



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201020351 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：098124088

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 16 日

(51)Int. Cl.：

*D01F9/127 (2006.01)*

*C08K7/04 (2006.01)*

*C08K3/00 (2006.01)*

*C08L101/00 (2006.01)*

(30)優先權：2008/07/16

日本

2008-185270

(71)申請人：保土谷化學工業股份有限公司 (日本) HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：單佳義 (JP)；鈴木淳 (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：21 共 83 頁

(54)名稱

碳纖維的集合體、其製造方法、及含有此等之複合材料

CARBON FIBROUS CLUSTER, METHOD FOR PRODUCING THEREOF, AND COMPOSITION INCLUDING THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種碳纖維的集合體，其係藉由化學氣相成長法獲得之碳纖維集合體，該碳纖維集合體之特徵為具有複數之粒狀部，且複數之前述碳纖維分別獨立地自該複數粒狀部之個別粒狀部延伸出而整體呈現為三次元擴展，且自其一粒狀部延伸出之複數碳纖維之至少一部份藉由與其他粒狀部結合之樣態，使至少部份具有該碳纖維之立體的網絡狀構造，連結二個該粒狀部之碳纖維之平均長度為 3.0~20.0 $\mu$ m，測定構成該碳纖維集合體之碳纖維外徑分佈之際之變動係數 CV ( (標準偏差/平均值)  $\times$  100 ) 為 30% 以下。該碳纖維集合體係分散性良好，且導電性等之偏差小，藉由少量添加，在不損及基質 (matrix) 特性之下，可提高電氣特性、機械特性、熱特性等物理特性之碳纖維集合體。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201020351 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：098124088

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 16 日

(51)Int. Cl.：

*D01F9/127 (2006.01)*

*C08K7/04 (2006.01)*

*C08K3/00 (2006.01)*

*C08L101/00 (2006.01)*

(30)優先權：2008/07/16

日本

2008-185270

(71)申請人：保土谷化學工業股份有限公司 (日本) HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：單佳義 (JP)；鈴木淳 (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：21 共 83 頁

(54)名稱

碳纖維的集合體、其製造方法、及含有此等之複合材料

CARBON FIBROUS CLUSTER, METHOD FOR PRODUCING THEREOF, AND COMPOSITION INCLUDING THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種碳纖維的集合體，其係藉由化學氣相成長法獲得之碳纖維集合體，該碳纖維集合體之特徵為具有複數之粒狀部，且複數之前述碳纖維分別獨立地自該複數粒狀部之個別粒狀部延伸出而整體呈現為三次元擴展，且自其一粒狀部延伸出之複數碳纖維之至少一部份藉由與其他粒狀部結合之樣態，使至少部份具有該碳纖維之立體的網絡狀構造，連結二個該粒狀部之碳纖維之平均長度為 3.0~20.0 $\mu$ m，測定構成該碳纖維集合體之碳纖維外徑分佈之際之變動係數 CV ( (標準偏差/平均值)  $\times$  100 ) 為 30% 以下。該碳纖維集合體係分散性良好，且導電性等之偏差小，藉由少量添加，在不損及基質 (matrix) 特性之下，可提高電氣特性、機械特性、熱特性等物理特性之碳纖維集合體。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於纖維之外徑分佈陡峭之碳纖維集合體，其製造方法以及含有該等之複合材料。詳細而言，本發明係關於具有使複數之碳纖維分別獨立地自粒狀部延伸出而整體呈現為三次元擴展之碳纖維之集合體，可利用作為提高樹脂、陶瓷、金屬等材料之電特性、機械特性、熱特性等物理特性用之添加劑，或者適用作為提高燃料、潤滑劑等液體之電特性、熱特性等物理特性之添加劑，該碳纖維之集合體容易均一分散，尤其在樹脂之射出成形中，可添加該碳纖維之集合體使成形品之表面與內部之導電性均一或使射出成形品之各種物理特性得以更安定地發揮之添加劑之碳纖維集合體。若舉其一例，係本發明之碳纖維集合體可用與成形導電性等之偏差少之複合材料。又本發明係提供一種碳纖維之集合體，其特徵為該碳纖維集合體係以三次元擴展並伸長，且纖維之外徑分佈陡峭，以及係提供其製造方法以及含有該等之複合材料。

### 【先前技術】

碳纖維自以往以來由於其具有優異之力學特性、高的導電性、高的導熱性等特性，因此被作為添加填料用於各種複合材料中。

另一方面，近年來，由於各種材料要求更高的功能性，因此需要能在不損及由樹脂、陶瓷、金屬等材料所成之

基質之特性下可大幅度改善電特性、機械特性、熱特性等物性之添加劑，另外亦需要可提高燃料油、潤滑劑等液體之物性之添加劑等。

可是，作為碳纖維，以碳奈米管（以下亦稱為「CNT」）為代表之碳集合體等之細微碳纖維已於各種領域中受到矚目。

構成碳奈米集合體之石墨層通常具有規則正六員環排列構造，其係除了其特異電性質以外，亦具有化學、機械及熱安定之性質的物質。據此，例如若將該細微碳纖維均一地分散調配在各種樹脂、陶瓷、金屬等固體材料，或者燃料油、潤滑油等液體材料中，藉此可產生上述之物性，則其作為添加劑之用途將可被期待。

過去，CNT 或細微碳纖維之大量生產技術之開發、高純度及其分離・純化等課題受到重視，又多係表面改質或分散技術、應用開發等。然而，CNT 與細微碳纖維之技術開發最大課題為可大量合成可在複合材料中容易均一分散之 CNT 之技術。迄今為止，尚未充分解決的理由係由於 CNT 與細微碳纖維之構造具有多樣性之故。CNT 與一般分子不同，有粗細（外徑）、長度、非對掌性（Chirality）或空間構造等之特異特性變數，該等變數預計可在合成階段可被控制。然而，奈米等級之合成控制在現狀難以充分進行。以下為關於代表性 CNT 及微細碳纖維之報告。

專利文獻 1 揭示一種樹脂組成物，其含有使 3.5~70nm 外徑之碳單絲相互絡合所成之凝集體，該凝集體之

最大直徑為 0.25mm 以下，直徑為 0.10~0.25mm。又，由專利文獻 1 中之實施例等之記載可瞭解，此碳單絲凝集體之最大直徑、外徑等之數值係調配於樹脂之前之凝集體特性值。

又，專利文獻 2 中揭示一種複合體，其係 50~5000nm 外徑之碳纖維凝集體，係將纖維彼此接點藉由碳質物予以固著之大小為 5 $\mu$ m~500 $\mu$ m 之集合體作為主體之碳纖維材料調配於基質中所成之複合體。於此專利文獻 2 中，集合體之大小等數值亦為調配至樹脂之前之特性值。

藉由使用此等碳纖維凝集體於樹脂基質中之分散性比較大塊混合時之分散性有某種程度上之提高。然而，於專利文獻 1 中所記載之凝集體，係藉由例如以震動球磨機等對碳單絲施以剪切力之分散處理所得者，但由於體積密度高，故作為以少量添加而效率良好地改善導電性等特性之添加劑，至今尚無法令人滿意。

又，專利文獻 2 中所示之碳纖維集合體，於碳纖維製造後，有必要進而進行使纖維彼此之接觸點固著之工程步驟，而為效率差者。又，於碳纖維製造後，在使該碳纖維之集合體壓縮成形並形成纖維彼此間之接觸點之狀態下進行熱處理，藉由使殘留在碳纖維表面之瀝青等殘留有機物或作為黏合劑添加之有機物之碳化而形成者，故接觸點之固著力弱，且其集合體本身之電特性雖比將碳纖維粉碎而僅以纖維狀態添加時有某種程度上之改善，但尚無法謂之相當良好者。因此，調配於樹脂等之基質中之情況下，由

於其接觸點容易解離，故而無法保持其集合體形狀，例如於少量添加時，就發揮良好電特性方面，難以在基質中形成良好導電通路。再者，爲了固著接觸點而添加黏合劑等並使之碳化，難於僅在接觸點部位附著黏著劑等，由於亦會附著於纖維全體，故所得之集合體僅能獲得纖維徑全體較粗且表面特性劣化者之疑慮變高。

再者，於專利文獻 3 中揭示一種氣相法碳纖維，係使用氣相法碳纖維製造法，使成爲碳纖維之原料與觸媒等朝反應器內壁噴射並反應，其特徵爲平均纖維徑 80~500nm、於平均纖維徑之 $\pm 20\%$ 之範圍中之纖維包含全部纖維之 65%以上，但所用之氣相法之原料供給部分，係採用使於碳纖維初期合成中所使用之觸媒朝反應器內壁噴射並反應之方法，由於觸媒與反應器內壁衝突並生成，故認爲在觸媒生成區域及附近之流動紊亂非常大。因此，由於所生成之觸媒尺寸分佈廣，故更難以生成外徑分佈陡峭之碳纖維。又，觸媒朝反應器內壁衝突並生長之方法，由於僅利用反應器內壁表面積之一部分而非利用反應管內部空間，故於更大量生產時亦有問題。

專利文獻 4 係由氣相法製造的由外徑 15~100nm 之碳纖維所構成之三次元網絡狀之碳纖維構造體。然而，由於碳纖維構造體之纖維外徑分佈廣，故於樹脂中添加此碳纖維構造體賦予樹脂導電性時，或由射出成形製程使製品成形之際，如下述，有成形品之皮層變厚之虞，成形體導電性數據之偏差亦大。由此，外徑分佈陡峭之碳纖維集合體

之開發成爲當務之急。

專利文獻 5 中記載有分支狀碳纖維，爲使比例提高，記載有使二茂鐵（ferrocene）等之觸媒鐵濃度成爲極高濃度而進行反應。然而，爲了製作此分支狀碳纖維，於碳纖維初期合成中由於係將使用之觸媒朝反應器內壁噴射並反應，故與前述相同理由，預計難以製作纖維外徑分佈陡峭之碳纖維。

於專利文獻 6 中記載有由聚合物粒子法所製造之具有分成多數分支之樹脂狀構造之細微碳纖維。然而，此文獻中記載之方法係藉由聚合物碳化處理所製造者，故無法大量生產。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]特開平 03-74465 號公報

[專利文獻 2]特開 2004-119386 號公報

[專利文獻 3]特開 2006-97221 號公報

[專利文獻 4]特許第 3776111 號公報

[專利文獻 5]特開 2002-266170 號公報

[專利文獻 6]特開 2004-331452 號公報

## 【發明內容】

[發明欲解決之課題]

據此，本發明之課題爲提供一種碳纖維之集合體，其特徵爲纖維之外徑分佈陡峭，且具有三次元擴展並伸長。

由於係陡峭之外徑分佈以及具有使複數之碳纖維以全體三次元擴展之疏鬆的碳纖維之集合體，因此可在基質中均一分散，於少量添加下，可不損及基質特性之下提高電特性、機械特性、熱特性等物理特性，特別是於樹脂之射出成形中，可減少成形品之皮層，或者可作為更穩定地發揮射出成形品之電特性、機械特性、熱特性等種種物理特性之添加劑。且，有依據用途而定提供各外徑平均值且外徑分佈陡峭之碳纖維集合體的需求，因此製造新穎型態之碳纖維之技術係具有意義的。

近年來，於樹脂中添加碳纖維而成之複合材料，或者將碳纖維分散於水及溶劑中之後，經乾燥製造薄片等之技術已被實用化。該等用途例如半導體運送之托盤、面狀發熱體、電磁波吸收材料等。該等材料在加大面積時，由於會出現導電性、發熱溫度及力學特性之偏差，因此需求可使品質安定化之材料。據此，本發明之課題亦係提供一種碳纖維之集合體，該碳纖維之集合體在添加於樹脂等基質之際，與測定部位無關地，可提高更均一的電特性、機械特性、熱特性等物理特性之安定性。

#### [用以解決課題之手段]

為解決上述課題，本發明者等積極檢討之結果，獲得如下結論：開發出適於各種用途之各平均直徑且外徑分佈陡峭之碳纖維集合體，而且該等碳纖維自粒狀部延伸出，自該粒狀部延伸之碳纖維不係一條一條彼此分散而係由粒



狀部強固的結合之疏鬆的三次元集合體，該等可有效解決上述課題。

特別是發現於樹脂之射出成形品中，爲了能適於各種用途且即使其添加量少亦可充分發揮提高特性，例如對樹脂等之混煉時使之分散性良好，進而使該等碳纖維成一條一條地分散且彼此強固地結合，以疏鬆的集合體保持在樹脂中，又碳纖維本身之每一條爲缺陷極少者，進而添加於樹脂之際，在製作面積大的複合材料時亦可有效地使導電性等偏差減少等，而完成本發明。

亦即，解決上述課題之本發明爲一種碳纖維之集合體，其係藉由化學氣相成長法獲得之碳纖維之集合體，該碳纖維集合體之特徵爲具有複數之粒狀部，且前述碳纖維分別獨立地自該複數之粒狀部之各粒狀部延伸出而整體呈現出三次元擴展，且自其一個粒狀部延伸出之複數碳纖維之至少一部份藉由與其他粒狀部結合之樣態，使至少部份具有該碳纖維之立體的網絡狀構造，連結二個該粒狀部之碳纖維之平均長度爲  $3.0\sim 20.0\mu\text{m}$ ，測定構成該碳纖維集合體之碳纖維外徑分佈之際之變動係數  $CV$ （（標準偏差/平均值） $\times 100$ ）爲 30%以下。

又本發明之碳纖維之集合體，其特徵爲前述碳纖維集合體中，碳纖維之外徑在（A）自 5nm 以上至 45nm 以下，（B）自 5nm 以上至 75nm 以下，（C）自 30nm 以上至 120nm 以下，（D）自 40nm 以上至 300nm 以下，或（E）自 60nm 以上至 300nm 以下之範圍內，各碳纖維外徑分佈

之變動係數 CV 各為 30.0% 以下。

又本發明之碳纖維之集合體，其特徵為前述碳纖維集合體中，以纖維外徑之平均值作為基準，外徑在該平均值  $\pm 50\%$  之範圍外之碳纖維條數為全部條數之 12% 以下。

又本發明之碳纖維之集合體，其特徵為前述碳纖維集合體於以某一個粒狀部作為起點使碳纖維伸長，該伸長之碳纖維與另一粒狀部連結，進而自該另一粒狀部使另一碳纖維伸長所成之單元為連續兩個以上。

又本發明之碳纖維之集合體，其特徵為前述碳纖維集合體中，自上述粒狀部伸長之複數碳纖維彼此於各自粒狀部之伸長部分，至少一部份係藉由碳物質結合，且具有比該碳纖維之外徑大之粒狀部。

又本發明之碳纖維之集合體，其特徵為前述碳纖維集合體中，粒狀部之平均粒徑與纖維外徑之平均外徑之比係在 3.0~11.0 之範圍。

又本發明之碳纖維之集合體，其特徵為前述碳纖維集合體中，自一個粒狀部有 3 條以上之碳纖維伸長。

又本發明之碳纖維之集合體，其特徵為前述碳纖維集合體以雷曼分光分析法測定之  $I_D/I_G$  為 0.2 以下。

又本發明之碳纖維之集合體，其特徵為前述碳纖維集合體之面積基準之相當圓之平均直徑為 20~150  $\mu\text{m}$ ，於壓縮密度  $0.8 \text{ g/cm}^3$  時測定之碳纖維集合體之粉體電阻值為  $0.03 \Omega \cdot \text{cm}$  以下。

又本發明之碳纖維之集合體，其特徵為前述碳纖維集

合體之比表面積為  $10\sim 60\text{m}^2/\text{g}$ 。

又本發明之碳纖維之集合體，其特徵為前述碳纖維集合體在空氣中之燃燒起始溫度為  $700\sim 900^\circ\text{C}$ 。

又本發明之碳纖維之集合體，其特徵為前述碳纖維集合體係以反應裝置製造，該反應裝置之特徵為反應爐與原料導入噴嘴連結，在反應爐內之溫度被加熱至  $400\sim 900^\circ\text{C}$  之位置，於原料導入噴嘴之周邊設置整流、緩衝板。

又本發明之碳纖維之集合體，其特徵為前述碳纖維集合體係以反應裝置製造，該反應裝置之特徵為於反應裝置中，在連接於原料導入噴嘴之位置設置冷卻裝置。

又本發明為一種複合材料，其特徵為將前述之碳纖維集合體以為整體之  $0.1\sim 50$  質量%之比例調配於基質中。

又本發明之複合材料，其中前述基質為至少含有有機聚合物者。

又本發明之複合材料，其中前述基質為至少含有無機材料者。

又本發明之複合材料，其中前述基質為至少含有金屬者。

又本發明之複合材料，其特徵為前述基質中，進而包含由金屬微粒子、氧化矽、碳酸鈣、碳酸鎂、碳黑、玻璃纖維及與上述碳纖維集合體不同之碳纖維所構成群組選擇之至少一種填充劑。

[發明效果]

本發明係關於一種碳纖維之集合體，該碳纖維集合體為具有複數個如上述之複數碳纖維分別獨立地延伸長而整體呈現出三次元擴展形態的作為基點之粒狀部位，且外徑為 5~300nm 之碳纖維藉由在前述碳纖維之成長過程中所形成之該粒狀部彼此強固地結合，由於為具有上述碳纖維自該粒狀部複數延伸出之形狀者，因此調配於樹脂等基質中時，該碳纖維之集合體保留疏鬆的構造而容易分散，且即使少量添加亦可以將碳纖維均一的分散配置於基質中。進而該碳纖維之集合體，由於其外徑分佈陡峭，故尤其在樹脂之射出成形中，可作為更能穩定地發揮由添加該碳纖維之集合體而成之成形品表面與內部之導電性的均一分散性、和射出成形品之各種物理特性之添加劑。舉其一例為可形成導電性之偏差少之複合材料。

#### 【實施方式】

以下基於較佳實施型態詳細說明本發明。

本發明有關之碳纖維集合體為如例如圖 12~圖 21 所示之 SEM 照片所見，為由外徑 5~300nm 之碳纖維構成之三次元網絡狀之碳纖維集合體，前述碳纖維之集合體具有複數粒狀部，自該複數粒狀部之個別粒狀部位分別獨立地延伸出複數之前述碳纖維，使整體呈現三次元擴展，且藉由自一粒狀部延伸出之複數碳纖維之至少一部份與其他粒狀部結合之樣態，而至少部份具有該碳纖維之立體網絡構造之碳纖維構造體之集合體。使該碳纖維彼此結合之粒狀

部（顯示於圖 12、圖 14、圖 16、圖 18、圖 20 中）之粒徑比前述碳纖維之外徑大。該粒狀部係藉由使用分解溫度不同之至少兩種以上之碳化合物作為碳源以及藉由後述之金屬觸媒粒子之活性不同等，使碳物質成長成纖維狀的同時，並於一部份觸媒粒子向周面方向成長之成長過程中所形成者。

構成碳纖維之集合體之碳纖維外徑為在 5~300nm 之範圍，若外徑未達 5nm 時，由於相對於原料利用量之比例可製造之碳纖維量下降故而效率較低。另一方面，外徑若為 300nm 以上，則由於每單位量之碳纖維條數極少，因此以少量添加時無法獲得高導電性之複合材料。

因此本發明之碳纖維集合體在由該碳纖維之集合體所佔有之立體空間內，具有使該等特定外徑之複數碳纖維以三次元擴展而伸長之作為基點之複數個粒狀部。其中，自一個粒狀部及由其伸長之複數碳纖維所形成之立體構造在本說明書中稱為「單元」。該等碳纖維係由在該碳纖維成長過程中形成之粒狀部彼此結合，呈現自該粒狀部延伸出複數上述碳纖維之形狀者。據此，碳纖維並非僅彼此簡單絡合者，而是在粒狀部中彼此強固結合者，因此調配於樹脂等之基質中時該集合體不會分散成為碳纖維單體，而可以蓬鬆之集合體直接分散調配於基質中。又，本發明之碳纖維集合體由於由該碳纖維之成長過程中形成之粒狀部使碳纖維彼此相互結合，因此該集合體本身之電特性等亦為極優異者，例如，於一定壓縮密度下測定之電阻值，與碳

纖維之簡單絡合體，或與碳纖維彼此之接合點係在該碳纖維合成後藉由碳物質乃至碳化物而附著所成之集合體等之值比較，顯示極低之值，且分散調配於基質中之情況下，可形成良好之導電通路。

