



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2010년09월03일  
(11) 등록번호 10-0980186  
(24) 등록일자 2010년08월30일

(51) Int. Cl.  
D01F 9/127 (2006.01) D06M 15/03 (2006.01)  
D06M 15/09 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-7021783  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년02월28일  
심사청구일자 2007년09월21일  
(85) 번역문제출일자 2007년09월21일  
(65) 공개번호 10-2007-0108255  
(43) 공개일자 2007년11월08일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/303793  
(87) 국제공개번호 WO 2006/100877  
국제공개일자 2006년09월28일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2005-00082777 2005년03월22일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP14266170 A\*  
JP16176244 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤  
일본 105-0011 도쿄도 미나토구 시바코엔 2초메 4반 1교  
(72) 발명자  
한다, 고이찌  
일본 100-0004 도쿄도 치요다구 오테마치 1초메 2반 1교가부시키키가이샤 북산 나노테크 켄큐쇼 내 수비안토로  
일본 100-0004 도쿄도 치요다구 오테마치 1초메 2반 1교가부시키키가이샤 북산 나노테크 켄큐쇼 내 (뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
이중희, 장수길

전체 청구항 수 : 총 15 항

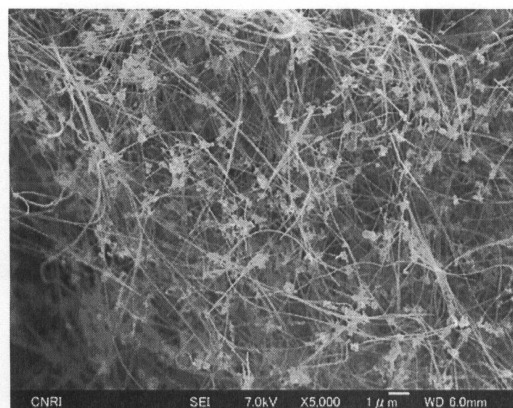
심사관 : 최중환

**(54) 탄소 섬유 결합체 및 이것을 이용한 복합 재료**

**(57) 요약**

본 발명은 외경 15 내지 100 nm의 탄소 섬유로 구성되는 3차원 네트워크 형상의 탄소 섬유 구조체로서 상기 탄소 섬유가 복수개 뻗어나가는 양태로 상기 탄소 섬유를 서로 결합하는 입상부를 갖는 탄소 섬유 구조체에 이 탄소 섬유 구조체를 결합하기 위한 결합제를 첨가하여 탄소 섬유 결합체를 얻는다. 복합 재료용 충전제로서 바람직한 물성을 갖는 특수한 구조의 미세 탄소 섬유 구조체를 양호한 취급성으로 제공할 수 있다. 상기 탄소 섬유 결합체를 전체의 0.1 내지 30 질량%의 비율로 매트릭스 중에 배합함으로써 복합 재료를 얻을 수 있다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**쯔까다, 다카유키**

일본 100-0004 도쿄도 치요다구 오테마치 1쵸메 2  
반 1고가부시키가이샤 붓산 나노테크 켄큐쇼 내

**샨, 지아이**

일본 100-0004 도쿄도 치요다구 오테마치 1쵸메 2  
반 1고가부시키가이샤 붓산 나노테크 켄큐쇼 내

**오쿠보, 쯔요시**

일본 100-0004 도쿄도 치요다구 오테마치 1쵸메 2  
반 1고가부시키가이샤 붓산 나노테크 켄큐쇼 내

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

탄소 섬유 구조체에 상기 탄소 섬유 구조체를 결합하기 위한 결합제를 첨가하여 이루어지는 탄소 섬유 결합체로서, 상기 탄소 섬유 구조체가 외경 15 내지 100 nm의 탄소 섬유로 구성되는 3차원 네트워크 형상의 탄소 섬유 구조체이고, 상기 탄소 섬유 구조체는 상기 탄소 섬유가 복수개 뻗어나가는 양태로 상기 탄소 섬유를 서로 결합하는 입상부를 갖고 있으며, 상기 입상부가 상기 탄소 섬유의 성장 과정에서 형성되어 이루어지고, 상기 탄소 섬유의 외경의 1.3 내지 250 배의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 결합체.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 결합제를 0.2 내지 50 질량% 첨가하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 결합체.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소 섬유 구조체는 면적 기준의 원 상당 평균 직경이 50 내지 100  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 결합체.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소 섬유 구조체는 부피 밀도가 0.0001 내지 0.05  $\text{g}/\text{cm}^3$ 인 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 결합체.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소 섬유 구조체는 라만 분광 분석법으로 측정되는  $I_D/I_G$ 가 0.2 이하인 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 결합체.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소 섬유 구조체는 공기 중에서의 연소 개시 온도가 750  $^{\circ}\text{C}$  이상인 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 결합체.

### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소 섬유 구조체는 탄소원으로서 분해 온도가 다른 적어도 2개 이상의 탄소 화합물을 이용하여 생성된 것인 탄소 섬유 결합체.

### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소 섬유 구조체는 탄소원으로서 탄소 화합물 및 촉매의 혼합액을 증발시키고, 캐리어 가스에 의해 반응로에 도입하고, 800 내지 1300 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 열분해하여 얻어지는 것인 탄소 섬유 결합체.

### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 기재된 탄소 섬유 결합체를 전체의 0.1 내지 30 질량%의 비율로 매트릭스 중에 배합한 것을 특징으로 하는 복합 재료.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 매트릭스가 적어도 유기 중합체를 포함하는 것인 복합 재료.

### 청구항 11

제9항에 있어서, 상기 매트릭스가 적어도 무기 재료를 포함하는 것인 복합 재료.

### 청구항 12

제9항에 있어서, 상기 매트릭스가 적어도 금속을 포함하는 것인 복합 재료.

**청구항 13**

제9항에 있어서, 상기 매트릭스 중에 금속 미립자, 실리카, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 카본 블랙, 유리 섬유 및 탄소 섬유로 이루어지는 균으로부터 선택된 1종 이상의 충전제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 탄소 섬유 결합체에서, 결합체에 의해 응집 상태에 있는 탄소 섬유 구조체는 상기 탄소 섬유 결합체가 매트릭스 중에 첨가될 때, 결합체가 용해됨으로써 재해체되어 매트릭스 중에 분산되는 것인 탄소 섬유 결합체.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 상기 탄소 섬유 구조체에 있어서, 상기 입상부와 상기 탄소 섬유가 탄소 원자를 포함하는 구조로 연속되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 결합체.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 특수 구조를 갖는 미세 탄소 섬유 구조체와 결합체로 이루어지는 탄소 섬유 결합체 및 매트릭스 중에 상기 미세 탄소 섬유 결합체를 배합하여 이루어지는 복합 재료에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 단독의 소재에서는 얻어지지 않는 특성을 얻기 위해서 소재의 복합이 행해지고 있다. 종래, 복합 재료로는 유리 섬유 강화 플라스틱이 널리 이용되고 있었지만, 탄소 섬유가 개발되고, 탄소 섬유로 보강한 섬유 보강 플라스틱(CFRP)이 개발된 후, 특히 복합 재료가 일반적이 되었다.

[0003] 이들 재료는 스포츠 용품 등에 널리 이용될 뿐만 아니라, 항공기용의 경량 및 고강도·고탄성률의 구조 재료로서 주목받게 되었다. 그 후, 복합 재료에는 섬유 보강 재료뿐만 아니라, 미립자 보강의 재료도 포함되게 되었다. 또한, 강도나 내열성 등이 중요시되는 구조 재료에 추가로, 전기·전자 특성, 광학 특성, 화학 특성에 착안하는 기능 재료도 복합 재료로서 취급되고 있다.

[0004] 한편, 전자 기기의 보급에 따라, 전자 부품으로부터 발생하는 노이즈가 주변 기기에 영향을 주는 전파 장애나, 정전기에 의한 오작동 등의 트러블이 증대되어 큰 문제가 되고 있다. 이들 문제의 해결을 위해, 이 분야에서는 도전성이나 제동성이 우수한 재료가 요구되고 있다.

[0005] 종래부터 도전성이 부족한 고분자 재료에서는 도전성이 높은 충전제(filler) 등을 배합함으로써, 도전성 기능을 부여시킨 도전성 고분자 재료가 널리 이용되고 있다. 도전성 충전제로는 금속 섬유 및 금속 분말, 카본 블랙, 탄소 섬유 등이 일반적으로 이용되고 있지만, 금속 섬유 및 금속 분말을 도전성 충전제로서 이용한 경우, 내식성이 떨어지고, 기계적 강도가 얻어지기 어렵다는 결점이 있다. 한편, 탄소 섬유를 도전성 충전제로서 사용하는 경우, 일반적인 보강용 탄소 섬유에서는 원하는 강도, 탄성률은 어느 정도의 양을 배합함으로써 달성할 수 있지만, 도전성에 관해서는 불충분하고, 원하는 도전성을 얻고자 하면 고충전을 필요로 하기 때문에, 원래 수지 본래의 물성을 저하시킨다. 또한, 탄소 섬유에서는 섬유 직경이 미세한 쪽이 동량의 섬유를 가한 경우에 매트릭스 수지와 섬유 사이의 접촉 면적이 커지기 때문에 도전성 부여 효과가 우수하다는 것이 기대된다.

[0006] 탄소 섬유는 현재 최종 필라멘트에서 탄소 원자의 이방성 시트의 양호한 배향이 확보되도록 주의 깊게 유지된 인장력하에서 전구 물질인 유기 중합체, 특히 셀룰로오스 또는 폴리아크릴로니트릴의 연속 필라멘트를 제어하여 열 분해함으로써 제조되고 있으며, 탄화에서의 질량 손실이나 탄화 속도가 느리다는 점 등 때문에 고가가 된다.

[0007] 또한, 최근 탄소 섬유에 관한 별도의 것으로서, 카본나노튜브(이하, "CNT"라고도 함)로 대표되는 카본나노 구조체 등의 미세 탄소 섬유가 주목받고 있다.

- [0008] 카본나노 구조체를 구성하는 흑연층은 통상적으로는 규칙적인 육원환 배열 구조를 갖고, 그 특이한 전기적 성질과 함께, 화학적, 기계적 및 열적으로 안정적인 성질을 갖는 물질이다. 따라서, 예를 들면 각종 수지, 세라믹, 금속 등의 고체 재료, 또는 연료유, 윤활제 등의 액체 재료 중에, 이러한 미세 탄소 섬유를 분산 배합함으로써, 상기한 바와 같은 물성을 살릴 수 있으면, 그 첨가제로서의 용도가 기대되게 된다.
- [0009] 그러나 한편으로 이러한 미세 탄소 섬유는 생성 시점에서 이미 덩어리가 되어 버려, 이것을 그대로 사용하면 매트릭스 중에서 분산이 진행되지 않고 성능 불량을 초래할 우려가 있다. 따라서, 수지 등의 매트릭스에 도전성 등의 소정의 특성을 발휘시키고자 하는 경우에는 상당한 첨가량을 필요로 하였다.
- [0010] 특허 문헌 1에는 3.5 내지 70 nm 직경의 탄소 피브릴이 서로 얽힌 응집체로, 그 최장 직경이 0.25 μm 이하이고, 직경이 0.10 내지 0.25 μm인 응집체를 함유하는 수지 조성물이 개시되어 있다. 또한, 특허 문헌 1에서의 실시예 등의 기재로부터 명백한 바와 같이, 이 탄소 피브릴 응집체의 최장 직경, 직경 등의 수치는 수지에 배합하기 전의 응집체의 특성값이다. 또한, 특허 문헌 2에는 50 내지 5000 nm 직경의 탄소 섬유의 응집체이며, 그 섬유끼리의 접점이 탄소질 물질의 탄화물에 의해서 고착된 크기가 5 μm 내지 500 μm의 구조체를 주체로 하는 탄소 섬유 재료를 매트릭스 중에 배합하여 이루어지는 복합체가 개시되어 있다. 이 특허 문헌 2에서도, 구조체의 크기 등의 수치는 수지로 배합하기 전의 특성값이다.
- [0011] 이러한 탄소 섬유 응집체를 이용함으로써, 수지 매트릭스에의 분산성의 향상은 보다 큰 덩어리로 혼합한 경우보다도 어느 정도 기대된다. 그러나 특허 문헌 1에 기재되는 응집체는, 예를 들면 탄소 피브릴을 진동 불밀 등으로 전단력을 가해 분산 처리함으로써 얻어지는 것이지만, 부피 밀도는 높기 때문에, 소량의 첨가로 효율적이고 도전성 등의 특성을 개선하는 첨가제로는 아직 만족스러운 것은 아니었다. 또한, 특허 문헌 2에서 개시되는 탄소 섬유 구조체에서는 섬유끼리의 접촉점의 고착이, 탄소 섬유의 제조 후, 이 탄소 섬유 집합체를 압축 성형하여 섬유끼리의 접촉점을 형성한 상태에서 열 처리하고, 탄소 섬유 표면에 잔류하는 피치 등의 잔류 유기물 또는 결합제로서 첨가된 유기물을 탄화함으로써 형성되는 것이기 때문에, 접촉점의 고착력이 약하고, 그 구조체 자체의 전기적 특성은 매우 양호하다고는 할 수 없었다. 따라서, 수지 등의 매트릭스 중에 배합된 경우에, 용이하게 그 접촉점이 해리되기 때문에 그 구조체 형상을 유지할 수 없게 되고, 예를 들면 소량의 첨가로 양호한 전기적 특성을 발휘하기 위하여, 양호한 도전 경로를 매트릭스 중에 형성하는 것이 곤란하였다. 또한, 접촉점의 고착을 위해 결합제 등을 첨가하여 탄화시키면, 그 접촉점의 부위에만 결합제 등을 부착시키는 것이 곤란하고, 섬유 전체에도 부착하기 때문에, 얻어지는 구조체에서는 섬유 직경이 전체적으로 굵고, 표면 특성이 떨어지는 것만 얻어지게 될 우려가 높은 것이었다.

