

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-125526

(P2020-125526A)

(43) 公開日 令和2年8月20日(2020.8.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 3 C</b> 24/04 (2006.01)	C 2 3 C 24/04	4 F 1 0 0
<b>D 0 4 H</b> 1/4242 (2012.01)	D 0 4 H 1/4242	4 K 0 4 4
<b>B 3 2 B</b> 5/24 (2006.01)	B 3 2 B 5/24	4 L 0 4 7
<b>B 3 2 B</b> 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2019-19497(P2019-19497)  
 (22) 出願日 平成31年2月6日(2019.2.6)

(71) 出願人 597065329  
 学校法人 龍谷大学  
 京都府京都市伏見区深草塚本町67番地  
 (74) 代理人 110001885  
 特許業務法人 I P R コンサルタント  
 (72) 発明者 森 正和  
 滋賀県大津市瀬田大江町横谷1-5 学校  
 法人龍谷大学内  
 Fターム(参考) 4F100 AD11A AD11B AT00A BA02 BA07  
 BA10B DG03B DG15A EH61B  
 4K044 AA16 BA18 BC05 CA23 CA27  
 CA29  
 4L047 AA03 CA02 CB04 CB10

(54) 【発明の名称】 炭素繊維三次元構造体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】炭素繊維に表面処理を施すことなく高密度かつ多面積な炭素繊維三次元構造体を効率的に形成できる方法であって、炭素繊維の付着効率と充填率を共に高いレベルで両立することができる炭素繊維三次元構造体の製造方法、及び当該製造方法によって得られる炭素繊維三次元構造体を提供する。

【解決手段】基材に炭素短繊維を吹き付けることにより炭素繊維三次元構造体を形成させる方法であって、炭素短繊維は平均繊維長が130～180μmであり、炭素短繊維の繊維長分布において、繊維長が500μm以上の割合が1～5%、繊維長が50μm以下の割合が5～20%であり、エアロゾルデポジション法を用いて炭素短繊維を前記基材に吹き付けること、を特徴とする炭素繊維三次元構造体の製造方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材に炭素短繊維を吹き付けることにより炭素繊維三次元構造体を形成させる方法であって、

前記炭素短繊維は平均繊維長が 130 ~ 180  $\mu\text{m}$  であり、

前記炭素短繊維の繊維長分布において、繊維長が 500  $\mu\text{m}$  以上の割合が 1 ~ 5 %、繊維長が 50  $\mu\text{m}$  以下の割合が 5 ~ 20 % であり、

エアロゾルデポジション法を用いて前記炭素短繊維を前記基材に吹き付けること、を特徴とする炭素繊維三次元構造体の製造方法。

## 【請求項 2】

前記エアロゾルデポジション法に扇形ノズルを用いること、

を特徴とする請求項 1 に記載の炭素繊維三次元構造体の製造方法。

## 【請求項 3】

前記炭素短繊維がミルドファイバーであること、

を特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の炭素繊維三次元構造体の製造方法。

## 【請求項 4】

前記炭素短繊維の平均直径が 5 ~ 15  $\mu\text{m}$  であること、

を特徴とする請求項 1 ~ 3 のうちのいずれかに記載の炭素繊維三次元構造体の製造方法

。

## 【請求項 5】

炭素短繊維同士が三次元的に絡み合った炭素繊維三次元構造体であって、

前記炭素短繊維は繊維長が 500  $\mu\text{m}$  以上の炭素短繊維 (500) と繊維長が 50  $\mu\text{m}$  以下の炭素短繊維 (50) を含み、

式 (1) で求められる前記炭素繊維三次元構造体における前記炭素短繊維の充填率が 0.005 以上であること、

を特徴とする炭素繊維三次元構造体。

炭素繊維三次元構造体の重量 (g) / 炭素繊維三次元構造体の正面投影図から算出される面積 ( $\text{mm}^2$ ) (1)

## 【請求項 6】

前記炭素繊維三次元構造体の高さ方向に前記炭素短繊維 (500) が配向し、

前記炭素繊維三次元構造体の幅方向に前記炭素短繊維 (50) が配向していること、

を特徴とする請求項 5 に記載の炭素繊維三次元構造体。

## 【請求項 7】

前記炭素短繊維の平均直径が 5 ~ 15  $\mu\text{m}$  であること、

を特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の炭素繊維三次元構造体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は炭素繊維三次元構造体及びその製造方法に関し、より具体的には、炭素短繊維が三次元的に絡み合った炭素繊維構造体及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

炭素繊維の優れた電気的特性及び熱的特性を活用でき、各種母材に対する強化材や触媒担体等としても利用できる三次元構造体として、炭素短繊維の集合体である三次元構造体が注目されており、その構造や製造方法が種々検討されている。

## 【0003】

例えば、特許文献 1 (特開 2014 - 240123 号公報) に記載の三次元繊維構造体においては、基材に短繊維を吹き付けることにより当該短繊維を基材に結合させてなる三次元繊維構造体であって、当該基材はゲル状の固体または空隙を有する多孔質体であって、当該固体の表面又は空隙部分に短繊維を刺し込ませることにより、短繊維を基材に結合

10

20

30

40

50

させている三次元繊維構造体、が開示されている。

【0004】

上記特許文献1に記載の三次元繊維構造体では、基材に短繊維を高密度で吹き付けた三次元繊維構造体とすることができることから、高密度で多表面積の三次元繊維構造体を提供することができる、としている。

【0005】

また、基材上に微細粒子からなる三次元構造体を形成させる方法としては、特許文献2（特開2010-121203号公報）に、多孔質基材上にエアロゾルデポジション法により緻密様脆性材料構造物が形成された複合構造物の製造方法であって、多孔質基材は三次元網目構造状の連続気孔を有し、且つ、多孔質基材の表面であって緻密質脆性材料構造物との界面を形成する表面は連続気孔と連通する表面気孔を有するものであり、表面気孔に選択的に脆性材料微粒子の圧粉体様構造物を形成させる第一の工程を行い、その後、エアロゾルデポジション法により脆性材料微粒子を噴射し、表面気孔に選択的に脆性材料微粒子の圧粉体様構造物が形成された多孔質基材の表面に脆性微粒子を衝突させることで、多孔質基材の表面に脆性材料微粒子と同じ構成材料からなる緻密様脆性材料構造物を形成させる第二の工程を行なうことを特徴とする複合構造物の製造方法、が開示されている。

