

# 公告本

申請日期	89.3.24
案 號	89105551
類 別	D01F 9/12, 9/127, H01M 4/02, 4/58

A4  
C4

524904

(以上各欄由本局填註)

## 發明 專利 說明 書

一、發明 名稱	中 文	碳纖維與其製造方法及電池用電極
	英 文	CARBON FIBER, METHOD FOR PRODUCING SAME AND ELECTRODES FOR ELECTRIC CELLS
二、發明 人	姓 名	(1)西村邦夫 (2)遠藤守信
	國 籍	日 本
	住、居所	(1)日本國神奈川縣川崎市川崎區大川町5番1號 (2)日本國長野縣須坂市北原町615
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商・昭和電工股份有限公司
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都港區芝大門1丁目13番9號
	代 表 人 名 姓	大橋光夫

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

1999,03,25 特願平11-081260

1999,10,29 特願平11-307867

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

### 與相關申請案之關係

本申請案係以1999年7月26日提出申請之美國專利臨時申請案60/145,266號為基礎而主張優先權之申請。

### 發明之技術領域

本發明係有關添加於金屬、樹脂、陶瓷其他的各種材料中，以改善導電性或熱傳導性而使用做為填充材料，或者做為FED (Field Emission Display 場致發射顯示器)用之電子發射元件，或者更進一步做為各種電池之特性改善材料等之填充材料所使用之微細碳纖維(包含螺旋狀碳纖維、氣相法碳纖維、晶鬚狀碳纖維、延伸碳纖維等之纖維狀碳素)，以及其之製造方法。又有關在乾電池、Pb蓄電池、電容器，以及近來以鋰二次電池為首之各種電池的正極或負極添加該微細碳纖維而使充放電容量改善，並改善極板之強度的電池用電極。

### 背景技術

本發明中所稱之「微細碳纖維」通常係以利用碳氫化合物之熱分解的氣相法而製造(特開平7-150419號公報、特開平5-321039號公報、特開昭60-215816號公報、特開昭61-70014號公報、特公平5-36521號公報、特公平3-61768號公報等)。該纖維之直徑通常為0.01~5 $\mu$ m左右。但是，直徑如果在0.01 $\mu$ m以上，就也會包含具有和氣相法之碳纖維相同的同心圓狀、年輪狀構造之碳毫微軟管或碳毫微纖維。

微細碳纖維做為金屬、樹脂、陶瓷等之填充材料(filler)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 五、發明說明(2)

的用途已被提出。尤其近年來小型的行動電話、視訊攝影機(vedio camera)、筆記型電腦等可攜式機器之發展顯著，於其中使用做為電源之以鋰二次電池(Li電池)為首的小型二次電池之需要激增，因此做為該電池之填料的用途也被加以檢討。

Li電池之電極中所使用的負極用碳素材料通常有各種的硬質碳(hard carbon)、中間相碳微粒(MCMB, Meso-phase Carbon Micro-Beads)、中間相瀝青碳纖(MPCF, Mesophase Pitch Carbon Fiber)、人造石墨、各種焦炭、以及天然石墨等。又，於該等負極材料中添加瀝青系等之碳纖維或氣相法碳纖維的內容亦已被提出。再者，石墨微粉或炭黑等也被使用在正極中做為導電性賦與劑。

Li電池之負極於充放電時進行鋰離子之插入(intercalation)及放出(deintercalation)。石墨形成層狀構造，反應物質(例如Li)將層間擴張而使插入的反應(intercalation)容易發生。該反應物質進入層間而成之生成物稱為層間化合物(Graphite Intercalation Compounds)。又，該層間化合物會放出反應物質(deintercalation)而容易地回復成石墨。微細碳纖維為導電性、熱傳導性優良的材料，而且由於其具有插入能力，因此其添加並不會造成電池之電容的下降，做為負極材料之添加劑乃受到注目。

在Li電池之高電容化中提高該插入能力最為重要。而提高插入能力一般必需提高碳素材料之石墨化度，亦即提高結晶性，對微細碳纖維也是相同的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(3)

鉛蓄電池原來係以導電性不佳的物質所構成，為使其負極的導電性向上提昇可以添加炭黑、石墨微粒子、碳纖維等之碳素材料，並且以導電性高、結晶性佳的物質為宜。為使此種碳素材料之結晶性向上提昇，通常係使用以高溫處理之石墨化方法。

另一方面，平均纖維直徑小，尤其是 $1\mu\text{m}$ 以下之微細碳纖維，由於容積密度小填充性無法提高，因此在電極中若大量添加該碳纖維，則電極密度下降。因此通常只添加20質量%以下，較佳則只添加10質量%以下。為此，以為就該纖維而言即使提高晶性也無法期待大的添加效果，而使此種微細碳纖維之結晶性向上提昇的嘗試也是除以高溫熱處理外，沒有加以檢討過。因此，習知所使用之微細碳纖維以X射線繞射法所求出之結晶層面間隔 $d_{002}$ 比 $3.385\text{\AA}$ 更大，結晶性也沒有發展。

又，隨著高電容化的要求，為將大量的電流予以充放電，電極之電阻低的材料因而有其需求。

為使電極之電阻值下降，雖已針對各種導電賦與材料之添加進行檢討，而己知有效者則為以氣相法碳纖維為主之纖維狀物質的填料。其理由為

- 1) 微細的纖維物質具有100以上之縱橫比，導電通路長；
- 2) 氣相法碳纖維結晶性佳，導電性優良；
- 3) 氣相法碳纖維本身也具有充放電能力，即使添加也不會造成Li電池之電容的下降，等等。

然而，習知市售之具有 $1\mu\text{m}$ 以下的直徑之微細纖維

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(4)

物質的導電性在 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度狀態下加以評估時，粉體電阻以 $0.01\ \Omega\ \text{cm}$ 為界限，並沒有具有比這個更低的電阻值之材料。

近來為提高電池之充放電容量，若將負極材料之結晶性提高以使電容升高，則不僅對負極材料，更對添加材料也都要求放電容量高的材料。因此，對於該添加材料之碳材料無論如何也必需要求提高其結晶性。

因此，迫於提高該微細碳纖維之結晶性的必要性，對於將熱處理溫度升高至 $3200^\circ\text{C}$ 的高溫為止以使結晶性提高的方法已加以檢討。

但是，直徑約 $0.15\ \mu\text{m}$ 左右之微細碳纖維(氣相法碳纖維)即使加溫至 $3000^\circ\text{C}$ 以上的溫度，也無法使其層面間隔 $d_{002}$ 之晶格常數小於 $0.3385\text{nm}$ 。

同時，就導電性而言，密度為 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 時之粉體電阻也有 $0.01\ \Omega\ \text{cm}$ 的界限。因此乃追求更發展結晶且低電阻的材料。

其原因考慮係由於氣相法碳纖維之纖維直徑非常細，而且為同心圓狀的結晶，且於中心部具有中空狀或非晶形的部分之特殊構造。而且考慮到纖維直徑如果細到1微米以下，當愈接近中心部時，在構造上難以將碳素之六角網狀平面以小直徑捲入成圓筒狀，結晶化變得困難。因此， $d_{002}$ 之值端賴於纖維直徑。例如，其界限在直徑約 $0.15\ \mu\text{m}$ 的纖維中為 $0.3385\text{nm}$ ， $0.05\ \mu\text{m}$ 者為 $0.3400\text{nm}$ ，約 $0.02\ \mu\text{m}$ 者為 $0.3415\text{nm}$ ，約 $0.01\ \mu\text{m}$ 以下者為 $0.3420\text{nm}$ 。由此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(5)

