

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4570553号
(P4570553)

(45) 発行日 平成22年10月27日 (2010.10.27)

(24) 登録日 平成22年8月20日 (2010.8.20)

(51) Int. Cl. F I
CO8J 5/04 (2006.01) CO8J 5/04 CER
DO1F 9/127 (2006.01) CO8J 5/04 CEZ
 DO1F 9/127

請求項の数 10 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2005-334889 (P2005-334889)	(73) 特許権者	000005315
(22) 出願日	平成17年11月18日 (2005.11.18)		保土谷化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2007-138049 (P2007-138049A)		東京都港区芝公園二丁目4番1号
(43) 公開日	平成19年6月7日 (2007.6.7)	(74) 代理人	100083839
審査請求日	平成18年1月26日 (2006.1.26)		弁理士 石川 泰男
前置審査		(74) 代理人	100120237
			弁理士 石橋 良規
		(72) 発明者	半田 浩一
			東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産ナノテク研究所内
		(72) 発明者	スピアントロ
			東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産ナノテク研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 外径15~100nmの炭素繊維から構成される3次元ネットワーク状の炭素繊維構造体であって、前記炭素繊維構造体は、前記炭素繊維が複数延出する態様で、当該炭素繊維を互いに結合する粒状部を有しており、当該粒状部の粒径が、前記炭素繊維の外径の1.3倍~250倍の大きさを有し、かつ当該粒状部は前記炭素繊維の成長過程において形成されてなるものである炭素繊維構造体及び(b) 前記炭素繊維構造体以外の材料(以下、「その他材料」という)を含有し、前記炭素繊維構造体の含有量が全体の30質量%を超えかつ100質量%未満の割合であることを特徴する複合材料。

【請求項2】

前記炭素繊維構造体は、面積基準の円相当平均径が50~100μmであることを特徴とする請求項1に記載の複合材料。

【請求項3】

前記炭素繊維構造体は、嵩密度が、0.0001~0.05g/cm³であることを特徴とする請求項1または2に記載の複合材料。

【請求項4】

前記炭素繊維構造体は、ラマン分光分析法(アルゴンレーザーの514nmの波長を用いて測定)で測定されるI_D/I_Gが、0.2以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1つに記載の複合材料。

【請求項5】

前記炭素繊維構造体は、空気中での燃焼開始温度が750以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つに記載の複合材料。

【請求項6】

前記炭素繊維構造体は、炭素源として、分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いて、生成されたものである請求項1～5のいずれか1つに記載の複合材料。

【請求項7】

その他材料が有機ポリマーを含むものである請求項1～6のいずれか1つに記載の複合材料。

【請求項8】

その他材料が無機材料を含むものである請求項1～6のいずれか1つに記載の複合材料

10

【請求項9】

その他材料が金属を含むものである請求項1～6のいずれか1つに記載の複合材料。

【請求項10】

その他材料が金属微粒子、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、ガラス繊維および炭素繊維からなる群から選ばれた少なくとも一種の充填剤をさらに含むことを特徴とする請求項1～9のいずれか1つに記載の複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、新規な複合材料に関するものである。詳しく述べると、本発明は、柔軟で強度が高く、強靱な特殊構造を有する微細炭素繊維構造体を高含有量に含有する複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

単独の素材では得られない特性を得るために素材の複合が行われている。従来、複合材料としては、ガラス繊維強化プラスチックが広く用いられていたが、炭素繊維が開発され、炭素繊維補強した繊維補強プラスチック(CFRP)が開発されてから、特に複合材料が一般的となった。

【0003】

30

これらの材料はスポーツ用品などに広く用いられると共に、航空機用の軽量かつ高強度・高弾性率の構造材料として注目されるようになった。その後、複合材料には、繊維補強材料のみならず、微粒子補強の材料も含まれるようになった。さらに、強度や耐熱性などが重要視される構造材料に加えて、電気・電子特性、光学特性、化学特性に着目する機能材料も複合材料として扱われている。

【0004】

一方、電子機器の普及に伴い、電子部品から発生するノイズが周辺機器に影響を与える電波障害や、静電気による誤動作等のトラブルが増大し、大きな問題となっている。これらの問題の解決のために、この分野では導電性や制動性に優れた材料が要求されている。

【0005】

40

従来より、導電性の乏しい高分子材料においては、導電性の高いフィラー等を配合することにより、導電性機能を付与させた導電性高分子材料が広く利用されている。導電性フィラーとしては、金属繊維及び金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維などが一般に用いられているが、金属繊維及び金属粉末を導電性フィラーとして用いた場合、耐食性に劣り、また機械的強度が得にくいという欠点がある。一方、炭素繊維を導電性フィラーとして使用する場合、一般の補強用炭素繊維では、所望の強度、弾性率はある程度の量を配合することにより達成することができるが、導電性に関しては十分なものとはならず、所望の導電性を得ようとする高充填を必要とするため、元の樹脂本来の物性を低下させてしまう。なお、炭素繊維では、繊維径が細かい方が同量の繊維を加えた場合にマトリックス樹脂と繊維との間の接触面積が大きくなるため導電性付与効果に優れることが期待される。

50

【0006】

炭素繊維は、現在、最終フィラメントにおいて炭素原子の異方性シートの良好な配向が確保されるように、注意深く維持した引張り力の下で前駆物質たる有機ポリマー、特にセルロース又はポリアクリロニトリルの連続フィラメントを制御下に熱分解することによって製造されており、炭化における重量損失や炭化速度が遅いなどのため高価になる。

【0007】

さらに、近年、炭素繊維に関する別のものとして、カーボンナノチューブ（以下、「CNT」とも記する。）に代表されるカーボンナノ構造体などの微細炭素繊維が注目されている。

【0008】

カーボンナノ構造体を構成するグラファイト層は、通常では規則正しい六員環配列構造を有し、その特異な電氣的性質とともに、化学的、機械的および熱的に安定した性質を持つ物質である。従って、例えば、各種樹脂、セラミックス、金属等の固体材料、あるいは燃料油、潤滑剤等の液体材料中に、このような微細炭素繊維を分散配合することにより、前記したような物性を生かすことができれば、その添加剤としての用途が期待されることとなる。

【0009】

しかしながら、一方で、このような微細炭素繊維は、生成時点で既に塊になってしまい、これをそのまま使用すると、マトリックス中において分散が進まず性能不良をきたすおそれがある。従って、樹脂等のマトリックスに導電性等の所定の特性を発揮させようとする場合には、かなりの添加量を必要とするものであった。

【0010】

特許文献1には、3.5～70nmの直径の炭素フィブリルが互いに絡み合った凝集体で、その最長径が0.25mm以下で、径が0.10～0.25mmの凝集体を含有する樹脂組成物が開示されている。なお、特許文献1における実施例等の記載から明らかなように、この炭素フィブリル凝集体の最長径、直径等の数値は、樹脂へ配合する前の凝集体の特性値である。また、特許文献2には50～5000nmの直径の炭素繊維の凝集体であって、その繊維同士の接点が炭素質物の炭化物によって固着された大きさが5～500μmの構造体を主体とする炭素繊維材料をマトリックス中に配合してなる複合体が開示されている。この特許文献2においても、構造体の大きさ等の数値は、樹脂へ配合する前の特性値である。

【0011】

このような炭素繊維凝集体を用いることにより、樹脂マトリックスへの分散性の向上は、より大きな塊で混合した場合よりもある程度期待される。しかしながら、特許文献1に記載される凝集体は、例えば、炭素フィブリルを振動ボールミル等でせん断力をかけて分散処理することによって得られるものであるが、嵩密度は高いため、効率良く、導電性等の特性を改善する添加剤としては、未だ満足のいくものではなかった。また、特許文献2において示される炭素繊維構造体においては、繊維同士の接触点の固着が、炭素繊維の製造後に、この炭素繊維集合体を圧縮成形して繊維同士の接触点と形成した状態において熱処理し、炭素繊維表面に残留するピッチ等の残留有機物あるいはバインダーとして添加された有機物を炭化することによって形成されるものであることから、接触点の固着力が弱く、また、その構造体自体の電氣的特性はあまり良好なものとはいえないものであった。

【0012】

ところで、一般に、上記したような複合材料としては、ある程度成形性が損なわれても、剛性等の機械的強度が必要とされる構造材料や、例えば、電極材料等のように高い導電性が必要とされるものがあるが、上記したような炭素繊維や炭素繊維凝集体を高配合で樹脂等のマトリックス中に配合すること自体が非常に困難でかつ得られる結果物の特性も、所望するものとはかなり異なるものとなるものであった。

【特許文献1】日本国特許第2862578号公報

【特許文献2】日本国特開2004-119386号公報

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、複合材料用フィラーとして好ましい物性を持ち、比較的高配合にて添加することが可能であり、かつ、電気的特性、機械的特性、熱特性等の物理特性を大きく改善できる新規な構造の炭素繊維構造体を高含有量を含む複合材料を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討の結果、その添加量が比較的高くても複合材料中に安定に配合することが可能であり、十分な特性向上を発揮させるためには、可能な限り微細な炭素繊維を用い、さらにこれら炭素繊維が一本一本ばらばらになることなく互いに強固に結合し、疎な構造体であること、また炭素繊維自体の一本一本が極力欠陥の少ないものであることが有効であることを見出し、本発明に到達したものである。

10

【0015】

すなわち、上記課題を解決する本発明は、(a) 外径15~100nmの炭素繊維から構成される3次元ネットワーク状の炭素繊維構造体であって、前記炭素繊維構造体は、前記炭素繊維が複数延出する態様で、当該炭素繊維を互いに結合する粒状部を有しており、かつ当該粒状部は前記炭素繊維の成長過程において形成されてなるものである炭素繊維構造体及び(b) 前記炭素繊維構造体以外の材料(以下、「その他材料」という)を含有し、前記炭素繊維構造体の含有量が全体の30質量%を超えかつ100質量%未満の割合であることを特徴する複合材料である。

20

【0016】

本発明はまた、前記炭素繊維構造体は、面積基準の円相当平均径が好ましくは50~100 μm であることを特徴とする上記複合材料を提供するものである。

【0017】

本発明はさらに、前記炭素繊維構造体は、高密度が、好ましくは0.0001~0.05 g/cm^3 であることを特徴とする上記複合材料を提供するものである。

【0018】

本発明はまた、前記炭素繊維構造体は、好ましくはラマン分光分析法(アルゴンレーザーの514nmの波長を用いて測定)で測定される I_D/I_G が、0.2以下であることを特徴とする上記複合材料を提供するものである。

