

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02818304.5

[51] Int. Cl.

*D01F 9/12 (2006.01)*  
*D06M 11/73 (2006.01)*  
*C01B 31/02 (2006.01)*  
*C08K 9/02 (2006.01)*  
*C08K 7/24 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007年6月13日

[11] 授权公告号 CN 1321232C

[22] 申请日 2002.9.17 [21] 申请号 02818304.5

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 20 [33] JP [31] 328391/2001

[32] 2002. 7. 1 [33] US [31] 60/392,428

[86] 国际申请 PCT/JP2002/009521 2002.9.17

[87] 国际公布 WO2003/027368 英 2003.4.3

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.18

[73] 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

共同专利权人 独立行政法人产业技术综合研究所

[72] 发明人 森田利夫 山本龙之 井上齐

大嶋哲 湯村守雄

[56] 参考文献

JP60-54999A 1985.3.29

JP2778434B2 1998.7.23

US4572813A 1986.2.25

US4663230A 1987.5.5

JP61-70014A 1986.4.10

JP60-27700A 1985.2.12

Formation of nodulated vapor grown carbon fiber Jyh. ming Ting, B. C, Lan, CARBON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEWYORK, NY, US, Vol. 38 No. 14 2000

审查员 郝志国

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 黄革生

权利要求书1页 说明书11页 附图5页

[54] 发明名称

细碳纤维混合物及其组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种通过蒸气生长方法生产的细碳纤维混合物，它包含细碳纤维，其中该纤维的每根纤维丝的外径为1-500nm，纵横比为10-15000，并且包括沿其中心轴扩展的中空空间和由多层碳层构成的多层鞘型结构；以及还包含非纤维状碳如薄片状碳、粒状碳或片状碳。本发明还涉及包含树脂或橡胶和如上所述的细碳纤维混合物的组合物。本发明还涉及包含所述组合物的导电性制品或滑动制品。

1、一种通过蒸气生长方法生产的细碳纤维混合物，它包含细碳纤维，其中该纤维的每根纤维丝的外径为 1-200nm，纵横比为 10-15000，并且包括沿其中心轴扩展的中空空间和由多层碳层构成的多层鞘型结构；以及还包含为薄片状碳或片状碳的非纤维状碳。

2、根据权利要求 1 所述的细碳纤维混合物，其中细碳纤维与非纤维状碳的质量比为 10:90 至 95:5。

3、根据权利要求 1 所述的细碳纤维混合物，其中非纤维状碳的尺寸是细碳纤维直径的 0.1-500 倍。

4、根据权利要求 2 所述的细碳纤维混合物，其中非纤维状碳的尺寸是细碳纤维直径的 0.1-500 倍。

5、根据权利要求 1-4 任一项所述的细碳纤维混合物，其中薄片状或片状非纤维状碳的厚度是细碳纤维直径的 0.01-0.5 倍。

6、根据权利要求 1-4 任一项所述的细碳纤维混合物，其中细碳纤维具有分枝。

7、根据权利要求 5 所述的细碳纤维混合物，其中细碳纤维具有分枝。

8、根据权利要求 1-4 任一项所述的细碳纤维混合物，其中至少部分非纤维状碳与细碳纤维连接。

9、根据权利要求 5 所述的细碳纤维混合物，其中至少部分非纤维状碳与细碳纤维连接。

10、根据权利要求 6 所述的细碳纤维混合物，其中至少部分非纤维状碳与细碳纤维连接。

11、根据权利要求 7 所述的细碳纤维混合物，其中至少部分非纤维状碳与细碳纤维连接。

## 细碳纤维混合物及其组合物

### 相关申请的交叉参考

本申请是根据 35 U. S. C. § 111(a) 递交的申请, 根据 35 U. S. C. § 119(e) (1) 要求临时申请 60/393,428 的申请日的权益, 临时申请 60/393,428 是根据 35 U.S.C. § 111(b) 于 2002 年 7 月 1 日递交的申请。

### 技术领域

本发明涉及含有非纤维状碳如薄片状碳、粒状碳或片状碳的细碳纤维混合物; 更具体而言涉及具有优异的导电性、导热性和摩擦特性的细碳纤维, 以及含有该细碳纤维的树脂或橡胶组合物。

