, una brea de mesofase derivada del carbón se obtiene mediante un tratamiento que incluye principalmente el tratamiento de hidrogenación/calor de la brea de alquitrán del carbón; o un tratamiento que incluye principalmente hidrogenación/tratamiento térmico/extracción con solventes.

Más específicamente, la brea de mesofase puede obtenerse mediante el siguiente método.

Primero, se hidrogena una brea de alquitrán de carbón de un componente insoluble en quinolina y que tiene un punto de reblandecimiento de 80° C en presencia de un catalizador a base de Ni-Mo a una presión de 13 MPa y una temperatura de 340° C para obtener una brea de alquitrán de carbón hidrogenada. La brea de alquitrán de carbón hidrogenada se trata térmicamente a 480° C a presión atmosférica, y luego se descomprime para eliminar un componente de bajo punto de ebullición, de tal manera que se obtiene una brea de mesofase bruta. Usando un filtro, la brea de mesofase bruta se filtra a una temperatura de 340° C para eliminar materias extrañas, por lo que se puede obtener una brea de mesofase purificada.

El contenido de anisotropía óptica (proporción de mesofase) de la brea de mesofase es preferiblemente del 80% o más, más preferiblemente del 90% o más.

Además, el punto de reblandecimiento de la brea de mesofase es preferiblemente de 100 a 400° C, más preferiblemente de 150 a 350° C.

<Composición de la resina>

Preferiblemente, una composición de resina (en lo sucesivo, también referida composición de brea de mesofase) que se usa en el método para fabricar la fibra de carbono de la presente invención y que incluye una resina termoplástica y una brea de mesofase contiene una resina termoplástica, y 1 a 150 partes en masa de una brea de mesofase en base a 100 partes en masa de la resina termoplástica. El contenido de la brea de mesofase es más preferiblemente de 5 a 100 partes en masa. No es preferible que el contenido de la brea de mesofase sea más

de 150 partes en masa porque no se puede obtener una fibra compuesta de resina con un diámetro de dispersión deseado, y no es preferible que el contenido de la brea de mesofase sea menor que 1 parte en masa porque la fibra de carbono no se puede fabricar a un coste bajo.

5 Para fabricar una fibra de carbono que tiene un diámetro de fibra de menos de 700 nm, el diámetro de dispersión de la brea de mesofase en la resina termoplástica es preferiblemente de 0,01 a 50 μm , más preferiblemente de 0,01 a 30 μm . Cuando el diámetro de dispersión de la brea de mesofase en la resina termoplástica está fuera del intervalo de 0,01 a 50 μm , puede ser difícil fabricar una fibra de carbono deseada. En la
10 composición de la brea de mesofase, la brea de mesofase forma una fase de isla esférica o elíptica. Cuando el componente de isla tiene una forma esférica, el diámetro de dispersión en la presente invención significa un diámetro del mismo, y cuando el componente de isla tiene una forma elíptica, el diámetro de dispersión en la presente invención significa un eje principal del mismo.

15 El diámetro de dispersión de 0,01 a 50 μm se mantiene en el intervalo mencionado anteriormente, preferiblemente después de que la composición de brea de mesofase se mantenga a 300° C durante 3 minutos, más preferiblemente después de que la brea de mesofase se mantenga a 300° C durante 5 minutos, y especialmente preferiblemente después de que la brea de mesofase se mantenga a 300° C durante 10 minutos. En general, cuando una composición de brea de mesofase se mantiene en estado fundido, la brea de mesofase se agrega a la resina termoplástica con el tiempo. Cuando se agrega la brea de mesofase, de tal manera que el diámetro de dispersión de
20 la misma excede 50 μm , puede ser difícil fabricar una fibra de carbono deseada. La velocidad de agregación de la brea de mesofase en la resina termoplástica varía dependiendo del tipo de resina termoplástica que se usa y la brea de mesofase.

25 La composición de brea de mesofase puede fabricarse amasando la resina termoplástica y la brea de mesofase en un estado fundido. El amasado en fusión de la resina termoplástica y la brea de mesofase se puede llevar a cabo usando un aparato conocido. Por ejemplo, puede usarse por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste de una amasadora de un solo tornillo, una amasadora de doble tornillo, un rodillo de mezcla y una mezcladora Banbury. Para micro-dispersar favorablemente la brea de mesofase en la resina termoplástica, es preferible utilizar una amasadora de doble tornillo, y particularmente es preferible utilizar una amasadora de doble
30 tornillo en la que cada eje se rota en la misma dirección, entre los aparatos descritos anteriormente.

Aunque la temperatura de amasado no está particularmente limitada siempre que la resina termoplástica y la brea de mesofase estén en estado fundido, la temperatura de amasado es preferiblemente de 100 a 400° C, más preferiblemente de 150 a 350° C. No es preferible que la temperatura de amasado sea inferior a 100° C debido a que
35 la brea de mesofase no se pone en estado fundido, y por tanto es difícil micro-dispersar la brea de mesofase en la resina termoplástica. Por otro lado, no es preferible que la temperatura de amasado sea mayor que 400° C, ya que puede progresar la descomposición de la resina termoplástica o la brea de mesofase. Además, el tiempo de amasado en fusión es preferiblemente de 0,5 a 20 minutos, más preferiblemente de 1 a 15 minutos. No es preferible que el tiempo de amasado en fusión sea inferior a 0,5 minutos porque es difícil micro-dispersar la brea de mesofase.
40 Por otro lado, no es preferible que el tiempo de amasado en fusión sea más de 20 minutos ya que se deteriora notablemente la productividad de la fibra de carbono.

45 El amasado en fusión se lleva a cabo preferiblemente bajo una atmósfera inerte que tiene un contenido de gas de oxígeno de menos del 10% en volumen, más preferiblemente bajo una atmósfera inerte que tiene un contenido de gas oxígeno de menos del 5% en volumen, especialmente preferiblemente bajo una atmósfera inerte que tiene un contenido de gas oxígeno de menos del 1% en volumen. La brea de mesofase para su uso en la presente invención puede desnaturalizarse reaccionando con oxígeno durante el amasado en fusión, lo que lleva a un impedimento de la microdispersión de la brea de mesofase en la resina termoplástica. Por tanto, es preferible llevar a cabo el amasado en fusión en una atmósfera inerte para suprimir una reacción entre el oxígeno y la brea de mesofase.
50

<Fibra compuesta de resina>

55 El método para fabricar una fibra compuesta de resina a partir de la composición de brea de mesofase no está limitado siempre que pueda prepararse una fibra de carbono deseada, y ejemplos del mismo pueden incluir un método en el que una composición de brea de mesofase se hila por fusión usando una boquilla giratoria, y un método en el que una composición de brea de mesofase se forma en película fundida usando una boquilla rectangular.

60 Para obtener la fibra de carbono de la presente invención, es necesario pasar a través de una operación de control de orientación para mejorar la propiedad de orientación molecular de la brea de mesofase contenida en la fibra compuesta de resina en una etapa de preparación de la fibra compuesta de resina. En la operación de control de orientación, es necesario deformar la brea de mesofase en un estado fundido para mejorar la propiedad de orientación molecular de la brea de mesofase en un estado fundido. Los ejemplos de la operación de control de orientación pueden incluir un método en el que se aplica tensión a la brea de mesofase en un estado fundido por
65 cizallamiento, y un método en el que se aplica tensión a la brea de mesofase por extensión. Puede llevarse a cabo

solo uno de estos métodos, o pueden usarse en combinación ambos métodos.

Los ejemplos del método para aplicar tensión por cizallamiento incluyen un método en el que se incrementa la velocidad lineal de la composición de brea de mesofase en un estado fundido. Específicamente, aumentando la velocidad de paso de la composición de brea de mesofase en un estado fundido en un canal de una boquilla giratoria o de una boquilla rectangular, se puede aplicar tensión mediante cizallamiento.

Los ejemplos del método para aplicar tensión por extensión incluyen un método en el que la velocidad lineal de la composición de brea de mesofase en un estado fundido se aumenta gradualmente a medida que avanza hacia el lado de descarga de una boquilla giratoria o una boquilla rectangular. Ejemplos específicos del mismo incluyen un método en el que el área de la sección transversal de un canal de una boquilla se reduce gradualmente a medida que avanza hacia el lado de descarga (deformación dentro de la boquilla), y un método en el que la composición de brea de mesofase se descarga desde un orificio de descarga de una boquilla giratoria o la boquilla rectangular se toma a una velocidad lineal más alta que la velocidad lineal de descarga (deformación fuera de la boquilla). En el caso de deformación en el interior de la boquilla, la brea de mesofase con la propiedad de orientación molecular mejorada por la deformación puede tener una propiedad de orientación molecular pobre como resultado de la relajación térmica. Por otro lado, en el caso de la deformación fuera de la boquilla, la brea de mesofase con la propiedad de orientación molecular mejorada por la deformación se enfría inmediatamente para reducir la capacidad de flujo de la misma, de tal manera que se retiene la propiedad de orientación molecular de la brea de mesofase. Por lo tanto, como operación de control de orientación, es preferible un método en el que se aplica la tensión fuera de la boquilla por extensión.

Cada una de la velocidad de deformación de cizallamiento y la velocidad de deformación de extensión es preferiblemente de 5 a 10000 s⁻¹, más preferiblemente de 100 a 1400 s⁻¹. Cuando la velocidad de deformación es menor que 5 s⁻¹, puede ser incapaz de mejorar suficientemente la propiedad de orientación molecular de la brea de mesofase. Cuando la velocidad de deformación es superior a 10000 s⁻¹, la deformación de la brea de mesofase no puede continuar, y por lo tanto puede ser incapaz de deformar la brea de mesofase en la forma de una fibra.

La distancia entre el punto de inicio de la deformación y el punto final de la deformación en la boquilla giratoria o la boquilla rectangular es preferiblemente de 0,1 a 5 mm. El valor límite inferior de la distancia es preferiblemente de 0,3 mm, más preferiblemente de 0,5 mm, aún más preferiblemente de 0,7 mm, especialmente preferiblemente de 1,0 mm. El valor límite superior de la distancia es preferiblemente de 4,0 mm, más preferiblemente de 3,0 mm, lo más preferible de 2,0 mm. Aquí, la distancia entre el punto de inicio de la deformación y el punto final de la deformación en la boquilla se refiere a una longitud a lo largo de una dirección paralela al centro del eje de un canal de ranura en una parte de estrangulamiento formada en la boquilla. La Fig. 9 es una vista en sección que muestra una estructura interna de una parte del puerto de descarga de la boquilla giratoria. En la Fig. 9, el número de referencia 10 denota una boquilla giratoria, y el número de referencia 15 denota un canal de ranura. El número de referencia 11 denota un punto en el que el tamaño de la sección transversal del canal de la boquilla giratoria comienza a disminuir, es decir, un punto de inicio de deformación en la presente invención. El número de referencia 13 denota un punto en el que se termina la reducción del tamaño de la sección transversal del canal de la boquilla giratoria, es decir, un punto final de deformación en la presente invención. La distancia entre el punto de inicio de la deformación y el punto final de la deformación es una distancia lineal a lo largo de una dirección paralela al centro del eje de un canal de ranura que conecta el punto de inicio de la deformación 11 y el punto final de la deformación 13. El ángulo de introducción θ formado en la parte de estrangulamiento de la boquilla giratoria es de 30 a 90 grados, preferiblemente de 40 a 80 grados, más preferiblemente de 45 a 75 grados.

