

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第3761561号
(P3761561)

(45) 発行日 平成18年3月29日(2006.3.29)

(24) 登録日 平成18年1月20日(2006.1.20)

(51) Int. Cl. F I
DO 1 F 9/127 (2006.01) DO 1 F 9/127
CO 1 B 31/02 (2006.01) CO 1 B 31/02 1 O 1 F

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2004-347384 (P2004-347384)	(73) 特許権者	502205145
(22) 出願日	平成16年11月30日(2004.11.30)		株式会社物産ナノテク研究所
審査請求日	平成17年5月30日(2005.5.30)		東京都千代田区大手町1丁目2番1号
(31) 優先権主張番号	特願2004-103083 (P2004-103083)	(74) 代理人	100083839
(32) 優先日	平成16年3月31日(2004.3.31)		弁理士 石川 泰男
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	遠藤 守信
(31) 優先権主張番号	特願2004-268878 (P2004-268878)		長野県長野市若里四丁目17番1号 信州
(32) 優先日	平成16年9月15日(2004.9.15)		大学工学部電気電子工学科内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	塚田 高行
早期審査対象出願			東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株
			株式会社物産ナノテク研究所内
		(72) 発明者	宗兼 史典
			東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株
			株式会社物産ナノテク研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多様な構造を持つ微細な炭素繊維

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

筒状のグラフェンシートが軸直角方向に積層した構造の繊維状物質において、筒を構成するシートが多角形の軸直交断面を有し、該断面の最大径が15~100nmであり、アスペクト比が 10^5 以下で、ラマン分光分析で514nmにて測定される I_D / I_G が0.1以下であることを特徴とする微細炭素繊維。

【請求項2】

繊維の磁気抵抗の異方性比が0.85以上であることを特徴とする請求項1記載の微細炭素繊維。

【請求項3】

繊維の磁気抵抗値が、磁束密度の変化に対して1テスラ(T)まで負の値をとることを特徴とする請求項1記載の微細炭素繊維。

【請求項4】

1テスラ(T)における最大磁気抵抗が-0.1%以下であることを特徴とする請求項3に記載の微細炭素繊維。

【請求項5】

生成炉において触媒および炭化水素の混合ガスを800~1300の範囲の温度で加熱生成して得られた中間体を圧縮成形することなく、2400~3000の範囲の温度に加熱保持された加熱炉内を降下させることにより加熱精製して得られることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の微細炭素繊維。

【請求項6】

生成炉において触媒および炭化水素の混合ガスを800～1300の範囲の温度で加熱して第1の中間体を生成し、該第1の中間体を圧縮成形することなく、800～1200の範囲の温度に加熱保持された第1の加熱炉内を通過させながら加熱して第2の中間体を生成し、該第2の中間体を2400～3000の範囲の温度に加熱保持された第2の加熱炉内を降下させながら加熱精製して得られることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の微細炭素繊維。

【請求項7】

筒状のグラフェンシートが軸直角方向に積層した構造の繊維状物質において、筒を構成するシートが多角形の軸直交断面を有し、該断面の最大径が15～100nmであり、アスペクト比が 10^5 以下で、ラマン分光分析で514nmにて測定される I_D / I_G が0.1以下であることを特徴とする微細炭素繊維の製造方法であって、生成炉において触媒および炭化水素の混合ガスを800～1300の範囲の温度で加熱生成して得られた中間体を圧縮成形することなく、2400～3000の範囲の温度に加熱保持された加熱炉内を降下させることにより加熱精製することを特徴とする微細炭素繊維の製造方法。

10

【請求項8】

筒状のグラフェンシートが軸直角方向に積層した構造の繊維状物質において、筒を構成するシートが多角形の軸直交断面を有し、該断面の最大径が15～100nmであり、アスペクト比が 10^5 以下で、ラマン分光分析で測定される I_D / I_G が0.1以下であり、かつ繊維の磁気抵抗値が、磁束密度の変化に対して1テスラ(T)まで負の値をとることを特徴とする微細炭素繊維の製造方法であって、生成炉において触媒および炭化水素の混合ガスを800～1300の範囲の温度で加熱して第1の中間体を生成し、該第1の中間体を圧縮成形することなく、800～1200の範囲の温度に加熱保持された第1の加熱炉内を通過させながら加熱して第2の中間体を生成し、該第2の中間体を2400～3000の範囲の温度に加熱保持された第2の加熱炉内を降下させながら加熱精製することを特徴とする微細炭素繊維の製造方法。

20

【請求項9】

前記触媒ガスは、遷移金属化合物と、硫黄または硫黄化合物とからなることを特徴とする請求項7または8に記載の微細炭素繊維の製造方法。

【請求項10】

前記第2の加熱炉において、前記第2の中間体の嵩密度が、 $5 \sim 20 \text{ kg} / \text{m}^3$ であることを特徴とする請求項8または9に記載の微細炭素繊維の製造方法。

30

【請求項11】

前記第2の中間体を、前記第2の加熱炉内で5～25分間加熱して得たことを特徴とする請求項8～10のいずれか一項に記載の微細炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多様な構造を持つ、微細な炭素シートの筒状積層体からなる微細な炭素繊維に関し、詳しくは、樹脂などへの添加用フィラーとして好適な微細な炭素繊維に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

炭素繊維は良く知られた繊維状の炭素であるが、近年微細炭素繊維が注目されている。微細炭素繊維は、繊維径によっていくつかの種類があり、気相法炭素繊維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブなどと呼ばれている。なかでも、カーボンナノチューブは、最も微細な、繊維径が100nm以下のもので、その特異な物性から、ナノ電子材料、複合材料、燃料電池などの触媒担持、ガス吸収などの広い応用が期待されている。

【0003】

カーボンナノチューブには、炭素原子が網状に結合したシート(グラフェンシート)一

50

層が筒状になつたシングルカーボンナノチューブ (S W N T) やグラフェンシートの筒が何層も入れ子状に積層した多層カーボンナノチューブ (M W N T) が知られている。直径とシートの巻き方の幾何学形状がカイラル指数によって決定され、カイラル指数によって金属や半導体の性質を示す。

【 0 0 0 4 】

これらのカーボンナノチューブとしては、実質的にグラファイト構造をもつ炭素原子の連続的な多重層からなるフィブリルで、規則的に配列した炭素原子の層の多層からなり、各層とコアがフィブリルの円中軸に実質的に直交している黒鉛質からなるフィブリルが開示されている (例えば、特許文献 1 および 2 参照)。さらに触媒作用によって成長した実質的にグラファイト構造をもつ炭素原子の連続的な多重層からなるフィブリルであり、規則的に配列した炭素原子の層の多層からなり、各層とコアがフィブリルの円中軸に実質的に同心円状に配置され、炭素原子の各層は、C 軸がフィブリルの円中軸に実質的に直交している黒鉛質からなるフィブリルであることも開示されている (例えば、特許文献 3 参照)。