### 背景技术

碳纤维由于其优异的性能如高强度、高弹性模量和高导电性而用于各种复合材料中。由于用作碳材料的碳纤维除具有优异的导电性外还具有优异的机械性能, 因此碳纤维已用于各种领域。近些年来, 随着电子技术的发展, 碳纤维已经认为是在用于生产电磁波屏蔽材料或抗静电材料的导电性树脂中有前途的填料, 并且已经认为是可用于静电涂料的填料, 它可引入树脂中。另外, 由于碳纤维的化学稳定性、热稳定性和细结构, 碳纤维已经被认为是用于例如平面显示的有前途的场致发射材料。另外, 碳纤维还被认为是用于例如电刷和各种电阻器的有前途的耐磨导电材料。

传统碳纤维, 即有机碳纤维通过将有机纤维如 PAN 纤维、沥青纤维或纤维素基纤维进行热处理和碳化而生产。当该碳纤维用作纤维增强复合材料中的填料时, 为了增加碳纤维与材料基质之间的接触面积, 理想的是降低纤维的直径或增加纤维的长度。结果, 对复合材料的增强效果得以强化。

为了改进碳纤维与基质之间的粘结，碳纤维理想的是具有粗糙表面而不是光滑表面。因此，将碳纤维进行表面处理；例如将碳纤维通过于高温下暴露在空气中而氧化，或者将碳纤维的表面进行涂覆。

然而，传统上具有小直径的碳纤维已经不可能生产，因为它的原料、即有机纤维丝的直径为约 5-10 $\mu\text{m}$ 。此外，还有对传统碳纤维的长径比(即纵横比)的限制。因此，对开发具有小直径和高纵横比的碳纤维有迫切需要。

当将碳纤维引入用于生产汽车身的树脂中或引入用于生成电子元件的树脂或橡胶中时，碳纤维必须具有与金属相当的导电性。因此，为了满足对各种导电漆和导电树脂的要求，要求用作填料材料的碳纤维具有改进的导电性。

为了改进碳纤维的导电性，必须将碳纤维进行石墨化。因此，通常将碳纤维于高温下进行石墨化。然而，即使当碳纤维进行那样的石墨化时，碳纤维也未能获得与金属相当的导电性。因此，当将碳纤维用于前述材料时，为了弥补碳纤维的低导电性，必须将大量碳纤维引入该材料中。结果，该材料的可使用性和机械性能被削弱。鉴于前述原因，产生了对碳纤维导电性的进一步改进以及通过降低碳纤维直径而增强其强度的需要。

在 20 世纪 80 年代后期，对通过与用于生产前述有机碳纤维的方法不同的方法生产的蒸气生长碳纤维(下文缩写为“VGCF”)进行了研究。

VGCF 已知通过例如烃气体在气相中在有机过渡金属催化剂存在下的热分解而生产。通过该方法，可生产直径为几百 nm 至 1 $\mu\text{m}$  的碳纤维。

公开了各种生产 VGCF 的方法，这包括如下方法：其中将用作原料的有机化合物如苯和用作金属催化剂的有机过渡金属化合物如二茂铁和载气一起引入高温反应炉中从而生产载于基质上的 VGCF 的方法(见日本专利申请公开号 60-27700)；其中 VGCF 以分散态生产的方法(日本专利申请公开号 60-54998)；以及其中 VGCF 在反应炉壁上生长的方法(日本专利号 2778434)。

前述方法可生产具有较小直径和高纵横比的碳纤维，该碳纤维具有优异的导电性，并且适于用作填料材料。因此，大规模生产直径为约

100-200nm 且纵横比为约 10-500 的碳纤维，并将其在树脂中用作例如导电的填料材料或在铅蓄电池中用作添加剂。

VGCF 丝的形状和晶体结构方面的特性得以保留。VGCF 丝具有圆柱结构，其包括位于其中心部分的非常小的中空空间和多个在该中空空间周围生长以形成同心环的碳六边形网络层。

