

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97120264

※申請日期：97年05月30日

※IPC分類：H01F 9/127, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 碳奈米纖維、該製造方法及用途
(英)

B1J 23/847, (2006.01)

C01B 31/02, (2006.01)

H01B 1/04, (2006.01)

1/24

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 昭和電工股份有限公司
(英) SHOWA DENKO K. K.

代表人：(中) 1. 高橋恭平
(英) 1. TAKAHASHI, KYOHEI

地 址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
(英) 13-9, Shibadaimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8518, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 織地學
(英) ORII, GAKU
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 神原英二
(英) KAMBARA, EIJI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/05/31 ; 2007-145225 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97120264

※申請日期：97年05月30日

※IPC分類：H01F 9/127, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 碳奈米纖維、該製造方法及用途
(英)

B1J 23/847, (2006.01)

C01B 31/02, (2006.01)

H01B 1/04, (2006.01)

1/24

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 昭和電工股份有限公司
(英) SHOWA DENKO K. K.

代表人：(中) 1. 高橋恭平
(英) 1. TAKAHASHI, KYOHEI

地 址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
(英) 13-9, Shibadaimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8518, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 織地學
(英) ORII, GAKU
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 神原英二
(英) KAMBARA, EIJI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/05/31 ; 2007-145225 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

對於本說明書，係將於 2007 年 5 月 31 日所提出之日本國申請（日本特願 2007-145255）之說明書，圖面及揭示於發明摘要之內容，全部編入。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於作為導電性填充物最佳之碳奈米纖維與其製造方法及用途。

【先前技術】

以往，知道有於熱硬化性樹脂或熱可塑性樹脂等之矩陣樹脂，調配炭黑，碳纖維或金屬粉等之導電性填充物，得到賦予導電性之導電性樹脂複合材者。

但，對於賦予此種複合材料高導電性（特別期望為體積阻抗率 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下），係有必要添加相當量之導電性填充物。但此乃對於矩陣樹脂之物性帶來不良影響，而有著對於所調製之複合材料無法反映樹脂本來的特性之缺點。

因此，期望為即使以少量的調配量，亦可充分地發現高導電性之填充材料。

對於日本特開 2004-360099 號公報（專利文獻 1），揭示有作為如此之導電性之填充材料，對於與樹脂之混勻性優越，另外對於導電性優越之魚骨型之碳質微細纖維狀體。

前述魚骨型之碳纖維係指對於纖維軸而言，石墨網面傾斜之構造的構成，但除此之外，亦知道有石墨網面乃對於纖維軸而言，略直角之構成，或非中空之碳纖維，作為此等總稱，一般使用稱作碳奈米纖維之表現。

另一方面，亦廣泛研究有對於纖維軸而言，石墨網面乃略平行之碳奈米纖維。

作為如此之碳奈米纖維之製造方法，係知道有經由化學氣相成長法（以下，稱作 CVD 法）之方法，並知道有將觸媒金屬，載持於載體而使用之方法，和未使用載體而將有機金屬複合物等作為觸媒而使用，在反應系統內，使觸媒金屬生成於氣相中之方法。

〔專利文獻 1〕日本特開 2004-360099 號公報

〔專利文獻 2〕日本特開 2004-29227 號公報

〔專利文獻 3〕日本特表 2006-502953 號公報

〔專利文獻 4〕日本特開 2004-26626 號公報

〔非專利文獻 1〕Applied Catalysis A：283（2005）

137

〔非專利文獻 2〕Chemical Physics Letters 374（2003）22-228

【發明內容】

〔發明欲解決之課題〕

於日本特開 2004-360099 號公報（專利文獻 1）所表示之碳纖維係當從記載於同公報之實施例計算時，觸媒成

分之殘留物為多。對於如此，樹脂複合材中之不純物量為多之情況，有著在不純物在於成形加工時而為了促進樹脂的分解，將強度為始之複合材料的機械性物性乃顯著下降的問題點。

在前述之 CVD 法之中，將後者之有機金屬複合物等，作為觸媒而使用之方法之中，石墨層的缺陷為多，有著在未實施以高溫之熱處理與作為導電性填充物而添加之情況，未發現導電性者，對於廉價地製造情況係為困難。使用前者之觸媒載體之方法係可大致區分為作為 (i) 載體而使用基板之方法，和使用 (ii) 粉末狀之載體的方法。使用 (i) 的基板之方法係因應用各種製膜技術而可控制觸媒金屬之大小，故針對在實驗室位準的研究，多被使用。例如，在 Chemical Physics Letters 374 (2003) 22-228 (非專利文獻 2) 之中，揭示有使用，於矽基板上，生成 10nm 的鋁膜，1nm 的鐵膜，0.2nm 的鉬膜之基板，得到具有 10~20nm 程度之纖維徑之管狀的多層奈米管或 2 層奈米管者。對於為了將由此方法所得到之碳奈米管，作為樹脂複合材料而使用，係有必要從基板分離，作為碳奈米管而回收。如此所回收之碳奈米管係實質上，唯將觸媒金屬成分，作為不純物而含有，但，碳奈米管之生成效率不佳而多量地殘留觸媒金屬成分者為多。更加地，當作為欲產業上地利用此方法時，當未排列許多的基板時，因無法獲得基板表面面積，不只是裝置效率低，而因成為需要對於基板之觸媒金屬的載持、碳奈米管的合成、從基板之碳奈米

