

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680039486.3

[51] Int. Cl.

H01B 1/24 (2006.01)
H01G 9/058 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

[43] 公开日 2008年10月29日

[11] 公开号 CN 101297378A

[22] 申请日 2006.10.24

[21] 申请号 200680039486.3

[30] 优先权

[32] 2005.10.25 [33] JP [31] 310303/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/321122 2006.10.24

[87] 国际公布 WO2007/049590 日 2007.5.3

[85] 进入国家阶段日期 2008.4.23

[71] 申请人 株式会社物产纳米技术研究所

地址 日本东京都

共同申请人 三井物产株式会社

[72] 发明人 半田浩一 苏比安托罗 塚田高行
大久保毅 单佳义 山内明 永岛学

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 蒋亭 苗堃

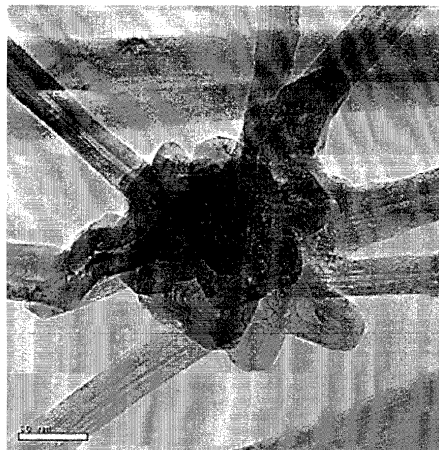
权利要求书1页 说明书25页 附图5页

[54] 发明名称

导电性片

[57] 摘要

本发明提供一种导电性片，其特征是，在分子基质中，以整体的0.01~30.0质量%的比例含有由外径15~100nm的碳纤维构成的三维网络状的碳纤维结构体，上述碳纤维结构体具有以上述碳纤维伸出多条的形态将该碳纤维相互结合的粒状部，并且该粒状部是在上述碳纤维的生长过程中形成的。所述导电性片在具有良好的覆膜强度的同时，能够发挥高导电性。



1. 一种导电性片,其特征是,在分子基质中,以整体的 0.01~30.0 质量%的比例含有由外径 15~100nm 的碳纤维构成的三维网络状的碳纤维结构体,上述碳纤维结构体具有以上述碳纤维伸出多条的形态将该碳纤维相互结合的粒状部,并且该粒状部是在上述碳纤维的生长过程中形成的。

2. 根据权利要求 1 所述的导电性片,其特征是,所述碳纤维结构体以拉曼分光分析法测定的 I_D/I_G 在 0.2 以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的导电性片,其特征是,所述碳纤维结构体是使用分解温度不同的至少两种以上的碳化合物作为碳源生成的。

4. 根据权利要求 1~3 中任意一项所述的导电性片,其特征是,其被作为电极材料使用。

5. 根据权利要求 1~3 中任意一项所述的导电性片,其特征是,其被作为防静电材料使用。

导电性片

技术领域

本发明涉及一种新型的导电性片。具体来说，本发明涉及一种导电性及机械强度优异的、被作为二次电池用隔板、燃料电池用隔板、电容器用电极片、电子部件包装用片等使用的导电性片。

背景技术

一般来说，在锂离子电池等二次电池中，为了实现电池内的电连接，具有在正极集电体与正极层（正极活性物质层）之间、在负极集电体与负极层（负极活性物质层）之间夹设隔板（导电性片）的结构。另外，固体高分子型燃料电池例如是通过将由高分子固体电解质、气体扩散电极、催化剂、隔板构成的单电池单元层叠而构成的，而在用于将单电池单元分隔的隔板中，通常形成有用于供给燃料气体（氢等）和氧化剂气体（氧等）并将所产生的水分（水蒸气）排出的流路，对于隔板，由于要求能够将这些气体完全分离的高的气体不透过性，并且为了减小内部电阻而要求高的导电性，因此由导电性片构成。

另外，双电荷层电容器具有将由活性碳等制成的一对正极和负极的极化性电极（也简称为电极）在含有电解质离子的溶液中夹隔着隔板相面对的结构，具有可以快速充放电、对过充放电耐受性强、由于不伴有化学反应而寿命长、可以在很宽的温度范围内使用、由于不含有重金属而在环境方面优良等在电池组中没有的特性，一直以来被用于存储器后备电源等中，作为此种双电荷层电容器的电极也使用导电性片。

另外，为了防止 IC、LSI 等各种电子部件的保存、输送时的静电破坏，作为这些电子部件的包装用片也使用导电性片。

除了上述的以外，导电性片还被作为例如各种电极构件，如使用静电荷潜像显影方式的电子复印机或电子印刷机等中的各种防静电构件等而广泛使用。

以往，作为此种导电性片，使用在有机高分子材料中配合碳黑、石

墨粉末等碳质物质、金属粉等导电性赋予剂并形成片状物质。

但是，在这些导电性片中，作为导电性赋予剂的碳材料或金属粉在有机高分子基质中的分散性差，为了获得规定的导电性，需要比较大量的添加，由此就有片的机械强度、柔软性等物性不够充分的问题。

另外，专利文献1中，公开有如下的导电性片，其在电绝缘性高分子材料中含有5重量%以上的直径为 $0.0035\sim 0.5\mu\text{m}$ 、长度在直径的至少5倍以上的中空状碳纳米纤维，该导电性片的厚度在 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。

构成碳纳米纤维的石墨层通常来说具有规则齐整的六元环排列结构，是具有其特异性的电性质并且具有在化学、机械及热方面稳定的性质的物质。所以，如果可以通过将此种微细碳纤维分散配合在分子基质中，来产生如前所述的物性，则可以期待发挥优异的特性。

但是，另一方面，此种碳纳米纤维在生成时刻已经成为块，其凝聚性很高。所以，如果像专利文献1那样将其直接使用，则有可能在基质中不会进行分散，呈现出局部地凝聚的状态，造成性能不良。所以，在想要使高分子基质发挥规定的导电性的情况下，现在仍然需要比较多的添加量。

专利文献1：特开平3-55709号公报

发明内容

所以，本发明的课题在于，提供一种含有作为导电性赋予剂具有理想的物性、利用少量的添加就可以不损害基质特性地改善电特性的新型结构的碳纤维结构体的导电性片。

为了解决上述课题，本发明人等进行了深入研究，结果发现，为了用很少的添加量也可以发挥足够的电特性提高效果，有效的做法是，使用尽可能微细的碳纤维，并且将这些碳纤维一条一条地不分散地相互牢固地结合，以稀疏的结构体保持于基质中，另外碳纤维自身的一条一条是尽量缺陷少的材料，从而形成了本发明。

即，解决上述课题的本发明是一种导电性片，其特征是，在分子基质中，以整体的 $0.01\sim 30.0$ 质量%的比例含有由外径 $15\sim 100\text{nm}$ 的

碳纤维构成的三维网络状的碳纤维结构体，上述碳纤维结构体具有以上述碳纤维伸出多条的形态将该碳纤维相互结合的粒状部，并且该粒状部是在上述碳纤维的生长过程中形成的。

本发明还给出一种导电性片，其特征是，上述碳纤维结构体以拉曼分光分析法测定的 I_D/I_G 在 0.2 以下。

本发明还给出一种导电性片，其中，上述碳纤维结构体是使用分解温度不同的至少两种以上的碳化合物作为碳源生成的。

本发明还给出一种导电性片，其被作为电极材料使用。

本发明还给出一种导电性片，其被作为防静电材料使用。

本发明中，由于碳纤维结构体具有如下形状：如上所述以三维网络状配置的微细直径的碳纤维利用在上述碳纤维的生长过程中形成的粒状部而相互牢固地结合，上述碳纤维从该粒状部中伸出多条，因此在片的高分子基质中，该碳纤维结构体仍然保留稀疏的结构，具有高分散性，即使是很少量的添加量，也可以在基质中以均一的扩散来配置微细的碳纤维。如此，本发明的导电性片中，即使通过比较微量地配置上述的碳纤维结构体，也可以在片的高分子基质整体中均一地分散分布微细的碳纤维，因此就可以在基质整体中形成良好的导电性通道，提高导电性，另外对于机械特性、热特性等方面，通过在基质整体中到处都配置由微细碳纤维构成的填料，也可以实现特性提高。