30

【0019】

本発明はまた、前記炭素繊維構造体は、好ましくは空気中での燃焼開始温度が750以上であることを特徴とする上記複合材料を提供するものである。

【0020】

本発明はまた、前記炭素繊維の結合箇所において、前記粒状部の粒径が、好ましくは前記炭素繊維の外径よりも大きいことを特徴とする上記複合材料を提供するものである。

【0021】

本発明はまた、前記炭素繊維構造体は、好ましくは炭素源として、分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いて、生成されたものである上記複合材料を提供するものである。

40

【0022】

本発明はまた、その他材料が好ましくは有機ポリマーを含む上記複合材料を提供するものである。

【0023】

本発明はまた、その他材料が好ましくは無機材料を含む上記複合材料を提供するものである。

【0024】

本発明はまた、その他材料が好ましくは金属を含む上記複合材料を提供するものである。

50

【0025】

本発明はまた、その他材料が好ましくは金属微粒子、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、ガラス繊維および炭素繊維からなる群から選ばれた少なくとも一種の充填剤をさらに含む上記複合材料を提供するものである。

【発明の効果】

【0026】

本発明においては、炭素繊維構造体が、上記したように3次元ネットワーク状に配された微細径の炭素繊維が、前記炭素繊維の成長過程において形成された粒状部によって互いに強固に結合され、該粒状部から前記炭素繊維が複数延出する形状を有するものであるために、複合材料中において、当該炭素繊維構造体は、疎な構造を残したまま容易に分散するため、比較的高配合としても樹脂炭素繊維が、複合材料中に、微細な炭素繊維を均一な広がりをもって配置することができる。このように、本発明に係る複合材料においては、上述の炭素繊維構造体を比較的高配合量で添加することによっても、複合材料全体に安定してかつ均一に微細な炭素繊維を分散させることができるため、例えば、電気的特性に関しては、複合材料全体に良好な導電性パスが形成され、導電性向上させることができ、また機械的特性、熱特性等に関しても、複合材料全体に微細炭素繊維からなるフィラーが満遍なく配されることで、特性向上が図れることとなるものである。このため、本発明により、電気伝導性、電波遮蔽性、熱伝導性等に優れた機能材料、強度の高い構造材料等として有用な複合材料が得られる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0027】

以下、本発明を好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

【0028】

本発明の複合材料は、後述するような所定構造を有する3次元ネットワーク状の炭素繊維構造体を、比較的高配合量で複合材料中に含有することを特徴するものである。

【0029】

その量は、複合材料の用途や、本発明に使用される炭素繊維構造体と組み合わせられるその他材料や成形方法によって異なるが、その含有量の好ましい範囲は、混練法で成形する場合、成形性の観点より、複合材料全体中50質量%以下であり、後述するプリフォーム法では、成形体の強度等の観点より複合材料全体中40~90質量%、より好ましくは50~80質量%である。このように、本発明に係る複合材料においては、炭素繊維構造体の配合量が、30質量%を超える程に高いものであっても、十分な成形性を有し、かつ極めて高い機械的特性、電気的特性、電波遮蔽性、熱伝導性等を享受し得るものとなる。

30

【0030】

本発明において用いられる炭素繊維構造体は、例えば、図3に示すSEM写真または図4(a)および(b)に示すTEM写真に見られるように、外径15~100nmの炭素繊維から構成される3次元ネットワーク状の炭素繊維構造体であって、前記炭素繊維構造体は、前記炭素繊維が複数延出する態様で、当該炭素繊維を互いに結合する粒状部を有することを特徴とする炭素繊維構造体である。

【0031】

40

炭素繊維構造体を構成する炭素繊維の外径を、15~100nmの範囲のものとするのは、外径が15nm未満であると、後述するように炭素繊維の断面が多角形状とならず、一方、炭素繊維の物性上直径が小さいほど単位量あたりの本数が増えるとともに、炭素繊維の軸方向への長さも長くなり、高い導電性が得られるため、100nmを越える外径を有することは、樹脂等のその他材料の改質剤、添加剤として配される炭素繊維構造体として適当でないためである。なお、炭素繊維の外径としては特に、20~70nmの範囲内にあることが、より望ましい。この外径範囲のもので、筒状のグラフェンシートが軸直角方向に積層したものの、すなわち多層であるものは、曲がりにくく、弾性、すなわち変形後も元の形状に戻ろうとする性質が付与されるため、炭素繊維構造体が一旦圧縮された後においても、樹脂等のその他材料に配された後において、疎な構造を採りやすくなる。

50

【0032】

なお、2400 以上でアニール処理すると、積層したグラフェンシートの面間隔が狭まり真密度が 1.89 g/cm^3 から 2.1 g/cm^3 に増加するとともに、炭素繊維の軸直交断面が多角形状となり、この構造の炭素繊維は、積層方向および炭素繊維を構成する筒状のグラフェンシートの面方向の両方において緻密で欠陥の少ないものとなるため、曲げ剛性 (EI) が向上する。

【0033】

加えて、該微細炭素繊維は、その外径が軸方向に沿って変化するものであることが望ましい。このように炭素繊維の外径が軸方向に沿って一定でなく、変化するものであると、樹脂等の複合材料中において当該炭素繊維に一種のアンカー効果が生じるものと思われ、複合材料中における移動が生じにくく分散安定性が高まるものとなる。

10

【0034】

そして本発明に係る炭素繊維構造体においては、このような所定外径を有する微細炭素繊維が3次元ネットワーク状に存在するが、これら炭素繊維は、当該炭素繊維の成長過程において形成された粒状部において互いに結合され、該粒状部から前記炭素繊維が複数延出する形状を呈しているものである。このように、微細炭素繊維同士が単に絡合しているものではなく、粒状部において相互に強固に結合されているものであることから、樹脂等のその他材料中に配した場合に当該構造体が炭素繊維単体として分散されることなく、嵩高な構造体のまま、複合材料中に分散配合されることができる。また、本発明に係る炭素繊維構造体においては、当該炭素繊維の成長過程において形成された粒状部によって炭素繊維同士が互いに結合されていることから、その構造体自体の電気的特性等も非常に優れたものであり、例えば、一定圧縮密度において測定した電気抵抗値は、微細炭素繊維の単なる絡合体、あるいは微細炭素繊維同士の接合点を当該炭素繊維合成後に炭素質物質ないしその炭化物によって付着させてなる構造体等の値と比較して、非常に低い値を示し、複合材料中に分散配合された場合に、良好な導電パスを形成できることができる。

20

【0035】

当該粒状部は、上述するように炭素繊維の成長過程において形成されるものであるため、当該粒状部における炭素間結合は十分に発達したものとなり、正確には明らかではないが、 sp^2 結合および sp^3 結合の混合状態を含むと思われる。そして、炭素繊維の生成後 (合成例 1、2 で記載する第一中間体および第二中間体) においては、粒状部と繊維部とが、炭素原子からなるパッチ状のシート片を貼り合せたような構造をもって連続しており、その後の高温熱処理後においては、図 4 (a) および (b) に示されるように、粒状部を構成するグラフェン層の少なくとも一部は、当該粒状部より延出する微細炭素繊維を構成するグラフェン層に連続するものとなる。本発明に係る炭素繊維構造体において、粒状部と微細炭素繊維との間は、上記したような粒状部を構成するグラフェン層が微細炭素繊維を構成するグラフェン層と連続していることに象徴されるように、炭素結晶構造的な結合によって (少なくともその一部が) 繋がっているものであって、これによって粒状部と微細炭素繊維との間の強固な結合が形成されているものである。

30

【0036】

なお、本願明細書において、粒状部から炭素繊維が「延出する」とするとは、粒状部と炭素繊維とが他の結着剤 (炭素質のものを含む) によって、単に見かけ上で繋がっているような状態をさすものではなく、上記したように炭素結晶構造的な結合によって繋がっている状態を主として意味するものである。

40

【0037】

また、当該粒状部は、上述するように炭素繊維の成長過程において形成されるが、その痕跡として粒状部の内部には、少なくとも 1 つの触媒粒子、あるいはその触媒粒子がその後の熱処理工程において揮発除去されて生じる空孔を有している。この空孔 (ないし触媒粒子) は、粒状部より延出している各微細炭素繊維の内部に形成される中空部とは、本質的に独立したものである (なお、ごく一部に、偶発的に中空部と連続してしまったものも観察される。)。

50

【0038】

この触媒粒子ないし空孔の数としては特に限定されるものではないが、粒状部1つ当りに1~1000個程度、より望ましくは3~500個程度存在する。このような範囲の数の触媒粒子の存在下で粒状部が形成されたことによって、後述するような所望の大きさの粒状部とすることができる。

【0039】

また、この粒状部中に存在する触媒粒子ないし空孔の1つ当りの大きさとしては、例えば、1~100nm、より好ましくは2~40nm、さらに好ましくは3~15nmである。

【0040】

さらに、特に限定されるわけではないが、この粒状部の粒径は、図2に示すように、前記微細炭素繊維の外径よりも大きいことが望ましい。具体的には、例えば、前記微細炭素繊維の外径の好ましくは1.3~250倍、より好ましくは1.5~100倍、さらに好ましくは2.0~25倍である。なお、前記値は平均値である。このように炭素繊維相互の結合点である粒状部の粒径が微細炭素繊維外径の1.3倍以上と十分に大きなものであると、当該粒状部より延出する炭素繊維に対して高い結合力がもたらされ、樹脂等のその他材料中に当該炭素繊維構造体を配した場合に、ある程度のせん断弾力を加えた場合であっても、3次元ネットワーク構造を保持したまま複合材料中に分散させることができる。一方、粒状部の大きさが微細炭素繊維の外径の250倍以下の場合に、炭素繊維構造体の繊維状の特性が損なわれず、例えば、複合材料における添加剤、配合剤として適当なものとなるので好ましい。なお、本明細書でいう「粒状部の粒径」とは、炭素繊維相互の結合点である粒状部を1つの粒子とみなして測定した値である。

