

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4723228号
(P4723228)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int.Cl. F1
DO1F 9/127 (2006.01) DO1F 9/127

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-335979 (P2004-335979)	(73) 特許権者	000003001 帝人株式会社
(22) 出願日	平成16年11月19日(2004.11.19)		大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(65) 公開番号	特開2006-144169 (P2006-144169A)	(74) 代理人	100099678 弁理士 三原 秀子
(43) 公開日	平成18年6月8日(2006.6.8)	(72) 発明者	ロード トマ 広島県広島市佐伯区吉見園21-3-102
審査請求日	平成19年7月25日(2007.7.25)	(72) 発明者	桑原 広明 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
		(72) 発明者	佐藤 和彦 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ムスターシュ繊維

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

MX_n (ここでMはメンデレーエフの周期表のVIII族に属する原子、Xはメンデレーエフの周期表のVIIB族に属する原子、 $n = 1, 2, 3$ または4である)で表される金属化合物の蒸気または気体(以下Aということがある)と、炭素化合物の気体(以下Bということがある)としてアセチレンとを、アルゴンを導通させた後、300 から 2000 の間の温度で化学気相成長(以下CVDという)法により反応せしめること(ただし、水素ガス存在下に反応せしめることを除く)を特徴とするムスターシュ繊維の製造方法。

【請求項2】

Aが $FeCl_2, FeCl_3, CoCl_2, CoCl_3, NiCl_2$, および $NiCl_3$ からなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載のムスターシュ繊維の製造方法。

【請求項3】

A/Bの重量比を 10^{-3} 乃至10の間として反応させることを特徴とする請求項1または2に記載のムスターシュ繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は特別な形状を有する炭素繊維であるムスターシュ繊維、とくに炭素と金属とから主としてなるムスターシュ繊維、および該ムスターシュ繊維の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素繊維は50年以上にわたり研究されており、耐久性や機械強度に優れた繊維として特に補強材に利用されている（例えば非特許文献1参照）。現在炭素繊維は主にポリアクリロニトリル（PAN）繊維を黒鉛化することにより製造されている。PAN系炭素繊維は優れた強度を持つ一方、PAN繊維由来の構造欠陥に起因する黒鉛化構造の不完全性という欠点もある。そのほかの方法として炭素繊維はピッチ繊維を黒鉛化することによっても製造される。ピッチは重油を熱処理することで得られる。ピッチ系炭素繊維は不規則に積層した黒鉛の微細な板状結晶構造で構成され、高い黒鉛化度と優れたヤング率が特徴であるが、引っ張り強度と圧縮強度は低いという欠点もある。

10

【0003】

炭素繊維の製造方法として、炭素化合物（ベンゼン、COなど）を高温下で触媒金属微粒子に接触させて熱分解する化学気相成長法（以下、CVD法という）も知られている。（例えば非特許文献2参照）CVDでできた炭素繊維の構造はPANまたはピッチ繊維と違い、同心円状に積層した筒で構成されており、中心に空洞を有する。燃料電池用または水素吸蔵用の素材への用途が期待されている。CVD法では、炭素化合物の種類や温度条件を変えることにより炭素ナノチューブを製造することもできる。（例えば非特許文献3参照または非特許文献4参照）炭素ナノチューブは炭素6員環からなるグラファイトシートが円筒状に成長した物質であり、優れた機械特性を有するためこれを利用した複合材料、半導体素子、導電電子材料、水素吸蔵材料などの実用化に向けた研究が進められている。

20

【0004】

CVD法には、触媒金属を担体に担持する方法が知られている。（特許文献1参照）担体として、シリカ粉末やアルミナ粉末の多孔性担体、または塩酸処理したCo-Niの表面などが利用されている。炭素繊維または炭素ナノチューブが担体の上に成長するので、大量製造には不向きであるという欠点がある。