附图说明

图 1 是本发明的导电性片中所用的碳纤维结构体的中间体的 SEM 照片。

图 2 是本发明的导电性片中所用的碳纤维结构体的中间体的 TEM 照片。

图 3 是本发明的导电性片中所用的碳纤维结构体的 SEM 照片。

图 4A、图 4B 分别是本发明的导电性片中所用的碳纤维结构体的 TEM 照片。

图 5 是本发明的导电性片中所用的碳纤维结构体的 SEM 照片。

图 6 是本发明的导电性片中所用的碳纤维结构体及该碳纤维结构体的中间体的 X 射线衍射图。

图 7 是本发明的导电性片中所用的碳纤维结构体及该碳纤维结构体的中间体的拉曼分光分析图。

图 8 是表示本发明的实施例中碳纤维结构体的制造中所用的生成炉的概略构成的图。

符号说明

- 1 生成炉
- 2 导入喷口
- 3 碰撞部
- 4 原料气体供给口
- a 导入喷口的内径
- b 生成炉的内径
- c 碰撞部的内径
- d 从生成炉的上端到原料混合气体导入口的距离
- e 从原料混合气体导入口到碰撞部的下端的距离
- f 从原料混合气体导入口到生成炉的下端的距离

具体实施方式

本发明的导电性片的特征是，以整体的 0.01 ~ 30.0 质量%的比例含有如后所述的具有规定结构的三维网络状的碳纤维结构体。

本发明中所用的碳纤维结构体例如如图 3 所示的 SEM 照片或图 4A 及图 4B 中所示的 TEM 照片中所看到的那样，是由外径 15 ~ 100nm 的碳纤维构成的三维网络状的碳纤维结构体，其特征是，上述碳纤维结构体具有以上述碳纤维伸出多条的形态将该碳纤维相互结合的粒状部。

将构成碳纤维结构体的碳纤维的外径设为 15 ~ 100nm 的范围是因为，如果外径小于 15nm，则不会如后所述地使碳纤维的截面成为多角形状，另一方面，在碳纤维的物性上，直径越小，则每单位量的条数就

越会增加，并且碳纤维在轴向上的长度也变长，可以得到高导电性，如果具有超过 100nm 的外径，则不适于用作被作为改性剂、添加剂配置到树脂等基质中的碳纤维结构体。而且，作为碳纤维的外径，特别是处于 20~70nm 的范围内是更好的。在该外径范围的碳纤维，且筒状石墨烯 (graphene) 片沿轴垂直方向层叠而得的碳纤维、即属于多层的碳纤维，难以弯曲，被赋予弹性，即被赋予即使在变形后也会恢复原来的形状的性质，因此即使在暂时地将碳纤维结构体压缩后，也很容易在配置于树脂等基质中后形成稀疏的结构。

而且，如果在 2400℃ 以上进行退火处理，则所层叠的石墨烯片的晶面间距变窄，真密度从 1.89g/cm^3 增加到 2.1g/cm^3 ，并且碳纤维的轴正交截面成为多角形状，该结构的碳纤维由于在层叠方向及构成碳纤维的筒状石墨烯片的面方向两者中都很致密且缺陷很少，因此弯曲刚性 (EI) 提高。

此外，该微细碳纤维较好的是其外径沿着轴向变化。如果像这样碳纤维的外径沿着轴向不是一定的，而是变化的，则可以认为在树脂等基质中会对该碳纤维产生一种锚定效果，难以产生在基质中的移动，分散稳定性提高。

此外，本发明的碳纤维结构体中，此种具有规定外径的微细碳纤维以三维网络状存在，而这些碳纤维在该碳纤维的生长过程中形成的粒状部中被相互结合，呈现出上述碳纤维从该粒状部中伸出多条的形状。像这样，由于微细碳纤维之间不是简单地缠绕，而是在粒状部中被相互牢固地结合，因此在配置于树脂等基质中的情况下，该结构体不会作为碳纤维单体分散，可以仍然作为蓬松的结构体分散配合于基质中。另外，本发明的碳纤维结构体中，由于利用在该碳纤维的生长过程中形成的粒状部将碳纤维之间相互结合，因此该结构体自身的电特性等也非常优异，例如在一定压缩密度下测定的电阻值与微细碳纤维的单纯的缠绕体、或者与将微细碳纤维之间的接合点在该碳纤维合成后利用碳质物质或其碳化物附着而成的结构体等的值相比，显示出非常低的值，在分散配合于基质中的情况下，可以形成良好的导电通道。

该粒状部如上所述是在碳纤维的生长过程中形成的，因此该粒状部的碳之间的键十分丰富，虽然尚未确凿地弄清，但是认为包含 sp^2 键及

sp^3 键的混合状态。此外，在生成后（后述的中间体及第一中间体），粒状部与纤维部以将由碳原子构成的碎片状的片贴合的结构连续，在其后的高温热处理后，如图 4A 及图 4B 所示，构成粒状部的石墨烯层的至少一部分就会与构成从该粒状部中伸出的微细碳纤维的石墨烯层连续。本发明的碳纤维结构体中，粒状部与微细碳纤维之间就像以如上所述的构成粒状部的石墨烯层与构成微细碳纤维的石墨烯层连续的情况所象征的那样，是利用碳晶体结构的键（至少是其一部分）相连的，由此形成粒状部与微细碳纤维之间的牢固的结合。

而且，本申请说明书中，所谓碳纤维从粒状部中“伸出”并不是指粒状部与碳纤维由其他的粘结剂（包括碳质的物质）简单地在外观上相连的状态，而主要是指如上所述地利用碳晶体结构的键相连的状态。

另外，虽然该粒状部如上所述是在碳纤维的生长过程中形成的，然而作为其痕迹，在粒状部的内部，具有至少一个催化剂粒子或者将该催化剂粒子在其后的热处理工序中挥发除去而产生的空孔。该空孔（或催化剂粒子）与在从粒状部中伸出的各微细碳纤维的内部所形成的中空部是本质上独立的（在极少的一部分中，也偶尔地观察到与中空部连续的情况）。

作为该催化剂粒子或空孔的数目没有特别限定，然而优选在每一个粒状部中存在 1~1000 个左右，更好的是存在 3~500 个左右。通过在存在此种范围的数目的催化剂粒子的条件下形成粒状部，就可以形成如后所述的所需大小的粒状部。

另外，作为存在于该粒状部中的催化剂粒子或空孔的每一个的大小，例如 1~100nm，更优选 2~40nm，进一步优选 3~15nm。

另外，虽然没有特别限定，然而该粒状部的粒径，如图 2 所示，大于上述微细碳纤维的外径是较好的。具体来说，例如为上述微细碳纤维外径的 1.3~250 倍，更优选为 1.5~100 倍，进一步优选 2.0~25 倍。而且，上述值为平均值。如果像这样作为碳纤维相互的结合点的粒状部的粒径足够大，在微细碳纤维外径的 1.3 倍以上，则会带来与从该粒状部中伸出的碳纤维很高的结合力，即使在树脂等基质中配置了该碳纤维结构体的情况下，或者在施加了一定程度的剪切弹力的情况下，也可以保

持三维网络结构原样地分散于基质中。另一方面，如果粒状部的大小成为超过微细碳纤维外径的 250 倍的极端大的大小，则有可能损害碳纤维结构体的纤维状的特性，例如有可能不适于作为向各种基质中的添加剂、配合剂，所以不是理想的。而且，本说明书中所说的“粒状部的粒径”是将作为碳纤维相互的结合点的粒状部看作一个粒子而测定得到的值。

该粒状部的具体的粒径虽然也受碳纤维结构体的大小、碳纤维结构体中的微细碳纤维的外径左右，例如以平均值计算为 20 ~ 5000nm，更优选为 25 ~ 2000nm，进一步优选为 30 ~ 500nm 左右。

另外，由于该粒状部如前所述是在碳纤维的生长过程中形成的，因此具有比较接近球状的形状，其圆形度以平均值计算为 0.2 ~ <1，优选为 0.5 ~ 0.99，更优选为 0.7 ~ 0.98 左右。

此外，该粒状部如前所述是在碳纤维的生长过程中形成的，例如与将微细碳纤维之间的接合点在该碳纤维合成后利用碳质物质或其碳化物附着而成的结构体等相比，该粒状部的碳纤维之间的结合非常牢固，即使在碳纤维结构体的碳纤维发生断裂的条件下，也可以稳定地保持该粒状部（结合部）。具体来说，例如像后述的实施例中所示的那样，即使是将该碳纤维结构体分散于液状介质中、对其以一定输出施加规定频率的超声波、碳纤维的平均长度大致减半的程度的负荷条件，该粒状部的平均粒径的变化率也小于 10%，更优选小于 5%，可以将粒状部、即纤维之间的结合部稳定地保持。

另外，本发明中所用的碳纤维结构体，较好的是面积基准的圆等价平均直径为 50 ~ 100 μm ，更优选为 60 ~ 90 μm 左右。这里所说的面积基准的圆等价平均直径是使用电子显微镜等拍摄碳纤维结构体的外形，在该拍摄图像中，将各碳纤维结构体的轮廓使用恰当的图像分析软件，例如 WinRoof（商品名，三谷商事株式会社制）描出，求出轮廓内的面积，计算各纤维结构体的圆等价直径，将其平均化后的值。