10

【 0 0 0 5 】

しかしながら、同心円状のグラフェンシートの積層構造では、繊維は変形しやすく、繊維同士がファンデルワールス力で凝集し、繊維の集合体は繊維同士が絡み合った構造体となりやすい。したがって、このような凝集構造を有する粒子を複合材料用フィラーとしてマトリックス材料に混合して分散させようとする、絡み合った凝集粒子は容易に解かれず、分散させるのが困難であるという問題があった。

20

【 0 0 0 6 】

なお、マトリックス材料に導電性を付与するフィラーとしてカーボンナノチューブを混合させる際には、カーボンナノチューブの添加量を極力少なくして、マトリックス材料の特性を損なわずに導電性を付与することが望ましい。カーボンナノチューブの添加量を極力少なくして導電性を高くするには、グラフェンシート内の欠陥を少なくしてカーボンナノチューブ自体の導電性を高くすること、導電パスとなるカーボンナノチューブの配向性をなくしランダムな向きで分散させることが考えられる。

【特許文献 1】米国特許第 4 6 6 3 2 3 0 号明細書

【特許文献 2】特開平 0 3 - 1 7 4 0 1 8 号公報

【特許文献 3】米国特許第 5 1 6 5 9 0 9 号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、複合材料用フィラーとして好ましい物性、すなわち複合材料におけるマトリックス材料への高分散性を有し、比較的直線性を有し、強度が高く、導電性が良好な微細炭素繊維で、好ましくは繊維最大径 1 0 0 n m 以下の微細炭素繊維を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

C V D 法で生成した微細炭素繊維は、透過型電子顕微鏡 (T E M) で観察するとグラフェンシートがきれいに積層している構造が見られる場合があるが、ラマン分光分析をすると、D バンドが非常に大きく、欠陥が多い。また、C V D 法でも、条件によってはグラフェンシートが発達しておらずパッチ状の構造のものもある。

40

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、微細炭素繊維を高温で熱処理することにより、D バンドを小さくしてグラフェンシート内の欠陥を少なくすることができるため、導電性を向上させることができること、また、高温で熱処理することにより、炭素繊維の軸直交断面が多角形状となり、積層方向および炭素繊維を構成するグラフェンシートの面方向の両方において緻密で欠陥の少ないものとなるため、曲げ剛性 (E I) が向上し、樹脂中における分散性を向上させることができることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 1 0 】

50

すなわち、上記課題を解決するための第1の発明は、筒状のグラフェンシートが軸直角方向に積層した構造の繊維状物質において、筒を構成するシートが多角形の軸直交断面を有し、該断面の最大径が15～100nmであり、アスペクト比が 10^5 以下で、ラマン分光分析で測定される I_D / I_G が0.1以下であることを特徴とする微細炭素繊維である。

【0011】

また、上記課題を解決するための第2の発明は、筒状のグラフェンシートが軸直角方向に積層した構造の繊維状物質において、筒を構成するシートが多角形の軸直交断面を有し、該断面の最大径が15～100nmであり、アスペクト比が 10^5 以下で、ラマン分光分析で測定される I_D / I_G が0.1以下であり、繊維の磁気抵抗の異方性比が0.85以上であることを特徴とする微細炭素繊維である。

10

【0012】

前記第1、第2の発明においては、繊維の磁気抵抗値が、磁束密度の変化に対して1テスラ(T)まで負の値をとってもよい。

【0013】

さらに、1テスラ(T)における最大磁気抵抗が-0.1%以下であってもよい。

【0014】

また、生成炉において触媒および炭化水素の混合ガスを800～1300の範囲の温度で加熱生成して得られた中間体を、2400～3000の範囲の温度に加熱保持された加熱炉内を降下させることにより加熱精製して得られてもよい。

20

【0015】

また、生成炉において触媒および炭化水素の混合ガスを800～1300の範囲の温度で加熱して第1の中間体を生成し、該第1の中間体を800～1200の範囲の温度に加熱保持された第1の加熱炉内を通過させながら加熱して第2の中間体を生成し、該第2の中間体を2400～3000の範囲の温度に加熱保持された第2の加熱炉内を降下させながら加熱精製して得られてもよい。

【0016】

さらに、前記触媒ガスは、遷移金属化合物と、硫黄または硫黄化合物とからなってもよい。

【0017】

また、前記第2の加熱炉において、前記第2の中間体の高密度が、 $5 \sim 20 \text{ kg} / \text{m}^3$ であるように降下させて得てもよい。

30

【0018】

また、前記第2の中間体を、前記第2の加熱炉内で5～25分間加熱して得てもよい。

【発明の効果】

【0019】

本発明の微細炭素繊維は、曲がりにくく、弾性、すなわち変形後も元の形状に戻ろうとする性質を有しているため、凝集時に絡み合った構造となりやすく、絡み合っても容易に解すことができる。したがって、凝集構造中で絡み合い構造をとりがたく、マトリックス材料に混合する際に容易に分散させることができる。また、炭素繊維の軸直交断面が多角形状であるため、積層方向および炭素繊維を構成する筒状のグラフェンシートの面方向の両方において緻密で欠陥の少ないものとなり、曲げ剛性(EI)が向上することで樹脂中における分散性を向上させることができる。また、炭素繊維を構成するグラフェンシート自体の欠陥を少なくしたため、炭素繊維自体の導電性を向上させることができる。したがって、マトリックス材料に混合した際においても、高い導電性を付与することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明に係る微細炭素繊維は、図1に示すようなパッチ状に炭素が堆積した繊維を2400～3000で熱処理することにより得られ、例えば図2～5に示すように、筒状のグラフェンシートが軸直角方向に積層した構造の繊維状物質において、筒を構成するシ

50

トが多角形の軸直交断面を有し、すなわち筒の軸方向に直角の断面の一部に連続的な曲率を持たない直線又は曲線となる不連続な面を軸方向の一部の長さに関与して有し、該断面の最大径が15～100nmであり、アスペクト比が 10^5 以下で、ラマン分光分析で測定される I_D/I_G が0.1以下であることを特徴を有する。

【0021】

炭素繊維の軸直交断面が多角形状となるのは、2400以上でのアニール処理に起因するものであり、併せて真密度が 1.89 g/cm^3 から 2.1 g/cm^3 に増加することにより、積層方向および炭素繊維の構成する筒状のグラフェンシートの面方向の両方において緻密で欠陥の少ないものとなるため、曲げ剛性(EI)が向上し、樹脂中における分散性を向上させることができる。

10

【0022】

また、高い強度および導電性を有することから、炭素繊維を構成するグラフェンシート中における欠陥が少ないことが望ましく、具体的には、例えば、ラマン分光分析法で測定される I_D/I_G 比が、0.2以下、より好ましくは0.1以下であることが望ましい。なお、ラマン分光分析によれば、大きな単結晶の黒鉛では 1580 cm^{-1} のピーク(Gバンド)しか現れない。結晶が有限の微小サイズであることや格子欠陥により、 1360 cm^{-1} のピーク(Dバンド)が出現する。このため、DバンドとGバンドの強度比($R = I_{1360}/I_{1580} = I_D/I_G$)が上記したように所定値以下であると、グラフェンシート中における欠陥量が少ないと言えるのである。