10

【0006】

上記特許文献2に記載の複合構造物の製造方法においては、上記工程を有していることにより、エアロゾルデポジション法で作製することが従来困難であったセラミックスや金属の多孔質基材の表面に緻密な脆性材料の構造物が形成された複合構造物を作製することが可能となる、としている。

20

【0007】

また、本発明者も炭素繊維からなる三次元構造体の製造方法について検討を行っており、特許文献3（特開2018-161766号公報）において、基材に炭素短繊維を吹き付けることにより炭素繊維三次元構造体を形成させる方法であって、炭素短繊維に対して熱処理及び/又は液相酸化法を用いた表面処理を施し、吹付用炭素短繊維を得る第一工程と、エアロゾルデポジション法を用いて吹付用炭素短繊維を基材に吹き付ける第二工程と、を有すること、を特徴とする炭素繊維三次元構造体の製造方法、を提案している。

30

【0008】

上記特許文献3に記載の炭素繊維三次元構造体の製造方法においては、表面処理を施した炭素繊維をエアロゾルデポジション法により基材に吹き付けることで、炭素繊維の種類を問わず高密度かつ多面積な三次元構造体を効率的に形成でき、三次元繊維構造体の厚膜化を達成することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2014-240123号公報

【特許文献2】特開2010-121203号公報

【特許文献3】特開2018-161766号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、上記特許文献1に記載の三次元繊維構造体の製造に用いることができる炭素繊維はPAN系の炭素繊維に限られ、高い弾性率を有するピッチ系の炭素繊維を用いることができない。また、得られる三次元繊維構造体の厚さや形成速度も十分とは言えない。更に、上記特許文献2に記載の複合構造物の製造方法は微粒子を堆積させるものであり、原料として炭素短繊維を用いることは想定されておらず、炭素短繊維からなる三次元構造体を効率的に得ることはできない。

【0011】

50

また、上記特許文献3に記載の炭素繊維三次元構造体の製造方法を用いることで、炭素繊維三次元構造体を効率的に形成でき、三次元繊維構造体の厚膜化が可能である。しかしながら、炭素繊維への表面処理が必須であり、製造工程が複雑化し、製造コストも増加してしまう。また、エアロゾルデポジション法による炭素繊維の付着効率と炭素繊維三次元構造体の充填率はトレードオフの関係にあり、高い付着効率と充填率を両立させることは極めて困難である。

#### 【0012】

以上のような状況に鑑み、本発明の目的は、炭素繊維に表面処理を施すことなく高密度かつ多面積な炭素繊維三次元構造体を効率的に形成できる方法であって、炭素繊維の付着効率と充填率を共に高いレベルで両立することができる炭素繊維三次元構造体の製造方法、及び当該製造方法によって得られる炭素繊維三次元構造体を提供することにある。

10

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

本発明者は、上記目的を達成すべく炭素短繊維の三次元構造体化手法について鋭意研究を重ねた結果、炭素短繊維の平均繊維長及び長い炭素繊維の割合と短い炭素繊維の割合を最適化すること等が上記目的を達成する上で極めて有効であることを見出し、本発明に到達した。

#### 【0014】

即ち、本発明は、

基材に炭素短繊維を吹き付けることにより炭素繊維三次元構造体を形成させる方法であって、

20

前記炭素短繊維は平均繊維長が130～180 $\mu$ mであり、

前記炭素短繊維の繊維長分布において、繊維長が500 $\mu$ m以上の割合が1～5%、繊維長が50 $\mu$ m以下の割合が5～20%であり、

エアロゾルデポジション法を用いて前記炭素短繊維を前記基材に吹き付けること、を特徴とする炭素繊維三次元構造体の製造方法、を提供する。

ここで、繊維長分布に関する割合は、炭素短繊維の合計本数に対する該当炭素繊維の本数の割合である。

#### 【0015】

本発明の炭素繊維三次元構造体の製造方法においては、炭素短繊維の平均長さを130 $\mu$ m以上とすることで炭素短繊維同士が互いに三次元的に絡み合っただけで効率的に三次元構造体化することができる。また、平均長さを180 $\mu$ m以下とすることで、炭素短繊維の局所的な凝集を抑制することができると共に、三次元的に連続する絡み合いを実現することができ、均質な三次元構造体を形成することができる。ここで、より好ましい平均繊維長は140～170 $\mu$ mであり、最も好ましい平均繊維長は155～165 $\mu$ mである。

30

#### 【0016】

また、炭素短繊維の繊維長分布において、繊維長が500 $\mu$ m以上の割合を1～5%とすることで、炭素繊維三次元構造体の骨格構造を効率的に形成させることができる。加えて、繊維長が50 $\mu$ m以下の割合を5～20%とすることで、繊維長が500 $\mu$ m以上の炭素短繊維からなる骨格構造の中に比較的短い炭素短繊維が効率的に高充填される。その結果、炭素短繊維の高い付着効率と炭素繊維三次元構造体の高い充填率を両立させることができる。より具体的には、平均繊維長が130～180 $\mu$ mのPAN系炭素短繊維を用いた場合に、20%以上の付着効率と0.005以上の充填率を実現することができる。ここで、繊維長が500 $\mu$ m以上の割合は2～5%とすることがより好ましく、3～5%とすることが最も好ましい。また、繊維長が50 $\mu$ m以下の割合は10～18%とすることがより好ましく、13～15%とすることが最も好ましい。

40

#### 【0017】

ここで、付着効率は、吹き付けた炭素短繊維の重量と炭素繊維三次元構造体の重量から求めることができる。充填率20%とは、炭素繊維三次元構造体の重量が吹き付けた炭素短繊維の重量の20%であることを意味している。また、本願発明における充填率は、炭

50

素繊維三次元構造体の重量 (g) を炭素繊維三次元構造体の面積 (mm<sup>2</sup>) で除した値である。炭素繊維三次元構造体の面積は、炭素繊維三次元構造体を正面から撮影し、得られた正面写真における炭素繊維三次元構造体の領域を使用する。