由于也受被复合化的树脂等基质材料的种类左右，因此并非适用于全部的情况，然而该圆等价平均直径成为决定配置于树脂等基质中的情况下的该碳纤维结构体的最长长度的要因，大致上来说，这是因为，如

果圆等价平均直径小于 $50\ \mu\text{m}$ ，则有可能无法充分地发挥导电性，另一方面，如果超过 $100\ \mu\text{m}$ ，则例如在利用混炼等配合于基质中时会引起很大的粘度上升，有可能难以混合分散或者成形性劣化。

另外，本发明的碳纤维结构体如上所述，本发明的碳纤维结构体将以三维网络状存在的碳纤维在粒状部中相互结合，呈现出上述碳纤维从该粒状部中伸出多条的形状，而在一个碳纤维结构体中，存在多个将碳纤维结合的粒状部而形成三维网络的情况下，邻接的粒状部之间的平均距离例如为 $0.5\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ ，更优选为 $0.5 \sim 100\ \mu\text{m}$ ，进一步优选为 $1 \sim 50\ \mu\text{m}$ 左右。而且，该邻接的粒状部之间的距离是测定从一个粒状体的中心部到与之相邻接的粒状体的中心部的距离而得的值。这是因为，如果粒状体之间的平均距离小于 $0.5\ \mu\text{m}$ ，则不会形成碳纤维以三维网络状充分地发展的形态，因此例如在分散配合于基质中的情况下，有可能无法形成良好的导电通道，另一方面，如果平均距离超过 $300\ \mu\text{m}$ ，则在分散配合于基质中时，会成为使粘性升高的要因，碳纤维结构体在基质中的分散性有可能降低。

另外，本发明中所用的碳纤维结构体如上所述，将以三维网络状存在的碳纤维在粒状部中相互结合，呈现出上述碳纤维从该粒状部中伸出多条的形状，由此该结构体具有碳纤维稀疏地存在的蓬松的结构，具体来说，例如，较好的是其体积密度为 $0.0001 \sim 0.05\text{g}/\text{cm}^3$ ，更好的是 $0.001 \sim 0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 。这是因为，如果体积密度超过 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ ，则很难利用少量的添加来改善树脂等基质的物性。

另外，本发明的碳纤维结构体由于将以三维网络状存在的碳纤维在其生长过程中形成的粒状部中相互结合，因此如上所述，结构体自身的电特性等也非常优异，例如在 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的一定压缩密度下测定的粉体电阻值优选在 $0.02\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，更优选为 $0.001 \sim 0.010\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。这是因为，如果粉体电阻值超过 $0.02\ \Omega \cdot \text{cm}$ ，则在配合于树脂等基质中时，很难形成良好的导电通道。

另外，从本发明中所用的碳纤维结构体具有高的强度及导电性方面考虑，构成碳纤维的石墨烯片中的缺陷少是较好的，具体来说，较好的是例如以拉曼分光分析法测定的 I_D/I_G 比在 0.2 以下，更优选在 0.1 以下。在这里，在拉曼分光分析中，对于大的单晶的石墨来说只出现 1580cm^{-1}

附近的峰（G 带）。因晶体是有限的微小尺寸，或者因晶格缺陷，在 1360cm^{-1} 附近出现峰（D 带）。由此，如果 D 带与 G 带的强度比（ $R=I_{1360}/I_{1580}=I_D/I_G$ ）如上所述在规定值以下，则可以确认石墨烯片中的缺陷量很少。

另外，本发明的上述碳纤维结构体较好的是在空气中的燃烧开始温度在 750°C 以上，更优选为 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 。如前所述，由于碳纤维结构体缺陷少，并且碳纤维具有所需的外径，因此就会具有此种很高的热稳定性。

如上所述的具有所需形状的碳纤维结构体虽然没有特别限定，但是例如可以如下所示地配制。

基本而言，将过渡金属超微粒子作为催化剂，将烃等有机化合物利用 CVD 法化学热分解，得到纤维结构体（以下称作中间体），继而将其进行高温热处理。

作为原料有机化合物，可以使用苯、甲苯、二甲苯等烃、一氧化碳（CO）、乙醇等醇类等。虽然并非特别限定，但是从获得本发明的纤维结构体的角度讲，作为碳源，优选使用分解温度不同的至少两种以上的碳化合物。而且，本说明书中所述的“至少两种以上的碳化合物”不一定是说作为原料有机化合物使用两种以上的化合物，也包括如下的方式，即，即使在作为原料有机化合物使用了一种化合物的情况下，在纤维结构体的合成反应过程中，发生例如甲苯或二甲苯的加氢脱烷基化（hydrodealkylation）等之类的反应，在其后的热分解反应体系中形成分解温度不同的两种以上的碳化合物。

而且，在热分解反应体系中作为碳源像这样存在两种以上的碳化合物的情况下，由于各个碳化合物的分解温度不仅随碳化合物的种类而变动，而且还会随原料气体中的各碳化合物的气体分压或摩尔比而变动，因此可以通过调整原料气体中的两种以上的碳化合物的组成比，作为碳化合物使用比较多的组合。

例如，可以将以下物质中选出的两种以上的碳化合物组合使用，并调整气体分压以使得碳化合物能够在所需的热分解反应温度区域中

发挥不同的分解温度，和/或调整在规定的温度区域中的滞留时间来制造本发明的碳纤维结构体：甲烷、乙烷、丙烷类、丁烷类、戊烷类、己烷类、庚烷类、环丙烷、环己烷等烷烃或环烷烃，特别是碳数为1~7左右的烷烃；乙烯、丙烯、丁烯类、戊烯类、庚烯类、环戊烯等烯烃或环烯烃，特别是碳数为1~7左右的烯烃；乙炔、丙炔等炔烃，特别是碳数为1~7左右的炔烃；苯、甲苯、苯乙烯、二甲苯、萘、甲基萘、茚、菲等芳香族或杂芳香族烃，特别是碳数为6~18左右的芳香族或杂芳香族烃；甲醇、乙醇等醇类，特别是碳数为1~7左右的醇类；此外还有一氧化碳、酮类、醚类等。通过将其混合比最佳化，可以有效地制造本发明的碳纤维结构体。

在此种两种以上的碳化合物的组合中，例如甲烷与苯的组合中，较好的是甲烷/苯的摩尔比为 $>1 \sim 600$ ，更优选为 $1.1 \sim 200$ ，进一步优选为 $3 \sim 100$ 。而且，该值是反应炉的入口处的气体组成比，例如在作为碳源之一使用甲苯的情况下，考虑到在反应炉内甲苯100%地分解，以1:1生成甲烷及苯，只要另行供给不足部分的甲烷即可。例如，在将甲烷/苯的摩尔比设为3的情况下，相对于1摩尔甲苯，只要添加2摩尔甲烷即可。而且，作为此种向甲苯中添加的甲烷，不一定只有另行准备新鲜的甲烷的方法，也可以通过循环使用从该反应炉中排出的排出气体中所含的未反应的甲烷来使用。

通过设为此种范围内的组成比，就能够获得具有碳纤维部及粒状部都充分地发展了的结构的碳纤维结构体。

而且，在环境气体中，可以使用氩气、氮气、氙气等惰性气体或氢。

另外，作为催化剂，使用铁、钴、钼等过渡金属或二茂铁、乙酸金属盐等的过渡金属化合物与硫或噻吩、硫化铁等硫化合物的混合物。

中间体的合成，使用通常所采用的烃等的CVD法，使成为原料的烃及催化剂的混合液蒸发，将氢气等作为载气导入到反应炉内，在 $800 \sim 1300^\circ\text{C}$ 的温度下热分解。由此，合成碳纤维结构体（中间体）多个聚集而得的数厘米到数十厘米大小的集合体，其中，所述碳纤维结构体是外径为 $15 \sim 100\text{nm}$ 的纤维相互利用以上述催化剂的粒子作为核而生长的粒状体结合而成的、具有稀疏的三维结构。