管的回收等許多工程，故不符經濟效益而未至實用化。

另一方面，在使用（ii）粉末狀之載體的方法之中，比較於使用基板之方法，因比較面積為大，不只是裝置效率佳，具有可使用採用在各種之化學合成的反應裝置，不只將如基板法之成批處理作為前提之生產方式，可連續性反應之利點。但，在此方法中，從其合成方法的特徵，於製品混入觸媒載體，不易得到高純度的碳纖維。

因此，作為降低此等不純物量的方法，係知道有（1）作為以高溫之熱處理的方法，（2）由酸或鹼等進行洗淨去除之方法等，任何方法均因工程複雜而不符經濟性。特別是由酸或鹼等進行洗淨去除之情況，碳奈米管中之觸媒載體或觸媒金屬係因多為由碳皮膜所被覆者，故當使用具有氧化力之硝酸等的酸，或作為進行部分氧化，未去除此碳皮膜時，完全的不純物之去除則為困難之情況為多。但，對於使用具有如此之氧化力的酸之時，不只載體，或觸媒表面的碳皮膜，對於碳奈米管本身，亦有損傷，或產生缺陷之情況，因此，亦有招致導電性或強度的劣化情況。

更加地，作為降低來自觸媒載體之不純物的方法，知道有將碳，例如市售的石墨或活性碳，作為載體而使用者（例如，日本特開 2004-29227 號公報；專利文獻 2）。但，對於此情況，因碳生成量為少，故來自觸媒金屬之不純物變多，無法得到高純度之碳纖維。

因此，揭示有為了使碳纖維生成量提昇，於事前使用

過氧化氫或硝酸而氧化處理碳載體之方法（Applied Catalysis A：283（2005）137；非專利文獻 1）。但，此情況亦工程變為複雜而不符經濟性，另外，不純物的降低亦不能說是充分。

另外，對於日本特表 2006-502953 號公報（非專利文獻 3；WO2004/035882），揭示有經由將總氧量為 10 質量%以上之特殊的炭黑，作為載體之時，得到碳含有量為 95 質量%以上之碳奈米纖維。可是，本發明者們則如在後述之比較例所示，對於將使用如此之特殊的碳載體而調製之填充物，添加於樹脂複合材之情況，係未發現充分之導電性。

另外，對於為了提昇碳纖維生成量，一般而言，作為觸媒而使用鐵，鎳，鈷等之元素，但加上此，亦研究有許多作為促進劑而添加其他的纖維金屬之方法（例如，日本特開 2004-26626 號公報；專利文獻 4 等）。

但，主觸媒・促進劑・觸媒載體之組合，作為碳源所使用之碳化氫，更加地經由反應條件，碳纖維的生成效率或作為填充物之特性係因產生大的變化，而對於其各種的組合係現狀為未作充分的揭示。

即，至此實質上未含作為不純物之金屬元素（即，Fe 及 V 以外之金屬元素），而經由少量添加於樹脂複合材中之時而可發現導電性之廉價的碳纖維填充物係未存在。

隨之，本發明之課題係為提供，實質上未含作為不純物之金屬元素（即，Fe 及 V 以外之金屬元素），而以少

量的添加而可發現導電性之廉價的碳纖維填充材。

〔 為解決課題之手段 〕

本發明者係為了解決上述之課題而作銳意檢討的結果，發現作為高性能導電性填充物之碳奈米纖維及其製造方法，至完成本發明。

即，本發明係例如，關於以下之碳奈米纖維，該製造方法及用途。

1.一種碳奈米纖維，其特徵乃作為碳以外之金屬元素，含有 6 質量 % 以下鐵 (Fe)，含有 3 質量 % 以下釩 (V)，實質上未含 Fe 與 V 以外之金屬元素者。

2.一種碳奈米纖維之製造方法，其特徵乃使於碳載體載持 Fe 與 V 之觸媒，和含碳化合物，以 400~1100℃ 接觸者。

3.如前述第 2 項記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，碳載體的比表面積乃 30~500m²/g。

4.如前述第 2 項記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，碳載體乃使用將比表面積乃 500m²/g 以上之炭黑，以 2000~3000℃ 作為熱處理之構成。

5.如前述第 2 記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，觸媒中的鐵濃度乃以

〔 式 1 〕

$$\{(\text{鐵質量})/(\text{鐵質量}+\text{載體質量})\}\times 100(\text{質量}\%)$$

計算時，使用 5~30 質量 % 之觸媒。

6.如前述第 2 項記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，觸媒中的鈳濃度乃對於鐵的莫耳數而言，使用 20~100mol%之觸媒。

7.如前述第 2 項記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，含碳化合物乃選自 CO，CO₂，脂肪族碳化氫及芳香族碳化氫之至少一種。

8.如前述第 2 項記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，含碳化合物乃乙烯。

9.如前述第 2 項記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，除含碳化合物之外，使用載氣。

10.如前述第 9 項記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，載氣乃含有氫之氣體。

11.一種碳奈米纖維，其特徵乃經由前述第 2 項至第 10 項任一記載的方法所得到。

12.一種碳奈米纖維・樹脂複合體，其特徵乃將前述第 1 項或第 11 項記載的碳奈米纖維，調配於樹脂所成。

13.一種電性・電子構件容器，其特徵乃使用前述第 12 項記載之碳奈米纖維・樹脂複合體。

14.一種導電性滑動用構件，其特徵乃使用前述第 12 項記載之碳奈米纖維・樹脂複合體。

15.一種導電性熱傳導性構件，其特徵乃使用前述第 12 項記載之碳奈米纖維・樹脂複合體。

〔發明之效果〕

如根據本發明，可得到作為導電性樹脂用之填充物最佳之碳奈米纖維。在本發明之理想實施形態之碳奈米纖維係因可由較以往少量之添加量，賦予高導電性於樹脂者，故可廉價地得到不純物金屬元素量少之導電性樹脂複合材者。