，在約 $0.15\ \mu\text{m}$ 的纖維中， $d_{002}$ 之層間距離界限為 $0.3385\text{nm}$ 左右，即使加熱處理至 $3000^\circ\text{C}$ 以上也無法使 $d_{002}$ 成為比此數值更小。

因此，為提高結晶性，且使 $d_{002}$ 小於 $0.3385\text{nm}$ 時，單以熱處理並不足夠。必需要開發加上別的方法以使結晶性提高的方法。

本發明之目的即在於開發具有習知所無法獲得之高結晶性，或導電性優良之微細碳纖維，及以該纖維做為填料而提供性能更高之電池用電極。

### 發明說明

本發明人為達成上述目的首先著眼於石墨化觸媒(也有稱為石墨化之助劑或添加物。以下，簡單的稱之「石墨化觸媒」或「觸媒」)。

迄今為止，並沒有進行過使用石墨化觸媒以控制直徑 $1\ \mu\text{m}$ 以下之微細碳纖維的物性之嘗試。又，具有此種特殊的結晶構造之微細碳纖維，藉由使用石墨化觸媒的方法，可以使結晶性提高到什麼程度，再者，可以做成具有什麼樣的特性之材料，並不清楚。

以下將就使用觸媒以處理纖維的方法做檢討。

本發明為達成該等檢討之結果的產物，基本上由以下的各項發明所構成。

(1) 纖維直徑為 $1\ \mu\text{m}$ 以下，而且，以X射線繞射法，所求出之碳素的層面間隔 $d_{002}$ 在 $0.335\sim 0.342\text{nm}$ (更進一步為 $0.3354\sim 0.3420$ )的範圍內，而且滿足 $d_{002}<0.3448-0.0028$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(6)

( $\log \phi$ )，較佳為  $d_{002} < 0.3444 - 0.0028 (\log \phi)$ ，更佳者  $d_{002} < 0.3441 - 0.0028 (\log \phi)$  (該等式中， $\phi$  為碳纖維之直徑)，而結晶之C軸方向的厚度  $L_c$  為40nm以下之微細碳纖維。

(2) 以拉曼光譜(Raman Spectrum)的R值為0.5以上， $1580\text{cm}^{-1}$ 之光譜波峰半值幅度為 $20 \sim 40\text{cm}^{-1}$ 為其特徵之(1)所記載的微細碳纖維。

(3) 纖維直徑 $1\mu\text{m}$ 以下，而且在碳纖維的結晶內含有硼之微細碳纖維。

(4) 碳纖維的結晶內含有硼之(1)或(2)所記載之微細的炭纖維。

(5) 硼之含有量為 $0.1 \sim 3$ 質量%的(3)或(4)所記載之微細碳纖維。

(6) 碳纖維直徑為 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ ，縱橫比為10以上之(1)~(5)所記載的微細碳纖維。

(7) 相對於加壓成密度 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 時之加壓方向，垂直方向之粉體電阻為 $0.01\Omega \cdot \text{cm}$ 之(6)所記載的微細碳纖維。

(8) 碳纖維係利用氣相法製造成的碳纖維之(1)~(7)所記載的微細碳纖維。

(9) 特徵係於纖維直徑 $1\mu\text{m}$ 以下之微細碳纖維中添加硼或硼化合物，然後，將該微細碳纖維以 $2000^\circ\text{C}$ 以上的溫度熱處理之微細碳纖維的製造方法。

(10) 特徵係於纖維直徑 $1\mu\text{m}$ 以下之微細碳纖維中添加硼或硼化合物，使該微細碳纖維之容積密度成為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明（ 7 ）

0.05g/cm<sup>3</sup>以上，然後，一邊維持前述容積密度，一邊將前述微細碳纖維以2000℃以上的溫度熱處理之微細碳纖維的製造方法。

(11) 硼或硼化合物之添加量為硼原子相對於碳纖維為0.1~10質量%之(9)或(10)所記載之微細碳纖維的製造方法。

(12) 添加硼或硼化合物之微細碳纖維係為直徑0.01~1 μm，縱橫比為10以上之碳纖維的第(9)~(11)所記載之微細碳纖維的製造方法。

(13) 添加硼或硼化合物之微細碳纖維為利用氣相法之碳纖維的(9)~(12)所記載之微細碳纖維的製造方法。

(14) 添加硼或硼化合物之前述熱處理前的前述微細碳纖維，為以氣相法成長後再施以熱處理而成的燒成品之(13)所記載之微細碳纖維的製造方法。

(15) 添加硼或硼化合物之前述熱處理前的前述微細碳纖維，為以氣相法成長後不施以熱處理之未燒成品之(13)所記載的微細碳纖維之製造方法。

(16) 含有上述(1)~(8)所記載之微細碳纖維的電池用電極。

### 圖式之簡單說明

第1圖為微細碳纖維之纖維直徑與石墨結晶之層間距離間的關係示意圖。

第2圖為測定本發明之粉體電阻的裝置之斷面圖。

為實施發明之最佳態樣

## 五、發明說明( 8 )

本發明之微細碳纖維結晶性佳，以X射線繞射所求出之碳結晶的層面間隔 $d_{002}$ 為0.335~0.342nm，結晶面之C軸方向的厚度 $L_c$ 為400nm以下，更佳者為32nm以下。

第1圖係本發明人等就有關於微細碳纖維、關於未施以硼處理者和施以硼處理者，測定層間距離 $d_{002}$ ，以做為纖維直徑之函數而表示出的圖表。未施以硼處理者雖比以 $d_{002} = 0.3448 - 0.0028 (\log \phi)$  (式中， $\phi$ 為碳纖維之直徑)所表示之層間距離 $d_{002}$ 為大，惟施以硼處理者則比起以該式所表示之層間距離 $d_{002}$ 更為實質的變小。因此，本發明之微細碳纖維可以規定成具有以 $d_{002} < 0.3448 - 0.0028 (\log \phi)$ ，較佳為 $d_{002} < 0.3444 - 0.0028 (\log \phi)$ ，更佳為 $d_{002} < 0.3441 - 0.0028 (\log \phi)$  (該等式中， $\phi$ 為碳纖維之直徑)所表示之層間距離 $d_{002}$ 。

再者，在本發明人等的檢討中，未施以硼處理者無法做到比第1圖中所示之碳結晶的層面間隔 $d_{002} = 0.3448 - 0.0028 (\log \phi)$ 更小，而即使未施以硼處理者可以實現那樣小的 $d_{002}$ ，由於那也是唯有利用特殊的處理，或嚴格的條件之實現或控制，才有可能；因此根據本發明，利用硼處理的方法而可以容易地獲得具有本發明之範圍內的小層面間隔 $d_{002}$ 之微細碳纖維的發明意義並不會因而喪失。

又，本發明之微細碳纖維可以舉例如含有硼之碳纖維。碳纖維中之硼在碳(石墨)的結晶中，存在於結晶層間，且在結晶粒界中，或成為不純物而存在。

本發明之於結晶內含有硼的碳纖維為新穎的物質，雖

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 五、發明說明(9)

$d_{002}$ 及 $L_c$ 之值並不限定於上述的範圍內，惟仍以含有硼，而且 $d_{002}$ 及 $L_c$ 之值在上述的範圍內者為宜，

含有硼，而且 $d_{002}$ 及 $L_c$ 之值在上述的範圍內之纖維，可以使拉曼吸收光譜之R值( $1580\text{cm}^{-1}$ 之吸收強度IG與 $1360\text{cm}^{-1}$ 之吸收強度ID的比 $R = ID/IG$ )成為0.5以上，而且可以使 $1580\text{cm}^{-1}$ 之吸收光譜的波峰半值幅度變小成為 $20 \sim 40\text{cm}^{-1}$ 。