【0018】

基材に炭素短繊維を吹き付けるエアロゾルデポジションの方法は、本発明の効果を損なわない限りにおいて特に限定されず、従来公知の種々の装置やプロセス条件を用いることができる。例えば、炭素短繊維の吹付速度は50～200 m/secとすることができ、50 m/sec以上とすることで炭素短繊維同士を十分に絡み合わせることができ、200 m/sec以下とすることで炭素短繊維の局所的な凝集を抑制することができる。

【0019】

炭素繊維はPAN系とピッチ系に大別できる。炭素繊維の種類は本発明の効果を損なわない限りにおいて特に限定されず、従来公知の種々の炭素短繊維を用いることができるが、PAN系の炭素短繊維を用いることが好ましい。PAN系の炭素繊維はピッチ系と比較して弾性率が低く、比較的容易に三次元構造体を形成させることができる。

【0020】

また、本発明の炭素繊維三次元構造体の製造方法においては、前記エアロゾルデポジション法に扇形ノズルを用いること、が好ましい。扇形ノズルを用いることで、炭素短繊維の付着効率と炭素繊維三次元構造体の充填率を高い値で両立しやすくなるだけでなく、各種基材に対して均一なコーティング状の炭素繊維三次元構造体を形成させることもできる。

【0021】

また、本発明の炭素繊維三次元構造体の製造方法においては、前記炭素短繊維がミルドファイバーであること、が好ましい。ミルドファイバーは粉碎時間等によって繊維長分布を制御することができ、粉碎条件の最適化によって、平均繊維長が130～180 μm、繊維長が500 μm以上の割合が1～5%、繊維長が50 μm以下の割合が5～20%の炭素短繊維を得ることができる。

【0022】

更に、本発明の炭素繊維三次元構造体の製造方法においては、前記炭素短繊維の平均直径が5～15 μmであること、が好ましい。炭素短繊維の平均直径を5 μm以上とすることでエアロゾルデポジションによる炭素繊維三次元構造体の製造効率を担保することができ、15 μm以下とすることで、十分な比表面積及び複雑構造を有する炭素繊維三次元構造体を得ることができる。

【0023】

また、本発明は、

炭素短繊維同士が三次元的に絡み合った炭素繊維三次元構造体であって、

前記炭素短繊維は繊維長が500 μm以上の炭素短繊維(500)と繊維長が50 μm以下の炭素短繊維(50)を含み、

式(1)で求められる前記炭素繊維三次元構造体における前記炭素短繊維の充填率が0.005以上であること、

を特徴とする炭素繊維三次元構造体、も提供する。

炭素繊維三次元構造体の重量(g) / 炭素繊維三次元構造体の正面投影図から算出される面積(mm<sup>2</sup>) (1)

【0024】

本発明の炭素繊維三次元構造体においては、繊維長が500 μm以上の炭素短繊維(500)によって構成される骨格構造の内部に繊維長が50 μm以下の炭素短繊維(50)が高充填されており、式(1)で定義される充填率が0.005以上となっている。充填率が0.005以上となることで、炭素繊維三次元構造体は実用上の取り扱いに問題がない程度の変形抵抗を具備している。

【0025】

本発明の炭素繊維三次元構造体においては、前記炭素繊維三次元構造体の高さ方向に前

10

20

30

40

50

記炭素短繊維(500)が配向し、前記炭素繊維三次元構造体の幅方向に前記炭素短繊維(50)が配向していること、が好ましい。ここで、「高さ方向」とは基材に対して垂直方向であり、「幅方向」とは基材表面に対して平行な方向である。

【0026】

繊維長が500 $\mu\text{m}$ 以上の比較的長い炭素短繊維(500)が高さ方向に配向し、骨格構造を形成することで、厚い炭素繊維三次元構造体とすることができる。また、炭素短繊維(500)の骨格構造の内部において、比較的短い炭素短繊維(50)が炭素繊維三次元構造体の幅方向(炭素短繊維(500)に対して略垂直方向)に配向することで、高い充填率の炭素繊維三次元構造体とすることができる。

【0027】

また、本発明の炭素繊維三次元構造体においては、前記炭素短繊維の平均直径が5~15 $\mu\text{m}$ であること、が好ましい。炭素短繊維の平均直径を5 $\mu\text{m}$ 以上とすることで、炭素繊維三次元構造体の全体を均一な構造とすることができ、15 $\mu\text{m}$ 以下とすることで、十分な比表面積及び複雑構造を有する炭素繊維三次元構造体とすることができる。

【0028】

また、本発明の炭素繊維三次元構造体においては、炭素繊維三次元構造体を構成する炭素短繊維の平均繊維長が130~180 $\mu\text{m}$ であり、炭素短繊維(500)の割合が1~5%、炭素短繊維(50)の割合が5~20%であることが好ましい。炭素繊維三次元構造体を構成する炭素短繊維がこれらの要件を具備することで、高い充填率を有する厚い炭素繊維三次元構造体とすることができる。

【0029】

本発明の炭素繊維三次元構造体においては、炭素繊維の種類は本発明の効果を損なわない限りにおいて特に限定されず、従来公知の種々の炭素短繊維とすることができるが、PAN系の炭素短繊維とすることが好ましい。PAN系の炭素繊維はピッチ系と比較して弾性率が低く、炭素繊維三次元構造体の充填率を高くすることができる。

【0030】

本発明の炭素繊維三次元構造体は、本発明の炭素繊維三次元構造体の製造方法を用いて好適に得ることができる。

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、炭素繊維に表面処理を施すことなく高密度かつ多面積な炭素繊維三次元構造体を効率的に形成できる方法であって、炭素繊維の付着効率と充填率を共に高いレベルで両立することができる炭素繊維三次元構造体の製造方法、及び当該製造方法によって得られる炭素繊維三次元構造体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の炭素繊維三次元構造体の概略外観図である。