【實施方式】

在本發明之理想實施形態之碳奈米纖維係對於纖維軸而言，石墨平面則呈傾斜。纖維軸與石墨平面的所成角度 θ 係從透過型電子顯微鏡（TEM）像所測定（參照圖1）。對於角度 θ 雖未特別加以限定，但理想為15~90度，更理想為30~70度。

如此，經由對於纖維軸而言，石墨平面則呈傾斜之時，與 θ 乃約略0度之管狀的纖維作比較，因於其表面存在有許多活性點，而作為樹脂填充物而使用之情況，與樹脂的相互作用變強，期待分散性或密著性之提昇，分散性則變佳，以及與樹脂的界面強度提昇。其結果，在作為複合材料之情況，因即使為少量之添加量，亦可期待充分之特性的提升，而符經濟性。

纖維中央部係亦可為中空，而亦可為連結各處，或全體性連接，未具有中空部。

其特徵乃對於前述碳奈米纖維中，除作為金屬元件，將鐵作為含有6質量%以下，理想為作為含有3質量%以下，更理想為作為含有1質量%以下，和將釩作為含有3

質量%以下，理想為作為含有 2 質量%以下，更理想為作為含有 1 質量%以下以外，實質上未含有作為其他的不純物之金屬元素（即，Fe 及 V 以外之金屬元素）者。在此所稱之金屬元素係在周期表而言，意味除了 H、N、O、S、F、Cl、Br、I、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn 及碳之所有的元素。

針對在本發明之理想實施形態係於如在以下所述之特定的粉末狀之碳載體，作為金屬觸媒，使用載持 Fe 與 V 之粉末狀的觸媒。對於所生成之碳纖維中，除鐵，鈦之金屬元素以外，亦可含有碳載體。

將碳奈米纖維，作為填充物而添加於樹脂之情況，經由樹脂之種類或成形方法，在與樹脂之混勻，成形，硬化等時，有著曝露於高溫下之情況，對於此情況，經由殘存之金屬不純物，有產生樹脂的劣化，硬化不佳等之情況。另外，在使用成形後之製品時，因經由殘存之金屬不純物而在經時之強度或特性則降低，以及該金屬不純物則作為離子不純物而溶出等，故期望為極力壓低控制碳奈米纖維中的不純物者。

另一方面，碳載體係因其殘存量為少，以及具有與所生成之碳纖維類似之特性情況為多，而幾乎未傳達如其他的金屬元素之影響者。

對於金屬元素之分析方法係雖無特別加以限定，但理想為採用 ICP-AES（感應耦合電漿原子發光分析）分析。樣品之前處理方法係雖無特別加以限定，但對於以硫酸及

硝酸分解碳奈米纖維之構成，更加上磷酸而使其溶解即可。然而，實質上未含有其他的金屬元素係指，通常乃未滿100ppm者。

〔碳奈米纖維之合成方法〕

觸媒：

理想為作為主觸媒，使用鐵，作為促進劑元素，使用釩，作為載體，使用碳者。

對於鐵與釩之碳載體的載持方法乃未特別加以限定。例如，經由使鐵或釩的氯溶解之非水溶液中（例如，甲醇溶液）或水溶液中，浸漬載體，在充分地分散混合之後而使其乾燥之時，可於載體載持金屬的氧化物或氯者。或，亦可以各別的溶液製作鐵與釩，作為個別地浸漬載持。亦可從含有鐵或釩之溶液，形成沈澱，沈澱於載體上。

在此所使用之鐵原料乃未特別加以限定，但從容易調製在上述方法所使用之金屬鹽溶液，最佳使用硝酸鐵，醋酸鐵，硫酸鐵，明礬等之無機酸鹽，乙醯丙酮複合物等之複鹽，氯化鐵，溴化鐵，氟化鐵等之鹵化物，及草酸鐵，硬酯酸鐵等之有機酸鹽。

在此所使用之釩原料乃未特別加以限定，但從調製在上述方法所使用之金屬鹽溶液的容易度及價格，最佳使用釩酸鹽、釩鹽等之氧化物鹽、氯化釩等之氯化物、氧化釩等之氧化物、乙醯丙酮複合物類緣物等之複鹽等。

當作為碳載體而舉出最佳的一例時，理想為其比表面

積乃 $30\sim500\text{m}^2/\text{g}$ ，更理想為其比表面積乃 $60\sim500\text{m}^2/\text{g}$ ，最為理想為其比表面積乃 $100\sim300\text{m}^2/\text{g}$ 者。當使用比表面積為大之構成時，因可將鐵作為細化多數載持者，而可增加產量，故為理想但，當比表面積過大時，有著作為樹脂複合材時之電性傳導性變低之傾向。