該等纖維之直徑以 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 為宜，而為使其具備纖維之機能，縱橫比以10以上為宜，更佳者為50以上。

若纖維直徑不滿 $0.01 \mu\text{m}$ ，則纖維強度弱，使用做為電池用之電極或樹脂的填料時，纖維之切斷等變多，容易損害其之為纖維的機能。

另一面，當固定其做為填料之添加率(質量%)時，如果纖維變粗，則光是這個條件就會造成纖維數量減少，而無法充分發揮做為填料之纖維機能。又例如在使用做為電池用之負極材料的碳電極中，雖含有石墨粒子，惟纖維若粗，纖維即難以進入該粒子之間。又纖維直徑若變得比 $1 \mu\text{m}$ 更粗，則由於纖維本身的生產性顯著地下降，工業上的成本會變高。由於該等原故，纖維直徑以 $1 \mu\text{m}$ 以下為宜。更佳者則為 $0.5 \mu\text{m}$ 以下。

纖維的長度並無特殊限制，其下限則以縱橫比(纖維長度/纖維直徑)的下限所定出之長度為宜。由於纖維長度如果過長，則因纖維的纏繞等會產生做為填料之分散性上的問題，因此上限以 $400 \mu\text{m}$ 為佳，較佳為 $100 \mu\text{m}$ 。因此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

## 五、發明說明(10)

，例如縱橫比為50以上的情形，纖維直徑為 $0.01\mu\text{m}$ 時，纖維長度以 $0.5\mu\text{m}$ 以上為佳；纖維直徑為 $0.1\mu\text{m}$ 時，纖維長度以 $5\mu\text{m}$ 以上為宜。該上限於任何一種情形中均以 $400\mu\text{m}$ 為佳，較佳為 $100\mu\text{m}$ 。

本發明之上述的高結晶性微細碳纖維，可以在硼化合物的存在下利用熱處理微細碳纖維的方式而製造。雖無意在理論上受到拘束，惟仍考量到若利用此種熱處理，則硼被抓進碳纖維中，再藉由其之觸媒作用，而製造本發明之高結晶性微細碳纖維。

對高結晶化有效之微細碳纖維中的硼含有量一般為 $0.1\sim 3$ 質量%，而以 $0.2\sim 3$ 質量%為佳。但是，雖然在熱處理的纖維結晶化之際，硼若存在纖維中較佳，惟於高結晶化之後，藉由將所獲得的高結晶性纖維再進一步以高溫熱處理等，硼會揮發，即使其濃度變得比添加量更低也無妨。

以下將就本發明之微細碳纖維之製造方法加以說明。  
(做為起始原料之碳纖維)

本發明之製造方法中做為起始原料的碳纖維，可以使用藉苯等有機化合物之熱分解而在氣相使之成長的微細碳纖維。例如可以用前述之特開平7-150419號公報、特開平5-321039號公報、特開昭60-215816號公報、特開昭61-70014號公報、特公平5-36521號公報、特公平3-61768號公報等的方法製造。又。纖維直徑若為 $0.01\mu\text{m}$ 以上，則也可以使用具有相同的年輪構造之被稱為碳毫微軟管或碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(11)

毫微纖維的微細纖維狀物質。因此，也可以使用以電弧放電法或雷射法等所製造之多重構造的碳毫微軟管、碳毫微纖維等。

簡單敘述有關利用氣相成長法之微細碳纖維的製法；使用當作晶種之過渡金屬或其化合物，例如，鐵、鎳、鈷等之金屬超微粉末，或以二茂鐵(ferrocene)等為基礎之超微粒子，於基板上形成該等晶種之超微粉末或超微粒子，並將碳原料和隨意地將氫等的載體氣體以氣相供給予之；由於在高溫下使其分解，因而成長成以超微粉末或超微粒子做晶種，纖維直徑為 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 左右或以上之微細碳纖維。晶種之形成方法有，於基板上(以加熱爐之內壁做為基板亦可)塗布晶種粒子分散液或晶種源溶液並使之乾燥而形成的方法，用力吹二茂鐵等以使之黏著成型的方法，及使用二茂鐵等以使鐵或其化合物之微粒子在流動狀態中生成的方法等；而除以此方式於基板表面上形成晶種外，也可以使用流動床。

又，如上所述地以氣相成長法所生成之微細碳纖維至此為止，於經反應而被取出之如成長狀態的(as grown)表面上，吸附多量之與反應同時生成的焦油(tar)成分或低沸點成分，而且由於存在活性高的鐵之微粒子，所以為處理此等問題而供給熱處理亦佳。

但是，根據本發明人之研究討論，得知該微細碳纖維僅以熱處理並無法如期望地使結晶性充分的提高。因此，乃就高結晶化之觸媒(助劑、添加物)加以檢討。做為觸媒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

者雖可考慮B, Al, Be, Si等，硼(B)則為特別有效者。關於一般的碳素材料經添加硼並熱處理，以提高其結晶的情形已有各種的研究討論。(「碳素」1996, N0. 172, 89~94頁；特開平3-245458號公報；特開平5-251080號公報；特開平5-266880號公報；特開平7-73898號公報；特開平8-31422號公報；特開平8-306359號公報；特開平9-62584號公報；特開平9-63585號公報)。

但是，對於直徑 $1\mu\text{m}$ 以下之微細氣相法碳纖維，導入硼以改善特性之例迄今為止尚付之闕如。其理由係如以下所示般，考量纖維具有特殊的構造，無法期待其有和一般的碳素材料同樣的觸媒效果。

亦即，氣相法碳纖維為纖維切面之結晶構造係呈同心圓狀地發展之長蔥狀的纖維。纖維長度雖因製造條件而異，惟例如 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 左右之直徑的纖維中，由於並非只有單纖維而也有許多分枝的纖維存在，因此難以明確地加以規定；在以掃描式電子顯微鏡測定直線部分的範圍內，幾乎都有平均至少 $5\mu\text{m}$ 以上的成分。又，由於該纖維含有長纖維之外還加上分枝的微細纖維，因此長纖維已不待言，而即使是 $5\mu\text{m}$ 左右的短纖維，也容易形成大小至少在 $10\mu\text{m}$ 以上，視情況也可能成為 $100\mu\text{m}$ 以上之大絮凝體。因此，聚集體之容積密度小，在 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，通常為 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。而且具有絮凝體狀之立體構造。

如此這般，考量到氣相法碳纖維由於具有和一般的碳纖維相異之特異組織，因此與石墨化觸媒之接觸困難，也

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(13)

難有均勻的硼化作用。

又，微細碳纖維中纖維直徑盡可能地微細，特別在其中心附近，碳結晶層會彎曲，於使碳結晶之層間距離變小以提高結晶性的情形中有，是否可以維持微細碳纖維，反過來說，微細碳纖維之結晶性是否可以用硼而進一步地提高之疑問。

然而，本發明人等經過銳意的研究討論之結果，在利用氣相法製造的微細碳纖維中，也可以用硼做為觸媒(助劑)而實現碳纖維之高結晶化。

根據本發明，由於摻雜硼，原料之微細碳纖維易於實施摻雜，結晶之發展也不怎麼進行，或適合於使用低溫熱處理品例如以 $1500^{\circ}\text{C}$ 以下熱處理過之纖維，或更佳地，適合於使用未經熱處理(照成長狀態)狀態的碳纖維。即使是未經熱處理的纖維，於使用硼觸媒之處理(硼化處理)時，由於最後要加熱處理至石墨化溫度為止，因此即使結晶未發展，也充分地可供使用。雖然也不是不能使用以 $2000^{\circ}\text{C}$ 以上，較佳為 $2300^{\circ}\text{C}$ 以上的溫度石墨化處理過之纖維，惟若考慮能量的削減方面，則並無必要預先實施石墨化，莫如使用未經熱處理的材料，而於石墨化的同時使觸媒作用發生效力為佳。