【図2】粉碎時間を6sとして得られたトレカの外観写真である。

【図3】トレカMLD-300の繊維長分布を示すグラフである。

【図4】6sの粉碎処理を施したトレカの繊維長分布を示すグラフである。

【図5】扇型ノズルの外観写真である。

【図6】円管ノズルの外観写真である。

【図7】扇型ノズルを用いてトレカMLD-300を吹き付けて得られた炭素繊維三次元構造体の正面写真である。

【図8】扇型ノズルを用いて6sの粉碎処理を施したトレカを吹き付けて得られた炭素繊維三次元構造体の正面写真である。

【図9】円管ノズルを用いてトレカMLD-300を吹き付けて得られた炭素繊維三次元構造体の正面写真である。

【図10】円管ノズルを用いて6sの粉碎処理を施したトレカを吹き付けて得られた炭素繊維三次元構造体の正面写真である。

10

20

30

40

50

- 【図 1 1】粉砕処理時間を 5 s として得られたトレカの外觀写真である。
- 【図 1 2】粉砕処理時間を 15 s として得られたトレカの外觀写真である。
- 【図 1 3】5 s の粉砕処理を施したトレカの繊維長分布を示すグラフである。
- 【図 1 4】15 s の粉砕処理を施したトレカの繊維長分布を示すグラフである。
- 【図 1 5】扇型ノズルを用いて 5 s の粉砕処理を施したトレカを吹き付けて得られた炭素繊維三次元構造体の正面写真である。
- 【図 1 6】扇型ノズルを用いて 15 s の粉砕処理を施したトレカを吹き付けて得られた炭素繊維三次元構造体の正面写真である。
- 【図 1 7】円管ノズルを用いて 5 s の粉砕処理を施したトレカを吹き付けて得られた炭素繊維三次元構造体の正面写真である。
- 【図 1 8】円管ノズルを用いて 15 s の粉砕処理を施したトレカを吹き付けて得られた炭素繊維三次元構造体の正面写真である。
- 【図 1 9】扇型ノズルを用いた場合の付着効率及び充填率の関係を示すグラフである。
- 【図 2 0】円管ノズルを用いた場合の付着効率及び充填率の関係を示すグラフである。
- 【図 2 1】粉砕処理時間 6 s のトレカを使用して得られた炭素繊維三次元構造体の SEM 写真である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下、本発明の炭素繊維三次元構造体及びその製造方法の好適な一実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、本発明の一実施形態を示すに過ぎず、これらによって本発明が限定されるものではなく、また、重複する説明は省略することがある。

【0034】

(1) 炭素繊維三次元構造体の製造方法

本発明の炭素繊維三次元構造体の製造方法は、平均繊維長及び繊維長分布を調整した炭素短繊維をエアロゾルデポジション法で基材に吹き付けるものである。以下、当該製造方法について詳しく説明する。

【0035】

(1-1) 炭素短繊維の平均繊維長及び繊維長分布の調整

本発明の炭素繊維三次元構造体の製造方法では、平均繊維長が 130 ~ 180  $\mu\text{m}$ 、繊維長が 500  $\mu\text{m}$  以上の割合が 1 ~ 5 %、繊維長が 50  $\mu\text{m}$  以下の割合が 5 ~ 20 % である炭素短繊維を原料に用いる。当該要件を具備する炭素短繊維を入手可能であればそのまま使用すればよいが、入手できない場合は適当な粉砕機を用いることで平均繊維長及び繊維長分布を調整することができる。

【0036】

粉砕機で処理する炭素繊維は特に限定されないが、例えば、繊維長が数 mm の炭素繊維を市販の粉砕機で数秒 ~ 数十秒処理することで、平均繊維長を 130 ~ 180  $\mu\text{m}$ 、繊維長が 500  $\mu\text{m}$  以上の割合を 1 ~ 5 %、繊維長が 50  $\mu\text{m}$  以下の割合を 5 ~ 20 % とすることができる。なお、異なる条件で粉砕した炭素短繊維を適当にブレンドしてもよい。

【0037】

炭素短繊維の繊維長の測定方法は特に限定されず、従来公知の種々の方法を用いればよいが、例えば、実体顕微鏡で 5000 本以上の炭素短繊維を観察し、得られた観察画像を適当な画像処理ソフトで処理することで、平均繊維長及び繊維長分布を求めることができる。

【0038】

炭素短繊維には PAN 系炭素短繊維を用いることが好ましい。PAN 系の炭素繊維はピッチ系と比較して弾性率が低く、比較的容易に三次元構造体を形成させることができる。また、炭素短繊維の平均直径は 5 ~ 15  $\mu\text{m}$  とすることが好ましい。炭素短繊維の平均直径を 5  $\mu\text{m}$  以上とすることでエアロゾルデポジションによる炭素繊維三次元構造体の製造効率を担保することができ、15  $\mu\text{m}$  以下とすることで、十分な比表面積及び複雑構造を有する炭素繊維三次元構造体を得ることができる。

## 【0039】

## (1-2) エアロゾルデポジション法による基材への吹付

適当な基材に対して炭素短繊維を吹き付けることで、炭素繊維三次元構造体を得ることができる。

## 【0040】

エアロゾルデポジションの条件は本発明の効果を損なわない限りにおいて特に限定されず、従来公知のエアロゾルデポジションの条件を広く使用することができるが、基材に炭素短繊維を50~200m/secの速度で吹き付けることが好ましい。吹付速度を50m/sec以上とすることで炭素短繊維同士を十分に絡み合わせることができ、200m/sec以下とすることで炭素短繊維の局所的な凝集を抑制することができる。

10

## 【0041】

なお、エアロゾルデポジション法の一般的な態様は、吹付装置を用いて炭素短繊維を基材に吹き付けるものである。吹付装置はキャリアガスとともに炭素短繊維を噴射ノズルから噴き出すものであり、基材と吹付装置とは、減圧可能としたチャンバ内で吹付装置の噴射ノズルを基材に向けて配置される。ここで、例えば、チャンバ内を1000Pa以下の減圧環境とすることで、基材へ炭素短繊維を吹き付けることができる。

## 【0042】

また、噴射ノズルは、炭素短繊維の吹き付け方向を基材の面方向と直交する方向とし、当該基材をX-Yテーブル等の移動手段によって炭素短繊維の吹き付け方向と直交する方向に移動可能させ、スキャンングを行うことで、面状の炭素繊維三次元構造体を製造することができる。なお、噴射ノズルを移動させることでスキャンングを行い、炭素短繊維を基材に面状に吹き付けてもよい。