Iijima 等人已发现了多层碳纳米管，它是直径小于 VGCF 的一类碳纤维，它通过在氩气中的电弧放电而蒸发碳电极而在烟煤中生产。该多层碳纳米管的直径为 1-30nm，它是结构与 VGCF 丝类似的细碳纤维丝，即该管具有圆柱结构，其包括位于其中心部分的沿着该丝扩展的中空空间和多个在该中空空间周围生长以形成同心环的碳六边形网络层。

然而，上述通过电弧放电来生产纳米管的方法尚未投入实践，因为该方法不适合大规模生产。

同时，认为通过蒸气生长方法生产具有高纵横比和高导电性的碳纤维是可行的，因此已经尝试改进用于生产具有较小直径的碳纤维的蒸气生长方法。例如，美国专利号 4663230 和日本专利公开号 3-64606 公开了直径为约 3.5-70nm 且纵横比为 100 或更高的石墨型圆柱碳原纤。该碳原纤具有这样的结构，其中多层规则排列的碳原子连续同心地排列在原纤的圆柱轴周围，每层的 C-轴基本垂直于圆柱轴。原纤整体不包括通过热分解沉积的热碳罩面层，并且该原纤具有光滑的表面。

日本专利申请公开号 61-70014 公开了直径为 10-500nm 且纵横比为 2-30000 的碳纤维，该纤维通过蒸气生长方法来生产。根据该出版物，通过热分解得到的碳层的厚度为该碳纤维直径的 20% 或更小。

当将通过上述蒸气生长方法生产的细碳纤维用作用于生产具有往复电接触点并涉及摩擦或散热的电子产品如电刷和变阻器的导电性材料时，产生了对碳纤维的摩擦特性、导电性和导热性的进一步改进的需要。

本发明的目的是提供一种以大规模生产的细碳纤维，该碳纤维的直径为 500nm 或更小，纵横比为 10-15000，并具有例如优异的摩擦特性、导电性和导热性。

## 发明内容

为了实现前述目的，本发明提供：

(1) 一种通过蒸气生长方法生产的细碳纤维混合物，它包含细碳纤维，其中该纤维的每根纤维丝的外径为 1-500nm，纵横比为 10-15000，并且包括沿其中心轴扩展的中空空间和由多层碳层构成的多层鞘型结构；以及还包含非纤维状碳如薄片状碳、粒状碳或片状碳。

(2) 根据(1)的细碳纤维混合物，其包含薄片状或片状非纤维状碳。

(3) 根据(1)或(2)的细碳纤维混合物，其中粒状碳包含中空空间或位于其内部的金属或金属化合物。

(4) 根据(1)-(3)的细碳纤维混合物，其中细碳纤维与非纤维状碳的质量比为 10:90 至 95:5。

(5) 根据(1)-(4)的细碳纤维混合物，其中非纤维状碳的尺寸为细碳纤维直径的 0.1-500 倍。

(6) 根据(1)-(5)的细碳纤维混合物，其中薄片状或片状非纤维状碳的厚度为细碳纤维直径的 0.01-0.5 倍。

(7) 根据(1)-(6)的细碳纤维混合物，其中细碳纤维具有分枝。

(8) 根据(1)-(7)的细碳纤维混合物，其中至少部分非纤维状碳与细碳纤维连接。

(9) 一种包含树脂或橡胶和如(1)-(8)所述的细碳纤维混合物的组合物。

(10) 一种包含如(9)所述的组合物的导电性制品。

(11) 一种包含如(9)所述的组合物的滑动制品。

## 附图说明

图 1 是表示用于生产实施例的细碳纤维的设备的示意图。

图 2 显示实施例的细碳纤维的透射电镜显微照片。

图 3 显示实施例的细碳纤维的透射电镜显微照片。

图 4 显示实施例的细碳纤维的透射电镜显微照片。

图 5 显示实施例的细碳纤维的透射电镜显微照片。

## 本发明的最佳实施方式

下面将详细描述本发明。

为了获得细碳纤维，该纤维的每根纤维丝的外径为 500nm 或更小且具有高导电性，本发明人对蒸气生长的细碳纤维(VGCF)的生产条件进行了广泛研究，并发现含有细碳纤维和非纤维状碳的细碳纤维混合物—该混合物尚不已知—在特定生产条件下生产，以及该细碳纤维混合物是具有高导电性、优异的摩擦特性和优异的导热性的碳纤维材料。本发明的细碳纤维混合物是一种含有在生产蒸气生长的细碳纤维(VGCF)的过程中产生的非纤维状碳的碳纤维混合物。