為易於擷取做為原料之微細纖維，雖可以使用預先破碎、粉碎的材料，惟破碎、粉碎係以可使之與硼或硼化合物混合的程度即已足夠。亦即，由於即使硼處理之後，亦是於最後才實行破碎、粉碎、分級等之填料化處理，因此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(14)

硼化處理之前填料未做成適當的長度亦可。可以直接使用一般以氣相成長法所獲得之粗細(直徑)為 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 左右，長度 $0.5\sim 400\mu\text{m}$ 左右之碳纖維。其等即使形成絮凝體亦可。又，雖原料纖維亦可為熱處理過之材料，惟熱處理溫度以 $1500^{\circ}\text{C}$ 以下為宜。

(硼或硼化合物)

於硼化處理中所使用之硼或硼化合物雖未特別予以限定惟以如下之物性的物質為合適。由於硼化處理係以 $2000^{\circ}\text{C}$ 以上之溫度而實施，因此使用至少在達到 $2000^{\circ}\text{C}$ 之前即使因分解等也不會蒸發的物質，例如，元素狀的硼、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_4$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{BN}$ 等其他的硼化合物者為佳。

可以摻雜於碳素之硼的量，一般為3質量%以下。因此，混合時之硼或硼化物的添加量，考慮反應率相對於碳素量以換算硼原子，10質量%以下即已足夠。如果硼的使用量多，則不僅處理成本變高，在熱處理階段中，容易熔融燒結，且一邊凝結而被覆纖維表面，以致有使電阻上昇等造成填料特性喪失的情形。

微細碳纖維(纖維直徑 $1\mu\text{m}$ 以下)具有3次元的立體構造，不但容易形成絮凝狀，容積密度亦極小而空隙率則非常大。而且由於所添加的硼素量為少少的10質量%以下，較佳為5質量%以下，因此僅是簡單地將二者混合將難以使二者均勻地接觸。

高效率地實施硼之導入反應中，要將纖維與硼或硼化合物適當地混合，盡可能地使其均一地接觸。因此，硼或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

## 五、發明說明(15)

硼化合物之粒子要盡可能地使用粒徑小者。又，如果粒子大，則會部分地形成有高濃度區域發生之情形，而很有可能成為固結化的原因。具體而言粒度為平均粒度在 $100\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $50\mu\text{m}$ 以下，更佳者為 $20\mu\text{m}$ 以下。

又，使用硼酸等的情形係當作水溶液而添加，也可以使用預先使水分蒸發的方法，或在加熱過程中將水分蒸發的方法。如果將水溶液均勻地混合，則水分蒸發後可以使硼均勻地附著在纖維表面。

利用氣相法之微細碳纖維係如先前所述地，容積密度小，在製造完成後的聚合體約為 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，而使之經過熱處理、破碎、粉碎、分級而成之通常普通成品也只有 $0.02\sim 0.08\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。因而，由於本微細碳纖維具有許多空隙率，因此將之熱處理時必需要有容量非常大的熱處理爐，不但設備成本變高，生產性也差。因此，和一般的碳材料之情形不同，必需要開發用有效率的方法將硼導入之方法。

又，使硼之導入反應高效率地反應時，必須充分地保持碳與硼之接觸。因此，要使二者均質地混合而且充分地接觸。而且在熱處理的過程中，要使二者不會發生分離、濃度偏差。

因此，將纖維與硼或硼化合物均勻地混合，可以直接施以熱處理，惟較佳者則係將之高密度化，並且盡可能地維持該狀態(固定化)再施以熱處理。其中較佳之方法，在本發明中係於熱處理前，將兩原料混合後，施加壓力於混

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

## 五、發明說明（16）

合物上予以壓縮，使之高密度化並固定化。

首先，纖維與硼或硼化合物之混合只要能夠保持均一性以任何一種方法皆可。混合機雖市售之混合機中的任何一種都可以，惟因微細碳纖維容易形成絮凝體狀，因此為將之粉碎而以附有切碎機之亨謝爾混合器(Henshel mixer)型者為佳。所使用的原料纖維係如前所述地，製成後直接使用亦可，使用該纖維之以 $1500^{\circ}\text{C}$ 以下的溫度處理過之製品亦可。惟無論是經濟上或性能上皆以混合製成後直接使用者的方法為佳。

將碳纖維與硼或硼化合物之混合物高密度化，並且使二者不分離地固定化之方法，可以使用成形法、造粒法，或者將混合物置入坩堝內壓縮成一定的形狀之填塞法等中的任何一種。且成形法中，成形體的形狀可以是圓柱狀、板狀或長方形六面體等之任何一種形狀。

高密度化並被固定之混合物的容積密度為 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，較佳為 $0.06\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

將混合物壓縮成為成形體後，如果將壓力放開，雖也有容積多少地膨脹，容積密度下降的情形，於該情形係將壓縮時的容積密度處理成在放開壓力後的固定化之容積密度為 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。又，將纖維置入容器內的情形中，為提高處理效率，也可以使用加壓板等將容積密度壓縮成 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，而且也可以壓縮之後即施以熱處理。

以此方式添加硼或硼化合物，並且將容積密度升高之纖維接著施以熱處理。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明（17）

為了將硼導入碳的結晶內所必須的處理溫度為 $2000^{\circ}\text{C}$ 以上，較佳為 $2300^{\circ}\text{C}$ 以上。處理溫度如果不到 $2000^{\circ}\text{C}$ ，則硼與碳之反應性差，硼之導入困難。又，為更促進硼之導入，而且使碳之結晶性提高，特別是在直徑約 $0.15\mu\text{m}$ 左右的纖維中，為使 $d_{002}$ 成為 $0.3385\text{nm}$ 以下，以保持於 $2300^{\circ}\text{C}$ 以上為宜。熱處理溫度之上限雖無特別的限制，惟受到裝置等的限制大約為 $3200^{\circ}\text{C}$ 左右。

所使用之熱處理爐以可以保持 $2000^{\circ}\text{C}$ 以上，較佳為 $2300^{\circ}\text{C}$ 以上之目的溫度的爐子為佳，也可以使用一般的艾奇遜(Acheson)爐，電阻爐(resistance furnace)，高周波爐等和其他的任一種裝置。又，視情況也可以使用於粉體或成形體上直接通電而加熱的方法。

熱處理之氣氛為非氧化性的氣氛，較佳為必需有氫等稀有氣體。熱處理的時間就生產性而言，盡可能愈短愈好。尤其是如果施以長時間加熱，則由於會發生燒結而固化，因此製品收率也變差。因此，在成形體等的中心部位之溫度達到目標溫度後，用1小時以下的保持時間即已足夠。

利用該處理可以使本發明之碳纖維的 $d_{002}$ 成為 $0.3420$ 以下，並且可以使結晶性提昇。但是 $L_c$ （利用X射解析法之碳結晶性的C軸方向之層厚度）為 $40\text{nm}$ 以下，更佳者係止於 $32\text{nm}$ 以下，可知其與未添加硼(B)的熱處理品間並無變化。一般之易石墨化碳材料若石墨化而使 $d_{002}$ 變小，則雖然 $L_c$ 變大為通例，但是在本發明之 $0.2\mu\text{m}$ 左右的纖維