【0041】

その粒状部の具体的な粒径は、炭素繊維構造体の大きさ、炭素繊維構造体中の微細炭素繊維の外径にも左右されるが、例えば、平均値で20~5000nm、より好ましくは25~2000nm、さらに好ましくは30~500nm程度である。

【0042】

さらにこの粒状部は、前記したように炭素繊維の成長過程において形成されるものであるため、比較的球状に近い形状を有しており、その円形度は、平均値で好ましくは0.2~1、より好ましくは0.5~0.99、さらに好ましくは0.7~0.98程度である。

【0043】

加えて、この粒状部は、前記したように炭素繊維の成長過程において形成されるものであって、例えば、微細炭素繊維同士の接合点を当該炭素繊維合成後に炭素質物質ないしその炭化物によって付着させてなる構造体等と比較して、当該粒状部における、炭素繊維同士の結合は非常に強固なものであり、炭素繊維構造体における炭素繊維の破断が生じるような条件下においても、この粒状部(結合部)は安定に保持される。具体的には例えば、後述する実施例において示すように、当該炭素繊維構造体を液状媒体中に分散させ、これに一定出力で所定周波数の超音波をかけて、炭素繊維の平均長がほぼ半減する程度の負荷条件としても、該粒状部の平均粒径の変化率は、10%未満、より好ましくは5%未満であって、粒状部、すなわち、繊維同士の結合部は、安定に保持されているものである。

【0044】

また、本発明において用いられる炭素繊維構造体は、面積基準の円相当平均径が50~100 μ m、より好ましくは60~90 μ m程度程度であることが望ましい。ここで面積基準の円相当平均径とは、炭素繊維構造体の外形を電子顕微鏡などを用いて撮影し、この撮影画像において、各炭素繊維構造体の輪郭を、適当な画像解析ソフトウェア、例えばWinRoof(商品名、三谷商事株式会社製)を用いてなぞり、輪郭内の面積を求め、各繊維構造体の円相当径を計算し、これを平均化したものである。

【0045】

複合化される樹脂等のその他材料の種類によっても左右されるため、全ての場合におい

10

20

30

40

50

て適用されるわけではないが、この円相当平均径は、樹脂等のその他材料中に配合された場合における当該炭素繊維構造体の最長の長さを決める要因となるものであり、導電性を十分に発揮させるため、並びに炭素繊維構造体の複合材料中への混練性及び複合材料の成形性の観点より、炭素繊維構造体の円相当平均径が50～100 μm であることが好ましい。

【0046】

また本発明に係る炭素繊維構造体は、上記したように、本発明に係る炭素繊維構造体は、3次元ネットワーク状に存在する炭素繊維が粒状部において互いに結合され、該粒状部から前記炭素繊維が複数延出する形状を呈しているが、1つの炭素繊維構造体において、炭素繊維を結合する粒状部が複数個存在して3次元ネットワークを形成している場合、隣接する粒状部間の平均距離は、好ましくは0.5～300 μm 、より好ましくは0.5～100 μm 、さらに好ましくは1～50 μm 程度となる。なお、この隣接する粒状部間の距離は、1つの粒状体の中心部からこれに隣接する粒状体の中心部までの距離を測定したものである。粒状体間の平均距離が、0.5～300 μm であると、炭素繊維が3次元ネットワーク状に十分に発展した形態となるため、例えば、複合材料中に分散配合された場合に、良好な導電パスを形成し、また、複合材料中の炭素繊維構造体の分散性が良好であるため好ましい。

10

【0047】

さらに、本発明において用いられる炭素繊維構造体は、上記したように、3次元ネットワーク状に存在する炭素繊維が粒状部において互いに結合され、該粒状部から前記炭素繊維が複数延出する形状を呈しており、このため当該構造体は炭素繊維が疎に存在した嵩高な構造を有するが、具体的には、例えば、その嵩密度が好ましくは0.0001～0.05 g/cm^3 、より好ましくは0.001～0.02 g/cm^3 であることが望ましい。

20

【0048】

また、本発明に係る炭素繊維構造体は、3次元ネットワーク状に存在する炭素繊維がその成長過程において形成された粒状部において互いに結合されていることから、上記したように構造体自体の電気的特性等も非常に優れたものであるが、例えば、一定圧縮密度0.8 g/cm^3 において測定した粉体抵抗値が、0.02 $\cdot\text{cm}$ 以下、より望ましくは、0.001～0.010 $\cdot\text{cm}$ であることが好ましい。粉体抵抗値が0.02 $\cdot\text{cm}$ 以下の場合に、樹脂等のその他材料に配合された際に、良好な導電パスを形成することができる。

30

【0049】

また、本発明において用いられる炭素繊維構造体は、高い強度および導電性を有する上から、炭素繊維を構成するグラフェンシート中における欠陥が少ないことが望ましく、具体的には、例えば、ラマン分光分析法（アルゴンレーザーの514 nm の波長を用いて測定）で測定される I_D/I_G 比が、0.2以下、より好ましくは0.1以下であることが望ましい。ここで、ラマン分光分析では、大きな単結晶の黒鉛では1580 cm^{-1} 付近のピーク（Gバンド）しか現れない。結晶が有限の微小サイズであることや格子欠陥により、1360 cm^{-1} 付近にピーク（Dバンド）が出現する。このため、DバンドとGバンドの強度比（ $R = I_{1360}/I_{1580} = I_D/I_G$ ）が上記したように所定値以下であると、グラフェンシート中における欠陥量が少ないことが認められるためである。

40

【0050】

本発明に係る前記炭素繊維構造体はまた、空気中での燃焼開始温度が750以上、より好ましくは800～900であることが望ましい。前記したように炭素繊維構造体が欠陥が少なく、かつ炭素繊維が所期の外径を有するものであることから、このような高い熱的安定性を有するものとなる。

【0051】

上記したような所期の形状を有する炭素繊維構造体は、特に限定されるものではないが、例えば、次のようにして調製することができる。

【0052】

50

基本的には、遷移金属超微粒子を触媒として炭化水素等の有機化合物をCVD法で化学熱分解して繊維構造体を得、これをさらに高温熱処理する。

【0053】

原料有機化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素、一酸化炭素(CO)、エタノール等のアルコール類などが使用できる。特に限定されるわけではないが、本発明に係る繊維構造体を得る上においては、炭素源として、分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いることが好ましい。なお、本明細書において述べる「少なくとも2つ以上の炭素化合物」とは、必ずしも原料有機化合物として2種以上のものを使用するというものではなく、原料有機化合物としては1種のものを使用した場合であっても、繊維構造体の合成反応過程において、例えば、トルエンやキシレンの水素脱アルキル化(hydrodealkylation)などのような反応を生じて、その後の熱分解反応系においては分解温度の異なる2つ以上の炭素化合物となっているような態様も含むものである。

10

【0054】

なお、熱分解反応系において炭素源としてこのように2種以上の炭素化合物を存在させた場合、それぞれの炭素化合物の分解温度は、炭素化合物の種類のみでなく、原料ガス中の各炭素化合物のガス分圧ないしモル比によっても変動するものであるため、原料ガス中における2種以上の炭素化合物の組成比を調整することにより、炭素化合物として比較的多くの組み合わせを用いることができる。

【0055】

例えば、メタン、エタン、プロパン類、ブタン類、ペンタン類、ヘキサン類、ヘプタン類、シクロプロパン、シクロヘキサンなどといったアルカンないしシクロアルカン、特に炭素数1~7程度のアルカン；エチレン、プロピレン、ブチレン類、ペンテン類、ヘプテン類、シクロペンテンなどといったアルケンないしシクロオレフィン、特に炭素数1~7程度のアルケン；アセチレン、プロピン等のアルキン、特に炭素数1~7程度のアルキン；ベンゼン、トルエン、スチレン、キシレン、ナフタレン、メチルナフタレン、インデン、フェナントレン等の芳香族ないし複素芳香族炭化水素、特に炭素数6~18程度の芳香族ないし複素芳香族炭化水素、メタノール、エタノール等のアルコール類、特に炭素数1~7程度のアアルコール類；その他、一酸化炭素、ケトン類、エーテル類等の中から選択した2種以上の炭素化合物を、所期の熱分解反応温度域において異なる分解温度を発揮できるようにガス分圧を調整し、組み合わせることで、および/または、所定の温度領域における滞留時間を調整することで可能であり、その混合比を最適化することで効率よく本発明に係る炭素繊維構造体を製造することができる。

20

30

【0056】

このような2種以上の炭素化合物の組み合わせのうち、例えば、メタンとベンゼンとの組み合わせにおいては、メタン/ベンゼンのモル比が、1~600、より好ましくは1.1~200、さらに好ましくは3~100とすることが望ましい。なお、この値は、反応炉の入り口におけるガス組成比であり、例えば、炭素源の1つとしてトルエンを使用する場合には、反応炉内でトルエンが100%分解して、メタンおよびベンゼンが1:1で生じることを考慮して、不足分のメタンを別途供給するようにすれば良い。例えば、メタン/ベンゼンのモル比を3とする場合には、トルエン1モルに対し、メタン2モルを添加すれば良い。なお、このようなトルエンに対して添加するメタンとしては、必ずしも新鮮なメタンを別途用意する方法のみならず、当該反応炉より排出される排ガス中に含まれる未反応のメタンを循環使用することにより用いることも可能である。

40

【0057】

このような範囲内の組成比とすることで、炭素繊維部および粒状部のいずれもが十分に発達した構造を有する炭素繊維構造体を得ることが可能となる。

【0058】

なお、雰囲気ガスには、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性ガスや水素を用いることができる。

【0059】

50

また、触媒としては、鉄、コバルト、モリブデンなどの遷移金属あるいはフェロセン、酢酸金属塩などの遷移金属化合物と硫黄あるいはチオフェン、硫化鉄などの硫黄化合物の混合物を使用する。

【0060】

後述する第一中間体の合成は、通常行われている炭化水素等のCVD法を用い、原料となる炭化水素および触媒の混合液を蒸発させ、水素ガス等をキャリアガスとして反応炉内に導入し、800～1300の温度で熱分解する。これにより、外径が15～100nmの繊維相互が、前記触媒の粒子を核として成長した粒状体によって結合した疎な三次元構造を有する炭素繊維構造体(中間体)が複数集まった数cmから数十センチの大きさの集合体を合成する。