下面将描述本发明的细碳纤维混合物。

与传统细碳纤维相同，本发明的细碳纤维混合物中含有的细碳纤维的每根纤维丝的直径为约 1-500nm，优选 5-200nm，纵横比为 10-15000，优选 10-10000，并且该纤维丝具有沿其中心轴扩展的中空空间和由多层碳层构成的多层鞘型结构，其中这些碳层形成同心环。本发明的细碳纤维混合物中含有的细碳纤维丝沿该纤维丝或在该纤维丝的末端具有球形部。此外，该细碳纤维可具有分枝。

本发明的细碳纤维混合物的特有特征在于该混合物含有通过蒸气生长方法生产的细碳纤维并且还含有在生产该碳纤维的同时通过蒸气生长方法生产的非纤维状碳。

可以想像得到的是，非纤维状碳在某些生产条件下在通过蒸气生长方法生产细碳纤维的过程中产生。例如，当用作促进剂的硫化合物的量不足时，细碳纤维生长不充分，而非纤维状碳如薄片状碳、粒状碳或片状碳生长。术语“非纤维状碳”包括薄片状碳、粒状碳和片状碳。该非纤维状碳的尺寸是同时生产的细碳纤维的直径的约 0.1-500 倍。具体而言，粒状碳假定是相对各向同性的形状，并且在三维方向上的尺寸为细碳纤维的直径的约 0.1-50 倍；片状碳是薄物质，并且在二维方向上的尺寸为细碳纤维直径的约 20-500 倍；以及薄片状碳是薄物质，并且在二维方向上的尺寸为细碳

纤维直径的约 1-50 倍。薄片状碳或片状碳的厚度不能通过使用透射电子显微镜来测量，但认为是细碳纤维直径的约 0.01-0.5 倍。

由于非纤维状碳如薄片状碳、粒状碳或片状碳通过蒸气生长方法来生产，因此该非纤维状碳的整个表面被碳层以较规则的方式覆盖。非纤维状碳的晶体结构明显不同于具有碎裂表面的碳纤维碎片的结构。非纤维状碳如薄片状碳、粒状碳或片状碳与所谓的碳黑在尺寸和碳晶体结构方面不同。不必说，非纤维状碳不同于无定形碳。

粒状碳可能具有在其内部含有空腔的结构。粒状碳的空腔被认为是粒状碳(即非纤维状碳)通过细碳纤维在碳纤维生长过程中变形而产生的证据。在某些情况下，非纤维状碳纤维在其空腔中含有无定形碳或金属化合物(例如金属催化剂化合物如碳化物)。可以想像得到的是，由于存在这种催化剂物质，非纤维状碳在细碳纤维生长的过程中产生；或者由于非纤维状碳通过碳的异常生长而变形，该催化剂物质嵌入非纤维状碳中。在某些情况下，将嵌入非纤维状碳中的催化剂物质气化并在燃烧步骤中消失。然而，可以想像得到的是，完全嵌入非纤维状碳中的催化剂物质未消失，并倾向于保留在其中。

片状碳被认为是通过在气相中晶核周围的碳在细碳纤维表面上沉积而形成，不涉及催化剂物质。

前述非纤维状碳如薄片状碳、粒状碳或片状碳在细碳纤维通过蒸气生长方法生产的同时而产生。一般而言，细碳纤维和非纤维状碳分开存在。然而，取决于生产过程之中或之后的条件，至少部分非纤维状碳可能沉积在细碳纤维上。

本发明的细碳纤维混合物尚未通过用于生产细碳纤维的传统蒸气方法来生产；即认为该细碳纤维混合物是新颖的。具体而言，含有预定量或更多的在生产细碳纤维的同时产生的薄片状碳或片状碳的蒸气生长细碳纤维混合物是新颖的。