## 五、發明說明 ( 18 )

之情況中， $L_c$ 並未變大，而是在40nm以下，和未添加硼的情形同等。亦即，其特徵在於雖然 $d_{002}$ 變小， $L_c$ 卻未變大。

又，一般的氣相法碳纖維會隨著加熱而造成其拉曼光譜之 $1580\text{cm}^{-1}$ 的波峰變高， $1360\text{cm}^{-1}$ 的波峰減少，亦即R值變小，在石墨化的同時最終下降至0.1~0.2左右為止，惟在本發明之硼處理品中，R值則為0.5以上，大約0.7~0.8左右。

再者， $1580\text{cm}^{-1}$ 的波峰變高，同時其半值幅度則變狹窄至 $20\sim 40\text{cm}^{-1}$ 為止。

隨著 $d_{002}$ 之減少， $580\text{cm}^{-1}$ 的波峰變高等，導電性也提昇，可以獲得 $0.01\ \Omega\ \text{cm}$ 以下，具體而言為 $0.003\ \Omega\ \text{cm}$ 之值。

而如果熱處理施以壓縮成形並使其高密度化之纖維，則有一部分會繞結，和一般製品同樣地形成絮凝體狀。因此，若將之直接添加於電極等，由於無法使用於電子發射能材料，因此必須將成形體予以粉碎並做成適合於做為填充材料的形態。

為此，於進行將該絮凝體破碎、粉碎、分級以做成適合於當作填充材料的處理之同時，將非纖維物質加以分離。此時如果粉碎過度，則填料性能下降，而若粉碎不完全，則與電極材料之混合不佳，無法得到添加效果。

為得到做為填料所希望的形態，首先要將熱處理後的絮凝體狀物質破碎成2mm以下的大小，再進一步以粉碎機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(19)

粉碎之。破碎機可以使用一般所用的碎冰機或羅特普拉克司(Rote-plax)等之破碎機。粉碎機可以使用撞擊型粉碎機之研磨機(pulverizer)或自由粉碎機，或，微射流之粉碎機。分離非纖維物質之分級係以氣流分級等而進行。粉碎分級條件雖依粉碎機之種類或操作條件而異，惟為使其發揮填料特性，在纖維長度為 $5\sim 400\mu\text{m}$ 的範圍內實施較佳。縱橫比以10以上為佳，更佳為50以上。

若以粉碎分級後之容積密度表示該纖維，則為 $0.001\text{g}/\text{cm}^3$ 以上， $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下；較佳為 $0.005\text{g}/\text{cm}^3$ 以上， $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下；更佳為 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 以上， $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。如果容積密度變成 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，則依粗細度，纖維長度會變短成為 $5\mu\text{m}$ 以下，填料的效果下降。而如果比 $0.001\text{g}/\text{cm}^3$ 更小，則長度會依直徑變成超過 $400\mu\text{m}$ ，做為填料的堵塞情形變差。容積密度係將纖維填充於容器內並使之振動，由其體積大致達到一定時之體積和質量所求得的出渣(tapping)容積密度。

本發明之微細碳纖維添加於電池用電極可以提高電池之性能。電池可以舉例者有，鋰電池、鉛蓄電池、聚合物電池、乾電池等之提高電極板的導電性，而且必需具有插入(intercalation)能力的電池。本發明之微細碳纖維由於結晶性優良且導電性佳，因此不只可以提高其等之導電性，而且在鋰電池中，因為負極用碳材料的插入能力大，而可以增加充放電容量。尤其 $d_{002}$ 為 $3.3420\text{nm}$ 以下， $L_c$ 為 $40\text{nm}$ 以下之微細碳纖維，其上述效果大；而含有硼之碳纖維即

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(20)

使其 $d_{002}$ 及 $L_c$ 之值在上述範圍以外，惟和不含硼之微細碳纖維相比仍有優良的結晶性和高導電性，因而可以使用於上述用途。

加入電極中之微細碳纖維的添加量以0.1質量%以下，20質量%以上之範圍為佳。如果添加量大於20質量%，則電極中之碳的充填密度變小，做成電池時之充放電容量下降。而如果小於0.1質量%則添加效果少。

添加微細碳纖維以做成電極時，例如鋰電池之負極，可以使用石墨粉末或中間相碳微粒(MCMB)等，而於其中添加微細碳纖維及粘合劑，並充分地混練以使纖維盡可能地均勻分散。

### 實施例

以下將根據實施例具體說明，並明確顯示電極之填料的效果。

### 微細碳纖維之高結晶化

#### (實施例1)

起始原料之微細碳纖維係，將利用在含有過渡金屬之有機化合物的存在下使苯熱分解之習知方法(例如特開平7-150 419號公報)所獲得的氣相法碳纖維進一步以 $1200^{\circ}\text{C}$ 熱處理。將該聚集成絮凝體狀的纖維予以破碎，使容積密度成為 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ ，纖維長度成為 $10\sim 100\mu\text{m}$ 。纖維之粗細(直徑)大部分為 $0.5\mu\text{m}$ 以下(以SEM攝影所觀察到的平均直徑為 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ )。該纖維之以X射線繞射所求出的層面間隔 $d_{002}$ 為 $3.3407\text{nm}$ ， $L_c$ 為 $5.6\text{nm}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(21)

於該纖維2.88Kg中添加工徑 $15\mu\text{m}$ 之 $\text{B}_4\text{C}$ 粉末，並以亨謝爾混合器(Henshel mixer)充分地混合。將該混合物填塞至容量50公升之圓筒狀的石墨坩堝內，壓縮成容積密度 $0.075\text{g}/\text{cm}^3$ 。壓縮之後以石墨製的加壓板蓋上，置入艾奇遜(Acheson)爐內施以加熱處理。此時之溫度為 $2900^\circ\text{C}$ ，自達到 $2900^\circ\text{C}$ 起的加熱時間為60分鐘。

加熱處理後使之冷卻，將纖維由坩堝取出，先粗解碎成約2mm左右後以小型磨粉機(バンタムミル(batam mill))粉碎，其後再將非纖維狀物質以氣流分級加以分離。

所獲得之纖維的粗細雖未改變，長度則為 $5\sim 30\mu\text{m}$ ，容積密度為 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 。將該纖維之硼含量、以X射線繞射所求出之 $d_{002}$ 、 $L_c$ 值示於表1。未添加 $\text{B}_4\text{C}$ 且和上述同樣地以 $2900^\circ\text{C}$ 熱處理之碳纖維示於表1之比較例1。

### (實施例2)

將和實施例1相同的方式所獲得之碳纖維先予以破碎，接著粉碎成容積密度 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 。此時之纖維長度大部分在 $10\sim 50\mu\text{m}$ ，粗細以SEM攝影觀察到之平均直徑為 $0.06\mu\text{m}$ 。於該纖維150g中添加工徑為 $10\mu\text{m}$ 的 $\text{B}_4\text{C}$ ，並以亨謝爾混合器(Henshel mixer)充分地混合。將該混合物裝入圓筒狀的成形機內，並加壓形成直徑150mm之圓柱體。成形後之容積密度為 $0.087\text{g}/\text{cm}^3$ 。

加熱處理後將成形體取出，以研鉢簡單地破碎成2mm以下。進一步以小型磨粉機(バンタムミル)粉碎，並以氣流分級，所獲得之硼摻雜品的容積密度為 $0.046\text{g}/\text{cm}^3$ 。此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(22)

時之纖維長度大部分為 $5\sim 20\mu\text{m}$ 。

該纖維之硼含量、以X射線繞射所求出之 $d_{002}$ 、 $L_c$ 值示於表1。未添加 $B_4C$ 且和上述同樣地以 $2800^\circ\text{C}$ 熱處理之碳纖維示於表1之比較例2。