- [0012] 특허 문헌 1: 일본 특허 제2862578호 공보
- [0013] 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 제2004-119386호 공보

**발명의 상세한 설명**

- [0014] 발명이 해결하고자 하는 과제
- [0015] 본 발명은 복합 재료용 충전제로서 바람직한 물성을 갖는 특수한 구조의 미세 탄소 섬유 구조체와 결합제로 이루어지는 미세 탄소 섬유 결합체, 및 상기 구조체를 매트릭스 중에 포함하는 복합 재료를 제공하는 것이다.
- [0016] 문제를 해결하기 위한 수단
- [0017] 상기 과제를 해결하는 본 발명의 제1 관점은, 탄소 섬유 구조체에 상기 탄소 섬유 구조체를 결합하기 위한 결합제를 첨가하여 이루어지는 탄소 섬유 결합체로서, 상기 탄소 섬유 구조체가 외경 15 내지 100 nm의 탄소 섬유로 구성되는 3차원 네트워크 형상의 탄소 섬유 구조체이고, 상기 탄소 섬유 구조체가 상기 탄소 섬유가 복수개 뻗어나가는 양태로 상기 탄소 섬유를 서로 결합하는 입상부(粒狀部)를 갖고 있으며, 상기 입상부가 상기 탄소 섬유의 성장 과정에서 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 결합체이다.
- [0018] 본 발명은 또한 상기 결합제를 0.2 내지 50 질량% 첨가하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 상기 탄소 섬유 결합체를 나타내는 것이다.
- [0019] 본 발명은 또한 상기 탄소 섬유 구조체가 면적 기준의 원 상당 평균 직경이 50 내지 100 μm인 것을 특징으로 하는 상기 탄소 섬유 결합체를 나타내는 것이다.
- [0020] 본 발명은 추가로 상기 탄소 섬유 구조체가 부피 밀도가 0.0001 내지 0.05 g/cm<sup>3</sup>인 것을 특징으로 하는 상기 탄소 섬유 결합체를 나타내는 것이다.

- [0021] 본 발명은 또한 상기 탄소 섬유 구조체가 라만 분광 분석법으로 측정되는  $I_b/I_g$ 가 0.2 이하인 것을 특징으로 하는 상기 탄소 섬유 결합체를 나타내는 것이다.
- [0022] 본 발명은 또한 상기 탄소 섬유 구조체가 공기 중에서의 연소 개시 온도가 750 °C 이상인 것을 특징으로 하는 상기 탄소 섬유 결합체를 나타내는 것이다.
- [0023] 본 발명은 또한 상기 탄소 섬유의 결합 개소(個所)에서 상기 입상부의 입경이 상기 탄소 섬유의 외경보다도 큰 것을 특징으로 하는 상기 탄소 섬유 결합체를 나타내는 것이다.
- [0024] 본 발명은 또한 상기 탄소 섬유 구조체가 탄소원으로서 분해 온도가 다른 적어도 2개 이상의 탄소 화합물을 이용하여 생성된 것인 상기 탄소 섬유 결합체를 나타내는 것이다.
- [0025] 상기 과제를 해결하는 본 발명의 제2 관점은 상기 제1 관점에 관한 탄소 섬유 결합체를 전체의 0.1 내지 30 질량%의 비율로 매트릭스 중에 배합한 것을 특징으로 하는 복합 재료이다.
- [0026] 본 발명은 또한 매트릭스가 유기 중합체를 포함하는 것인 상기 복합 재료를 나타내는 것이다.
- [0027] 본 발명은 또한 매트릭스가 무기 재료를 포함하는 것인 상기 복합 재료를 나타내는 것이다.
- [0028] 본 발명은 또한 매트릭스가 금속을 포함하는 것인 상기 복합 재료를 나타내는 것이다.
- [0029] 본 발명은 또한 매트릭스 중에 금속 미립자, 실리카, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 카본 블랙, 유리 섬유 및 탄소 섬유로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 충전제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 복합 재료를 나타내는 것이다.
- [0030] 발명의 효과
- [0031] 본 발명에 의해 강도가 높고 밀도가 큰 탄소 섬유 구조체의 결합체가 얻어지고, 전지 전극이나 전기 전도성, 전파 차폐성, 열전도성 등이 우수한 기능 재료, 강도가 높은 구조 재료 등으로서 유용한 복합 재료에 이용할 수 있다.

**실시예**

- [0144] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 자세히 설명하지만, 이하의 실시예는 본 발명의 이해와 설명을 용이하게 하기 위해서 예시된 것이며, 본 발명은 이들 실시예에 어떤식으로든 한정되는 것은 아니다.
- [0145] 또한, 이하에서 각 물성값은 다음과 같이 하여 측정하였다.
- [0146] <면적 기준의 원 상당 평균 직경>
- [0147] 우선, 분쇄품의 사진을 SEM에서 촬영한다. 얻어진 SEM 사진에서 탄소 섬유 구조체의 윤곽이 명료한 것만을 대상으로 하고, 탄소 섬유 구조체가 무너져 있는 것은 윤곽이 불명료하기 때문에 대상으로 하지 않았다. 1 시야에서 대상으로 할 수 있는 탄소 섬유 구조체(60 내지 80개 정도)는 전부 이용하고, 3 시야에서 약 200개의 탄소 섬유 구조체를 대상으로 하였다. 대상이 된 각 탄소 섬유 구조체의 윤곽을 화상 해석 소프트웨어 WinRoof(상품명, 미타니 쇼지 가부시끼가이샤제)를 이용하여 덧그려서, 윤곽 내의 면적을 구하고, 각 섬유 구조체의 원 상당 직경을 계산하여, 이것을 평균화하였다.
- [0148] <부피 밀도의 측정>
- [0149] 내경 70 mm에서 분산관이 부착된 투명 원통에 1 g 분체를 충전하고, 압력 0.1 MPa, 용량 1.3 ℓ의 공기를 분산관 하부로부터 보내어 분체를 분출하여 자연 침강시킨다. 5회 분출한 시점에서 침강 후의 분체층의 높이를 측정한다. 이 때 측정 개소는 6개소로 잡고, 6개소의 평균을 구한 후, 부피 밀도를 산출하였다.
- [0150] <라만 분광 분석>
- [0151] 호리바 조반이본제 LabRam 800을 이용하고, 아르곤 레이저의 514 nm의 파장을 이용하여 측정하였다.
- [0152] <TG 연소 온도>
- [0153] 맥사이언스제 TG-DTA를 이용하고, 공기를 0.1 ℓ/분의 유속으로 유통시키면서, 10 °C/분의 속도로 승온하고, 연소 거동을 측정하였다. 연소시에 TG는 감량을 나타내고, DTA는 발열 피크를 나타내기 때문에, 발열 피크의 톱 위치를 연소 개시 온도라 정의하였다.



- [0154] <X선 회절>
- [0155] 분말 X선 회절 장치(JDX3532, 닛본 텐시제)를 이용하여 어닐링 처리 후의 탄소 섬유 구조체를 조사하였다. Cu 관구로 40 kV, 30 mA에서 발생시킨 K $\alpha$  선을 이용하고, 면 간격의 측정은 학진법(學振法)(최신 탄소 재료 실험 기술(분석·해석편), 탄소 재료 학회편)에 따라서 실리콘 분말을 내부 표준으로서 이용하였다.
- [0156] <분체 저항 및 복원성>
- [0157] CNT 분체 1 g을 칭량하고, 수지제 다이스(내부 치수 40 L, 10 W, 80 H(mm))에 충전 압축하고, 변위 및 하중을 관측한다. 4 단자법으로 정전류를 흘려, 그 때의 전압을 측정하고, 0.9 g/cm<sup>3</sup>의 밀도까지 측정하면 압력을 해제 하고 복원 후의 밀도를 측정하였다. 분체 저항에 대해서는 0.5, 0.8 및 0.9 g/cm<sup>3</sup>로 압축했을 때의 저항을 측정 하는 것으로 한다.
- [0158] <입상부의 평균 입경, 원형도, 미세 탄소 섬유와의 비>
- [0159] 면적 기준의 원 상당 평균 직경의 측정과 마찬가지로, 우선 탄소 섬유 구조체의 사진을 SEM에서 촬영한다. 얻 어진 SEM 사진에서 탄소 섬유 구조체의 윤곽이 명료한 것만을 대상으로 하고, 탄소 섬유 구조체가 무너져 있는 것은 윤곽이 불명료하기 때문에 대상으로 하지 않았다. 1 시야에서 대상으로 할 수 있는 탄소 섬유 구조체(60 내지 80개 정도)는 전부 이용하고, 3 시야에서 약 200개의 탄소 섬유 구조체를 대상으로 하였다.
- [0160] 대상이 된 각 탄소 섬유 구조체에서 탄소 섬유끼리의 결합점인 입상부를 1개의 입자라고 간주하고, 그 윤곽을 화상 해석 소프트웨어 WinRoof(상품명, 미타니 쇼지 가부시끼가이샤제)를 이용하여 덧그려서, 윤곽 내의 면적을 구하고, 각 입상부의 원 상당 직경을 계산하여, 이것을 평균화하여 입상부의 평균 입경으로 하였다. 또한, 원 형도(R)는 상기 화상 해석 소프트웨어를 이용하여 측정한 윤곽 내의 면적(A)과, 각 입상부의 실측의 윤곽 길이 (L)로부터 하기 수학적 식 1에 의해 각 입상부의 원형도를 구하고 이것을 평균화하였다.
- 수학적 식 1**
- [0161]  $R=A*4\pi/L^2$
- [0162] 또한, 대상이 된 각 탄소 섬유 구조체에서의 미세 탄소 섬유의 외경을 구하고, 이것과 상기 각 탄소 섬유 구조 체의 입상부의 원 상당 직경으로부터, 각 탄소 섬유 구조체에서의 입상부의 크기를 미세 탄소 섬유와의 비로서 구하고, 이것을 평균화하였다.
- [0163] <입상부 사이의 평균 거리>
- [0164] 면적 기준의 원 상당 평균 직경의 측정과 마찬가지로, 우선 탄소 섬유 구조체의 사진을 SEM에서 촬영한다. 얻 어진 SEM 사진에서, 탄소 섬유 구조체의 윤곽이 명료한 것만을 대상으로 하고, 탄소 섬유 구조체가 무너져 있는 것은 윤곽이 불명료하기 때문에 대상으로 하지 않았다. 1 시야에서 대상으로 할 수 있는 탄소 섬유 구조체(60 내지 80개 정도)는 전부 이용하고, 3 시야에서 약 200개의 탄소 섬유 구조체를 대상으로 하였다.
- [0165] 대상이 된 각 탄소 섬유 구조체에서 입상부가 미세 탄소 섬유에 의해서 연결되어 있는 개소를 모두 찾아내고, 이와 같이 미세 탄소 섬유에 의해서 연결되는 인접하는 입상부 사이의 거리(일단의 입상체의 중심부로부터 타단 의 입상체의 중심부까지를 포함시킨 미세 탄소 섬유의 길이)를 각각 측정하고, 이것을 평균화하였다.
- [0166] <탄소 섬유 구조체의 파괴 시험>
- [0167] 뚜껑이 있는 바이알병 중에 넣은 톨루엔 100 ml에 30  $\mu\text{g/ml}$ 의 비율로 탄소 섬유 구조체를 첨가하고, 탄소 섬유 구조체의 분산액 시료를 제조하였다.
- [0168] 이와 같이 하여 얻어진 탄소 섬유 구조체의 분산액 시료에 대하여, 발진 주파수 38 kHz, 출력 150 w의 초음파 세정기((주)에스엔디제, 상품명: USK-3)를 이용하여 초음파를 조사하고, 분산액 시료 중 탄소 섬유 구조체의 변 화를 경시적으로 관찰하였다.
- [0169] 우선 초음파를 조사하고, 30 분 경과 후에, 병 속에서 일정량 2 ml의 분산액 시료를 추출하고, 이 분산액 중 탄 소 섬유 구조체의 사진을 SEM에서 촬영한다. 얻어진 SEM 사진의 탄소 섬유 구조체 중에서의 미세 탄소 섬유(적 어도 일단부가 입상부에 결합하고 있는 미세 탄소 섬유)를 임의로 200개를 선출하고, 선출된 각 미세 탄소 섬유 의 길이를 측정하고, D<sub>50</sub> 평균값을 구하고, 이것을 초기 평균 섬유 길이로 하였다.