【0023】

なお、該断面の最大径を15～100nmの範囲のものとする。外径が15nm未満であると、後述するように炭素繊維の断面が多角形状とならず、一方、炭素繊維の物性上直径が小さいほど単位量あたりの本数が増えるとともに、炭素繊維の軸方向への長さも長くなり、高い導電性が得られるため、100nmを越える外径を有することは、樹脂等のマトリックスへ改質剤、添加剤として配される微細炭素繊維として適当でないためである。なお、炭素繊維の外径としては特に、20～70nmの範囲内にあることが、より望ましい。この外径範囲のもので、筒状のグラフェンシートが軸直角方向に積層したもので、すなわち多層であるものは、曲がりにくく、弾性、すなわち変形後も元の形状に戻ろうとする性質が付与されるため、炭素繊維が一旦圧縮された後においても、樹脂等のマトリックス中に配された後において、疎な構造を採りやすくなる。

20

30

【0024】

また、アスペクト比が 10^5 以下の範囲のものとするのは、 10^5 以上だと樹脂との混合時に粘性が高く成形性が悪くなる等の問題があるためである。

【0025】

本発明の微細炭素繊維にあつては、その磁気抵抗値が、磁束密度の変化に対して1テスラ(T)まで負の値をとり、1テスラ(T)における最大磁気抵抗() $_{max}$ が-0.1%以下であることが好ましい。

【0026】

すなわち、炭素材料の場合、単結晶黒鉛では、磁気抵抗値は正の値をとり、磁束密度の増加と共に単調に増加する。欠陥が多くなると磁気抵抗値は小さくなる。黒鉛の微結晶を含む場合には、磁束密度の増加に対して磁気抵抗値が正の値で増加する、または、磁束密度が増加するに従い、磁気抵抗値が一旦負の値になり、次第に正の値に変わり増加する。一方、黒鉛構造を全く含まず、グラフェンシートに欠陥が多いものであると、磁気抵抗値の絶対値は低い(解説・カーボンファミリー(それぞれの多様性とその評価)、アグネ承風社編)。

40

【0027】

従って、上記したように、磁気抵抗の値が、磁束密度の変化に対して1Tまで負の値をとり、また、1Tにおける最大磁気抵抗() $_{max}$ が-0.1%以下であるということは、炭素繊維を構成する各層(グラフェンシート)は、欠陥の少ない2次元構造を有するが、各層間では黒鉛の3次元規則構造を形成していないということを示すこととなる

50

【0028】

なお、磁気抵抗値は、グラフェンシートの大きさや完全性などの結晶性のみでなく、その異方性のためにグラフェンシートの配向にも依存した値である。このため、磁気抵抗の磁気方位依存性を測定することによって、グラフェンシートの結晶性とグラフェンシートの配向性を知ることができる。上記した、最大磁気抵抗 $(\rho / \mu\text{m})_{\text{max}}$ は、公知のように、試料について、任意に選んだ互いに直交する3方向に大きさ一定の磁束密度を与え、それぞれの磁場方向に対して磁気抵抗を測定し、試料に磁気抵抗の最大値が測定にかかる磁場方向を定め、その方向を T_{max} 方向とし、 T_{max} 方向に磁場を加えたときに測定される値である。さらに、一定の磁束密度の元で磁場方向を T_{max} 方向から電流方向に回転 (T 回転) させ、回転角 θ の関数として磁気抵抗を測定し、そのときの磁気抵抗の最小値が $(\rho / \mu\text{m})_{T_{\text{Lmin}}}$ であり、さらに、磁場を電流に垂直な面内で回転 (T 回転) させることによって、回転角 θ の関数として磁気抵抗を測定し、そのときの最小値として $(\rho / \mu\text{m})_{T_{\text{min}}}$ が得られる。磁気抵抗値 $(\rho / \mu\text{m})$ の回転角 θ および T 依存性は、グラフェンシートの選択的配向によるものであり、従って、次のように定義される異方性比 r_T および r_{TL} は、選択的配向を示すパラメータとなる。

10

【0029】

$$r_T = (\rho / \mu\text{m})_{T_{\text{min}}} / (\rho / \mu\text{m})_{\text{max}}$$

$$r_{TL} = (\rho / \mu\text{m})_{TL_{\text{min}}} / (\rho / \mu\text{m})_{\text{max}}$$

本発明の微細炭素繊維においては、これら繊維の磁気抵抗の異方性比が0.85以上であることが望ましい。前記したように、磁気抵抗 $(\rho / \mu\text{m})$ が負であり、しかも異方性比がいずれも1に近い値であることから、グラフェンシート、すなわち繊維は配向性がなくランダムに配向するものであることが示される。

20

【0030】

このような本発明の微細炭素繊維にあっては、さらに、X線回折による(002)面間隔が3.38~3.39オングストロームであることが望ましい。

【0031】

本発明の微細炭素繊維が上記のような構造をとる理由は、生成炉において、触媒および炭化水素の混合ガスを800~1300の範囲の一定温度で加熱生成して得られた中間体(第一の中間体)が炭素原子からなるパッチ状のシート片を貼り合わせたような(生焼け状態の、不完全な)構造を有することに起因すると考えられる(図1参照)。

30

【0032】

前記中間体を2400~3000の範囲の温度で熱処理すると、炭素原子からなるパッチ状のシート片は、再配列し、それぞれ結合して複数のグラフェンシート状の層を形成する。この際、各層は中間体が有する全体として筒状の立体的構造に規制を受けるため、黒鉛構造に自己配列することができない。熱処理が3000より充分高い温度であれば、一旦炭素原子がばらばらになり自由度の高い状態で再配列することができるが、3000以下の温度では、炭素原子はそれぞれ結合したまま(手をつないだまま=パッチ状のまま)でなければ動けないため、それぞれ独立したグラフェンシート内の欠陥は修復されるものの、部分的には炭素原子の過不足により層断面に断層や層の離合集散を形成する。

40

【0033】

次に本発明の微細炭素繊維の製造方法について説明する。

【0034】

基本的には、遷移金属超微粒子を触媒として炭化水素等の有機化合物をCVD法で化学熱分解するが、生成炉内の微細炭素繊維核、中間生成物及び生成物である繊維の滞留時間を短くして繊維(以下、中間体又は第1の中間体という)を得、これをさらに高温熱処理することが、好ましい微細炭素繊維を製造する好適な方法である。

