

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3600640号
(P3600640)

(45) 発行日 平成16年12月15日(2004.12.15)

(24) 登録日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int. Cl.⁷

F I

DO 1 F 9/127

DO 1 F 9/127

DO 1 F 9/133

DO 1 F 9/133

請求項の数 7 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平6-216673 (22) 出願日 平成6年8月17日(1994.8.17) (65) 公開番号 特開平8-60446 (43) 公開日 平成8年3月5日(1996.3.5) 審査請求日 平成13年4月18日(2001.4.18)</p>	<p>(73) 特許権者 000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号 (74) 代理人 100070378 弁理士 菊地 精一 (72) 発明者 西村 邦夫 神奈川県川崎市川崎区大川町5-1昭和電 工株式会社生産技術センター内 (72) 発明者 森田 利夫 神奈川県川崎市川崎区大川町5-1昭和電 工株式会社生産技術センター内 (72) 発明者 須藤 彰孝 神奈川県川崎市川崎区大川町5-1昭和電 工株式会社生産技術センター内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 気相法炭素繊維の熱処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

微細な気相法炭素繊維を圧縮成形して成形体の嵩密度を 0.03 g/cm^3 以上とし、該成形体の電気比抵抗を 100 cm 以下にして、成形体の両側に電極端子を当接し、成形体に通電加熱することを特徴とする気相法炭素繊維の熱処理方法。

【請求項2】

型内で成形体に通電加熱する請求項1記載の気相法炭素繊維の熱処理方法。

【請求項3】

底部に開閉ダンパーを備えたシリンダー型の成形装置で微細な気相法炭素繊維を成形し、成形後シリンダーのダンパーを開とし、成形体をシリンダーから押し出し、該成形体の両側に電極端子を当接し、成形体に通電加熱することを特徴とする気相法炭素繊維の熱処理方法。

【請求項4】

底部に開閉ダンパーを備えたシリンダー型の成形装置で微細な気相法炭素繊維を成形し、成形後シリンダーのダンパーを開とし、成形体をシリンダーから押し出してシリンダーに接続された炉芯管内に送り込み、成形体を 1800 以下の温度で焼成し、次いで炉芯管から押し出された成形体の両側に電極端子を当接し、焼成成形体に通電加熱することを特徴とする気相法炭素繊維の熱処理方法。

【請求項5】

微細な気相法炭素繊維を収納したホッパーの下部にシリンダー型成形装置を直結して該炭

素繊維の成形を行なう請求項 3 又は 4 記載の気相法炭素繊維の熱処理方法。

【請求項 6】

成形体の通電加熱を 100 g/cm^2 以上の加圧下で行なう請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の熱処理方法。

【請求項 7】

微細な気相法炭素繊維を圧縮成形して成形体の嵩密度を 0.03 g/cm^3 以上とし、成形体の両側に電極端子を当接し、成形体に通電加熱を行う気相法炭素繊維の製造方法であって、熱処理が請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱処理方法によることを特徴とする気相法炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は気相法の炭素繊維、より詳しくは有機化合物の熱分解による気相成長法によって得られた炭素繊維を熱処理する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

気相成長炭素繊維の製造方法は、反応炉内で有機化合物を熱分解してウイスキー状の微細な炭素繊維を 1 工程で得ることの出来る優れた方法である。しかし工業的な生産性に問題があり種々改善がなされてきた。

例えば初めはセラミック基板に遷移金属の超微粒子を付着させてから有機化合物を供給し分解させ長時間成長させて比較的太く長い気相法炭素繊維を製造する方法であった（特開昭 52 - 103528）。

20

【0003】

この方法は良好な物性の炭素繊維が得られるが、繊維径が大きくなることや反応速度が遅いことが、工業生産に向かないなど不十分な点が多かった。

これを改善するために、鉄を始めとする遷移金属またはその化合物を触媒とし、この触媒とキャリアーガス及び例えばベンゼン、トルエン、天然ガス等の有機化合物を液または気体状で反応炉に導入して有機化合物を 800 ~ 1300 程度で熱分解し、微細な炭素繊維を短時間で生産する方法が開発され生産性が改善された。