- [0170] 한편, 얻어진 SEM 사진의 탄소 섬유 구조체 중에서의 탄소 섬유끼리의 결합점인 입상부를 임의로 200개를 선출하고, 선출된 각 입상부를 각각 1개의 입자라고 간주하고 그 윤곽을 화상 해석 소프트웨어 WinRoof(상품명, 미타니 쇼지 가부시끼가이샤제)를 이용하여 덧그려서, 윤곽 내의 면적을 구하고, 각 입상부의 원 상당 직경을 계산하여, 이  $D_{50}$  평균값을 구하였다. 그리고 얻어진  $D_{50}$  평균값을 입상부의 초기 평균 직경으로 하였다.
- [0171] 그 후, 일정 시간마다 상기와 마찬가지로 병 속에서 일정량 2 ml의 분산액 시료를 추출하고, 이 분산액 중 탄소 섬유 구조체의 사진을 SEM에서 촬영하고, 이 얻어진 SEM 사진의 탄소 섬유 구조체 중에서의 미세 탄소 섬유의  $D_{50}$  평균 길이 및 입상부의  $D_{50}$  평균 직경을 상기와 마찬가지로 하여 구하였다.
- [0172] 그리고 산출되는 미세 탄소 섬유의  $D_{50}$  평균 길이가 초기 평균 섬유 길이의 약 절반이 된 시점(본 실시예에서는 초음파를 조사하고, 500 분 경과 후)에서의 입상부의  $D_{50}$  평균 직경을 초기 평균 직경과 대비하여 그 변동 비율(%)을 조사하였다.
- [0173] <표면 저항률>
- [0174] 얻어진 시험편을 4 탐침식 저항률계(로레스터 GP, 미쯔비시 가가꾸제)를 이용하여 도막 표면 9개소의 저항( $\Omega$ )을 측정하고, 표면 저항률( $\Omega/cm^2$ )로 환산하여 평균값을 산출하였다.
- [0175] 합성예 1
- [0176] CVD법에 의해서 톨루엔을 원료로서 탄소 섬유 구조체를 합성하였다.
- [0177] 촉매로서 페로센 및 티오펜의 혼합물을 사용하고, 수소 가스의 환원 분위기에서 행하였다. 톨루엔, 촉매를 수소 가스와 함께 380 °C로 가열하고, 생성로에 공급하고 1250 °C에서 열 분해하여, 탄소 섬유 구조체(제1 중간체)를 얻었다.
- [0178] 또한, 이 탄소 섬유 구조체(제1 중간체)를 제조할 때에 이용된 생성로의 개략 구성을 도 8에 도시한다. 도 8에 도시한 바와 같이, 생성로 (1)은 그 상단부에 상기한 바와 같은 톨루엔, 촉매 및 수소 가스를 포함하는 원료 혼합 가스를 생성로 (1) 내에 도입하는 도입 노즐 (2)를 가지며, 또한 이 도입 노즐 (2)의 외측쪽에는 원통상의 충돌부 (3)이 설치되어 있다. 이 충돌부 (3)은 도입 노즐 (2)의 하단에 위치하는 원료 가스 공급구 (4)로부터 반응로 내에 도출되는 원료 가스의 흐름에 간섭할 수 있도록 되어 있다. 또한, 이 실시예에서 이용된 생성로 (1)에서는 도입 노즐 (2)의 내경 a, 생성로 (1)의 내경 b, 통상의 충돌부 (3)의 내경 c, 생성로 (1)의 상단으로부터 원료 혼합 가스 도입구 (4)까지의 거리 d, 원료 혼합 가스 도입구 (4)로부터 충돌부 (3)의 하단까지의 거리 e, 원료 혼합 가스 도입구 (4)로부터 생성로 (1)의 하단까지의 거리를 f로 하면, 각각의 치수비는 대략 a:b:c:d:e:f=1.0:3.6:1.8:3.2:2.0:21.0으로 형성되어 있었다. 또한, 반응로에의 원료 가스 도입 속도는 1850 NL/분, 압력은 1.03 atm으로 하였다.
- [0179] 상기한 바와 같이 하여 합성된 중간체를 질소 중에서 900 °C에서 소성하여 타르 등의 탄화수소를 분리하고, 제2 중간체를 얻었다. 이 제2 중간체의 라만 분광 측정의 R값은 0.98이었다. 또한, 이 제1 중간체를 톨루엔 중에 분산하여 전자 현미경용 시료 제조 후에 관찰한 SEM 및 TEM 사진을 도 1, 2에 도시한다.
- [0180] 또한 이 제2 중간체를 아르곤 중에서 2600 °C에서 고온 열 처리하고, 얻어진 탄소 섬유 구조체의 집합체를 기류 분쇄기로 분쇄하고, 본 발명에서 이용되는 탄소 섬유 구조체를 얻었다.
- [0181] 얻어진 탄소 섬유 구조체를 톨루엔 중에 초음파로 분산하여 전자 현미경용 시료 제조 후에 관찰한 SEM 및 TEM 사진을 도 3, 4에 도시한다.
- [0182] 또한, 얻어진 탄소 섬유 구조체를 그대로 전자 현미경용 시료 홀더에 얹어 놓고 관찰한 SEM 사진을 도 5에, 또한 그 입도 분포를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0183] 또한 고온 열 처리 전후에, 탄소 섬유 구조체의 X선 회절 및 라만 분광 분석을 하고, 그 변화를 조사하였다. 결과를 도 6 및 7에 도시한다.
- [0184] 또한, 얻어진 탄소 섬유 구조체의 원 상당 평균 직경은 72.8  $\mu m$ , 부피 밀도는 0.0032 g/cm<sup>3</sup>, 라만  $I_D/I_G$  비의 값은 0.090, TG 연소 온도는 786 °C, 면 간격은 3.383  $\Omega$ , 분체 저항값은 0.0083  $\Omega \cdot cm$ , 복원 후의 밀도는 0.25 g/cm<sup>3</sup>였다.
- [0185] 또한 탄소 섬유 구조체에서의 입상부의 입경은 평균으로 443 nm(SD 207nm)이고, 탄소 섬유 구조체에서의 미세



탄소 섬유의 외경의 7.38배가 되는 크기였다. 또한 입상부의 원형도는 평균값으로 0.67(SD 0.14)이었다.

[0186] 또한, 상기한 절차에 의해서 탄소 섬유 구조체의 파괴 시험을 행한 바, 초음파 인가 30 분 후의 초기 평균 섬유 길이(D<sub>50</sub>)는 12.8 μm였지만, 초음파 인가 500 분 후의 평균 섬유 길이(D<sub>50</sub>)는 6.7 μm로 거의 절반의 길이가 되어, 탄소 섬유 구조체에서 미세 탄소 섬유에 많은 절단이 발생한 것이 나타났다. 그러나 초음파 인가 500 분 후의 입상부의 평균 직경(D<sub>50</sub>)을 초음파 인가 30 분 후의 초기 평균 직경(D<sub>50</sub>)과 대비한 바, 그 변동(감소) 비율은 겨우 4.8 %이고, 측정 오차 등을 고려하면, 미세 탄소 섬유에 많은 절단이 발생한 부하 조건하에서도, 절단 입상부 자체는 거의 파괴되지 않고, 섬유끼리의 결합점으로서 기능하고 있는 것이 분명해졌다.

[0187] 또한, 합성에 1에서 측정된 각종 물성값을 하기 표 1, 2에 통합하였다.

표 1

입도분포(개)	합성에 1
50 μm 미만	49
50 μm ~ 60 μm 미만	41
60 μm ~ 70 μm 미만	34
70 μm ~ 80 μm 미만	32
80 μm ~ 90 μm 미만	16
90 μm ~ 100 μm 미만	12
100 μm ~ 110 μm 미만	7
110 μm 이상	16
원상당 평균 직경	72.8 μm

[0188]

표 2

	합성에 1
원상당 평균 직경	72.8 μm
부피 밀도	0.0032g/cm <sup>3</sup>
I <sub>b</sub> /I <sub>0</sub> 비	0.090
TC 연소 온도	786℃
(OO2)면 간격	3.383A
분체 저항 값 (0.5g/cm <sup>3</sup> 에서)	0.0173Ω·cm
분체 저항 값 (0.8g/cm <sup>3</sup> 에서)	0.0096Ω·cm
분체 저항 값 (0.9g/cm <sup>3</sup> 에서)	0.0083Ω·cm
복원 후의 밀도	0.25g/cm <sup>3</sup>

[0189]

[0190] 합성에 2

[0191] 생성로로부터의 배기 가스의 일부를 순환 가스로서 사용하고, 이 순환 가스 중에 포함되는 메탄 등의 탄소 화합물을 신선한 톨루엔과 함께, 탄소원으로서 사용하여 CVD법에 의해 미세 탄소 섬유를 합성하였다.

[0192] 합성은 촉매로서 페로센 및 티오펜의 혼합물을 사용하고, 수소 가스의 환원 분위기로 행하였다. 신선한 원료 가스로서 톨루엔, 촉매를 수소 가스와 동시에 예열로에서 380℃로 가열하였다. 한편, 생성로의 하단으로부터 취출된 배기 가스의 일부를 순환 가스로 하고, 그 온도를 380℃로 조정된 후에, 상기한 신선한 원료 가스의 공급로 도중에 혼합하여 생성로에 공급하였다.

[0193] 또한, 사용한 순환 가스에서의 조성비는 부피 기준의 몰비로 CH<sub>4</sub> 7.5 %, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 0.3 %, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.7 %, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 0.1 %, CO 0.3 %, N<sub>2</sub> 3.5 %, H<sub>2</sub> 87.6 %이고, 신선한 원료 가스와의 혼합에 의해서 생성로에 공급되는 원료 가스 중에서의 메탄과 벤젠과의 혼합 몰비 CH<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(또한, 신선한 원료 가스 중 톨루엔은 예열로에서의 가열에 의해서 CH<sub>4</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>=1:1로 100 % 분해된 것으로서 고려함)이 3.44가 되도록 혼합 유량을 조정하였다.

[0194] 또한, 최종적인 원료 가스 중에는 혼합되는 순환 가스 중에 포함되어 있던 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 및 CO도 탄소 화합물로서 당연히 포함되어 있지만, 이들 성분은 모두 극히 미량이고, 실질적으로 탄소원으로는 무시할 수 있는 것이었다.

[0195] 그리고 실시예 1과 마찬가지로 생성로에서 1250℃에서 열 분해하여 탄소 섬유 구조체(제1 중간체)를 얻었다.

[0196] 또한, 이 탄소 섬유 구조체(제1 중간체)를 제조할 때에 이용된 생성로의 구성은 원통상의 충돌부(3)이 없는 것이외에는, 도 8에 도시한 구성과 마찬가지로, 또한 반응로에의 원료 가스 도입 속도는 실시예 1과 동일하게

1850 NL/분, 압력은 1.03 atm으로 하였다.

- [0197] 상기한 바와 같이 하여 합성된 제1 중간체를 아르곤 중에서 900 °C에서 소성하여 타르 등의 탄화수소를 분리하고, 제2 중간체를 얻었다. 이 제2 중간체의 라만 분광 측정의 R값은 0.83이었다. 또한, 제1 중간체를 톨루엔 중에 분산하여 전자 현미경용 시료 제조 후에 관찰한 바, 그 SEM 및 TEM 사진은 도 1, 2에 도시한 실시예 1의 것과 거의 동일한 것이었다.
- [0198] 또한 이 제2 중간체를 아르곤 중에서 2600 °C에서 고온 열 처리하고, 얻어진 탄소 함유 구조체의 집합체를 기류 분쇄기로 분쇄하여 본 발명에 관한 탄소 함유 구조체를 얻었다.
- [0199] 얻어진 탄소 함유 구조체를 톨루엔 중에 초음파로 분산하여 전자 현미경용 시료 제조 후에 관찰한 SEM 및 TEM 사진은 도 3, 4에 나타낸 실시예 1의 것과 거의 동일한 것이었다.
- [0200] 또한, 얻어진 탄소 함유 구조체를 그대로 전자 현미경용 시료 홀더에 얹어 놓고 관찰하여 입도 분포를 조사하였다. 얻어진 결과를 하기 표 3에 나타낸다.
- [0201] 또한 고온 열 처리 전후에, 탄소 함유 구조체의 X선 회절 및 라만 분광 분석을 행하고, 그 변화를 조사한 바, 도 6 및 7에 도시한 실시예 1의 결과와 거의 동일한 것이었다.
- [0202] 또한, 얻어진 탄소 함유 구조체의 원 상당 평균 직경은 75.8 μm, 부피 밀도는 0.004 g/cm<sup>3</sup>, 라만 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 비의 값은 0.086, TG 연소 온도는 807 °C, 면 간격은 3.386 Ω, 분체 저항값은 0.0077 Ω·cm, 복원 후의 밀도는 0.26 g/cm<sup>3</sup>였다.
- [0203] 또한 탄소 함유 구조체에서의 입상부의 입경은 평균으로, 349.5 nm(SK 180.1 nm)이고, 탄소 함유 구조체에서의 미세 탄소 함유의 외경의 5.8배가 되는 크기였다. 또한 입상부의 원형도는 평균값으로 0.69(SD 0.15)였다.
- [0204] 또한, 상기한 절차에 의해서 탄소 함유 구조체의 파괴 시험을 행한 바, 초음파 인가 30 분 후의 초기 평균 섬유 길이(D<sub>50</sub>)는 12.4 μm였지만, 초음파 인가 500 분 후의 평균 섬유 길이(D<sub>50</sub>)는 6.3 μm로 거의 절반의 길이가 되어, 탄소 함유 구조체에서 미세 탄소 섬유에 많은 절단이 발생한 것이 나타났다. 그러나 초음파 인가 500 분 후의 입상부의 평균 직경(D<sub>50</sub>)을 초음파 인가 30 분 후의 초기 평균 직경(D<sub>50</sub>)과 대비한 바, 그 변동(감소) 비율은 겨우 4.2 %이고, 측정 오차 등을 고려하면, 미세 탄소 섬유에 많은 절단이 발생한 부하 조건하에서도, 절단 입상부 자체는 거의 파괴되지 않고, 섬유끼리의 결합점으로서 기능하고 있는 것이 명백해졌다.
- [0205] 또한, 합성에 2에서 측정한 각종 물성값을 표 3, 4에 통합하였다.