【0035】

(1) 合成方法

通常行われている炭化水素等のCVD法を用いて合成できるが、その際、

50

- A) 物質収支から計算した炭素の炉内滞留時間を10秒以下にする。
- B) 反応速度を大きくするために、生成炉内の温度を800~1300にする。
- C) 触媒および原料炭素化合物は300以上に予熱してガス状で生成炉内に投入する。
- D) 生成炉内のガス中の炭素濃度をある一定(20容量%)以下の濃度に制御する。

【0036】**(2) 高温熱処理プロセス**

本発明の微細炭素繊維を効率よく製造するには、上記の方法で得た中間体(第1の中間体)を適切な方法で2400~3000の高温熱処理する。中間体(第1の中間体)の繊維は、そのユニークなプロセスのため多くの炭化水素を吸着しており、工業的に利用するためには、この炭化水素を分離する必要があるからである。そこで、第1の加熱炉内において800~1200の温度で熱処理して不要な炭化水素を分離する。さらに、炭化水素分離プロセスだけではグラフェンシートの欠陥の修復が十分ではないため、第2の加熱炉において合成温度より高い処理温度で、圧縮成形することなく粉体のまま熱処理する。

10

【0037】

2400~3000の高温熱処理には、従来から行われているプロセスを適用することができる。その条件として、

- A) 上記CVD法で得た繊維を800~1200の温度で炭化水素を分離する。
- B) 次段階として、2400~3000の温度で高温熱処理する。

【0038】

この際、物質構造を保護するために不活性ガス雰囲気中に還元ガスや微量の一酸化炭素ガスを添加してもよい。

20

【0039】

原料有機化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素、一酸化炭素(CO)、エタノール等のアルコール類などが使用できる。雰囲気ガスには、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性ガスや水素を用いることができる。

【0040】

また、触媒としては、鉄、コバルト、モリブデンなどの遷移金属あるいはフェロセン、酢酸金属塩などの遷移金属化合物と硫黄あるいはチオフェン、硫化鉄などの硫黄化合物の混合物を使用する。

30

【0041】

具体的には、触媒の遷移金属または遷移金属化合物および硫黄または硫黄化合物の混合物と、原料炭化水素を雰囲気ガスとともに300以上に加熱してガス化して生成炉に入れ、800~1300、好ましくは1000~1300の範囲の一定温度で加熱して触媒金属の微粒子生成の改善と炭化水素の分解により微細炭素繊維を合成する。生成した炭素繊維(中間体又は第1の中間体)は、未反応原料、非繊維状炭化物、タール分および触媒金属を含んでいる。

【0042】

次に、中間体(第1の中間体)を圧縮成形することなく、粉体のままで1段または2段で高温熱処理する。1段で行う場合は、中間体を雰囲気ガスとともに熱処理炉に送り、まず800~1200の範囲の温度(好ましくは一定温度)に加熱して未反応原料やタール分などの揮発分を気化して除き、その後2400~3000の範囲の温度(好ましくは一定温度)で繊維の多層構造の形成を改善すると同時に繊維に含まれる触媒金属を蒸発させて除去し、精製された微細炭素繊維を得る。なお、このように精製された微細炭素繊維は、各層がそれぞれ黒鉛的な2次元構造を有しているが、各層同士は黒鉛の3次元規則構造を有しておらず、各層は互いに独立した存在である。

40

【0043】

高温熱処理を2段で行う場合は、第1の中間体を雰囲気ガスとともに800~1200の範囲の温度(好ましくは一定温度)に加熱保持された第1の熱処理炉に送り、未反応原料やタール分などの揮発分を気化して除いた微細炭素繊維(以下、第2の中間体という

50

。)を得る。次に、第2の中間体を第2の2400～3000の範囲の温度(好ましくは一定温度)に加熱保持された第2の熱処理炉に雰囲気ガスとともに送り、繊維の多層構造の形成を改善すると同時に触媒金属を蒸発させて除去し、精製微細炭素繊維とする。第2の熱処理炉における第2の中間体の加熱時間が、5～25分、前記第2の加熱炉において、前記第2の中間体の嵩密度が5～20kg/m³未満、好ましくは5kg/m³以上、15kg/m³未満となるように調整することが望ましい。中間体の嵩密度が5kg/m³未満であると、粉体の流動性が悪く熱処理効率が低下するためであり、中間体の嵩密度が20kg/m³以上であると熱処理効率は良いが、樹脂混合時の分散性が悪いためである。

【0044】

10

また、生成炉は縦型、高温熱処理炉は縦型でも横型でもよいが、中間体を降下させることができる縦型が望ましい。

【0045】

ここで、本発明に係る微細炭素繊維は、

- A) 導電性が高い、
- B) 熱伝導性が高い、
- C) 摺動性が良い、
- D) 化学的安定性が良い、
- E) 樹脂(母材)に対する分散性が良い

などの特性があり、これらを活かして複合材フィラーとして広い範囲に利用できる。

20

【0046】

利用方法としては、単繊維として利用する方法と、粉体として利用する方法に大別される。単繊維として利用する場合は、FED、電子顕微鏡素子、半導体素子、ほかに電子放出能、導電性、超伝導性等の特性を利用する分野がある。粉体として利用する方法には、その利用形態によって、1)粉体を分散し、スラリー状のような0次元の複合材、2)線状に加工した1次元の複合材、3)シート状に加工した2次元の複合材(布、フィルム、紙)、4)複雑な成形体、ブロック等の3次元複合材に利用できる。これらの形態と目的とする機能を組み合わせることによって、極めて広い適用が可能になる。これを機能別に具体例を示すと、次のようなものが例示される。

【0047】

30

1) 導電性を利用するもの

樹脂に混合することによる、導電性樹脂及び導電性樹脂成型体として、例えば包装材料、ガasket、容器、抵抗体、導電性繊維、電線、接着剤、インク、塗料等に好適に用いられる。また、樹脂との複合材に加え、無機材料、特にセラミック、金属等の材料に添加した複合材においても同様の効果が期待できる。

【0048】

2) 熱伝導性を利用するもの

上記導電性の利用の場合と同様の態様に加え、熱伝導性を高めるために燃料に添加することも可能である。

【0049】

40

3) 電磁波遮蔽性を利用するもの

樹脂に混合することにより、電磁波遮蔽性塗料や成形して電磁波遮蔽材等として好適である。

【0050】

4) 物理的特性を利用するもの

摺動性を高めるために樹脂、金属に混合してロール、ブレーキ部品、タイヤ、ベアリング、潤滑油、歯車、パンタグラフ等に利用する。

【0051】

また、軽量で強靱な特性を活かして電線、家電・車輛・飛行機等のボディ、機械のハウジングに利用できる。

50

【 0 0 5 2 】

このほか、従来の炭素繊維、ビーズの代替としても使用でき、例えば電池の極材、スイッチ、防振材に応用する。

【 0 0 5 3 】

5) フィラー特性を利用するもの

微細繊維は優れた強度を持ち、適度な柔軟性、弾性があり、網目構造を構成するフィラー特性が優れている。この特性を利用することによって、リチウムイオン二次電池、鉛蓄電池、キャパシター、燃料電池等のエネルギーデバイスの電極の強化とサイクル特性の向上に寄与できる。