10

【0061】

原料となる炭化水素の熱分解反応は、主として触媒粒子ないしこれを核として成長した粒状体表面において生じ、分解によって生じた炭素の再結晶化が当該触媒粒子ないし粒状体より一定方向に進むことで、繊維状に成長する。しかしながら、本発明に係る炭素繊維構造体を得る上においては、このような熱分解速度と成長速度とのバランスを意図的に変化させる、例えば上記したように炭素源として分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いることで、一次元的方向にのみ炭素物質を成長させることなく、粒状体を中心として三次元的に炭素物質を成長させる。もちろん、このような三次元的な炭素繊維の成長は、熱分解速度と成長速度とのバランスにのみ依存するものではなく、触媒粒子の結晶面選択性、反応炉内における滞留時間、炉内温度分布等によっても影響を受け、また、前記熱分解反応と成長速度とのバランスは、上記したような炭素源の種類のみならず、反応温度およびガス温度等によっても影響を受けるが、概して、上記したような熱分解速度よりも成長速度の方が速いと、炭素物質は繊維状に成長し、一方、成長速度よりも熱分解速度の方が速いと、炭素物質は触媒粒子の周面方向に成長する。従って、熱分解速度と成長速度とのバランスを意図的に変化させることで、上記したような炭素物質の成長方向を一定方向とすることなく、制御下に多方向として、本発明に係るような三次元構造を形成することができるものである。なお、生成する中間体において、繊維相互が粒状体により結合された前記したような三次元構造を容易に形成する上では、触媒等の組成、反応炉内における滞留時間、反応温度、およびガス温度等を最適化することが望ましい。

20

【0062】

なお、本発明に係る炭素繊維構造体を効率良く製造する方法としては、上記したような分解温度の異なる2つ以上の炭素化合物を最適な混合比にて用いるアプローチ以外に、反応炉に供給される原料ガスに、その供給口近傍において乱流を生じさせるアプローチを挙げることができる。ここでいう乱流とは、激しく乱れた流れであり、渦巻いて流れるような流れをいう。

30

【0063】

反応炉においては、原料ガスが、その供給口より反応炉内へ導入された直後において、原料混合ガス中の触媒としての遷移金属化合物の分解により金属触媒微粒子が形成されるが、これは、次のような段階を経てもたらされる。すなわち、まず、遷移金属化合物が分解され金属原子となり、次いで、複数個、例えば、約100原子程度の金属原子の衝突によりクラスター生成が起こる。この生成したクラスターの段階では、微細炭素繊維の触媒として作用せず、生成したクラスター同士が衝突により更に集合し、約3～10nm程度の金属の結晶性粒子に成長して、微細炭素繊維の製造用の金属触媒微粒子として利用されることとなる。

40

【0064】

この触媒形成過程において、上記したように激しい乱流による渦流が存在すると、ブラウン運動のみの金属原子又はクラスター同士の衝突と比してより激しい衝突が可能となり、単位時間あたりの衝突回数の増加によって金属触媒微粒子が短時間に高収率で得られ、又、渦流によって濃度、温度等が均一化されることにより粒子のサイズの揃った金属触媒微粒子を得ることができる。さらに、金属触媒微粒子が形成される過程で、渦流による激

50

しい衝突により金属の結晶性粒子が多数集合した金属触媒微粒子の集合体を形成する。このようにして金属触媒微粒子が速やかに生成されるため、炭素化合物の分解が促進されて、十分な炭素物質が供給されることになり、前記集合体の各々の金属触媒微粒子を核として放射状に微細炭素繊維が成長し、一方で、前記したように一部の炭素化合物の熱分解速度が炭素物質の成長速度よりも速いと、炭素物質は触媒粒子の周面方向にも成長し、前記集合体の周りに粒状部を形成し、所期の三次元構造を有する炭素繊維構造体を効率よく形成する。なお、前記金属触媒微粒子の集合体中には、他の触媒微粒子よりも活性の低いあるいは反応途中で失活してしまった触媒微粒子も一部に含まれていることも考えられ、集合体として凝集するより以前にこのような触媒微粒子の表面に成長していた、あるいは集合体となった後にこのような触媒微粒子を核として成長した非繊維状ないしはごく短い繊維状の炭素物質層が、集合体の周縁位置に存在することで、本発明に係る炭素繊維構造体の粒状部を形成しているものとも思われる。

10

【0065】

反応炉の原料ガス供給口近傍において、原料ガスの流れに乱流を生じさせる具体的手段としては、特に限定されるものではなく、例えば、原料ガス供給口より反応炉内に導出される原料ガスの流れに干渉し得る位置に、何らかの衝突部を設ける等の手段を採ることができる。前記衝突部の形状としては、何ら限定されるものではなく、衝突部を起点として発生した渦流によって十分な乱流が反応炉内に形成されるものであれば良いが、例えば、各種形状の邪魔板、パドル、テーパ管、傘状体等を単独であるいは複数組み合わせることで1ないし複数個配置するといった形態を採択することができる。

20

【0066】

このようにして、触媒および炭化水素の混合ガスを800～1300の範囲の一定温度で加熱生成して得られた第一中間体は、炭素原子からなるパッチ状のシート片を貼り合わせたような（生焼け状態の、不完全な）構造を有し、ラマン分光分析をすると、Dバンドが非常に大きく、欠陥が多い。また、生成した中間体は、未反応原料、非繊維状炭化物、タール分および触媒金属を含んでいる。

【0067】

従って、このような中間体からこれら残留物を除去し、欠陥が少ない所期の炭素繊維構造体を得るために、適切な方法で2400～3000の高温熱処理する。

【0068】

すなわち、例えば、この第一中間体を800～1200で加熱して未反応原料やタール分などの揮発分を除去した後、2400～3000の高温でアニール処理することによって所期の構造体を調製し、同時に繊維に含まれる触媒金属を蒸発させて除去する。なお、この際、物質構造を保護するために不活性ガス雰囲気中に還元ガスや微量の一酸化炭素ガスを添加してもよい。

30

【0069】

前記中間体を2400～3000の範囲の温度でアニール処理すると、炭素原子からなるパッチ状のシート片は、それぞれ結合して複数のグラフェンシート状の層を形成する。

【0070】

また、このような高温熱処理前もしくは処理後において、炭素繊維構造体の円相当平均径を数cmに解砕処理する工程と、解砕処理された炭素繊維構造体の円相当平均径を50～100 μ mに粉碎処理する工程とを経ることで、所望の円相当平均径を有する炭素繊維構造体を得る。なお、解砕処理を経ることなく、粉碎処理を行っても良い。また、本発明に係る炭素繊維構造体を複数有する集合体を、使いやすい形、大きさ、高密度に造粒する処理を行っても良い。さらに好ましくは、反応時に形成された上記構造を有効に活用するために、高密度が低い状態（極力繊維が伸びきった状態でかつ空隙率が大きい状態）で、アニール処理するとさらに樹脂への導電性付与に効果的である。

40

【0071】

本発明において用いられる微細炭素繊維構造体は、

50

- A) 嵩密度が低い、
- B) 樹脂等のその他材料に対する分散性が良い、
- C) 導電性が高い、
- D) 熱伝導性が高い、
- E) 摺動性が良い、
- F) 化学的安定性が良い、
- G) 熱的安定性が高い、

などの特性があり、これらを活かして後述するような樹脂、セラミックス、金属等の固体材料に対する複合材料用フィラーとして広い範囲に利用でき、本発明に係る複合材料とすることができる。

10

【0072】

次に、本発明の複合材料において、前述のごとき炭素繊維構造体を分散させるその他材料としては、有機ポリマー、無機材料、金属等が好ましく使用することができ、有機ポリマーが最も好ましい。

【0073】

有機ポリマーとして、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセテート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリビニルアルコール、ポリフェニレンエーテル、ポリ(メタ)アクリレート及び液晶ポリマー等の各種熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、イミド樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂およびユリア樹脂等の各種熱硬化性樹脂、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソプレングム(IR)、エチレン・プロピレングム(EPDM)、ニトリルゴム(NBR)、クロロプレングム(CR)、ブチルゴム(IIR)、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム(ACM)、エピクロロヒドリンゴム、エチレンアクリルゴム、ノルボルネンゴム及び熱可塑性エラストマー等の各種エラストマーが挙げられる。

20

【0074】

また、有機ポリマーは、接着剤、繊維、塗料、インキ等の各種組成物の形態であってもよい。

30

【0075】

すなわち、その他材料が、例えば、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤、フェノール系接着剤、ポリエステル系接着剤、塩化ビニル系接着剤、ユリア系接着剤、メラミン系接着剤、オレフィン系接着剤、酢酸ビニル系接着剤、ホットメルト系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、ゴム系接着剤及びセルロース系接着剤等の接着剤、アクリル繊維、アセテート繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、ノボロイド繊維、セルロース繊維、ビスコースレーヨン繊維、ビニリデン繊維、ビニロン繊維、フッ素繊維、ポリアセタール繊維、ポリウレタン繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリ塩化ビニル繊維及びポリプロピレン繊維等の繊維、さらにフェノール樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料エポキシ樹脂系塗料、アクリル樹脂系塗料、不飽和ポリエステル系塗料、ポリウレタン系塗料、シリコーン系塗料、フッ素樹脂系塗料、合成樹脂エマルジョン系塗料等の塗料であってよい。

40

【0076】

無機材料としては、例えばセラミック材料又は無機酸化物ポリマーからなる。好ましい具体例としては、カーボンカーボンコンジットなどの炭素材料、ガラス、ガラス繊維、板ガラス及び他の成形ガラス、ケイ酸塩セラミクス並びに他の耐火性セラミクス、例えば酸化アルミニウム、炭化ケイ素、酸化マグネシウム、窒化ケイ素及び窒化ホウ素が挙げられる。

【0077】

また、マトリクスが金属である場合、適切な金属としては、アルミニウム、マグネシウ

50

ム、鉛、銅、タングステン、チタン、ニオブ、ハフニウム、バナジウム、並びにこれらの合金及び混合物が挙げられる。

【0078】

本発明において、炭素繊維構造体をその他材料と複合化させる方法として、炭素繊維構造体とその他材料とを混合や混練する方法でもよいが、プリフォーム法で行ってよい。プリフォーム法とはつぎに例示する方法である。