**표 3**

입도분포(개)	합성예 2
50 μm 미만	48
50 μm ~ 60 μm 미만	39
60 μm ~ 70 μm 미만	33
70 μm ~ 80 μm 미만	30
80 μm ~ 90 μm 미만	12
90 μm ~ 100 μm 미만	15
100 μm ~ 110 μm 미만	3
110 μm 이상	18
원 상당 평균 직경	75.8 μm

[0206]

**표 4**

	합성예 2
원 상당 평균 직경	75.8 μm
부피 밀도	0.004 g/cm <sup>3</sup>
I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> 비	0.086
TG 연소 온도	807 °C
(002) 면 간격	3.386 Å
분체 저항 값 (0.5g/cm <sup>3</sup> 에서)	0.0161 Ω·cm
분체 저항 값 (0.8g/cm <sup>3</sup> 에서)	0.0089 Ω·cm
분체 저항 값 (0.9g/cm <sup>3</sup> 에서)	0.0077 Ω·cm
복원 후의 밀도	0.26 g/cm <sup>3</sup>

[0207]

[0208] 실시예 1

- [0209] 원료로서, 합성에 1에서 얻어진 미세 탄소 섬유:메탄올:물:메틸셀룰로오스=20:20:9:1의 비율로 혼합하고, 버티칼 그래놀레이터(가부시기가이샤 파우렉스제)에 의해 15 분간 조립하였다. 그 후, 100 °C 이상으로 건조하여 메탄올과 물을 제거하고, 평균 입경 500 μm의 탄소 섬유 구조체의 과립체를 얻었다.
- [0210] 실시예 2 내지 6
- [0211] 하기 표 5에 나타내는 배합으로써, 실시예 1에서 얻어진 탄소 섬유 과립체를 에폭시 수지(아테카레진, 아사히 덴카 고교(주) 제조), 경화제(아테카하드너, 아사히 덴카 고교(주) 제조)에 배합하고, 자전-공전형 원심력 교반기(아와토리 렌타로 AR-250, 신키제)로 10 분간 혼련하고, 에폭시계 접착제 조성물을 제조하였다.
- [0212] 여기서 얻어진 에폭시계 접착제 조성물을 유리판 상에 도포 폭 100 mm, 간극 200 μm의 어플리케이터로 도포하고, 170 °C에서 30 분간 유지하여 경화 도막을 제조하였다. 제조한 도막을 50 mm로 추출하여 시험편을 얻었다. 이 시험편을 이용하여 표면 저항률을 측정하였다. 그 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0213] 실시예 7
- [0214] 원료로서, 합성에 1에서 얻어진 미세 탄소 섬유 대신에 합성에 2에서 얻어진 미세 탄소 섬유를 이용하는 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 평균 입경 500 μm의 탄소 섬유 구조체의 과립체를 얻었다.
- [0215] 실시예 8 내지 12
- [0216] 실시예 1에서 얻어진 탄소 섬유 과립체 대신에 실시예 2에서 얻어진 탄소 섬유 과립체를 이용하는 것 이외에는, 실시예 2 내지 6과 동일하게 하여 에폭시계 접착제 조성물을 제조하고, 그 경화 도막의 표면 저항률을 측정하였다. 그 결과, 그 표면 저항률은 탄소 섬유 과립체의 배합량에 따라서, 실시예 2 내지 6에서의 결과와 거의 동일한 값을 나타내었다.
- [0217] 비교예 1 내지 6
- [0218] 하기 표 6에 나타내는 배합으로써, 카본 블랙(#3350B, 미쯔비시 가가꾸(주) 제조)을 에폭시 수지(아테카레진, 에폭시 당량 190, 아사히 덴카 고교(주) 제조), 경화제(아테카하드너, 아사히 덴카 고교(주) 제조)에 배합하고, 자전-공전형 원심력 교반기(아와토리 렌타로 AR-250, 신키제)로 10 분간 혼련하고, 에폭시계 접착제 조성물을 제조하고, 얻어진 에폭시계 접착제 조성물에 대해서 실시예 2와 동일하게 하여 평가 시험을 행하였다. 그 결과를 표 6에 나타낸다.

**표 5**

	실시예				
	2	3	4	5	6
EP-4100E	100	100		100	
EP-4901E			100		100
탄소 섬유 과립체	1.2	2.4	3.6	4.7	6.9
EH-3636AS	8	8	8		
EH-4339S				20	20
표면 저항률 (Ω/cm <sup>2</sup> )	4.987× 10 <sup>4</sup>	1.98× 10 <sup>5</sup>	8.097× 10 <sup>5</sup>	2.645× 10 <sup>5</sup>	1.441× 10 <sup>5</sup>

EP-4100E : 아사히덴카고교(주) 제조, 아테카레진 EP-4100E ; 비스페놀 A형 에폭시 수지, 에폭시 당량 190  
 EP-4901E : 아사히덴카고교(주) 제조, 아테카레진 EP-4901E ; 비스페놀 F형 에폭시 수지, 에폭시 당량 170  
 EH-3636AS : 아사히덴카고교(주) 제조, 아테카하드너 ; 디시안디아미드  
 EH-4339S : 아사히덴카고교(주) 제조, 아테카하드너 ; 지방족 폴리아민계 경화제

[0219]

표 6

	비교예					
	1	2	3	4	5	6
EP-4100E	100	100	100	100		
EP-4901E					100	100
카본 블랙	6.9	9.3	12.2	15.6	18.8	21.7
EH-3636AS	8	8	8	8	8	8
표면 저항률 ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	6.816 $\times 10^4$	4.787 $\times 10^4$	1.833 $\times 10^4$	6.623 $\times 10^3$	3.323 $\times 10^3$	1.358 $\times 10^3$

EP-4100E : 아사히덴카고교(주) 제조, 아테카레진 EP-4100E ; 비스페놀 A형 에폭시 수지, 에폭시 당량 190  
 EP-4901E : 아사히덴카고교(주) 제조, 아테카레진 EP-4901E ; 비스페놀 F형 에폭시 수지, 에폭시 당량 170  
 EH-3636AS : 아사히덴카고교(주) 제조, 아테카하드너 ; 디시안디아미드

[0220]

[0221]

실시예로부터 명백한 바와 같이, 본 발명에 관한 탄소 섬유 결합체(탄소 섬유 과립체)를 도전성 부여체에 이용한 접착제에서는, 모두 2 질량%의 첨가량으로  $10^3 \Omega/\text{cm}$  내지 7%의 첨가로  $10^2 \Omega/\text{cm}^2$  정도의 표면 저항이 얻어지는 것에 대하여 카본 블랙을 도전성 부여체에 이용한 계는 20 질량% 첨가하여도,  $10^3 \Omega/\text{cm}^2$  정도까지만 향상되었다. 또한, 탄소 섬유 결합체에 비해 카본 블랙은 대량으로 첨가하는 것이 필요하고, 그 결과 접착제의 용융 점도를 높이고, 물성을 저하시킨다는 결점도 있어, 탄소 섬유 결합체를 이용함으로써 이러한 결점을 해소하면서 도전성을 대폭 향상시킬 수 있고, 도전성이 막 전체에 대해 균일하다.

도면의 간단한 설명

[0032]

[도 1] 본 발명의 탄소 섬유 결합체에 이용하는 탄소 섬유 구조체의 중간체의 SEM 사진이다.

[0033]

[도 2] 본 발명의 탄소 섬유 결합체에 이용하는 탄소 섬유 구조체의 중간체의 TEM 사진이다.

[0034]

[도 3] 각각 본 발명의 탄소 섬유 결합체에 이용하는 탄소 섬유 구조체의 SEM 사진이다.

[0035]

[도 4A] 및 [도 4B]는 각각 본 발명의 탄소 섬유 결합체에 이용하는 탄소 섬유 구조체의 TEM 사진이다.

[0036]

[도 5] 본 발명의 탄소 섬유 결합체에 이용하는 탄소 섬유 구조체의 SEM 사진이다.

[0037]

[도 6] 본 발명의 탄소 섬유 결합체에 이용하는 탄소 섬유 구조체 및 상기 탄소 섬유 구조체의 중간체의 X선 회절 차트이다.

[0038]

[도 7] 본 발명의 탄소 섬유 결합체에 이용하는 탄소 섬유 구조체 및 상기 탄소 섬유 구조체의 중간체의 라만 분광 분석 차트이다.

[0039]

[도 8] 본 발명의 실시예에서 탄소 섬유 구조체의 제조에 이용한 생성로의 개략 구성을 나타낸 도면이다.

[0040]

부호의 설명

[0041]

1: 생성로

[0042]

2: 도입 노즐

[0043]

3: 충돌부

[0044]

4: 원료 가스 공급구

[0045]

a: 도입 노즐의 내경

[0046]

b: 생성로의 내경

[0047]

c: 충돌부의 내경

[0048]

d: 생성로의 상단에서 원료 혼합 가스 도입구까지의 거리

[0049]

e: 원료 혼합 가스 도입구에서 충돌부의 하단까지의 거리

[0050]