更加地當舉出其他理想之碳載體之一例時，理想為具有石墨質之表面者。較氧含有量為多，具有表面官能基之碳載體，而具有表面官能基少之石墨質的表面之碳載體則為理想。

作為更具體之一例，理想為高比表面積之炭黑等之碳材料，或在不活性氣體中，以 $2000\sim3000^\circ\text{C}$ で熱處理碳材料之構成，更理想為石墨電極之切削渣等，以 $2000\sim3000^\circ\text{C}$ で熱處理比表面積 $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上之炭黑的構成乃最為理想。在此，炭黑係指；作為經由乙炔法，加熱法等之熱分解法的構成，經由將爐黑作為代表例之不完全燃燒法之構成，含有科琴炭黑等，微粒子狀之碳粉末及其凝結體的總稱而使用。

以往係主要使用具有如活性碳之非常大的比表面積之高活性載體，或更加地作為修飾其表面等之一般而視高活性載體者。針對在本發明，可使用表面活性不高，具有中等程度比表面積之碳載體，或具有幾乎未有表面官能基之石墨質表面之載體者。在使用如此活性不高之載體情況，一般，碳纖維的生成不佳，但在本發明中，由對於如此之載體選擇 Fe 與 V 之某特定之觸媒金屬成分之時，成功提

昇觸媒活性。

更加地，對於使用如以往之高活性碳載體的情況，因在碳表面之碳化氫的分解，或促進中間體的生成，而容易於所生成之碳奈米纖維，產生碳粒子等之不純物，或對於纖維表面或纖維間之非晶形碳的堆積，作為樹脂填充物而使用之情況，對於因分散性差，或纖維其本身之特性為低，而為了得到所期望的特性，必須增加填充物之添加量的情況為多。

針對在本發明之理想實施形態係由使用活性並不高之載體者，亦可作為呈不產生經由如其副產碳種所成之碳奈米纖維或含有碳奈米纖維材料之機能下降者。

更加地，當使用如本發明之觸媒之調整方法時，觸媒金屬係在反應開始前，因前驅物的金屬鹽或複合物，或者作為氧化物而存在之情況為多，故一般而言，於反應開始前，由實施還原處理等者，還原為觸媒金屬之後，開始與碳化氫之反應。但，如具有在以往技術所使用之活性的碳面之碳載體係因經由碳本身的還原作用，還原觸媒前驅物等者為多，故即使未特別實施意圖性之還原處理，亦有產生對於觸媒金屬的還原情況。因此，經由組合適當之碳源與反應條件者，可從細微之金屬觸媒粒子生成碳纖維。

另一方面，金屬觸媒粒子的尺寸係有著對於所生成之碳纖維的生成機構帶來很大的影響情況。在細微之碳纖維中，容易生成前述 θ 幾乎為 0 之管狀之碳奈米管，從更大的金屬觸媒粒子係容易生成對於纖維軸而言，石墨層呈傾

斜之纖維或成爲垂直之纖維。更加地，經由碳源與反應條件之組合，係有在較反應溫度爲低溫區域，引起金屬觸媒粒子的還原情況，對於此情況係由過度進行高活性之金屬觸媒粒子之間的凝結成長，作爲碳奈米纖維之生成觸媒的機能消失，而有幾乎未生成碳，以及只生成非晶形碳等之纖維以外的碳之傾向。

隨之，當使用如具有上述之活性的碳面之碳載體時，因從微細之金屬觸媒粒子生成碳纖維，故生成管狀形式之纖維的情況爲多。對於本發明之理想實施形態之纖維軸而言，石墨層呈傾斜之碳奈米纖維係於與如此之管狀形式之碳纖維作比較，作爲填充材而使用之情況，亦與樹脂的相互作用爲高，可使樹脂的物性提昇者。

如此，針對在本發明係因由添加釩，選定適當之碳載體者，而適當地調整金屬觸媒粒子之大小，而作爲其結果，推定容易生成對於纖維軸而言，石墨層呈傾斜之纖維者。

針對在本發明，爲了製造碳奈米纖維之觸媒中的鐵濃度係於以

〔式 1〕、

以 $\{(鐵質量)/(鐵質量+載體質量)\} \times 100(質量\%)$

計算時，爲 5 質量%以上，理想爲 5～30 質量%，最理想爲 5～20 質量%。在鐵濃度未達 5 質量%中，有著收率變爲極低之傾向。另一方面，即使將鐵濃度作爲過高，因並非無限制提昇收率，而是有界限，故超出時係有成爲

提高製品中之不純物濃度結果之傾向。

最佳之釩的添加量係對於鐵的物質而言，為 20~100mol%，理想為 20~80mol%，最理想的範圍為 40~80mol%。當釩的添加量低於 20mol%時，有著添加於樹脂時之導電率下降之傾向。當高於 100mol%時，有著碳奈米纖維的生成量減少之傾向。

[含碳化合物]

針對在本發明，含碳化合物係未特別加以限定。作為其含碳化合物係除 CCl_4 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CH_3Cl 、 CO 、 CO_2 、 CS_2 等，可使用有機化合物全體。特別是作為有用性之高化合物係可舉出 CO 、 CO_2 、脂肪族碳氫及芳香族碳氫者。另外，除此之外，亦可使用含有氮、磷、氧、硫、氟、氯、溴、碘等之元素的碳化合物者。