成为原料的烃的热分解反应主要在催化剂粒子或以其作为核而生长的粒状体表面上发生，因分解而产生的碳的重结晶化从该催化剂粒子或粒状体沿一定方向进行，因而以纤维状生长。但是，从获得本发明的碳纤维结构体的角度讲，通过有意地改变此种热分解速度和生长速度的平衡，例如通过如上所述地使用分解温度不同的至少两种以上的碳化合物作为碳源，就不会仅沿一维方向生长碳物质，而是以粒状体为中心三维地生长碳物质。当然，此种三维的碳纤维的生长并不仅依赖于热分解速度和生长速度的平衡，还受到催化剂粒子的晶面选择性、反应炉内的滞留时间、炉内温度分布等的影响，另外，上述热分解反应与生长速度的平衡不仅受到如上所述的碳源的种类的影响，还受到反应温度及气体温度等的影响，大致上来说，如果生长速度比如上所述的热分解速度快，则碳物质会以纤维状生长，另一方面，如果热分解速度比生长速度快，则碳物质会沿催化剂粒子的周面方向生长。所以，通过有意地改变热分解速度与生长速度的平衡，就不会使如上所述的碳物质的生长方向为一定方向，而是在控制下为多个方向，可以形成本发明那样的三维结构。而且，在所生成的中间体中，从容易形成纤维相互利用粒状体来结合的如前所述的三维结构的角度讲，较好的是将催化剂等的组成、反应炉内的滞留时间、反应温度及气体温度等最佳化。

而且，作为有效地制造本发明的碳纤维结构体的方法，除了如上所述的以最佳的混合比使用分解温度不同的两种以上的碳化合物的方法以外，还可以举出使向反应炉供给的原料气体在其供给口附近产生乱流的方法。这里所说的乱流是剧烈地紊乱的气流，如涡旋流动的那样的气流。

在反应炉中，在将原料气体从其供给口向反应炉内导入后，立即利用原料混合气体中的作为催化剂的过渡金属化合物的分解而形成金属催化剂微粒，这是经过如下所示的阶段而获得的。即，首先，过渡金属化合物被分解而变为金属原子，接着利用多个、例如大约100个原子左右的金属原子的碰撞而引起簇的生成。在该所生成的簇的阶段中，不会作为微细碳纤维的催化剂发挥作用，所生成的簇之间因碰撞而进一步集合，生长为大约3nm~10nm左右的金属的结晶性粒子，从而作为微细碳纤维的制造用的金属催化剂微粒利用。

在该催化剂形成过程中，如果如上所述地存在由剧烈的乱流造成的涡流，则与仅有布朗运动的金属原子或簇之间的碰撞相比，可以发生更为剧烈的碰撞，因每单位时间的碰撞次数增加，可以在短时间内高收率地得到金属催化剂微粒，另外，利用涡流将浓度、温度等均一化，由此可以获得粒子的尺寸整齐的金属催化剂微粒。另外，在形成金属催化剂微粒的过程中，利用由涡流造成的剧烈的碰撞，形成金属的结晶性粒子大量集合而得的金属催化剂微粒的集合体。由于像这样快速地生成金属催化剂微粒，因此碳化合物的分解被促进，可以供给充足的碳物质，以上述集合体的各个金属催化剂微粒作为核放射状地生长微细碳纤维，另一方面，如果如前所述一部分的碳化合物的热分解速度比碳物质的生长速度快，则碳物质也会沿催化剂粒子的周面方向生长，在上述集合体的周围形成粒状部，从而有效地形成具有所需三维结构的碳纤维结构体。而且认为，在上述金属催化剂微粒的集合体中，还部分地含有比其他的催化剂微粒活性低或在反应途中失活的催化剂微粒，在集合体的周缘位置存在有在作为集合体凝聚之前沿着此种催化剂微粒的表面生长的、或者在成为集合体之后以此种催化剂微粒作为核而生长的非纤维状或极短的纤维状的碳物质层，从而形成本发明的碳纤维结构体的粒状部。

作为在反应炉的原料气体供给口附近，使原料气体的气流产生乱流的具体方法，没有特别限定，例如可以采用如下等的方法，即，在能够干扰从原料气体供给口向反应炉内导出的原料气体的气流的位置上，设置某种碰撞部。作为上述碰撞部的形状，没有任何限定，只要是可以利用以碰撞部作为起点产生的涡流在反应炉内形成足够的乱流的形状即可，例如，可以采用将各种形状的挡板、桨状物、锥形管、伞状体等单独或者组合多个地配置一个或多个的形态。

像这样将催化剂及烃的混合气体在 $800 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 范围的一定温度下加热生成而得到的中间体，具有将由碳原子构成的碎片状的片贴合那样的（未充分烧结状态的、不完全的）结构，如果进行拉曼分光分析，则 D 带非常大，缺陷多。另外，所生成的中间体包含未反应原料、非纤维状碳化物、焦油成分及催化剂金属。

所以，为了从此种中间体中除去这些残留物，得到缺陷少的所需的碳纤维结构体，利用适当的方法进行 $2400 \sim 3000^{\circ}\text{C}$ 的高温热处理。

即，例如在将该中间体在 800 ~ 1200 °C 加热而将未反应原料或焦油成分等挥发成分除去后，通过在 2400 ~ 3000 °C 的高温下进行退火处理，配制所需的结构体，同时将纤维中所含的催化剂金属蒸发除去。而且，此时，为了保护物质结构，也可以向惰性气体环境中添加还原气体或微量的一氧化碳气体。

如果将上述中间体在 2400 ~ 3000 °C 范围的温度下进行退火处理，则由碳原子构成的碎片状的片就会各自结合而形成多个石墨烯片状的层。

另外，在此种高温热处理前或处理后，通过经过将碳纤维结构体的圆等价平均直径破碎处理为数 cm 的工序、将破碎处理后的碳纤维结构体的圆等价平均直径粉碎处理为 50 ~ 100 μm 的工序，即得到具有所需的圆等价平均直径的碳纤维结构体。而且，也可以不经过破碎处理地进行粉碎处理。另外，也可以进行将具有多个本发明的碳纤维结构体的集合体造粒为容易使用的形状、大小、体积密度的处理。更优选的是，为了有效地利用在反应时形成的上述结构，如果在体积密度低的状态（纤维尽量伸展的状态，且空隙率很大的状态）下进行退火处理，则对于向树脂赋予导电性来说更为有效。

本发明中所用的微细碳纤维结构体具有如下等的特性：

- A) 体积密度低、
- B) 在树脂等基质中的分散性好、
- C) 导电性高、
- D) 热传导性高、
- E) 滑动性好、
- F) 化学稳定性好、
- G) 热稳定性高。

本发明的导电性片是将如上所述的微细碳纤维结构体配合于高分子基质中而成的，作为本发明中所用的高分子基质，可以根据其用途等使用各种热塑性树脂、热固性树脂、天然或合成橡胶及弹性体。

具体来说，例如可以举出聚丙烯、聚乙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚缩醛、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚乙酸乙烯酯、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚乙

烯醇、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚苯醚、聚(甲基)丙烯酸酯及液晶聚合物等各种热塑性树脂,环氧树脂、乙烯酯树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、呋喃树脂、酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、蜜胺树脂、硅酮树脂及脲醛树脂等各种热固性树脂,天然橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)、异戊二烯橡胶(IR)、乙烯-丙烯橡胶(EPDM)、丁腈橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)、丁基橡胶(IIR)、聚氨酯橡胶、硅酮橡胶、氟橡胶、丙烯酸类橡胶(ACM)、表氯醇橡胶、乙烯丙烯酸类橡胶、降冰片烯橡胶等橡胶,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)等塑性弹性体等各种橡胶或弹性体,然而并不限于它们。

本发明的导电性片,只要是在如前所述的高分子基质成分与微细碳纤维的混合时不会对微细碳纤维结构体施加过度的剪切应力而将其结构破坏掉,则没有特别限定。例如既可以将如上所述的碳纤维结构体配合于高分子基质成分中,熔融混炼而将碳纤维分散于基质中后,通过进行挤出、真空成形、压空成形等来制造,或者,也可以利用如下的涂刷方式来制造,即,在使用适当的有机溶剂等将高分子基质成分溶解或分散而得的高分子溶液或分散液中,添加如上所述的碳纤维结构体,使用球磨机(media mill)或其他适当的搅拌或分散装置进行分散后,在适当的基材上展开后,将溶剂或分散介质成分除去而形成覆膜。

而且,在涂刷方式中,作为用作溶剂或分散介质的液体,没有特别限定,可以根据所用的树脂成分选择适当的液体,具体来说,例如可以举出水;甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、烯丙醇等醇类;乙二醇、丙二醇、二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、二甘醇单乙醚、聚丙二醇单乙醚、聚乙二醇单烯丙基醚、聚丙二醇单烯丙基醚等二醇或其衍生物类;丙三醇、丙三醇单乙醚、丙三醇单烯丙基醚等丙三醇或其衍生物类;N-甲基吡咯烷酮等酰胺类;四氢呋喃、二噁烷等醚类;甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类;液体石蜡、癸烷、癸烯、甲基萘、十氢化萘、煤油、二苯基甲烷、甲苯、二甲基苯、乙基苯、二乙基苯、丙基苯、环己烷、部分加氢的三苯等烃类、聚二甲基硅氧烷、部分辛基取代聚二甲基硅氧烷、部分苯基取代聚二甲基硅氧烷、氟硅油等硅油类;氯苯、二氯苯、溴苯、氯化联苯、氯二苯基甲烷等卤代烃类;氟化物类;苯甲酸乙酯、苯甲酸