Cuando se usa una boquilla giratoria que tiene la forma mencionada anteriormente, se aplica tensión moderadamente por cizallamiento en el momento en que la composición de brea de mesofase en un estado fundido pasa a través del canal de la boquilla giratoria, de tal manera que puede mejorarse la propiedad de orientación molecular de la brea de mesofase.

La distancia entre el punto de inicio de la deformación y el punto final de la deformación fuera de la boquilla giratoria es preferiblemente de 5 a 100 mm. El valor límite inferior de la distancia es preferiblemente de 6 mm, más preferiblemente de 7 mm, especialmente preferiblemente de 8 mm. El valor límite superior de la distancia es preferiblemente de 90 mm, más preferiblemente de 80 mm, aún más preferiblemente de 70 mm, especialmente preferiblemente de 60 mm, lo más preferible de 50 mm. Aquí, la distancia entre el punto de inicio de la deformación y el punto final de la deformación fuera de la boquilla significa la distancia más corta entre la punta de la salida del canal de ranura de la boquilla giratoria y la superficie fundida, y cuando se usa un tambor de enfriamiento, la distancia entre el punto de inicio de la deformación y el punto final de deformación fuera de la boquilla significa la distancia más corta entre la punta de la salida del canal de ranura de la boquilla giratoria y la superficie en movimiento del tambor de enfriamiento.

La relación de estiraje, que es una proporción de la velocidad lineal de descarga y la velocidad de absorción, es preferiblemente de 2 a 100, más preferiblemente de 2 a 50. No es preferible que la relación de estiraje sea mayor que 100 ya que no puede continuar la deformación de la brea de mesofase, y por tanto la brea de

mesofase no se puede deformar en una forma fibrosa. Cuando la relación de estiraje es menor que 2, la propiedad de orientación molecular de la brea de mesofase no se puede mejorar y, como resultado, se reduce la cristalinidad de la fibra de carbono resultante.

5 Se requiere que la temperatura en el momento de pasar por la operación para mejorar la propiedad de orientación inicial de la brea de mesofase sea más alta que la temperatura de fusión de la brea de mesofase, y es preferiblemente de 150 a 400° C, más preferiblemente de 180 a 350° C. Cuando la temperatura es mayor que 400° C, la tasa de relajación de la deformación de la brea de mesofase aumenta, por lo que es difícil mantener la forma de una fibra.

10 Además, el proceso para fabricar una fibra compuesta de resina puede incluir un paso de enfriamiento. Como paso de enfriamiento, se hace mención, por ejemplo, a un método en el que la atmósfera en sentido descendente de la boquilla giratoria se enfría en el caso de hilatura por fusión. En el caso de formación de película fundida, se hace mención a un método en el que se proporciona un tambor de enfriamiento en sentido descendente de la boquilla rectangular. Proporcionando el paso de enfriamiento, se puede ajustar una región donde la brea de mesofase se deforma por extensión, y se puede ajustar la tasa de tensión. Además, al proporcionar el paso de enfriamiento, la fibra compuesta de resina después de la hilatura o el depósito se enfría y solidifica inmediatamente para permitir un moldeo estable.

15 Realizando un control como se ha descrito anteriormente, se puede mejorar la propiedad de orientación molecular de la brea de mesofase.

<Fibra estabilizada compuesta de resina>

25 A partir de la fibra compuesta de resina obtenida como se ha descrito anteriormente, una fibra estabilizada compuesta de resina se prepara mediante estabilización (también referido como "infusibilización") de una fibra de brea de mesofase contenida en la fibra compuesta de resina. La estabilización se puede llevar a cabo mediante un método conocido como un tratamiento de flujo de gas usando aire, oxígeno, ozono, dióxido de nitrógeno, un halógeno o similar, y un tratamiento de solución usando una solución acuosa ácida o similar. La infusibilización por un tratamiento de flujo de gas es preferible desde el punto de vista de la productividad.

30 Como componente de gas a usar es preferible el aire, el oxígeno o un gas mezclado que contiene aire y oxígeno desde el punto de vista de la facilidad de manejo, y el uso de aire es especialmente preferible desde el punto de vista del coste. La concentración de un gas de oxígeno a usar está preferiblemente en un intervalo del 10 al 100% en volumen en base a la composición total de gas. Cuando la concentración de gas oxígeno es menor del 10% en volumen en base a la composición total del gas, se requiere una cantidad considerablemente grande de tiempo para estabilizar la brea de mesofase contenido en la fibra compuesta de resina.

35 La temperatura de reacción para la estabilización es preferiblemente de 25 a 350° C, y el tiempo de tratamiento para la estabilización es preferiblemente de 10 a 300 minutos.

40 El punto de ablandamiento de la brea de mesofase se incrementa notablemente mediante el tratamiento de estabilización. En vista del propósito de obtener una fibra de carbono deseada, el punto de reblandecimiento de la brea de mesofase es preferiblemente de 400° C o más, más preferiblemente de 500° C o más.

45 <Paso de eliminación de resina termoplástica>

50 Luego, la resina termoplástica contenida en la resina de fibra estabilizada compuesta obtenida como se ha descrito anteriormente se elimina para separar la fibra estabilizada. En este paso, la resina termoplástica se descompone y se elimina, mientras que se elimina la descomposición térmica de la fibra estabilizadora. Los ejemplos del método para descomponer y eliminar la resina termoplástica incluyen un método en el que la resina termoplástica se elimina usando un solvente, y un método en el que la resina termoplástica se descompone térmicamente para su eliminación.

55 Preferiblemente, la descomposición térmica de la resina termoplástica se lleva a cabo bajo una atmósfera de gas inerte. La atmósfera de gas inerte mencionada aquí significa una atmósfera de gas de dióxido de carbono, nitrógeno, argón o similares. La concentración de oxígeno de la misma es preferiblemente de 30 ppm en volumen o menos, más preferiblemente de 20 ppm en volumen o menos. Como el gas inerte que se usará en este paso, se usan preferiblemente dióxido de carbono y nitrógeno, y especialmente se usa preferiblemente el nitrógeno desde el punto de vista del coste.

60 La descomposición térmica de la resina termoplástica también puede llevarse a cabo bajo una presión reducida. Al llevar a cabo la descomposición térmica bajo presión reducida, la resina termoplástica se puede eliminar suficientemente. Como resultado, una fibra de carbono o una fibra grafitada obtenida mediante carbonización o grafitación de la fibra estabilizada es capaz de reducir la fusión entre las fibras. La presión atmosférica es

65

preferiblemente lo más baja posible, y es preferiblemente de 50 kPa o menos, más preferiblemente de 30 kPa o menos, aún más preferiblemente de 10 kPa o menos, especialmente preferiblemente de 5 kPa o menos. Por otro lado, como es difícil lograr un vacío perfecto, el límite inferior de la presión es generalmente de 0,01 kPa o más.

5 Cuando la resina termoplástica se elimina mediante descomposición térmica, puede haber una cantidad muy pequeña de oxígeno y un gas inerte siempre y cuando se mantenga la presión atmosférica. Particularmente, es ventajoso y preferible que haya presente una cantidad muy pequeña de un gas inerte porque se suprime la fusión entre las fibras debido al deterioro térmico de la resina termoplástica. El término "bajo una atmósfera de una cantidad muy pequeña de oxígeno" como se menciona aquí significa que la concentración de oxígeno es de 30 ppm en volumen o menos, y el término "bajo una atmósfera de una cantidad muy pequeña de un gas inerte" como se menciona aquí significa que la concentración de gas inerte es de 20 ppm en volumen o menos. El tipo de gas inerte que se usa es como se ha descrito anteriormente.

10 La temperatura de descomposición térmica es preferiblemente de 350 a 600° C, más preferiblemente de 380 a 550° C. Cuando la temperatura de descomposición térmica es menor de 350° C, se puede suprimir la descomposición térmica de la fibra estabilizada, pero puede ser incapaz de realizar suficientemente la descomposición térmica de la resina termoplástica. Por otro lado, cuando la temperatura de descomposición térmica es mayor que 600° C, la descomposición térmica de la resina termoplástica puede realizarse suficientemente, pero la fibra estabilizada puede descomponerse térmicamente, y como resultado, el rendimiento durante la carbonización se reduce fácilmente. El tiempo de descomposición térmica es preferiblemente de 0,01 a 10 horas, más preferiblemente de 0,05 a 10 horas.

15 En el método de fabricación de la presente invención, es preferible que el paso de estabilización y el paso de eliminación de la resina termoplástica se lleven a cabo con la fibra compuesta de resina o la fibra estabilizada compuesta de resina mantenida sobre un material de base de soporte en un peso base de 2000 g/m² o menos. Al mantener el material de base de soporte, es posible suprimir la agregación de la fibra compuesta de resina o la fibra estabilizada compuesta de resina provocada por el tratamiento térmico en el momento del tratamiento de estabilización o eliminación de la resina termoplástica, y es posible mantener la permeabilidad al aire.

20 Como material del material de base de soporte se requiere un material que no se deforme ni corra por un solvente o calentamiento. Además, la temperatura resistente al calor del material de base de soporte es preferiblemente de 600° C o más ya que el material de base de soporte no debería deformarse a una temperatura de descomposición térmica en el paso de eliminación de la resina termoplástica. Los ejemplos del material que cumplen con dicho requisito pueden incluir materiales metálicos tales como acero inoxidable y materiales cerámicos como alúmina y sílice.

25 La forma del material de base de soporte es preferiblemente una forma que tiene permeabilidad al aire en una dirección perpendicular a la superficie. Una estructura de malla es preferible como dicha forma. La apertura de la malla es preferiblemente de 0,1 a 5 mm. No es preferible que la apertura sea mayor de 5 mm ya que las fibras pueden agregarse fácilmente sobre la línea de malla mediante un tratamiento de calentamiento, lo que lleva a una estabilización insuficiente de la brea de mesofase y una eliminación insuficiente de la resina termoplástica. Por otro lado, no es preferible que la apertura de la malla sea menor de 0,1 mm porque la permeabilidad a los gases del material de base de soporte en una dirección perpendicular a la superficie puede reducirse debido a una disminución de la porosidad del material de base de soporte.

30 <Carbonización y paso de cocción>

35 Carbonizando y/o grafitando la fibra estabilizada bajo una atmósfera inerte se obtiene la fibra de carbono ultrafina a base de brea de la presente invención. Como un recipiente para ser utilizado aquí, es preferible un recipiente similar a un crisol hecho de grafito. Aquí, la carbonización se refiere a calentar a una temperatura relativamente baja (preferiblemente aproximadamente 1000° C), y la grafitización se refiere al crecimiento de cristales de grafito calentando a una temperatura más alta (preferiblemente aproximadamente 3000° C).