不象传统细碳纤维，本发明的细碳纤维混合物含有非纤维状碳。因此，与通过蒸气生长方法生产的细碳纤维相比，该细碳纤维混合物具有改进的



导电性、导热性和摩擦特性。

当本发明的细碳纤维混合物含有至少5质量%、优选5-95质量%、更优选10-70质量%、非常更优选10-50质量%的非纤维状碳时，由于非纤维碳的结构特征，更有效地得到前述效果。

由于本发明的细碳纤维混合物中含有的细碳纤维的每根纤维丝都较长，并且外径为1-500nm，纵横比为10-15000，因此可将碳纤维混合物作为填料大量引入材料中，该碳纤维混合物具有优异的增强效果。

下面将描述生产本发明的细碳纤维混合物的优选方法。

一般而言，本发明的细碳纤维可通过在过渡金属催化剂存在下热分解有机化合物、特别是烃而生产。优选将所得的细碳纤维于900-1300℃下进行热处理以除去沉积在该纤维表面上的焦油等。通常将所得的细碳纤维通过于2000-3500℃下、优选于2500-3500℃下的进一步热处理而石墨化。

也就是说，细碳纤维可通过在过渡金属催化剂存在下热分解有机化合物、特别是烃而生产。

可用作碳纤维的原料的有机化合物的实例包括有机化合物，例如苯、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、萘、菲、环戊烷、环戊烯和环己烷；汽油；煤油；气体如CO、天然气、甲烷、乙烷、乙烯、乙炔和丁二烯；及其混合物。在这些当中，特别优选芳族化合物如苯、甲苯和二甲苯。

有机过渡金属化合物含有作为催化剂的过渡金属，并且是含有作为过渡金属的属于元素周期表IVa、Va、VIa、VIIa或VIII族的金属的有机化合物。优选有机过渡金属化合物如二茂铁或二茂镍。作为催化剂的有机过渡金属化合物引入有机化合物中的量基于该有机化合物的碳含量计为0.01-15质量%，优选0.03-10质量%，更优选0.1-5质量%。

本发明人发现，当适当确定和调节反应器的形式、反应体系、反应条件、有机化合物和用作催化剂的有机过渡金属化合物的类型和用量以及促进剂的类型和用量时，可生产具有球形部的本发明的细碳纤维。

为了实现本发明的目的，优选将选自苯、甲苯、乙炔、乙烯、丁二烯及其混合物的有机化合物与选自二茂镍和二茂铁的有机过渡金属化合物联

合使用。更优选联合使用苯和二茂铁。

在本发明中，促进剂不限于硫化合物。然而，当采用硫化合物作为促进剂时，与生产传统碳纤维相比硫化合物的用量提高，本发明的细碳纤维混合物可以特别有利的方式生产。对于硫化合物的类型没有特别限制，只要该硫化合物可溶于用作碳源的有机化合物中即可。可使用的硫化合物的实例包括噻吩、硫醇和无机硫。硫化合物的量基于所有有机化合物(即碳原料如烃)计为 3-10 质量%，优选 4-10 质量，更优选 4-8 质量%。当硫化合物的量低于 3 质量%时，细碳纤维生长得快，难以得到非纤维状碳。相反，当硫化合物的量高于 10 质量%时，细碳纤维生长得慢，不能有效地得到足量的碳纤维。

传统上尚未公知的是，当适当确定和调节反应体系，特别是有机化合物和用作催化剂的有机过渡金属化合物的类型和用量以及促进剂的类型和用量时，可生产具有特定组成的细碳纤维混合物。另外，尚未公知使用本发明的细碳纤维混合物。因此，具有由本发明提供的新颖结构的细碳纤维混合物可工业应用。

将典型还原气体如氢气用作载气。优选将载体预先加热至 500-1300℃。预热载气的原因是为了产生用作催化剂的金属，并同时提供通过在反应过程中热分解碳化合物得到的碳源，以使反应即刻进行，从而生产细碳纤维。对于将载气与用作原料的碳化合物混合的情况，当载气的温度低于 500℃时，该原料不易于热分解。相反，当载气的温度超过 1300℃时，碳纤维沿其径向生长，并且纤维的直径趋于变大。