辛酯、邻苯二甲酸二辛酯、偏苯三酸三辛酯、癸二酸二丁酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯等酯化合物类等。

本发明的导电性片含有如前所述的高分子基质成分，并且含有有效量的上述的碳纤维结构体。

所述碳纤维结构体的量虽然根据导电性片的用途或高分子基质成分的种类等而不同，然而大致上为 0.01 ~ 30.0%。如果小于 0.01%，则所形成的覆膜的导电性有可能不足。另一方面，如果多于 30.0%，则所形成的片的机械强度、柔软性等反而有可能降低。本发明的导电性片中，即使像这样作为填料的碳纤维结构体的配合量比较低，也可以将微细的碳纤维以均一的扩散来配置于基质中，可以如上所述地形成导电性优异的导电性片。

在本发明的导电性片中，除了碳纤维结构体以外，还可以在不妨碍其目的范围内，配合公知的各种添加剂，例如填充剂、增强剂、各种稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、润滑剂、增塑剂、溶剂等。

另外，本发明的导电性片根据其用途等，除了在高分子基质中含有如上所述的碳纤维结构体而成的层以外，还可以在其一面侧或双面侧设置如基材层、绝缘性保护层等各种功能性层来形成多层结构。此种多层结构例如可以利用熔融挤出成形时的共挤出来形成，或者在形成了在高分子基质中含有碳纤维结构体而成的层后，通过在该层上再进行涂覆而形成。

作为本发明的导电性片的膜厚，虽然没有特别限定，但是其膜厚例如优选设为 1.0 ~ 1000.0 μm ，更优选设为 5.0 ~ 300.0 μm 左右。这是因为，如果膜厚小于 1.0 μm ，则有可能产生针孔等膜的缺陷，无法赋予均一的导电特性，另一方面，即使使膜厚超过 1000.0 μm ，其导电特性与膜厚在此以下的相比，也无法期待很大的提高，有可能产生膜强度降低等问题。

利用本发明的导电性片形成的导电性涂膜虽然没有特别限定，然而代表性地，其表面电阻值在 $10^{12}\Omega/\text{cm}^2$ 以下，特别为 $10^2 \sim 10^{10}\Omega/\text{cm}^2$ 。

作为本发明的导电性片的用途，虽然没有特别限定，然而例如可以广泛地用于各种二次电池的隔板、燃料电池的隔板、双电荷层电容器的电极等电极材料、电子部件的包装用片、使用了静电荷潜像显影方式的电子复印机或电子印刷机等中的各种防静电构件，此外，还可以用于各种配线、电极构件、防静电片等中。

实施例

下面利用实施例对本发明进行更为详细的说明，然而本发明并不受下述的实施例的任何限定。

应说明的是，以下说明中，各物性值是如下所述地测定的。

<面积基准的圆等价平均直径>

首先，利用 SEM 拍摄粉碎品的照片。在所得的 SEM 照片中，仅以碳纤维结构体轮廓清晰的作为对象，碳纤维结构体崩解的，由于轮廓不清晰，因此不作为对象。使用所有在一个视野中可以成为对象的碳纤维结构体（60~80 个左右），在 3 个视野中以大约 200 个碳纤维结构体作为对象。使用图像分析软件 WinRoof（商品名，三谷商事株式会社制）描出被看作对象的各碳纤维结构体的轮廓，求出轮廓内的面积，计算各纤维结构体的圆等价直径，将其平均化。

<体积密度的测定>

在内径 70mm 且带有分散板的透明圆筒内填充 1g 粉体，将压力为 0.1MPa、容量 1.3 升的空气从分散板下部送入，吹出粉体，使之自然沉降。在吹出 5 次的时刻测定沉降后的粉体层的高度。此时的测定部位设为 6 个部位，在求出 6 个部位的平均值后，算出体积密度。

<拉曼分光分析>

使用 HORIBA JOBIN YVON 制 LabRam800，使用氩激光的 514nm 波长进行测定。

<TG 燃烧温度>

使用 Mac Science 制 TG-DTA，在以 0.1 升/分钟的流速流过空气

的同时，以 10℃/分钟的速度升温，测定燃烧行为。由于在燃烧时 TG 表示减量，DTA 表示发热峰，因此将发热峰的顶部位置定义为燃烧开始温度。

<X 射线衍射>

使用粉末 X 射线衍射装置 (JDX3532, 日本电子制), 研究了退火处理后的碳纤维结构体。使用利用 Cu 管球在 40kV、30mA 下产生的 K α 线, 晶面间距的测定依照学振法 (最新的碳材料实验技术 (分析·解析篇), 碳材料学会编), 将硅粉末作为内部标准使用。

<粉体电阻及复原性>

称取 1g 的 CNT 粉体, 填充压缩到树脂制口模 (内尺寸 L 40mm、W 10mm、H 80mm) 中, 读取位移及载荷。利用四端子法流过恒电流, 测定此时的电压, 如果测定至 0.9g/cm³ 的密度, 则解除压力, 测定复原后的密度。对于粉体电阻, 测定压缩为 0.5、0.8 及 0.9g/cm³ 时的电阻。

<粒状部的平均粒径、圆形成度、与微细碳纤维的比>

与面积基准的圆等价平均直径的测定相同, 首先, 用 SEM 拍摄碳纤维结构体的照片。在所得的 SEM 照片中, 仅以碳纤维结构体轮廓清晰的作为对象, 碳纤维结构体崩解的, 由于轮廓不清晰, 因此不作为对象。使用所有在一个视野中可以成为对象的碳纤维结构体 (60~80 个左右), 在 3 个视野中以大约 200 个碳纤维结构体作为对象。

在被看作对象的各纤维结构体中, 将作为碳纤维相互的结合点的粒状部看作一个粒子, 使用图像分析软件 WinRoof (商品名, 三谷商事株式会社制) 描出其轮廓, 求出轮廓内的面积, 计算各粒状部的圆等价直径, 将其平均化, 作为粒状部的平均粒径。另外, 圆形成度 (R) 是利用使用上述图像分析软件测定的轮廓内的面积 (A) 和各粒状部实测的轮廓长度 (L), 以下式求出各粒状部的圆形成度, 将其平均化。

[数学式 1]

$$R=A * 4 \pi / L^2$$

另外，求出被看作对象的各碳纤维结构体的微细碳纤维的外径，根据它和上述各碳纤维结构体的粒状部的圆等价直径，将各碳纤维结构体的粒状部的大小作为与微细碳纤维的比求出，将其平均化。

<粒状部之间的平均距离>

与面积基准的圆等价平均直径的测定相同，首先，用 SEM 拍摄碳纤维结构体的照片。在所得的 SEM 照片中，仅以碳纤维结构体轮廓清晰的作为对象，碳纤维结构体崩解的，由于轮廓不清晰，因此不作为对象。使用所有在一个视野中可以成为对象的碳纤维结构体（60~80 个左右），在 3 个视野中以大约 200 个碳纤维结构体作为对象。

在被看作对象的各纤维结构体中，将粒状部由微细碳纤维连结的部位全部找出，分别测定像这样由微细碳纤维连结的邻接的粒状部之间的距离（包括从一端的粒状体的中心部到另一端的粒状体的中心部为止的微细碳纤维的长度），将其平均化。

<碳纤维结构体的破坏试验>

向装入带盖管形瓶中的 100ml 甲苯中，以 $30 \mu\text{g/ml}$ 的比例添加碳纤维结构体，配制碳纤维结构体的分散液试样。

对如此得到的碳纤维结构体的分散液试样，使用发送频率为 38kHz、输出功率为 150w 的超声波清洗器（（株）SND 制，商品名：USK-3），照射超声波，随时间推移地观察分散液试样中的碳纤维结构体的变化。

首先，照射超声波，在经过 30 分钟后，从瓶中抽出 2ml 的一定量的分散液试样，利用 SEM 拍摄该分散液中的碳纤维结构体的照片。随机地选出 200 条所得 SEM 照片的碳纤维结构体中的微细碳纤维（至少一个端部与粒状部结合的微细碳纤维），测定所选出的各微细碳纤维的长度，求出 D_{50} 平均值，将其作为初期平均纤维长度。

另一方面，随机地选出 200 个所得的 SEM 照片的碳纤维结构体中的作为碳纤维相互的结合点的粒状部，将所选出的各粒状部分别看作一个粒子，使用图像分析软件 WinRoof（商品名，三谷商事株式会社制）描出其轮廓，求出轮廓内的面积，计算各粒状部的圆等价直径，求出其