當舉出理想之碳化物的例時，有著具有 CO 、 CO_2 等之無機氣體、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷等之烷烴類、乙稀、丙烯、丁二烯等之烯屬烴類、乙炔等之炔烴類、苯、甲苯、二甲苯、苯乙稀等之單環式芳香族碳氫、茚、萘、蒽、菲等之縮合稠環的多環式化合物、具有環丙烷、環戊烷、環己烷等之環烷類、環戊烯、環己烯、環戊二烯、雙環戊二烯等之環烯烴類、類固醇等之縮合稠環的脂環式碳氫化合物等。更加地，亦可使用於此等碳氫含有氧、氮、硫、磷、鹵素等之衍生物、例如，甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等之含氧化合物、甲基硫

醇、甲基乙基硫、二甲基硫酮等之含硫磺脂肪族化合物、苯基硫醇、二苯基硫等之含硫磺芳香族化合物、吡啶、喹啉、苯并噻吩、噻吩等之含硫磺或含氮複素環式化合物、三氯甲烷、四氯化碳、氯乙烷、三氯乙烯等之鹵化碳氫，另外雖並非單體，亦可使用天然氣、汽油、煤油、柴油、雜酚油、火油、松節油、樟腦油、松油、齒輪油、氣缸油等者。亦可使用此等之混合物者。

作為更理想之碳化合物，可舉出 CO、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔、苯、甲苯、二甲苯及此等混合物。

[載氣]

針對在本發明之碳奈米纖維之製造係推薦加上於此等碳化合物，使用載氣者。作為載氣係可使用氫、氮、二氧化碳、氫、氫、氮，或此等混合氣體者但，並不適合含有空氣等之氧分子（即，分子狀態的氧： O_2 ）之氣體。在本發明所使用之觸媒前驅物化合物係有氧化狀態之情況，對於作為如此之情況，理想為作為載氣而使用含有氫之氣體者。隨之，作為理想之載氣係為將氫，含有 1vol%以上，更加地含有 30vol%以上，最理想為含有 85vol%以上之氣體，例如 100vol%氫或以氮稀釋氫的氣體。

針對在本發明，理想為在供給含碳氣體之前，實施還原處理者。

還原處理係可由保持於氫等之還原性氣體中者而實現

。

關於實施如此之還原處理的溫度，時間，係因經由所使用之載體的種類或與還原性氣體之接觸效率，還原性氣體的種類，故無法一概所決定，但還原溫度係 300~1000℃，還原時間係 10 分~5 小時為佳，對於以低溫還原之情況係採取以長還原時間者為佳。更加地，理想之還原溫度乃 500~700℃，還原處理時間乃 10~60 分為佳。

關於其還原處理，即使過度還原，還原不足，亦有觸媒金屬粒子未維持適切的大小情況。理想之金屬觸媒粒子的大小係由從 TEM 像等，觀測殘存於所生成之纖維前端部分的金屬粒子大小者而可求得（參照圖 2）。一般而言，理想為乃 5~100nm 程度，更理想為 5~50nm 程度，最佳為 10~40nm。

[含碳氣體濃度]

上述之含碳化合物係理想為以常溫，使液體、固體之構成進行加熱氣化之後導入者。此等含碳氣體之供給量係因經由所使用之觸媒，碳源，反應條件而有所差異，而無法由其所決定，但一般而言，理想的範圍係〔式 2〕 $\{(\text{含碳氣體流量}) / (\text{載氣流量} + \text{含碳氣體流量}) \} \times 100$ 乃 10~90vol%，更理想為 30~70vol%。特別是含碳氣物為乙炔之情況係最理想為 30~90vol%之範圍。

針對在本發明，為了製造碳奈米纖維而使觸媒與含碳化合物接觸時之溫度，係經由所使用之碳源等而有所差異

，但一般而言為 $400\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，理想係為 $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。對於乙烯為原料之情況，係為 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，理想為 $500\sim 640^{\circ}\text{C}$ ，最理想為 $520\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。當溫度作為過低或過高時，有著生成量顯著變低之情況。另外，在引起碳奈米纖維以外之生成的高溫中，有著於碳纖維表面附著非導電性之物質傾向，有著不適合於對於碳奈米纖維之樹脂用途的應用情況。

在本發明之理想實施形態之碳奈米纖維（以下，有單記載「碳纖維」者）係其特徵乃即使未實施以高溫之石墨化工程，對於作為填充物而使用之情況，亦表示充分之電性傳導性者。當然，由實施以高溫之石墨化處理者，可更使電性傳導性提昇者。

可將針對在本發明之理想實施形態之碳纖維，調配、混勻於樹脂而調製樹脂調合體者。做為使用於樹脂調和體之碳纖維量的添加量，係理想為 $1\sim 30$ 質量%。當添加量未達 1 質量%時，不易於樹脂調合體中，製作充分之導電性，熱傳導性之經路者。另一方面，當添加量成為超過 30 質量%之高濃度時，容易失去樹脂本身的特性。

使用於針對在本發明之理想實施形態之樹脂複合體的樹脂係並未特別加以限定，但理想為熱硬化性樹脂，光硬化性樹脂或熱可塑性樹脂。

作為熱硬化性樹脂，係例如可使用聚醯胺、聚醚、聚醯亞胺、聚砜、環氧樹脂，不飽和聚酯樹脂、酚醛樹脂者，作為熱可塑性樹脂，係例如可使用尼龍樹脂、聚乙烯樹

脂、聚醯胺樹脂、聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚芳香酯樹脂等者。

調配在本發明所成之理想實施型態的碳纖維之樹脂複合體係可作為與耐衝擊性同時要求導電性或防止帶電性之製品，例如 OA 機器，電子機器，導電性包裝用構件，導電性滑動用構件，導電性熱傳導性構件，帶電防止性包裝用構件，適用靜電塗裝之汽車構件等成形材料，可適合使用。對於在製造此等製品時，可經由從以往所知道之導電性樹脂組成物的成形法者。作為成形法，係例如可舉出射出形成法、中空形成法、壓出形成法、薄板形成法、熱形成法、旋轉形成法、層積形成法、傳遞膜塑法等。