### (實施例3)

起始原料之微細碳纖維和實施例1同樣利用在含有過渡金屬之有機化合物的存在下使苯熱分解之習知方法(例如特開平7-150419號公報)而獲得，而且該碳纖維不經熱處理即直接予以破碎，使容積密度成為 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 。纖維之粗細大部分為 $0.13\mu\text{m}$ 以下。於該纖維200g中添加8g平均粒徑為 $19\mu\text{m}$ 之 $B_4C$ 粉末，並以亨謝爾混合器(Henshel mixer)充分地混合。將該混合物裝入圓筒狀的成形機內，加壓以形成直徑150mm之圓柱體。成形後的容積密度為 $0.07\text{g}/\text{cm}^3$ 。

將該成形體置入以石墨做為發熱體之石墨爐內，在氫氣流中，以 $2800^\circ\text{C}$ 加熱處理60分鐘。

加熱處理後將成形體取出，並以研鉢簡單地解碎成2mm以下。再以小型磨粉機(バンタムミル)粉碎，並施以氣流分級，所獲得之硼摻雜品的容積密度為 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 。

該纖維之硼含量、以X射線繞射所求出之 $d_{002}$ 、 $L_c$ 值示於表1。未添加 $B_4C$ 且和上述同樣地以 $2800^\circ\text{C}$ 加熱處理之碳纖維示於表1之比較例1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(23)

表1

	硼含有量 (質量%)	$d_{002}$ (nm)	$L_c$ (nm)
實施例1	1.03	0.3380	29.0
比較例1	—	0.3387	31.8
實施例2	1.10	0.3381	25.0
比較例2	—	0.3398	26.9
實施例3	1.57	0.3382	31.1
比較例3	—	0.3402	21.7
實施例4	1.02	0.3395	25.4
比較例4	—	0.3405	21.6
實施例5	0.93	0.3376	29.9
比較例5	—	0.3383	30.5

## (實施例4)

將和實施例1相同方式所獲得之碳纖維先予以破碎，接著粉碎成容積密度 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 。此時之纖維長度大部分在 $10\sim 50\mu\text{m}$ ，粗細平均為 $0.04\mu\text{m}$ 。於該纖維 $3000\text{g}$ 中添加 $120\text{g}$ 之平均粒徑為 $15\mu\text{m}$ 的 $\text{B}_4\text{C}$ ，並以亨謝爾混合器(Henshel mixer)充分地混合。將該混合物 $88\text{g}$ 填塞至內徑 $100\text{mm}$ ，內長度 $150\text{mm}$ 之石墨坩堝內。此時之容積密度為 $0.08\text{g}/\text{cm}^3$ 。

將該坩堝加上蓋子並置入碳電阻爐內，於氫氣流中以 $2800^\circ\text{C}$ 加熱處理60分鐘。

加熱處理後將成形體取出，以研鉢簡單地破碎成 $2\text{mm}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 24 )

以下。進一步以小型磨粉機(バンタムミル)研磨機粉碎，並以氣流分級，所獲得之硼(B)摻雜品的容積密度為 $0.04\text{g/cm}^3$ 。又，由硼之分析結果，可知有1.02%之硼被導入纖維的結晶中。

同樣將 $d_{002}$ 、 $L_c$ 值示於表1。再者，將以相同步驟處理但未添加 $B_4C$ 之碳纖維的 $d_{002}$ 、 $L_c$ 值示於表1之比較例4( $d_{002}=0.3405\text{nm}$ 、 $L_c=21.6\text{nm}$ )。

接著，測定所獲得之纖維的粉體電阻。測定方法為本發明人所開發之如下所示的方法。

本測定單元係如第2圖所示，由 $10\text{mm}\times 50\text{mm}$ 之四方形且深度為 $100\text{mm}$ 的單元4和供推壓之壓縮桿2，以及容器3所構成。將一定量之粉體置入該單元內，自上部施加壓力於壓縮桿2以使粉體受到壓縮。

然後一邊測定壓力和體積，並依序自設置於加壓方向與垂直方向上之電極1流送電流 $100\text{mA}$ ，以讀取自容器伸出之2個測定端子6之 $10\text{mm}$ 間的電壓(E)V，再由下式計算電阻值(R) $\Omega$  cm。

$$R = E/100 \quad (\Omega \text{ cm})$$

由於粉體電阻因密度而異，因此其評估係以固定密度的值做比較。在本測定中，係以粉體密度為 $0.8\text{g/cm}^3$ 時之值進行比較。

該結果示於表2。

此時之生成物的 $d_{002}$ 之測定結果為 $0.3395\text{nm}$ ， $L_c$ 為 $5.4\text{nm}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(25)

再者，為供參考而將以相同步驟處理且未添加 $B_4C$ 之產物的電阻值示於表2之比較例9。

(實施例5)

用和實施例1相同方法所製造之氣相法碳纖維做成比實施例4之直徑大的 $0.2\mu m$ 之產物，以 $1300^\circ C$ 熱處理並破碎成容積密度為 $0.05g/cm^3$ 。將內有6g平均粒徑 $10\mu m$ 之 $B_4C$ 的該纖維150g投入偏罩混合器內加以混合。使用內徑為 $150\phi \times 400mm$ 之圓筒和加壓裝置以將該粉體成型為 $150\phi \times 100mm$ 之圓柱體。此時之容積密度為 $0.03g/cm^3$ ，再將之藉由填塞到圓筒內的方式壓縮至 $0.08g/cm^3$ 為止。

將該成型體置入以石墨加熱器做為發熱體之石墨化爐內，在氫氣的環井氣體中以 $15^\circ C/min$ 的昇溫速度加熱處理。此時之加熱溫度為 $2800^\circ C$ 。

熱處理後將纖維取出，並以研鉢輕輕地解碎成4mm以下。進一步以小型磨粉機(バンタムミル)粉碎，並分級後之容積密度為 $0.03g/cm^3$ 。又，由硼之分析結果，可知有0.93%之硼被導入纖維的結晶中。

所獲得之粉體的電阻示於表2。

同時合併示出實施例5之 $d_{002}$ ，可以看出其與實施例4同樣的下降。又， $L_c$ 為29.9nm。再者，關於以相同步驟處理但未添加 $B_4C$ 之產品的 $d_{002}$ 、 $L_c$ 值示於表1之比較例5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(26)

表2

	粉體電阻 ( $\Omega$ cm)	$d_{002}$ (nm)
比較例9 (未添加硼)	0.13	0.3388
實施例4 之纖維	0.03	0.3395
實施例5 之纖維	0.02	0.3376

填料效果之確認

## (實施例6)

為檢討添加本纖維於負極用碳材料時之粉體電阻是否真的會下降，將市售之石墨粒子(平均 $10\mu\text{m}$ )添加於實施例4之本發明品中，以測定並求出添加量與粉體電阻的關係。又，測定並求出比較例3之將未添加B的纖維添入時之添加量與粉體電阻的關係。

將未添加纖維時，添加3%、添加5%、添加10%時之各別的電阻值示於表3。再者，粉體電阻之測定方法雖然和實施例4相同，惟在測定時之容積密度係以和電極同等的密度做比較為佳，因此為 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之密度時的電阻值。

以下所示為上述纖維之做為鋰電池的電極之實施例。

## (實施例7)

首先，用纖維本身(100%)構成電極，以調查根據本發明之纖維的效果。

於上述實施例1、2及3，比較例1、2及3之纖維中添加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 27 )