又，本說明書中，所謂自粒狀部使碳纖維「延伸出」主要意指粒狀部之複數碳纖維並非藉由其他結合劑（包含碳物質者），僅在外觀上呈連結狀態者，而是成為如上述之碳結晶構造之結合，亦即粒狀部藉由與上述碳纖維共有相同多層構造之石墨烯（graphene）薄片而連結之狀態者。

再者，該粒狀部之平均粒徑並無特別限制，但較好為如表 8 中所示之比上述碳纖維外徑大。若碳纖維彼此結合點之粒狀部之粒徑如此足夠大，則對於自該粒狀部位延伸出之碳纖維具有高的結合力，於樹脂等基質中調配該碳纖維之集合體時，即使施加某種程度之剪斷力，亦可保持具有複數個具有自粒狀部三次元擴展而伸長之碳纖維之構造直接分散於基質中。如表 8 可知，本發明之碳纖維集合體粒狀部之平均粒徑與纖維外徑之平均外徑比在 2.0~11.0 之範圍。

又，本發明之碳纖維集合體之相當於圓之平均直徑係如表 9 所示，以面積基準之相當於圓之平均直徑較好在 20~150 $\mu\text{m}$  左右。此處所謂以面積基準之相當於圓之平均直徑係使用電子顯微鏡對碳纖維集合體之外形加以攝影，且使用適當圖像解析軟件，例如 WinRoof（商品名，三谷

商事股份有限公司製造)，模擬該攝影圖像中各碳纖維集合體之輪廓，求得輪廓內面積，計算各纖維集合體之相當於圓之直徑，且將其平均化而成者。

由於亦受複合化之樹脂等基質材料種類之影響，故無法適用於全部之情況，但該相當於圓之平均直徑係成為決定調配於樹脂等基質中之情況下該碳纖維集合體之最長長度之要因者，概述之，若相當於圓之平均直徑未達  $20\mu\text{m}$ ，則恐有無法充分發揮導電性之情況，另一方面，若超過  $150\mu\text{m}$ ，例如藉由混煉調配於基質中時則引起黏度大幅上升而有難以混合分散或成形性劣化之虞。

再者，本發明之碳纖維集合體係如上述，本發明之碳纖維之集合體為具有複數個粒狀部且碳纖維於粒狀部相互結合，呈現上述碳纖維自該粒狀部複數延伸出之形狀，因而該集合體具有碳纖維以疏鬆狀態存在之蓬鬆構造，但具體而言，例如較適宜為容積密度為  $0.001\sim 0.05\text{g}/\text{cm}^3$ ，較好為  $0.001\sim 0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 。此係因為若容積密度超過  $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ ，若少量添加則難以改善樹脂等基質之物性。

又，本發明之碳纖維集合體由於其佔有之立體空間內具有複數個如上述之粒狀部，於該立體空間內存在之碳纖維於其成長過程中所形成之粒狀部上相互結合，故上述集合體本身之電特性等亦極為優異，例如在一定壓縮密度  $0.8\text{g}/\text{cm}^3$  下測定之粉體電阻值較好為  $0.03\Omega\cdot\text{cm}$  以下，更好為  $0.001\sim 0.020\Omega\cdot\text{cm}$ 。粉體電阻值若超過  $0.03\Omega\cdot\text{cm}$ ，則調配於樹脂等基質中時，難以形成良好的導電通路。

又，本發明之碳纖維集合體由於具有高強度及導電性，故構成碳纖維之石墨烯薄片中缺陷少為較佳，具體而言，例如以雷曼分光分析法測定之  $I_D/I_G$  比在 0.2 以下，更好在 0.1 以下者較佳。其中，雷曼分光分析中大的單結晶石墨僅出現  $1580\text{cm}^{-1}$  附近之高峰（G 帶）。若結晶為有限微小尺寸或有晶格缺陷，將出現  $1360\text{cm}^{-1}$  附近之峰（D 帶）。因此，D 帶與 G 帶之強度比（ $R=I_{1360}/I_{1580}=I_D/I_G$ ）若在如上述特定值以下，則可認為於石墨烯薄片中之缺陷量少。

又本發明之前述碳纖維集合體在空氣中燃燒起始溫度宜為  $700^\circ\text{C}$  以上，更好為  $750\sim 900^\circ\text{C}$ 。如上述之碳纖維集合體由於為缺陷少且碳纖維具有所期望之外徑者，因此成為具有高熱安定性者。

本發明之上述碳纖維集合體之比表面積較好為  $10\sim 60\text{m}^2/\text{g}$ 。比表面積若大如  $60\text{m}^2/\text{g}$  以上時，碳纖維之外徑變細，而難以分散等。另一方面，比表面積若為  $10\text{m}^2/\text{g}$  以下，則每單位量之碳纖維條數極少，故若少量添加則難以獲得高導電性之複合材料。

本發明之上述碳纖維之集合體具有射出成形時容易控制皮層之方面之優異特徵。又皮層之有無或厚薄，將大幅影響樹脂成形體之導電性。

本發明中所謂皮層係指藉由射出成形使碳纖維與樹脂之混合物成形之成形體中，距離該成形體之外表面 0~數十公分之部分。該部分中，因碳纖維減少、碳纖維之配向



、碳纖維之不均一分散，而有與成形體中心（芯部分）相較，成形體之外表面導電性變差之傾向。

本發明之所謂皮層容易控制意指藉使用外徑分佈陡峭之碳纖維，使其在樹脂中變得容易均一分散，故可減少成形體之外表面與中心之導電性差異。

此處使用之所謂「射出成形」意指形成所需形狀及大小的成形品之加工法，係於模具內饋入流體或流動狀態之形態之流動性材料，改變溫度使模具中之流動性材料固化，接著自模具中取出固化之材料，但亦包含使其他漿料或乳霜狀物質，或者如黏土之硬的物質在特定壓力下射出且朝外部擠出之情況者。

以往之射出成形技術由於係將融熔樹脂注入於靜止之模穴中，固有起因於該製造方法之導致成形品變形之根本問題。該變形尤其是由碳纖維於樹脂中之配向或不均一分散等所致，該等係因將融熔樹脂射出注入於模穴內時，碳纖維等填料於流動方向配向及因樹脂中纖維濃度之偏折等而產生之變形。

配向變形係因圖 1 中所示之模穴內之樹脂流動所產生者，此等樹脂流動一般稱為噴水流（fountain flow）。配向變形與該噴水流有密接關聯。

所謂噴水流意指射出成形中噴水流之流動前緣（Flow front）除外之樹脂以近似層流狀流入模穴中，與冷卻之模具表面接觸而在其界面形成固化層，隨後充填之樹脂在其固化層之內側流動並前進，到達樹脂流動前端部之後向模

具表面之流動。於以往技術，藉噴水流之流動與模具面接觸之樹脂由於在模具中急速冷卻，形成實質上幾乎不含填充劑之皮層，因此難以形成含有與芯部份幾乎相同填充劑之皮層。而且，樹脂中之纖維係不均一分散，使皮層之控制困難。

纖維之外徑分佈寬廣時，熔融樹脂中之細徑纖維與粗徑纖維，即使處於相同位置，因樹脂之流動而作用於纖維之力及摩擦力亦不同。因此，樹脂中流動之纖維轉速發生不同。其結果，發生纖維之旋轉角度與行進速度不同，因該原因使射出成形之成形體中之纖維分散不均一。

本發明之碳纖維之集合體可以通常之射出成形法控制皮層。確實，本發明之碳纖維由於具有狹小外徑分佈之特徵，因此基於上述理由，可減輕射出成形之皮層形成。再者，由於因空間粒狀部而維持纖維之立體構造，因此亦可改善單一纖維之配向問題。

爲了控制皮層，依據各樹脂或碳纖維之平均外徑調節射出成形速度較好。較佳之射出成形速度爲  $10\text{cm}^3/\text{sec} \sim 100\text{cm}^3/\text{sec}$ ，更好爲  $40\text{cm}^3/\text{sec} \sim 70\text{cm}^3/\text{sec}$ 。

又，亦可依據熔融樹脂之流動速度（噴水流前緣速率）或模穴尺寸，適度粉碎・解碎碳纖維集合體之尺寸。

再者，本發明所謂的「偏差少」意指於添加碳纖維之樹脂複合材中，面積爲  $10\text{cm}^2$  以上之物體中，自該物體之四邊末端距離  $5\text{mm}$  處的內側任意五點進行測定之際，導電性或各種力學特性爲平均值  $\pm 50\%$  以內者。亦即，測定

數據之 ( [最大值 ( 或者最小值 ) - 平均值 ] / 平均值 ) × 100% 之值小於 ±50% 之意。

又，本發明中所謂的「碳纖維之集合體」意指碳纖維藉由至少一個以上之粒狀部（顯示於圖 11~圖 17 中），於一定空間內匯集複數纖維（三條以上）者。該等碳纖維亦可彼此一部份相接。並非意指形成碳纖維之凝聚物。

另外，本發明中所謂的「以三次元擴展之伸長」意指複數之碳纖維自一處之粒狀部以彼此獨立之方向延伸出，該延伸出之樣態係以粒狀部作為基點於立體空間內使複數纖維伸長之構造。該構造中，碳纖維彼此個別自粒狀部伸長之部份中，至少一部份藉由碳物質結合，該碳物質在高溫下經退火處理而提高結晶化度。

又，本發明中所謂的「兩個粒狀部間之距離」意指自碳纖維所伸長之一個粒狀部至連結鄰接之粒狀部之碳纖維長度。

又，本發明所稱的「變動係數 CV」意指碳纖維之纖維外徑分佈之標準偏差 / 平均外徑值。其中，在求得標準偏差或平均外徑時，較好係藉由 SEM 以 3 萬 5 千至 5 萬倍率攝影，且以 3 視野以上的拍攝照片，隨機測定 200 條以上之碳纖維之外徑，使用由該等計算出之值。

另外，所謂「以纖維外徑之平均值作為基準，外徑在該平均值之 ±50% 之範圍外之碳纖維之條數為全部條數之 12% 以下」意指以一次反應所製造之碳纖維之集合體中，例如，外徑之平均值為 100nm 時，外徑為 50nm 以下與外

徑為 150nm 以上之碳纖維合計之條數佔全部條數之 12% 以下。亦即，由本發明製造之碳纖維之集合體之特徵為相對於纖維外徑之平均外徑，外徑極大或外徑極細之碳纖維之比例極少。

再者，該鄰接之粒狀部間之距離為測定自一個粒狀部之中心部位至鄰接之粒狀部中心部位之距離者。粒狀部間之平均距離未達 0.5 $\mu\text{m}$  時，作為碳纖維之集合體時，由於碳纖維之長度不足而無法充分延伸擴展，例如分散調配於基質中時，會有無法形成良好導電通路之虞，另一方面，平均距離超過 100 $\mu\text{m}$  時，碳纖維之集合體會成為比較大的碳纖維集合體，分散調配於基質中時，成為黏度升高之要因，因而有碳纖維集合體相對於基質之分散性下降之顧慮。因此，更適當之粒狀部間之平均距離較好為 2.0~50 $\mu\text{m}$ ，更好為 3.0~20 $\mu\text{m}$  左右。

具有如上述所期望形狀之碳纖維集合體並無特別限制，但例如可如下列般調製。

基本上，以過渡金屬超微粒子作為觸媒，以 CVD 法將烴等有機化合物化學熱分解獲得纖維集合體（以下稱為中間體），接著使之經高溫熱處理。

為了獲得外徑分佈陡峭之碳纖維集合體而採用以下之技術方法。

藉由載送氣體氫氣流量而調整原料有機化合物與觸媒濃度，獲得所期待之各平均外徑之纖維。然而，為了獲得陡峭之外徑分佈，本發明人等著眼於反應爐內之氣體流動

及觸媒過渡金屬之生成區域溫度之均一化。

為製造外徑分佈陡峭之碳纖維集合體之重要觀點例示如下，但本發明並不受限於該等。

- 1) 使烴與觸媒金屬在反應爐中均一化
- 2) 金屬觸媒微粒子大小之均一化
- 3) 原料投入速度之控制
- 4) 使剛投入反應爐後之原料階段性地膨脹之控制

方法

5) 於反應爐內使烴與金屬觸媒之開始反應之時點之控制（開始形成碳纖維時之反應爐內位置之調整）

6) 在反應爐內之原料投入區域，亦即觸媒生成區域中容易形成亂流之裝置構造

由於備齊該等條件，故由後述之反應裝置可良好地進行碳纖維集合體之製造。

圖 2 中所示之製造裝置 1 係使原料蒸發，使氣化之原料與載送氣體混合，將該原料混合氣體導入反應爐 8 內部，在反應爐 8 內製造碳纖維之集合體者。製造裝置 1 具備有充填原料之原料槽 2 與進行原料之輸送及朝反應爐 8 內導入充填載送氣體之氣體槽 4。該等原料槽 2 及氣體槽 4 係通過原料導入管 3 及氣體導入管 5 分別連接於蒸發器 6。進而，蒸發器 6 係通過原料混合氣體導入管 7 連接於反應爐 8。

又，製造碳纖維之反應爐 8 於內部形成為圓筒狀，且於其軸心方向之一端為上端，具備將輸送之原料混合氣體

導入反應爐 8 內部之導入噴嘴 9。另外，反應爐 8 之外周部設置作為加熱機構 11 之加熱器，自反應爐 8 之外周部加熱反應爐 8 內部。接著，於反應爐 8 之軸心方向之另一端作為下端側連接有儲存並回收所製造之碳纖維之碳纖維回收器 12。於該碳纖維回收器 12 連接有排出氣體之氣體排出管 13。

該碳纖維之製造裝置 1 係使用烴化合物或金屬化合物等作為碳纖維之原料。至於烴化合物可使用芳香族烴、鏈狀飽和烴、脂環式烴、不飽和烴等。該等烴化合物中，以苯或甲苯等芳香族烴較佳。又，亦可同時使用複數種不同種類之烴化合物作為原料。金屬化合物並無特別限制，但以可藉由加熱而氣化者較佳。金屬化合物中所含金屬種類可適宜選擇使用，並無特別限制。例如 Fe、Co、Ni、Cu、Mo 等。又，可依據需要一起使用硫化合物作為輔助觸媒。

另一方面，碳纖維製造時使用之載送氣體可使用氫氣、氮氣等稀有氣體，氫、氮等。該等載送氣體中就增加纖維產量而言以氫氣較佳。

使用蒸發器 6 使烴與成為金屬觸媒之原料充分攪拌，使成為金屬觸媒原子之前驅物氣體與烴氣成為充分混合的狀態，可進而提高在維持加溫之反應爐內之原料混合之均一性。

導入有該等原料及載送氣體之蒸發器 6 使原料在導入反應爐 8 之前將原料氣化，調整成原料之氣體濃度比（烴

與金屬觸媒之比率) 為一定之原料混合氣體。因此，自原料槽 2 連續送出的原料與自氣體槽 4 連續送出之載送氣體於蒸發器 6 予以混合，形成氣體濃度比一定之原料混合氣體。該原料混合氣體連續地自蒸發器 6 輸送至反應爐 8 中，並導入反應爐 8 之內部。此時，蒸發器 6 使原料混合氣體之濃度比維持經常一定，因此在導入反應爐 8 內時可防止造成碳纖維集合體之纖維外徑分佈變寬之要因的原料等之濃度不均。於蒸發器 6 內部設置有葉片等攪拌裝置，且有可使溫度為 350~450℃之加熱裝置，藉由該等裝置可使氣化之烴氣體與成為金屬觸媒之氣體成為均一混合之狀態。如此，可使原料混合氣體濃度經常以特定之濃度比導入反應爐內。

藉由該蒸發器 6 混合之原料混合氣體自該導入噴嘴 9 以 1000~2000NL/min 之導入速度，以其壓力為 1.0~1.1atm 導入反應爐 8 內部。

導入原料混合氣體之反應爐 8 內部於其軸心方向構成兩個帶域。於軸心方向，導入原料混合氣體之原料混合氣體導入口 14 附近之上端側之區域為自作為觸媒之原料前驅物氣體生成金屬觸媒粒子之生成帶域 20，比該金屬觸媒粒子之生成帶域 20 更下端側之區域為製造碳纖維之碳纖維製造帶域 30。

又，原料混合氣體導入之反應爐 8 內部係藉由加熱機構 11 加熱。加熱溫度為適於碳纖維製造用金屬觸媒微粒子生成之溫度，或依據使用所生成之金屬觸媒微粒子，藉

由烴氣體之熱分解而製造碳纖維之最適溫度等設定適宜溫度。具體而言，加熱至約  $800^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 。又，反應爐 8 內之溫度亦較好一律設定在約  $800^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$  之溫度範圍內之某一相同溫度，但自導入原料混合氣體之導入噴嘴 9 側至碳纖維回收側之間之溫度為梯度亦可。又，將反應爐 8 內之溫度區域分成兩半，例如，亦可將反應爐 8 內之上端側之溫度與下端側之溫度分成兩階段設定成不同之溫度。

由於加熱至如此高溫，因此反應爐 8 須以耐碳纖維之製造溫度之金屬或陶瓷等耐熱性材料構成。其中，更好為氣孔率低且導熱性優異之碳化矽燒結體等陶瓷材料。

又，本發明中，控制剛投入反應爐之原料使之階段性膨脹為較好。以往，係將原料投入反應爐中及使反應爐中成為  $800^{\circ}\text{C}$  以上之高溫狀態，藉此有於反應爐內烴或觸媒金屬在充分擴散之前即反應之狀況。據此使烴與觸媒金屬以非所希望之比率進行反應，製得之碳纖維集合體之外徑等產生偏差。

本發明中亦對直接連結於反應爐之導入噴嘴 9 之出口周圍（圖 5）加以改良而可解決該問題。使冷卻氣體或冷卻空氣在導入噴嘴 9 周圍循環，以整流・緩衝板 10 對來自反應爐之急劇溫度變化產生干涉作用。據此引起原料溫度階段性上升及熱膨脹，可於反應爐內以均一之擴散狀態開始碳纖維集合體之生成。

如圖 3 所示，在直接連接至反應爐之導入噴嘴 9 之出口周圍無溫度控制裝置之情況下，僅烴朝反應爐中急劇膨



脹擴散，另一方面，由成爲觸媒之原料前驅物氣體生成之固體的金屬觸媒膨脹率低，因此金屬觸媒在導入噴嘴 9 出口附近呈現局部高濃度之狀態。此係由於烴氣體與金屬觸媒之膨脹率及比重差異所產生者。由於該等觸媒金屬之濃度局部增加，而造成觸媒金屬原子之衝突。由於該問題使觸媒金屬微粒子之尺寸頻繁地發生偏向。因爲，化學氣相成長法常可見到以金屬觸媒作爲核之碳纖維之成長，故若金屬觸媒之尺寸偏向某尺寸時，外徑大小亦多產生偏差。

本發明係如圖 4 所示，在直接連接反應爐之導入噴嘴 9 周圍設置冷卻裝置作爲溫度控制裝置爲較好。冷卻裝置爲包圍伸入反應爐之導入噴嘴 9 之方式設置者，例如，爲冷卻管或冷卻筒之形狀，只要其內部可輸送冷卻空氣或冷卻氮氣即可。

整流・緩衝板 10 之作用係不僅使導入噴嘴 9 周邊產生熱緩衝作用，亦可以對自導入噴嘴 9 注入之原料賦予朝反應爐下方向之方向性而整流。藉此成爲在反應爐內易形成亂流之裝置構造。

此處所謂的亂流意指在反應爐內引起之紊亂流動，因原料氣體之流動與反應爐內之溫度差產生之上下方向，或橫或斜向方向之渦卷流動。

因此，該製造裝置 1 中，於反應爐 8 之導入噴嘴 9 之原料混合氣體導入口 14 附近設置整流・緩衝板。該整流・緩衝板亦爲使自導入噴嘴 9 導入至反應爐 8 內部之層流狀態的原料混合氣體成爲亂流狀態之機構。

又，本發明中所謂的整流·緩衝板意指包圍導入噴嘴周邊之板，為具有原料整流或熱緩衝功能之板。

整流·緩衝板係作為配置於導入噴嘴 9 附近之妨礙原料混合氣體流通之衝突起點而作用之障礙物，該障礙物與原料混合氣體之衝突產生渦流，使溫度分佈與濃度分佈均一化成為可能。對整流·緩衝板之形狀並沒有任何限制，只要是能以整流·緩衝板作為起點產生之渦流不被消滅而逐次形成至反應爐 8 之下端側為止之形狀即可。