【 0 0 5 4 】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【 0 0 5 5 】

なお、各物性値における測定方法の意義は以下の通りである。

【 0 0 5 6 】

(1) X線回折による方法

この方法では、黒鉛は三次元規則性を有するので黒鉛結晶格子がブラッグ反射により回折し、(101)や(112)面の回折ピークが認められる。黒鉛を含まない場合は(112)面の回折ピークが明確に現れない。乱層構造を含む黒鉛では、(002)、(004)面などのグラフェンシートに垂直なC軸方向の回折ピークと(100)、(110)面などのグラフェンシート面内のa軸方向の回折ピークが出現する。したがって、少なくとも(112)面の回折ピークが明確に現れない場合には、炭素物質中に黒鉛(Graphite)は含まれない。なお、理想的な黒鉛結晶は、平らなグラフェンシートが規則正しく積層して三次元の規則構造を有し、面間隔は3.354オングストロームとなり、各面間は密に固定されている。一方、下の面と上にくる面の炭素原子の位置に規則性がないものが、乱層構造と呼ばれるもので、面の間隔は黒鉛結晶より広がる。上記したように、面間隔が3.38~3.39オングストロームであると、乱層構造の部分の有していることとなる。

【 0 0 5 7 】

(2) 磁気抵抗(Magneto resistance)値による方法

この方法では、黒鉛の電磁気特性を利用して黒鉛(Graphite)構造を含むか否かを判定することができ、格子欠陥の存在に鋭敏な黒鉛化度の判定方法である。具体的には、ある温度において、Magneto resistanceを磁束密度に対して測定する。

【 0 0 5 8 】

磁気抵抗 / は、次の式で定義される。

【 0 0 5 9 】

$$/ = [(B) - (0)] / (0)$$

ここで、Bは磁束密度、(0)は磁界がない場合、(B)は一定磁場Bを印加した場合の電気抵抗率を表す。

【 0 0 6 0 】

被検体が単結晶黒鉛では正の値をとり、欠陥が多くなると磁気抵抗は小さくなる。黒鉛の微結晶を含む場合には、磁束密度の増加に対して磁気抵抗値が正の値で増加する、または、磁束密度が増加するに従い、一旦負の値になり、次第に正の値に変わり増加する。黒鉛を含まない場合には、負の値で減少する。さらに、黒鉛結晶の向きによって値が変化するのでサンプルを回転させて測定すると、黒鉛結晶の配向状態も判る。

【 0 0 6 1 】

磁気抵抗は、電気抵抗測定、ラマン分光分析、X線回折の(002)面のピーク分析などに比べて、黒鉛としての結晶化度を鋭敏に評価できる。

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

(3) ラマン分光分析による方法

この方法では、大きな単結晶の黒鉛では 1580 cm^{-1} のピーク (Gバンド) しか現れない。結晶が有限の微小サイズであることや格子欠陥により、 1360 cm^{-1} のピーク (Dバンド) が出現する。DバンドとGバンドの強度比 ($R = I_{1360} / I_{1580} = I_D / I_G$) で欠陥の分析もなされている。グラフェンシート面内の結晶サイズ L_a と R には相関があることが知られている。 $R = 0.1$ が $L_a = 500$ オングストロームに相当するとされる。

【0063】

なお、以下において、各物性値は次のようにして測定した。

【0064】

(1) X線回折

粉末X線回折装置 (JDX3532、日本電子製) を用いて、アニール処理後の炭素繊維を調べた。Cu管球で40kV、30mAで発生させたK α 線を用いることとし、面間隔の測定は学振法 (最新の炭素材料実験技術 (分析・解析編)、炭素材料学会編) に従い、シリコン粉末を内部標準として用いた。

【0065】

(2) 磁気抵抗

まず、樹脂シート上に測定物と接着剤とを混合した物を直線上に塗る。厚み、幅は約1mm、長さは約50mmとした。この試料を磁界測定装置中におき、種々の方向から磁束を印加し、試料の抵抗を測定した。測定装置は、液体ヘリウム等で冷却しながら測定を行った。また常温での抵抗も測定を行った。

【0066】

(3) ラマン分光分析

ラマン分光分析は堀場ジョバン・イボン社製の機器 (LabRam 800) を使用し、アルゴンレーザの514nmを用いて測定した。

【実施例1】

【0067】

CVD法によって、トルエンを原料として微細炭素繊維を合成した。

【0068】

合成装置を図8に示す。

【0069】

触媒としてフェロセン及びチオフェンの混合物を使用し、水素ガスの還元雰囲気で行った。トルエン、触媒を水素ガスとともに375℃に加熱し、生成炉に供給し、1200℃で滞留時間8秒で反応させた。雰囲気ガスはセパレータにより分離して、循環使用した。供給ガス中の炭化水素濃度は9容量%であった。

【0070】

合成された中間物質 (第1の中間物質) の微細炭素繊維のタール含有率は10%であった。

【0071】

次に、この繊維を1200℃まで昇温し、30分保持することにより炭化水素分離処理を行い、さらに、2500℃で高温熱処理をした。炭化水素分離及び高温熱処理工程の装置を図9に示す。

【0072】

また、前記で説明した図1は、1200℃での炭化水素分離処理した微細炭素繊維の電子顕微鏡写真である。この図より、微細炭素繊維を構成するグラフェンシートは連続しておらず、パッチ状であることが分かる。

【0073】

得られた2500℃での高温熱処理後の微細炭素繊維の電子顕微鏡写真を図5に示す。

【0074】

この図から、特異な構造を持つ微細炭素繊維が確認できる。生成した繊維の径は、SE

10

20

30

40

50

Mの観察の結果、ある程度のばらつきがあり、 $10 \sim 60 \text{ nm}$ 、比表面積は $29 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、磁気抵抗値は、磁束密度に対して負の値を有すると共に、磁束密度の変化に対して負の傾き（磁束密度Bに対して一次微分量が負）を有し、ラマン分光分析で測定された I_D/I_G は 0.05 であった。

【実施例2】

【0075】

図10に示す合成装置を使用した。

【0076】

ベンゼンを炭素原料とし、触媒のフェロセン、チオフェンを溶解した後、 380°C で気化し、生成炉に導入する。生成炉の温度は 1150°C 、炉内の雰囲気は水素ガス雰囲気とした。水素ガス及び原料ガスの炉内の滞留時間は7秒とした。炉の下流で回収された炭素繊維（第1の中間体）のタール含有率は 14% であった。

10

【0077】

次に、この繊維（第1の中間体）を 1200°C で35分保持する熱処理を行った後、この炭素繊維（第2の中間体）の比表面積を測定したところ、 $33 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。ラマン分光分析で測定された I_D/I_G は 1.0 であった。