3質量%之PVDF (聚偏氟乙烯)，並壓塗於鎳篩網上做成作用極(負極)，而用Li金屬做為對象極以測定電池之性能。電解液係使用乙烯自然焦(煤) (EC, ethylene carbonite)以及二乙基自然焦(煤) (DEC, diethy carbonite)二者之混合比為體積比1:1的溶媒溶解1莫耳之 $\text{LiPF}_6$ 而成。評估電池時之電流密度為0.2mA/g。

該等電池之放電容量的測定結果示於表4。

以下所示為添加該纖維之電極的實施例。

### (實施例8)

構成電極之負極材的碳材料中使用將瀝青焦油以3000°C熱處理而成之平均粒徑 $16\mu\text{m}$ 的石墨化粒子。該石墨粒子於熱處理時使用添加硼的物質(GB)和不添加硼(G1)的物質。GB的硼含有量為0.98質量%。

極板係單獨於該等GB或G1，以及分別於GB或G1中添加5質量%之實施例1或比較例1之纖維而形成的物質中，添加3質量%之PVDF並將之漿液化，再壓塗於鎳篩網上製作而成者。電解液、對象極及電流密度係和前述實例同樣地處理。放電容量之測定結果示於表4。參考例1及2係單獨以上述之GB，G1構成電極者。表中之放電容量的計算值係將95質量%的G1或GB之放電容量和5質量%的碳纖維之放電容量依，據該比率加成合算出。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

## 五、發明說明(28)

表3

## 實施例6

纖維添加 (%)	粉體電阻 ( $\Omega$ cm)	
	無硼纖維	加硼纖維
0	0.06	—
3	0.05	0.01
5	0.035	0.007
10	0.025	0.004

表4

	電極材料	放電容量 (mAh/g) (實測值)	放電容量 (mAh/g) (實測值)	放電容量 (mAh/g) (實測值)
實施例7-(1)	實施例1之纖維	311		
比較例7-(1)	比較例1之纖維	275		
實施例7-(2)	實施例2之纖維	305		
比較例7-(2)	比較例2之纖維	272		
實施例7-(3)	實施例3之纖維	308		
比較例7-(3)	比較例3之纖維	269		
參考例1 (B添加品)	GB	319		
參考例2	G1	280		
實施例8-(1)	GB+實施例1之 纖維5質量%	332	319	13
比較例8-(1)	GB+比較例1之 纖維5質量%	321	317	4
實施例8-(2)	G1+實施例1之 纖維5質量%	292	282	10
比較例8-(2)	G1+比較例1之 纖維5質量%	282	280	2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(29)

由表4可知，若於構成負極材之碳材料中添加微細碳纖維，並以之做為鋰電池的電極(負極)，則其放電容量比由負極材及微細碳纖維本身所具有之放電容量所計算出之數值為高。尤其在添加硼之微細碳纖維以高溫處理提高其結晶性的纖維中，該效果特別的高。亦即，若於負極材之碳材料中添加含有硼的微細碳纖維，則雖然理由不確定，卻有明顯的相乘效果，尤其高結晶性之微細碳纖維的情形中更可以判明有顯著的相乘效果。

### 產業上之利用領域

本發明為微細碳纖維，且為習知所無法獲得之高結晶性的碳纖維及含有硼之碳纖維。因其高結晶性而有優良的導電性和熱傳導性，且為樹脂、陶瓷、金屬等之優良的填料。

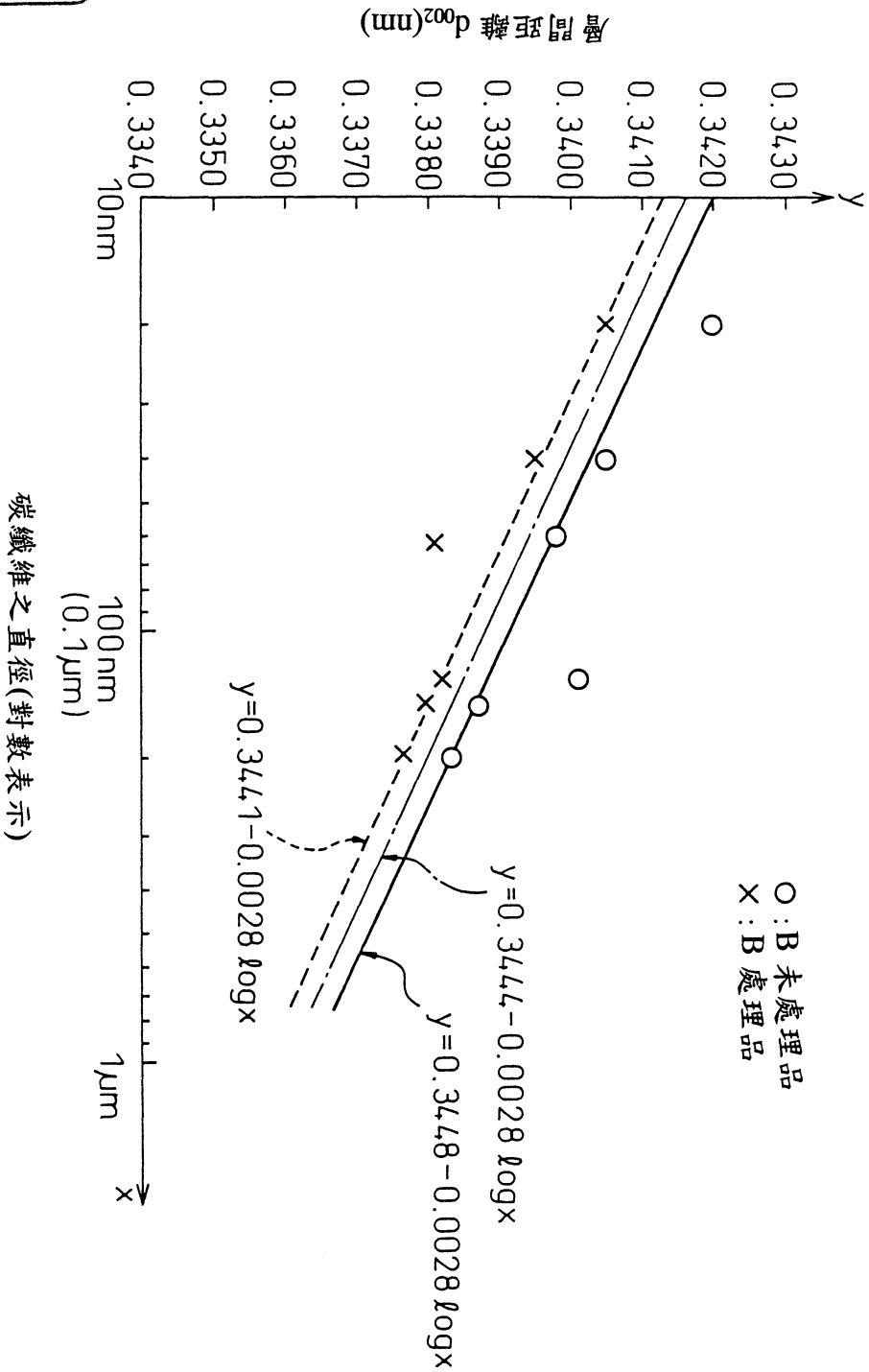
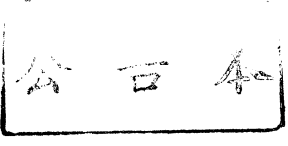
尤其在添加做為電池或電容器之電極的填料時，由於微細因此即使添加量少仍有高分散效率，而可以獲得大的效果。又，本發明之微細碳纖維鋰離子的插入能力大，即使添加量少也可以提高放電容量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