【0079】

まず、上記で説明した炭素繊維構造体と、有機バインダーとを双腕型ニーダーやミキサー型混練機を用いて混合混練する。バインダーとしては、熱硬化性樹脂あるいはピッチなどが挙げられる。熱硬化性樹脂は、常温では液体状態のもの、固形状であるが加熱温度50～90程度で液体状になるものがあるが、100～200程度の加熱による硬化工程により架橋・重合して高分子となり固化する性質を有し、加えて、高温に加熱しても流動状態とならずに分解して炭素化するという性質を有しているものであればいずれのものであってもよい。ピッチは様々な種類のものがあるが、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ等、いずれのものであってもよい。

10

【0080】

なお、混練時に溶剤を用いる熱硬化性樹脂においては、混練後において熱硬化性樹脂を硬化させない程度の温度で溶剤を乾燥させておく。

【0081】

続いて、炭素繊維構造体が熱硬化性樹脂と混合混練されて塊状になっている場合には、解砕して次工程である成形工程に供することとする。

20

【0082】

成形工程においては、金型を用いて上下からプレスする方法、ゴム型を用いて静水圧にて等方的にプレスする方法などが好適である。

【0083】

プレス時における成形圧力は、1～2000 kg/cm³程度が好ましい。なお、成形時に炭素繊維構造体間が熱硬化性樹脂にて結合されるが、熱硬化性樹脂が硬化していないと結合力が弱く、圧力を抜くと、炭素繊維構造体が有する復元性により結合したものが外れてしまうため、プレス時に100～200程度の温度に加熱して熱硬化性樹脂を硬化させて結合力を高めておくことが好ましい。

30

【0084】

次に、熱硬化性樹脂を硬化して得た成形体を脱酸素雰囲気または不活性ガス雰囲気中で加熱することにより熱硬化性樹脂を炭化させる。熱硬化性樹脂は300～900の範囲で分解して炭素化し、さらに高温にてアニーリング処理を施すことにより、炭素繊維構造体を構成するパッチ状のシート片はそれぞれ結合して複数のグラフェンシート状の層を形成する。なお、アニーリング処理の際に、熱硬化性樹脂が炭化した部分も炭素繊維構造体と同様改質され、黒鉛化することとなる。

【0085】

バインダーにピッチを用いる場合は、プレス成形後150～400で酸化性雰囲気中で不融処理し、その後800～1500で炭素化する。

40

【0086】

熱硬化性樹脂またはピッチのいずれを用いてもバインダーが硬化あるいは不融化するまでは成形体に圧力を加え、炭素繊維構造体の復元による接合部分の接離を防止することが好ましい。さらに好ましくは、炭素化及び黒鉛化工程においてバインダーが炭素化し、炭素繊維構造体およびバインダー由来の炭素が黒鉛化する際も圧力を加えておくことが好ましい。1800以上の温度の高温にて熱処理を施すと炭素繊維構造体が拘束されたまま熱処理され、アニーリングにより成形体内での炭素繊維構造体の形状は固定化することができる。

【0087】

次に、上記の炭素化及び黒鉛化工程を終えた、炭素繊維構造体が炭素で接合してなる骨

50

格構造体の内部に形成される空隙部に樹脂、ゴム、金属、カーボン系材料を含浸させる含浸工程を行う。

【0088】

含浸工程において含浸せしめる樹脂としては、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセテート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリビニルアルコール、ポリフェニレンエーテル、ポリ(メタ)アクリレート及び液晶ポリマー等の各種熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、イミド樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂およびユリア樹脂等の各種熱硬化性樹脂等を挙げることができる。また、含浸させるゴムとしては、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソプレンゴム(IR)、エチレン・プロピレンゴム(EPDM)、ニトリルゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム(ACM)、エピクロロヒドリンゴム、エチレンアクリルゴム、ノルボルネンゴム等を挙げることができる。また、含浸せしめる金属としては、アルミニウム、マグネシウム、鉛、銅、タンゲステン、チタン、ニオブ、ハフニウム、バナジウム、並びにこれらの合金及び混合物等が挙げられる。さらに含浸せしめるカーボン系材料としては、例えばグラッシカーボンを挙げることができる。

10

【0089】

含浸方法としては、圧力方式と吸引方式のいずれもが適用可能である。圧力方式の含浸装置を用いる場合には、雌金型と雄金型からなる圧縮用金型の中に前述の骨格構造体と含浸材料を挿入し、圧力により含浸材料を骨格構造体の内部に形成された空隙部に含浸させる。前記圧縮用金型はヒーターにより加熱することができる。含浸材料が硬化剤により硬化させる樹脂モノマーである場合には前記ヒーターによる加熱は必要としない。この圧力方式は、上記の含浸材料のすべてに適用可能である。

20

【0090】

一方、吸引方式の含浸装置を用いる場合、含浸材料が金属やカーボン系材料の場合には適用できないが、硬化剤により硬化させる樹脂モノマーなどに対して有効な方法である。

【0091】

さらに、本発明の複合材料には、上述した炭素繊維構造体に加えて他の充填剤を含んでもよく、そのような充填剤としては例えば、金属微粒子、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられ、これらを一種または二種以上組み合わせ用いることができる。

30

【0092】

本発明に係る複合材料は、上記したように炭素繊維構造体を高配合量にて含有するものであり、その高い硬度等の機械的強度、高導電性、高熱伝導性等の機能を生かして、例えば、鉄筋、鉄骨等に代わる構造材、電極材料等の用途に好適に使用され得るが、これらに何ら限定されるものではない。

【実施例】

40

【0093】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【0094】

なお、以下において、各物性値は次のようにして測定した。

【0095】

<面積基準の円相当平均径>

まず、粉碎品の写真をSEMで撮影する。得られたSEM写真において、炭素繊維構造体の輪郭が明瞭なもののみを対象とし、炭素繊維構造体が崩れているようなものは輪郭が不明瞭であるために対象としなかった。1視野で対象とできる炭素繊維構造体(60~8

50

0個程度)はすべて用い、3視野で約200個の炭素繊維構造体を対象とした。対象とされた各炭素繊維構造体の輪郭を、画像解析ソフトウェア WinRoof(商品名、三谷商事株式会社製)を用いてなぞり、輪郭内の面積を求め、各繊維構造体の円相当径を計算し、これを平均化した。

【0096】

<嵩密度の測定>

内径70mmで分散板付透明円筒に1g粉体を充填し、圧力0.1Mpa、容量1.3リットルの空気を分散板下部から送り粉体を吹出し、自然沈降させる。5回吹出した時点で沈降後の粉体層の高さを測定する。このとき測定箇所は6箇所とることとし、6箇所の平均を求めた後、嵩密度を算出した。

10

【0097】

<ラマン分光分析>

堀場ジヨバンイボン製 LabRam 800を用い、アルゴンレーザーの514nmの波長を用いて測定した。

【0098】

<TG 燃焼温度>

マックサイエンス製 TG-DTAを用い、空気を0.1リットル/分の流速で流通させながら、10/分の速度で昇温し、燃焼挙動を測定した。燃焼時にTGは減量を示し、DTAは発熱ピークを示すので、発熱ピークのトップ位置を燃焼開始温度と定義した。

20

【0099】

<X線回折>

粉末X線回折装置(JDX3532、日本電子製)を用いて、アニール処理後の炭素繊維構造体を調べた。Cu管球で40kV、30mAで発生させたK線を用いることとし、面間隔の測定は学振法(最新の炭素材料実験技術(分析・解析編)、炭素材料学会編)に従い、シリコン粉末を内部標準として用いた。

【0100】

<粉体抵抗および復元性>

CNT粉体1gを秤取り、樹脂製ダイス(内寸40L、10W、80Hmm)に充填圧縮し、変位および荷重を読み取る。4端子法で定電流を流して、そのときの電圧を測定し、0.9g/cm³の密度まで測定したら、圧力を解除し復元後の密度を測定した。粉体抵抗については、0.5、0.8および0.9g/cm³に圧縮したときの抵抗を測定することとする。

30

【0101】

<粒状部の平均粒径、円形度、微細炭素繊維との比>

面積基準の円相当平均径の測定と同様に、まず、炭素繊維構造体の写真をSEMで撮影する。得られたSEM写真において、炭素繊維構造体の輪郭が明瞭なもののみを対象とし、炭素繊維構造体が崩れているようなものは輪郭が不明瞭であるために対象としなかった。1視野で対象とできる炭素繊維構造体(60~80個程度)はすべて用い、3視野で約200個の炭素繊維構造体を対象とした。

40

【0102】

対象とされた各炭素繊維構造体において、炭素繊維相互の結合点である粒状部を1つの粒子とみなして、その輪郭を、画像解析ソフトウェア WinRoof(商品名、三谷商事株式会社製)を用いてなぞり、輪郭内の面積を求め、各粒状部の円相当径を計算し、これを平均化して粒状部の平均粒径とした。また、円形度(R)は、前記画像解析ソフトウェアを用いて測定した輪郭内の面積(A)と、各粒状部の実測の輪郭長さ(L)より、次式により各粒状部の円形度を求めこれを平均化した。

【0103】

$$R = A \cdot 4 / L^2$$

さらに、対象とされた各炭素繊維構造体における微細炭素繊維の外径を求め、これと前記各炭素繊維構造体の粒状部の円相当径から、各炭素繊維構造体における粒状部の大きさ

50

を微細炭素繊維との比として求め、これを平均化した。

【0104】

< 粒状部の間の平均距離 >

面積基準の円相当平均径の測定と同様に、まず、炭素繊維構造体の写真をSEMで撮影する。得られたSEM写真において、炭素繊維構造体の輪郭が明瞭なもののみを対象とし、炭素繊維構造体が崩れているようなものは輪郭が不明瞭であるために対象としなかった。1視野で対象とできる炭素繊維構造体(60~80個程度)はすべて用い、3視野で約200個の炭素繊維構造体を対象とした。

【0105】

対象とされた各炭素繊維構造体において、粒状部が微細炭素繊維によって結ばれている箇所を全て探し出し、このように微細炭素繊維によって結ばれる隣接する粒状部間の距離(一端の粒状体の中心部から他端の粒状体の中心部までを含めた微細炭素繊維の長さ)をそれぞれ測定し、これを平均化した。