20

## 【0043】

また、本発明の炭素繊維三次元構造体の製造方法においては、前記エアロゾルデポジション法に扇形ノズルを用いることが好ましい。扇形ノズルを用いることで、炭素短繊維の付着効率と炭素繊維三次元構造体の充填率を高い値で両立しやすくなるだけでなく、各種基材に対して均一なコーティング状の炭素繊維三次元構造体を形成させることもできる。

## 【0044】

また、基材は本発明の効果を損なわない限りにおいて特に限定されず、従来公知の種々の基材を用いることができるが、フェルト等の不織布を用いることが好ましい。基材に不織布を用いた場合、吹き付けられた炭素短繊維は当該不織布の空隙部分に刺し込まれると共に、不織布の繊維と炭素短繊維とが互いに絡み合って強固に接合することから、三次元構造体を効率的に製造することができる。

30

## 【0045】

## (2) 炭素繊維三次元構造体

本発明の炭素繊維三次元構造体の製造方法によって、効率的に炭素繊維三次元構造体を得ることができる。図1当該炭素繊維三次元構造体の概略外観図を示す。

## 【0046】

炭素繊維三次元構造体2は、炭素短繊維4同士が三次元的に互いに絡み合って三次元構造体化したものである。基材6の表面に炭素短繊維4を吹き付けることで製造することができるが、基材6と炭素繊維三次元構造体2とは製造後に切り離してもよい。

40

## 【0047】

炭素短繊維4は、繊維長が500 $\mu$ m以上の炭素短繊維(500)4aと繊維長が50 $\mu$ m以下の炭素短繊維(50)4bを含んでいる。炭素繊維三次元構造体2においては、炭素短繊維(500)4aによって構成される骨格構造の内部に炭素短繊維(50)4bが高充填されており、式(1)で定義される充填率が0.005以上となっている。充填率が0.005以上となることで、炭素繊維三次元構造体2は実用上の取り扱いに問題がない程度の変形抵抗を具備している。

## 【0048】

50



本願発明における充填率は、「炭素繊維三次元構造体の重量 (g) / 炭素繊維三次元構造体の正面投影図から算出される面積 (mm<sup>2</sup>)」で定義され、炭素繊維三次元構造体 2 の面積は、炭素繊維三次元構造体 2 を正面から撮影し、得られた正面写真における炭素繊維三次元構造体 2 の領域を使用する。

【0049】

炭素繊維三次元構造体 2 においては、炭素繊維三次元構造体 2 の高さ方向に炭素短繊維 (500) 4 a が配向し、炭素繊維三次元構造体 2 の幅方向に炭素短繊維 (50) 4 b が配向していること、が好ましい。炭素短繊維 (500) 4 a が高さ方向に配向し、骨格構造を形成することで、厚い炭素繊維三次元構造体 2 とすることができる。また、炭素短繊維 (500) 4 a の骨格構造の内部において、比較的短い炭素短繊維 (50) 4 b が炭素繊維三次元構造体 2 の幅方向 (炭素短繊維 (500) 4 a に対して略垂直方向) に配向することで、高い充填率の炭素繊維三次元構造体 2 とすることができる。

10

【0050】

炭素短繊維 4 の平均直径は 5 ~ 15 μm であることが好ましい。炭素短繊維 4 の平均直径を 5 μm 以上とすることで、炭素繊維三次元構造体 2 の全体を均一な構造とすることができ、15 μm 以下とすることで、十分な比表面積及び複雑構造を有する炭素繊維三次元構造体 2 とすることができる。

【0051】

また、炭素繊維三次元構造体 2 においては、炭素繊維三次元構造体 2 を構成する炭素短繊維 4 の平均繊維長が 130 ~ 180 μm であり、炭素短繊維 (500) 4 a の割合が 1 ~ 5 %、炭素短繊維 (50) 4 b の割合が 5 ~ 20 % であることが好ましい。炭素短繊維 4 がこれらの要件を具備することで、高い充填率を有する厚い炭素繊維三次元構造体 2 とすることができる。

20

【0052】

炭素短繊維 4 の種類は本発明の効果を損なわない限りにおいて特に限定されず、従来公知の種々の炭素短繊維とすることができるが、PAN系の炭素短繊維とすることが好ましい。PAN系の炭素繊維はピッチ系と比較して弾性率が低く、炭素繊維三次元構造体 2 の充填率を高くすることができる。

【0053】

以上、本発明の代表的な実施形態について説明したが、本発明はこれらだけに限定されるものではない。例えば、炭素短繊維に他の短繊維や微細粒子等を適宜添加して三次元構造体とすることもできる。

30

【0054】

以下、実施例において本発明の炭素繊維三次元構造体及びその製造方法について更に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0055】

実施例

炭素短繊維として平均繊維長が 130 μm とされている PAN系の炭素短繊維 (東レ株式会社製, トレカ MLD-300) を使用した。また、平均繊維長が 3 mm の PAN系の炭素短繊維 (東レ株式会社製, トレカ) に対して粉碎処理を施し、異なる平均繊維長及び繊維長分布を有する炭素短繊維を調整した。トレカ MLD-300 及びトレカの平均繊維径及び物性値を表 1 に示す。

40

【0056】

【表 1】

炭素短繊維の種類	平均繊維径 [μm]	平均繊維長 [μm]	密度 [g / cm <sup>3</sup> ]	引張強度 [MPa]	引張弾性率 [GPa]
トレカ MLD-300	7	112	1.76	3530	230
トレカ (3 mm)	7	162	1.76	3530	230

50

## 【0057】

粉碎処理には大阪ケミカル社製のワンダーブレンダーを用い、粉碎時間を6 sに設定した。粉碎機は容量が150 mL、内径が134 mm×270 mmであり、1 gの炭素繊維を挿入して回転数25000 rpmで粉碎処理を施した。得られた炭素短繊維の外観写真を図2に示す。