载气的用量基于 1.0 摩尔份用作碳源的有机化合物计适当地为 1-70 摩尔份。所生产的碳纤维的直径可通过改变碳源与载气之间的比例来调节。

碳纤维的原料通过将有机过渡金属化合物和用作促进剂的硫化合物溶于用作碳源的有机化合物中而制备。可通过使用载气而将原料以液体形式喷射到反应炉中。另外，可通过使用吹扫用气体(即部分载气)而将原料气化，之后，将如此气化的原料供入反应炉中，从而使反应进行。为了生产小直径的碳纤维，优选将原料气化，并然后供入反应炉中。

通常将立式电炉用作反应炉。反应炉的温度为 800-1300℃，优选为 1000-1300℃。将原料流体与载气的混合物或者气化的原料与载气的混合物供入加热到预定温度的反应炉中，以使反应进行，从而生产碳纤维。

将供入到反应炉中的原料气按如上所述热分解，将有机化合物用作碳源，过渡金属颗粒(即催化剂)由有机过渡金属化合物产生，以及细碳纤维在用作晶核的过渡金属颗粒周围生长。在细碳纤维的生长过程中，在特定反应条件(特别是在其中硫化物量提高的反应条件下)，细碳纤维的生长部分受阻，以及生长含有金属催化剂的粒状碳或颗粒，从而生产本发明的细碳纤维混合物。

优选将所得的细碳纤维混合物于 900-1500℃下在惰性气体如氮气或氢气的气氛中进行热处理，并然后于 2000-3500℃下进一步进行热处理；或者作为选择，甚至更优选将所生长的细碳纤维的混合物于 2000-3500℃下在惰性气体气氛中进行热处理。

可将如此生长的细碳纤维的混合物或者已于 900-1500℃下在惰性气体气氛中进行热处理的细碳纤维混合物与硼化合物如碳化硼( $B_4C$ )、氧化硼( $B_2O_3$ )、元素硼、硼酸( $H_3BO_3$ )或硼酸盐混合，并然后于 2000-3500℃下在惰性气体气氛中进一步进行热处理。对添加到细碳纤维混合物中的硼化合物的量没有特别限制，因为硼化合物的量因该硼化合物的化学性质和物理性质而异。例如，当使用碳化硼( $B_4C$ )时，碳化硼的用量基于整个细碳纤维混合物计为 0.05-10 质量%，优选 0.1-8 质量%，更优选 0.5-5 质量%。

### 实施例

下面将通过实施例来描述本发明。

#### (实施例)

如图 1 示意所示，用于加入已在原料气化装置 5 中气化的原料的原料进料管 4 和载气进料管 6 设置在立式加热炉 1(内径:170mm,长度:1500mm)的顶部。

将含有二茂铁(4 质量%)和噻吩(5 质量%(折算成原子硫为 1.9 质量%))的苯气化，将气化产物以 15g/分钟的速率经由原料进料管 4 供入，同时将

该产物的温度保持为 200℃，并将用作载气的氢气以 180 升/分钟的速率供入，从而使反应进行。

将通过上述反应生产的细碳纤维于 1300℃ 下在氩气(Ar)气氛中进行热处理。将如此处理的细碳纤维于 2800℃ 下在 Ar 气氛中进一步进行热处理，从而生产细碳纤维混合物(经热处理的质量产率：90%)。

图 2-5 显示如此生产的细碳纤维混合物的不同部位的透射电镜显微照片。图 2-5 各图中所示的碳纤维混合物中含有的细碳纤维具有沿其中心轴扩展的中空空间和由多层碳层构成的多层鞘型结构。该细碳纤维的外径为 5-200nm，纵横比为 2000 或更高。

图 2 显示基本呈圆形的碳粒，以及细碳纤维丝。每根细碳纤维丝的直径为约 5-20nm，并且每个碳粒的尺寸为约 5-50nm。碳粒在其内部具有空腔。碳粒相互粘附或沉积在细碳纤维丝的表面。