【0005】

代替法として触媒金属を気相中に浮遊させる方法も知られている（特許文献2参照）。この方法は担体を用いない状態で触媒が蒸気または気体として供給される。触媒として種々の金属化合物を利用することができるが、特にフェロセンFe(C₅H₅)₂と鉄ペンタカルボニルFe(CO)₅が使われている。金属化合物はCVDチェンバー外部の容器からチェンバーへ蒸気または気体として供給される。この金属化合物が高温のCVDチェンバー内で熱分解することで、凝縮されたナノ金属微粒子が発生し、この微粒子表面から炭素繊維または炭素ナノチューブが成長する。この方法は担体物質を使用する必要がないため、純度の高い炭素ナノチューブを製造できる。しかしながら、この方法では発生する金属微粒子のサイズの制御が困難であるため、炭素繊維または炭素ナノチューブの直径や構造を制御することが困難である。

30

【0006】

この方法による炭素ナノチューブ製造においてはHipCo法が知られており、該法ではFe(CO)₅を供給しながら、CVDチェンバー内で高い圧力をかける（例えば非特許文献5参照）。そのため、急速な金属凝縮により小サイズの微粒子が発生し、得られる炭素ナノチューブは単層である。しかしながらHipCo法では、高い圧力を利用するため、反応中の触媒濃度を制御することができないという欠点があり、また量産にも不適である。

40

【0007】

また最近、本発明者らは、新しい炭素ナノチューブCVD法を発明した（特願2004-173782号）。この方法では、高温のCVDチェンバー内で熱分解しない金属化合物の蒸気または気体に、炭素源となる化合物の気体を接触させて炭素ナノチューブを製造する。ここで金属化合物は蒸気または気体として供給するために、出口を備えてある容器の中に室温で固体または液体として挿入し、該容器を石英外管内の加熱されてある場所に

50

設置する。炭素ナノチューブが気相で成長し、チャンバーの内壁に堆積する。

【0008】

本発明は新しい炭素繊維（以下、フランス語の「MOUSTACHE」の元で、ムスターシュ繊維という）とムスターシュ繊維の製造方法に関するものである。

【0009】

【特許文献1】特開2002-255519号公報 3頁

【特許文献2】特許第2899407号公報 2頁

【非特許文献1】Donnet J. B. et al. (Editors), Carbon Fibres - 3rd Ed., New York, Marcel Dekker Inc, 1998

【非特許文献2】A. Oberlin, and M. Endo, J. of Cryst. Growth, 32 335-349, 1976

【非特許文献3】Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L1257 - L1259

【非特許文献4】Chem. Phys. Lett. 360 (2002) 229 - 234

【非特許文献5】J. Vac. Sci. Technol. A 19 (4) (2001) 1800 - 1805

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は特別な形状を有する炭素繊維であるムスターシュ繊維、とくに炭素と金属とから主としてなるムスターシュ繊維と、この繊維を高純度と大量で得るための製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は

1. MX_n （ここでMはメンデレーエフの周期表のVIII族に属する原子、Xはメンデレーエフの周期表のVIIB族に属する原子、 $n = 1, 2, 3$ または4である）で表される金属化合物の蒸気または気体（以下Aということがある）と、炭素化合物の気体（以下Bということがある）としてアセチレンとを、アルゴンを導通させた後、300 から2000 の間の温度で化学気相成長（以下CVDという）法により反応せしめること（ただし、水素ガス存在下に反応せしめることを除く）を特徴とするムスターシュ繊維の製造方法。

【0012】

2. Aが $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $CoCl_3$, $NiCl_2$, および $NiCl_3$ からなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする上記に記載のムスターシュ繊維の製造方法。

【0013】

3. A/B の重量比を 10^{-3} 乃至10の間として反応させることを特徴とする上記に記載のムスターシュ繊維の製造方法、である。

【発明の効果】

【0014】

本発明の製造方法により、高純度、大量に新規なムスターシュ繊維を得ることができる。本発明のムスターシュ繊維は圧縮強度に優れ、またLiおよび/または H_2 の吸収材として好適に用いることが期待されている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のムスターシュ繊維について以下に説明する。