【0078】

さらに、 2500°C での高温熱処理後の微細炭素繊維の磁気抵抗値は、磁束密度に対して負の値を有すると共に、磁束密度の変化に対して負の傾き（磁束密度Bに対して一次微分量が負）を有していた。このときのラマン分光分析で測定された I_D/I_G は、 0.08

20

【実施例3】

【0079】

実施例1で得られた微細炭素繊維をX線回折装置を用いて測定した。なお、比較のために黒鉛もX線回折装置を用いて測定した。測定結果より得られたX線回折チャートを図6に示すこととするが、実施例1で得られた微細炭素繊維はピーク強度が弱いため、10倍にして比較した。

【0080】

この結果より、両者とも 77° 付近に黒鉛の(110)面の反射に相当するピークが認められる。黒鉛サンプルは、 83° 付近に黒鉛の(112)面の反射に相当するピークが認められるが、実施例1の微細炭素繊維には認められなかった。したがって、本発明の微細炭素繊維は、黒鉛(Graphite)の3次元規則構造を持たない。

30

【0081】

また、この結果より、得られた微細炭素繊維の面間隔は、 3.388 \AA であった。

【実施例4】

【0082】

磁気抵抗(Magneto resistance)の測定

実施例1で得られた微細炭素繊維 1.00 g に対して、増粘材(株式会社スリーボンド製、耐熱性無機接着剤スリーボンド3732)を 19.00 g (CNT5%)および 49.0 g (CNT2.0%)混合し、遠心混合機で 2000 rpm 、10分間混練したものを $125 \mu\text{m}$ 厚のポリイミド樹脂(宇部興産株式会社製、ユープレックスS)上に 1 mm 幅で直線状に付着、乾燥させた。

40

【0083】

次に、このポリイミド樹脂に対し、磁束密度および温度を変化させた時の磁気抵抗の値を測定した。その結果を表1および図7に示す。図7より、実施例1で得られた微細炭素繊維は、磁束密度が上昇するにつれて磁気抵抗が負の値で減少し、かつ 77 K と 273 K (室温)でのResistivity Ratioが正、すなわち温度が上がっても磁気抵抗が負のままであった。したがって、この微細炭素繊維は、黒鉛(Graphite)の物性を持たない。

50

【実施例 5】

【0084】

また、炭素繊維の含有量が 0.5 質量%となるようにして、エポキシ樹脂被膜を製膜した。得られた被膜の光学顕微鏡写真を図 11 に示す。この写真からも明らかなように、樹脂マトリックス中において炭素繊維が良好な分散性を示している。

【0085】

【表 1】

サンプル	CNT-2%	CNT-5%
$(\Delta \rho / \rho)_{\max}$ at 77K, 1T	-1.08	-1.00
異方性比	r_T	0.96
	r_{TL}	0.93
抵抗値 at RT (Ωm)	0.01 (0.009)	0.01 (0.013)
抵抗比 ρ_{RT} / ρ_{77K}	0.77	0.76

10

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明の微細炭素繊維は、優れた電子放出能、導電性、熱伝導性を有し、半導体素子、FED、超伝導デバイス、電子顕微鏡素子、燃料電池、複合材料として導電性繊維、電磁波遮蔽材、機械のハウジングに好適に利用できる。

【図面の簡単な説明】

20

【0087】

【図 1】本発明に係る微細炭素繊維の中間体の透過電子顕微鏡写真である。

【図 2】本発明に係る微細炭素繊維の走査電子顕微鏡写真である。

【図 3】本発明に係る微細炭素繊維の透過電子顕微鏡写真である。

【図 4】本発明に係る微細炭素繊維の透過電子顕微鏡写真である。

【図 5】本発明に係る微細炭素繊維の透過電子顕微鏡写真である。

【図 6】本発明に係る微細炭素繊維の X 線回折チャートである。

【図 7】本発明に係る微細炭素繊維の磁気抵抗を示す図である。

【図 8】実施例 1 の合成装置を模式的に示す図である。

【図 9】実施例 1 及び 2 の高温熱処理装置を模式的に示す図である。

30

【図 10】実施例 2 の合成装置を模式的に示す図である。

【図 11】本発明に係る微細炭素繊維を用いた複合材料の光学顕微鏡写真である。

【要約】

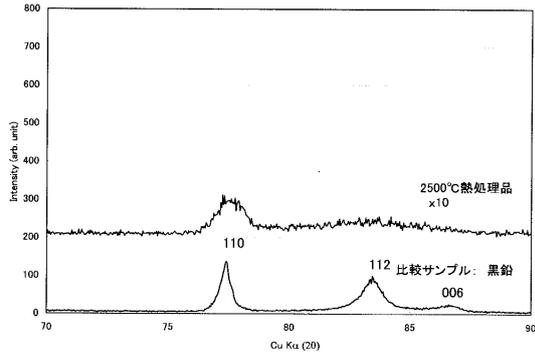
【課題】 少量の添加にて、マトリックスの特性を損なわずに電気的特性、機械的特性、熱特性等の物理特性を向上させることのできる微細炭素繊維を提供することを課題とする。

【解決手段】 微細炭素繊維を、筒状のグラフェンシートが軸直角方向に積層した構造の繊維状物質であって、筒を構成するシートが多角形の軸直交断面を有し、該断面の最大径が 15 ~ 100 nm であり、アスペクト比が 10^5 以下で、ラマン分光分析で測定される I_D / I_G が 0.1 以下となるような構造とする。