D_{50} 平均值。将如此得到的 D_{50} 平均值作为粒状部的初期平均直径。

其后，每隔一定时间，与上述相同地从瓶中抽出 2ml 的一定量的分散液试样，利用 SEM 拍摄该分散液中的碳纤维结构体的照片，与上述相同地求出该所得 SEM 照片的碳纤维结构体中的微细碳纤维的 D_{50} 平均长度及粒状部的 D_{50} 平均直径。

此后，在所算出的微细碳纤维的 D_{50} 平均长度达到初期平均纤维长度的大约一半的时刻（本实施例中是照射超声波，经过 500 分钟后），将此时的粒状部的 D_{50} 平均直径与初期平均直径相比，研究其变动比例（%）。

<涂布性>

利用以下的基准进行了评价。

○：可以用棒涂机很容易地涂布。

×：难以用棒涂机涂布。

<表面电阻值>

在玻璃板上制作 $50 \times 50\text{mm}$ 的固化涂膜，使用四探针式电阻率仪（三菱化学（株）制、MCP-T600、MCP-HT4500）测定了涂膜表面 9 个部位的电阻（ Ω ）。利用相同的电阻仪换算为表面电阻值（ Ω/cm^2 ），算出平均值。

合成例 1

利用 CVD 法，以甲苯作为原料合成了碳纤维结构体。

作为催化剂使用二茂铁及噻吩的混合物，在氢气的还原环境下进行。将甲苯、催化剂与氢气一起加热到 380°C ，供给到生成炉，在 1250°C 下热分解，得到了碳纤维结构体（第一中间体）。

而且，将在制造该碳纤维结构体（第一中间体）时所用的生成炉的概略构成表示于图 8 中。如图 8 所示，生成炉 1 在其上端部具有将如上所述的由甲苯、催化剂及氢气构成的原料混合气体向生成炉 1 内导入的

导入喷口 2, 进而在该导入喷口 2 的外侧方, 还设有圆筒状的碰撞部 3。该碰撞部 3 可以干扰从位于导入喷口 2 下端的原料气体供给口 4 向反应炉内导出的原料气体的气流。而且, 在该实施例中所用的生成炉 1 中, 如果将导入喷口 2 的内径设为 a , 将生成炉 1 的内径设为 b , 将筒状的碰撞部 3 的内径设为 c , 将从生成炉 1 的上端到原料混合气体导入口 4 的距离设为 d , 将从原料混合气体导入口 4 到碰撞部 3 的下端的距离设为 e , 将从原料混合气体导入口 4 到生成炉 1 的下端的距离设为 f , 则各自的尺寸比大致上以 $a: b: c: d: e: f=1.0: 3.6: 1.8: 3.2: 2.0: 21.0$ 形成。另外, 将原料气体向反应炉中的导入速度设为 $1850\text{NL}/\text{min}$, 将压力设为 1.03atm 。

在氩气中在 900°C 将如上所述地合成的中间体烧成, 将焦油等烃分离, 得到了第二中间体。该第二中间体的拉曼分光测定的 R 值为 0.98 。另外, 图 1、2 中给出将该第一中间体分散于甲苯中而配制电子显微镜用试样后观察到的 SEM 及 TEM 照片。

继而将该第二中间体在氩气中在 2600°C 进行高温热处理, 将所得的碳纤维结构体的集合体用气流粉碎机粉碎, 得到了本发明中所用的碳纤维结构体。

图 3、图 4A 及图 4B 中给出将所得的碳纤维结构体在甲苯中利用超声波分散而配制电子显微镜用试样后观察到的 SEM 及 TEM 照片。

另外, 图 5 中给出将所得的碳纤维结构体直接载置于电子显微镜用样品台上而观察到的 SEM 照片, 另外在表 1 中给出了其粒度分布。

另外, 在高温热处理前后, 进行碳纤维结构体的 X 射线衍射及拉曼分光分析, 研究了其变化。将结果表示于图 6 及 7 中。

另外, 所得的碳纤维结构体的圆等价平均直径为 $72.8\ \mu\text{m}$, 体积密度为 $0.0032\text{g}/\text{cm}^3$, 拉曼 ID/IG 比值为 0.090 , TG 燃烧温度为 786°C , 晶面间距为 3.383 埃, 粉体电阻值为 $0.0083\ \Omega \cdot \text{cm}$, 复原后的密度为 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。

另外, 碳纤维结构体的粒状部的粒径平均为 443nm ($\text{SD}207\text{nm}$), 是达到碳纤维结构体的微细碳纤维外径的 7.38 倍的大小。另外, 粒状部

的圆形度以平均值计算为 0.67 (SD0.14)。

另外，利用上述步骤进行了碳纤维结构体的破坏试验，结果为，施加超声波 30 分钟后的初期平均纤维长度 (D_{50}) 为 $12.8 \mu\text{m}$ ，而施加超声波 500 分钟后的平均纤维长度 (D_{50}) 为 $6.7 \mu\text{m}$ ，成为大致一半的长度，说明在碳纤维结构体中微细碳纤维产生了很多的断裂。但是，在将施加超声波 500 分钟后的粒状部的平均直径 (D_{50}) 与施加超声波 30 分钟后的初期平均直径 (D_{50}) 对比后发现，其变动 (减少) 比例仅为 4.8%，如果考虑测定误差等，则可知即使在微细碳纤维产生了很多断裂的负荷条件下，断裂粒状部自身也几乎没有被破坏，而作为纤维相互的结合点发挥作用。

而且，将合成例 1 中测定的各种物性值概括于表 2 中。

[表 1]

粒度分布 (个)	合成例 1
小于 $50 \mu\text{m}$	49
$50 \mu\text{m}$ ~ 小于 $60 \mu\text{m}$	41
$60 \mu\text{m}$ ~ 小于 $70 \mu\text{m}$	34
$70 \mu\text{m}$ ~ 小于 $80 \mu\text{m}$	32
$80 \mu\text{m}$ ~ 小于 $90 \mu\text{m}$	16
$90 \mu\text{m}$ ~ 小于 $100 \mu\text{m}$	12
$100 \mu\text{m}$ ~ 小于 $110 \mu\text{m}$	7
$110 \mu\text{m}$ 以上	16
圆等价平均直径	$72.8 \mu\text{m}$

[表 2]

	合成例 1
圆等价平均直径	$72.8 \mu\text{m}$
体积密度	0.0032 g/cm^3
ID/IG 比	0.090
TG 燃烧温度	786°C
(002) 晶面间距	3.383A
粉体电阻值 (在 0.5g/cm^3)	$0.0173 \Omega \cdot \text{cm}$
粉体电阻值 (在 0.8g/cm^3)	$0.0096 \Omega \cdot \text{cm}$
粉体电阻值 (在 0.9g/cm^3)	$0.0083 \Omega \cdot \text{cm}$
复原后的密度	0.25g/cm^3

合成例 2

将来自生成炉中的排出气体的一部分作为循环气体使用，将该循环气体中所含的甲烷等碳化合物与新鲜的甲苯一起作为碳源使用，利用 CVD 法合成了微细碳纤维。

合成是使用二茂铁及噻吩的混合物作为催化剂，在氢气的还原环境下进行的。作为新鲜的原料气体，将甲苯、催化剂与氢气一起在预热炉中加热到 380℃。另一方面，将从生成炉下端取出的排出气体的一部分作为循环气体，在将其温度调整为 380℃后，在上述的新鲜的原料气体的供给路径途中混合，供给到生成炉。

而且，对于所用的循环气体的组成比，以体积基准的摩尔比计算，为 CH₄ 7.5%、C₆H₆ 0.3%、C₂H₂ 0.7%、C₂H₆ 0.1%、CO 0.3%、N₂ 3.5%、H₂ 87.6%，通过与新鲜的原料气体的混合，调整混合流量，使得向生成炉供给的原料气体中的甲烷与苯的混合摩尔比 CH₄/C₆H₆（在此，认为新鲜的原料气体中的甲苯因在预热炉中的加热，100%地分解为 CH₄：C₆H₆=1：1）达到 3.44。

而且，在最终的原料气体中，虽然作为碳化合物当然也含有在所混合的循环气体中所含的 C₂H₂、C₂H₆ 及 CO，然而这些成分都是极微量的，是作为碳源基本上可以忽略的。

此后，与合成例 1 相同，在生成炉中，在 1250℃下热分解，得到了碳纤维结构体（第一中间体）。

而且，在制造该碳纤维结构体（第一中间体）时所用的生成炉的构成除了没有圆筒状的碰撞部 3 以外，与图 8 所示的构成相同，另外原料气体向反应炉中的导入速度与合成例 1 相同，设为 1850NL/min，压力设为 1.03atm。