作為整流·緩衝板之形狀列舉為如整流·緩衝板 10 之形狀。整流·緩衝板 10 係在原料混合氣體導入口 14 之周圍方向，形成為圍繞導入噴嘴 9 之筒狀。此處所謂導入噴嘴 9 之周圍意指自導入噴嘴 9 直到整流·緩衝板 10 以急遽擴徑之形狀包圍之意，亦可為於導入噴嘴 9 之端部連接整流·緩衝板 10 或成一體形成之急遽擴徑之形狀。

整流·緩衝板 10 設計為其內徑比導入噴嘴 9 大，使原料混合氣體之流路急速擴展，藉由使內徑急速擴展而產生大的流速變化或壓力差，又，整流·緩衝板 10 係使自導入噴嘴 9 所導入之朝半徑方向外側擴展之原料混合氣體產生衝突而逐漸形成渦流。

進而使原料混合氣體之流路自整流·緩衝板 10 之內徑擴展到反應爐 8 之內徑，於該處亦產生流速變化或壓力差，又，由於反應爐之內壁係作為衝突壁之作用，因此直至反應爐 8 下端側為止逐次形成渦流而不被消滅。

至於具有該等整流·緩衝板 10 之導入噴嘴 9 之例可

使用圖 5 所示之噴嘴。該圖 5 顯示有關反應爐 8、導入噴嘴 9、及整流·緩衝板 10 之半徑方向與軸心方向之相互位置關係。

如圖 5 所示，導入噴嘴 9 之內徑設為  $a$ 、筒狀之整流·緩衝板 10 之內徑設為  $b$ 、反應爐 8 之內徑設為  $c$ 、自反應爐 8 之上端至原料混合氣體導入口 14 之距離設為  $d$ 、自原料混合氣體導入口 14 至整流·緩衝板 10 之下端之距離設為  $e$ 、自原料混合氣體導入口 14 至反應爐 8 之下端之距離設為  $f$ 。

內徑  $a$  與內徑  $b$  之尺寸以  $a:c$  成爲  $1:2\sim 1:5$  之尺寸比之方式形成時，內徑  $a$  與內徑  $c$  之尺寸比較好以  $a:b$  成爲  $1:1.1\sim 1:3$  之方式形成。

另外，距離  $d$  與距離  $f$  之關係係以成爲  $1:4\sim 1:9$  之尺寸比之方式形成時，距離  $e$  與距離  $d$  之尺寸比較好以成爲  $1:1.1\sim 1:3$  之方式形成。

例如，設計成內徑  $a$  爲  $100\text{mm}$ ，內徑  $c$  爲  $500\text{mm}$ ，距離  $d$  爲  $500\text{m}$  及距離  $f$  爲  $2500\text{mm}$  時，整流·緩衝板 10 之內徑  $b$  爲  $110\text{mm}\sim 300\text{mm}$ ，又，自原料混合氣體導入口 14 至整流·緩衝板 10 之下端之距離  $e$  較好爲  $550\text{mm}\sim 1500\text{mm}$ 。

以  $1000\sim 2000\text{NL}/\text{min}$  之導入速度，其壓力爲  $1.0\sim 1.1\text{atm}$  之範圍內將原料混合氣體導入反應爐 8 內部時，若如此般形成反應爐 8、導入噴嘴 9 及整流·緩衝板 10 之尺寸關係，則自導入噴嘴 9 導入之原料混合氣體可藉由整流

· 緩衝板 10，於到達反應爐下端之前逐次形成渦流之狀態下伴隨著碳纖維之製造反應而流動。

因此，自導入噴嘴 9 導入至反應爐 8 之後，原料混合氣體立即產生流速或壓力等之差而擴展至半徑方向外側。進而，原料混合氣體與整流·緩衝板 10 衝突而形成劇烈渦流，成為邊逐次形成渦流邊向碳纖維回收側流通。該整流·緩衝板 10 之存在係發揮使原料混合氣體導入時形成亂流起點之功能，所形成之渦流則發揮促進反應爐 8 內之熱傳播或物質移動之效果。

亦即，該劇烈之渦流係因為到達反應爐 8 內壁之前流路更加擴展而產生流速或壓力等之差異並形成大的渦流，而使該流動不整流仍以渦流之方式流動成為可能。隨著該流動，於反應爐 8 內，藉由渦流而一邊旋轉一邊良好地由原料混合氣體製造之碳纖維於反應爐 8 內流通。

其結果，於生成金屬觸媒微粒子之過程與製造碳纖維之過程中，可使反應爐 8 內之製造條件均一化。具體而言，於反應爐 8 內，所導入之原料混合氣體之濃度分佈與溫度分佈於軸垂直方向均一化。如此，藉製造條件均一化使碳纖維均等地成長。

藉由計算流體動力學 (Computational Fluid Dynamics) (CFD) 模型，以生成碳纖維之筒狀反應爐為對象，模擬計算使溫度、原料混合氣體之導入速度、及使原料混合氣體衝突之整流·緩衝板之條件予以各種變化時之反應爐內部之流動、物質移動、熱傳播及化學反應等之

現象變化。計算模型係使用自於周圍設置加熱器之縱形筒狀反應爐上端所設置之導入噴嘴 9 導入甲苯原料與氫載送氣體，且排放氣體係自設置於反應爐下端之氣體排出管排出之模型。至於化學反應模型亦考量由甲苯與氫反應生成苯、自苯生成碳纖維之反應以及因二茂鐵之熱分解反應生成 Fe 之反應而進行計算。

藉由此種模擬，如圖 5 所示之碳纖維製造裝置上所設之具有整流・緩衝板之導入噴嘴 9 可使導入筒狀反應爐中之原料混合氣體之濃度分佈與溫度分佈於軸垂直方向均一化的結果得到確認。

使用以上之碳纖維製造裝置 1，碳纖維能如下列般製造。

自原料槽 2 將一定量之原料送入蒸發器 6，同時自氣體槽 4 將載送氣體每次以一定流量送入蒸發器 6。送入之原料藉由蒸發器 6 氣化，與載送氣體混合。此時，原料氣體濃度比調整成固定。

於蒸發器 6 混合載送氣體與原料時，該原料混合氣體通過原料混合氣體導入管 7 導入反應爐 8 之上端側。接著，自設置於反應爐 8 上端之導入噴嘴 9 導入反應爐 8 內部。

所導入之原料混合氣體藉由剛導入後之內徑之改變，產生流速變化或壓力變化使原料混合氣體之流動紊亂以朝半徑方向外側擴展之方式流通，與設置於導入噴嘴 9 外側之整流・緩衝板 10 衝突形成原料混合氣體渦流成爲亂流

狀態。

藉由使導入反應爐 8 內部後原料混合氣體中立即產生之金屬化合物之分解而形成金屬觸媒之過程，首先，使過渡金屬化合物分解成金屬原子，接著藉由約 100 個原子左右之金屬原子之衝突引起群集 (cluster) 生成。於該生成之群集之階段，無結晶性且無作為碳纖維之觸媒之作用，藉由生成之群集彼此之衝突進一步集合成平均值約 5nm~15nm 左右之金屬之結晶性粒子，能被用作碳纖維製造用之金屬觸媒微粒子。於該觸媒形成過程中，藉由激烈亂流有渦流存在，藉此可產生比僅有布朗運動之金屬原子或群集的彼此衝突更激烈的衝突，藉由增加每單位時間之衝突次數，可於短時間內以高產率獲得金屬觸媒微粒子，又，藉由渦流使濃度、溫度等均一化藉此可獲得粒子之尺寸整齊之金屬觸媒微粒子。

因此，可以高產率獲得金屬觸媒微粒子，亦可以高產率獲得以金屬觸媒微粒子作為核製造之碳纖維，得以減少與碳纖維之製造反應無關之未反應原料混合氣體之回收量。另外，由於金屬觸媒微粒子快速生成，因而於碳纖維本身之長度方向及粗細方向之成長所需時間不足得以消解，且亦促進烴氣體之分解而充分供給碳源，消解了碳纖維成長不足從而可無偏差地獲得具有所需纖維外徑與纖維長度之碳纖維集合體。

再者，若使用該實施形態中之該碳纖維之製造裝置 1 及其製造方法，則在形成金屬觸媒微粒子之過程中，因渦

流引起之激烈衝突使金屬結晶性粒子多數集合而形成金屬觸媒微粒子之集合體。由此判明以各金屬觸媒微粒子作為核使碳纖維以輻射狀成長，藉此成為具有以核作為中繼點且纖維彼此由該中繼點連結之構造，而以高產率獲得形成有導電通路之碳纖維。

自金屬觸媒微粒子集合體的上述觸媒粒子延伸出之碳纖維由於係以該集合體中複數之金屬觸媒微粒子作為成長核，因此自一個反應觸媒粒子可延伸出複數的碳纖維。又，該反應觸媒粒子中，亦存在有比前述其他金屬觸媒微粒子活性低之金屬觸媒微粒子，或於反應過程中失活之金屬觸媒微粒子，該等金屬觸媒微粒子在形成集合體之前、形成中或形成之後碳物質向周面方向成長，但無法形成為碳纖維。因此，上述粒狀部係由複數獨立延伸出之碳纖維之端部與僅使碳物質向周面方向成長之金屬觸媒微粒子所構成，使碳纖維彼此結合而成之粒狀部分非為單純的球形，反而大多是形成複數的球體狀構造物之集合・集積樣態，且由於以該樣態碳纖維進而繼續成長，故與後述之退火處理相輔，使粒狀部所集合・集積之複數碳纖維之端部或複數球狀構造物鄰接並對接者連續而形成且共有石墨烯薄片狀之層，其結果形成具有三次元擴展而延伸出之複數碳纖維彼此藉該粒狀部強固地結合之碳纖維構造體。

又，如上述般，投入反應爐前將原料混合並加熱處理，藉設置使導入噴嘴 9 周邊冷卻之裝置或整流・緩衝板 10 等，可控制原料階段性地溫度上升或使原料最適當地擴散

從而可製造外徑分佈陡峭之碳纖維集合體。據此，容易均一分散，且在射出成形時可控制皮層，且可提供導電性等之偏差少之碳纖集合體。

依據本發明，並不需要如特開 2006-265178 等報告中所述之在製造碳纖維後，藉試藥而可溶化使構造篩選分離，而可藉一次反應控制陡峭之外徑分佈。

為製造具有朝立體方向側伸長之構造之碳纖維之集合體，重要觀點係例示如下，但本發明並不受限於該等。

- 1) 使用分解溫度不同之至少兩種以上之碳化合物
- 2) 觸媒粒子之結晶面選擇性
- 3) 在反應爐內之滯留時間
- 4) 爐內溫度分佈

成為原料之烴之熱分解反應主要係在觸媒粒子乃至於以該粒子作為核而成長之粒狀體表面上發生，藉由分解產生之碳之再結晶化係自該觸媒粒子乃至於粒狀體以一定方向進行，而成長成纖維狀。然而，就獲得本發明之碳纖維集合體而言，刻意改變該等熱分解速度與成長速度之均衡，例如使用如上述之分解溫度不同之至少兩種以上之碳化合物作為碳源，使碳物質非僅以一次元方向成長，而且以粒狀體為中心朝立體方向側伸長而使碳物質生長。不過，此等朝立體方向之碳纖維成長並非僅依存於熱分解速度與成長速度之均衡，亦受觸媒粒子之結晶面選擇性、反應爐內之滯留時間、爐內溫度分佈等之影響，且，上述熱分解反應與成長速度之均衡不僅受如上述之碳源種類之影響，



亦受反應溫度及氣體溫度等之影響，但概言之，若成長速度比如上述之熱分解速度更快，則碳物質成長為纖維狀，另一方面，若熱分解速度比成長速度快，則碳物質於觸媒粒子之周面方向成長。因此，藉由刻意改變熱分解速度及成長速度之均衡，可使如上述碳物質之成長方向不成為一定方向，而在控制下成為多方向，形成本發明之立體構造者。再者，生成之中間體中，對於使纖維彼此藉粒狀體結合而容易地形成如前述之立體構造方面，以使觸媒等之組成、在反應爐內之滯留時間、反應溫度、及氣體溫度等最適化較佳。

至於原料有機化合物可使用苯、甲苯、二甲苯等烴、一氧化碳（CO）、乙醇等醇類等。並不特別地限制，但就獲得本發明之纖維集合體而言，使用至少兩種以上分解溫度不同之碳化合物作為碳源較好。又，本說明書中所述之所謂「至少兩種以上之碳化合物」未必為使用兩種以上者作為必要之原料有機化合物，亦包含即使使用一種作為原料有機化合物之情況下，在纖維集合體之合成反應過程中，亦會發生例如甲苯或二甲苯之加氫脫烷化（hydrodealkylation）等之反應，而於隨後之熱分解反應中成為分解溫度不同之兩種以上碳化合物之樣態者。

又，熱分解反應中存在如此之兩種以上碳化合物作為碳源時，各碳化合物之分解溫度不僅隨碳化合物之種類而變動，亦隨原料氣體中各碳化合物之氣體分壓及莫耳比而變動，因此藉由調整原料氣體中兩種以上之碳化合物之組

成比，可使用比較多的組合作為碳化合物。

例如，以自甲烷、乙烷、丙烷類、丁烷類、戊烷類、己烷類、庚烷類、環丙烷、環己烷等烷類及環烷類，尤其是碳數 1~7 左右之烷類；乙烯、丙烯、丁烯類、戊烯類、庚烯類、環戊烯等烯類至環烯類，尤其是碳數 1~7 左右之烯類；乙炔、丙炔等炔類，尤其是碳數 1~7 左右之炔類；苯、甲苯、苯乙烯、二甲苯、萘、甲基萘、茚、菲等芳香族及雜芳香族烴，尤其是碳數 6~18 左右之芳香族及雜芳香族烴；甲醇、乙醇等醇類，尤其是碳數 1~7 左右之醇類；其他之一氧化碳、酮類、醚類等中選擇之兩種以上碳化合物在期望之熱分解反應溫度區域中可發揮不同分解溫度之方式調整氣體分壓、組合使用，及/或可在特定之溫度區域中調整滯留時間，使其混合比最適化而可效率良好地製造纖維集合體（中間體）。

此等兩種以上碳化合物之組合中，例如甲烷與苯之組合中，以甲烷/苯之莫耳比為 1~600，較好為 1.1~200，更好為 3~100 較適宜。又，該值為反應爐入口處之氣體組成比，例如，使用甲苯作為碳源之一時，考慮到在反應爐內甲苯 100% 分解，以 1:1 產生甲烷及苯，則不足量之甲烷以其他途徑供給即可。例如，甲烷/苯之莫耳比為 3 時，相對於 1 莫耳之甲苯，添加 2 莫耳之甲烷即可。再者，如此般相對於甲苯添加甲烷必不僅有另外準備新鮮之甲烷之方法，亦可藉由使自該反應爐排出之排出氣體中所含未反應甲烷循環使用。

另外，以本發明合成之碳纖維集合體係藉由其本身之重量於反應爐中自然落下。如上述，以圖 5 所示之原料導入噴嘴於觸媒生成區域中產生亂流。亂流產生機制係由於供給原料氣體之際自導入噴嘴 9 施加壓力，加上氣化原料本身之動力，進而由於在導入噴嘴 9 周邊設置有整流・緩衝板 10，故使觸媒金屬以高速旋轉，因此，易於形成於三次元方向伸長之構造連續所成的單元。藉由具有朝立體方向側伸長之構造使碳纖維混煉於樹脂中時彼此容易接著，而有利於形成導電通路之優點。

以每單位反應面積之觸媒量為  $0.01\sim 0.5$  ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{min}$ ) 較好，烴之原料量為  $1.0\sim 15$  ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{min}$ ) 之範圍內進行反應。具體而言，若以實施例中揭示之原料比率進行反應，可獲得具有碳纖維部與粒狀部之任一者均充分發展之具有朝三次元方向伸長之複數個粒狀部之構造之纖維集合體（中間體）。

本發明藉由該等裝置構造和原料調整之多重工夫，而一次反應可以大量（數百公斤/天）地合成具有陡峭的外徑分佈且三次元方向伸長之構造之碳纖維集合體。

再者，本發明亦可控制外徑之粗細。

就控制碳纖維外徑之粗細並加以製造之重要觀點而言係例示如下，但本發明不限於該等者。

- 1) 原料中烴化合物之濃度
- 2) 原料中之烴化合物與觸媒金屬之濃度比率
- 3) 於反應爐內之滯留時間

欲使碳纖維之外徑粗大，係如實施例中所述，只要提高原料中之烴化合物濃度即可。又，就原料中烴化合物與觸媒金屬之濃度比率而言，使外徑粗大之程度，以烴化合物與觸媒金屬之莫耳比計，觸媒金屬之莫耳比僅稍提高即可。化學氣相成長法中以觸媒金屬作為核，亦較好使碳纖維成長所用之金屬觸媒增量。

若使用本發明之外徑控制方法，則不須重新組合反應爐內部之裝置構造就可容易地控制外徑。因此，複數的外徑之碳纖維可由每次各反應生成，可用一個反應爐提供複數外徑等級之製品。

又，使觸媒及烴之混合氣體在 800~1300°C 範圍之一定溫度下加熱生成所獲得之中間體具有由碳原子所成之碎片狀之薄片貼合（為不完全）構造，進行雷曼分光分析時，D 帶非常大，缺陷多。又，生成之中間體含有未反應原料、非纖維狀碳化物、焦油（tar）成分及觸媒金屬。

因此，自此等中間體去除該等殘留物，可獲得缺陷少之所需碳纖維之集合體，故以適當方法進行 2400~3000°C 之高溫熱處理。

亦即，例如使該中間體在 800~1200°C 下加熱去除未反應原料或焦油成分等揮發成分後，在 2400~3000°C 之高溫下經退火處理藉此調製所需之集合體，同時使纖維中所含觸媒金屬蒸發去除。又，此時，亦可在惰性氣體環境中添加還原氣體或微量一氧化碳氣體以保護物質構造。

若使上述中間體在 2400~3000°C 範圍之溫度下進行退

火處理，則由碳原子所成之碎片狀之薄片可分別結合形成複數個石墨烯薄片狀之層。

藉由退火處理獲得之中間體應可發揮作為本發明之碳纖維集合體之高強度及導電性，於中間體之階段構成碳纖維之石墨烯薄片中的缺陷少者較佳，但就切斷纖維而言宜存在有適度缺陷，具體而言，例如以雷曼分光分析法測定之  $I_D/I_G$  比在 0.2 以下，且  $I_{G'}/I_G$  在 0.6~1.2 較佳。另外，中間體之 G' 帶以成為幾乎左右對稱者較佳。G' 帶之起因並不明確，但被認為係藉由使石墨烯薄片成為圓筒狀而成為左右對稱者。又，D 帶強度下降，且 G' 帶之強度提高者被認為是缺陷少者，若使 D 帶與 G 帶之強度比 ( $R = I_{1360}/I_{1580} = I_D/I_G$ ) 及 G' 帶與 G 帶之強度比 ( $R = I_{2700}/I_{1580} = I_{G'}/I_G$ ) 為如上述之特定範圍，則石墨烯薄片中之缺陷量少，且可選擇性地對缺陷部分進行切斷處理，故而被認為是具有適當缺陷者。

此處所謂的缺陷係指構成中間體等之石墨烯薄片排列中侵入有作為雜質之不期望原子，必要之碳原子不足，又由於發生交錯等造成石墨烯薄片之排列不完全之部分（晶格缺陷（lattice defect））。

又，於如此高溫處理前或處理後，經過使碳纖維之集合體之相當於圓之平均直徑成為數公分之解碎處理步驟，及使經解碎處理之碳纖維集合體之相當於圓之平均直徑成為 20~100 $\mu\text{m}$  之粉碎處理步驟，可獲得具有所需相當於圓之平均直徑之碳纖維集合體。又，亦可未經解碎處理而進

行粉碎處理。另外，具有複數本發明之碳纖維集合體之集合體亦可進行造粒成易於使用之形狀、大小、鬆密度之處理。進而更好的是，爲了有效活用反應時所形成之上述構造，若以容積密度低的狀態（纖維極力伸長之狀態且空隙率大的狀態），進行退火處理可更有效地對樹脂賦予導電性。

本發明之碳纖維集合體具有下列等特性：

- A) 容積密度低，
- B) 對於樹脂等基質之分散性良好，
- C) 導電性高，
- D) 導熱性高，
- E) 滑動性良好，
- F) 化學安定性良好，
- G) 熱安定性高，
- H) 對樹脂等添加時可容易地均一分散，
- I) 對樹脂等添加時導電性等之物理值之偏差小，
- J) 對樹脂等添加時皮層之控制容易。