【0004】

30

これら気相法炭素繊維の製造方法としては

1 フェロセン等の遷移金属化合物を気化させ反応炉（熱分解炉）に導入し、遷移金属の微粒子を生成させシードとして用い製造する方法（特開昭 60 - 54998）。

2 鉄等の遷移金属を直接熱分解炉中で気化させてシードを作り製造する方法（特開昭 61 - 291497）。

3 フェロセン等の遷移金属化合物を液体有機化合物に分散あるいは溶解させて反応炉中にスプレーしてシードとして製造する方法（特開昭 58 - 180615）。

等によって製造されるようになった。

これらの方法によって得られる気相法炭素繊維は繊維径が $0.01 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 、長さ $1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度の繊維状を形成し、黒鉛構造の網面が繊維軸に沿って発達し、内部に中空の孔があるのが特徴である。

40

【0005】

この炭素繊維には通常タール分、粒状炭素、触媒の金属やその化合物が含まれ、これらの炭素や金属等がタールによって繊維に付着している。製品としてはこれらを除く必要がある。通常は加熱（熱処理）してタール分を炭化し、得られた繊維の凝集体を解砕あるいは粉碎し、気流分級等で粒状炭素や金属等を除くしている。

また気相法炭素繊維は高くとも 1300 程度の温度で製造されたものであり、黒鉛の結晶構造が十分に発達していない。そのために用途によってはさらに高温で熱処理して黒鉛の結晶構造を発達させ、電気や熱の伝導性をよくする方法が採用されている。

従来の熱処理方法は繊維の集合体を加熱されている管内を通すかあるいは容器に入れて電

50

気炉等の中で加熱する等の外熱法がとられている。

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明における気相法炭素繊維は上記のような微細なもので、それが集合体をなし、粉末状を呈している（以下この集合体を繊維状粉末という）。

1) 繊維状粉末はその嵩密度が 0.005 g/cm^3 以下と小さいため繊維状粉末のまま熱処理するには処理に要する加熱炉を始め処理設備容量が大きくなり処理コストが高くなる原因となる。

2) 繊維状粉末の熱処理は通常外部加熱の炉を使う。しかし、繊維状粉末は嵩密度が小さいために設備容量が大きく充填率も小さい。従って、熱伝導率も小さく熱効率が悪くなり、結果的にコストが高くなる。 10

3) 繊維状粉末のまま加熱処理するには繊維状粉末の移送機構が必要となり、しかも 1500 以上の高温域を移送するには設備的にも材質的にも問題が多く複雑となるばかりではなく、繊維状粉末の付着や詰まりのトラブルで実用になりにくい。そこで、通常繊維状粉末を容器に充填し、ほとんどが容器のまま加熱処理する方法がとられている。しかしこの方法では、繊維状粉末のように嵩密度が小さい粉体では容器内に充填する繊維の量は著しく少なく、熱はほとんど容器を加熱することに費やされ、その結果熱処理コストが高くなる。

4) 容器の材質は 1400 以上、特に 2000 以上での高温処理になるとこの温度にもつ材料は少なく、また繊維状粉末の異種元素による汚染などを考慮し、黒鉛ルツボの様な炭素材料が望ましい。しかし黒鉛でも高温では僅かに混入する酸素や窒素等による腐食が激しく長期間の使用は無理で消耗品となってしまふ。本発明は繊維状粉末を熱処理する際の上記の様な装置上等の問題がなく、かつ熱効率のよい熱処理方法を提供することを目的とする。 20

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者は微細な気相法炭素繊維は単繊維自体で電気比抵抗は $0.0001 \sim 0.001 \text{ cm}$ であって通常の炭素材料と同様に導電性がよいこと、また生成したままの繊維状粉末は嵩密度が非常に小さいがタール分等が含まれているため、圧縮成形することにより、嵩密度の高い成形体が得られることに着目し、本発明に到達した。 30

即ち、本発明は微細な気相法炭素繊維を圧縮成形して成形体の嵩密度を 0.03 g/cm^3 以上とし、該成形体の両側に電極端子を当接し、成形体に通電加熱することを特徴とする気相法炭素繊維の熱処理方法である。

【 0 0 0 8 】

本発明で使用される微細な気相法炭素繊維は前記したように直径が $0.01 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 、長さが $1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度の繊維が集合した繊維状粉末である。生成したままの繊維状粉末は嵩密度が 0.005 g/cm^3 以下と非常に小さいので、先ずこれを圧縮成形する。繊維状粉末は金型や圧縮方法を選ぶことによりあらゆる形状に成形が可能である。例えば円柱状、立方体、直方体、角柱、平板状等であり、その他複雑な形状でも成形できる。しかし工業的にはできるだけ単純な形状でかつ両側（両端）から通電し易いように円柱や角柱が望ましい。 40