10

【0106】

< 炭素繊維構造体の破壊試験 >

蓋付バイアル瓶中に入れられたトルエン100mlに、30 μ g/mlの割合で炭素繊維構造体を添加し、炭素繊維構造体の分散液試料を調製した。

【0107】

このようにして得られた炭素繊維構造体の分散液試料に対し、発信周波数38kHz、出力150wの超音波洗浄器((株)エヌエヌディ製、商品名:USK-3)を用いて、超音波を照射し、分散液試料中の炭素繊維構造体の変化を経時的に観察した。

20

【0108】

まず超音波を照射し、30分経過後において、瓶中から一定量2mlの分散液試料を抜き取り、この分散液中の炭素繊維構造体の写真をSEMで撮影する。得られたSEM写真の炭素繊維構造体中における微細炭素繊維(少なくとも一端部が粒状部に結合している微細炭素繊維)をランダムに200本を選出し、選出された各微細炭素繊維の長さを測定し、 D_{50} 平均値を求め、これを初期平均繊維長とした。

【0109】

一方、得られたSEM写真の炭素繊維構造体中における炭素繊維相互の結合点である粒状部をランダムに200個を選出し、選出された各粒状部をそれぞれ1つの粒子とみなしてその輪郭を、画像解析ソフトウェアWinRoof(商品名、三谷商事株式会社製)を用いてなぞり、輪郭内の面積を求め、各粒状部の円相当径を計算し、この D_{50} 平均値を求めた。そして得られた D_{50} 平均値を粒状部の初期平均径とした。

30

【0110】

その後、一定時間毎に、前記と同様に瓶中から一定量2mlの分散液試料を抜き取り、この分散液中の炭素繊維構造体の写真をSEMで撮影し、この得られたSEM写真の炭素繊維構造体中における微細炭素繊維の D_{50} 平均長さおよび粒状部の D_{50} 平均径を前記と同様にして求めた。

【0111】

そして、算出される微細炭素繊維の D_{50} 平均長さが、初期平均繊維長の約半分となった時点(本実施例においては超音波を照射し、500分経過後)における、粒状部の D_{50} 平均径を、初期平均径と対比しその変動割合(%)を調べた。

40

【0112】

< 導電性 >

得られた試験片を、四探針式低抵抗率計(ロレスタGP、三菱化学製)を用いて塗膜表面9箇所の抵抗()を測定し、同抵抗計により体積抵抗率(\cdot cm)に換算し、平均値を算出した。

【0113】

< 抗折強度 >

得られた試験片を、10mm幅の短冊に切り出し、引張試験機により抗折強度(kg/

50

mm²)を測定した。

【0114】

<熱伝導率>

試験片所定の形状に切り出し、レーザーフラッシュ法にて熱伝導率(W/mK)を測定した。

【0115】

合成例1

CVD法によって、トルエンを原料として炭素繊維構造体を合成した。

【0116】

触媒としてフェロセン及びチオフェンの混合物を使用し、水素ガスの還元雰囲気で行った。トルエン、触媒を水素ガスとともに380に加熱し、生成炉に供給し、1250で熱分解して、炭素繊維構造体(第一中間体)を得た。

10

【0117】

なお、この炭素繊維構造体(第一中間体)を製造する際に用いられた生成炉の概略構成を図8に示す。図8に示すように、生成炉1は、その上端部に、上記したようなトルエン、触媒および水素ガスからなる原料混合ガスを生成炉1内へ導入する導入ノズル2を有しているが、さらにこの導入ノズル2の外側方には、円筒状の衝突部3が設けられている。この衝突部3は、導入ノズル2の下端に位置する原料ガス供給口4より反応炉内に導出される原料ガスの流れに干渉し得るものとされている。なお、この実施例において用いられた生成炉1では、導入ノズル2の内径a、生成炉1の内径b、筒状の衝突部3の内径c、生成炉1の上端から原料混合ガス導入口4までの距離d、原料混合ガス導入口4から衝突部3の下端までの距離e、原料混合ガス導入口4から生成炉1の下端までの距離をfとすると、各々の寸法比は、おおよそa:b:c:d:e:f=1.0:3.6:1.8:3.2:2.0:21.0に形成されていた。また、反応炉への原料ガス導入速度は、1850NL/min、圧力は1.03atmとした。

20

【0118】

この第一中間体をトルエン中に分散して電子顕微鏡用試料調製後に観察したSEMおよびTEM写真を図1、2に示す。

【0119】

上記のようにして合成された第一中間体を窒素中で900で焼成して、タールなどの炭化水素を分離し、第二中間体を得た。この第二中間体のラマン分光測定の結果は0.98であった。

30

【0120】

さらにこの第二中間体をアルゴン中で2600で高温熱処理し、得られた炭素繊維構造体の集合体を気流粉碎機にて粉碎し、本発明において用いられる炭素繊維構造体を得た。

【0121】

得られた炭素繊維構造体をトルエン中に超音波で分散して電子顕微鏡用試料調製後に観察したSEMおよびTEM写真を図3、4に示す。

【0122】

また、得られた炭素繊維構造体をそのまま電子顕微鏡用試料ホルダーに載置して観察したSEM写真を図5に、またその粒度分布を表1に示した。

40

【0123】

さらに高温熱処理前後において、炭素繊維構造体のX線回折およびラマン分光分析を行い、その変化を調べた。結果を図6および7に示す。

【0124】

また、得られた炭素繊維構造体の円相当平均径は、72.8μm、嵩密度は0.0032g/cm³、ラマンI_D/I_G比値は0.090、TG燃焼温度は786、面間隔は3.383オングストローム、粉体抵抗値は0.0083・cm、還元後の密度は0.25g/cm³であった。

50

【 0 1 2 5 】

さらに炭素繊維構造体における粒状部の粒径は平均で、 443 nm ($SD\ 207\text{ nm}$) であり、炭素繊維構造体における微細炭素繊維の外径の 7.38 倍となる大きさであった。また粒状部の円形度は、平均値で 0.67 ($SD\ 0.14$)であった。

【 0 1 2 6 】

また、前記した手順によって炭素繊維構造体の破壊試験を行ったところ、超音波印加 30 分後の初期平均繊維長 (D_{50}) は、 $12.8\ \mu\text{m}$ であったが、超音波印加 500 分後の平均繊維長 (D_{50}) は、 $6.7\ \mu\text{m}$ とほぼ半分の長さとなり、炭素繊維構造体において微細炭素繊維に多くの切断が生じたことが示された。しかしながら、超音波印加 500 分後の粒状部の平均径 (D_{50}) を、超音波印加 30 分後の初期平均径 (D_{50}) と対比したところ、その変動(減少)割合は、わずか 4.8% であり、測定誤差等を考慮すると、微細炭素繊維に多くの切断が生じた負荷条件下でも、切断粒状部自体はほとんど破壊されることなく、繊維相互の結合点として機能していることが明らかとなった。

【 0 1 2 7 】

なお、合成例 1 で測定した各種物性値を表 1 及び 2 にまとめた。

【 0 1 2 8 】

【表 1 】

粒度分布 (個)	合成例 1
$50\ \mu\text{m}$ 未満	49
$50\sim 60\ \mu\text{m}$ 未満	41
$60\sim 70\ \mu\text{m}$ 未満	34
$70\sim 80\ \mu\text{m}$ 未満	32
$80\sim 90\ \mu\text{m}$ 未満	16
$90\sim 100\ \mu\text{m}$ 未満	12
$100\sim 110\ \mu\text{m}$ 未満	7
$110\ \mu\text{m}$ 以上	16
円相当平均径	$72.8\ \mu\text{m}$

【 0 1 2 9 】

【表 2 】

	合成例 1
円相当平均径	$72.8\ \mu\text{m}$
高密度	0.0032g/cm^3
ID/IG 比	0.090
TG燃焼温度	786°C
(002)面間隔	3.383 \AA
粉体抵抗値 (at 0.5g/cm^3)	$0.0173\ \Omega\cdot\text{cm}$
粉体抵抗値 (at 0.8g/cm^3)	$0.0096\ \Omega\cdot\text{cm}$
粉体抵抗値 (at 0.9g/cm^3)	$0.0083\ \Omega\cdot\text{cm}$
復元後の密度	$0.25\ \text{g/cm}^3$

合成例 2

生成炉からの排ガスの一部を循環ガスとして使用し、この循環ガス中に含まれるメタン等の炭素化合物を、新鮮なトルエンと共に、炭素源として使用して、CVD法により微細炭素繊維を合成した。

【 0 1 3 0 】

合成は、触媒としてフェロセン及びチオフェンの混合物を使用し、水素ガスの還元雰囲気で行った。新鮮な原料ガスとして、トルエン、触媒を水素ガスとともに予熱炉にて 38

0 に加熱した。一方、生成炉の下端より取り出された排ガスの一部を循環ガスとし、その温度を 380 に調整した上で、前記した新鮮な原料ガスの供給路途中にて混合して、生成炉に供給した。

【0131】

なお、使用した循環ガスにおける組成比は、体積基準のモル比で CH_4 7.5%、 C_6H_6 0.3%、 C_2H_2 0.7%、 C_2H_6 0.1%、 CO 0.3%、 N_2 3.5%、 H_2 87.6% であり、新鮮な原料ガスとの混合によって、生成炉へ供給される原料ガス中におけるメタンとベンゼンとの混合モル比 $\text{CH}_4 / \text{C}_6\text{H}_6$ (なお、新鮮な原料ガス中のトルエンは予熱炉での加熱によって、 $\text{CH}_4 : \text{C}_6\text{H}_6 = 1 : 1$ に 100% 分解したものととして考慮した。) が、3.44 となるように、混合流量を調整された。

10

【0132】

なお、最終的な原料ガス中には、混合される循環ガス中に含まれていた、 C_2H_2 、 C_2H_6 および CO も炭素化合物として当然に含まれているが、これらの成分は、いずれもごく微量であり、実質的に炭素源としては無視できるものであった。

【0133】

そして、合成例 1 と同様に、生成炉において、1250 で熱分解して、炭素繊維構造体 (第一中間体) を得た。

【0134】

なお、この炭素繊維構造体 (第一中間体) を製造する際に用いられた生成炉の構成は、円筒状の衝突部 3 が無い以外は、図 8 に示す構成と同様のものであり、また反応炉への原料ガス導入速度は、合成例 1 と同様に、1850 NL / min 、圧力は 1.03 atm とした。