有效使用該等可作爲對於樹脂、陶瓷、金屬等固體材料之複合材填充劑，或者作爲對於燃料、潤滑劑等液體之添加劑廣範圍地使用。

該等若以功能分別例示具體例時，可例示有如下列者，不過，不以任何方式限於該等。

- 1) 利用導電性者

藉由混合於樹脂中，作為導電性樹脂及導電性樹脂成形體，可較佳地使用於例如包裝材、墊圈、容器、電阻、導電性纖維、電線、接著劑、油墨、塗料等。又，除樹脂之複合材料以外，添加於無機材料，尤其是陶瓷、金屬等材料中之複合材料亦期待有相同之效果。

2) 利用導熱性者

除與上述利用導電性之情況相同之樣態以外，亦可添加於燃料中以提高導熱性。

3) 利用電磁波遮蔽性者

藉由混合於樹脂中而可適於作為電磁波遮蔽性塗料或成形之電磁波遮蔽材等。

4) 利用物理特性者

為提高滑動性而混合於樹脂、金屬中而利用於輥、煞車零件、輪胎、軸承、潤滑油、齒輪、導電架等。

又，可發揮輕量且強韌特性而可利用於電線、家電、車輛、飛機等之主體、機械之外殼中。

此外，亦可使用作為過去之碳纖維、珠粒之替代品，應用於例如電池之電極材、開關、防震材中。

5) 利用熱安定性者

為了提高燃料、潤滑劑等可燃性液體之儲存至搬運時

之安全性，可調配於該等可燃性液體中。

[實施例]

以下以實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不受下列實施例之任何限制。另外，下列之各物性值係如下列般測定。

<纖維外徑之平均外徑、中值外徑、纖維外徑之標準偏差及變動係數>

以 SEM (倍率 35000~50000) 拍攝碳纖維集合體之相片。以所得 SEM 相片為準，自對於各碳纖維之集合體之一條纖維的纖維延伸方向之垂直方向，使用圖像解析軟件 WinRoof (商品名，三谷商事股份有限公司製造)，求得纖維之粗細，使其數值化並作為碳纖維之外徑。在 1 視野中可成為對象之碳纖維之集合體 (60~80 條左右) 被全部使用，於 3 視野約有 200 條之碳纖維作為對象。此時，僅以碳纖維集合體之纖維輪廓清晰者作為對象。又，基於該等數據，將碳纖維外徑之平均外徑、中值外徑、纖維外徑之標準偏差及變動係數 CV 數值化。

<粒狀部之平均粒徑、粒狀部之平均粒徑與纖維外徑之平均外徑之比，碳纖維之集合體之相當於圓之平均直徑>

以 SEM 攝影獲得各碳纖維之集合體相片，且所得



SEM 相片（倍率 5000）中，將碳纖維相互結合點之粒狀部視為一個粒子，使用圖像解析軟件 WinRoof（商品名，三谷商事股份有限公司）模擬其輪廓，求得輪廓內之面積，計算各粒狀部之相當於圓之直徑，且使之平均化作為碳纖維之集合體之粒狀部之平均粒徑。

且，圓形度（R）係由使用上述圖像解析軟件測定之輪廓內面積（A）與各粒狀部之實測輪廓長度（L），藉由下式求得各粒狀部之圓形度且使之平均化。

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

接著，使用成為對象之各碳纖維之集合體中之碳纖維平均外徑，與上述各前驅物及碳纖維之集合體中各粒狀部之平均粒徑，使碳纖維之集合體中之粒狀部之平均粒徑與碳纖維外徑之平均外徑之比數值化。

另一方面，以低倍率之 SEM 相片（倍率 50~300）將碳纖維之集合體之相當於圓之直徑定量化。此時，僅以碳纖維集合體輪廓清晰者作為對象，而碳纖維之集合體崩壞者由於其輪廓不清楚，因此不作為對象。又，在一視野下可成為對象之碳纖維集合體（60~80 個左右）被全部使用，於 3 視野下約有 200 個碳纖維之集合體成為對象。

<容積密度之測定>

將 1.00g 碳纖維的碳纖維集合體之粉體樣品充填於內

徑 70mm 之附有分散板之透明圓筒中，且自分散板之下方送出壓力 0.1Mpa、容量 1.30L 之空氣將粉體吹出，並經自然沉澱。測定於第五次吹出時點之沉澱後粉體層高度。此時，高度測定處為 6 處，求得 6 處之平均後，計算出容積密度。

<雷曼分光分析>

使用堀場 JOBIN YVON 製造之 LabRam800，利用氬雷射之 514nm 波長進行測定。

<X 射線繞射>

使用粉末 X 射線繞射裝置 (JDX3532，日本電子製造)，檢驗退火處理後之中間體與碳纖維集合體。使用以 Cu 管球在 40kV、30mA 下發生之  $K_{\alpha}$  線，且面間隔之測定係依據學振法 (最新之碳材料實驗技術 (分析·解析篇)，日本碳材料學會編輯)，使用矽粉末做為內部標準。

<TG 氧化溫度>

使用 MAC Sciences 製造之 TG-DTA，秤量約 10mg 之碳纖維之集合體，置入鋁製坩堝中，使空氣以 0.1 升/分鐘之流速流過，同時以 10°C/分鐘之速度升溫，測定燃燒行爲。燃燒時之 TG 顯示為減量，DTA 係顯示發熱峰，因此定義發熱峰之峰點位置為 TG 氧化溫度。

<BET 比表面積>

使用連續流動式氣體吸附法（BET 一點法）之測定原理之連續流動式比表面積計（SA-9603，堀場製作所製造），秤量約 50mg 之碳纖維之集合體粉末，且充填於測定盒（cell）中。在液態氮下測定 BET 比表面積。

<粉體電阻及復原性>

量取 1.00g 之碳纖維之集合體，充填壓縮於樹脂製之鑄模（內部尺寸 L：40mm，W：10mm，H：80mm）中，讀取變位及荷重。以 4 端子法通過定電流，測定此時之電壓，且測定至  $0.9\text{g/cm}^3$  之密度為止，測定解除壓力復原後之密度。粉體電阻為壓縮至  $0.8$  及  $0.9\text{g/cm}^3$  時測定之電阻。

<表面電阻值>

參照 JIS K 7194（導電性塑膠之 4 探針法之電阻率試驗方法），依照測定位置及測定方法，使用 Loresta GP（MCP-T600 型，三菱化學（股）製造）、Hiresta UP（MCP-HT450 型，三菱化學（股）製造），測定射出成形試驗片之表面電阻。

使用圖 2 所示之裝置，以甲苯作為原料合成本發明之碳纖維集合體之第一中間體。使用表 7 所示之特定原料調配比、溫度設定、氣體流量、作為觸媒之二茂鐵及噻吩之混合物，在氫氣之還原環境下進行。使甲苯、觸媒與氫氣

一起加熱至 400°C，且自原料供給噴嘴供給至生成爐中，在約 400°C~900°C之溫度區域中，自二茂鐵形成鐵觸媒，隨後，自鐵觸媒生成碳纖維。並且，使原料在 1300°C下熱分解，獲得碳纖維集合體之第一中間體。

製造該碳纖維集合體之第一中間體時使用之生成爐之概略構成示於圖 2。如圖 2 所示，生成爐 1 之上端部具有將由如上述之甲苯、觸媒及氫氣所組成之原料混合氣體導入生成爐 1 中之導入噴嘴 9，進而於該導入噴嘴 9 之外側設置有圓筒狀之整流·緩衝板 10。該整流·緩衝板 10 為可干涉自位於導入噴嘴 9 下端之原料氣體供給口 14 導出至反應爐內之原料氣體的流動者。又，該實施例中使用之生成爐 1，於將導入噴嘴 9 之內徑設為 a、生成爐 1 之內徑設為 b，筒狀整流·緩衝板 10 之內徑設為 c，自生成爐 1 上端至原料混合氣體導入口 14 之距離設為 d，自原料混合氣體導入口 14 至整流·緩衝板 10 下端之距離設為 e，自原料混合氣體導入口 14 至生成爐 1 下端之距離設為 f 時，以各尺寸比大致上形成為  $a : b : c : d : e : f = 1.0 : 3.6 : 1.8 : 3.2 : 2.0 : 21.0$ 。

又，如上述般，自二茂鐵生成鐵觸媒之區域中由於流動與溫度之控制相當重要，因此如圖 5 所示，藉由調整氮氣流量控制原料導入噴嘴（圖 2 之 9）之外壁溫度。藉此，藉由產生圖 5 所示之溫度區域（A）、（B）、（C）之溫度梯度，使本發明碳纖維集合體之平均外徑分佈變陡峭。另外，製造各平均外徑之碳纖維時，原料投入噴嘴等之

溫度設定值或測定值詳細記載於表 7。再者，使用熱電偶測定溫度區域（A）、（B）、（C）之溫度。將熱電偶之前端設置於橫向位於反應爐中心，於縱向於溫度區域（A）設置於 d 之一半，於溫度區域（B）設置於 e 之一半，於溫度區域（C）設置於距圖 2 之 14 下方 50mm 之位置。

使如上述般合成之碳纖維集合體之第一中間體在氫氣中 900℃下燒成，進行將雜質所包含之焦油等之烴分離及純化。進行了該分離純化之纖維集合體（第 2 中間體）之雷曼分光測定之 R 值為 0.98。接著使該纖維集合體（第 2 中間體）在氫氣中於 2600℃下高溫熱處理，且以氣流粉碎機解碎所得碳纖維之集合體，獲得本發明之以具有三次元擴展伸長之特徵的碳纖維集合體之前段物質。將所得碳纖維集合體直接載置於電子顯微鏡用之試料承盤上所觀察之 SEM 相片示於圖 12~圖 18。另外，所得碳纖維集合體之纖維外徑分佈示於表 1~表 5，纖維外徑之平均外徑、中值外徑、外徑分佈之標準偏差、變動係數、粒狀部之平均粒徑、粒狀部間纖維之平均距離之結果示於表 8。

[表 1]

纖維外徑分佈	實施例-1 (條數)
小於 5nm	0
5nm~小於 10nm	20
10nm~小於 15nm	48
15nm~小於 20nm	108
20nm~小於 25nm	68
25nm~小於 30nm	17
30nm~小於 35nm	4
35nm~小於 40nm	1
40nm~小於 45nm	1
45nm~小於 50nm	0
50nm 以上	0
纖維平均外徑	20.0 (nm)

[表 2]

纖維外徑分佈	實施例-2 (條數)
小於 5nm	0
5nm~小於 10nm	0
10nm~小於 15nm	2
15nm~小於 20nm	8
20nm~小於 25nm	22
25nm~小於 30nm	27
30nm~小於 35nm	73
35nm~小於 40nm	114
40nm~小於 45nm	135
45nm~小於 50nm	113
50nm~小於 55nm	71
55nm~小於 60nm	30
60nm~小於 65nm	9
65nm~小於 70nm	6
70nm~小於 75nm	2
75nm~小於 80nm	3
80nm 以上	0
纖維平均外徑	37.8 (nm)

[表 3]

纖維外徑分佈	實施例-3 (條數)
小於 30nm	1
30nm~小於 40nm	21
40nm~小於 50nm	55
50nm~小於 60nm	104
60nm~小於 70nm	106
70nm~小於 80nm	40
80nm~小於 90nm	28
90nm~小於 100nm	12
100nm 以上	2
纖維外徑平均外徑	61.5 (nm)

[表 4]

纖維外徑分佈	實施例-4 (條數)
小於 50nm	6
50nm~小於 60nm	5
60nm~小於 70nm	25
70nm~小於 80nm	44
80nm~小於 90nm	100
90nm~小於 100nm	132
100nm~小於 110nm	144
110nm~小於 120nm	172
120nm~小於 130nm	145
130nm~小於 140nm	111
140nm~小於 150nm	32
150nm~小於 160nm	24
160nm~小於 170nm	8
170nm~小於 180nm	3
180nm~小於 190nm	1
190nm~小於 200nm	6
200nm 以上	7
纖維外徑平均外徑	117.3 (nm)

[表 5]

纖維外徑分佈	實施例-5 (條數)
60nm~小於 70nm	1
70nm~小於 80nm	3
80nm~小於 90nm	13
90nm~小於 100nm	26
100nm~小於 110nm	57
110nm~小於 120nm	125
120nm~小於 130nm	193
130nm~小於 140nm	180
140nm~小於 150nm	143
150nm~小於 160nm	103
160nm~小於 170nm	40
170nm~小於 180nm	24
180nm~小於 190nm	20
190nm~小於 200nm	6
200nm~小於 210nm	5
210nm~小於 220nm	3
220nm~小於 230nm	4
230nm~小於 240nm	1
240nm~小於 250nm	4
250nm~小於 260nm	2
260nm~小於 270nm	1
270nm~小於 280nm	2
290nm~小於 300nm	1
300nm 以上	1
纖維平均外徑	136.8 (nm)



[表 6]

纖維外徑分佈	比較例-1 (條數)
小於 30nm	1
30nm~小於 40nm	21
40nm~小於 50nm	71
50nm~小於 60nm	91
60nm~小於 70nm	94
70nm~小於 80nm	40
80nm~小於 90nm	28
90nm~小於 100nm	12
100nm~小於 110nm	4
110nm~小於 120nm	7
120nm~小於 130nm	2
130nm 以上	5
纖維外徑平均外徑	63.8 (nm)

[表 7]

合成條件	實施例-1	實施例-2	實施例-3	實施例-4	實施例-5	比較例-1
反應爐每單位截面積之觸媒量 (mol/m <sup>2</sup> /min)	0.07	0.13	0.38	0.14	0.23	0.19
反應爐每單位截面積之烴原料量 (mol/m <sup>2</sup> /min)	1.6	3.2	9.4	13.4	22.6	9.2
載送氣體流量 (Nl/min)	1850	1850	1850	1250	1450	1850
冷卻氮氣流量 (Nl/min)	8	6	4	2	3	
原料投入溫度 (°C)	400	400	400	400	400	400
溫度區域 (A) 之溫度 (°C)	417	415	410	430	436	520
溫度區域 (B) 之溫度 (°C)	680	681	685	705	726	750
溫度區域 (C) 之溫度 (°C)	812	815	819	882	885	880
反應爐上段之溫度 (°C)	820	850	900	900	900	900
反應爐下段之溫度 (°C)	1300	1300	1300	1300	1300	1300
反應產率 (%)	41.1	61.1	67.8	72.2	72.8	66.7

[表 8]

碳纖維集合體之定量特性	實施例-1	實施例-2	實施例-3	實施例-4	實施例-5	比較例-1
纖維外徑之中值外徑 (nm)	20.0	38.0	61.0	115.0	133.0	61.0
纖維之平均外徑 (nm)	19.0	37.8	61.5	117.3	136.8	63.8
纖維外徑之中值外徑與平均外徑之比 (%)	105%	101%	99%	98%	97%	96%
纖維外徑之標準偏差 (nm)	5.5	9.9	14.3	29.5	26.4	20.3
纖維外徑分佈之變動係數	28.9%	26.2%	23.3%	25.1%	19.3%	31.8%
粒狀部之平均粒徑 (nm)	207	281	365	414	385	315
粒狀部之平均粒徑與纖維之平均外徑之比 (-)	10.9	7.4	5.9	3.5	2.8	4.9
粒狀部間纖維之平均距離 (μm)	18.1	11.6	8.6	5.1	3.4	6.2

又，測定所得各外徑碳纖維集合體之物性值，其結果示於表 9。實施例 -3 為與比較例 -1 相同纖維外徑之平均外徑之碳纖維（實施例 -3：61.5 nm，比較例 -1：63.8 nm），由其他物性質亦幾乎相同，而可確認藉由本發明之外徑分佈控制僅使 CV 值減少。

[表 9]

碳纖維集合體之物性質	實施例-1	實施例-2	實施例-3	實施例-4	實施例-5	比較例-1
碳纖維集合體相當於圓之平均直徑(μm)	124.1	100.5	69.8	48.3	35.6	70.6
容積密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.0029	0.0034	0.0048	0.0050	0.0090	0.0057
I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> 比(-)	0.092	0.089	0.083	0.071	0.116	0.076
TG 燃燒溫度(°C)	756	779	790	832	816	768
(002)面間隔(nm)	0.3962	0.3903	0.3832	0.3845	0.3386	0.3841
BET 比表面積(m <sup>2</sup> /g)	52.0	34.5	24.2	17.2	13.0	25.0
粉體電阻值(在 0.8g/cm <sup>3</sup> )(Ω·cm)	0.0068	0.0079	0.0100	0.0125	0.0181	0.0096
粉體電阻值(在 0.9g/cm <sup>3</sup> )(Ω·cm)	0.0059	0.0067	0.0086	0.0109	0.0217	0.0085
復原後之密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.31	0.26	0.21	0.17	0.24	0.24

## [實施例 1]

實施例 1 係使用表 7 中所示之原料調配比、溫度條件、氣體流量，運轉條件設為 3 小時，合成碳纖維集合體第一中間體。此時，使冷卻氣體以流量 8Nl/min 流入，進行圖 5 所示溫度區域 (A)、(B)、(C) 之溫度控制。且，反應產率 (=所得碳纖維集合體質量/原料中之碳質量 × 100%) 為 41.1%。又，經歷前述熱處理等步驟，所得碳纖維集合體之纖維外徑平均為 19.0nm，纖維外徑之標準誤差為 5.5nm，纖維外徑之變動係數為 28.9%。該纖維外徑之分佈示於表 1，分佈柱狀圖示於圖 6。

## [實施例 2]

實施例 2 係使用表 7 中所示之原料調配比、溫度條件、氣體流量，運轉條件設為 3 小時，合成碳纖維集合體第

一中間體。此時，使冷卻氣體以流量 6Nl/min 流入，進行圖 5 所示溫度區域 (A)、(B)、(C) 之溫度控制。且，反應產率為 61.1%。又，經歷前述熱處理等步驟，所得碳纖維集合體之纖維外徑平均為 37.8nm，纖維外徑之標準誤差為 9.9nm，纖維外徑之變動係數為 26.2%。該纖維外徑之分佈示於表 2，分佈柱狀圖示於圖 7。

#### [實施例 3]

實施例 3 係使用表 7 中所示之原料調配比、溫度條件、氣體流量，運轉條件設為 3 小時，合成碳纖維集合體第一中間體。此時，使冷卻氣體以流量 4Nl/min 流入，進行圖 5 所示溫度區域 (A)、(B)、(C) 之溫度控制。且，反應產率為 67.8%。又，經歷前述熱處理等步驟，所得碳纖維集合體之纖維外徑平均為 61.5nm，纖維外徑之標準誤差為 14.3nm，纖維外徑之變動係數為 23.3%。該纖維外徑之分佈示於表 3，分佈柱狀圖示於圖 8。

#### [實施例 4]

實施例 4 係使用表 7 中所示之原料調配比、溫度條件、氣體流量，運轉條件設為 3 小時，合成碳纖維集合體第一中間體。此時，使冷卻氣體以流量 2Nl/min 流入，進行圖 5 所示溫度區域 (A)、(B)、(C) 之溫度控制。且，反應產率為 72.2%。又，經歷前述熱處理等步驟，所得碳纖維集合體之纖維外徑平均為 117.3nm，纖維外徑之標

準誤差為 29.5 nm，纖維外徑之變動係數為 25.1%。該纖維外徑之分佈示於表 4，分佈柱狀圖示於圖 9。

#### [實施例 5]

實施例 5 係使用表 7 中所示之原料調配比、溫度條件、氣體流量，運轉條件設為 3 小時，合成碳纖維集合體第一中間體。此時，使冷卻氣體以流量 3 Nl/min 流入，進行圖 5 所示溫度區域 (A)、(B)、(C) 之溫度控制。且，反應產率為 72.8%。又，經歷前述熱處理等步驟，所得碳纖維集合體之纖維外徑平均為 136.8 nm，纖維外徑之標準誤差為 26.4 nm，纖維外徑之變動係數為 19.3%。該纖維外徑之分佈示於表 5，分佈柱狀圖示於圖 10。

#### [比較例 1]

比較例 1 係使用表 7 中所示之原料調配比、溫度條件、氣體流量，運轉條件設為 3 小時，而合成碳纖維集合體之第一中間體。此時，未流入冷卻氣體，並未進行圖 5 所示溫度區域 (A)、(B)、(C) 之溫度控制。反應結束後，反應產率為 66.7%。且，經歷前述熱處理等步驟，所得碳纖維集合體之纖維外徑平均為 63.8 nm，纖維外徑之標準誤差為 20.3 nm，纖維外徑之變動係數為 31.8%。該纖維外徑之分佈示於表 6，分佈柱狀圖示於圖 11。