【 0 0 0 9 】

成形方法はプレス成形法や押し出し成形法が最も容易である。繊維状粉末は各繊維の絡みがよく、またタール分が少量含まれているので、そのまま圧縮成形しただけでも通電加熱に支障ない程度に形状が保持されるが、さらに高い強度を望む場合は繊維状粉末に澱粉、CMC、タール、ナフタレン、アントラセン等の 1 次結合材を少量添加して成形すればよい。

【 0 0 1 0 】

成形体の強度は、成形時の加圧圧力と繊維状粉末の嵩密度によって調整できるので目的とする成形体の強度、目標の嵩密度によって最適な圧力条件を選定する。具体的には 0.1 50

kg/cm^2 以上であればよい。圧力は高いほどしっかりした成形品が得られるが高くなりすぎると繊維の崩壊を起こし繊維特性が低下する。

即ち加圧圧力が 0.1 kg/cm^2 より小さくなると、成形品の強度が不十分で取扱中に崩壊して粉化する確率が高くなる。一方 100 kg/cm^2 以上の圧力になると繊維の切断や崩壊が多くなり繊維特性が悪くなる。

また加圧圧力が高くなると金型を始め加圧システム自体の設備費が高くなるので設備面コストから見ても圧力は低い方が好ましい。従って成形圧力としては $0.1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 程度、好ましくは $1 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ 程度がよい。

【0011】

成形圧力が 0.1 kg/cm^2 以上であれば成形体は嵩密度が通常 0.03 g/cm^3 以上となる。しかし繊維状粉末の成形体は圧力が開放されると多少復元する性質があるので通電加熱する際にはこれを考慮する必要がある。本発明においては成形体の嵩密度は通電加熱時において 0.03 g/cm^3 以上とする。この密度であれば電気比抵抗は 100 cm 以下となる。

成形体の通電加熱は例えば図1のような方法で行なう。図において1は繊維状粉末の成形体でその嵩密度は 0.03 g/cm^3 以上である。2は成形体の上下の電極で導体4により電源4に接続されている。電極は導電性がよくかつ高温に耐える炭素電極が最も適する。3はセラミックス等の絶縁体である。通電加熱は非酸化性雰囲気下で行なう必要がある。また成形体よりガスが発生するので通電部を筐体5で囲み、筐体5に窒素ガス、アルゴンガス等の導入口6及びガス排出口7を設ける。

【0012】

成形体に負荷する圧力は上部の電極に取付けた保持装置(図示せず)により調整できるようにする。電極と成形体の接触をよくし、かつ成形体の嵩密度が 0.03 g/cm^3 となっておれば圧力は殆ど負荷しなくても通電は可能であるが好ましくは 100 g/cm^2

以上に加圧して通電する。成形体の加圧力は高過ぎると崩壊するので通常上限は 100 kg/cm^2 程度である。通電加熱は繊維状粉末を成形したままのものでもよく、またその成形体を一旦外熱法で可能な温度で加熱したのものでもよい。成形したままのものは急速加熱するとガスの発生が激しいのでゆっくり加熱することが好ましい。通電加熱は黒鉛化のような高温処理に特に有効である。2500 以上の高温処理の際には電極間の電圧が高いと熱放電のおそれがあるので、あまり電圧は高くしない方がよく、例えば 20 V 以下程度が好ましい。この電圧でも必要な発熱が得られるように成形体の断面積、高さ等を調整する。熱処理のための加熱温度は 1300 位から 3000 前後の範囲で通常選ばれる。

【0013】

図2は成形体を電気絶縁性の型8内で通電加熱する方法を示す。成形体1は別に成形したものを型8に入れてもよく、またこの型で成形し、続いて通電することもできる。図2の方法では成形体が崩壊することがないので目的とする温度における型の耐圧力の範囲で加圧力を高めることが可能である。しかし、絶縁性の型としてはアルミナ等のセラミックスが用いられるが、加熱温度は 1800 程度が限度である。