40 Los ejemplos del gas inerte que se usan para la carbonización y/o grafitación de la fibra estabilizada incluyen nitrógeno y argón. La concentración de oxígeno en la atmósfera inerte es preferiblemente de 20 ppm en volumen o menos, más preferiblemente de 10 ppm en volumen o menos. La temperatura de cocción durante la carbonización y/o la grafitización es preferiblemente de 500 a 3500° C, más preferiblemente de 800 a 3200° C. En particular, la temperatura de cocción en la grafitización es preferiblemente de 2000° C o mayor e inferior a 3000° C, más preferiblemente de 2100° C a 2900° C. Cuando la temperatura durante la grafitización es inferior a 2000° C, el crecimiento del cristal puede verse obstaculizado en la medida en que la longitud del cristalito es insuficiente, lo que lleva a un marcado deterioro de la conductividad. Además, es preferible una temperatura de grafitización de 3000° C o más en términos de crecimiento de cristales, pero tiende a reducir el contenido de oxígeno presente en la superficie de la fibra de carbono. El tiempo de cocción es preferiblemente de 0,1 a 24 horas, más preferiblemente de 0,2 a 10 horas.

65

<Tratamiento de oxidación superficial>

5 La fibra de carbono ultrafina a base de brea resultante se somete a un tratamiento de oxidación de superficie para mejorar la afinidad con el agua. Los ejemplos del grupo funcional unido a la superficie de la fibra de carbono ultrafina a base de brea incluyen un grupo hidroxilo, y grupos carbonilo como un grupo carboxilo y un anhídrido de ácido. La cantidad de unión de los grupos funcionales en la superficie se puede determinar cuantitativamente a partir de una proporción de intensidad máxima medida por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

10 En la presente invención, realizando el tratamiento de oxidación de superficie, la cantidad de unión de los grupos C-O se hace relativamente mayor en comparación con la cantidad de unión de los grupos C=O que tienen una hidrofobicidad alta. Esto hace posible aumentar relativamente la cantidad de unión de los grupos OH que están directamente unidos a un anillo aromático. Los presentes inventores piensan que un grupo OH unido directamente a un anillo aromático tiene un mayor efecto de mejorar la hidrofiliidad en comparación con un grupo OH que forma un grupo carboxilo.

15 Los ejemplos del método de tratamiento de oxidación de superficie específico incluyen un método en el que la fibra de carbono se somete a un tratamiento de oxidación con aire. Más específicamente, se realiza un tratamiento térmico calor durante de 5 a 150 minutos en una atmósfera de aire a 600° C o más, o se realiza un tratamiento térmico en una atmósfera de aire a 550° C o más durante un tiempo de más de 60 minutos. Sin embargo, cuando se realiza un tratamiento térmico en una atmósfera de aire a 550° C o más e inferior a 600° C, el tiempo de tratamiento térmico puede reducirse a medida que aumenta la temperatura, es decir, más cerca de 600° C, y por ejemplo, cuando la temperatura es de 560° C o más e inferior a 600° C, el tiempo de tratamiento térmico puede ser de aproximadamente 5 a 100 minutos. realizando el calentamiento bajo la condición severa de 550° C o más, la oxidación con aire tiene lugar eficientemente y con alta productividad, de tal manera que la fibra de carbono a base de brea de la presente invención puede obtenerse a la vez que se mantiene una cristalinidad extremadamente alta.

20 Desde el punto de vista de la eficiencia de producción, es preferible realizar un tratamiento térmico a 600° C o más. Cuando se realiza un tratamiento térmico a 600° C o más, el límite inferior de la temperatura del tratamiento térmico es preferiblemente de 610° C, más preferiblemente de 620° C. El límite superior de la temperatura de tratamiento térmico es preferiblemente de 800° C o menos, más preferiblemente de 700° C o menos.

25 Cuando se realiza un tratamiento térmico a 550° C o más e inferior a 600° C, el límite inferior de la temperatura del tratamiento térmico es preferiblemente de 565° C.

30 Cuando la temperatura del tratamiento térmico es inferior a 550° C, es difícil aumentar el número de enlaces de C-O en la superficie de la fibra de carbono ultrafina a base de brea. No es preferible que la temperatura sea mayor que a 800° C ya que la fibra de carbono ultrafina a base de brea se quema, lo que lleva a una reducción en la proporción de recuperación.

35 Cuando se realiza un tratamiento térmico a 600° C o más, el tiempo de tratamiento térmico es de 5 minutos o más, preferiblemente 10 minutos o más, más preferiblemente 20 minutos o más, aún más preferiblemente 30 minutos o más, aunque el tiempo de tratamiento térmico depende de la temperatura del tratamiento térmico. El límite superior del tiempo de tratamiento térmico no está particularmente limitado, pero es preferiblemente de 120 minutos, más preferiblemente de 100 minutos. Cuando el tiempo de tratamiento térmico es inferior a 5 minutos, es difícil aumentar el número de enlaces de C-O en la superficie de la fibra de carbono ultrafina a base de brea. No es preferible que el tiempo de tratamiento térmico sea mayor que 120 minutos, principalmente en términos de eficiencia económica, aunque no existe un problema particular.

40 En general, los ejemplos del método para el tratamiento de superficie de una fibra de carbono pueden incluir un tratamiento líquido químico y un tratamiento en fase gaseosa. Sin embargo, la fibra de carbono de la presente invención tiene la forma predeterminada anteriormente mencionada para mejorar el rendimiento de la batería, y una fibra de carbono que tiene dicha forma no puede recibir una alta capacidad de dispersión a través de un tratamiento líquido químico. En la presente invención, al realizar un tratamiento en fase gaseosa, el número de enlaces C-O puede hacerse mayor que el número de enlaces C=O, de tal manera que puede obtenerse una alta capacidad de dispersión. En particular, desde el punto de vista de la productividad, la uniformidad del tratamiento, la estabilidad y demás, se emplea un tratamiento de oxidación con aire.

45 En general, los ejemplos del método para el tratamiento de superficie de una fibra de carbono pueden incluir un tratamiento líquido químico y un tratamiento en fase gaseosa. Sin embargo, la fibra de carbono de la presente invención tiene la forma predeterminada anteriormente mencionada para mejorar el rendimiento de la batería, y una fibra de carbono que tiene dicha forma no puede recibir una alta capacidad de dispersión a través de un tratamiento líquido químico. En la presente invención, al realizar un tratamiento en fase gaseosa, el número de enlaces C-O puede hacerse mayor que el número de enlaces C=O, de tal manera que puede obtenerse una alta capacidad de dispersión. En particular, desde el punto de vista de la productividad, la uniformidad del tratamiento, la estabilidad y demás, se emplea un tratamiento de oxidación con aire.

50 En general, los ejemplos del método para el tratamiento de superficie de una fibra de carbono pueden incluir un tratamiento líquido químico y un tratamiento en fase gaseosa. Sin embargo, la fibra de carbono de la presente invención tiene la forma predeterminada anteriormente mencionada para mejorar el rendimiento de la batería, y una fibra de carbono que tiene dicha forma no puede recibir una alta capacidad de dispersión a través de un tratamiento líquido químico. En la presente invención, al realizar un tratamiento en fase gaseosa, el número de enlaces C-O puede hacerse mayor que el número de enlaces C=O, de tal manera que puede obtenerse una alta capacidad de dispersión. En particular, desde el punto de vista de la productividad, la uniformidad del tratamiento, la estabilidad y demás, se emplea un tratamiento de oxidación con aire.

55 En general, los ejemplos del método para el tratamiento de superficie de una fibra de carbono pueden incluir un tratamiento líquido químico y un tratamiento en fase gaseosa. Sin embargo, la fibra de carbono de la presente invención tiene la forma predeterminada anteriormente mencionada para mejorar el rendimiento de la batería, y una fibra de carbono que tiene dicha forma no puede recibir una alta capacidad de dispersión a través de un tratamiento líquido químico. En la presente invención, al realizar un tratamiento en fase gaseosa, el número de enlaces C-O puede hacerse mayor que el número de enlaces C=O, de tal manera que puede obtenerse una alta capacidad de dispersión. En particular, desde el punto de vista de la productividad, la uniformidad del tratamiento, la estabilidad y demás, se emplea un tratamiento de oxidación con aire.

60 La atmósfera de aire en el tratamiento de oxidación con aire en la presente invención se refiere al denominado aire. El aire tiene una composición de aproximadamente el 80% en volumen de nitrógeno y aproximadamente el 20% en volumen de oxígeno, y la proporción de nitrógeno y oxígeno puede cambiarse siempre que el tratamiento de oxidación con aire sea posible. En este caso, la concentración de oxígeno está preferiblemente en un intervalo del 15% en volumen al 21% en volumen. Además, el aire puede contener una pequeña cantidad de gases inertes como argón y dióxido de carbono, y una cantidad muy pequeña de hidrógeno, óxido de nitrógeno, óxido de azufre y similares.

<Tratamiento de molienda>

5 El método para fabricar la fibra de carbono ultrafina a base de brea de la presente invención puede incluir un paso de tratamiento de molienda. Preferiblemente, el tratamiento de molienda se lleva a cabo en el paso de eliminación de resina termoplástica y/o el paso de carbonización y cocción. En el método de molienda, es preferible usar un molino fino como un molino de chorro, un molino de bolas, un molino de perlas, un molino impulsor o un molino de corte, y después de la molienda, puede llevarse a cabo la clasificación según sea necesario. En el caso de la molienda húmeda, se elimina un medio de dispersión después de la molienda, pero si aquí ocurre una agregación secundaria marcada, la manipulación posterior es muy difícil. En este caso, es preferible llevar a cabo una operación de trituración usando un molino de bolas, un molino de chorro o similar después del secado.

2. Electrodo negativo para batería secundaria de electrolito no acuoso.

15 Un segundo aspecto de la presente invención es un electrodo negativo para una batería secundaria de electrolito no acuoso (en lo sucesivo, también referido simplemente como "electrodo negativo") que se obtiene usando la fibra de carbono ultrafina a base de brea. En el electrodo negativo, una capa de mezcla de electrodo negativo como se describe a continuación se forma sobre una superficie de un colector de corriente.

20 2-1. Capa de mezcla de electrodo negativo

La capa de mezcla de electrodo negativo contiene por lo menos un material activo negativo y la fibra de carbono ultrafina a base de brea de la presente invención. La capa de mezcla del electrodo negativo puede contener además un aglutinante y otro adyuvante conductor a base de carbono.

25 El espesor de la capa de mezcla del electrodo negativo no está particularmente limitado, pero es preferiblemente de 50 μm o más, más preferiblemente de 70 μm o más, aún más preferiblemente de 90 μm o más, especialmente preferiblemente de 100 μm o más. El límite superior del espesor no está particularmente limitado, pero generalmente es menor que 1000 μm , especialmente preferiblemente menor que 800 μm . Cuando el espesor es menor que 50 μm , el contenido de volumen de cada separador y el colector de corriente en la celda aumenta, lo que lleva a una disminución en la ocupación de volumen de la capa de material activo. Esto no es preferible desde un punto de vista de una densidad de energía, y por tanto las aplicaciones están considerablemente restringidas. Cuando el espesor es de 1000 μm o más, se generan fácilmente grietas en la capa de mezcla del electrodo negativo, de tal manera que es relativamente difícil fabricar la capa de mezcla del electrodo. Además, cuando el espesor es de 1000 μm o más, el transporte de iones de Li se ve fácilmente entorpecido, por lo que la resistencia aumenta fácilmente. El método para medir el espesor de la capa de mezcla del electrodo negativo no está particularmente limitado, y el espesor de la capa de mezcla del electrodo puede medirse usando, por ejemplo, un micrómetro.