f: 원료 혼합 가스 도입구로부터 생성로의 하단까지의 거리

- [0051] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- [0052] 이하, 본 발명을 바람직한 실시 형태에 기초하여 상세히 설명한다. 또한, 이하에 나타난 실시 형태의 설명 및 이해를 용이하게 하기 위해서 본 명세서 중에 나타난 것이며, 본 발명의 범위를 어떤식으로든 한정하는 것은 아니다.
- [0053] 본 발명의 탄소 섬유 결합체는 후술하는 바와 같은 특정한 탄소 섬유 구조체에 상기 탄소 섬유 구조체를 결합하기 위한 결합제를 첨가하여 이루어지는 것이다.
- [0054] 본 발명에서 이용되는 상기 미세 탄소 섬유는, 탄소 섬유 구조체는 예를 들면 도 3에 도시한 SEM 사진 또는 도 4A 및 도 4B에 도시한 TEM 사진에 보이는 바와 같이 외경 15 내지 100 nm의 탄소 섬유로 구성되는 3차원 네트워크 형상의 탄소 섬유 구조체이고, 상기 탄소 섬유 구조체가 상기 탄소 섬유가 복수개 뿔어나가는 양태로 상기 탄소 섬유를 서로 결합하는 입상부를 갖는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 구조체이다.
- [0055] 탄소 섬유 구조체를 구성하는 탄소 섬유의 외경을 15 내지 100 nm의 범위의 것으로 하는 것은 외경이 15 nm 미만이면 후술하는 바와 같이 탄소 섬유의 단면이 다각 형상이 되지 않고, 탄소 섬유의 물성상 직경이 작을수록 단위량당 개수가 증가할 뿐만 아니라, 탄소 섬유의 축 방향으로의 길이도 길어지고, 높은 도전성이 얻어지기 때문이고, 100 nm를 초과하는 외경을 갖는 것은 수지 등의 매트릭스에 개질제, 첨가제로서 배치되는 탄소 섬유 구조체로서 부적당하기 때문이다. 또한, 탄소 섬유의 외경으로는 특히 20 내지 70 nm의 범위 내에 있는 것이 보다 바람직하다. 이 외경 범위의 것으로, 통 형상의 그라펜 시트가 축 직각 방향으로 적층된 것, 즉 다층인 것은 구부러지기 어려워서, 탄성, 즉 변형 후에도 원래의 형상으로 되돌아가고자 하는 성질이 부여되기 때문에, 탄소 섬유 구조체가 일단 압축된 후에도, 수지 등의 매트릭스에 배치된 후에 성긴 구조를 채용하기 쉬워진다.
- [0056] 또한, 2400 °C 이상으로 어닐링 처리하면, 적층한 그라펜 시트의 면 간격이 좁아지고 실제 밀도가 1.89 g/cm<sup>3</sup>에서 2.1 g/cm<sup>3</sup>로 증가될 뿐만 아니라, 탄소 섬유의 축직교 단면이 다각형상이 되고, 이 구조의 탄소 섬유는 적층 방향 및 탄소 섬유를 구성하는 통 형상의 그라펜 시트의 면 방향의 양쪽에서 치밀하고 결합이 적은 것으로 되기 때문에, 굽힘 강성(EI)이 향상된다.
- [0057] 또한, 상기 미세 탄소 섬유는, 그 외경이 축방향을 따라서 변화하는 것이 바람직하다. 이와 같이 탄소 섬유의 외경이 축방향을 따라서 일정하지 않고 변화하는 것이면, 수지 등의 매트릭스 중에서 상기 탄소 섬유에 일종의 앵커 효과가 발생한다고 생각되고, 매트릭스 중에서의 이동이 생기기 어렵고 분산 안정성이 높아지게 된다.
- [0058] 그리고 본 발명에 관한 탄소 섬유 구조체에서는 이러한 소정 외경을 갖는 미세 탄소 섬유가 3차원 네트워크 형상으로 존재하지만, 이들 탄소 섬유는 상기 탄소 섬유의 성장 과정에서 형성된 입상부에서 서로 결합되고, 상기 입상부에서 상기 탄소 섬유가 복수개 뿔어나가는 형상을 나타내고 있는 것이다. 이와 같이, 미세 탄소 섬유끼리 단순히 얽혀 있는 것은 아니고, 입상부에서 서로 견고하게 결합되어 있기 때문에, 수지 등의 매트릭스 중에 배치한 경우에 상기 구조체가 탄소 섬유 단체로서 분산되지 않고, 부피가 큰 구조체 그대로 매트릭스 중에 분산 배합될 수 있다. 또한, 본 발명에 관한 탄소 섬유 구조체에서는 상기 탄소 섬유의 성장 과정에서 형성된 입상부에 의해서 탄소 섬유끼리 서로 결합되어 있기 때문에, 그 구조체 자체의 전기적 특성 등도 매우 우수한 것으로, 예를 들면 일정 압축 밀도에서 측정된 전기 저항값은 미세 탄소 섬유가 단순하게 서로 얽혀 있는 것, 또는 미세 탄소 섬유끼리의 접합점이 상기 탄소 섬유 합성 후에 탄소질 물질 내지 그 탄화물에 의해서 부착시켜 이루어진 것인 구조체 등의 값과 비교하여 매우 낮은 값을 나타내고, 매트릭스 중에 분산 배합된 경우에 양호한 도전 경로를 형성할 수 있다.
- [0059] 상기 입상부는 상술한 바와 같이 탄소 섬유의 성장 과정에서 형성되는 것이기 때문에, 상기 입상부에서의 탄소 간 결합은 충분히 발달되고, 정확하게는 규명되지 않았지만, sp<sup>2</sup> 결합 및 sp<sup>3</sup> 결합의 혼합 상태를 포함한다고 생각된다. 그리고, 생성 후(후술하는 중간체 및 제1 중간체)에서는 입상부와 섬유부가 탄소 원자를 포함하는 패치상의 시트편을 접합한 바와 같은 구조로 연속되어 있고, 그 후 고온 열 처리 후에는, 도 4A 및 도 4B에 도시된 바와 같이, 입상부를 구성하는 그라펜층의 적어도 일부는, 상기 입상부로부터 뿔어나가는 미세 탄소 섬유를 구성하는 그라펜층에 연속하게 된다. 본 발명에 관한 탄소 섬유 구조체에서 입상부와 미세 탄소 섬유 사이는, 상기한 바와 같은 입상부를 구성하는 그라펜층이 미세 탄소 섬유를 구성하는 그라펜층과 연속되어 있는 것으로 상징된 바와 같이, 탄소 결정 구조적인 결합에 의해서 (적어도 그 일부가) 연결되어 있는 것이며, 이에 의해서 입상부와 미세 탄소 섬유 사이의 강고한 결합이 형성되어 있는 것이다.
- [0060] 또한, 본원 명세서에서 입상부로부터 탄소 섬유가 "뿔어나간다(延出)"란, 입상부와 탄소 섬유가 다른 결합제(탄소질의 것을 포함함)에 의해서, 단순히 외관상으로 연결되어 있는 상태를 가리키는 것이 아닌, 상기한 바와 같



이 탄소 결정 구조적인 결합에 의해서 연결되어 있는 상태를 주로 의미하는 것이다.

- [0061] 또한, 상기 입상부는 상술한 바와 같이 탄소 섬유 성장 과정에서 형성되지만, 그 혼적으로서 입상부의 내부에는, 1개 이상의 촉매 입자, 또는 그 촉매 입자가 그 후의 열 처리 공정에서 휘발 제거되어 발생하는 공공(空孔)을 갖고 있다. 이 공공(내지 촉매 입자)은 입상부로부터 뺄어나가는 각 미세 탄소 섬유의 내부에 형성되는 중공부(中空部)와는 본질적으로 독립된 것이다(또한, 극히 일부에 우발적으로 중공부와 연속하는 것도 관찰됨).
- [0062] 이 촉매 입자 내지 공공의 수는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 입상부 1개당 1 내지 1000개 정도, 보다 바람직하게는 3 내지 500개 정도 존재한다. 이러한 범위의 수의 촉매 입자의 존재하에서 입상부가 형성됨으로써, 후술하는 원하는 크기의 입상부로 할 수 있다.
- [0063] 또한, 이 입상부 중에 존재하는 촉매 입자 내지 공공의 1개당 크기는, 예를 들면 1 내지 100 nm, 보다 바람직하게는 2 내지 40 nm, 더욱 바람직하게는 3 내지 15 nm이다.
- [0064] 또한, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 이 입상부의 입경은 도 2에 도시한 바와 같이, 상기 미세 탄소 섬유의 외경보다도 큰 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면 상기 미세 탄소 섬유의 외경의 1.3 내지 250배, 보다 바람직하게는 1.5 내지 100배, 더욱 바람직하게는 2.0 내지 25배이다. 또한, 상기 값은 평균값이다. 이와 같이 탄소 섬유끼리의 결합점인 입상부의 입경이 미세 탄소 섬유 외경의 1.3배 이상으로 충분히 큰 것이면, 상기 입상부로부터 뺄어나가는 탄소 섬유에 대하여 높은 결합력이 초래되고, 수지 등의 매트릭스 중에 상기 탄소 섬유 구조체를 배치한 경우에, 어느 정도의 전단력을 가한 경우에도, 3차원 네트워크 구조를 유지한 상태에서 매트릭스 중에 분산시킬 수 있다. 한편, 입상부의 크기가 미세 탄소 섬유의 외경의 250배를 초과하는 극단적으로 큰 것이 되면, 탄소 섬유 구조체의 섬유상의 특성이 손상될 우려가 있고, 예를 들면 각종 매트릭스 중에서의 첨가제, 배합제로서 부적당하게 될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 본 명세서에서 말하는 "입상부의 입경"이란, 탄소 섬유끼리의 결합점인 입상부를 1개의 입자라고 간주하여 측정된 값이다.
- [0065] 그 입상부의 구체적인 입경은 탄소 섬유 구조체의 크기, 탄소 섬유 구조체 중 미세 탄소 섬유의 외경에 따라 서로 좌우되지만, 예를 들면 평균값으로 20 내지 5000 nm, 보다 바람직하게는 25 내지 2000 nm, 더욱 바람직하게는 30 내지 500 nm 정도이다.
- [0066] 또한 이 입상부는 상기한 바와 같이 탄소 섬유의 성장 과정에서 형성되는 것이기 때문에, 비교적 구상에 가까운 형상을 갖고 있고, 그 원형도는 평균값으로 0.2 내지 <1, 바람직하게는 0.5 내지 0.99, 보다 바람직하게는 0.7 내지 0.98 정도이다.
- [0067] 또한, 이 입상부는 상기한 바와 같이 탄소 섬유의 성장 과정에서 형성되는 것이며, 예를 들면 미세 탄소 섬유끼리의 접합점이 상기 탄소 섬유 합성 후에 탄소질 물질 내지 그 탄화물에 의해서 부착시켜 이루어진 것인 구조체 등과 비교하여, 상기 입상부에서의 탄소 섬유끼리의 결합은 매우 강고한 것이고, 탄소 섬유 구조체에서의 탄소 섬유의 파단이 생기는 조건하에서도, 이 입상부(결합부)는 안정적으로 유지된다. 구체적으로는 예를 들면, 후술하는 실시예에서 나타낸 바와 같이, 상기 탄소 섬유 구조체를 액상 매체 중에 분산시키고, 이것에 일정 출력으로 소정 주파수의 초음파를 가해, 탄소 섬유의 평균 길이가 거의 반감되는 정도의 부하 조건으로도, 상기 입상부의 평균 입경의 변화율은 10 % 미만, 보다 바람직하게는 5 % 미만이며, 입상부, 즉 섬유끼리의 결합부는 안정적으로 유지되어 있는 것이다.
- [0068] 또한, 본 발명에서 이용되는 탄소 섬유 구조체는 면적 기준의 원 상당 평균 직경이 50 내지 100  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 60 내지 90  $\mu\text{m}$  정도인 것이 바람직하다. 여기서 면적 기준의 원 상당 평균 직경이란, 탄소 섬유 구조체의 외형을 전자 현미경 등을 이용하여 촬영하고, 이 촬영 화상에서 각 탄소 섬유 구조체의 윤곽을 적당한 화상 해석 소프트웨어, 예를 들면 WinRoof(상품명, 미타니 쇼지 가부시끼가이샤제)를 이용하여 덧그려서, 윤곽 내의 면적을 구하고, 각 섬유 구조체의 원 상당 직경을 계산하고, 이것을 평균화한 것이다.
- [0069] 복합화되는 수지 등의 매트릭스제의 종류에 따라 서로 좌우되기 때문에, 모든 경우에 적용되는 것은 아니지만, 이 원 상당 평균 직경은 수지 등의 매트릭스 중에 배합된 경우에서의 상기 탄소 섬유 구조체의 최장의 길이를 결정하는 요인이 되는 것으로, 대체로 원 상당 평균 직경이 50  $\mu\text{m}$  미만이면 도전성이 충분히 발휘되지 않을 우려가 있고, 한편 100  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 것이면 예를 들면 매트릭스 중에 혼련 등에 의해서 배합할 때에 큰 점도 상승이 일어나 혼합 분산이 곤란 또는 성형성이 열화될 우려가 있기 때문이다.
- [0070] 또한, 본 발명에 관한 탄소 섬유 구조체는, 상기한 바와 같이 본 발명에 관한 탄소 섬유 구조체는 3차원 네트워크 형상으로 존재하는 탄소 섬유가 입상부에서 서로 결합되고, 상기 입상부로부터 상기 탄소 섬유가 복수개 뺄



어나가는 형상을 나타내고 있지만, 1개의 탄소 섬유 구조체에서 탄소 섬유를 결합하는 입상부가 복수개 존재하여 3차원 네트워크를 형성하고 있는 경우, 인접하는 입상부 사이의 평균 거리는, 예를 들면 0.5  $\mu\text{m}$  내지 300  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 0.5 내지 100  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 1 내지 50  $\mu\text{m}$  정도가 된다. 또한, 이 인접하는 입상부 사이의 거리는, 1개의 입상체의 중심부로부터 이것에 인접하는 입상부의 중심부까지의 거리를 측정한 것이다. 입상체간의 평균 거리가 0.5  $\mu\text{m}$  미만이면, 탄소 섬유가 3차원 네트워크 형상으로 충분히 발전된 형태가 되지 않기 때문에, 예를 들면 매트릭스 중에 분산 배합된 경우에, 양호한 도전 경로를 형성할 수 없게 될 우려가 있고, 한편 평균 거리가 300  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 것이면, 매트릭스 중에 분산 배합시킬 때에, 점성을 높게 하는 요인이 되어, 탄소 섬유 구조체의 매트릭스에 대한 분산성이 저하될 우려가 있기 때문이다.

[0071] 또한, 본 발명에서 이용되는 탄소 섬유 구조체는 상기한 바와 같이 3차원 네트워크 형상으로 존재하는 탄소 섬유가 입상부에서 서로 결합되고, 상기 입상부로부터 상기 탄소 섬유가 복수개 뻗어나가는 형상을 나타내고 있고, 이 때문에 상기 구조체는 탄소 섬유가 성기게 존재한 부피가 큰 구조를 갖지만, 구체적으로는 예를 들면 그 부피 밀도가 0.0001 내지 0.05  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 보다 바람직하게는 0.001 내지 0.02  $\text{g}/\text{cm}^3$ 인 것이 바람직하다. 부피 밀도가 0.05  $\text{g}/\text{cm}^3$ 를 초과하는 것이면 소량 첨가에 의해서 수지 등의 매트릭스의 물성을 개선하는 것이 어려워지기 때문이다.