图 3 表示图 2 所示的碳粒。图 3 中所示的碳粒在其内部含有金属或金属化合物。

如图 4 所示，在细碳纤维丝之间存在碳片(碳膜)。每个碳片的尺寸为约 100nm × 约 100nm 至约 10000nm × 约 10000nm。这些片大范围存在于细碳纤维丝之间。每个片的厚度不清楚。尽管认为薄碳片的厚度小于细碳纤维丝的直径，但可能存在厚度大于纤维丝直径的碳片。薄片状碳具有发达的碳晶体结构，并且具有多层结构。

同时，片状碳具有无定形结构，并且具有不充分发展的碳晶体结构。

图 5 显示于 1300℃ 下已进行热处理的细碳纤维的透射电镜照片。如图 5 所示，大量碳粒相互粘附在一起，形成附聚体。

(对比例)

如图 1 示意所示，用于加入已在原料气化装置 5 中气化的原料的原料进料管 4 和载气进料管 6 设置在立式加热炉 1(内径:170mm,长度:1500mm)的顶部。

将含有二茂铁(4 质量%)和噻吩(0.5 质量%(折算成原子硫为 0.4 质量

%)的苯气化,将气化产物以 15g/分钟的速率经由原料进料管 4 供入,同时将该产物的温度保持为 200℃,并将用作载气的氢气以 180 升/分钟的速率供入,从而使反应进行。

将通过上述反应生产的细碳纤维于 1300℃下在氩气(Ar)气氛中进行热处理。将如此处理的细碳纤维于 2800℃下在 Ar 气氛中进一步进行热处理,从而生产细碳纤维混合物(经热处理的质量产率: 90%)。

在透射电子显微镜下的观测发现,对比例的细碳纤维具有与实施例的细碳纤维混合物中含有的细碳纤维相同的结构,不同的是对比例的细碳纤维具有均一直径,并且不含非纤维状碳。

#### (复合材料的制备)

由聚缩醛以及实施例和对比例的每种细碳纤维制备复合材料,并将所得的复合材料根据 JIS-K-7125(摩擦系数)和 JIS-K-7194(体积电阻率)进行测定。结果示于表 1 中。

表 1

细碳纤维	实施例 1	对比例 1
加入量(质量%)	15	15
摩擦系数(-)	0.12	0.2
体积电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$10^0$	$10^0$

由表 1 可见,当适当选择反应条件时,形成了非纤维状碳和细碳纤维,由树脂和所得的细碳纤维混合物制备的复合材料具有优异的摩擦特性。

#### 工业应用性

根据本发明,可提供含有非纤维状碳和细碳纤维的细碳纤维混合物,其中该纤维的每根纤维丝的外径为 1-500nm,纵横比为 10-15000,其中该细碳纤维不同于传统碳纤维或蒸气生长的碳纤维。该细碳纤维混合物可用作例如导电材料、导热材料、电力滑动材料、电力摩擦材料等中使用的填料材料,并且可用于电力设备部件、汽车部件和机械部件。