40 Como una batería secundaria de electrolito no acuoso que se fabrica usando la capa de mezcla de electrodo negativo, se hace mención como una batería típica a una batería secundaria de iones de litio. A continuación, se describirá un material activo negativo que se usa en la batería secundaria de ión litio.

45 <Material activo negativo>

Como material activo negativo que está contenido en la capa de mezcla del electrodo negativo, pueden seleccionarse apropiadamente, y usarse, uno cualquiera o dos o más materiales de materiales previamente conocidos como materiales activos negativos en baterías secundarias de electrolito no acuoso. Por ejemplo, un material de carbono; una aleación u óxido que contiene Si y/o Sn; o similares pueden usarse como un material capaz de absorber y liberar iones de litio. En particular, es preferible un material de carbono desde el punto de vista del coste. Los ejemplos del material de carbono incluyen grafito natural, grafito artificial fabricado mediante tratamiento térmico de coque a base de petróleo o a base de carbón, carbón duro obtenido por carbonización de una resina, y materiales de carbono a base de brea de mesofase.

55 Cuando se usa grafito natural o grafito artificial, el grafito en el que (002) el espacio de la superficie d (002) está en un intervalo de 0,335 a 0,337 nm como se mide por un método de difracción de rayos X en polvo, es preferible para aumentar la capacidad de la batería. El grafito natural se refiere a materiales gráfiticos que se producen naturalmente como un mineral. El grafito natural se clasifica en dos tipos de acuerdo con su apariencia y sus propiedades. Un tipo de grafito natural es el grafito escamoso que tiene un alto grado de cristalinidad, y el otro tipo de grafito natural es el grafito terrestre que tiene un bajo grado de cristalinidad. El grafito escamoso se clasifica además en grafito tipo escamas que tiene un aspecto similar a una hoja y grafito escamoso masivo. La localidad, las propiedades y el tipo de grafito natural no están particularmente limitados. Además, el grafito natural, o partículas fabricadas con grafito natural como material bruto pueden tratarse con calor, y usarse.

65 El grafito artificial se refiere a materiales gráfiticos cercanos al grafito y cristales perfectos de grafito que se

preparan artificialmente mediante una amplia variedad de técnicas. Como un ejemplo típico, el grafito artificial puede fabricarse de la siguiente manera: el alquitrán o el coque obtenido de los residuos por destilación seca del carbón, la destilación del petróleo crudo, o similares se quema a aproximadamente 500 a 1000° C, y luego se grafitiza a 2000° C o más. Además, el grafito quiche obtenido al reprecipitar el carbono del hierro disuelto es un tipo de grafito artificial.

Cuando como material activo negativo, se usa una aleación que contiene Si y/o Sn además de un material de carbono, el coeficiente de expansión del electrodo durante la carga-descarga se reduce, y las características del ciclo se mejoran en comparación con un caso en el que se usan solo Si y/o Sn, o se usa cada óxido. Particularmente, es preferible una aleación a base de Si. Los ejemplos de la aleación a base de Si incluyen aleaciones de Si y por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de B, Mg, Ca, Ti, Fe, Co, Mo, Cr, V, W, Ni, Mn, Zn, Cu y similares. Ejemplos específicos de los mismos incluyen SiB₄, SiB₆, Mg₂Si, Ni₂Si, TiSi₂, MoSi₂, CoSi₂, NiSi₂, CaSi₂, CrSi₂, CusSi, FeSi₂, MnSi₂, VSi₂, WSi₂ y ZnSi₂. Los materiales activos negativos pueden usarse solos, o usarse en combinación de dos o más de los mismos.

El diámetro de partícula medio del material activo negativo es de 10 µm o menos. Cuando el diámetro de partícula medio es más de 10 µm, se reduce la eficiencia de la reacción de carga-descarga bajo una corriente grande. El diámetro de partícula medio es preferiblemente de 0,1 a 10 µm, más preferiblemente de 1 a 7 µm.

<Aglutinante>

En la presente invención puede usarse un aglutinante para formar la capa de mezcla del electrodo negativo. Como aglutinante para usar en la capa de mezcla del electrodo negativo, puede usarse cualquier aglutinante siempre que sea capaz de formar un electrodo y tenga suficiente estabilidad electroquímica. Los ejemplos del aglutinante incluyen resinas alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, carboximetilcelulosa (CMC), politetrafluoroetileno (PTFE), difluoruro de polivinilideno (PVDF), caucho de estireno butadieno (SBR), polímeros reticulados de copolímero de fluoroolefina, poliamida, poliamidaimida, aramida y fenol. Particularmente, es preferible el fluoruro de polivinilideno (PVDF). Los aglutinantes pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. La forma del aglutinante no está particularmente limitada, y puede ser una forma sólida o una forma líquida (por ejemplo, una emulsión). El aglutinante puede seleccionarse apropiadamente en consideración de un método para fabricar un electrodo (particularmente amasado en seco o amasado húmedo), la solubilidad en una solución electrolítica, y similares.

El contenido del aglutinante en la capa de mezcla del electrodo negativo es preferiblemente del 1 al 25% en masa, más preferiblemente del 3 al 15% en masa, aún más preferiblemente del 5 al 10% en masa. Cuando el contenido del aglutinante es inferior al 1% en masa, se pueden generar grietas en la capa de mezcla del electrodo negativo, o la capa de mezcla del electrodo negativo puede desprenderse del colector de corriente. Cuando el contenido del aglutinante es más del 25% en masa, la cantidad de material activo en el electrodo disminuye, de tal manera que la densidad de energía de la batería resultante se reduce fácilmente.

(Adyuvante conductor a base de carbono distinto de la fibra de carbono ultrafina a base de brea de la presente invención)

La capa de mezcla del electrodo negativo puede contener un adyuvante conductor a base de carbono además de la fibra de carbono ultrafina a base de brea de la presente invención. Los ejemplos del adyuvante conductor a base de carbono distinto que la fibra de carbono ultrafina a base de brea pueden incluir negro de humo, negro de acetileno, nanotubos de carbono, VGCF, carbono tipo escama, grafeno y grafito. Estos adyuvantes conductores a base de carbono pueden usarse solos, o usarse en combinación de dos o más de ellos.

La forma del adyuvante conductor a base de carbono no está particularmente limitada, pero es preferible una forma particulada. El tamaño de partícula medio (tamaño de partícula primaria) del adyuvante conductor a base de carbono es preferiblemente de 10 a 200 nm, más preferiblemente de 20 a 100 nm. La proporción de aspecto del adyuvante de conducción a base de carbono es 10 o menos, preferiblemente de 1 a 5, más preferiblemente de 1 a 3.

El contenido del adyuvante conductor a base de carbono que no sea la fibra de carbono ultrafina a base de brea en la capa de mezcla del electrodo negativo es preferiblemente del 0,5 al 5% en masa, más preferiblemente del 0,5 al 4% en masa, aún más preferiblemente del 1 a 3% en masa.

2-2. Método para fabricar electrodo negativo para batería secundaria de electrolito no acuoso

Los métodos generales para fabricar un electrodo negativo que incluye la capa de mezcla del electrodo negativo incluyen los dos métodos siguientes. En un método, el material activo negativo, la fibra de carbono ultrafina a base de brea, y un aglutinante y otros componentes se mezclan y amasan según sea necesario, y se moldean por extrusión en una película, y la película se enrolla y se extrae, y luego se une a un colector de corriente.

En otro método, el material activo negativo, la fibra de carbono ultrafina a base de brea, un aglutinante, un solvente que disuelve el aglutinante y otros componentes se mezclan para preparar una lechada, la lechada se aplica a la superficie del colector de corriente, se elimina un solvente y luego se realiza una presión.

5 En la presente invención, puede emplearse cualquiera de los métodos, pero el último método es más preferible, y por lo tanto, se describirá a continuación con detalle el último método.

10 La concentración de sólidos (es decir, la proporción de la masa total de los componentes distintos de un solvente de la lechada con respecto a la masa total de la lechada) en la lechada es preferiblemente del 10 al 30% en masa, más preferiblemente del 15 al 25% en masa. Cuando la concentración de sólidos es superior al 30% en masa, puede ser difícil preparar una lechada uniforme. Además, cuando la concentración de sólidos es inferior al 10% en masa, la viscosidad de la lechada es insuficiente, de tal manera que la capa de mezcla del electrodo negativo laminada sobre el colector de corriente puede tener un espesor irregular.

15 El solvente que se usa en la lechada no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen N-metilpirrolidona (NMP), dimetilacetamida (DMAc), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) y agua. En particular, es preferible la NMP o la DMAc. Los solventes pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos.

20 Cuando la tixotropía en la lechada es excesivamente alta en la preparación del electrodo negativo, puede ser difícil asegurar la capacidad de flujo que es adecuada para el recubrimiento. En este caso, puede usarse un adyuvante para la formación de la lechada. Como adyuvante para la formación de la lechada, se puede mencionar por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste de polivinilpirrolidona, carboximetilcelulosa, acetato de polivinilo y alcohol polivinílico. En particular, es preferible usar polivinilpirrolidona. Al añadir un adyuvante de
25 formación de lechada como se ha descrito anteriormente, se puede asegurar una capacidad de flujo suficiente incluso con una pequeña cantidad de un solvente, y la capacidad de dispersión del adyuvante conductor a base de carbono se mejora considerablemente. Además, puede suprimirse la generación de grietas después de la eliminación del solvente. La cantidad de adición del adyuvante de formación de lechada es preferiblemente del 10% en masa o menos, más preferiblemente del 0,5 al 10% en masa, aún más preferiblemente del 0,5 al 8% en masa en base a la cantidad total de componentes distintos del solvente en la lechada. Cuando la cantidad de adición del adyuvante de formación de lechada es mayor del 10% en masa, la viscosidad de la lechada puede disminuir bruscamente, dando como resultado una dispersión pobre que hace difícil preparar una lechada adecuada. Cuando la cantidad de adición del adyuvante de formación de lechada es menor que el 0,5% en masa, apenas se muestra el efecto del adyuvante de formación de lechada.

35 La lechada se aplica a la superficie del colector de corriente descrito más adelante. Como método de recubrimiento, puede emplearse un método de recubrimiento apropiado que use una cuchilla raspadora o similar. Después de la aplicación de la lechada, el solvente se elimina, por ejemplo, realizando un tratamiento de calentamiento a de 60 a 100° C, preferiblemente a de 75 a 85° C, preferiblemente durante de 60 a 180 minutos. Posteriormente, el electrodo negativo de la presente invención puede fabricarse presionando el producto revestido después de la eliminación del solvente. Como condiciones de prensado preferidas, el prensado se realiza durante de 1 a 5 minutos a una presión de 10 a 30 Pa.

40 Para el colector de corriente que forma el electrodo negativo, puede usarse cualquier material conductor. Por ejemplo, se puede usar un material metálico de aluminio, níquel, hierro, acero inoxidable, titanio o cobre. En particular, es preferible el aluminio, acero inoxidable o cobre, y es más preferible el uso de aluminio o aluminio recubierto con carbono.

50 El grosor del colector de corriente es preferiblemente de 10 a 50 μm .

3. Batería secundaria de electrolito no acuoso.

55 Un tercer aspecto de la presente invención es una batería secundaria de electrolito no acuoso que incluye el electrodo negativo de la presente invención.

La batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención se forma usando el electrodo negativo de la presente invención, y usando un electrodo positivo, separador y solución electrolítica conocidos. Como batería secundaria de electrolito no acuoso, se ejemplifica una batería secundaria de iones de litio.

60 La batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención incluye un electrodo positivo con una capa de mezcla de electrodo positivo formada en la superficie del colector de corriente, una capa de electrolito que contiene un electrolito, y el electrodo negativo de la presente invención. La capa de mezcla de electrodo positivo del electrodo positivo y la capa de mezcla de electrodo negativo del electrodo negativo están enfrentadas entre sí, y la capa de electrolito se lamina para insertarla entre la capa de mezcla de electrodo positivo y la capa de mezcla de electrodo negativo.

65

La forma de la celda de la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención no está particularmente limitada, y la batería secundaria de electrolito no acuoso puede proporcionarse en cualquier forma de celda. Los ejemplos específicos de la misma pueden incluir formas de celdas tales como una forma de botón, una forma cilíndrica y una forma cuadrada. También es preferible que la batería secundaria de electrolito no acuoso tenga una configuración interna en la que se laminan una pluralidad de parejas de electrodos positivos y negativos y un separador. Aquí, es posible emplear un sistema conocido de tipo de laminación apilable, tipo bobinado, tipo laminación por plegamiento o similar. Los ejemplos del material exterior de la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención pueden incluir receptáculos metálicos y películas de resina laminada de aluminio. En la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención, una fibra de carbono predeterminada añadida a la capa de mezcla de electrodo tiene una estructura lineal, tiene una alta capacidad de dispersión y, por lo tanto, se distribuye uniformemente en la capa de mezcla de electrodo, y también la fibra de carbono tiene una alta conductividad. y, por lo tanto, se forma fácilmente una trayectoria conductora, de tal manera que se puede obtener una excelente característica de carga y descarga. Además, se mejora la resistencia del electrodo.

<Capa de electrolito>

Para la capa de electrolito que forma la batería secundaria de electrolito no acuoso, se usa una solución electrolítica no acuosa con un electrolito como una sal de litio disuelta en un solvente no acuoso.

La conductividad eléctrica de la solución electrolítica a usar en la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención es preferiblemente de 1×10^{-2} S/cm o más a 25° C.

En general, la solución electrolítica no acuosa se caracteriza por tener una resistencia al voltaje más alta y lograr una densidad de energía más alta en comparación con una solución electrolítica acuosa. El solvente no acuoso no está limitado, y puede usarse un solvente no acuoso conocido. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de metilmetilo, dimetoxietano, γ -butirolactona, γ -valerolactona, acetonitrilo, nitrometano, metoxiacetonitrilo, nitroetano, N,N-dimetilformamida, 3-metoxipropionitrilo, N-metilpirrolidona, N,N'-dimetilimidazolidinona, dimetilsulfóxido, sulfolano, 3-metilsulfolano y carbonato de etilmetilo. Estos solventes no acuosos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. Es importante que el solvente que se vaya a usar en la solución electrolítica tenga un punto de ebullición, punto de fusión, viscosidad y constante dieléctrica específica apropiados, y entre los solventes anteriormente mencionados, se usan preferiblemente aquellos que contienen principalmente carbonato de propileno o γ -butirolactona.

Los ejemplos del electrolito a usar en la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención incluyen LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , carboxilato de litio alifático inferior, LiCl , LiBr , LiI , litio de cloroborano, boratos y sales de imida. Ejemplos de los boratos incluyen bis(1,2-bencenodiolato(2-)-O,O')borato de litio, bis(2,3-naftalenediolato(2-)-O, O')borato de litio, bis(2,2'-bifenildiolato(2-)-O,O')borato de litio y bis(5-fluoro-2-oleato-1-ácido bencenosulfónico-O,O')borato de litio. Los ejemplos de las sales de imida incluyen ácido bis-trifluorometanosulfónico imida litio ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$), ácido trifluorometanosulfónico ácido nonafluorobutanosulfónico imida litio ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$) y ácido bis-pentafluoroetanosulfonio imida litio ($(\text{C}_2\text{FO}_2)_2\text{NLi}$). La concentración del electrolito es preferiblemente de 0,5 a 2 mol/l. Los electrolitos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. Al electrolito se puede añadir un aditivo conocido con el propósito de, por ejemplo, mejorar la estabilidad del ciclo y la eficiencia de la carga-descarga.

Como la solución electrolítica a usar en la batería secundaria de iones de litio de la presente invención, también puede usarse adecuadamente un líquido iónico tipificado por una sal de etil metil imidazolio. Aquí, no se requiere necesariamente disolver la sal en el solvente no acuoso.

<Separador>

Cuando se usa una solución electrolítica no acuosa como se ha descrito anteriormente, se usa generalmente un separador para evitar que la capa de mezcla de electrodo positivo y la capa de mezcla de electrodo negativo entren en contacto directo entre sí. Como forma del separador, puede emplearse adecuadamente una forma conocida como una forma de papel (forma de película) o una forma de película porosa. Como material del separador, por ejemplo, puede usarse adecuadamente por lo menos un material seleccionado del grupo que consiste de celulosa, poliamida aromática, poliimida alifática, una poliolefina, Teflón (marca registrada), sulfuro de polifenileno, y demás. Entre ellos, son preferibles los papeles de celulosa y las películas porosas de poliamida aromática o poliimida alifática desde el punto de vista de la resistencia al calor y la reducción del espesor. El espesor del separador es preferiblemente de aproximadamente 20 a 100 μm para prevenir un cortocircuito, pero en la presente invención, también es posible usar un separador con un espesor de aproximadamente 5 a 20 μm , que es lo suficientemente delgado en comparación con un separador convencional. Cuando se usa un separador delgado, se

reduce la resistencia interna derivada del separador, por lo que se mejora la potencia, y también se mejora la densidad de energía de la celda.

Ejemplos

5 En lo sucesivo, la presente invención se describirá más detalladamente a modo de ejemplos, pero la presente invención no está limitada a estos ejemplos. Se realizaron varios tipos de mediciones y análisis en los ejemplos de acuerdo con los siguientes métodos, respectivamente.

10 (1) Examen de las formas de la fibra de carbono ultrafina a base de brea y el electrodo negativo obtenido usando fibra de carbono ultrafina a base de brea

15 Usando un microscopio electrónico de barrido (S-2400 fabricado por Hitachi, Ltd.), se realizó la observación y se tomó una imagen. El diámetro medio de fibra de una fibra de carbono ultrafina a base de brea, etc. se determina midiendo los diámetros de fibra en 300 puntos seleccionados aleatoriamente una micrografía electrónica, y calculando el valor medio de todos los resultados de las mediciones ($n=300$). La longitud de fibra media se calculó de la misma manera que se ha descrito anteriormente.

20 (2) Medición de difracción de rayos X de fibra de carbono ultrafina a base de brea.

En la medición de difracción de rayos X, se midieron la separación de la superficie de la red (d_{002}) y el tamaño del cristalito (L_c 002) de acuerdo con el método JIS R 7651 usando RINT-2100 fabricado por Rigaku Corporation.

25 (3) Medición por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de fibra de carbono ultrafina a base de brea.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se realizó mediante un escaneo estrecho de un espectro O1s usando el Modelo: K-Alpha de Thermo Scientific Company. Además, se analizó la separación de picos del espectro O1s usando Advantage 5.36.

30 (4) Método para medir la resistividad volumétrica del polvo.

35 La resistividad volumétrica del polvo se midió con una unidad de electrodo del tipo de cuatro sondas bajo una carga de 0,25 a 2,50 kN usando un sistema de resistencia al polvo (MCP-PD51) fabricado por Dia Instruments Co., Ltd. La resistividad volumétrica del polvo de la muestra se definió como un valor de resistividad de volumen a una densidad de compactación de $0,8 \text{ g/cm}^3$ de un diagrama de relación de una resistividad volumétrica con un cambio en la densidad de compactación.

40 [Ejemplo de síntesis 1] (Método para fabricar la brea de mesofase)

45 Se hidrogenó una brea de alquitrán de hulla de un componente insoluble en quinolina y con un punto de reblandecimiento de 80° C en presencia de un catalizador a base de Ni-Mo a una presión de 13 MPa y una temperatura de 340° C para obtener una brea de alquitrán de hulla hidrogenada. La brea de alquitrán de hulla hidrogenada se trató térmicamente a 480° C bajo presión atmosférica y luego se descomprimió para eliminar un componente de bajo punto de ebullición, de tal manera que se obtuvo una brea de mesofase. La brea de mesofase se filtró usando un filtro a una temperatura de 340° C para eliminar materias extrañas, de tal manera que se obtuvo una brea de mesofase refinada.

50 [Ejemplo de fabricación 1] <Fabricación de nanofibras de carbono (CNF)>

55 Se amasaron en fusión 84 partes en masa de polietileno lineal de baja densidad ($\text{MFR}=1\text{g}/10 \text{ min}$) como una resina termoplástica y 16 partes en masa de una brea de mesofase (proporción de mesofase 90,9%, punto de reblandecimiento $303,5^\circ \text{ C}$) como un precursor de carbono termoplástico en un extrusor de doble tornillo co-rotatorio ("TEM-26SS" fabricado por TOSHIBA MACHINE CO., LTD., a una temperatura de cilindro de 300° C bajo una corriente de gas nitrógeno) para preparar una composición de resina. Usando la composición de resina, se preparó una fibra compuesta de resina (una fibra compuesta de tipo isla de mar que contiene una brea como componente de isla). Específicamente, la composición de la resina se moldeó mediante una máquina de hilado en fusión en un multifilamento con un diámetro de fibra de $100 \mu\text{m}$ usando una boquilla circular (ver Fig. 15) que tenía un diámetro de $0,2 \text{ mm}$ y un ángulo de introducción de 60° . La temperatura de la boquilla fue de 340° C , la cantidad de descarga fue de $3,8 \text{ g/boquilla/hora}$, la velocidad de cizallamiento fue de 1000 s^{-1} , y la relación de estiraje como una proporción de la velocidad lineal de descarga y la tasa de recogida fue de 4. Bajo las condiciones, la tasa de tensión de extensión dentro de la boquilla fue de 982 s^{-1} , el rango de deformación fuera de la boquilla fue de 10 mm debajo de la boquilla y la tasa de tensión de extensión fue de 9 s^{-1} .

65 Luego, la fibra compuesta de resina se trató en una atmósfera oxidante a una temperatura de 55° C durante

260 minutos para obtener una fibra estabilizada compuesta de resina.

Luego, la fibra estabilizada compuesta de resina se colocó en un horno de purga de gas al vacío, y el horno se purgó con nitrógeno, y luego se descomprimió a 1 kPa. La temperatura se elevó a 500° C a una tasa de elevación de la temperatura de 5° C/min a presión reducida, y se mantuvo a 500° C durante 1 hora para eliminar la resina termoplástica, obteniendo de este modo una fibra estabilizada. La fibra estabilizada resultante se añadió a un solvente mixto de etanol/agua de intercambio iónico (proporción en volumen=1/1), y la mezcla se molió durante 10 minutos en un mezclador para dispersar la fibra estabilizada. El líquido de dispersión resultante se filtró. La fibra estabilizada se calentó a 1000° C desde temperatura ambiente a una tasa de 5° C/min bajo nitrógeno a un caudal de 1 l/min, y se mantuvo durante 30 minutos después de que la temperatura alcanzase los 1000° C, de tal manera que la fibra estabilizada se carbonizase. Además, la temperatura se elevó a 3000° C desde temperatura ambiente durante 3 horas bajo una atmósfera de gas argón para preparar una nanofibra de carbono. La nanofibra de carbono resultante se sometió a un tratamiento de aplastamiento usando un molino de chorro seco.