與比較例 1 之碳纖維外徑之變動係數 31.8% 相比，實施例 1 至 5 之變動係數為 19.3~28.9% 變小。據此，藉由

圖 5 所示之冷卻氣體使溫度區域 (A) ~ (C) 最適化對製造外徑分佈陡峭之碳纖維集合體相當重要。

將實施例 3 之碳纖維集合體 4.0 質量%、5.0 質量%、比較例 1 之碳纖維集合體 4.0 質量%調配於聚碳酸酯樹脂 (VANLITE L-1225L, 帝人化成(股)製造), 且以排氣式二軸擠出機 (TEM35, 東芝機械(股)製造) 在 280°C 下融熔混合, 製造粒料。使所得粒料在 120°C 下乾燥 10 小時後, 以特定成形條件 (280°C, 模具溫度 60°C) 射出成形獲得試驗片 (尺寸為長度 90mm, 寬度 50mm, 厚度 3mm, 面積為 4500mm<sup>2</sup>)。

表面電阻之測定數據值示於表 10。由表 10 可了解, 使用本發明實施例 3 之碳纖維集合體之試料片之表面電阻值之偏差 ( $[最大値 (或者最小値) - 平均値] / 平均値$ ) × 100% 為約 ±50% 以下。

[表 10]

成形品之樣品編號	1	2	3	4	5	6
比較例-1 (添加 4.0wt%碳纖維集合體)						
表面電阻 1 ( $\Omega/\square$ )	3.0E+07	1.4E+08	1.6E+08	1.2E+08	4.3E+07	4.1E+07
表面電阻 2 ( $\Omega/\square$ )	9.3E+05	3.5E+07	1.1E+07	2.3E+07	1.8E+07	4.9E+07
表面電阻 3 ( $\Omega/\square$ )	1.2E+08	1.5E+08	1.0E+08	6.8E+07	5.0E+07	8.6E+07
表面電阻 4 ( $\Omega/\square$ )	5.1E+07	1.1E+08	9.0E+07	7.1E+07	3.7E+07	5.9E+07
表面電阻之平均值 ( $\Omega/\square$ )	5.1E+07	1.1E+08	9.0E+07	7.1E+07	3.7E+07	5.9E+07
(最大值-平均值) / 平均值 $\times 100\%$	140.6%	35.6%	76.3%	72.8%	35.5%	45.8%
(最小值-平均值) / 平均值 $\times 100\%$	-98.2%	-67.1%	-87.9%	-67.9%	-51.5%	-29.8%
實施例-3 (添加 4.0wt%碳纖維集合體)						
表面電阻 1 ( $\Omega/\square$ )	8.6E+04	7.8E+04	8.3E+04	9.3E+04	9.3E+04	9.0E+04
表面電阻 2 ( $\Omega/\square$ )	4.8E+04	4.6E+04	5.2E+04	5.3E+04	6.0E+04	5.5E+04
表面電阻 3 ( $\Omega/\square$ )	5.0E+04	5.0E+04	4.9E+04	6.5E+04	4.4E+04	3.8E+04
表面電阻 4 ( $\Omega/\square$ )	4.9E+04	6.2E+04	6.1E+04	7.0E+04	6.6E+04	6.1E+04
表面電阻之平均值 ( $\Omega/\square$ )	5.8E+04	5.9E+04	6.1E+04	7.0E+04	6.6E+04	6.1E+04
(最大值-平均值) / 平均值 $\times 100\%$	48.3%	32.2%	35.7%	32.7%	41.2%	47.6%
(最小值-平均值) / 平均值 $\times 100\%$	-17.2%	-22.0%	-19.9%	-24.7%	-32.5%	-37.3%

## 【圖式簡單說明】

圖 1 為模式性顯示射出成形中之噴出流 ( fountain flow ) 之圖。

圖 2 為模式性顯示本實施形態中之碳纖維製造裝置之構造之構造圖。

圖 3 為關於自無整流・緩衝板等之導入噴嘴注入之原

料之流動之模式圖。

圖 4 為關於自具有整流・緩衝板等之導入噴嘴注入之原料之流動之模式圖。

圖 5 為設於圖 2 中所示之碳纖維製造裝置中之具有整流・緩衝板之導入噴嘴之模式圖。

圖 6 為實施例 1 製造之碳纖維外徑之柱狀圖。

圖 7 為實施例 2 製造之碳纖維外徑之柱狀圖。

圖 8 為實施例 3 製造之碳纖維外徑之柱狀圖。

圖 9 為實施例 4 製造之碳纖維外徑之柱狀圖。

圖 10 為實施例 5 製造之碳纖維外徑之柱狀圖。

圖 11 為比較例 1 製造之碳纖維外徑之柱狀圖。

圖 12 為實施例 1 製造之碳纖維之 SEM 照片（攝影倍率 5 萬倍）。

圖 13 為實施例 1 製造之碳纖維之 SEM 照片（攝影倍率 5 千倍）。

圖 14 為實施例 2 製造之碳纖維之 SEM 照片（攝影倍率 5 萬倍）。

圖 15 為實施例 2 製造之碳纖維之 SEM 照片（攝影倍率 5 千倍）。

圖 16 為實施例 3 製造之碳纖維之 SEM 照片（攝影倍率 5 萬倍）。

圖 17 為實施例 3 製造之碳纖維之 SEM 照片（攝影倍率 5 千倍）。

圖 18 為實施例 4 製造之碳纖維之 SEM 照片（攝影倍



率 3 萬 5 千倍)。

圖 19 為實施例 4 製造之碳纖維之 SEM 照片 (攝影倍率 5 千倍)。

圖 20 為實施例 5 製造之碳纖維之 SEM 照片 (攝影倍率 3 萬 5 千倍)。

圖 21 為實施例 5 製造之碳纖維之 SEM 照片 (攝影倍率 5 千倍)。

【主要元件符號說明】

- 1：碳纖維之製造裝置
- 2：原料槽
- 3：原料導入管
- 4：氣體槽
- 5：氣體導入管
- 6：蒸發器
- 7：原料混合氣體導入管
- 8：反應爐
- 9：導入噴嘴
- 10：整流·緩衝板
- 11：加熱機構
- 12：碳纖維回收器
- 13：氣體排出管
- 14：原料混合氣體導入口
- 15：冷卻氣體導入口

16：冷卻氣體出口

20：金屬觸媒粒子生成帶域

30：碳纖維製造帶域

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98124088

D01F 7/29 (2006.01)

※申請日：98年07月16日

※IPC分類：

C02C 7/4 (2006.01)

C02C 7/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C02C 10/00 (2006.01)

碳纖維的集合體、其製造方法、及含有此等之複合材料

Carbon fibrous aggregator, method for producing thereof, and composition including thereof

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種碳纖維的集合體，其係藉由化學氣相成長法獲得之碳纖維集合體，該碳纖維集合體之特徵為具有複數之粒狀部，且複數之前述碳纖維分別獨立地自該複數粒狀部之個別粒狀部延伸出而整體呈現為三次元擴展，且自其一粒狀部延伸出之複數碳纖維之至少一部份藉由與其他粒狀部結合之樣態，使至少部份具有該碳纖維之立體的網絡狀構造，連結二個該粒狀部之碳纖維之平均長度為 3.0~20.0 μm，測定構成該碳纖維集合體之碳纖維外徑分佈之際之變動係數 CV ( (標準偏差/平均值) ×100 ) 為 30% 以下。該碳纖維集合體係分散性良好，且導電性等之偏差小，藉由少量添加，在不損及基質 (matrix) 特性之下，可提高電氣特性、機械特性、熱特性等物理特性之碳纖維集合體。

### 三、英文發明摘要：

Disclosed is a carbon fibrous aggregator of carbon fibers obtained by a chemical vapor phase growing method, which comprises plural granular parts, and plural carbon fibers which are mutually independently extended outwardly from their respective granular parts so that each granular part is associated with two or more of carbon fibers, wherein the carbon fibers show a three dimensional expansion in all; and

which show a three dimensional network structure of the carbon fibers at least in a part by a state that at least a part of the plural carbon fibers extended from one granular part is linked with another granular part;

wherein mean length of carbon fibers which link two granular parts together is of 3.0~20.0  $\mu$  m, and

wherein a coefficient of variation, CV, ((standard deviation/mean value)  $\times$  100) which is obtained on a determination of outer diameter distribution of the carbon fibers which constitute the aggregator of carbon fiber is not more than 30%.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種碳纖維之集合體，其為藉由化學氣相成長法獲得之碳纖維集合體，該碳纖維集合體之特徵為具有複數之粒狀部，且複數之前述碳纖維分別獨立地自個別粒狀部延伸出而整體呈現出三次元擴展，且自其一個粒狀部延伸出之複數碳纖維之至少一部份藉由與其他粒狀部結合之樣態，使至少部份具有該碳纖維之立體的網絡狀構造，連結二個該粒狀部之碳纖維之平均長度為  $3.0\sim 20.0\mu\text{m}$ ，測定構成該碳纖維集合體之碳纖維外徑分佈之際之變動係數 CV ( (標準偏差/平均值)  $\times 100$  ) 為 30% 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之碳纖維集合體，其中前述碳纖維集合體中，碳纖維之外徑在 (A) 自 5nm 以上至 45nm 以下，(B) 自 5nm 以上至 75nm 以下，(C) 自 30nm 以上至 120nm 以下，(D) 自 40nm 以上至 300nm 以下，或 (E) 自 60nm 以上至 300nm 以下之範圍內，各碳纖維外徑分佈之變動係數 CV 各為 30.0% 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之碳纖維集合體，其中前述碳纖維集合體中，以纖維外徑之平均值作為基準，外徑在該平均值  $\pm 50\%$  之範圍外之碳纖維條數為全部條數之 12% 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之碳纖維集合體，其中上述碳纖維集合體以某一個粒狀部作為起點使碳纖維伸長，該伸長之碳纖維與另一粒狀部連結，進而自該另一粒狀部使另一碳纖維以三次元擴展且伸長所成之單元

為連續兩個以上。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之碳纖維集合體，其中前述碳纖維集合體中，自上述粒狀部伸長之複數碳纖維彼此自各粒狀部之伸長部分中，至少一部份係藉由碳物質結合，且具有比該碳纖維之外徑大之粒狀部。

6.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之碳纖維集合體，其中前述碳纖維集合體中，粒狀部之平均粒徑與纖維外徑之平均外徑之比係在 3.0~11.0 之範圍。

7.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之碳纖維集合體，其中前述碳纖維集合體中，來自一個粒狀部之碳纖維為 3 條以上，且為側伸長。

8.如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之碳纖維集合體，其中前述碳纖維集合體以雷曼分光分析法測定之  $I_D/I_G$  為 0.2 以下。

9.如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之碳纖維集合體，其中前述碳纖維集合體之面積基準之相當圓之平均直徑為 20~150 $\mu\text{m}$ ，於碳纖維集合體之壓縮密度 0.8g/cm<sup>3</sup> 時測定之粉體電阻值為 0.03 $\Omega \cdot \text{cm}$  以下。

10.如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之碳纖維集合體，其中前述碳纖維集合體之比表面積為 10~60m<sup>2</sup>/g。

11.如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之碳纖維集合體，其中前述碳纖維集合體在空氣中之燃燒起始溫度為 700~900℃。

12.如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之碳纖維集

合體，其中前述碳纖維集合體係以反應裝置製造，該反應裝置之特徵為在反應爐與原料導入噴嘴連結之反應裝置中，在反應爐內之溫度被加熱至 400~900℃之位置，於原料導入噴嘴之周邊設置整流、緩衝板。

13.如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之碳纖維集合體，其中前述碳纖維集合體係以反應裝置製造，該反應裝置之特徵為於申請專利範圍第 12 項之反應裝置中，在連接於原料導入噴嘴之位置設置冷卻裝置。

14.一種複合材料，其特徵為將申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之碳纖維集合體以為整體之 0.1~50 質量%之比例調配於基質中。

15.如申請專利範圍第 14 項之複合材料，其中前述基質為至少含有有機聚合物者。

16.如申請專利範圍第 14 項之複合材料，其中前述基質為至少含有無機材料者。

17.如申請專利範圍第 14 項之複合材料，其中前述基質為至少含有金屬者。

18.如申請專利範圍第 14 至 17 項中任一項之複合材料，其中前述基質中，進而包含選自由金屬微粒子、氧化矽、碳酸鈣、碳酸鎂、碳黑、玻璃纖維及與上述碳纖維集合體不同之碳纖維所構成群組之至少一種填充劑。