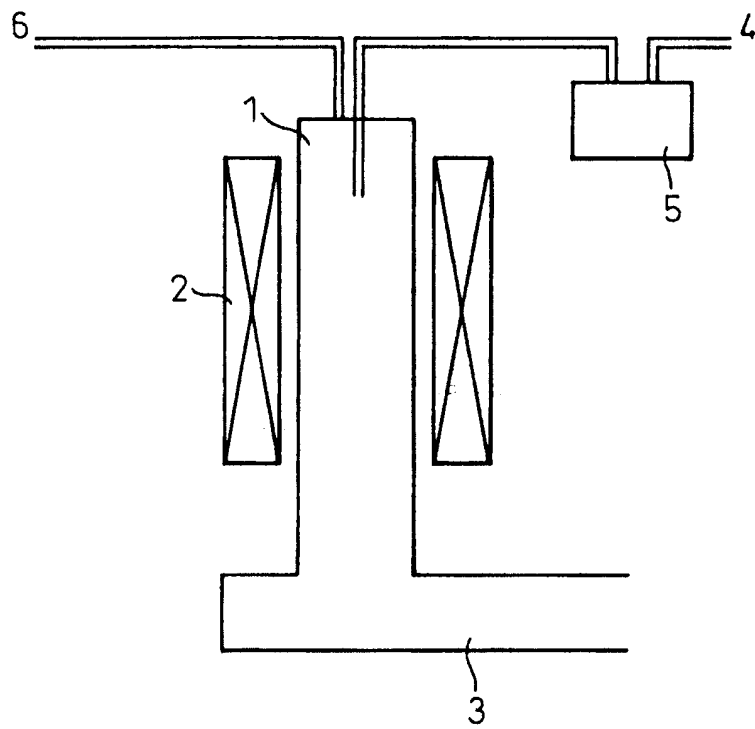


图 1

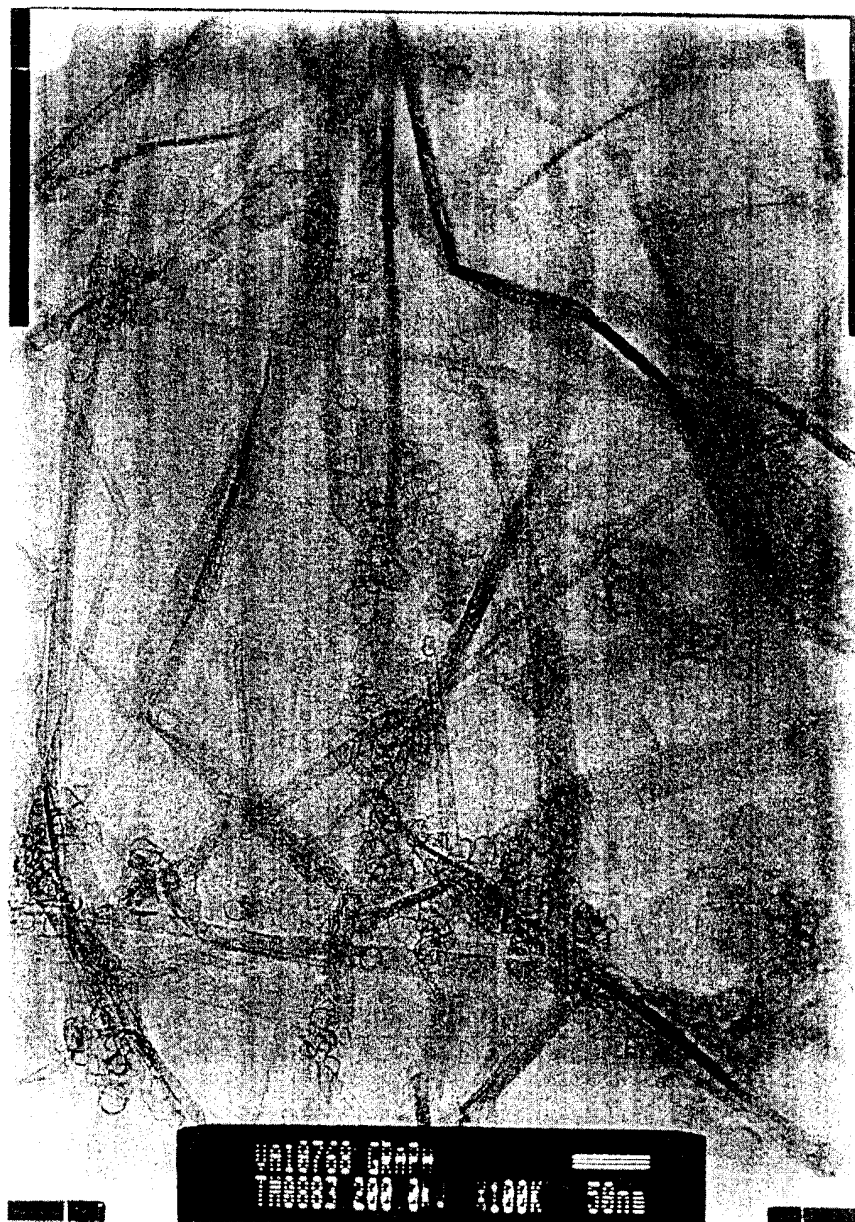


图 2



图 3





图 4



图 5