La nanofibra de carbono resultante tenía una longitud de cristalita (L_a) de 110,8 nm, una separación (d_{002}) de 0,3372 nm, un espesor (L_c) de 62,3 nm, un diámetro de fibra medio de 257 nm, un valor CV del diámetro de fibra del 38,5%, una longitud de fibra media de 16,6 μm y una proporción (L/D) de 64,6. La resistencia volumétrica del polvo fue de 0,0539 $\Omega \cdot \text{cm}$.

[Ejemplo 1]

La CNF obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 se calentó a 600° C a una tasa de elevación de la temperatura de 5° C/min en un horno eléctrico bajo una atmósfera de aire, y se mantuvo durante 30 minutos para tratar por calor la CNF. Los resultados de los picos derivados de un orbital O1s en la medición XPS de la CNF oxidada resultante se muestran en la Fig.1. El resultado de la separación de picos muestra que un pico alrededor de 533 eV se deriva de un enlace C-O, y un pico alrededor de 531 eV se deriva de un enlace C=O. La proporción de abundancia de los enlaces C-O y los enlaces C=O dependía de la intensidad máxima, y la proporción C-O/C=O fue de 1,7. Además, la resistencia volumétrica del polvo fue de 0,0448 $\Omega \cdot \text{cm}$. Los valores de L_a , d_{002} , L_c , diámetro de fibra medio, valor de CV del diámetro de la fibra, longitud de la fibra media y L/D no cambiaron.

[Ejemplo 2]

Exceptuando las condiciones de tratamiento térmico, la temperatura fue de 600° C y el tiempo fue de 120 minutos, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para realizar un tratamiento. La Fig. 2 muestra los resultados de la medición de XPS. Como con el Ejemplo 1, la proporción de C-O/C=O fue de 1,8 en términos de una proporción de intensidad de picos derivados del orbital O1s. La resistencia volumétrica del polvo fue de 0,0466 $\Omega \cdot \text{cm}$. Los valores de L_a , d_{002} , L_c , diámetro de fibra medio, valor de CV del diámetro de la fibra, longitud de la fibra media y L/D no cambiaron.

[Ejemplo 3]

Exceptuando las condiciones de tratamiento térmico, la temperatura fue de 650° C y el tiempo fue de 10 minutos, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para realizar un tratamiento. La proporción de C-O/C=O fue 1,2 en términos de una proporción de intensidad de picos derivados del orbital O1s. Los valores de L_a , d_{002} , L_c , diámetro de fibra medio, valor de CV del diámetro de la fibra, longitud de la fibra media y L/D no cambiaron.

[Ejemplo 4]

Exceptuando las condiciones de tratamiento térmico, la temperatura fue de 600° C y el tiempo fue de 10 minutos, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para realizar un tratamiento. La proporción de C-O/C=O fue 1,1 en términos de una proporción de intensidad de picos derivados del orbital O1s. Los valores de L_a , d_{002} , L_c , diámetro de fibra medio, valor de CV del diámetro de la fibra, longitud de la fibra media y L/D no cambiaron.

[Ejemplo 5]

Exceptuando las condiciones de tratamiento térmico, la temperatura fue de 550° C y el tiempo fue de 120 minutos, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para realizar un tratamiento. La proporción de C-O/C=O fue 1,4 en términos de una proporción de intensidad de picos derivados del orbital O1s. Los valores de L_a , d_{002} , L_c , diámetro de fibra medio, valor de CV del diámetro de la fibra, longitud de la fibra media y L/D no cambiaron.

[Ejemplo comparativo 1]

Medición XPS de la CNF obtenida en la fabricación.

Se realizó el ejemplo 1. La Fig. 3 muestra los resultados de la medición de XPS. La proporción de C-O/C=O fue de 0,64 en términos de una proporción de intensidad de picos derivados del orbital O1s.

[Ejemplo comparativo 2]

Exceptuando las condiciones de tratamiento térmico, la temperatura fue de 500° C y el tiempo fue de 30 minutos, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para realizar un tratamiento. La proporción de C-O/C=O fue de 0,83 en términos de una proporción de intensidad de picos derivados del orbital O1s. Los valores de La, d002, Lc, diámetro de fibra medio, valor de CV del diámetro de la fibra, longitud de la fibra media y L/D no cambiaron.

[Ejemplo comparativo 3]

La fibra de carbono obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 se añadió en agua de peróxido de hidrógeno (concentración de peróxido de hidrógeno: 30%), se mezcló durante 3 horas, se lavó con agua de intercambio iónico, luego se filtró y se secó. La proporción de C-O/C=O en la fibra de carbono resultante fue de 0,58 en términos de una proporción de intensidad de picos derivados del orbital O1s.

[Ejemplo comparativo 4]

La fibra de carbono obtenida en el ejemplo de fabricación 1 se añadió en un ácido mixto (líquido mixto de 150 ml de ácido sulfúrico concentrado (95%) y 50 ml de ácido nítrico concentrado (60 a 61%)), se mezcló durante 1 hora, se lavó con agua de intercambio iónico, luego se filtró y se secó. La proporción de C-O/C=O en la fibra de carbono resultante fue de 0,57 en términos de una proporción de intensidad de picos derivados del orbital O1s.

[Ejemplo comparativo 5]

Exceptuando las condiciones de tratamiento térmico, la temperatura fue de 550° C y el tiempo fue de 60 minutos, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para realizar un tratamiento. La Fig. 4 muestra los resultados de la medición de XPS. La proporción de C-O/C=O fue de 0,90 en términos de una proporción de intensidad de picos derivados del orbital O1s. Los valores de La, d002, Lc, diámetro de fibra medio, valor de CV del diámetro de la fibra, longitud de la fibra media y L/D no cambiaron.

[Ejemplo comparativo 6]

Excepto que en el método para fabricar una nanofibra de carbono como se describe en el Ejemplo de fabricación 1, se mezclaron 60 partes en masa de la resina termoplástica y 40 partes en masa del precursor de carbono termoplástico, y la relación de estiraje se cambió a 1, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de fabricación 1 para preparar una nanofibra de carbono.

La nanofibra de carbono resultante tenía un diámetro de fibra medio de 727 nm, un valor de CV del diámetro de fibra de 47,3%, una longitud de fibra media de 14,2 µm y una proporción (L/D) de 19,5. La nanofibra de carbono se evaluó como un producto no tratado. La proporción de C-O/C=O en la fibra de carbono resultante fue de 0,68 en términos de una proporción de intensidad de picos derivados del orbital O1s.

[Ejemplo comparativo 7]

Excepto que la CNF obtenida en el Ejemplo comparativo 6 se trató térmicamente bajo la condición de tratamiento térmico de una temperatura de 600° C y un tiempo de 30 minutos, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para realizar un tratamiento. La proporción de C-O/C=O en la fibra de carbono resultante fue 11 en términos de una proporción de intensidad de picos derivados del orbital O1s. Los valores de La, d002, Lc, diámetro de fibra medio, valor de CV del diámetro de la fibra, longitud de la fibra media y L/D no cambiaron.

[Ejemplo comparativo 8]

Excepto que la CNF obtenido en el Ejemplo comparativo 6 se trató térmicamente en condiciones de tratamiento térmico de una temperatura de 600° C y un tiempo de 120 minutos, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para realizar un tratamiento. La proporción de C-O/C=O en la fibra de carbono resultante fue de 1,2 en términos de una proporción de intensidad de picos derivados del orbital O1s. Los valores de La, d002, Lc, diámetro de fibra medio, valor de CV del diámetro de la fibra, longitud de la fibra media y L/D no cambiaron.

[Ejemplo de referencia 1]

Se dispersaron en agua la CNF obtenida en el Ejemplo de fabricación 1 y la carboximetilcelulosa (CMC) como dispersante.

(Evaluación de la capacidad de dispersión del agua).

Para la evaluación de la capacidad de dispersión en agua, la capacidad de dispersión se evaluó visualmente después de dispersar CNF en agua a una concentración del 0,1% en masa, y dejarla reposar durante 1 hora. Para la evaluación, una muestra se clasificó X cuando la CNF no era homogénea en agua, y una muestra se clasificó O cuando se mantuvo un estado en el que la CNF se dispersó homogéneamente en agua. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2. Las fotografías de los estados de dispersión en agua, que se obtuvieron en los métodos de fabricación, se muestran en las Figs. 5, 6 y 7.

La capacidad de dispersión después de reposar durante 24 horas se evaluó midiendo la altura de una capa transparente del líquido de dispersión. La altura de todo el líquido de dispersión es de 30 mm, y cuando la capa transparente generada después de reposar durante 24 horas es de 10 mm o menos, se considera que la capacidad de dispersión en el agua es muy favorable. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

(Preparación de la lámina de electrodo negativo modelo 1)

Se preparó una lámina de electrodo negativo modelo usando la CNF de cada uno del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1. Usando un mezclador Thinky, se mezclaron grafito, CMC, SBR y CNF y se amasaron a una proporción de 95:1,5:1,5:2 (proporción en masa) mientras se añadía gradualmente agua, de tal manera que se obtuvo una lechada. La lechada se vertió sobre una lámina de cobre y se secó para obtener una lámina de electrodo negativo modelo. La superficie de la lámina de electrodo negativo resultante se observó con SEM. El resultado mostró que en la lámina de electrodo negativo obtenida usando CNF del Ejemplo Comparativo 1 (Fig. 8), la CNF se separó completamente del grafito y se agregó. Por otro lado, se mostró que en la lámina de electrodo negativo obtenida usando CNF del Ejemplo 1 (Fig. 9), la CNF se dispersó sobre grafito. Es decir, durante la preparación de la lechada, se muestra un efecto de alta capacidad de dispersión en agua de la CNF.

(Preparación de la lámina de electrodo negativo modelo 2)

Se preparó una lámina de electrodo negativo modelo usando la CNF de cada uno del Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 1. Usando un mezclador Thinky, se mezclaron grafito, CMC, SBR y CNF y se amasaron en una proporción de 92,5:3:2:2,5 (proporción en masa) mientras se añadía agua gradualmente, de tal manera que se obtuvo una lechada. Una parte de la lechada se vertió sobre una lámina de cobre y se secó para obtener una lámina de electrodo negativo modelo. Las fotografías de las láminas de electrodo negativo resultantes se muestran en las Figs. 10 y 11. Las fotografías de las láminas de electrodo negativo resultantes presionadas con una fuerza de 7 kgw/mm² se muestran en las Figs. 12 y 13. Como resultado, la lámina de electrodo negativo obtenida usando la CNF del Ejemplo comparativo 1 (Figs. 10 y 12) tenía muchas irregularidades en la superficie de la lámina de electrodo negativo, y la lámina de electrodo negativo obtenida usando la CNF del Ejemplo 2 tenía una alta uniformidad de la superficie (Figs. 11 y 13). Es decir, la CNF del Ejemplo 2 tenía una excelente capacidad de dispersión.