【0016】

本発明のムスターシュ繊維は長さが $1\ \mu m \sim 1\ mm$ 、中央部分の直径が $0.1\ \mu m \sim 1$

10

20

30

40

50

0 μmの左右対称の繊維であり、中央から先端に向かって均一に径が減少する構造から成り、先端部分の直径が100nm以下である、炭素から主としてなり黒鉛構造を有する繊維である。ムスターシュ繊維は堅い繊維であるが、通常直線状ではなく、ひげのように若干曲率を伴う。

【0017】

本発明においてムスターシュ繊維はとくに好ましくは炭素と金属とから主としてなる繊維であって、ムスターシュ繊維中央と先端以外の部分は、炭素の含有量が95重量%以上であり、部分的に黒鉛構造から成る。繊維の先端部分は金属の含有量が10%以上であることが好ましい。この先端は、通常並んでいる炭素ナノ微粒子から成り、この微粒子の中には金属を含有することがある。繊維の中央部分は金属の含有量が1%以上であり、この中央部分の構造により、ムスターシュ繊維は二種に大別される。

10

【0018】

ムスターシュ繊維は、一本の繊維において、中央部分に存在している金属がムスターシュ繊維の円周上にリング状に存在している。通常、このリングは均一な形ではなく、繊維の円周上にリング状配列したナノ微粒子群から成り、このナノ微粒子は金属を内包した炭素である。

【0019】

ムスターシュ繊維は中央部分がいくつかの微細繊維(2本~1000本)の束から成る。この束の長さはムスターシュ繊維の長さの1%~99%である。ムスターシュ繊維の中央部分に存在している金属がそれぞれ束内の微細繊維の円周上にリング状に存在している。通常このリングは均一な形ではなく、微細繊維の円周上にリング状配列したナノ微粒子群から成り、このナノ微粒子は金属を内包した炭素である。

20

【0020】

ムスターシュ繊維あるいはムスターシュ繊維の束内の微細繊維中央と先端以外の部分の黒鉛構造層は部分的に該繊維軸に対して垂直に位置する、あるいは部分的に該繊維軸上に円錐構造として積層することが多い。

【0021】

続いて、本発明のムスターシュ繊維の製造方法について以下に説明する。本発明のムスターシュ繊維は MX_n (ここでMはメンデレーエフの周期表のVIII族に属する原子、Xはメンデレーエフの周期表のVII族に属する原子、 $n=1, 2, 3$ または4である)で表される金属化合物の蒸気または気体(以下Aということがある)と、炭素化合物の気体(以下Bということがある)とを、300 から2000 の間の温度で化学気相成長(以下CVDという)法により反応せしめることにより製造することができる。なおこの方法でムスターシュ繊維あるいはムスターシュ繊維を包含する本発明のムスターシュ繊維を好ましく製造することができる。

30

【0022】

本発明においてムスターシュ繊維の製造方法は、化学気相成長(以下CVDという)法によって、金属化合物の蒸気または気体に原料炭素源となる炭素化合物の気体を接触させてムスターシュ繊維を製造する。図2は製造するためのCVD装置の模式図である。CVD装置は、電気炉、石英外管、気体導入系、および排気系から基本的に構成される。さらに図示されていないが、温度制御系、真空制御系、気体流量計、真空ポンプなどが設置されていることも好ましい。金属化合物は、蒸気または気体として供給するために、室温で出口を備えてある容器の中に固体または液体として挿入し、かつ該容器を石英外管の中の加熱されてある場所に設置することが好ましい。該容器の出口直径は1mmから5mmの範囲であることが好ましい。ムスターシュ繊維が気相で成長し、チャンバーの内壁に堆積する。ムスターシュ繊維を得るため、石英内管を付けても好ましい。

40

【0023】

この装置を用い、ムスターシュ繊維を例えば以下の手順で製造することができる。金属化合物を固体または液体として容器中に載せ、石英管内に設置し、昇温する。電気炉がムスターシュ繊維の生成温度になるまでに、不活性の気体(アルゴン、窒素など)を導通さ