另外，亦可將本發明所成之碳纖維，作為對於電池或電容用電極材料之添加劑，各種觸媒的載體而活用。

〔實施例〕

以下，舉出實施例及比較例而具體說明本發明，但下述之實施例係為為了例示而表示之構成，針對在任何意思，並非將本發明限定解釋之構成。

〔試劑〕

在以下的例所使用之試劑係如下述所述。

硝酸鐵 9 水合物（純正化學（株）製特級試劑）、偏鈳酸鉍（關東化學（株）製特級試劑）、對錳酸鉍 5 水合物（和光純藥工業（株）製）、硝酸鉻 9 水合物（和光純

藥工業（株）製）、鉬酸鉍（和光純藥工業（株）製）、炭黑・showblack・MAF（CABOT JAPAN（株）製）、炭黑 BP-2000（CABOT 社製）、炭黑 # 3050（三菱化學（株）製）、科琴碳黑 EC-300J（KJENBLACK INTERNATIONAL（株）製）、UF-G5（昭和電工（株）製）、VGCF（登錄商標；昭和電工（株）製）、活性碳 DarcoG60（和光純藥工業（株）製試劑）、DENKABLACK（電氣化學工業（株）製）、甲醇（純正化學（株）製特級試劑）。

[觸媒載體之熱處理]

將特定量的碳材料，填充於石墨製坩堝，以氫氣中 2800℃，進行 30 分鐘熱處理。在分解粉碎所得到之樣品後，使用於觸媒調製。

[觸媒載體之調製]

將特定量之硝酸鐵 9 水合物，溶解於甲醇，將偏鉬酸鉍作為特定量溶解。將此滴下於載體上而進行混勻，得到塗料。經由粉碎將此以 100℃ 進行 4 小時，減壓乾燥之構成之時，得到觸媒。

然而，在此所稱之硝酸鐵的特定量（添加量）係對於載體質而言，

[式 3]、

成為 $\{(\text{鐵質量})/(\text{鐵質量} + \text{載體質質量})\} \times 100$ 鐵質量%

地算出者，偏釩酸鉍的特定量（添加量）係從上述之鐵質量與莫耳數，算出必要量。

〔碳奈米纖維之合成〕

於內徑 3・2cm 的石英管（長度 1m）之中央部，設置約 40cm 之橫型反應爐，配設放置觸媒之石英管（寬度 2cm）10 個，使氮，以 500ml/分流通。將石英管設置於電器爐中，將中心溫度花上 1 小時而加熱至特定溫度。之後以 30 分鐘，特定溫度而保持。之後，將氣體切換為氫 500ml/分，更加地進行 30 分鐘保持。接著，將氣體切換為 250ml/分的乙烯、250ml/分的氫（乙烯濃度 50vol%之情況），在特定時間保持後，更加地將氣體切換為 500ml/分的氫，至室溫為止進行冷卻。

〔熱硬化性樹脂複合體之作成〕

將 2g 的碳奈米纖維與昭和高分子（株）製 lipoxi 樹脂 B-806 合計 50g，和 sigma-aldrich.co.jp 製過氧化苯甲醯（35 質量%混合物）2.5g，秤量於 THINKY（株）製之去泡練太郎（商品名），以攪拌模式（2000rpm）進行 3 分鐘混合，以除泡模式（2200rpm）進行 3 分鐘混合。將所得到之混合物，放入於不鏽鋼製之模板（100×100×2mm 厚），以 150℃ 之加熱器，作為 3 小時硬化，得到平板上之含有碳奈米纖維熱硬化性樹脂複合材。

[表面阻抗值之測定]

使用三菱化學（株）製 阻抗率計 Loresta-GP（低阻抗率）及 Hiresta-UP（高阻抗率），測定表面阻抗值。

實施例 1

使用，於將科琴碳黑 EC-300J，以 2800℃ 進行熱處理之載體，載持 20 質量%的鐵，及將釩，對於鐵而言載持 80mol%之觸媒，將乙烯作為原料，以 540℃ 進行 1 小時反應。將所得到之生成物，由 TEM 觀察時，得到具有直徑 20~50nm 之魚脊型構造之碳奈米纖維（參照圖 1，圖 2）。以 ICP-AES 分析的結果，檢測出 Fe：0.7 質量%、V：0.3 質量%，但 Fe、V 以外的金屬元素係未達 100ppm。

使用所得到之碳纖維與熱硬化性樹脂（昭和高分子（株）製 lipoxi 樹脂 B-806），製作含有 4 質量%碳奈米纖維之樹脂複合材。所得到之樹脂複合材的特性（表面阻抗值）係為 $3 \times 10^5 \Omega / \square$ （參照表 1）。以 4 質量%之少量的碳奈米纖維的添加，發現導電性。