## 【0058】

次に、トレカMLD-300及び粉碎処理を施したトレカの平均繊維長及び繊維長分布を測定した。具体的には、測定する炭素短繊維を適量採取し、水中に分散させた。炭素短繊維が分散した水溶液を数滴ガラス板に滴下し、実体顕微鏡(Stemi SV11, カールツァイス・イメージングジャパン社製)を用いて倍率1倍で撮影した。撮影した画像を画像処理ソフト(Image-Pro Premier, Media Cybernetics社製)を用いて処理し、繊維長を測定した。なお、測定対象の炭素短繊維は5000本とし、得られた値をエクセルで解析した。

10

## 【0059】

実測によって求められたトレカMLD-300の平均繊維長は112 μm、粉碎処理を施したトレカの平均繊維長は162 μmであった。トレカMLD-300の繊維長分布及び粉碎処理を施したトレカの繊維長分布を図3及び図4にそれぞれ示す。

## 【0060】

図3及び図4のグラフから、トレカMLD-300における繊維長が500 μm以上の割合は0.9%、繊維長が50 μm以下の割合は22.5%であり、粉碎処理を施したトレカにおける繊維長が500 μm以上の割合は3.6%、繊維長が50 μm以下の割合は1.8%であった。即ち、粉碎処理を施したトレカは本発明の炭素繊維三次元構造体の製造方法における平均繊維長及び繊維長分布の要件を具備していることになる。一方で、トレカMLD-300は平均繊維長と繊維長分布の要件を共に具備していないことから、本発明に対する比較例となる。

20

## 【0061】

次に、エアロゾルデポジション法を用いて炭素短繊維をカーボンフェルト基材に吹き付けた。ここで、エアロゾルデポジションには幅1.5 mmの扇型ノズル及び直径11 mmの円管ノズルを用いた。扇型ノズル及び円管ノズルの外観写真を図5及び図6にそれぞれ示す。

30

## 【0062】

エアロゾルデポジションはキャリアガスにN<sub>2</sub>ガスを用いた。扇型ノズルの場合は流量を1.5 L/min、円管ノズルの場合は流量を1.0 L/minとし、10~40 Pa程度に減圧したチャンパ内の基材に対して300秒間吹き付けた。なお、噴射ノズルの先端から基材までの距離を扇型ノズルの場合は10 mm、円管ノズルの場合は15 mmとし、噴射ノズルは基材に対して垂直に配置した。

## 【0063】

扇型ノズルを用い、トレカMLD-300及び粉碎処理を施したトレカを吹き付けて得られた炭素繊維三次元構造体の正面写真を図7及び図8にそれぞれ示す。本発明の実例となる粉碎処理を施したトレカを使用した場合、カーボンフェルト基材から高さ方向に炭素繊維三次元構造体が成長し、厚い炭素繊維三次元構造体が形成されている。一方で、トレカMLD-300を使用した場合は、炭素繊維三次元構造体が高さ方向に殆ど成長していない。

40

## 【0064】

扇型ノズルを用いた場合に関して、原料として使用した炭素短繊維の重量、付着量(炭素繊維三次元構造体の重量)及びこれらの値から求められる付着効率を表2に示す。トレカMLD-300を用いた場合の付着効率は11.8%に留まっているが、粉碎処理を施したトレカを用いた場合は28.2%に達している。

## 【0065】

50

【表 2】

炭素短繊維	トレカ 粉砕時間 5s	トレカ 粉砕時間 6s	トレカ 粉砕時間 15s	MLD-300
使用量[g]	0.46	0.67	2.02	2.00
付着量[g]	0.18	0.17	0.39	0.24
付着効率[%]	38.1	28.2	19.5	11.8

## 【0066】

次に、扇形ノズルを用いて得られた炭素繊維三次元構造体の充填率を測定した。表 2 に記載の炭素繊維三次元構造体の重量 (g) と炭素繊維三次元構造体の面積 (mm<sup>2</sup>) から充填率を測定したところ、トレカ MLD-300 を用いた場合は 0.0081、粉砕処理を施したトレカを用いた場合は 0.0060 であった。なお、炭素繊維三次元構造体の面積は、画像処理ソフト (ImageJ) を用いてカーボンフェルト基材表面に形成された炭素繊維三次元構造体の正面写真を二値化し、炭素繊維三次元構造体の領域のみを特定して算出した。

10

## 【0067】

円管ノズルを用い、トレカ MLD-300 及び粉砕処理を施したトレカを吹き付けて得られた炭素繊維三次元構造体の正面写真を図 9 及び図 10 にそれぞれ示す。本発明の実施例となる粉砕処理を施したトレカを使用した場合、カーボンフェルト基材から高さ方向に炭素繊維三次元構造体が成長し、厚い炭素繊維三次元構造体が形成されている。一方で、トレカ MLD-300 を使用した場合は、炭素繊維三次元構造体が高さ方向に殆ど成長していない。

20

## 【0068】

円管ノズルを用いた場合に関して、原料として使用した炭素短繊維の重量、付着量 (炭素繊維三次元構造体の重量) 及びこれらの値から求められる付着効率を表 3 に示す。トレカ MLD-300 を用いた場合の付着効率は 6.0% に留まっているが、粉砕処理を施したトレカを用いた場合は 31.2% に達している。

## 【0069】

【表 3】

炭素短繊維	トレカ 粉砕時間 5s	トレカ 粉砕時間 6s	トレカ 粉砕時間 15s	MLD-300
使用量[g]	1.27	2.27	5.02	5.04
付着量[g]	0.53	0.71	0.54	0.30
付着効率[%]	39.2	31.2	10.7	6.00

30

## 【0070】

次に、円管ノズルを用いて得られた炭素繊維三次元構造体の充填率を測定した。表 3 に記載の炭素繊維三次元構造体の重量 (g) と炭素繊維三次元構造体の面積 (mm<sup>2</sup>) から充填率を測定したところ、トレカ MLD-300 を用いた場合は 0.0080、粉砕処理を施したトレカを用いた場合は 0.0053 であった。なお、炭素繊維三次元構造体の面積は、画像処理ソフト (ImageJ) を用いてカーボンフェルト基材表面に形成された炭素繊維三次元構造体の正面写真を二値化し、炭素繊維三次元構造体の領域のみを特定して算出した。扇型ノズルを用いた場合と比較すると低い値となっているが、粉砕処理を施したトレカを原料とすることで良好な付着効率及び充填率が得られている。