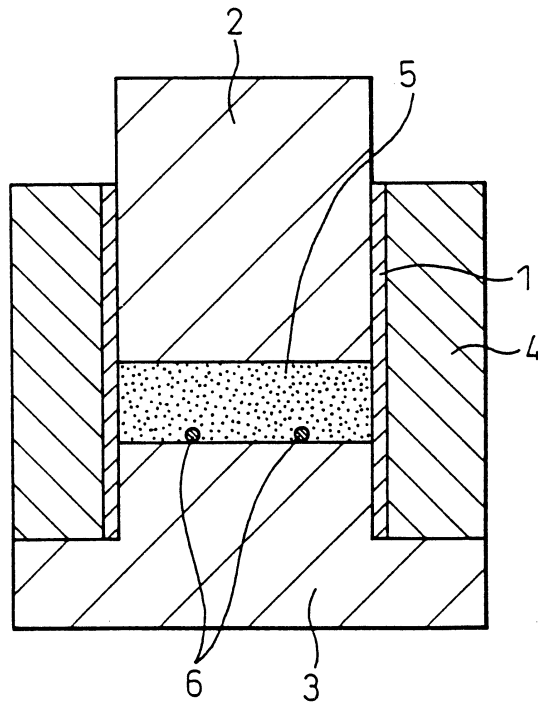
訂

線



第 1 圖

第 2 圖



四、中文發明摘要 (發明之名稱： 碳纖維與其製造方法及電池用電極 )

90.12.25 修正  
年 月 日 補充

滿足纖維直徑 $1\ \mu\text{m}$ 以下，以X射線繞射法所求出之層面間隔 $d_{002}$ 在 $0.335\sim 0.342\ \text{nm}$ 的範圍內，而且 $d_{002} < 0.3448 - 0.0028 (\log \phi)$  (式中， $\phi$ 為碳纖維之直徑)的條件，且 $L_c$ 為 $40\text{nm}$ 以下之高結晶性的微細碳纖維，以及纖維結晶內含有硼之微細碳纖維。該微細碳纖維之製造可以使用以氣相法、電弧放電法、電射法等所製造之微細碳纖維為原料，於其中添加硼或硼化合物，並予以壓縮做成較佳為 $0.05\text{g/cm}^3$ 以上之高密度，再以 $2000^\circ\text{C}$ 以上的溫度熱處理。

英文發明摘要 (發明之名稱： CARBON FIBER, METHOD FOR PRODUCING SAME AND ELECTRODES FOR ELECTRIC CELLS )

Fine carbon fibers excellent in crystallinity having a fiber diameter of  $1\ \mu\text{m}$  or less and a layer distance  $d_{002}$  obtained by X-ray diffraction in a range of  $0.335$  to  $0.342\ \text{nm}$  and satisfying the formula  $d_{002} < 0.3448 - 0.0028 (\log \phi)$  wherein  $\phi$  stands for the diameter of the fiber and  $L_c$  of  $40\ \text{nm}$  or less, as well as fine carbon fibers containing boron in the fibers. The fine carbon fibers can be produced by using, as the starting material, fine carbon fibers obtained by vapor deposition, arc discharge method, laser method and the like; adding boron or a boron compound thereto; compressing to preferably an appearance density of  $0.05\ \text{g/cm}^3$  or more; and heating the same at a temperature of  $2000^\circ\text{C}$  or more.

91.11.07 修正  
年 月 日 補充A8  
B8  
C8  
D8

## 六、申請專利範圍

第89105551號專利申請案 申請專利範圍修正本

修正日期：91年11月07日

1. 一種微細碳纖維，其纖維直徑為 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ ，而且，以X射線繞射法所求出之碳素的層面間隔 $d_{002}$ 在 $0.335 \sim 0.342 \text{ nm}$ 的範圍內，而且滿足 $d_{002} < 0.3448 - 0.0028 (\log \phi)$  (式中， $\phi$ 為碳纖維之直徑)，且結晶之C軸方向的厚度 $L_c$ 為 $1 \sim 40 \text{ nm}$ 。
2. 如申請專利範圍第1項之微細碳纖維，其碳素的層面間隔滿足 $d_{002} < 0.3444 - 0.0028 (\log \phi)$ 。
3. 如申請專利範圍第1項之微細碳纖維，其特徵在於拉曼吸收光譜之R值為 $0.5 \sim 2.0$ ， $1580 \text{ cm}^{-1}$ 之吸收光譜的波峰半值幅度為 $20 \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ 。
4. 一種微細碳纖維，其纖維直徑為 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ ，而且，碳纖維的結晶內含有硼。
5. 如申請專利範圍第1~3項中任一項之微細碳纖維，其碳纖維的結晶內含有硼。
6. 如申請專利範圍第5項之微細碳纖維，其硼含量為 $0.1 \sim 3 \text{ 質量}\%$ 。
7. 如申請專利範圍第5項之微細碳纖維，其碳纖維直徑為 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ ，縱橫比為 $10 \sim 50,000$ 。
8. 如申請專利範圍第7項之微細碳纖維，其相對於加壓成密度 $0.8 \text{ g/cm}^3$ 時之加壓方向，垂直方向之粉體電阻為 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 。
9. 如申請專利範圍第5項之微細碳纖維，其中之碳纖維係

## 六、申請專利範圍

利用氣相法製成。

10. 一種微細碳纖維之製造方法，其特徵係於纖維直徑 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ 之微細碳纖維中添加硼或硼化合物，並將該微細碳纖維以 $2000\text{-}3500^\circ\text{C}$ 的溫度熱處理。
11. 一種微細碳纖維之製造方法，其特徵係於纖維直徑 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ 之微細碳纖維中添加硼或硼化合物，使該微細碳纖維之容積密度成為 $0.05\text{g}/\text{cm}^3\text{-}1.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，並，一邊維持前述容積密度，一邊將前述微細碳纖維以 $2000\text{-}3500^\circ\text{C}$ 的溫度熱處理。
12. 如申請專利範圍第10或11項之微細碳纖維的製造方法，其中硼或硼化合物之添加量係硼原子相對於碳纖維為 $0.1 \sim 10$ 質量%。
13. 如申請專利範圍第12項之微細碳纖維的製造方法，其中添加硼或硼化合物之微細碳纖維為直徑 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ ，且縱橫比 $10 \sim 50,000$ 之碳纖維。
14. 如申請專利範圍第13項之微細碳纖維的製造方法，其中添加硼或硼化合物之微細碳纖維為使用氣相法之碳纖維。
15. 如申請專利範圍第14項之微細碳纖維的製造方法，其中添加硼或硼化合物之前述熱處理前的前述微細碳纖維，係以氣相法成長後再施以熱處理而成的燒成品。
16. 如申請專利範圍第14項之微細碳纖維的製造方法，其中添加硼或硼化合物之前述熱處理前的前述微細碳纖維，係以氣相法成長後不施以熱處理之未燒成品。

## 六、申請專利範圍

17. 一種電池用電極，其含有申請專利範圍第1~3項中任一項之微細碳纖維。
18. 一種電池用電極，其含有申請專利範圍第5項之微細碳纖維。
19. 一種電池用電極，其含有申請專利範圍第6或7項之微細碳纖維。
20. 一種電池用電極，其含有申請專利範圍第8或9項之微細碳纖維。
21. 如申請專利範圍第17項之電池用電極，其中該微細碳纖維之含量為0.1~20質量%。
22. 如申請專利範圍第18項之電池用電極，其中該微細碳纖維之含量為0.1~20質量%。
23. 如申請專利範圍第19項之電池用電極，其中該微細碳纖維之含量為0.1~20質量%。
24. 如申請專利範圍第20項之電池用電極，其中該微細碳纖維之含量為0.1~20質量%。