50

せる。昇温すると、金属化合物は蒸気または気体(A)になる。次に、不活性の気体の流れを止め、炭素化合物の気体(B)を適当な流量比で流す。ここで蒸気分圧の低い炭素化合物の場合、炭素化合物の気体を導入しながら、ポンプを使用して排気する。このときポンプ速度を調整して、石英管内を一定圧力に保持することができる。数分から数時の間ムスターシュ繊維の生成温度を保持し、反応させる。反応終了後、炭素化合物の気体の流れを止め、不活性の気体を適当な流量比で流し、加熱を止め、温度を下げる。室温になったら、不活性の気体の流れを止める。ムスターシュ繊維が石英管の内壁に堆積するため、容易に収集することが可能である。また反応中で、炭素化合物の気体といっしょに、不活性の気体を導通させることもできる。

【0024】

10

上記のAを構成する金属化合物は、 MX_n （ここでMはメンデレーエフの周期表のVIII A族に属する原子、Xはメンデレーエフの周期表のVIIB族に属する原子、 $n = 1, 2, 3$ または4である）で表される。Aを構成する金属化合物はムスターシュ繊維の生成温度以下で分解しない蒸気または気体が好ましい。 MX_n におけるMとしてはFe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, またPtを好ましく挙げることができる。また MX_n におけるXとしてはF, Cl, Br, I, またAtを好ましく挙げることができる。また MX_n において、 $n = 1, 2, 3$ または4である。Aとしては、 $FeCl_2, FeCl_3, CoCl_2, CoCl_3, NiCl_2$, および $NiCl_3$ が好ましく、中でも $FeCl_2$ 又は $FeCl_3$ が特に好ましい。

【0025】

20

上記のBを構成する炭素化合物としては、ムスターシュ繊維の生成温度以下で上記の金属化合物と反応する気体が好ましい。例えば $C_aH_{2a+1}OH$ ($a = 1 - 10$)で表されるアルコール類、 C_bH_{2b+2} ($b = 1 - 10$)で表される炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、フェノール、アセトン、アセチレン、エチレン、および一酸化炭素などを好適に使用することができる。

【0026】

反応中のA/Bの重量比は好ましくは 10^{-8} 乃至 10^3 の間、より好ましくは 10^{-3} 乃至10の間である。

【0027】

以上のような方法によりムスターシュ繊維を好適に得ることができる。なお、上記の製造方法で金属化合物、炭素化合物、生成温度条件、およびチェンバー内におけるムスターシュ繊維の採取箇所を好適に選択することにより、ムスターシュ繊維の純度、生成量、結晶性を制御することができる。純度を重視する場合は、炭素化合物の気体入り口に近い場所にてムスターシュ繊維を得ることが好ましい。(以下に言う純度は、得られた粉末の総量に対するムスターシュ繊維とムスターシュ繊維中に存在する金属の総重量である。)このようにして得られたムスターシュ繊維の純度は、50重量%以上、より好ましくは95重量%以上100重量%以下である。量産性を重視する場合は、Bの炭素化合物としてアセチレンの使用が好ましい。

30

【実施例】

【0028】

40

以下、実施例により本発明方法をさらに詳しく具体的に説明する。ただしこれらの実施例は本発明の範囲を何ら限定するものではない。

【0029】

$FeCl_2$ 粉末100mgを 2×15 cmの磁製板の上に載せ、該板の上に $FeCl_2$ 粉末を $3 \times 0.5 \times 0.5$ cmの磁製ポートで覆った。(板とポートの間は300ミクロン以下のすり間があった)。これをCVD装置の1リットルの石英管内に設置し、石英管に密栓をし、ポンプにより排気した。真空が10Pa以下となったことを確認の上で、ポンプを止め、アルゴンを導入し、圧力 10^5 Paの安定した条件で100ml/分のアルゴン流量に設定した。CVD装置内を室温から500℃まで20分間で昇温した。(昇温すると、 $FeCl_2$ 粉末は $FeCl_2$ の液体と蒸気(Aの金属化合物)になる。)CVD装置内