〔表 1〕

表 1

		實施例 1
碳纖維	Fe 質量%	0.7
	V 質量%	0.3
複合材表面阻抗 $\Omega / \square$		3E+05

（比較例 1~3）

取代釩，而使用鉬（鉬酸鉍），鉻（硝酸鉻），鎢（鎢酸鉍）者以外係與實施例 1 同樣地實施。將結果示於表 2。

【表 2】

表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
促進劑		Mo	Cr	W
碳纖維	Fe 質量%	5.6	5.2	4.8
複合材表面阻抗 $\Omega/\square$		9E+09	2E+10	3E+10

如從表 2 了解到，在載持 Fe-Mo、Fe-Cr、Fe-W 之科琴碳黑 EC-300J 之石墨化處理品中，未發現到如實施例 1 之導電性。

實施例 2~7 及比較例 4~5：

作為碳載體，使用表 3 所示之構成（實施例 2：炭黑・showblack・MAF（CABOT JAPAN（株）製）、實施例 3：DENKABLACK（電氣化學工業（株）製、實施例 4：炭黑 BP-2000（CABOT 社製）之 2800℃ 熱處理品、實施例 5：科琴碳黑 EC-300J（KJENBLACK INTERNATIONAL（株）製）之 2800℃ 熱處理品、實施例 6：UF-G5（昭和電工（株）製，以 3000℃ 熱處理之高品位人造石墨為粉末）、實施例 7：VGCF（登錄商標；昭和電工（株）製，經由 2800℃ 熱處理之石墨化品）、比較例 4：科琴碳黑 EC-300J（KJENBLACK INTERNATIONAL（株）製）及比較

例 5：活性碳 DarcoG60（和光純藥工業（株）製試劑）者之外，係與實施例 1 同樣地合成碳奈米纖維，使用此等而調製熱硬化性樹脂複合材，評價其特性（表面阻抗）。將結果示於表 3。

經由具有特定之比表面積之載體（ $13\sim190\text{m}^2/\text{g}$ ），或將實施以 2800°C 之熱處理之構成，作為載體而使用之時（實施例 4~7），得到高純度，顯示高電性傳導性之樹脂複合材料。另一方面，當載體的比表面積過大時，電性傳導性為下降（比較例 4~5）。

然而，記載於此等表中之觸媒載體的比表面積係使用 BET 比表面積測定裝置（YUASA-IONICE(株)製 NOVA1200），在 300°C 20 分鐘真空除氣後所測定的值。

比較例 6：

與日本特表 2006-502953 號公報（專利文獻 3）中之實施例 1 同樣地，將炭黑 #3050（三菱化學（株）製）作為載體，調製載持 Fe、Ni 之觸媒而實施。結果係如表 3 所示地，了解到電性傳導性為下降者。

〔 表 3 〕

表 3

		實施例						比較例		
		2	3	4	5	6	7	4	5	6
觸媒 載體	名稱	MAF	DENKABLACK	BP-2000	EC300J	UF-G5	VGf*	EC300J	G-60	3050
	熱處理	無	無	2800℃	2800℃	3000℃	2800℃	無	無	無
	比表面積	50	70	190	130	40	13	800	600	48
碳纖維	Fe質量%	2.5	4.5	0.8	0.8	3.3	5.0	0.9	7.1	1.3
	V質量%	1.1	2.1	0.4	0.4	1.5	2.3	0.4	3.3	-
複合材表面阻抗 $\Omega/\square$		4E+03	2E+06	3E+05	3E+05	8E+03	5E+06	9E+10	4E+10	9E+10

* 昭和電工（株）之登錄商標

實施例 8~10 及比較例 7~8：

將反應溫度作為 440~690℃ 者以外，係與使用載持 Fe 與 V 於炭黑・showblack・MAF（CABOT JAPAN（株）製）之觸媒的實施例 2 同樣地，合成碳奈米纖維，調製熱硬化性樹脂複合材，評價其特性（表面阻抗），將結果表示於表 4。

〔 表 4 〕

表 4

		實施例8	實施例2	實施例9	實施例10	比較例7	比較例8
反應溫度℃		490	540	590	640	440	690
碳纖維	Fe質量%	5.6	2.5	3.3	3.8	未得到 纖維	3.2
	V質量%	2.5	1.1	1.5	1.8		1.5
複合材表面阻抗 $\Omega/\square$		3E+04	4E+03	3E+03	6E+04		2E+09

在將乙烯作為碳源之反應中，在反應溫度 440℃ 之中

，幾乎未生成碳奈米纖維。另外，當反應溫度變為高溫時，電性傳導性則下降（690℃；比較例8）。

實施例11~13及比較例9~10：

使乙烯濃度變化為10~98vol%者以外係與實施例2同樣地，合成碳奈米纖維，調製熱硬化性樹脂複合材，評價其特性（表面阻抗）。將結果示於表5。

〔表5〕

表 5

		實施例11	實施例2	實施例12	實施例13	比較例9	比較例10
乙烯濃度%		30	50	70	90	10	98
碳纖維	Fe質量%	2.7	2.5	3.1	3.6	5.0	5.0
	V質量%	1.2	1.1	1.4	2.6	2.3	2.3
複合材表面阻抗 $\Omega/\square$		7E+03	4E+03	4E+03	2E+05	7E+09	5E+10

對於乙烯濃度為30~90vol%之情況，熱硬化性樹脂複合材係表示高導電性之 $7 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5 \Omega/\square$ ，但在此範圍外之10vol%及98vol%中，電性傳導性係下降（比較例9~10）。