20

【0135】

第一中間体をトルエン中に分散して電子顕微鏡用試料調製後に観察したところ、その SEM および TEM 写真は図 1、2 に示す合成例 1 のものとほぼ同様のものであった。

【0136】

上記のようにして合成された第一中間体をアルゴン中で 900 で焼成して、タールなどの炭化水素を分離し、第二中間体を得た。この第二中間体のラマン分光測定の結果は 0.83 であった。

【0137】

さらにこの第二中間体をアルゴン中で 2600 で高温熱処理し、得られた炭素繊維構造体の集合体を気流粉砕機にて粉砕し、本発明に係る炭素繊維構造体を得た。

30

【0138】

得られた炭素繊維構造体をトルエン中に超音波で分散して電子顕微鏡用試料調製後に観察した SEM および TEM 写真は、図 3、4 に示す合成例 1 のものとほぼ同様のものであった。

【0139】

また、得られた炭素繊維構造体をそのまま電子顕微鏡用試料ホルダーに載置して観察し粒度分布を調べた。得られた結果を表 3 に示す。

【0140】

さらに高温熱処理前後において、炭素繊維構造体の X 線回折およびラマン分光分析を行い、その変化を調べたところ、図 6 および 7 に示す合成例 1 の結果とほぼ同様のものであった。

40

【0141】

また、得られた炭素繊維構造体の円相当平均径は、75.8 μm 、高密度は 0.004 g / cm^3 、ラマン I_D / I_G 比値は 0.086、TG 燃焼温度は 807、面間隔は 3.386 \AA 、粉体抵抗値は 0.0077 $\cdot \text{cm}$ 、還元後の密度は 0.26 g / cm^3 であった。

【0142】

さらに炭素繊維構造体における粒状部の粒径は平均で、349.5 nm (SD 180.

50

1 nm) であり、炭素繊維構造体における微細炭素繊維の外径の 5.8 倍となる大きさであった。また粒状部の円形度は、平均値で 0.69 (SD 0.15) であった。

【0143】

また、前記した手順によって炭素繊維構造体の破壊試験を行ったところ、超音波印加 30 分後の初期平均繊維長 (D_{50}) は、 $12.4 \mu\text{m}$ であったが、超音波印加 500 分後の平均繊維長 (D_{50}) は、 $6.3 \mu\text{m}$ とほぼ半分の長さとなり、炭素繊維構造体において微細炭素繊維に多くの切断が生じたことが示された。しかしながら、超音波印加 500 分後の粒状部の平均径 (D_{50}) を、超音波印加 30 分後の初期平均径 (D_{50}) と対比したところ、その変動(減少)割合は、わずか 4.2% であり、測定誤差等を考慮すると、微細炭素繊維に多くの切断が生じた負荷条件下でも、切断粒状部自体はほとんど破壊

10

【0144】

なお、合成例 2 で測定した各種物性値を表 3 及び 4 にまとめた。

【0145】

【表 3】

粒度分布 (個)	合成例 2
50 μm 未満	48
50~60 μm 未満	39
60~70 μm 未満	33
70~80 μm 未満	30
80~90 μm 未満	12
90~100 μm 未満	15
100~110 μm 未満	3
110 μm 以上	18
円相当平均径	75.8 μm

20

【0146】

【表 4】

	合成例 2
円相当平均径	75.8 μm
高密度	0.004 g/cm^3
ID/IG 比	0.086
TG 燃焼温度	807 $^{\circ}\text{C}$
(002) 面間隔	3.386 \AA
粉体抵抗値 (at 0.5 g/cm^3)	0.0161 $\Omega \cdot \text{cm}$
粉体抵抗値 (at 0.8 g/cm^3)	0.0089 $\Omega \cdot \text{cm}$
粉体抵抗値 (at 0.9 g/cm^3)	0.0077 $\Omega \cdot \text{cm}$
復元後の密度	0.26 g/cm^3

30

40

実施例 1 ~ 6

表 5 に示す配合にて、ポリカーボネート樹脂 (バンライト L-1225 L、帝人化成 (株) 製) あるいはポリアミド樹脂 (レオナ 1300 S、旭化成 (株) 製) と合成例 1 にて合成した炭素繊維構造体を、ペント式二軸押し出し機 (TEM35、東芝機械 (株) 製) にて溶融混合し、ペレットを製造した。得られたペレットを、120 で 10 時間乾燥した後、所定の成形条件で射出成形して試験片を得た。この試験片を用いて体積抵抗率及び熱伝導率を測定した。その結果を表 5 に示す。

【0147】

【表 5】

質量部	実施例					
	1	2	3	4	5	6
ポリカーボネート	69	60	50			
ポリアミド				69	60	50
合成例 1 の炭素繊維構造体	31	40	50	31	40	50
体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.6×10^0	1.1×10^0	4.1×10^{-1}	2.1×10^0	1.0×10^0	5.3×10^{-1}
熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	3.9	4.3	5.8	4.1	4.8	6.1

10

実施例 7 ~ 12

実施例 1 ~ 6 において使用した、合成例 1 にて合成した炭素繊維構造体を、合成例 2 にて合成した炭素繊維構造体に置き換えること以外は実施例 1 ~ 6 と同様に試験片を得た。この試験片を用いて体積抵抗率及び熱伝導率を測定した。その結果を表 6 に示す。

【 0 1 4 8 】

【表 6】

20

質量部	実施例					
	7	8	9	10	11	12
ポリカーボネート	69	60	50			
ポリアミド				69	60	50
合成例 2 の炭素繊維構造体	31	40	50	31	40	50
体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.2×10^0	9.8×10^{-1}	3.5×10^{-1}	1.1×10^0	9.5×10^{-1}	3.3×10^{-1}
熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	3.9	4.4	5.9	4.2	4.8	6.2

30

比較例 1 ~ 6

実施例 1 ~ 6 において使用した、合成例 1 にて合成した炭素繊維構造体を、カーボンブラック (# 3350B、三菱化学(株)製) に置き換えること以外は実施例 1 ~ 6 と同様に試験片を得た。この試験片を用いて体積抵抗率及び熱伝導率を測定した。その結果を表 7 に示す。

【 0 1 4 9 】

40

【表 7】

質量部	比較例					
	1	2	3	4	5	6
ポリカーボネート	69	60	50			
ポリアミド				69	60	50
カーボンブラック	31	40	50	31	40	50
体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	9.1×10^6	9.5×10^5	8.1×10^5	9.7×10^6	7.8×10^5	9.2×10^5
熱伝導率 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)	0.21	0.28	0.36	0.22	0.35	0.40

10

【図面の簡単な説明】

【0150】

【図1】本発明の複合材料に用いる炭素繊維構造体の第一中間体のSEM写真である。

【図2】本発明の複合材料に用いる炭素繊維構造体の第一中間体のTEM写真である。

【図3】本発明の複合材料に用いる炭素繊維構造体のSEM写真である。

【図4】(a)(b)は、それぞれ本発明の複合材料に用いる炭素繊維構造体のTEM写真である。 20

【図5】本発明の複合材料に用いる炭素繊維構造体のSEM写真である。

【図6】本発明の複合材料に用いる炭素繊維構造体および該炭素繊維構造体の中間体のX線回折チャートである。

【図7】本発明の複合材料に用いる炭素繊維構造体および該炭素繊維構造体の中間体のラマン分光分析チャートである。

【図8】本発明の実施例において炭素繊維構造体の製造に用いた生成炉の概略構成を示す図面である。

【符号の説明】

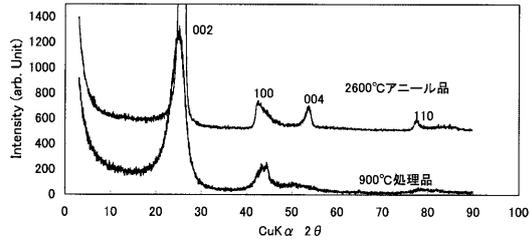
【0151】

- 1 生成炉
- 2 導入ノズル
- 3 衝突部
- 4 原料ガス供給口
- a 導入ノズルの内径
- b 生成炉の内径
- c 衝突部の内径
- d 生成炉の上端から原料混合ガス導入口までの距離
- e 原料混合ガス導入口から衝突部の下端までの距離
- f 原料混合ガス導入口から生成炉の下端までの距離