Luego, una parte de la suspensión resultante se mezcló más intensamente y se amasó a una velocidad circunferencial de 30 m/s durante 30 segundos y 2 minutos, respectivamente, usando un mezclador de alta velocidad de torbellino de película fina FILMIX (marca registrada, Modelo 30-L, fabricado por PRIMIX Corporation). La mezcla resultante se vertió en una lámina de cobre y se secó para obtener una lámina de electrodo negativo modelo. Se observaron diez campos visuales de la lámina de electrodo negativo resultante con un aumento de 5000 usando SEM, y se contó el número de campos visuales en los que se agregó la CNF como se muestra en la Fig. 14. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

El resultado mostró que en la lámina de electrodo negativo obtenida usando la CNF del Ejemplo Comparativo 1, muchas partes de la CNF se separaron completamente del grafito y se agregaron. Por otro lado, se mostró que en la lámina de electrodo negativo obtenida usando la CNF del Ejemplo 2, la CNF se dispersó sobre el grafito. Es decir, durante la preparación de la lechada, se muestra un efecto de alta capacidad de dispersión en agua de la CNF.

[Tabla 1]

(Tabla 1)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ej.Comp 1	Ej.Comp 2	Ej.Comp 3	Ej.Comp 4	Ej.Comp 5	Ej. de Ref 1
Temperatura de tratamiento térmico (°C)	600	600	650	600	550	-	500	-	-	550	-
Tiempo de tratamiento térmico (minutos)	30	120	10	10	120	-	30	-	-	60	-
C-O/C = O	1.7	1.8	1.2	1.1	1.4	0.64	0.83	0.58	0.57	0.90	0.64
Dispersante	Ninguno	CMC									
Fotografía en la Fig. 5	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 2	No. 3	-	-	No. 9	No. 1
Altura de la capa transparente (mm)	6	3	7	5	9	26	26	28	20	18	1
Evaluación del grado de dispersión.	o	o	o	o	o	x	x	x	o	x	o

[Tabla 2]

(Tabla 2)

5		Ej. Comp 6	Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 8
	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	-	600	600
	Tiempo de tratamiento térmico (minutos)	-	30	120
	C-O/C=O	0.68	1.1	1.2
10	Dispersante	Ninguno	Ninguno	Ninguno
	Fotografía en Fig. 7	No.10	No.11	No.12
	Altura de la capa transparente (mm)	29	27	26
15	Evaluación del grado de dispersión.	x	x	x

[Tabla 3]

(Tabla 3)

20		Ejemplo 2		Ejemplo comparativo 1	
	Condiciones del tratamiento con FILMIX.	30m/s, 30 seg.	30m/s, 2min	30m/s, 30 seg.	30m/s, 2min
25	Número de campos visuales observados de agregados de CNF	2	0	8	10

Lista de signos de referencia

- 30
- 10 Boquilla
 - 11 Punto de inicio de la deformación
 - 13 Punto final de la deformación
 - 15 Canal de ranura
- 35 θ Ángulo de introducción

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una fibra de carbono ultrafina a base de brea que tiene un diámetro de fibra medio de 100 nm o más e inferior a 700 nm, y una longitud de fibra media de 10 μm o más, y que satisface la proporción de enlaces C-O > enlaces C=O en términos de proporción de abundancia (relación molar) de enlaces C-O y enlaces C=O derivados de un orbital O1s, medida por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.
- 10 **2.** La fibra de carbono ultrafina a base de brea de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la distancia (d002) entre las láminas de grafito adyacentes como se mide mediante medición de rayos X de gran angular es de 0,335 a 0,340 nm.
- 15 **3.** La fibra de carbono ultrafina a base de brea de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que una resistencia volumétrica del polvo en compactación a una densidad de compactación de 0,8 g/cm³ es 0,1 $\Omega\cdot\text{cm}$ o menos.
- 4.** Un método para fabricar la fibra de carbono ultrafina a base de brea de acuerdo con la reivindicación 1, el método comprendiendo someter la fibra de carbono ultrafina a un tratamiento de oxidación con aire.
- 20 **5.** El método para fabricar la fibra de carbono ultrafina a base de brea de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el tratamiento de oxidación con aire es un tratamiento térmico realizado en una atmósfera de aire a 600° C o más durante de 5 a 150 minutos.
- 25 **6.** Un electrodo negativo para una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende la fibra de carbono ultrafina a base de brea de acuerdo con la reivindicación 1.
- 7.** Una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende el electrodo negativo para una batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la reivindicación 6.

30

[Fig. 1]

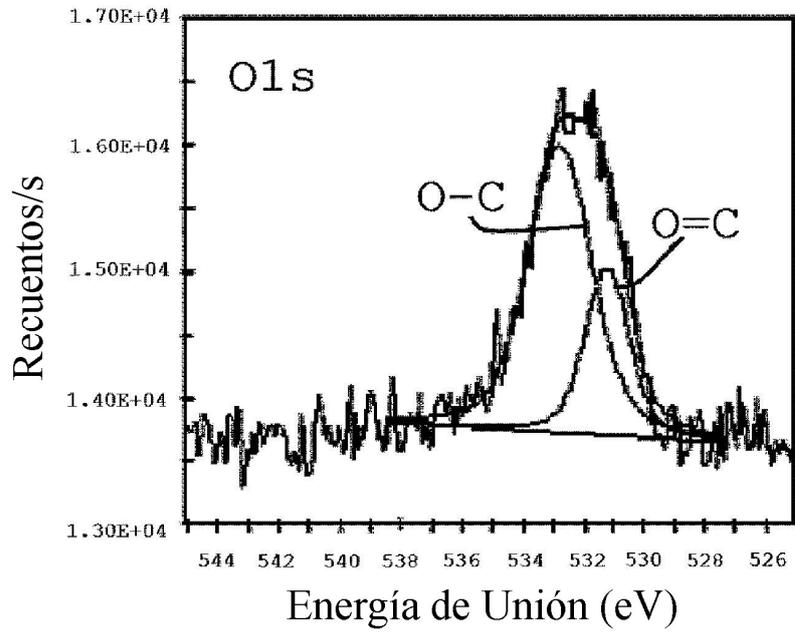


Fig.1

[Fig. 2]

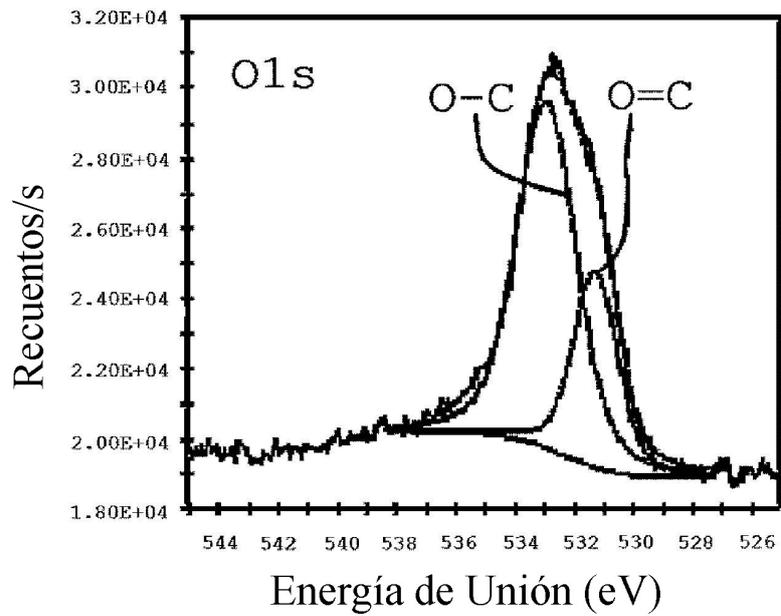


Fig.2

[Fig. 3]

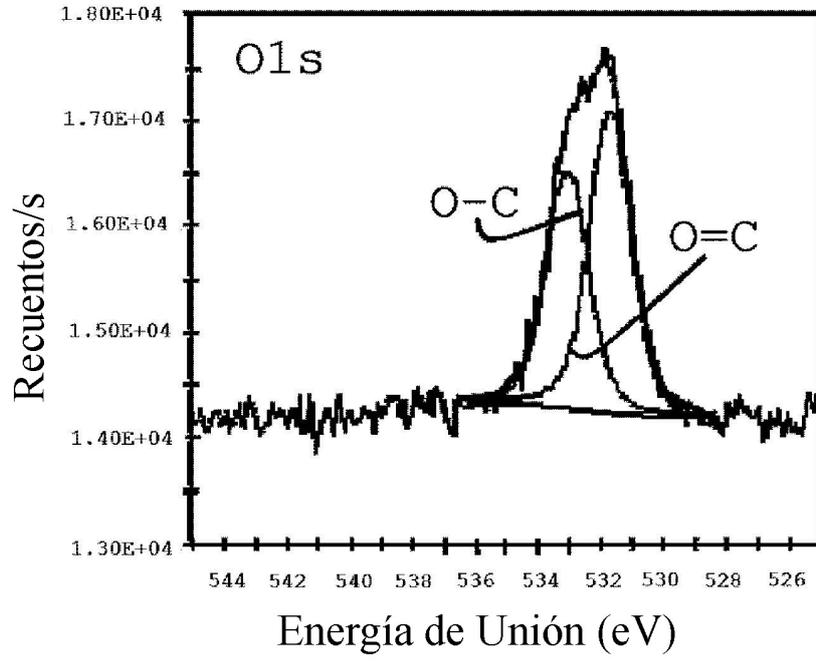


Fig.3

[Fig. 4]