[0072] 또한, 본 발명에 관한 탄소 섬유 구조체는 3차원 네트워크 형상으로 존재하는 탄소 섬유가 그 성장 과정에서 형성된 입상부에서 서로 결합되어 있기 때문에, 상기한 바와 같이 구조체 자체의 전기적 특성 등도 매우 우수한 것이지만, 예를 들면 일정 압축 밀도 0.8  $\text{g}/\text{cm}^3$ 에서 측정된 분체 저항값이 0.02  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하, 보다 바람직하게는 0.001 내지 0.010  $\Omega \cdot \text{cm}$ 인 것이 바람직하다. 분체 저항값이 0.02  $\Omega \cdot \text{cm}$ 를 초과하는 것이면, 수지 등의 매트릭스에 배합되었을 때에, 양호한 도전 경로를 형성하는 것이 어려워지기 때문이다.

[0073] 또한, 본 발명에서 이용되는 탄소 섬유 구조체는 높은 강도 및 도전성을 가질 뿐만 아니라, 탄소 섬유를 구성하는 그래펜 시트 중에서의 결합이 적은 것이 바람직하고, 구체적으로는 예를 들면 라만 분광 분석법으로 측정되는  $I_D/I_G$  비가 0.2 이하, 보다 바람직하게는 0.1 이하인 것이 바람직하다. 여기서 라만 분광 분석으로는, 큰 단결정의 흑연에서는 1580  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크(G 밴드)만 나타난다. 결정이 유한의 미소 크기인 것이나 격자 결합에 의해 1360  $\text{cm}^{-1}$  부근에 피크(D 밴드)가 출현한다. 이 때문에, D 밴드와 G 밴드의 강도비( $R=I_{1360}/I_{1580}=I_D/I_G$ )가 상기한 바와 같이 소정값 이하이면, 그래펜 시트 중에서의 결합량이 적은 것이 인정되기 때문이다.

[0074] 본 발명에 관한 상기 탄소 섬유 구조체는 또한 공기 중에서의 연소 개시 온도가 750  $^{\circ}\text{C}$  이상, 보다 바람직하게는 800 내지 900  $^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하다. 상기한 바와 같이 탄소 섬유 구조체가 결합이 적고, 탄소 섬유가 소기의 외경을 갖기 때문에, 이러한 높은 열적 안정성을 갖게 된다.

[0075] 상기한 바와 같은 소기의 형상을 갖는 탄소 섬유 구조체는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

[0076] 기본적으로는, 전이 금속 초미립자를 촉매로서 탄화수소 등의 유기 화합물을 CVD법으로 화학 열 분해하여 섬유 구조체(이하, 중간체라 함)를 얻고, 이것을 추가로 고온 열 처리한다.

[0077] 원료 유기 화합물로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소, 일산화탄소(CO), 에탄올 등의 알코올류 등을 사용할 수 있다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명에 관한 섬유 구조체를 얻기 위해서는, 탄소원으로서 분해 온도가 다른 적어도 2개 이상의 탄소 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서에서 서술하는 "적어도 2개 이상의 탄소 화합물"이란, 반드시 원료 유기 화합물로서 2종 이상의 것을 사용하는 것은 아니고, 원료 유기 화합물로는 1종의 것을 사용한 경우에도 섬유 구조체의 합성 반응 과정에서, 예를 들면 톨루엔이나 크실렌의 수소탈알킬화(hydrodealkylation) 등과 같은 반응을 일으켜, 그 후의 열 분해 반응계에서는 분해 온도가 다른 2개 이상의 탄소 화합물이 되어 있는 양태도 포함하는 것이다.

[0078] 또한, 열 분해 반응계에서 탄소원으로서 이와 같이 2종 이상의 탄소 화합물을 존재시킨 경우, 각각의 탄소 화합물의 분해 온도는 탄소 화합물의 종류뿐만 아니라, 원료 가스 중 각 탄소 화합물의 가스 분압 내지 몰비에 의해서도 변동하기 때문에, 원료 가스 중에서의 2종 이상의 탄소 화합물의 조성비를 조정함으로써, 탄소 화합물로서 비교적 많은 조합을 사용할 수 있다.

[0079] 예를 들면, 메탄, 에탄, 프로판류, 부탄류, 펜탄류, 헥산류, 헵탄류, 시클로프로판, 시클로헥산 등이라는 알칸 내지 시클로알칸, 특히 탄소수 1 내지 7 정도의 알칸; 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌류, 펜텐류, 헵텐류, 시클로펜텐 등이라는 알켄 내지 시클로올레핀, 특히 탄소수 1 내지 7 정도의 알켄; 아세틸렌, 프로핀 등의 알킨, 특히

탄소수 1 내지 7 정도의 알킨; 벤젠, 톨루엔, 스티렌, 크실렌, 나프탈렌, 메틸나프탈렌, 인덴, 페난트렌 등의 방향족 내지 복소 방향족 탄화수소, 특히 탄소수 6 내지 18 정도의 방향족 내지 복소 방향족 탄화수소, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류, 특히 탄소수 1 내지 7 정도의 알코올류; 그 밖에, 일산화탄소, 케톤류, 에테르류 등의 중으로부터 선택한 2종 이상의 탄소 화합물을 소기의 열 분해 반응 온도 영역에서 다른 분해 온도를 발휘할 수 있도록 가스 분압을 조정하고 조합하여 이용하고/거나, 소정의 온도 영역에서의 체류 시간을 조정함으로써 가능하고, 그 혼합비를 최적화함으로써 효율적으로 본 발명에 관한 탄소 섬유 구조체를 제조할 수 있다.

[0080] 이러한 2종 이상의 탄소 화합물의 조합 중, 예를 들면 메탄과 벤젠과의 조합에서는 메탄/벤젠의 몰비가 >1 내지 600, 보다 바람직하게는 1.1 내지 200, 더욱 바람직하게는 3 내지 100으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 이 값은 반응로의 입구에서의 가스 조성비이고, 예를 들면 탄소원 중 하나로서 톨루엔을 사용하는 경우에는, 반응로 내에서 톨루엔이 100 % 분해하여, 메탄 및 벤젠이 1:1로 발생하는 것을 고려하여 부족분의 메탄을 별도로 공급할 수 있다. 예를 들면, 메탄/벤젠의 몰비를 3으로 하는 경우에는, 톨루엔 1 몰에 대하여 메탄 2 몰을 첨가할 수 있다. 또한, 이러한 톨루엔에 대하여 첨가하는 메탄으로는 반드시 신선한 메탄을 별도로 준비하는 방법뿐만 아니라, 상기 반응로로부터 배출되는 배기 가스 중에 포함되는 미반응의 메탄을 순환 사용함으로써 이용하는 것도 가능하다.

[0081] 이러한 범위 내의 조성비로 함으로써, 탄소 섬유부 및 입상부는 모두 충분히 발달된 구조를 갖는 탄소 섬유 구조체를 얻는 것이 가능해진다.

[0082] 또한, 분위기 가스에는 아르곤, 헬륨, 크세논 등의 불활성 가스나 수소를 사용할 수 있다.

[0083] 또한, 촉매로는 철, 코발트, 몰리브덴 등의 전이 금속 또는 페로센, 아세트산 금속염 등의 전이 금속 화합물과 황 또는 티오젠, 황화철 등의 황 화합물의 혼합물을 사용한다.

[0084] 중간체의 합성은 통상 행해지고 있는 탄화수소 등의 CVD법을 이용하여, 원료가 되는 탄화수소 및 촉매의 혼합액을 증발시키고, 수소 가스 등을 캐리어 가스로 하여 반응로 내에 도입하고, 800 내지 1300 °C의 온도로 열 분해한다. 이렇게 하여, 외경이 15 내지 100 nm인 섬유들이 서로 상기 촉매의 입자를 핵으로 하여 성장한 입상체에 의해 결합된 성긴 3차원 구조를 갖는 탄소 섬유 구조체(중간체)가 복수개 모인 수 cm 내지 수십 cm 크기의 집합체를 합성한다.

[0085] 원료가 되는 탄화수소의 열 분해 반응은 주로 촉매 입자 내지 이것을 핵으로 하여 성장한 입상체 표면에서 발생하고, 분해에 의해서 생긴 탄소의 재결정화가 상기 촉매 입자 내지 입상체로부터 일정 방향으로 진행됨으로써 섬유상으로 성장한다. 그러나 본 발명에 관한 탄소 섬유 구조체를 얻기 위해서는, 이러한 열 분해 속도와 성장 속도의 균형을 의도적으로 변화시키는, 예를 들면 상기한 바와 같이 탄소원으로서 분해 온도가 다른 적어도 2개 이상의 탄소 화합물을 이용함으로써, 1차원적 방향으로만 탄소 물질을 성장시키지 않고, 입상체를 중심으로 3차원적으로 탄소 물질을 성장시킨다. 물론, 이러한 3차원적인 탄소 섬유의 성장은 열 분해 속도와 성장 속도와의 균형에만 의존하는 것은 아니고, 촉매 입자의 결정면 선택성, 반응로 내에서의 체류 시간, 화로내 온도 분포 등에 의해서도 영향을 받고, 또한 상기 열 분해 반응과 성장 속도와의 균형은 상기한 바와 같은 탄소원의 종류뿐만 아니라, 반응 온도 및 가스 온도 등에 의해서도 영향을 받지만, 대체로 상기한 바와 같은 열 분해 속도보다 성장 속도가 빠르면 탄소 물질이 섬유상으로 성장하고, 반대로 성장 속도보다 열 분해 속도가 빠르면 탄소 물질이 촉매 입자의 주위면 방향으로 성장한다. 따라서, 열 분해 속도와 성장 속도와의 균형을 의도적으로 변화시킴으로써, 상기한 바와 같은 탄소 물질의 성장 방향을 일정 방향으로 하지 않고 제어하여 다방향으로 하여 본 발명에 관한 3차원 구조를 형성할 수 있는 것이다. 또한, 생성하는 중간체에서 섬유들끼리 입상체에 의해 결합된 상기한 바와 같은 3차원 구조를 용이하게 형성하기 위해서는, 촉매 등의 조성, 반응로 내에서의 체류 시간, 반응 온도, 및 가스 온도 등을 최적화하는 것이 바람직하다.

[0086] 또한, 본 발명에 관한 탄소 섬유 구조체를 효율적으로 제조하는 방법으로는, 상기한 바와 같은 분해 온도가 다른 2개 이상의 탄소 화합물을 최적의 혼합비로 이용하는 접근법 이외에, 반응로에 공급되는 원료 가스에 그 공급구 근방에서 난류를 일으키는 접근법을 들 수 있다. 여기서 말하는 난류란, 심하게 흐트러진 흐름이고, 소용돌이 치며 흐르는 것과 같은 흐름을 말한다.

[0087] 반응로에서는 원료 가스가 그 공급구에서 반응로 내로 도입된 직후에, 원료 혼합 가스 중 촉매로서의 전이 금속 화합물이 분해됨으로써 금속 촉매 미립자가 형성되는데, 이는 다음과 같은 단계를 거쳐 초래된다. 즉, 우선 전이 금속 화합물이 분해되어 금속 원자가 되고, 이어서 복수개, 예를 들면 약 100 원자 정도의 금속 원자의 충돌에 의해 클러스터가 생성된다. 이 생성된 클러스터의 단계에서는, 미세 탄소 섬유의 촉매로서 작용하지 않고,

생성된 클러스터끼리 충돌에 의해 더욱 집합하여, 약 3 nm 내지 10 nm 정도의 금속의 결정성 입자로 성장하여, 미세 탄소 섬유 제조용 금속 촉매 미립자로서 이용된다.