圖 1

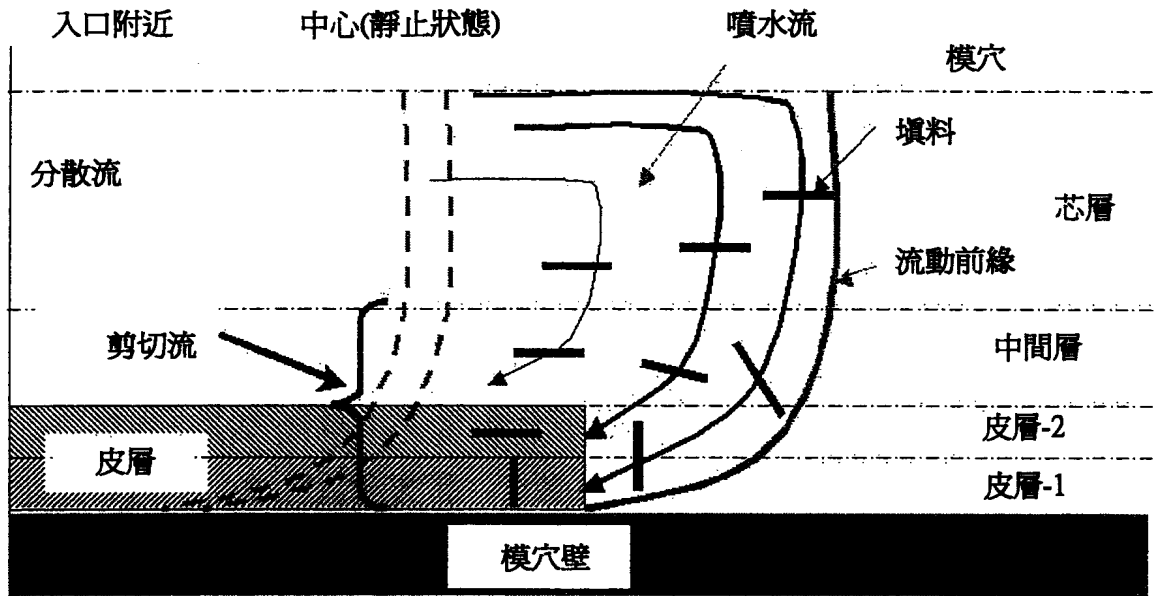




圖2

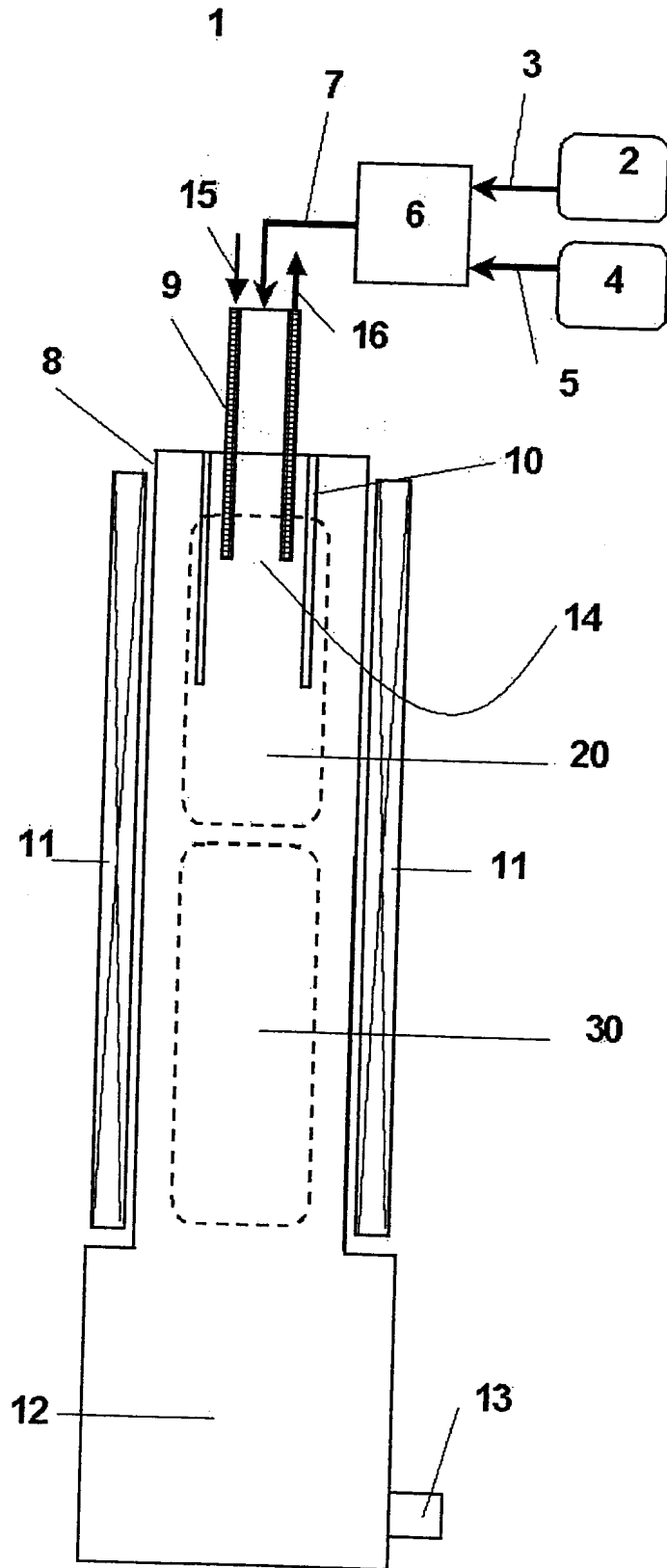


圖3

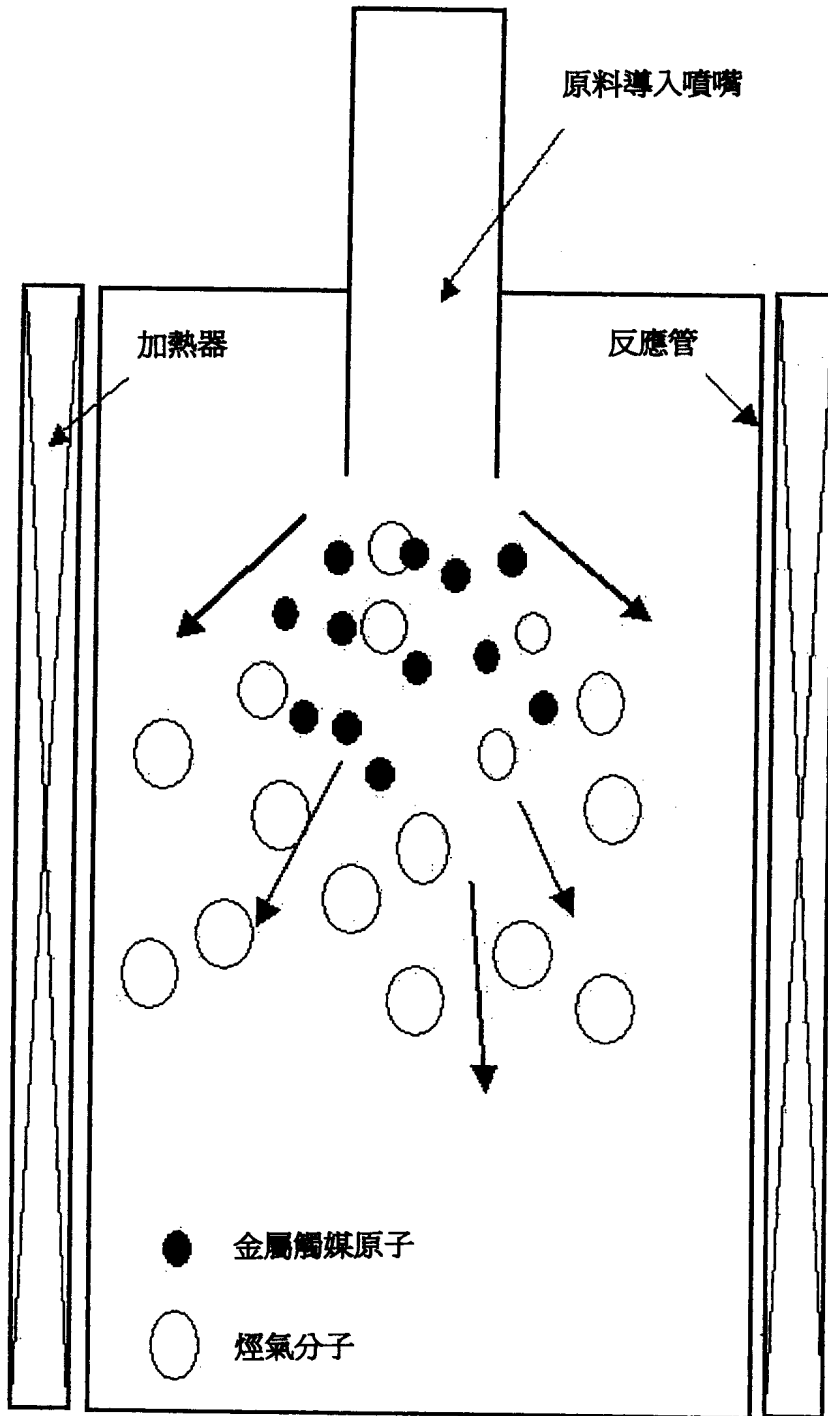


圖 4

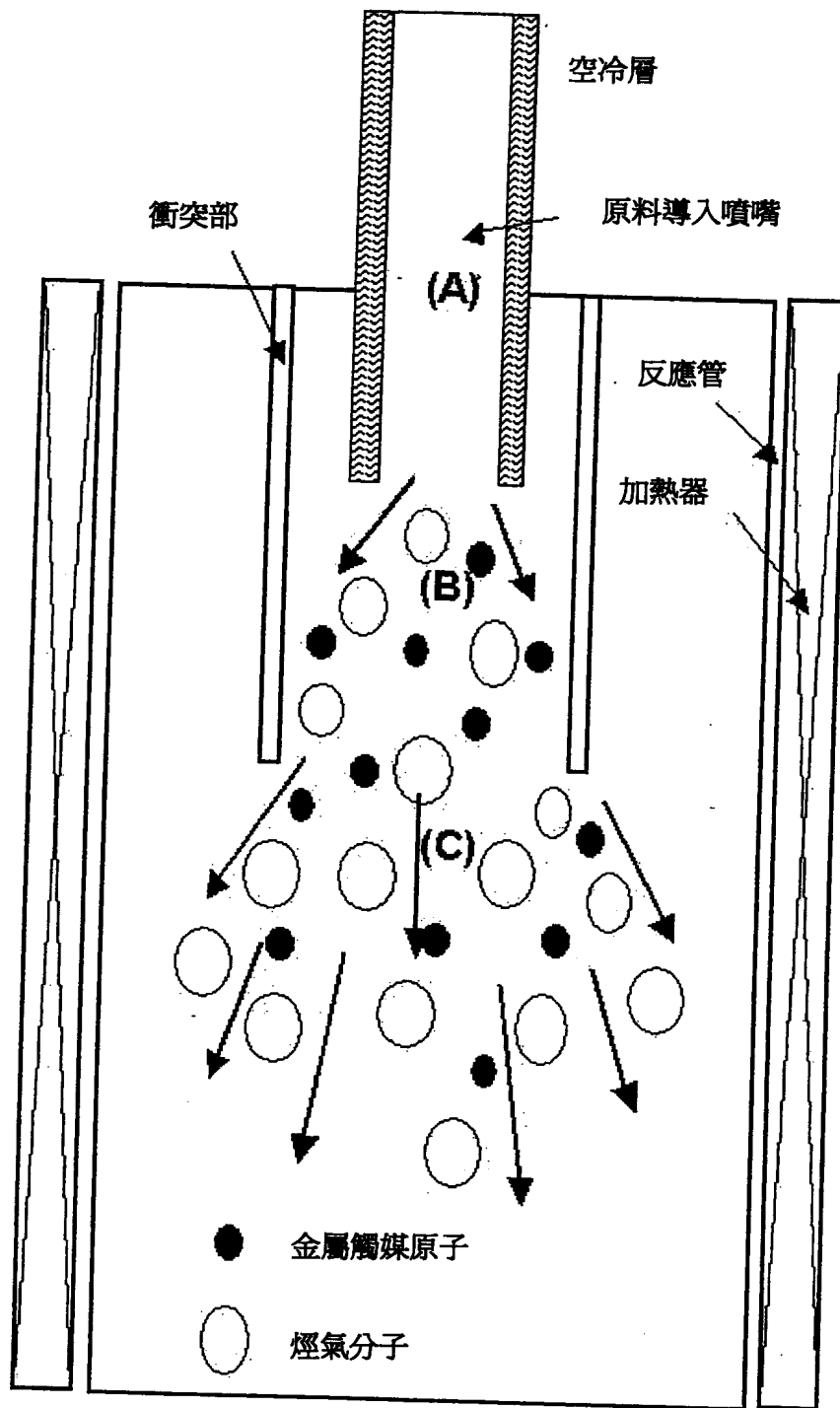


圖5

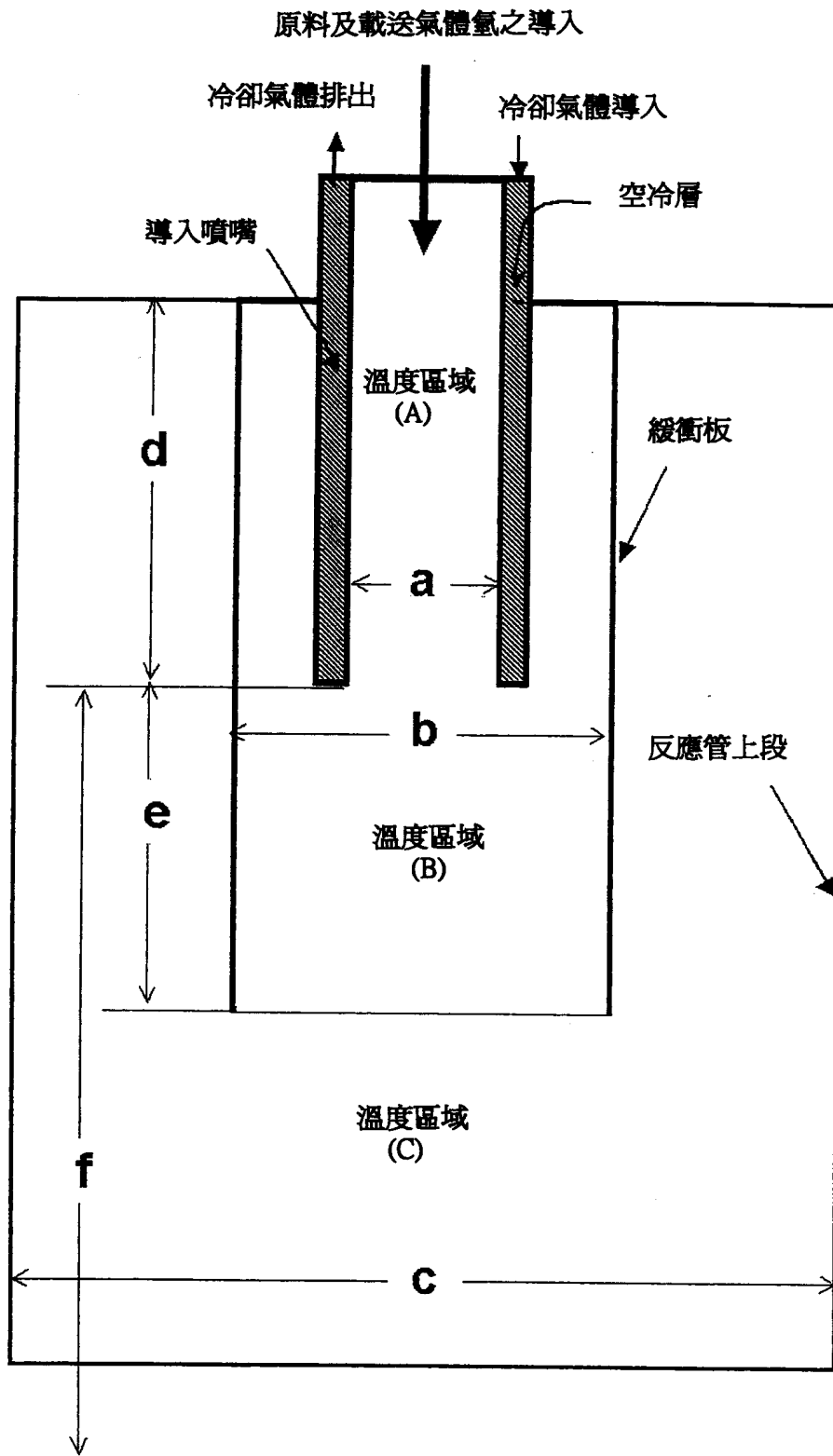


圖6

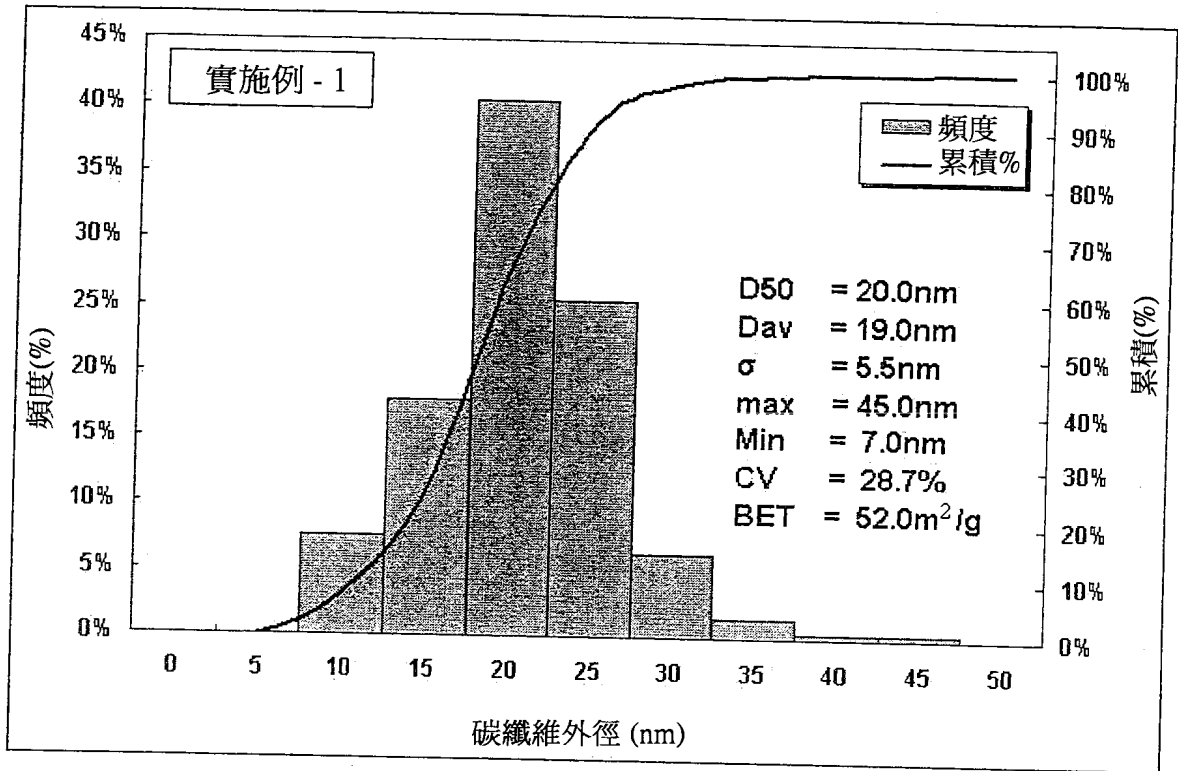


圖7

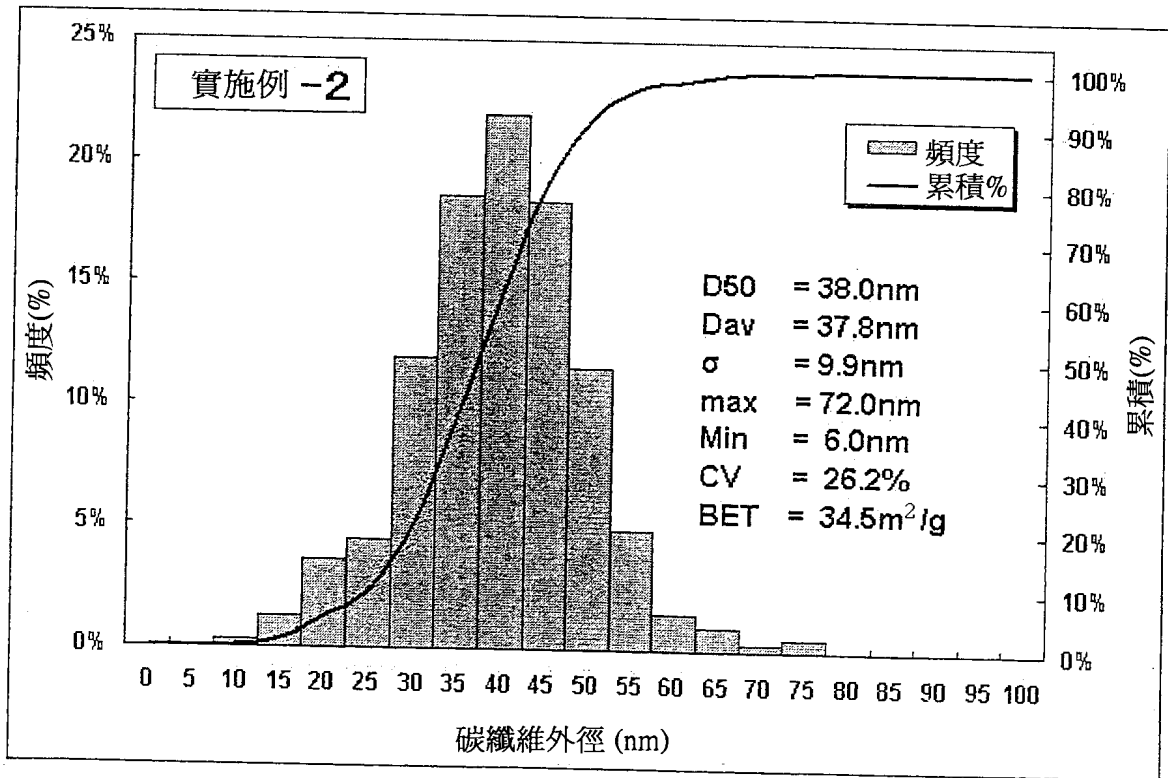


圖 8