40

## 【0071】

## 比較例

炭素短繊維として平均繊維長が 3mm の PAN 系の炭素短繊維 (東レ株式会社製, トレカ) を用い、当該炭素短繊維に対する粉砕処理時間を 5s 又は 15s としたこと以外は実施例と同様にして、炭素繊維三次元構造体を形成させた。粉砕処理時間を 5s とし得られた炭素短繊維の外観写真を図 11 に、粉砕処理時間を 15s とし得られた炭素短繊維

50

の外観写真を図 1 2 にそれぞれ示す。

【 0 0 7 2 】

実施例と同様の方法で求められた、粉碎処理時間 5 s のトレカの平均繊維長は 1 9 7  $\mu$  m、処理時間 1 5 s のトレカの平均繊維長は 1 2 7  $\mu$  mであった。粉碎時間 5 s の場合の繊維長分布及び粉碎時間 1 5 s の場合の繊維長分布を図 1 3 及び図 1 4 にそれぞれ示す。

【 0 0 7 3 】

図 1 3 及び図 1 4 のグラフから、粉碎時間 5 s の場合の繊維長が 5 0 0  $\mu$  m以上の割合は 6 . 4 %、繊維長が 5 0  $\mu$  m以下の割合は 1 . 4 %であり、粉碎処理時間 1 5 s の場合の繊維長が 5 0 0  $\mu$  m以上の割合は 1 . 6 %、繊維長が 5 0  $\mu$  m以下の割合は 3 . 4 %であった。即ち、粉碎処理を 5 s 及び 1 5 s 施したトレカは本発明の炭素繊維三次元構造体の製造方法における平均繊維長及び繊維長分布の要件を具備していない。

10

【 0 0 7 4 】

扇型ノズルを用い、粉碎処理時間を 5 s 及び 1 5 s としたトレカを吹き付けて得られた炭素繊維三次元構造体の正面写真を図 1 5 及び図 1 6 にそれぞれ示す。炭素繊維三次元構造体は何れも先細りの形状となっており、高さ方向への成形は困難であることが分かる。

【 0 0 7 5 】

扇型ノズルを用いた場合に関して、原料として使用した炭素短繊維の重量、付着量（炭素繊維三次元構造体の重量）及びこれらの値から求められる付着効率を表 2 に示す。粉碎処理時間 5 s の場合は 3 8 . 1 %、1 5 s の場合は 1 9 . 5 %となっている。また、実施例と同様にして炭素繊維三次元構造体の充填率を測定したところ、粉碎処理時間 5 s の場合は 0 . 0 0 4 8、1 5 s の場合は 0 . 0 0 7 6 であった。当該結果より、付着効率が高い場合は充填率が低く、充填率が高い場合は付着効率が低くなり、これらを共に高い値とすることは困難であることが分かる。

20

【 0 0 7 6 】

円管ノズルを用い、粉碎処理時間を 5 s 及び 1 5 s としたトレカを吹き付けて得られた炭素繊維三次元構造体の正面写真を図 1 7 及び図 1 8 にそれぞれ示す。炭素繊維三次元構造体は何れも先細りの形状となっており、高さ方向への成形は困難であることが分かる。

【 0 0 7 7 】

円管ノズルを用いた場合に関して、原料として使用した炭素短繊維の重量、付着量（炭素繊維三次元構造体の重量）及びこれらの値から求められる付着効率を表 3 に示す。粉碎処理時間 5 s の場合は 3 9 . 2 %、1 5 s の場合は 1 0 . 7 %となっている。また、実施例と同様にして炭素繊維三次元構造体の充填率を測定したところ、粉碎処理時間 5 s の場合は 0 . 0 0 3 5、1 5 s の場合は 0 . 0 0 6 5 であった。当該結果より、付着効率が高い場合は充填率が低く、充填率が高い場合は付着効率が低くなり、これらを共に高い値とすることは困難であることが分かる。また、円管ノズルを用いた場合は、扇型ノズルを用いた場合よりも基本的に低い値となっている。

30

【 0 0 7 8 】

実施例及び比較例において、扇型ノズルを用いた場合及び円管ノズルを用いた場合の付着効率及び充填率の関係を図 1 9 及び図 2 0 にそれぞれ示す。何れの場合においても、付着効率と充填率はトレードオフの関係にあり、これらを共に高い値で両立させるためには、炭素短繊維の平均繊維長及び繊維長分布を厳密に制御する必要があることが分かる。具体的には、2 0 %以上の付着効率と 0 . 0 0 5 以上の充填率を共に達成するためには、実施例において粉碎処理時間を 6 s として得られる状態の炭素短繊維を使用することが好ましいと言える。

40

【 0 0 7 9 】

実施例において、粉碎処理時間 6 s のトレカを使用して得られた炭素繊維三次元構造体の SEM 写真を図 2 1 に示す。なお、炭素短繊維配向状況の確認を容易とするため、観察領域は炭素短繊維の充填密度が比較的低い、炭素繊維三次元構造体の高さ方向の先端領域とした。図 2 1 に示されている通り、長い炭素短繊維は高さ方向に配向しており、比較的短い炭素短繊維が高さ方向と略垂直に堆積している。ここで、長さが 5 0 0  $\mu$  m以上の炭

50

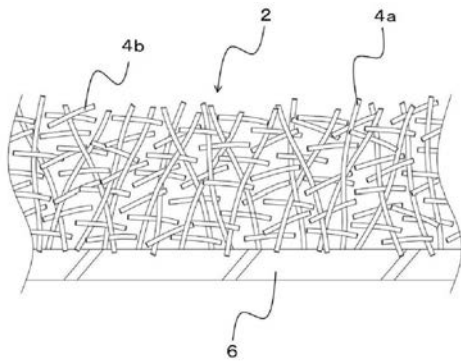
素短繊維は高さ方向に配向しており、長さが50 μm以下の炭素短繊維は高さ方向と略垂直に堆積している。

