

明 細 書

発明の名称：炭素繊維およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、透明フレキシブル導電膜を形成するための透明導電材料；スマートフォンなどの放熱シートを形成するための高放熱・伝熱材料；プリントブルエレクトロニクス用途における導電性インク；半導体インクを形成するための導電性材料、半導体材料；リチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシタ、燃料電池、その他一次電池、二次電池等の電極に添加する導電性添加材料；燃料電池のガス拡散層；活性酸素の還元等に使用する触媒材料；電界放出ディスプレイ（FED）、X線管等の電極；トンネル顕微鏡の針等に好適に使用できる炭素繊維、より詳しくは、グラフェンを含んでなる炭素繊維、およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、グラフェンを構成要素とする炭素材料の製造方法には、テープ剥離法（非特許文献1、2）、溶媒抽出法（非特許文献3）、基板法（非特許文献4、5）、昇華法（非特許文献6、7、8）などの各種の方法がある。

[0003] （テープ剥離法）

黒鉛に粘着テープを貼り付け、引き剥がすことにより薄片状の黒鉛を抽出する。粘着テープを剥がした段階では単に薄片状の黒鉛がテープ面に接着するだけであり、テープ面に付着するものも少なくとも数十層の積層数を持ち、黒灰色を呈しかつ光を透過しない状態である。粘着テープの粘着面に接着した薄片状の黒鉛を、適当な厚さの熱酸化膜が形成されたシリコンウエハ表面に圧着した後で、粘着テープを引き剥がすと、様々な積層数のグラフェンとして薄片状黒鉛の僅かな部分が熱酸化膜表面に転写される。この方法は、結晶性が良好で比較的大形状なグラフェンが得られるため、グラフェンの結晶構造や電子的性質等を解析するための試料調製方法として適しているが、工業的なグラフェンの製造方法としては生産性が著しく低い。

[0004] (溶媒抽出法)

天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛材料は基本的には多結晶材料であり、その構造中には多くの材料欠陥に連結した形で様々な積層数の黒鉛構造が存在する。溶媒抽出法は、これらの材料中に存在するグラフェン部分を有機溶媒中の超音波印加などにより抽出する方法である。使用する黒鉛材料の結晶性により、様々な形態のグラフェン様の薄片が得られるが、その大半は薄片状の結晶子が剥離、遊離した状態である。従って、ミクロンオーダーの形状をもつものは、その積層数として概ね20層以上の多層となり、数層の積層数のものはサブミクロンオーダーの形状になり、大形状かつ積層数の少ないグラフェンを抽出できる確率は低い。

[0005] (基板法)

基板法は、カーボンナノチューブの製造方法と同様であるが、熱CVD反応において遷移金属を触媒として使用し、炭素が金属中に固溶、析出する共晶反応を利用する。Ni、Feなどの基板を使用し、1000℃前後で熱CVD反応させることにより基板表面にグラフェンを析出させることができる。開発当初は主にNiが使用されていたが、現在では炭素をほとんど固溶せず表面に吸着させることが可能なCuを基板として合成されることが多い。基板法でCu箔の表面にグラフェンを成膜した後に、アクリル樹脂をコーティングし、硬化させることによりグラフェンをアクリル樹脂裏面に固定し、酸により銅箔を全て溶かすことにより、多数のグラフェン小片が固定されたアクリル樹脂フィルムとすることができる。PETフィルムなど各種基材にグラフェンを転写する場合は、アクリル樹脂フィルムに固定されたグラフェンに各種基材を重ね、ホットプレス等により加熱加圧することによりアクリル樹脂フィルム／グラフェン／基材の積層品とし、アセトン等でアクリル樹脂を除去する。この方法では実験レベルでは比較的容易に単層を含む数層のグラフェン転写基材を試作することができるが、合成したグラフェンを取り出すには基材の金属をすべて溶解する必要があるなど、工業的な手法としては煩雑である。

[0006] (昇華法)

単結晶 SiC ウエハを 1600℃前後に加熱すると、表面から選択的に Si 原子が昇華し、C 原子が再配列することによりグラフェン層が形成される。絶縁性の基板の表面に直接的にグラフェンを形成することができること、層数制御やドーピングなどによりバンドギャップ形成が実現することなどから、センサーや高速スイッチングデバイスなど、デバイス構造でのグラフェン形成技術として検討されている。一方で、生成させたグラフェンを剥離することは難しく、グラフェン素材そのものの製造方法には適さない。

[0007] しかし、得られたグラフェンを、その機能を生かして活用するためには、グラフェンの凝集、積層、接着等を回避した上で、必要に応じ、各種の材料と複合化することが求められる。というのも、グラフェンは、そのファンデルワールス力により、相互にあるいは自己的に容易に凝集、積層、接着等する性質があるからである。グラフェンが多層に安定に積層すると黒鉛となり、グラフェンとしての有利な機能が消失する。

[0008] 従って、グラフェンの実用化を促進するには、グラフェンを構成要素とする炭素材料を製造するにあたり、1) 三次元的な構造により空間を介して自立したグラフェンを合成する、2) グラフェン相互の、または、自己的な凝集、積層、接着等をできるだけ回避し、グラフェンが遊離した状態とする、3) グラフェン構造を維持しながら各種材料と複合化するなどの要求を満たすことが求められるが、これまでのところ、種々課題が残っている。

[0009] グラフェンの端部や表面は、燃料電池反応における化学反応を促進する触媒機能、活性酸素を還元する触媒機能など、他の炭素材料では発現できない特徴的な機能を有する。このようなグラフェンの端部、あるいは表面を有効に活用するためには、その厚さがナノメートルオーダーである極めて薄いグラフェン形状を、三次元的に空間に、多数固定して、その機能を十分に発揮させることが必要である。

先行技術文献

非特許文献

[0010] 非特許文献1 : 2) K.S. Novoselov、 A.K. Geim、 S.V. Morozov、 D. Jiang、 Y.Zhang、 S.V. Dubons、 I.V. Grigorieva and A.A. Firsov、 Science、 306(2004)666

非特許文献2 : A.K. Geim and K.S. Novoselov、 Nature Mater. 6(2007)183.