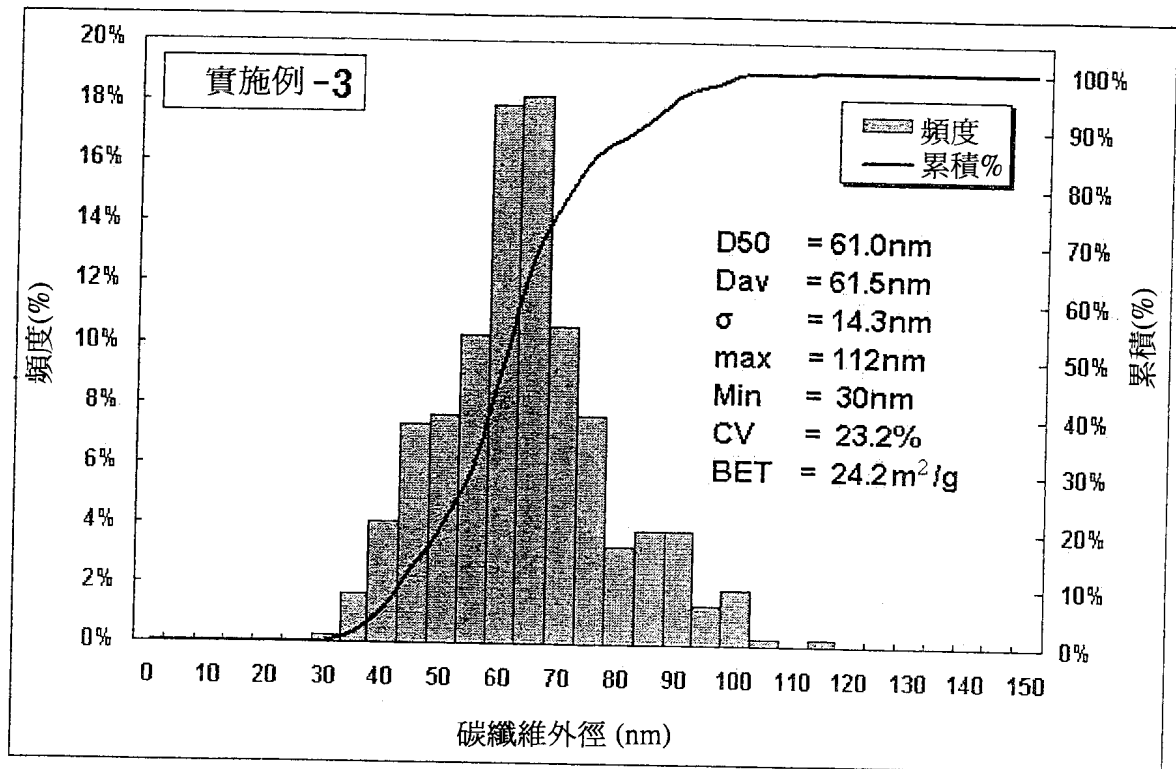


圖 9

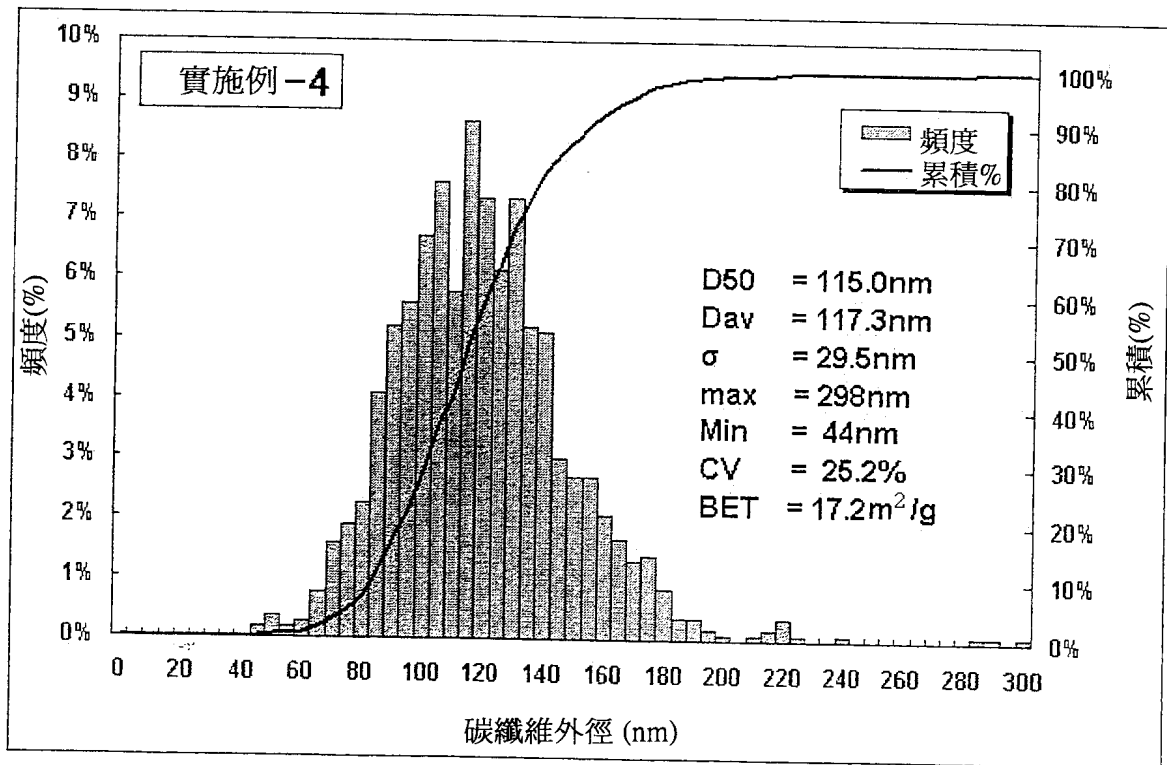


圖 10

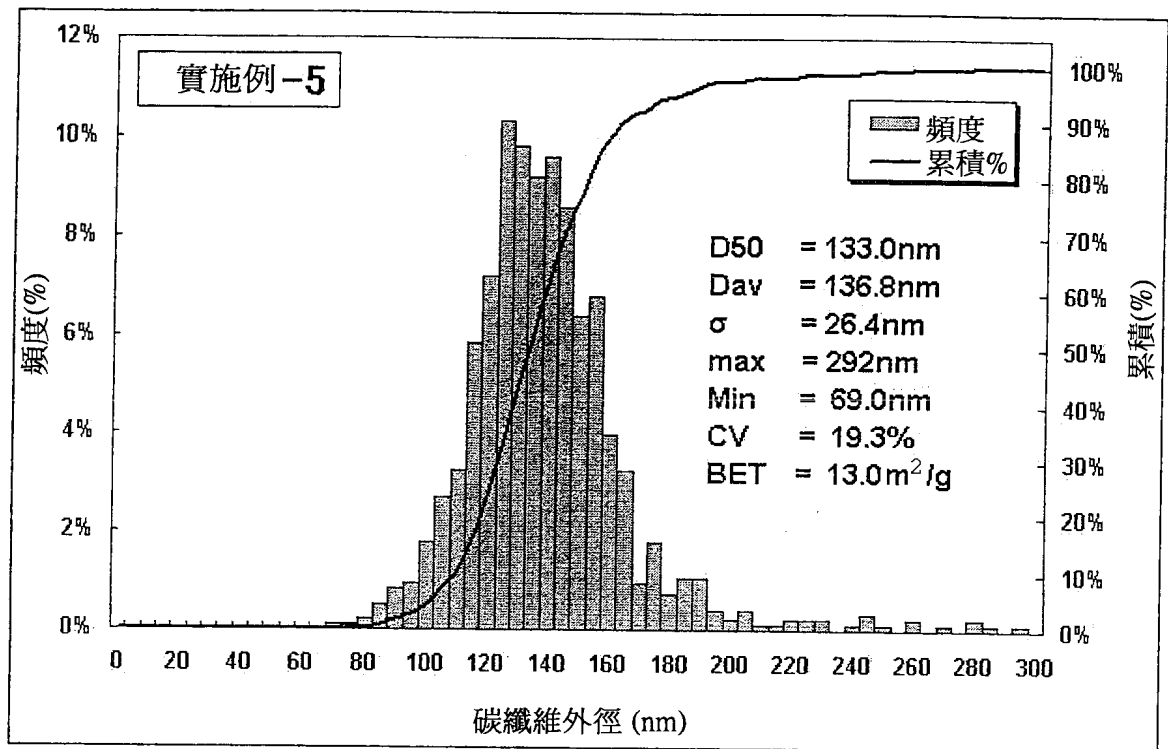


圖 11

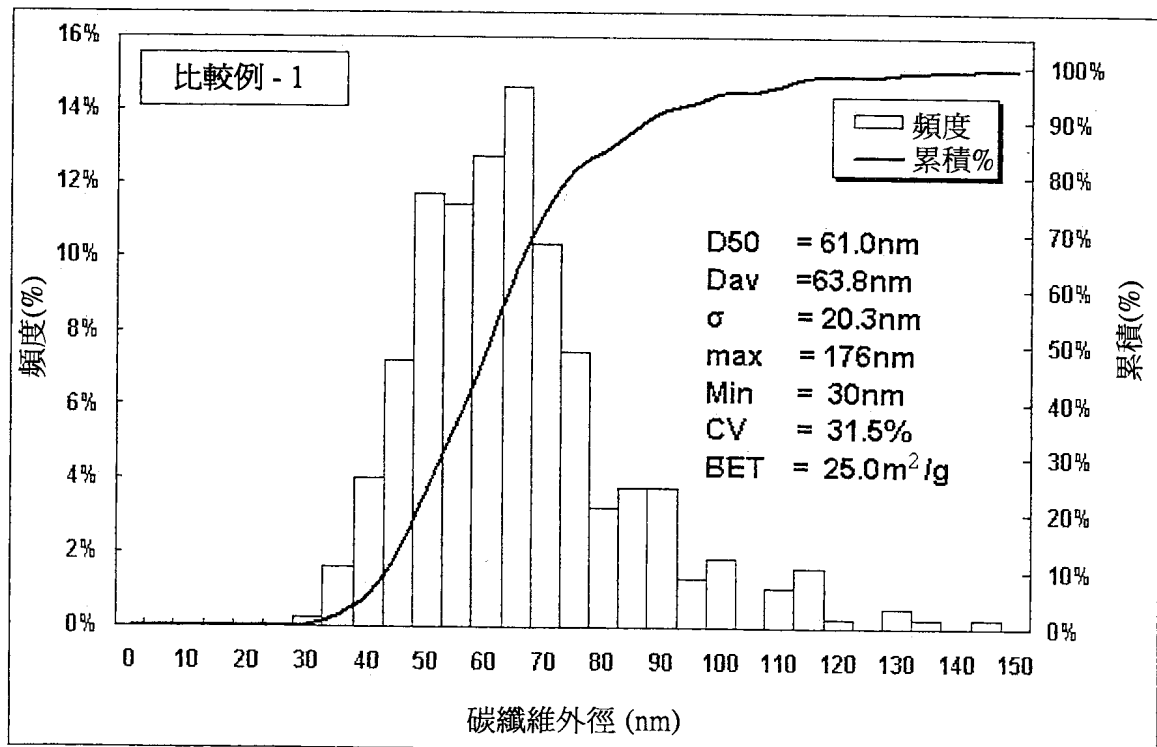


圖12

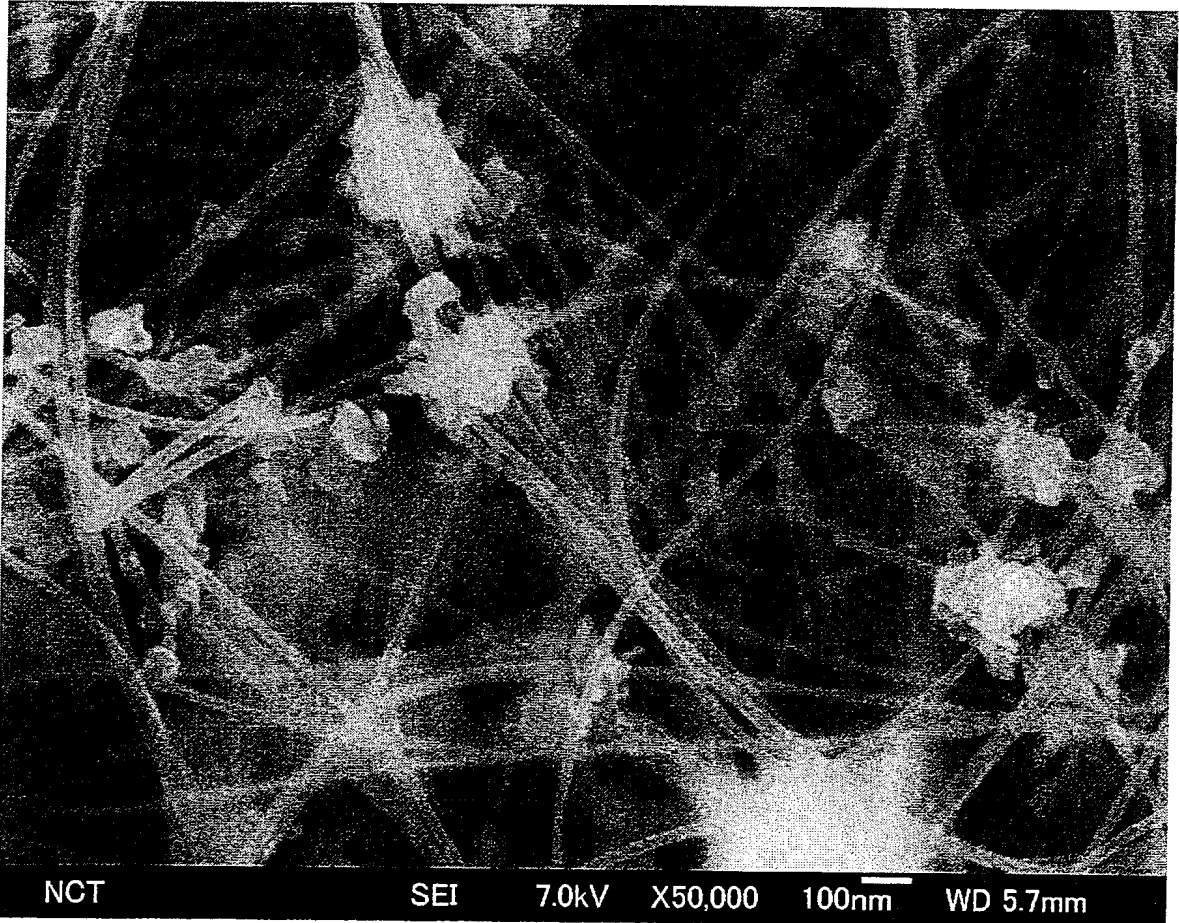




圖 13

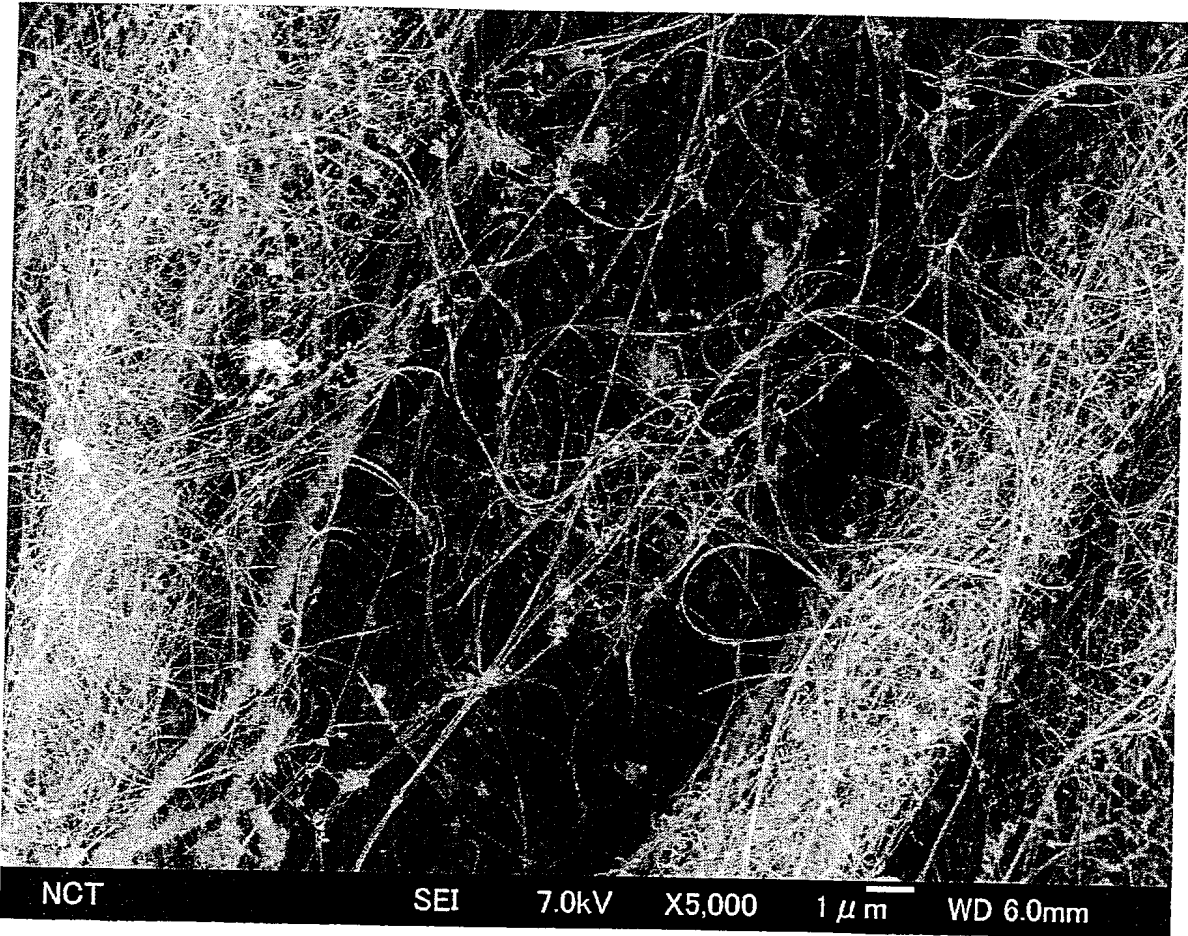


圖14

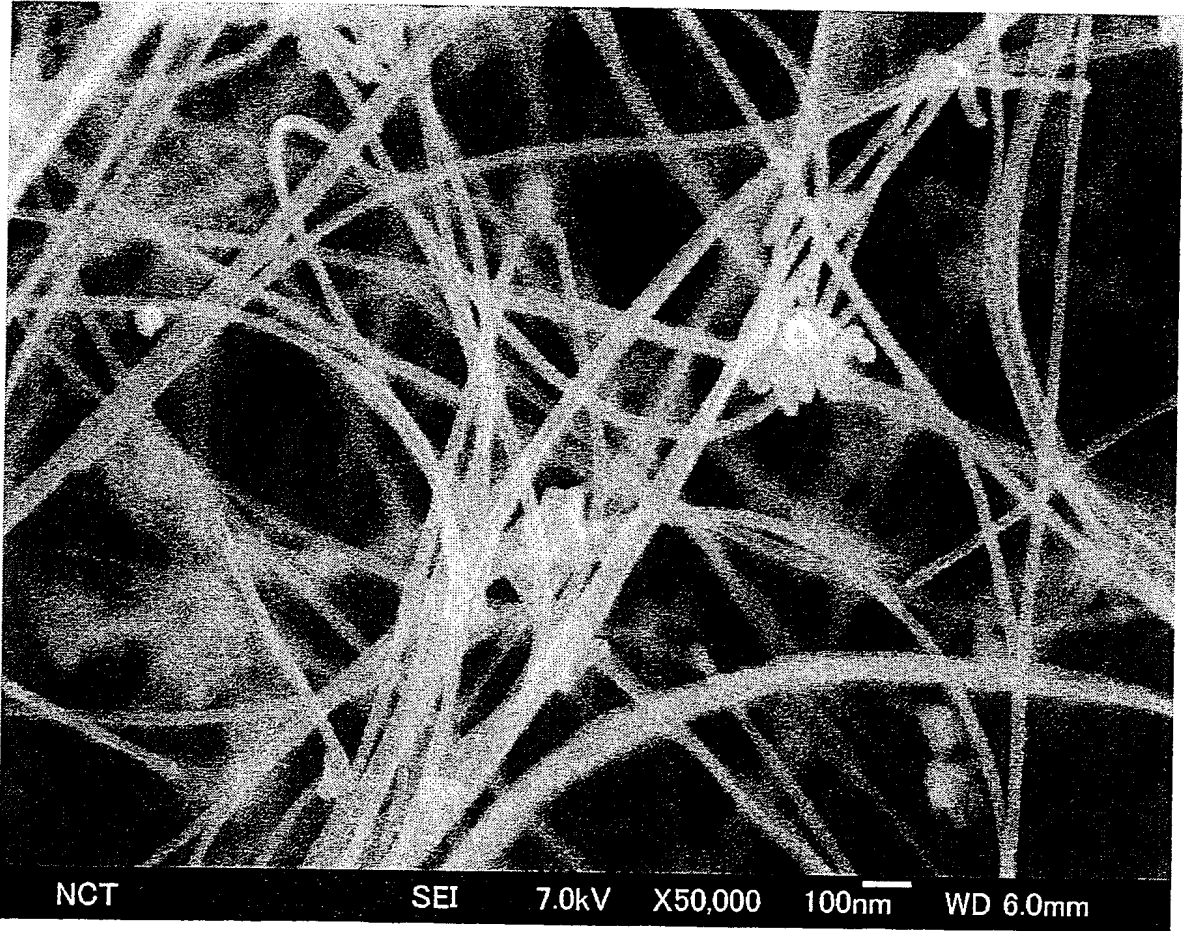


圖 15

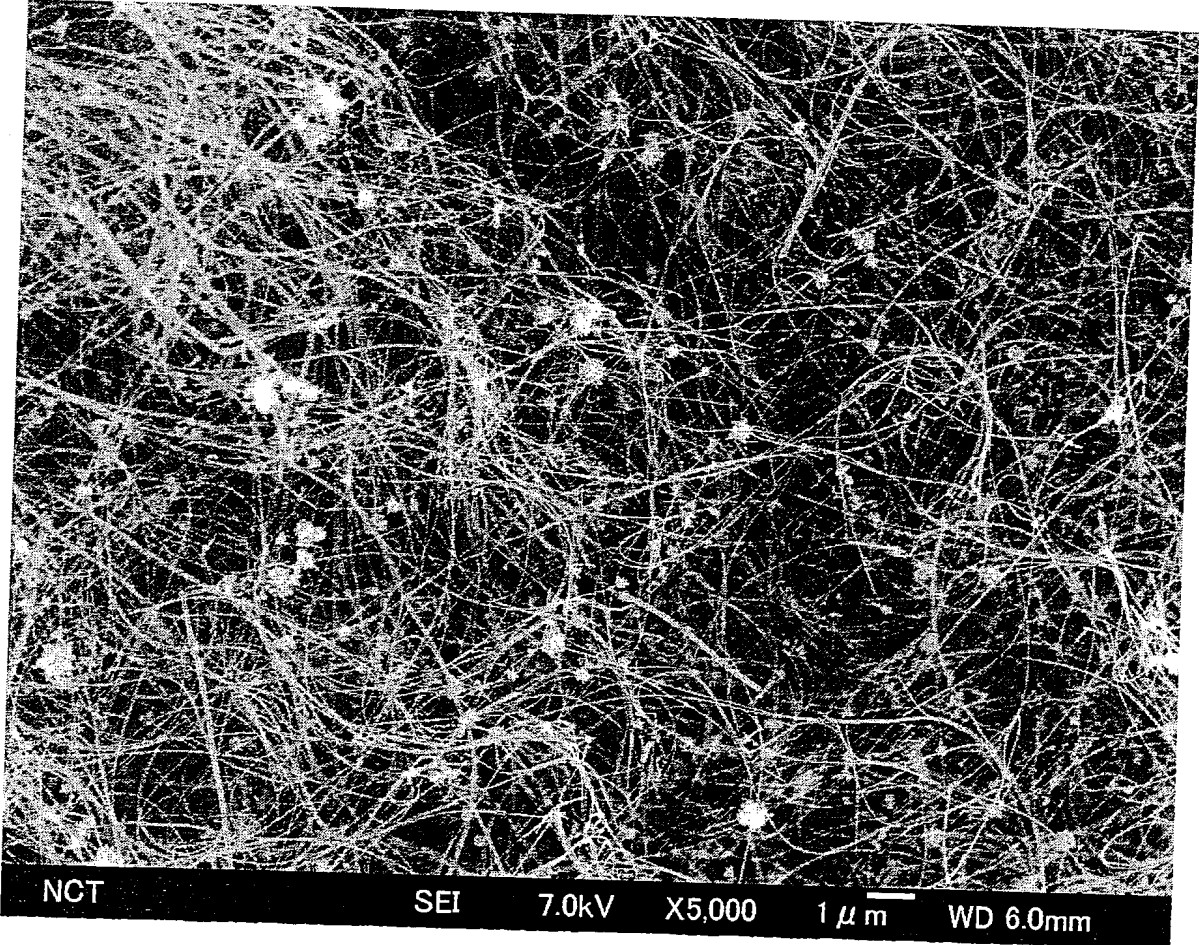