【0014】

図3は成形装置と通電加熱装置を直結し、成形と通電加熱を連続的にできるようにしたものである。

生成した繊維状粉末はホッパー9内に一時収容する。ホッパーの下部にシリンダー10とプランジャー11からなる成形装置を設置する。11はプランジャーの駆動装置である。ホッパーから繊維状粉末を所定量シリンダー内に落としプランジャーで圧縮成形する。粉末の落下量はホッパー下部のフィダー9で定量的に調整するのが好ましい。繊維状粉末は圧縮すると体積が非常に小さくなるので所定の成形体にするには落下した粉末を受ける部分の容積を十分大きくするかあるいは粉末の落下と予備圧縮を繰り返す、最後に所定の成形体に圧縮する方法などを採用する。前者の場合はシリンダーに直角方向(紙面に垂直方向)に空間を設け、そこに落下した粉末をシリンダーに直角方向に作動するプランジャ

10

20

30

40

50

ー（図示してない）でシリンダーと同じ位置まで圧縮し、次いで図示のプランジャー 1 1 で圧縮するなどの方法が可能である。図示のシリンダーは断面が四角であるがシリンダーが円筒の場合は直角方向のプランジャーの先端をシリンダーに合せた半円形とする。

【0015】

シリンダーの底部は開閉ダンパー 1 2 がその保持装置 1 3 内を駆動装置 1 2 によりスライドするようになっている。保持装置は中央部分がシリンダーと同一の穴を有している。成形時はダンパーを閉とし、成形終了後ダンパーを開にし、成形体をプランジャーで押出す。

成形体は次に通電加熱するのがその方法は前記図 1 の場合と本質的な変りはない。加熱が終了した成形体は受け器 1 4 内に收容する。

10

【0016】

図 4 は成形体が通電加熱される前に外熱法による加熱（焼成）領域を設けた方法を示す。その他は図 3 と変りはない。ダンパーから出た成形体は加熱装置 1 6 を備えた炉芯管 1 5 内に入り、そこで焼成される。炉芯管は成形体が充填されていてもガスが通るように成形体より太くする。

炉芯管による焼成及び通電加熱においてガスが発生するが、これらのガスは導入される窒素ガス 6 等により通電加熱室から炉芯管内を通り、排出口 7 より出るが、そのガスの揮発分を凝縮、吸着、吸収等の方法で除いてリサイクル使用することも可能である。この装置では炉芯管による焼成は 1 8 0 0 程度以下とし、その後通電により 3 0 0 0 位まで加熱することができる。

20

以上の図示の方法は成形体を上下より電極で挟んで縦に通電しているが、左右から横方向に通電することも勿論可能である。

【0017】

【実施例】

[実施例 1]

繊維状粉末として各繊維の大部分が直径 0 . 0 5 ~ 3 μm 、長さが 2 ~ 1 0 0 μm の範囲にあるものを用い、図 3 の装置によりその成形体に通電加熱した。シリンダーは断面が 3 0 mm x 3 0 mm の角筒体である。ホッパーから繊維状粉末をシリンダーに供給し、5 k g / c m ² の圧力で成形した。

成形後ダンパー 1 2 を開とし、成形体を押出した。成形体の長さは 5 0 mm、嵩密度は 0 . 0 8 g / c m ³ で、電気比抵抗は 0 . 4 c m であった。この成形体の 3 0 x 5 0 mm の両面を上下の黒鉛電極で挟み、5 g / c m ² の加圧で通電した。初期の電圧は 2 . 5 V、電流は 1 A で、徐々に電圧を上げ、最終的には電圧を 1 5 . 2 V、電流を 1 8 . 5 A とし、それまでのスタートからの時間は 5 分であった。

30

この最終的な電圧、電流の条件で 1 0 分間保持した。成形体は約 1 4 0 0 となった。通電中は窒素ガスを 0 . 5 リットル / 分流通した。冷却後成形体を取外し、粉碎して気流分級器により粒状の炭素や鉄化合物を除き製品とした。

製品の C o は 6 . 9 2 8 、L c は 5 0 であった。

【0018】

[実施例 2]

図 4 に示す装置で熱処理した。成形までは実施例 1 と同様である。成形体は先ず炉芯管内に送り、熱処理した。炉芯管の最高温度領域は 1 4 0 0 である。この領域での滞留時間は 1 0 分間である。次に成形体を熱いまま通電加熱装置に移し実施例 1 と同様に黒鉛電極に挟み 5 k g / c m ² の加圧下で通電した。初期の電圧 2 . 5 V、電流 1 A で徐々に電圧を上げ、最終的には電圧 2 0 . 3 V、電流 6 1 A とし、それまでのスタートからの時間は 1 0 分であった。最終的な電圧、電流で 1 0 分間保持した。成形体の温度は放射温度計で推定 3 0 1 4 であった。