- [0088] 이 촉매 형성 과정에서, 상기한 바와 같이 심각한 난류에 의한 와류(渦流)가 존재하면, 브라운 운동만의 금속 원자 또는 클러스터끼리의 충돌에 비하여 보다 심한 충돌이 가능해지고, 단위 시간당 충돌 횟수의 증가에 의해서 금속 촉매 미립자가 단시간에 고수율로 얻어지고, 또한 와류에 의해서 농도, 온도 등이 균일화됨으로써 입자의 크기가 같은 금속 촉매 미립자를 얻을 수 있다. 또한, 금속 촉매 미립자가 형성되는 과정에서 와류에 의한 심한 충돌에 의해 금속의 결정성 입자가 다수개 집합한 금속 촉매 미립자의 집합체를 형성한다. 이와 같이 하여 금속 촉매 미립자가 빠르게 생성되기 때문에, 탄소 화합물의 분해가 촉진되어, 충분한 탄소 물질이 공급되고, 상기 집합체 각각의 금속 촉매 미립자를 핵으로 하여 방사상으로 미세 탄소 섬유가 성장하고, 한편 상기한 바와 같이 일부 탄소 화합물의 열 분해 속도가 탄소 물질의 성장 속도보다도 빠르면, 탄소 물질은 촉매 입자의 주위면 방향으로도 성장하고, 상기 집합체의 주위에 입상부를 형성하여 소기의 3차원 구조를 갖는 탄소 섬유 구조체를 효율적으로 형성한다. 또한, 상기 금속 촉매 미립자의 집합체 중에는 다른 촉매 미립자보다도 활성이 낮거나 반응 도중에 실활하는 촉매 미립자도 일부 포함되어 있는 것도 생각되고, 집합체로서 응집하기 이전에 이러한 촉매 미립자의 표면에 성장하거나, 집합체가 된 후에 이러한 촉매 미립자를 핵으로 하여 성장한 비섬유상 내지 극히 짧은 섬유상의 탄소 물질층이 집합체의 주연부(周緣部) 위치에 존재함으로써, 본 발명에 관한 탄소 섬유 구조체의 입상부를 형성하고 있다고도 생각된다.
- [0089] 반응로의 원료 가스 공급구 근방에서 원료 가스의 흐름에 난류를 일으키는 구체적 수단으로는 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 원료 가스 공급구로부터 반응로 내에 도출되는 원료 가스의 흐름에 간섭할 수 있는 위치에 어떠한 충돌부를 설치하는 등의 수단을 채용할 수 있다. 상기 충돌부의 형상으로는 어떤식으로든 한정되는 것은 아니고, 충돌부를 기점으로 발생한 와류에 의해서 충분한 난류가 반응로 내에 형성되는 것이면 좋지만, 예를 들면 각종 형상의 방해판, 퍼들, 테이퍼판, 우산상체 등을 단독으로 또는 복수개 조합하여 1개 내지 복수개 배치한다는 형태를 채택할 수 있다.
- [0090] 이와 같이 하여 촉매 및 탄화수소의 혼합 가스를 800 내지 1300 °C 범위의 일정 온도로 가열 생성하여 얻어진 중간체는 탄소 원자로 이루어지는 패치상의 시트편을 접합한 듯한 (열처리가 덜 된 상태의, 불완전한) 구조를 갖고, 라만 분광 분석을 하면 D 밴드가 매우 크고 결함이 많다. 또한, 생성된 중간체는 미반응 원료, 비섬유상 탄화물, 타르분 및 촉매 금속을 포함하고 있다.
- [0091] 따라서, 이러한 중간체로부터 이들 잔류물을 제거하고, 결함이 적은 소기의 탄소 섬유 구조체를 얻기 위해서, 적절한 방법으로 2400 내지 3000 °C의 고온 열 처리한다.
- [0092] 즉, 예를 들면 이 중간체를 800 내지 1200 °C에서 가열하여 미반응 원료나 타르분 등의 휘발분을 제거한 후, 2400 내지 3000 °C의 고온으로 어닐링 처리함으로써 소기의 구조체를 제조하고, 동시에 섬유에 포함되는 촉매 금속을 증발시켜 제거한다. 또한, 이 때, 물질 구조를 보호하기 위해서 불활성 가스 분위기 중에 환원 가스나 미량의 일산화탄소 가스를 첨가할 수도 있다.
- [0093] 상기 중간체를 2400 내지 3000 °C의 범위의 온도로 어닐링 처리하면, 탄소 원자로 이루어지는 패치상의 시트편은 각각 결합하여 복수개의 그래핀 시트상의 층을 형성한다.
- [0094] 또한, 이러한 고온 열 처리 전 또는 처리 후에, 탄소 섬유 구조체의 원 상당 평균 직경을 수 cm로 해쇄(解碎) 처리하는 공정과, 해쇄 처리된 탄소 섬유 구조체의 원 상당 평균 직경을 50 내지 100 μm로 분쇄(粉碎) 처리하는 공정을 거침으로써, 원하는 원 상당 평균 직경을 갖는 탄소 섬유 구조체를 얻는다. 또한, 해쇄 처리를 거치지 않고, 분쇄 처리를 행할 수도 있다. 또한, 본 발명에 관한 탄소 섬유 구조체를 복수개 갖는 집합체를 사용이 용이한 형태, 크기, 부피 밀도로 조립(造粒)하는 처리를 행할 수도 있다. 더욱 바람직하게는 반응시에 형성된 상기 구조를 유효하게 활용하기 위해서, 부피 밀도가 낮은 상태(최대한 섬유가 늘어난 상태에서 또한 공극률이 큰 상태)에서 어닐링 처리하면 추가로 수지에의 도전성 부여에 효과적이다.
- [0095] 본 발명에서 이용되는 미세 탄소 섬유 구조체는
- [0096] A) 부피 밀도가 낮다,
- [0097] B) 수지 등의 매트릭스에 대한 분산성이 좋다,
- [0098] C) 도전성이 높다,

- [0099] D) 열 전도성이 높다,
- [0100] E) 접동성(摺動性)이 좋다,
- [0101] F) 화학적 안정성이 좋다,
- [0102] G) 열적 안정성이 높다
- [0103] 등의 특성이 있고, 이들을 살려 넓은 범위로 이용할 수 있는 본 발명에 관한 탄소 섬유 결합체로 할 수 있다.
- [0104] 본 발명의 탄소 섬유 결합체는 상술한 탄소 섬유 구조체에 결합체를 첨가, 혼합하여 탄소 섬유 구조체끼리 결합함으로써, 큰 부피의 고체를 형성하고, 이것을 용도에 알맞은 형상, 예를 들면 과립체, 막대 형상체 등으로 성형한 것이다. 이와 같이 해서 얻은 결합체는 인장 강도 2 MPa 이상, 비표면적 20 m<sup>2</sup>/g 이상, 밀도 0.5 g/cm<sup>3</sup> 이상을 갖는 강도, 밀도가 높은 것이다. 과립체의 경우, 평균 입경은 0.03 mm 내지 5 mm, 밀도는 0.003 내지 0.5 g/cm<sup>3</sup>의 것으로, 탄소 섬유 구조체 그대로의 것에 비해 취급이 용이해진다.
- [0105] 미세 탄소 섬유 결합체를 얻기 위해서는, 예를 들면 결합체를 물이나 유기 용매 등에 용해시킨 용액에 상기 탄소 섬유 구조체를 분산시키고 건조함으로써 탄소 섬유 구조체끼리 견고하게 결합한 결합체를 형성한다. 분산을 용이하게 하기 위해서, 고전단 혼합기를 이용할 수 있다. 그 후에 추가로 초음파 처리를 행하면 한층 분산이 용이해진다.
- [0106] 과립체를 얻기 위해서는, 미세 탄소 섬유와 결합체를 상기한 비율로 혼합하고, 버티칼 그레놀레이터(가부시기가 이샤 파우렉스제) 등의 교반 조립기나 조립 믹서와 같은 교반 전동형 조립기로 조립한다.
- [0107] 미세 탄소 섬유에 가하는 결합체는, 첨가 후 전체의 0.2 내지 50 질량% 이다. 특히, 결합체를 복합 재료로서 이용하는 경우에는 0.2 내지 20 질량%가 바람직하고, 전극재로서 이용하는 경우에는 2 내지 50 질량%가 바람직하다.
- [0108] 결합제로는, 예를 들면 전분, 당밀, 젓당, 셀룰로오스, 옥수수 전분, 젤라틴, 텍스트린, 한천, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴산소다, 페놀 수지, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 들 수 있다. 이들 결합체는 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 셀룰로오스에는 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스 등이 포함된다.
- [0109] 본 발명의 탄소 섬유 결합체는, 예를 들면 리튬 전지 전극이나 전기 화학 캐패시터, 세퍼레이터, 흡착제 등으로서 그대로 사용할 수 있다.
- [0110] 이하에 리튬 전지 전극에 적용한 경우에 대해서 설명한다.
- [0111] 리튬 전지란, 방전 중에 리튬 이온을 방출하기 위한 활성 물질을 함유하는 애노드를 갖는 전지를 말한다. 이 활성 물질은 금속 리튬 및 층 사이에 리튬을 포함할 수 있는 층간 물질이다. 리튬은 전기 화학 당량이 가장 작고, 전위가 -3.04 V로 가장 낮은 금속이기 때문에, 전지의 부극으로는 가장 우수한 성질을 갖는다. 따라서, 1차 전지로는 리튬 금속이 널리 이용되고 있다.
- [0112] 그러나 이차 전지에는 마이크로 전지를 제외하고 아직 본격적으로는 이용되고 있지는 않다. 이는 충전에 의해서 리튬이 석출될 때에, 평활하게는 석출되지 않고 수지상으로 석출되기 때문이다. 이 수지상물(덴드라이트)이 석출되면, 부극의 충전 효율이 현저히 저하될 뿐만 아니라, 세퍼레이터를 돌파하여 단락을 일으키거나, 수지상 석출 리튬이 전극으로부터 고립된 데드 리튬(dead lithium)이 되어 축적됨으로써, 안전상의 중대한 문제를 야기한다. 또한, 이 문제를 해결하기 위해서, Li-Al 합금 등이 부극 재료로서 검토되어 왔다. 그러나 이러한 재료를 부극에 사용하면, 기계적 강도의 저하 및 자기 방전 특성의 악화 등의 문제가 발생한다.
- [0113] 이에 대하여, 본 발명의 탄소 섬유 결합체를 리튬 전지 전극에 이용하면, 전극의 비표면적을 크게 할 수 있기 때문에, 리튬 이온의 인터칼레이션 반응을 부극 전체에서 균일하게 행할 수 있다. 또한, 덴드라이트의 생성을 억제함과 동시에, 기계적 강도 및 자기 방전 특성의 향상을 도모할 수 있다.
- [0114] 리튬 전지의 부극은 미세 탄소 섬유를 결합하기 위한 재료를 미세 탄소 섬유에 2 내지 50 질량% 혼합하고, 미세 탄소 섬유를 결합체에 균일하게 확산시킨 후, 시트상으로 성형하여 형성할 수 있다.
- [0115] 또한, 리튬 전지의 정극에 본 발명의 탄소 섬유 결합체를 이용하는 것도 물론 가능하다.



- [0116] 본 발명의 탄소 섬유 결합체는, 또한 복합 재료를 제조하기 위해서 각종 매트릭스 중에 배합하여 사용하는 것이 가능하다.
- [0117] 본 발명의 탄소 섬유 결합체는 상술한 바와 같은 탄소 섬유 구조체를 결합체에 의해 소정 형상으로 부형(賦形)한 것이기 때문에, 탄소 섬유 구조체 자체 내지는 극세탄소 섬유 자체를 이용하는 경우에 비해, 배합시 등에서 취급이 매우 용이하다. 또한, 상술한 바와 같이 탄소 섬유 구조체가 3차원 네트워크 형상을 갖고, 탄성, 즉 변형 후에도 원래의 형상으로 되돌아가고자 하는 성질을 갖기 때문에, 결합체 내에서 응집 상태에 있는 탄소 섬유 구조체는, 매트릭스 중에 결합체가 첨가되고 결합체가 용해됨으로써 용이하게 재해체되어 수지 등의 매트릭스 중에 균일 분산되므로, 얻어지는 복합 재료의 제품 특성도 우수한 것이 된다.
- [0118] 이어서, 이러한 탄소 섬유 결합체를 배합하여 이루어지는 본 발명의 복합 재료에 대해서 설명한다.
- [0119] 본 발명의 복합 재료는 또한 매트릭스 중에 상술한 바와 같이 하여 얻은 탄소 섬유 결합체, 대표적으로는 그 과립체를 배합하여 이루어지는 복합 재료이다.
- [0120] 매트릭스로는 유기 중합체, 무기 재료, 금속 등을 바람직하게 사용할 수 있고, 유기 중합체가 가장 바람직하다.
- [0121] 유기 중합체로서, 예를 들면 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리아세탈, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카르보네이트, 폴리비닐아세테이트, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리비닐알코올, 폴리페닐렌에테르, 폴리(메트)아크릴레이트 및 액정 중합체 등의 각종 열가소성 수지, 에폭시 수지, 비닐에스테르 수지, 페놀 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 푸란 수지, 이미드 수지, 우레탄 수지, 멜라민 수지, 실리콘 수지 및 우레아 수지 등의 각종 열경화성 수지, 천연 고무, 스티렌·부타디엔 고무(SBR), 부타디엔 고무(BR), 이소프렌 고무(IR), 에틸렌·프로필렌 고무(EPDM), 니트릴고무(NBR), 클로로프렌 고무(CR), 부틸 고무(IIR), 우레탄 고무, 실리콘 고무, 불소 고무, 아크릴 고무(ACM), 에피클로로히드린 고무, 에틸렌아크릴 고무, 노르보르넨 고무 및 열가소성 엘라스토머 등의 각종 엘라스토머를 들 수 있다.
- [0122] 또한, 유기 중합체는 접착제, 섬유, 도료, 잉크 등의 각종 조성물의 형태일 수도 있다.
- [0123] 즉, 매트릭스가 예를 들면 에폭시계 접착제, 아크릴계 접착제, 우레탄계 접착제, 페놀계 접착제, 폴리에스테르계 접착제, 염화비닐계 접착제, 우레아계 접착제, 멜라민계 접착제, 올레핀계 접착제, 아세트산비닐계 접착제, 핫멜트계 접착제, 시아노아크릴레이트계 접착제, 고무계 접착제 및 셀룰로오스계 접착제 등의 접착제, 아크릴 섬유, 아세테이트 섬유, 아라미드 섬유, 나일론 섬유, 노블로이드 섬유, 셀룰로오스 섬유, 비스코스레이온 섬유, 비닐리텐 섬유, 비닐론 섬유, 불소 섬유, 폴리아세탈 섬유, 폴리우레탄 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리염화비닐 섬유 및 폴리프로필렌 섬유 등의 섬유, 추가로 페놀 수지계 도료, 알키드 수지계 도료, 에폭시 수지계 도료, 아크릴 수지계 도료, 불포화 폴리에스테르계 도료, 폴리우레탄계 도료, 실리콘계 도료, 불소 수지계 도료, 합성 수지 에멀전계 도료 등의 도료일 수도 있다.
- [0124] 무기 재료로는, 예를 들면 세라믹 재료 또는 무기 산화물 중합체를 포함한다. 바람직한 구체예로는 카본-카본 콤포지트 등의 탄소 재료, 유리, 유리 섬유, 판유리 및 다른 성형 유리, 규산염 세라믹스 및 다른 내화성 세라믹스, 예를 들면 산화알루미늄, 탄화규소, 산화마그네슘, 질화규소 및 질화붕소를 들 수 있다.
- [0125] 또한, 매트릭스가 금속인 경우, 적절한 금속으로는 알루미늄, 마그네슘, 납, 구리, 텅스텐, 티탄, 니오븀, 하프늄, 바나듐, 및 이들의 합금 및 혼합물을 들 수 있다.
- [0126] 또한, 본 발명의 복합 재료에는 상술한 탄소 섬유 결합체에 추가로 다른 충전제를 포함할 수도 있고, 이러한 충전제로는 예를 들면 금속 미립자, 실리카, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 카본 블랙, 유리 섬유, 탄소 섬유 등을 들 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.
- [0127] 본 발명의 복합 재료는 상기한 바와 같은 매트릭스에 상술한 탄소 섬유 결합체를 유효량으로 포함한다. 그 양은 복합 재료의 용도나 매트릭스에 따라 다르지만, 복합 재료 전체의 약 0.1 질량% 내지 30 질량%이다. 0.1 질량% 미만이면 구조재로서의 강도의 보강 효과가 작고, 전기 도전성도 불충분하다. 30 %보다 많아지면, 반대로 강도가 저하되고, 도료, 접착제 등의 접착성도 악화된다.
- [0128] 탄소 섬유 구조체의 과립체를 이용한 복합 재료로는, 예를 들면 자동차의 외판이나 외장, 스포츠 용구, 바구니체, 트레이, 캐리어 등에 사용할 수 있다.
- [0129] 이 경우, 예를 들면 2축 압출기로 소정의 수지, 예를 들면 유기 중합체, 무기 재료, 금속 등에 과립체를 용용