50

が500 に到達したことを確認した後、アルゴンの導入を止め、アセチレンの気体（Bの炭素化合物）を流量50ml/分で導入し始め、反応させた。反応時間の10分後に、アセチレンの導入と加熱を止め、アルゴン100ml/分の流量に設定した。CVD装置内が200 に冷却したことを確認した後（7分後）、アルゴンの導入を止めた。CVD装置内が室温に戻ったことを確認した後、石英管を開け、磁製板の上に磁製ボートの外周に灰色、ウール状のムスターシュ繊維が堆積したので、これを収集した。

【0030】

得られたムスターシュ繊維を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した結果を図3～5に示す。これにより高い純度のムスターシュ繊維が生成していることを確認した。得られた場所により、ムスターシュ繊維（図3）あるいはムスターシュ繊維（図4）の二種を観察した。全体に得られたウール状繊維の量は10mgであった。TEMを用いた統計学的手法によって見積もった、ムスターシュ繊維の純度、すなわちムスターシュ繊維（ムスターシュ繊維中に存在する金属も含め）の量対得られた粉末の量の割合、は90%以上であった。それぞれのムスターシュ繊維あるいはムスターシュ繊維束内微細繊維の中央部分の周りにリング様に金属が存在していた。それぞれのムスターシュ繊維の先端は並んでいた炭素ナノ微粒子からなっていた。ナノ微粒子の中に金属が含有されることがあった。TEMの電子線回折により（図5）、炭素不完全ながらも結晶性を有することを確認した。黒鉛構造層は繊維軸に対して平行ではなく、ほとんど垂直に位置した。その上に回折では繊維軸の両側に二つの対称放射スポットを確認したことで、黒鉛構造層が繊維軸上に円錐構造として積層する部分もあった。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明2．3．4．5のムスターシュ繊維の模式図。

【図2】本発明の製造方法におけるCVD装置の模式図。

【図3】実施例のムスターシュ繊維の透過型電子顕微鏡写真。

【図4】実施例のムスターシュ繊維の透過型電子顕微鏡写真。

【図5】実施例のムスターシュ繊維の透過型電子顕微鏡回折写真。

【符号の説明】

【0032】

- 1．電気炉
- 2．石英外管
- 3．石英内管
- 4．金属化合物容器
- 5．金属化合物の固体または液体
- 6．金属化合物の蒸気または気体
- 7．炭素化合物の気体
- 8．入口
- 9．出口
- 10．反応ゾーン

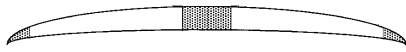
10

20

30

【図 1】

【発明 2】



【発明 3】



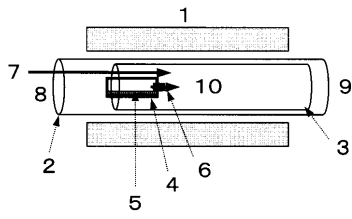
【発明 4】



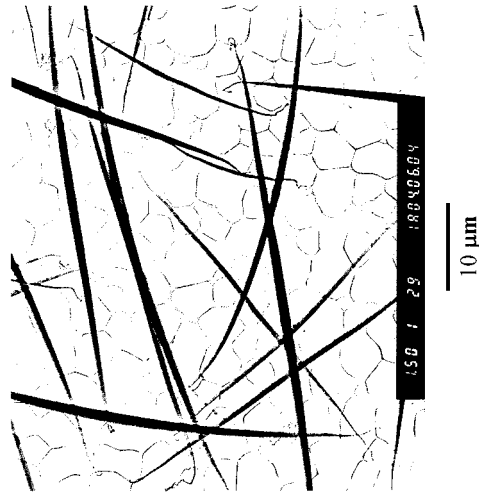
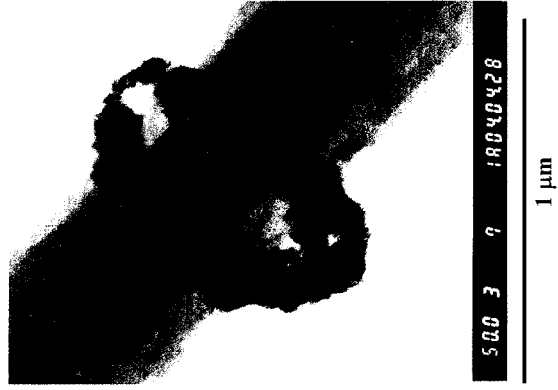
【発明 5】