【符号の説明】

【0080】

- 2・・・炭素繊維三次元構造体、
- 4・・・炭素短繊維、
- 4a・・・炭素短繊維(500)、
- 4b・・・炭素短繊維(50)、
- 6・・・基材。

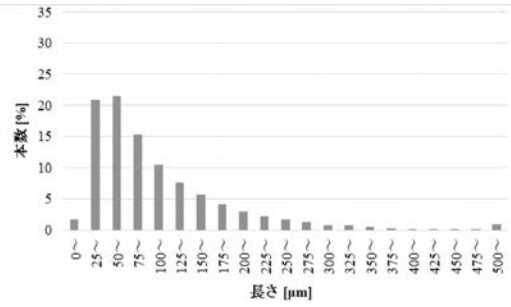
【図1】



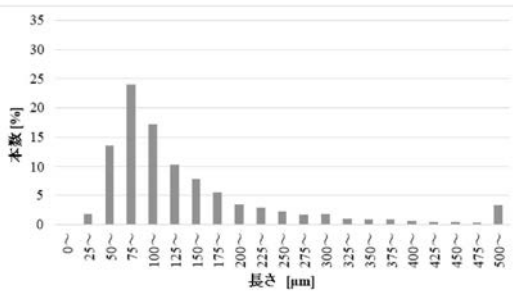
【図2】



【図3】



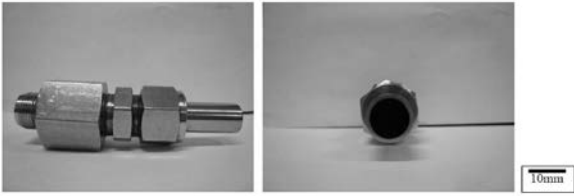
【図4】



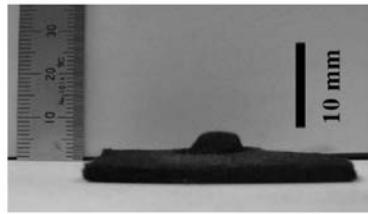
【図5】



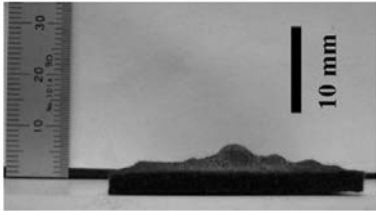
【 図 6 】



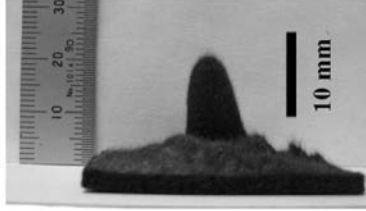
【 図 9 】



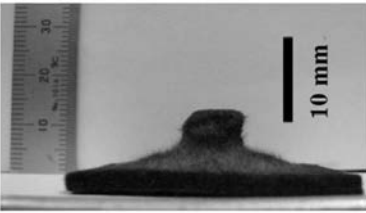
【 図 7 】



【 図 10 】



【 図 8 】



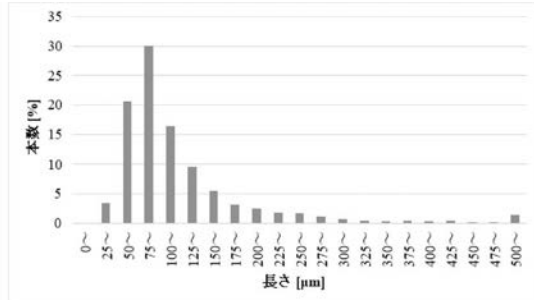
【 図 11 】



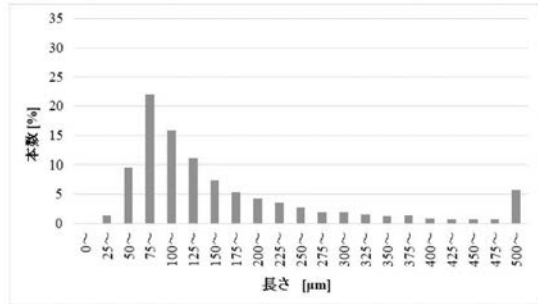
【 図 12 】



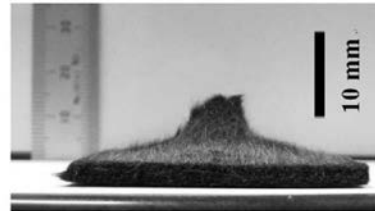
【 図 14 】



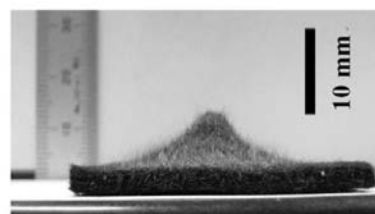
【 図 13 】



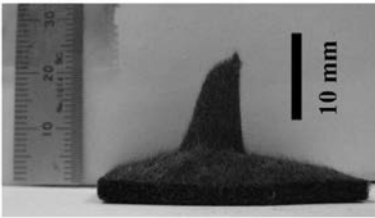
【 図 15 】



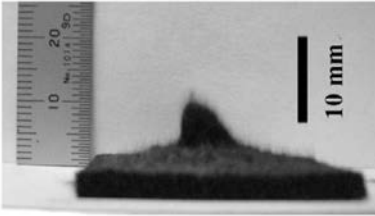
【 図 16 】



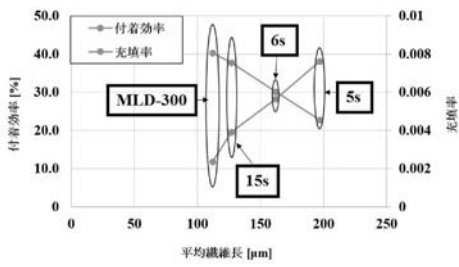
【 図 1 7 】



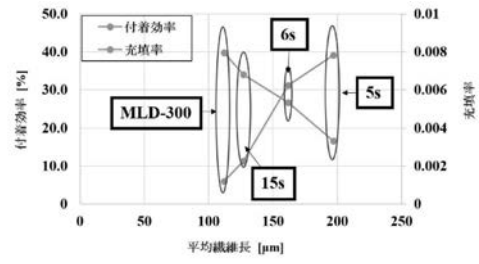
【 図 1 8 】



【 図 1 9 】



【 図 2 0 】



【 図 2 1 】