혼합하고, 탄소 섬유 구조체가 균일하게 분산된 펠릿을 제조한다. 이어서, 그 펠릿을 사출 성형기로 원하는 형상의 제품, 예를 들면 범퍼 등의 형상으로 성형할 수 있다.

[0130] 또한, 본 발명에 관한 복합 재료에 관해서, 이것을 배합되는 탄소 섬유 구조체의 기능별로 구체예를 나타내면 다음과 같은 것이 예시되지만, 물론 이들에 어떤식으로든 한정되는 것은 아니다.

[0131] 1) 도전성을 이용하는 것

[0132] 수지에 혼합하는 것에 의한 도전성 수지 및 도전성 수지 성형체로서, 예를 들면 포장재, 가스켓, 용기, 저항체, 도전성 섬유, 전선, 접착제, 잉크, 도료 등에 바람직하게 이용된다. 또한, 수지와 복합체에 첨가하고, 무기 재료, 특히 세라믹, 금속 등의 재료에 첨가한 복합체에서도 동일한 효과를 기대할 수 있다.

[0133] 2) 열전도성을 이용하는 것

[0134] 상기 도전성을 이용하는 경우와 마찬가지로의 사용법이 가능하다.

[0135] 3) 전자파 차폐성을 이용하는 것

[0136] 수지에 혼합함으로써, 전자파 차폐성 도료나 성형하여 전자파 차폐재 등으로서 바람직하다.

[0137] 4) 물리적 특성을 이용하는 것

[0138] 점동성을 높이기 위해서 수지, 금속에 혼합하여 롤, 브레이크 부품, 타이어, 베어링, 윤활유, 기어, 팬터그래프 등에 이용한다.

[0139] 또한, 경량으로 강인한 특성을 살려서 전선, 가전·차량·비행기 등의 보디, 기계의 하우징에 이용할 수 있다.

[0140] 그 밖에, 종래의 탄소 섬유, 비드의 대체로도 사용할 수 있고, 예를 들면 전지의 극재, 스위치, 방진재에 응용한다.

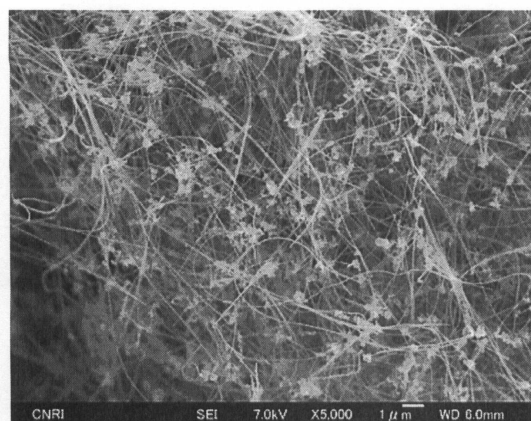
[0141] 5) 충전제 특성을 이용하는 것

[0142] 탄소 섬유 구조체가 갖는 미세 탄소 섬유는 우수한 강도를 갖고, 유연성이 있어, 메쉬 구조를 구성하는 충전제 특성이 우수하다. 이 특성을 이용함으로써, 리튬 이온 2차 전지, 납 축전지, 캐패시터, 연료 전지 등의 에너지 디바이스의 전극의 강화와 사이클 특성의 향상에 기여할 수 있다.

[0143] 본 발명의 복합 재료에서는 이와 같이 충전제로서의 탄소 섬유 구조체의 배합량이 비교적 낮은 것이어도, 매트릭스 중에 미세한 탄소 섬유를 균일한 넓이로 배치할 수 있고, 상술한 바와 같이 전기 전도성, 전파 차폐성, 열전도성 등이 우수한 기능 재료, 강도가 높은 구조 재료 등으로서 유용한 복합 재료가 되는 것이다.

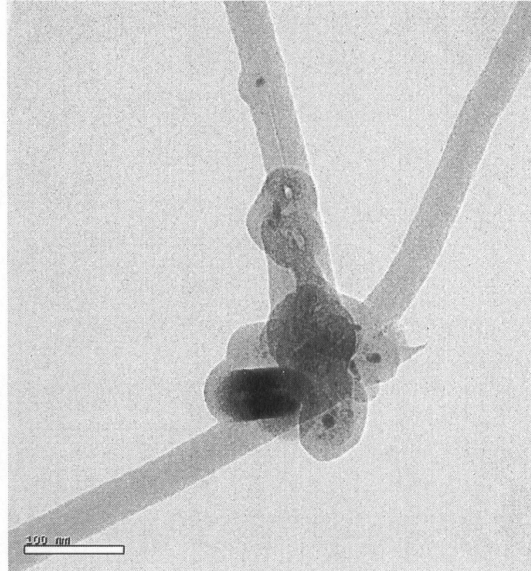
## 도면

### 도면1

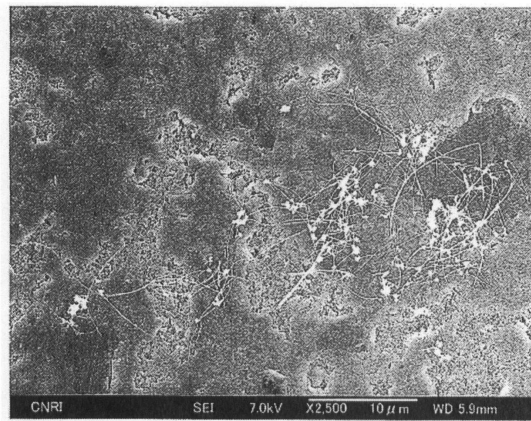




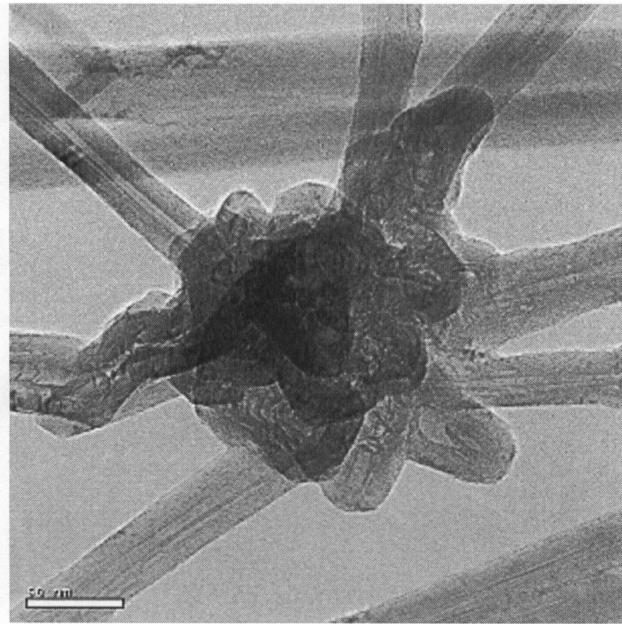
도면2



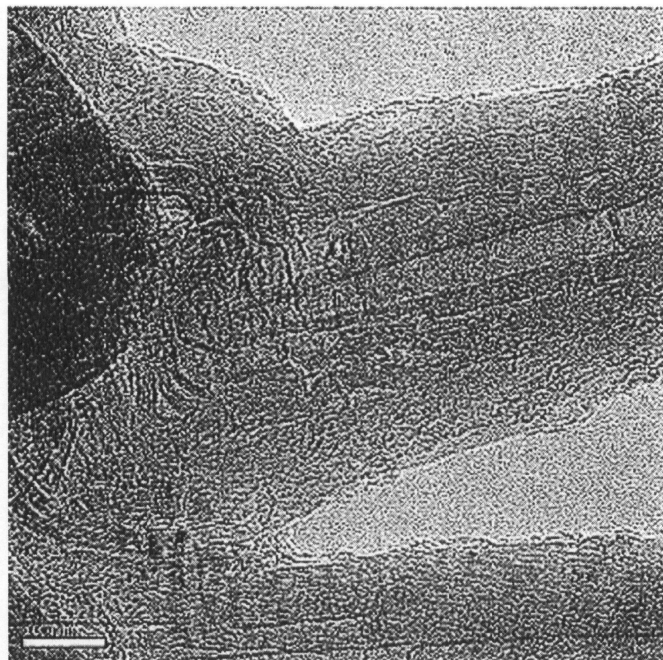
도면3



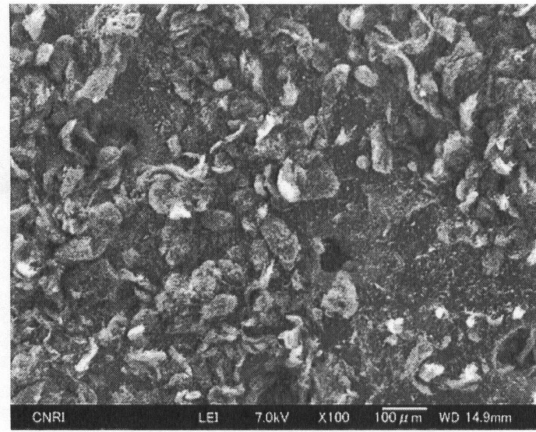
도면4A



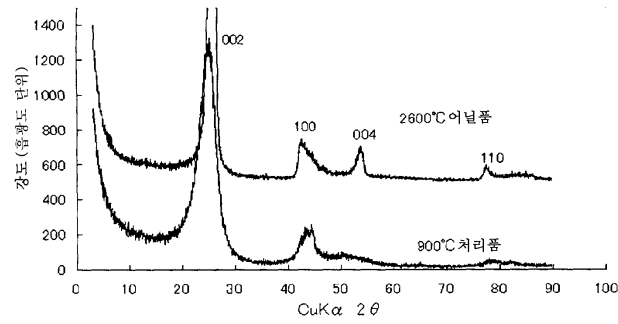
도면4B



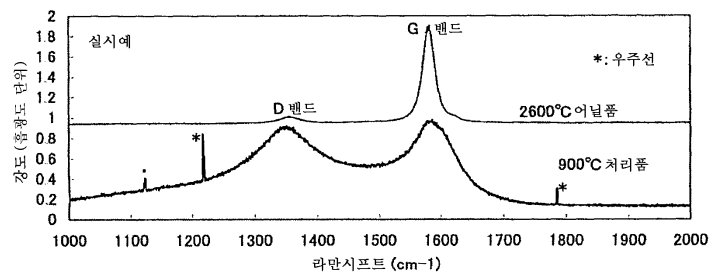
도면5



도면6



도면7



도면8