實施例14~17及比較例11：

使用將鐵的載持量做為1~40質量1%的觸媒者以外係與實施例2同樣地，合成碳奈米纖維，調製熱硬化性樹脂複合材，評價其特性（表面阻抗）。將結果示於表6。

〔 表 6 〕

表 6

		實施例14	實施例15	實施例2	實施例16	實施例17	比較例11
Fe載持量wt%		5	10	20	30	40	1
碳纖維	Fe質量%	0.6	1.0	2.5	3.0	5.0	0.5
	V質量%	0.3	0.5	1.1	1.4	2.3	0.2
複合材表面阻抗 $\Omega/\square$		8E+05	3E+04	4E+03	3E+05	5E+06	5E+09

對於使用鐵的載持量為 5~40 質量 1%之觸媒的情況，表示高導電性之 $4 \times 10^3 \sim 8 \times 10^5 \Omega/\square$ ，但在 1 vol%之載持量中，電性傳導性係下降（比較例 11； $5 \times 10^9 \Omega/\square$ ）。

實施例 18~21 及比較例 12~13：

使用將釩添加量，對於鐵而言作為 10~150 mol%的觸媒者以外係與實施例 15 同樣地，合成碳奈米纖維，調製熱硬化性樹脂複合材，評價其特性（表面阻抗）。將結果示於表 7。

〔 表 7 〕

表 7

		實施例18	實施例19	實施例20	實施例21	比較例12	比較例13
V添加量(對Fe)mol%		20	60	90	100	10	150
碳纖維	Fe質量%	1.2	1.1	1.8	2.3	5.0	6.3
	V質量%	0.2	0.6	1.5	2.1	0.5	8.6
複合材表面阻抗 $\Omega/\square$		1E+05	3E+03	5E+03	1E+04	3E+10	8E+10

對於鐵而言，將釩添加量作為 20~100 mol%時，熱硬

化性樹脂複合材之表面阻抗係表示高導電性之 $3 \times 10^3 \sim 10^5$ $\Omega / \square$ ，但在此範圍外之 10mol%（比較例 12）及 150mol%（比較例 13）中，表示低電性傳導性。

【圖式簡單說明】

〔圖 1〕將在實施例 1 所得到之生成物，以透過型電子顯微鏡（TEM）加以觀察之照片。

〔圖 2〕將在實施例 1 所得到之生成物中的觸媒部分，以透過型電子顯微鏡（TEM）加以觀察之照片。

五、中文發明摘要

發明之名稱：碳奈米纖維、該製造方法及用途

本發明係一種碳奈米纖維，該製造方法及用途，其中，關於（1）作為碳以外之金屬不純物，含有6質量%以下Fe，含有3質量%以下釩V，實質上未含Fe與V以外之金屬元素的碳奈米纖維，（2）使於碳載體載持Fe與V之觸媒，和含碳化合物，在高溫下接觸者為特徵之前述碳奈米纖維之製造方法，及（3）調合前述碳奈米纖維之樹脂複合體，及（4）其用途。如根據本發明，可得到金屬不純物量少，可以少量的添加發現導電性之廉價的碳纖維填充材。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

十、申請專利範圍

1. 一種碳奈米纖維，其特徵乃作為碳以外之金屬元素，含有 6 質量%以下鐵 (Fe)，含有 3 質量%以下釩 (V)，實質上未含 Fe 與 V 以外之金屬元素者。

2. 一種碳奈米纖維之製造方法，其特徵乃使於碳載體載持 Fe 與 V 之觸媒，和含碳化合物，以 400~1100℃ 接觸者。

3. 如申請專利範圍第 2 項記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，碳載體的比表面積乃 30~500m²/g。

4. 如申請專利範圍第 2 項記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，碳載體乃將比表面積 500m²/g 以上之炭黑，以 2000~3000℃ 作為熱處理之構成。

5. 如申請專利範圍第 2 項記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，觸媒中的鐵濃度乃

[式 1]

以 $\{(\text{鐵質量})/(\text{鐵質量}+\text{載體質量})\} \times 100(\text{質量}\%)$

計算時，使用 5~30 質量%之觸媒。

6. 如申請專利範圍第 2 項記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，觸媒中的釩濃度乃對於鐵的莫耳數而言，使用 20~100mol%之觸媒。

7. 如申請專利範圍第 2 項記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，含碳化合物乃選自 CO，CO₂，脂肪族碳化氫及芳香族碳化氫之至少一種。

8. 如申請專利範圍第 2 項記載之碳奈米纖維之製造

方法，其中，含碳化合物乃乙烯。

9. 如申請專利範圍第 2 項記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，除含碳化合物之外，使用載氣。

10. 如申請專利範圍第 9 項記載之碳奈米纖維之製造方法，其中，載氣乃含有氫之氣體。

11. 一種碳奈米纖維，其特徵乃經由如申請專利範圍第 2 項至第 10 項任一記載的方法所得到。

12. 一種碳奈米纖維・樹脂複合體，其特徵乃將如申請專利範圍第 1 項或第 11 項記載的碳奈米纖維，調合於樹脂所成。

13. 一種電性・電子構件容器，其特徵乃使用如申請專利範圍第 12 項記載之碳奈米纖維・樹脂複合體。

14. 一種導電性滑動用構件，其特徵乃使用如申請專利範圍第 12 項記載之碳奈米纖維・樹脂複合體。

15. 一種導電性熱傳導性構件，其特徵乃使用如申請專利範圍第 12 項記載之碳奈米纖維・樹脂複合體。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無