在氩气中在 900℃将如上所述地合成的第一中间体烧成，将焦油等烃分离，得到了第二中间体。该第二中间体的拉曼分光测定的 R 值为 0.83。另外，在将该第一中间体分散于甲苯中而配制电子显微镜用试样

后进行了观察，其结果是，其 SEM 及 TEM 照片与图 1、2 中所示的合成例 1 的照片大致相同。

继而将该第二中间体在氩气中在 2600℃ 进行高温热处理，将所得的碳纤维结构体的集合体用气流粉碎机粉碎，得到了本发明的碳纤维结构体。

在将所得的碳纤维结构体在甲苯中利用超声波分散而配制电子显微镜用试样后所观察到的 SEM 及 TEM 照片与图 3、图 4A 及图 4B 中所示的合成例 1 的照片大致上相同。

另外，将所得的碳纤维结构体直接载置于电子显微镜用样品台上观察，研究粒度分布。将所得的结果表示于表 3 中。

另外，在高温热处理前后，进行碳纤维结构体的 X 射线衍射及拉曼分光分析，研究了其变化，其结果是，与图 6 及 7 中所示的合成例 1 的结果大致上相同。

另外，所得的碳纤维结构体的圆等价平均直径为 75.8 μm，体积密度为 0.004g/cm³，拉曼 I_D/I_G 比值为 0.086，TG 燃烧温度为 807℃，晶面间距为 3.386 埃，粉体电阻值为 0.0077 Ω·cm，复原后的密度为 0.26g/cm³。

另外，碳纤维结构体的粒状部的粒径平均为 349.5nm (SD 180.1nm)，是达到碳纤维结构体的微细碳纤维外径的 5.8 倍的大小。另外，粒状部的圆形度以平均值计算为 0.69 (SD0.15)。

另外，利用上述步骤进行了碳纤维结构体的破坏试验，结果为，施加超声波 30 分钟后的初期平均纤维长度 (D₅₀) 为 12.4 μm，而施加超声波 500 分钟后的平均纤维长度 (D₅₀) 为 6.3 μm，成为大致一半的长度，说明在碳纤维结构体中微细碳纤维产生了很多的断裂。但是，在将施加超声波 500 分钟后的粒状部的平均直径 (D₅₀) 与施加超声波 30 分钟后的初期平均直径 (D₅₀) 对比后发现，其变动 (减少) 比例仅为 4.2%，如果考虑测定误差等，则可知即使在微细碳纤维产生了很多的断裂的负荷条件下，断裂粒状部自身也几乎没有被破坏，而作为纤维相互的结合点发挥作用。

而且，将合成例 2 中测定的各种物性值概括于表 4 中。

[表 3]

粒度分布 (个)	合成例 2
小于 50 μm	48
50 μm ~ 小于 60 μm	39
60 μm ~ 小于 70 μm	33
70 μm ~ 小于 80 μm	30
80 μm ~ 小于 90 μm	12
90 μm ~ 小于 100 μm	15
100 μm ~ 小于 110 μm	3
110 μm 以上	18
圆等价平均直径	75.8 μm

[表 4]

	合成例 2
圆等价平均直径	75.8 μm
体积密度	0.004 g/cm^3
ID/IG 比	0.086
TG 燃烧温度	807 $^{\circ}\text{C}$
(002) 晶面间距	3.386 \AA
粉体电阻值 (在 0.5 g/cm^3)	0.0161 $\Omega \cdot \text{cm}$
粉体电阻值 (在 0.8 g/cm^3)	0.0089 $\Omega \cdot \text{cm}$
粉体电阻值 (在 0.9 g/cm^3)	0.0077 $\Omega \cdot \text{cm}$
复原后的密度	0.26 g/cm^3

实施例 1

向聚碳酸酯 (帝人化成制 Panlite L-1225) 100 质量份中, 以 1.0 质量份添加上述合成例 1 中得到的碳纤维结构体, 使用双轴挤出机混炼, 制作混合物, 而且, 从双轴挤出机的料斗供给上述聚碳酸酯, 在树脂熔融了的状态下将上述合成例 1 中得到的碳纤维结构体从挤出机的中途用重量进料器供给。继而使用如此得到的混合物, 利用挤出拉伸成形, 制作膜厚 5.0 μm 的片, 评价了其表面电阻值。其结果是, 表面电阻值为 $3.0 \times 10^3 \Omega/\text{cm}^2$ 。另外, 所得的片在其表面上没有凹凸等, 膜厚在全部整体上都是均一的。

实施例 2

除了使用合成例 2 中得到的碳纤维结构体以外，与实施例 1 相同地制作混合物，供给于相同的试验。其结果是，表面电阻值为 $8.1 \times 10^2 \Omega / \text{cm}^2$ 。

实施例 3

向聚丙烯（出光兴产制 J-466HP）树脂 100 质量份中，以 1.5 质量份的比例添加上述合成例 1 中得到的碳纤维结构体，使用双轴挤出机混炼，制作混合物，而且，从双轴挤出机的料斗供给热塑性树脂，在树脂熔融了的状态下将上述合成例 1 中得到的碳纤维结构体从挤出机的中途用重量进料器供给。继而使用如此得到的混合物，利用挤出拉伸成形，制作膜厚 $10.0 \mu\text{m}$ 的片，评价其表面电阻值。其结果是，表面电阻值为 $9.4 \times 10^2 \Omega / \text{cm}^2$ 。另外，所得的片在其表面上没有凹凸等，膜厚在全部整体上都是均一的。