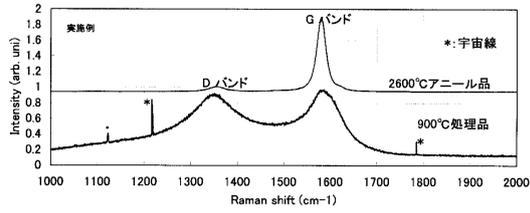
30

40

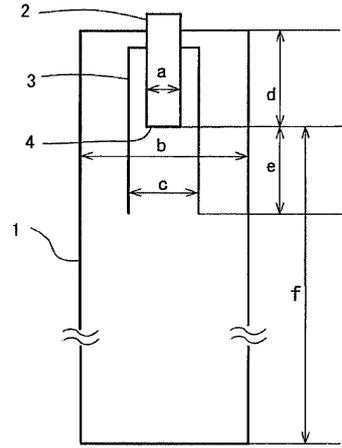
【 図 6 】



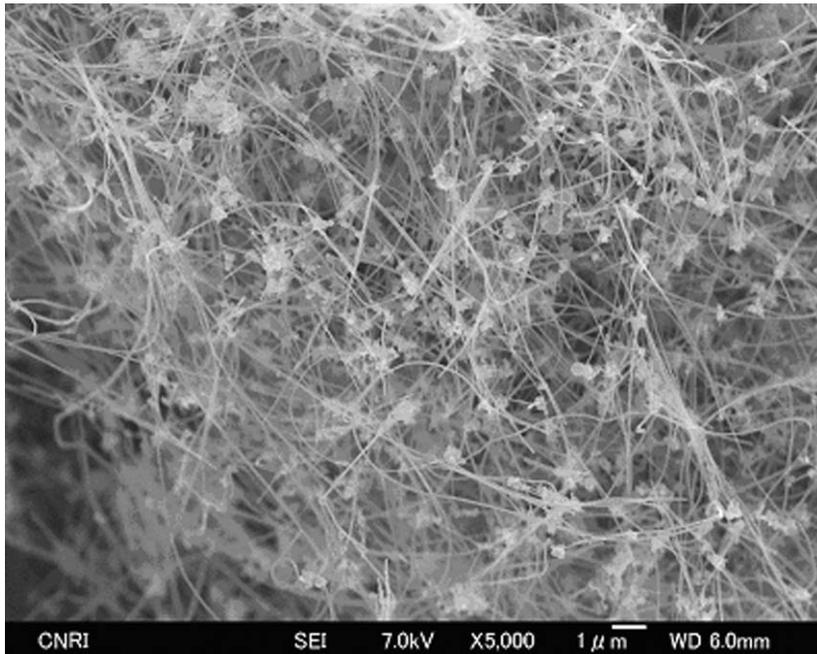
【 図 7 】



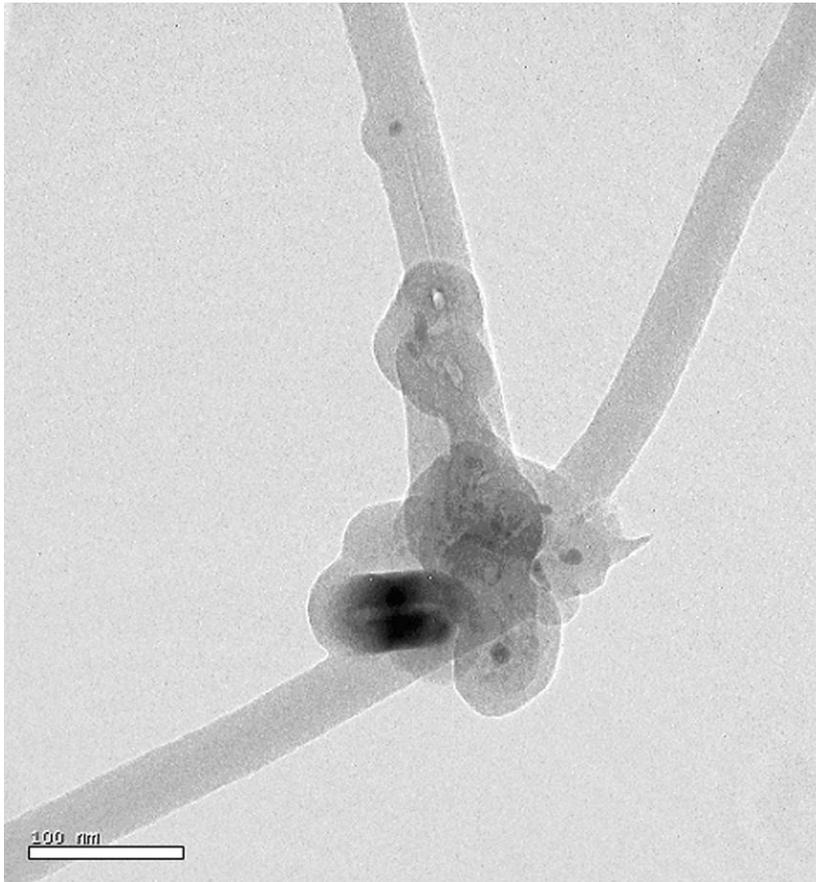
【 図 8 】



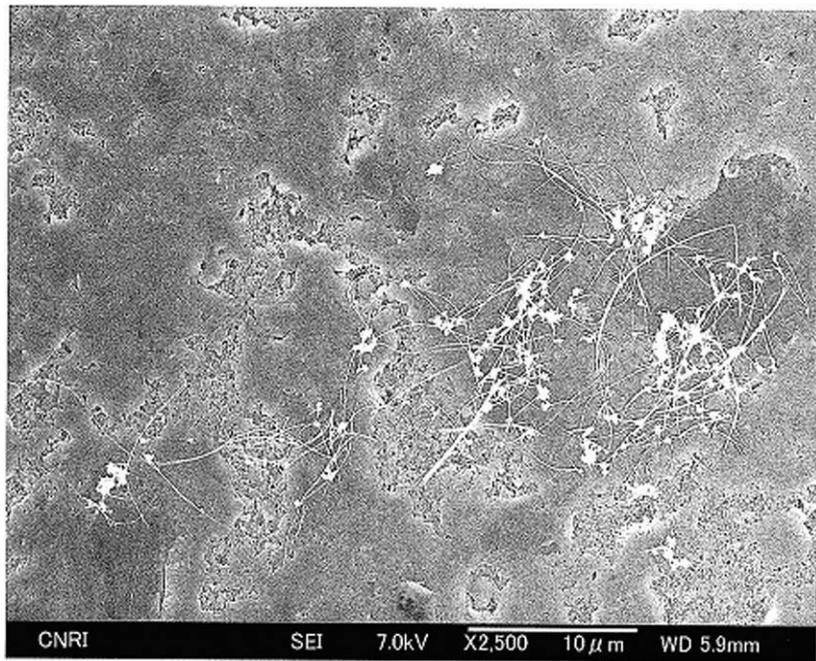
【 図 1 】



【 図 2 】

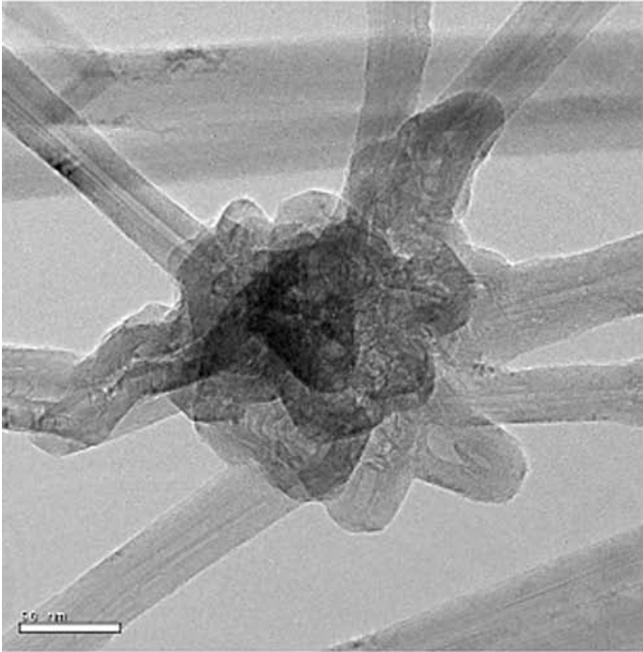


【 図 3 】

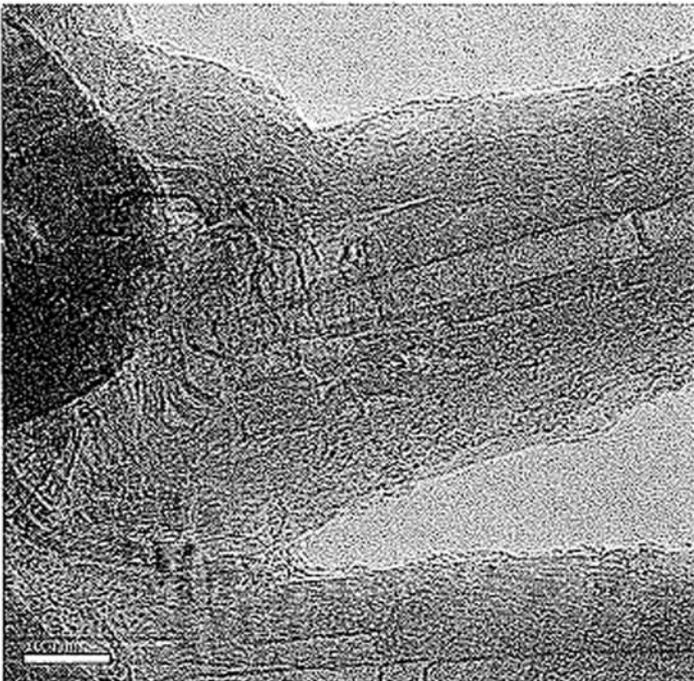


【 図 4 】

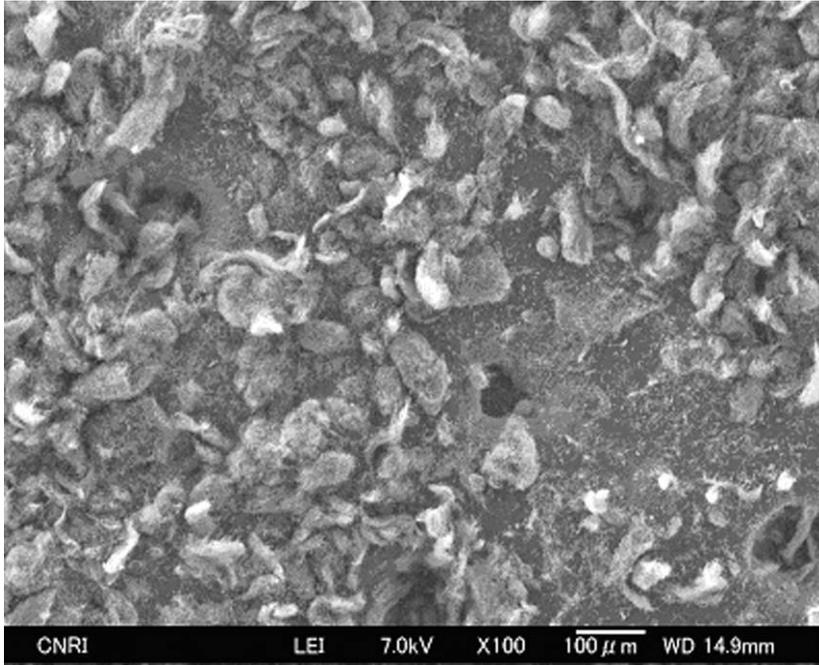
(a)



(b)



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 塚田 高行
東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産ナノテク研究所内
- (72)発明者 単 佳義
東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産ナノテク研究所内
- (72)発明者 大久保 毅
東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産ナノテク研究所内

審査官 大熊 幸治

- (56)参考文献 特開2004-176244(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/00 - 5/24
D01F 9/08 - 9/32
C01B 31/02