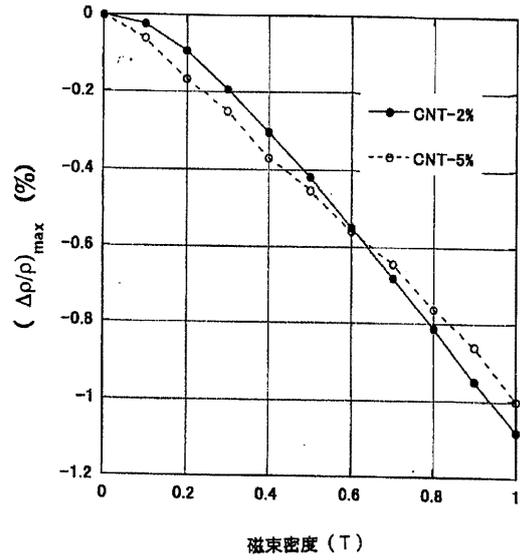
40

【選択図】 図 5

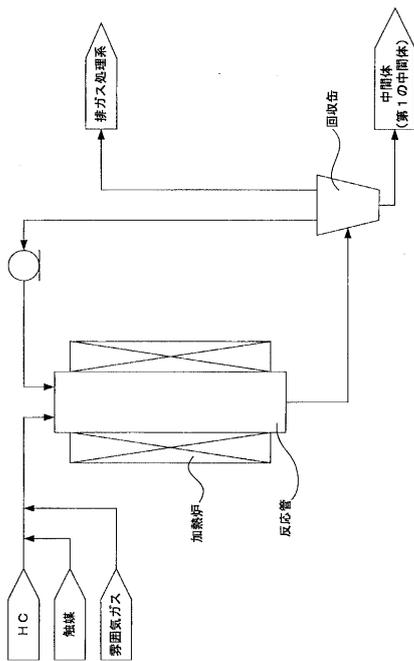
【 図 6 】



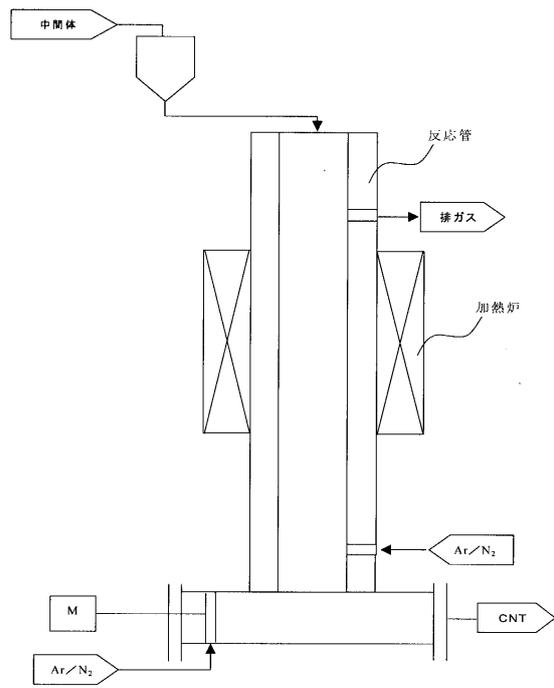
【 図 7 】



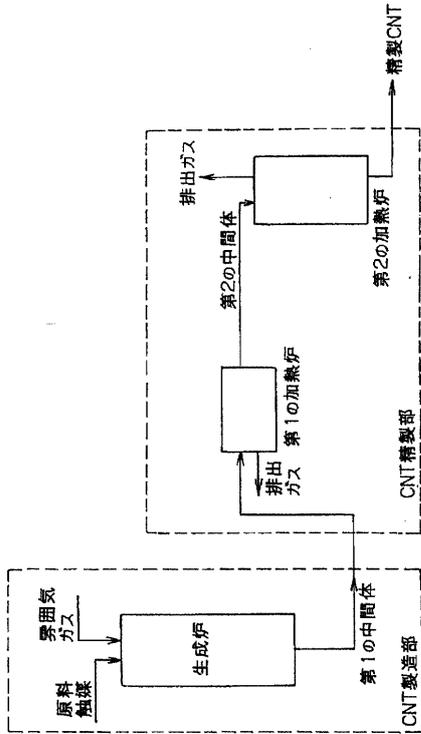
【 図 8 】



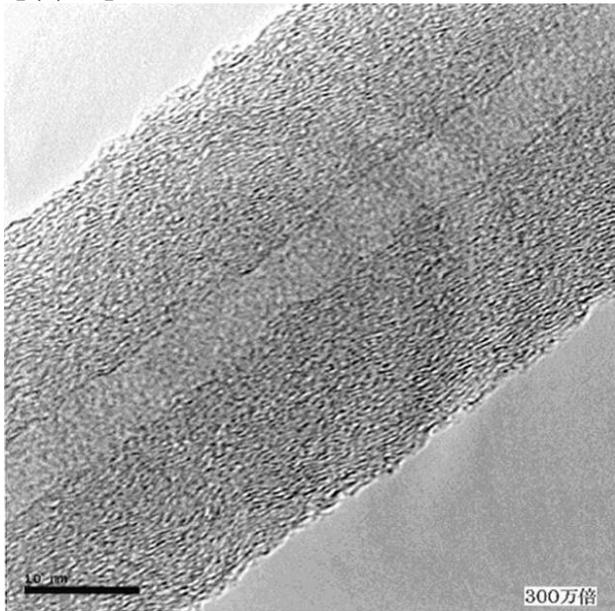
【 図 9 】



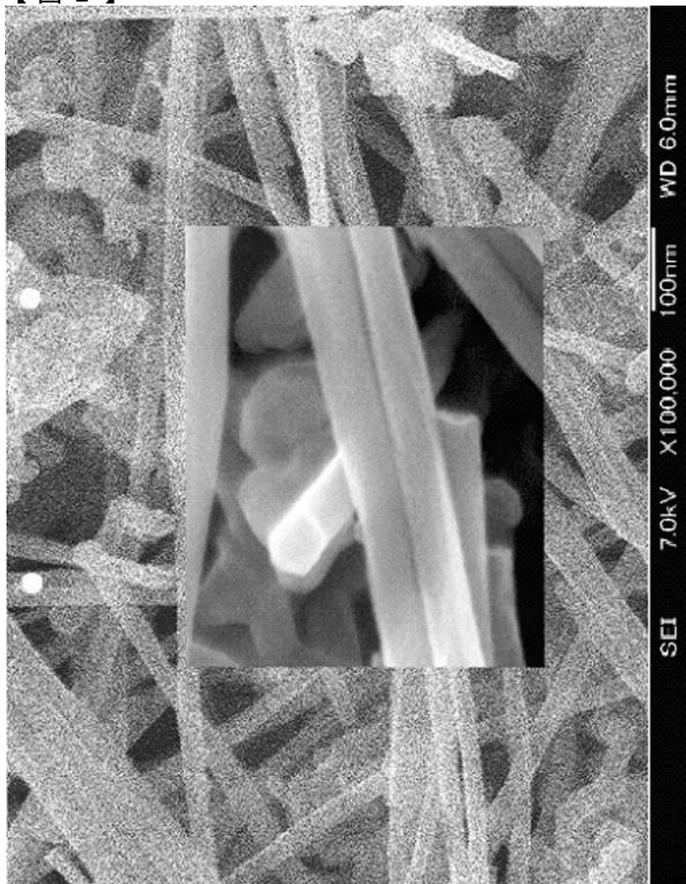
【 図 10 】



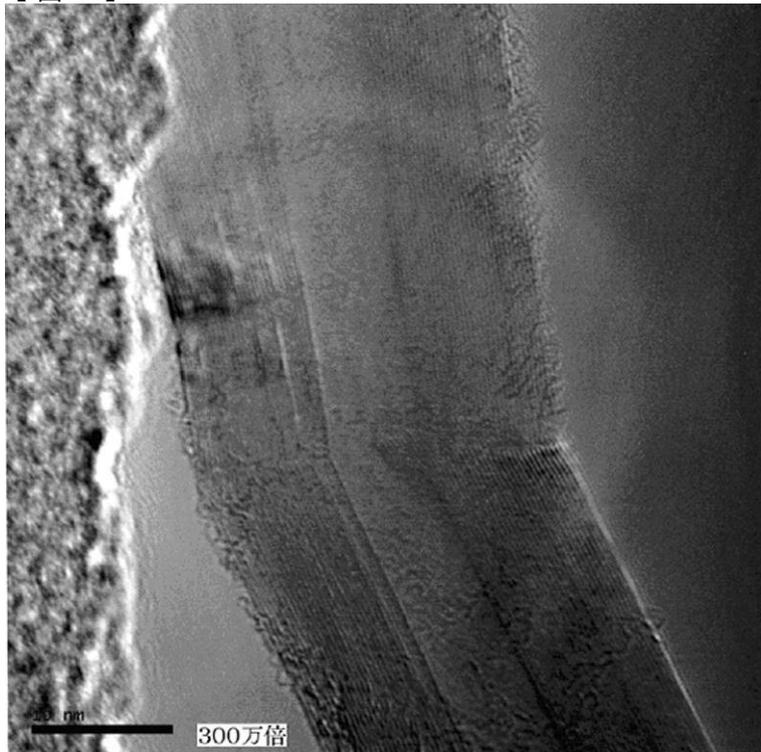
【 図 1 】



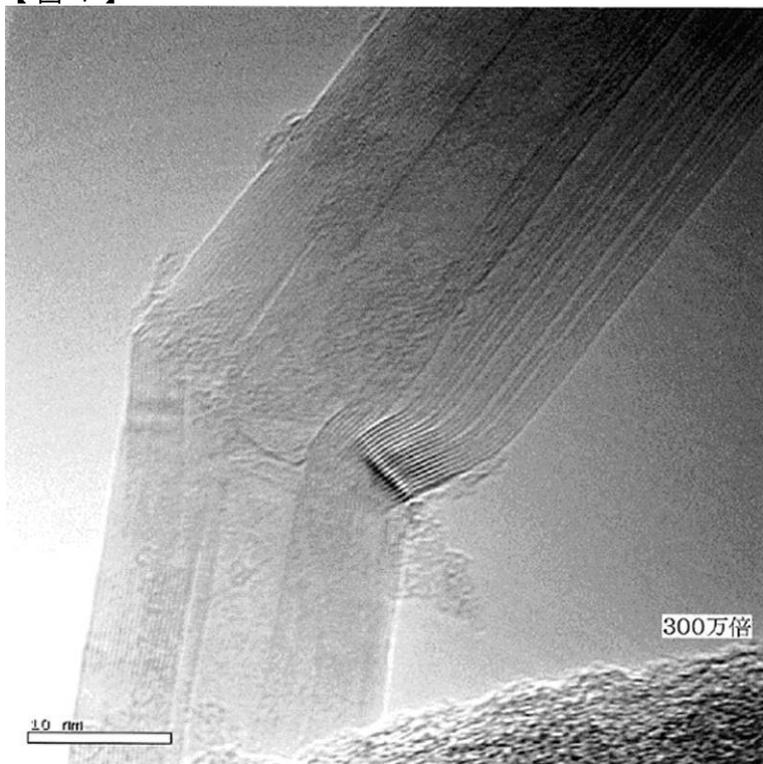
【 図 2 】



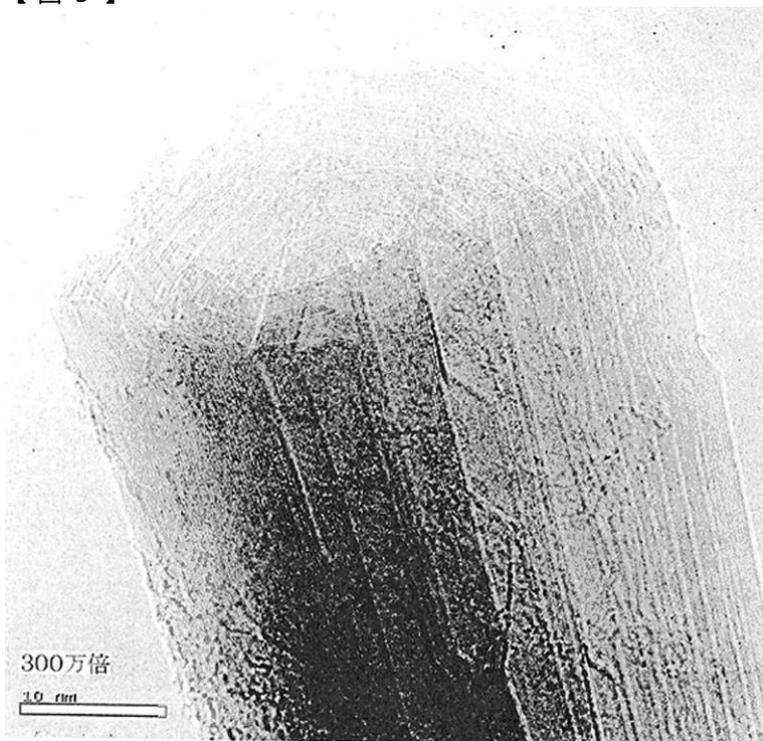