圖 16

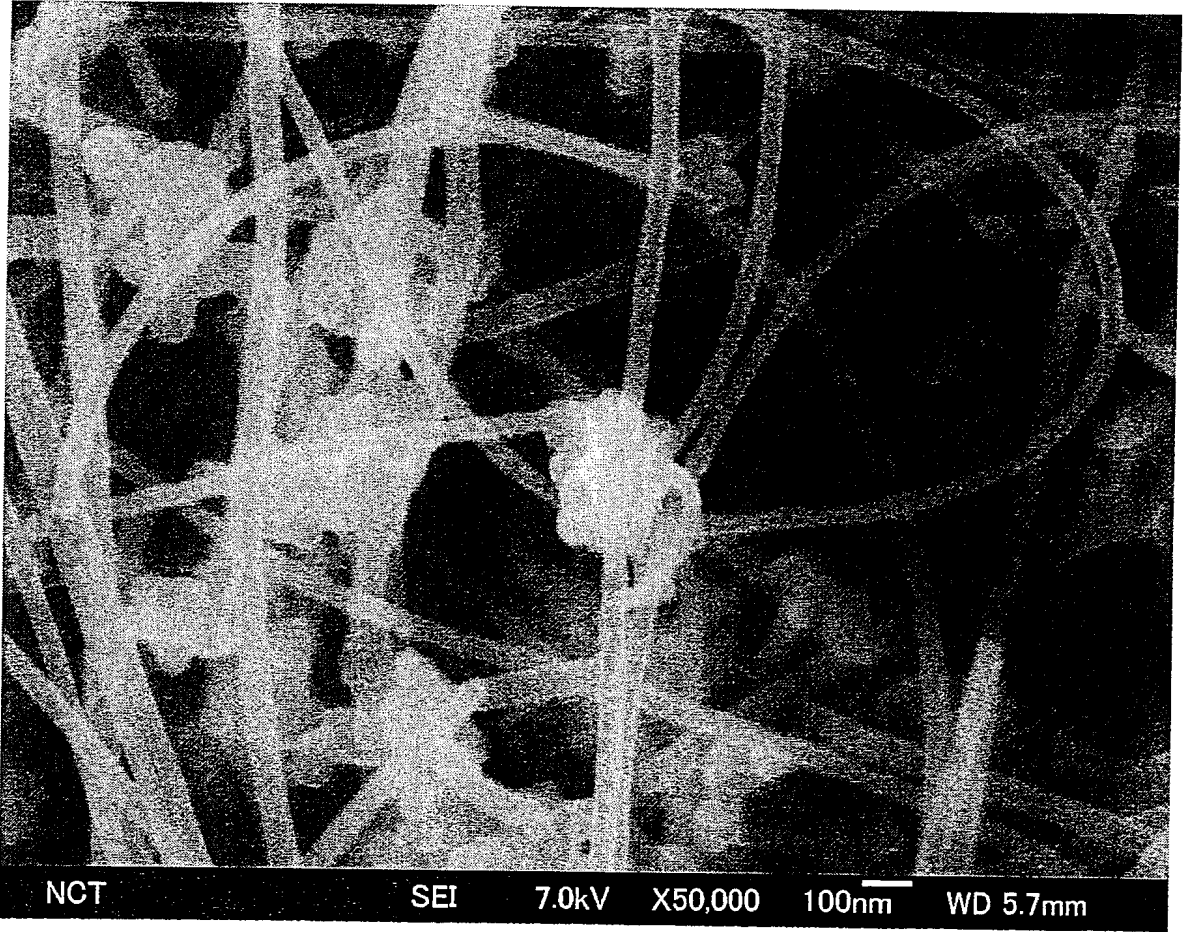


圖17

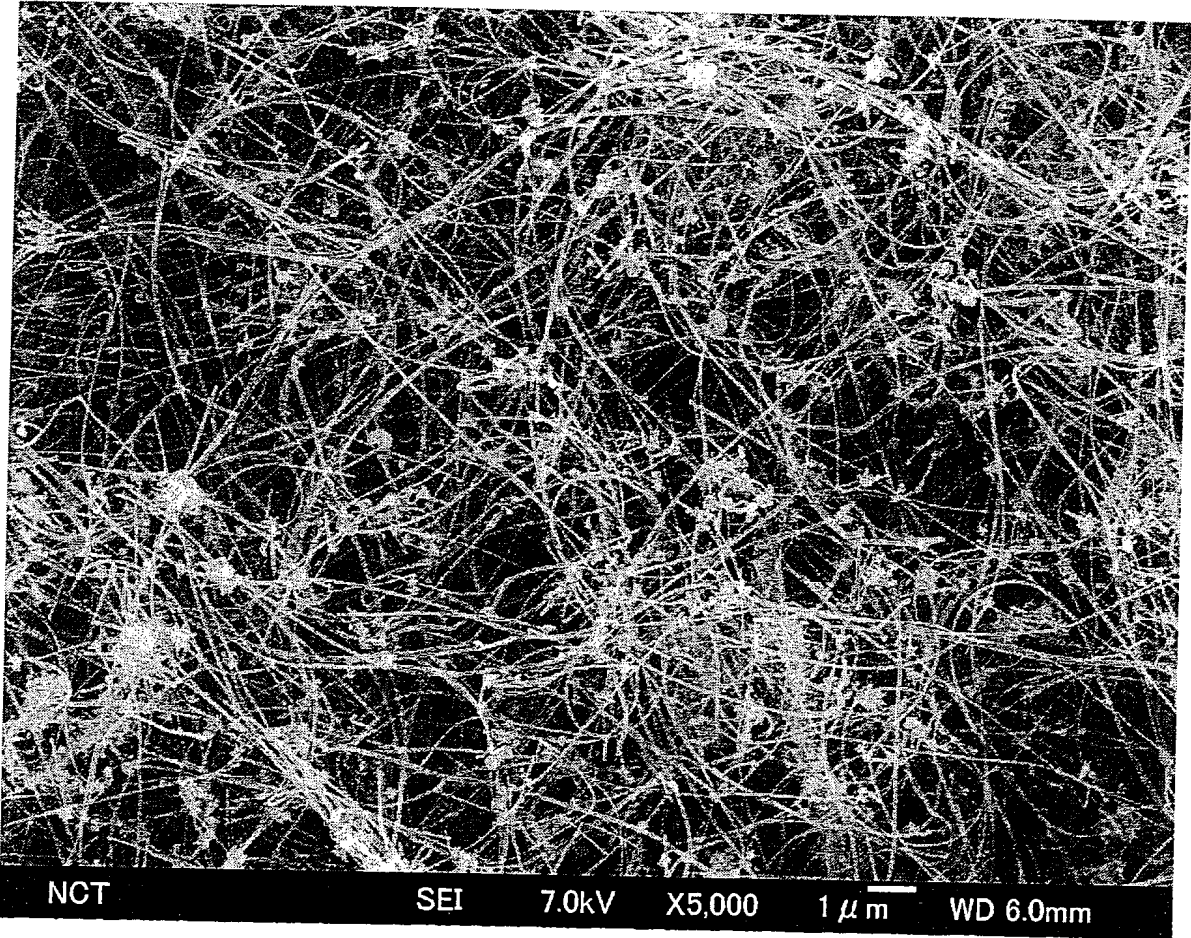


圖18

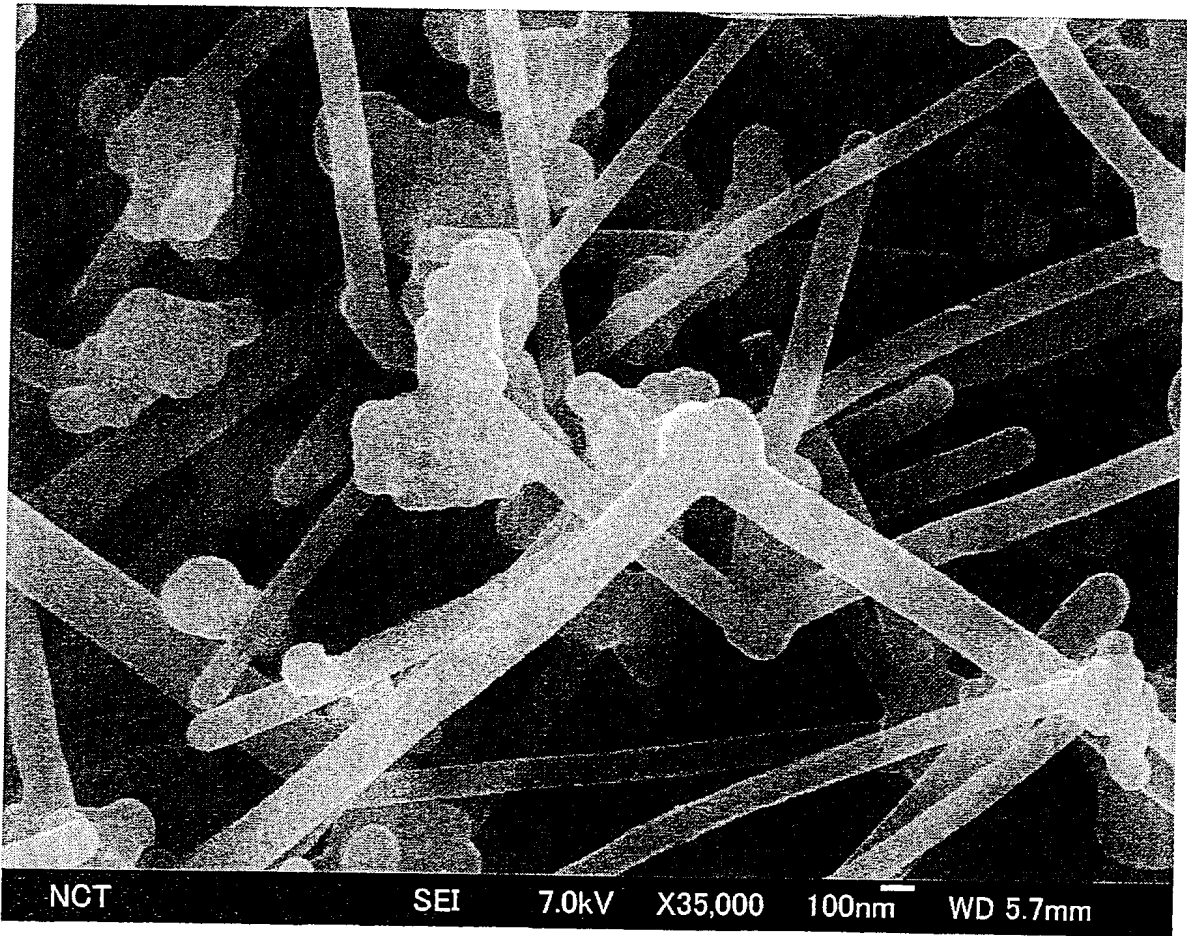


圖19

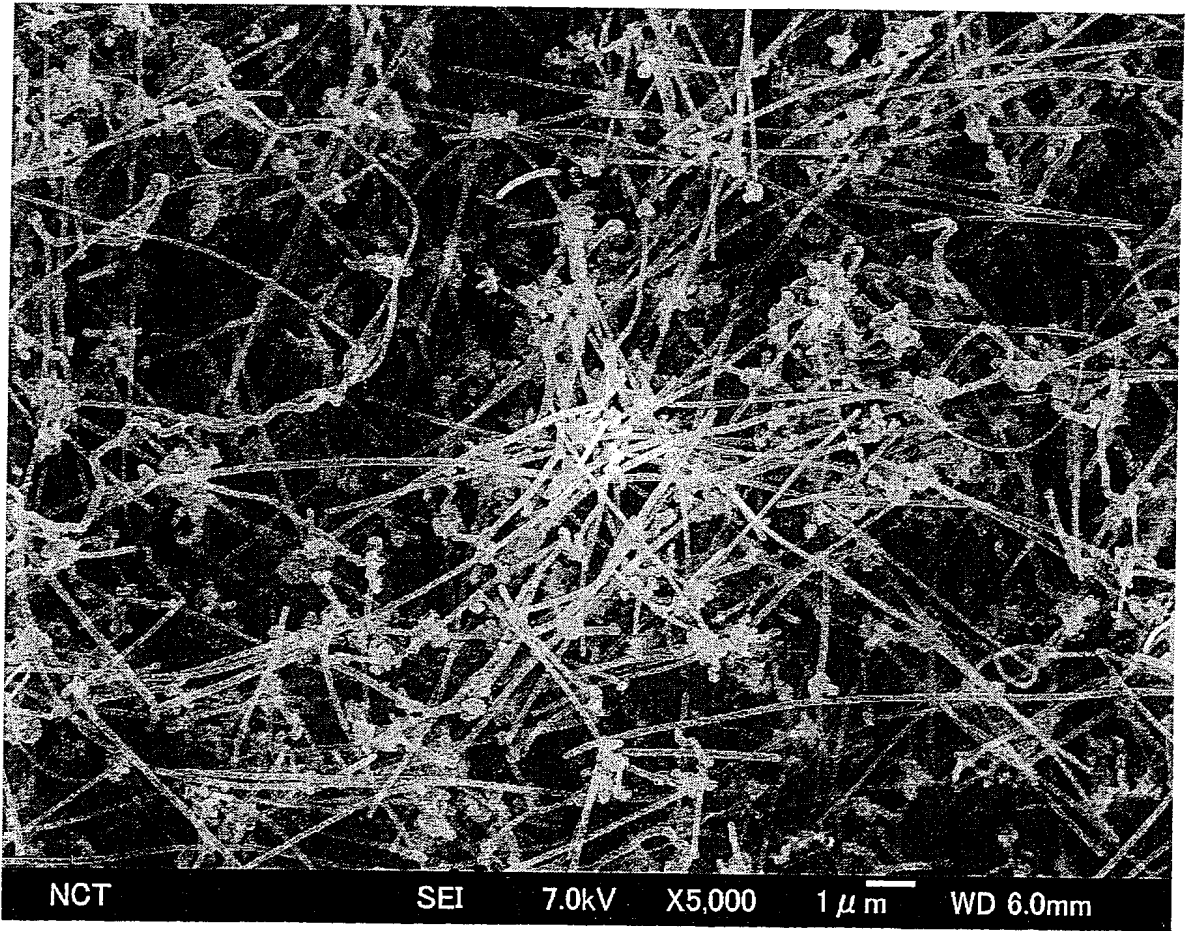


圖 20

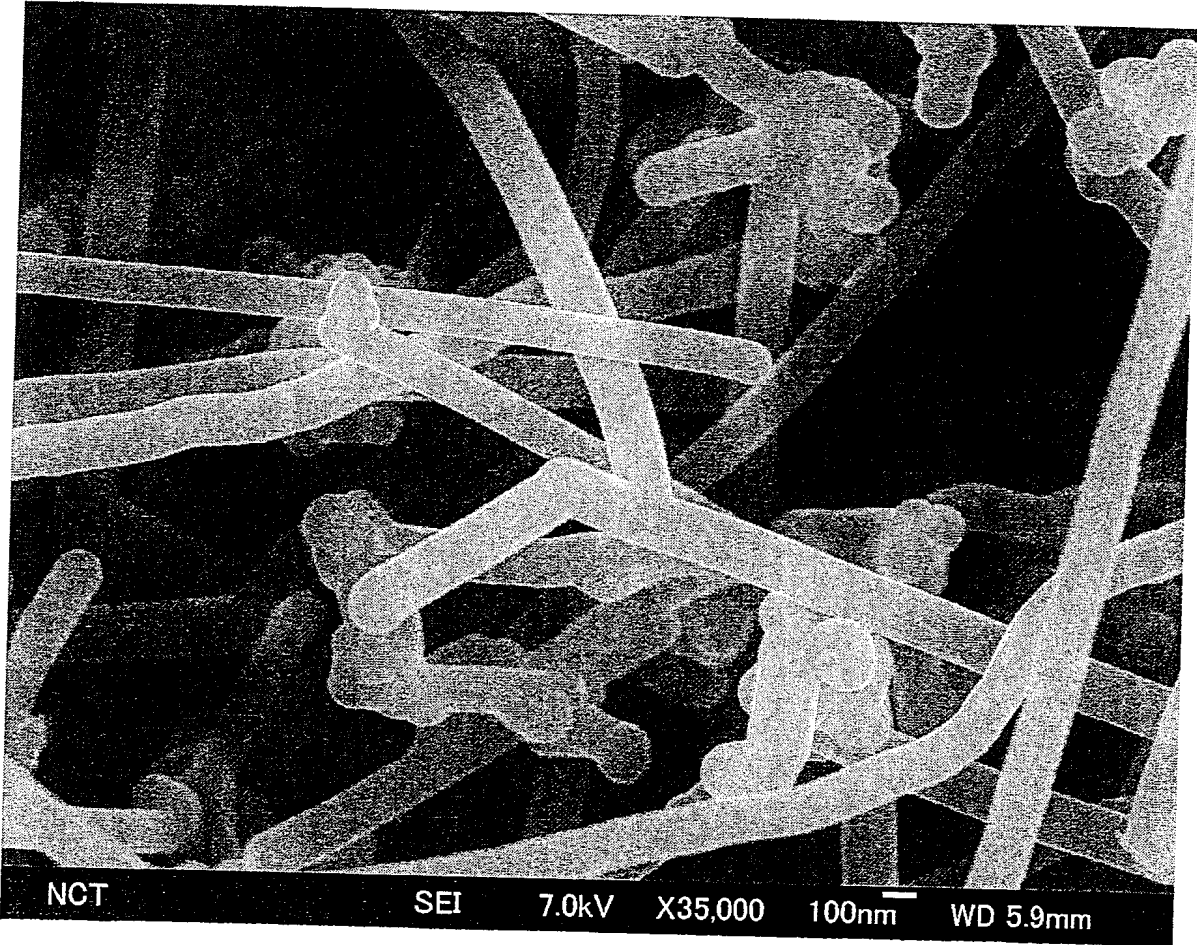
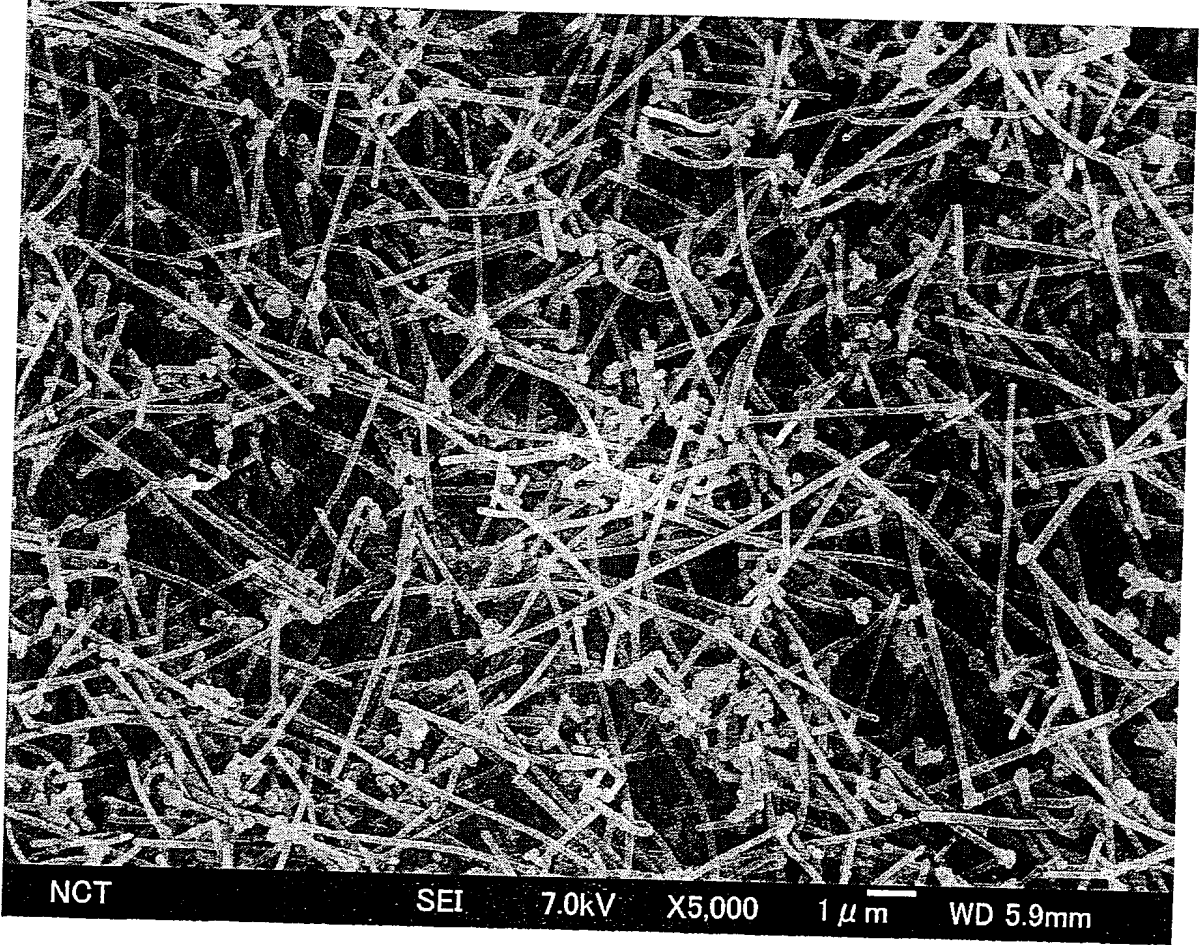




圖 21



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無