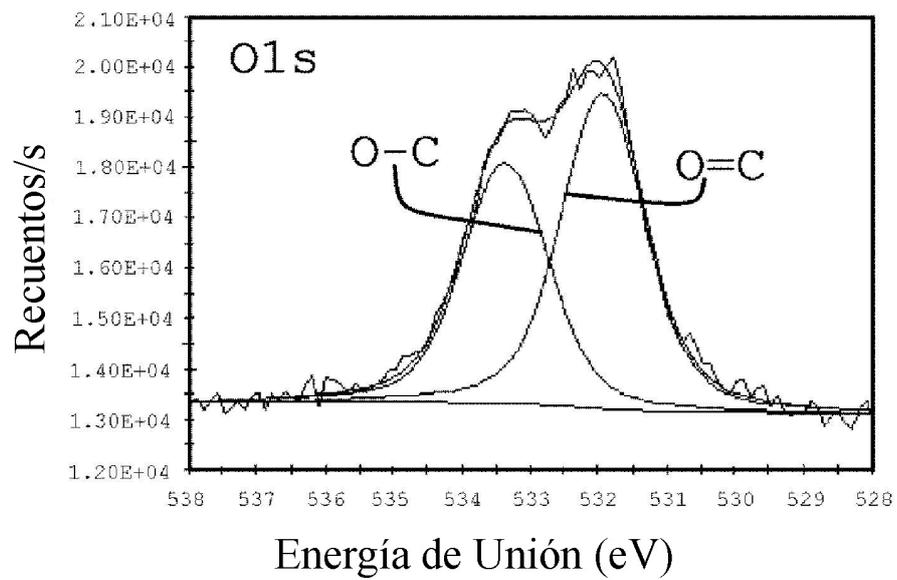
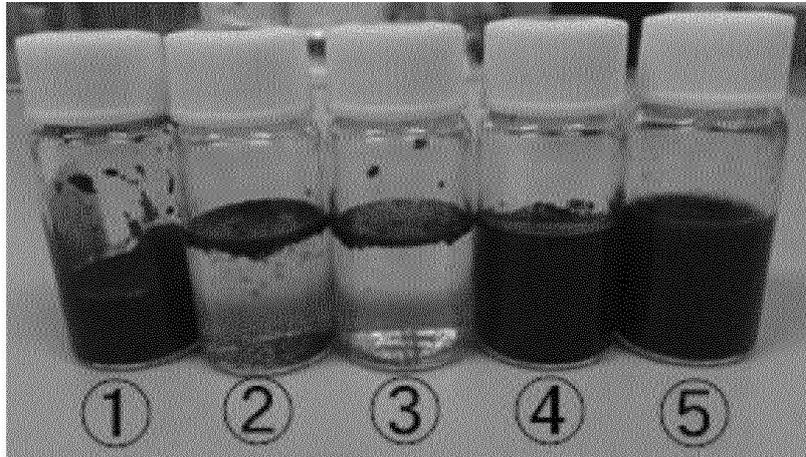
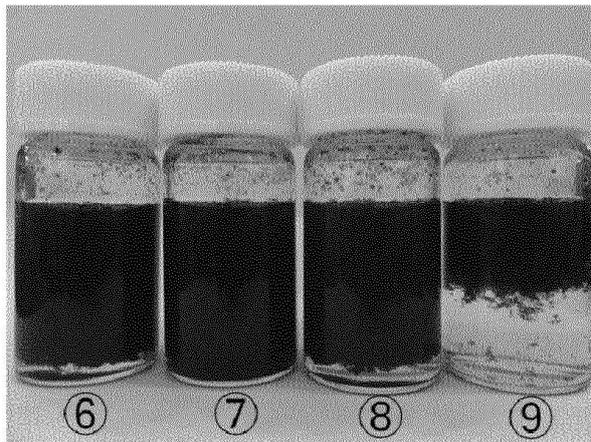


Fig.4

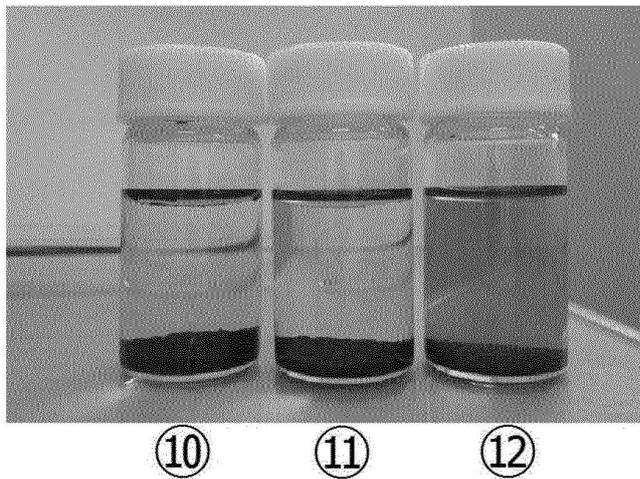
[Fig. 5]



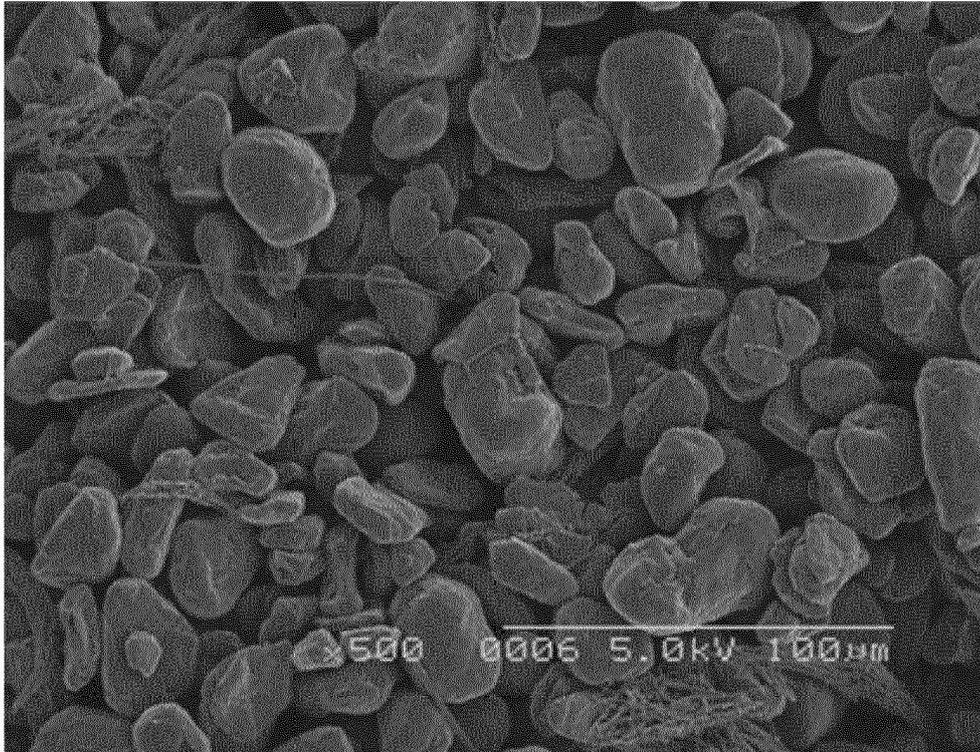
[Fig. 6]



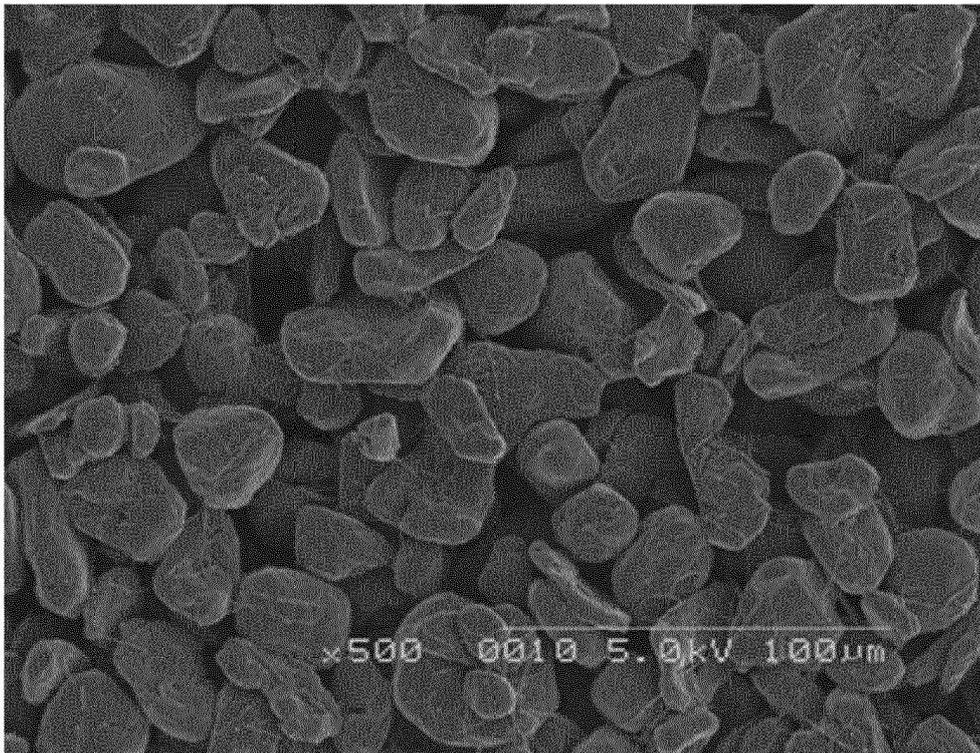
[Fig. 7]



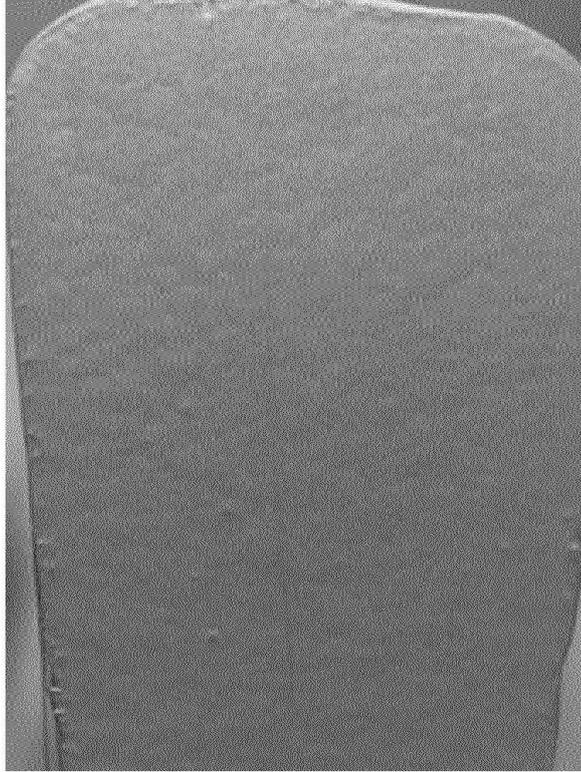
[Fig. 8]



[Fig. 9]



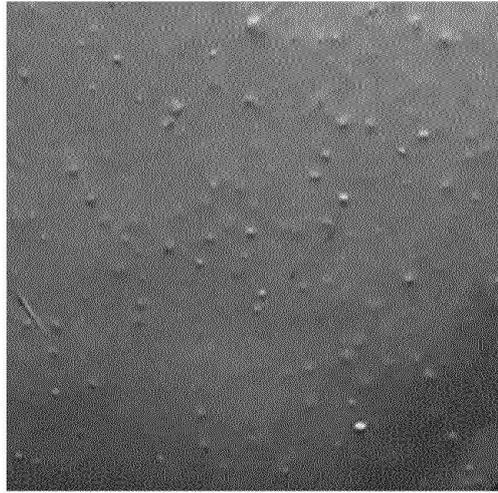
[Fig. 10]



[Fig. 11]



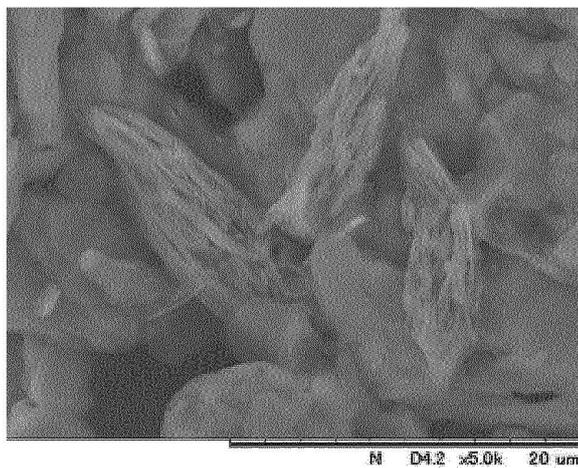
[Fig. 12]



[Fig. 13]



[Fig. 14]



[Fig. 15]