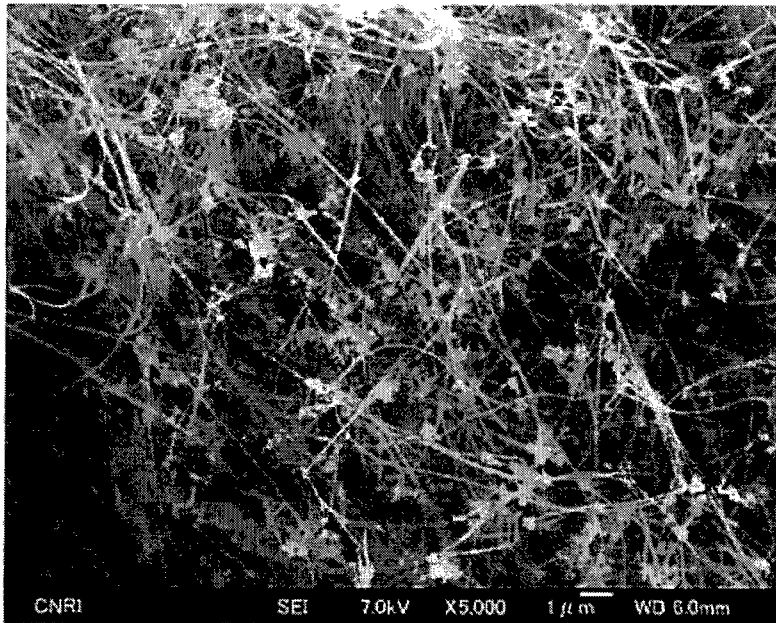


图1

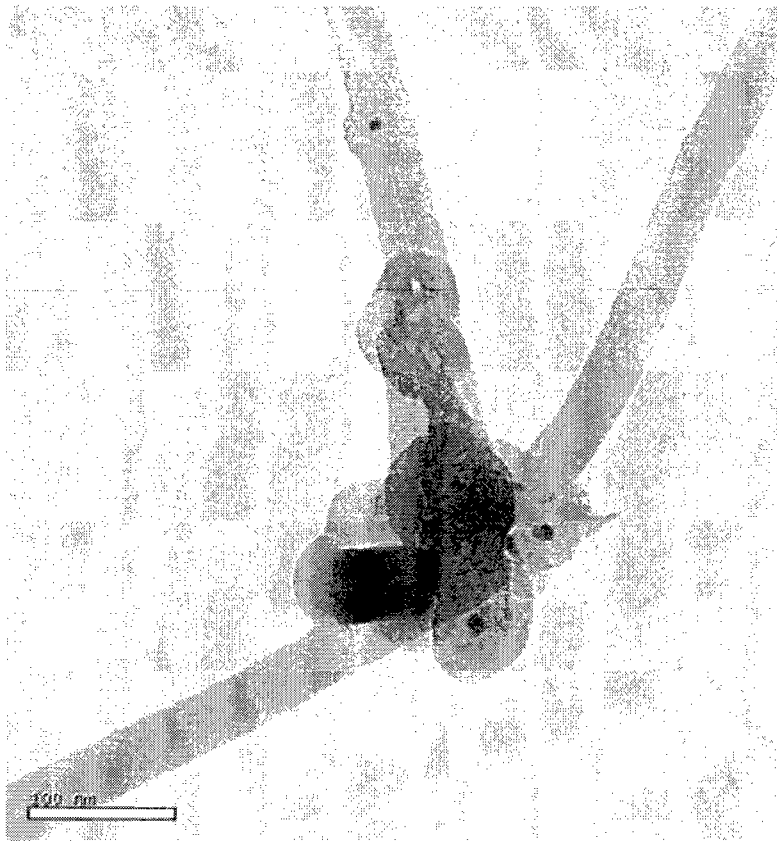


图2

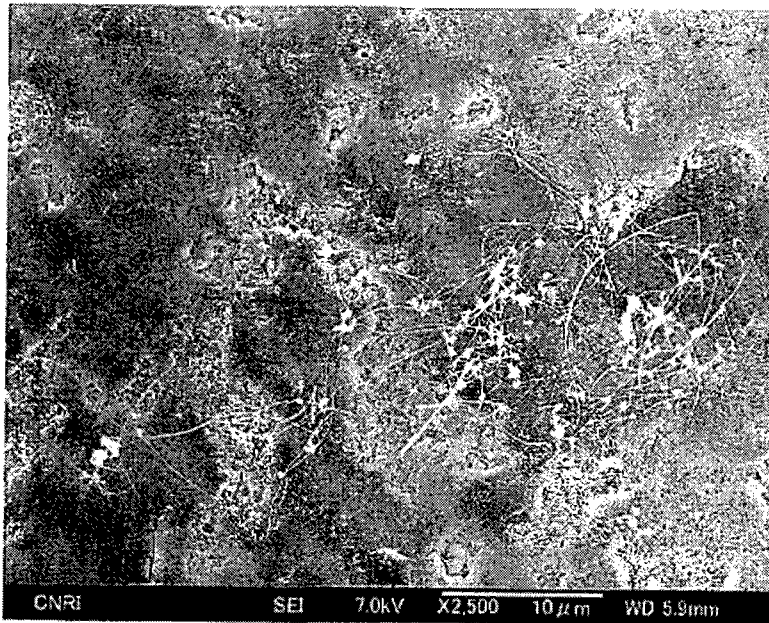


图 3



图 4A



图4B

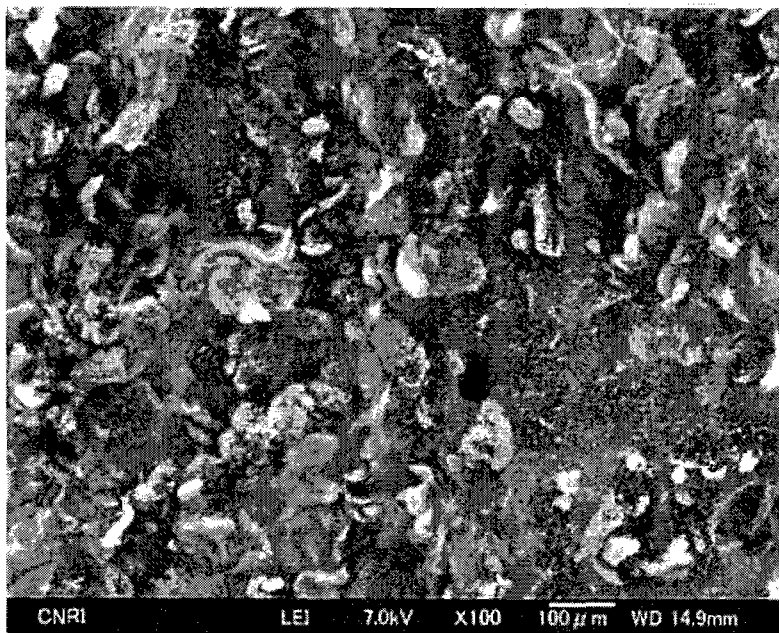


图5

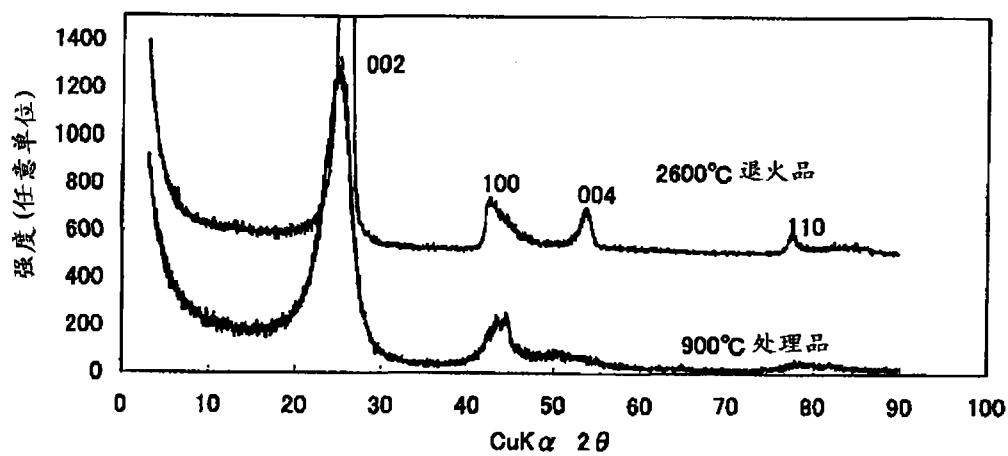


图 6

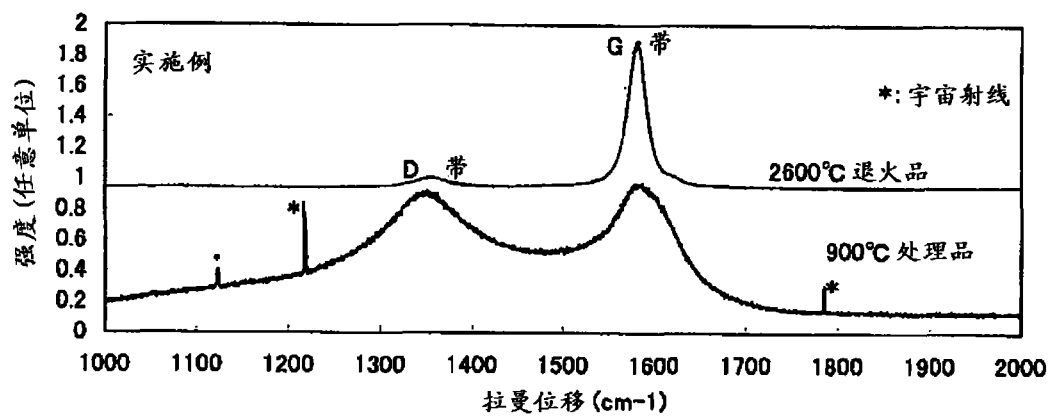


图 7

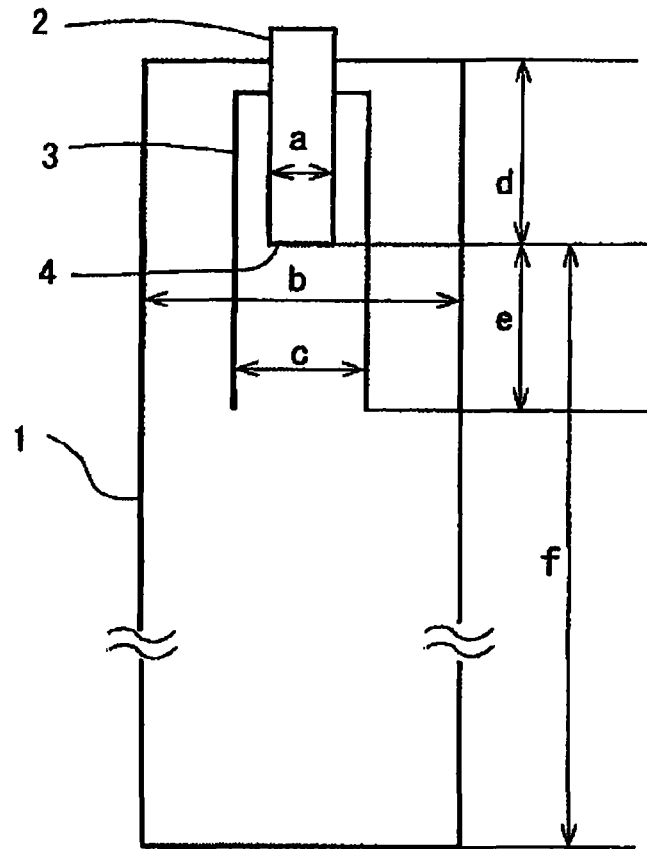


图8