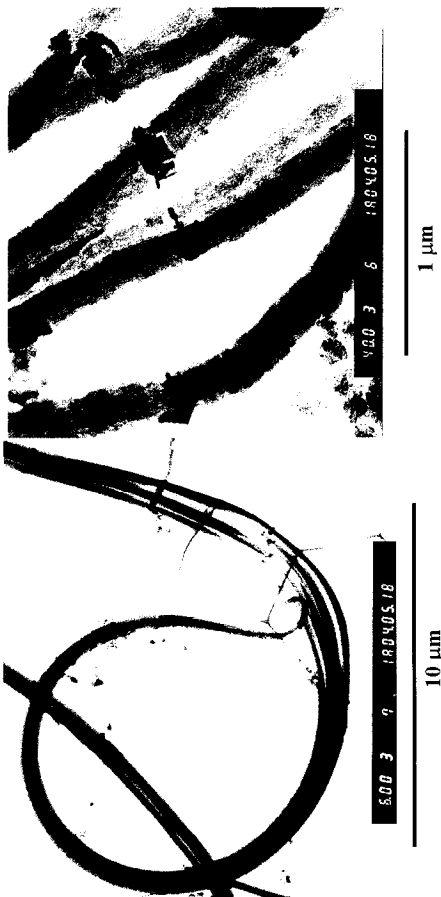
【図 2】



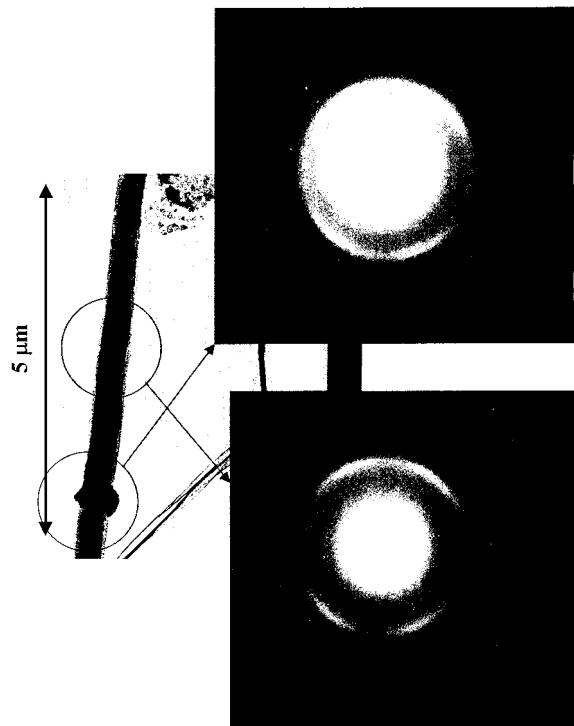
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

審査官 加賀 直人

- (56)参考文献 特開2000-220039(JP,A)
特開2003-306835(JP,A)
特開2002-338220(JP,A)
特開2002-293524(JP,A)
HOU H, Karge-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes Using FeCl₃ as Floating Catalyst Precursor, Chem Mater, 2003年 1月23日, 15/2, 580-585
千足昇平, 単層カーボンナノチューブのアルコール気相触媒CVD法による生成, 日本機械学会熱工学コンファレンス講演論文集, 2003年11月10日, 2003, 21-22

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F9/08-9/32