40

実施例 1 と同様に粉碎、分級し製品とした。

製品の C o は 6 . 7 6 5 、L c は 2 8 0 によく黒鉛化されていた。

【0019】

50

【発明の効果】

嵩密度の小さい気相法炭素繊維の熱処理は効率が悪かったが、本発明のように圧力を加えることによって成形して得られた成形体の嵩密度が 0.03 g/cm^3 以上となり、成形体の電気比抵抗が $100\text{ }\Omega\text{cm}$ 以下に出来たことによって気相法炭素繊維に通電加熱できるようになった。この結果本発明では気相法炭素繊維を容器に入れることなく短時間で連続的に効率よく熱処理できるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】微細な気相法炭素繊維の成形体の通電加熱を示す断面図。

【図2】図1における成形体を電気絶縁体の中に入れて通電加熱する場合を示す断面図。

【図3】微細な気相法炭素繊維を成形し、次いで通電加熱を示す断面図。

10

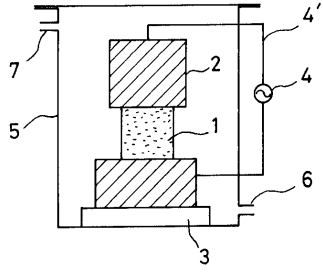
【図4】図3における成形と通電加熱の間に外熱式の加熱装置を設けた場合を示す断面図。

【符号の説明】

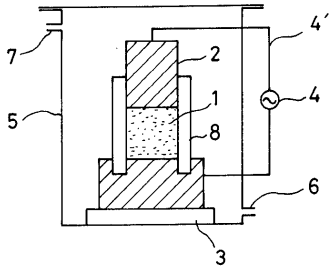
- 1 微細な気相法炭素繊維の成形体
- 2 電極
- 4 電源
- 6 不活性ガス導入口
- 7 ガス排出口
- 8 セラミックス絶縁体
- 9 ホッパー
- 9 フィダー
- 10 シリンダー
- 11 プランジャー
- 12 ダンパー
- 14 受け器
- 15 炉芯管
- 16 加熱装置

20

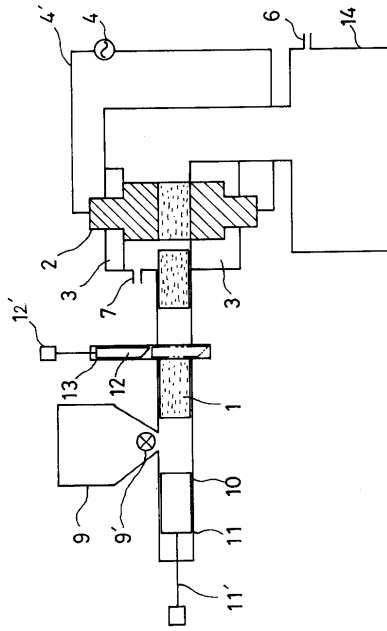
【 図 1 】



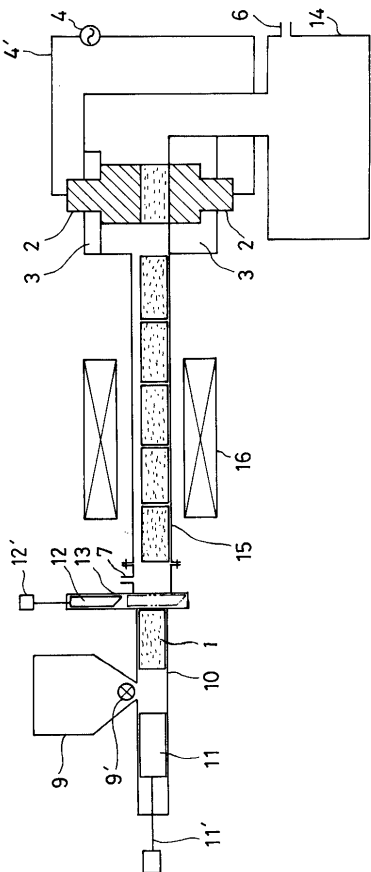
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

審査官 芦原 ゆりか

- (56)参考文献 特開平04 - 139013 (JP, A)
特開平05 - 321039 (JP, A)
特開平01 - 272827 (JP, A)
特開平02 - 248440 (JP, A)
特開昭63 - 260875 (JP, A)
特開昭59 - 207820 (JP, A)
特開平08 - 060444 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

D01F 9/08-32

C01B 31/00-36