【 図 3 】



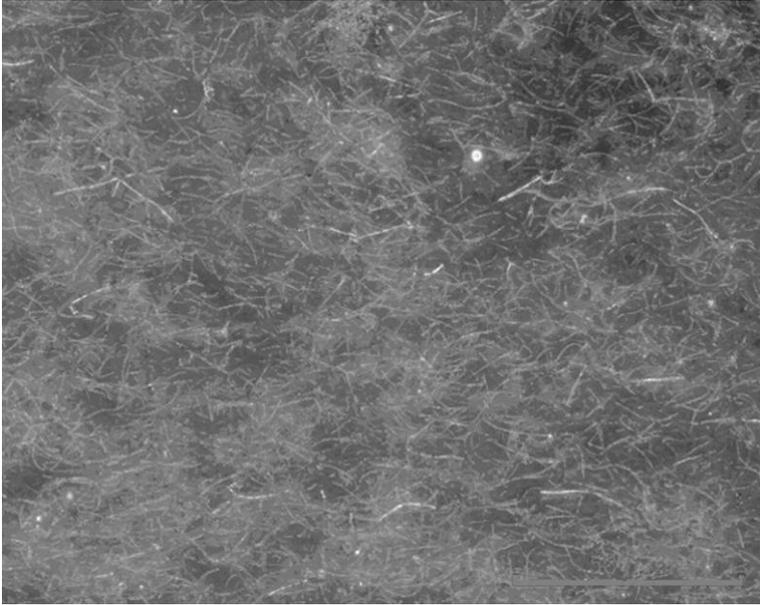
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 1 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 大里 一弘

東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産ナノテク研究所内

審査官 穴吹 智子

(56)参考文献 国際公開第01/077423(WO, A1)

特開昭49-32893(JP, A)

特開平7-150419(JP, A)

特開平8-217591(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F 1/00~6/96

D01F 9/00~13/04

C01B 31/02 101