非特許文献3 : P.Blake et al.、 Nano Lett.、 8(2008)1704

非特許文献4 : X.Li et al.、 Science、 324(2009)1312

非特許文献5 : S.Bae et al.、 Nature Nanotech、 5(2010)574

非特許文献6 : C.Berger et al.、 Science、 312、 19912(2006)

非特許文献7 : S. Y. Zhou et al.、 Nature mat. 6、 916(2007)

非特許文献8 : T. Ohta et al、 Science 313、 951(2006)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、極めて薄いグラフェン形状を三次元的に空間に固定した、新規な構造を有する炭素繊維、および、その製造方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、鋭意研究した結果、残留水素を含むように仮焼きした有機化合物の繊維を、予め仮焼きした後、所定の条件下、熱間静水圧加圧処理（HIP処理）することにより、上記課題を解決できることを見出し、さらに、検討を重ねて、本発明を完成した。

[0013] すなわち、本発明は、最表面がグラフェンの端部で構成されてなる炭素繊維の製造方法であって、

有機化合物の繊維を、残留水素を含むように仮焼きする工程、および、仮焼き後の有機化合物繊維を、耐熱材料で構成された密閉容器に入れ、該容器ごと加圧されたガス雰囲気を使用した熱間静水圧加圧処理する工程を含んでなり、

熱間静水圧加圧処理における最高到達温度が1000℃～2000℃である、製造方法に関する。

- [0014] 上記製造方法において、残留水素は、500ppm以上であることが好ましい。
- [0015] 上記製造方法において、仮焼きの温度は、1000℃以下であることが好ましい。
- [0016] 上記製造方法において、有機化合物繊維の形態は、糸状、織布状もしくは不織布状、または、他の繊維との混紡糸状、該混紡糸からなる織布状もしくは不織布状であることが好ましい。
- [0017] 上記製造方法において、仮焼き前の有機化合物繊維の平均繊維径は、500μm以下であることが好ましい。
- [0018] 上記製造方法において、耐熱性材料で構成された密閉容器は、黒鉛製の密閉容器であることが好ましい。
- [0019] 上記製造方法において、黒鉛製の密閉容器は、開気孔率が20%未満であり、三角ねじによるねじ式のものであることが好ましい。
- [0020] 上記製造方法において、有機化合物は、デンプン、セルロース、タンパク質、コラーゲン、アルギン酸、ダンマル、コバール、ロジン、グッタベルカ、天然ゴム、セルロース系樹脂、セルロースアセテート、セルロースニトレート、セルロースアセテートブチレート、カゼインプラスチック、大豆タンパクプラスチック、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、多官能基エポキシ樹脂、脂環状エポキシ樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブレン、ブタジエン、ナイロン、ビニロン、アクリル繊維、レーヨン、ポリ酢酸ビニル、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、ポリアセタール、ポリイミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂、ポリアミドイミド、シリコン樹脂、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、石油コークス、石炭コークス、カーボンブラック

、活性炭、廃プラスチック、廃ペットボトル、廃木材、廃植物、生ごみからなる群から選ばれる１種または２種以上のものであることが好ましい。

[0021] 上記製造方法において、黒鉛製の密閉容器に入れた、仮焼きした有機化合物繊維の周りの一部または全部は、スペーサーおよびスリーブで覆った状態で熱間静水圧加圧処理することが好ましい。

[0022] 上記製造方法において、スペーサーおよびスリーブが、ガラス状カーボン、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボンからなる群から選ばれる１種または２種以上で構成されたものであることが好ましい。

[0023] また、本発明は、最表面がグラフェンの端部で構成されてなる糸状、織布状または不織布状の形態である炭素繊維に関する。

[0024] さらに、本発明は、グラフェンと溶媒を含んでなるグラフェン分散液の製造方法であって、

請求項１の製造方法により製造された最表面がグラフェンの端部で構成されてなる炭素繊維を該溶媒に浸漬し、

該混合物を超音波処理に付した後、ろ過する

ことを含んでなるグラフェン分散液の製造方法に関する。

[0025] 上記製造方法において、炭素繊維のアスペクト比は２．５以上であることが好ましい。

[0026] 上記製造方法において、炭素繊維の平均繊維径は、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

[0027] 上記製造方法において、溶媒は分散剤をさらに含むものであることが好ましい。

発明の効果

[0028] 本発明の製造方法によれば、その最表面がグラフェンの端部で構成されてなる炭素繊維を、HIP処理という簡便な処理方法により、化学的気相成長反応（CVD反応）を利用して製造することができ、このような炭素繊維の製造を、簡便かつ低コストにし、加えて短時間に大量に製造することを可能とする。

[0029] このようにして得られる、本発明の炭素繊維は、最表面にグラフェンの端部を有し、このことは同時に、その繊維の内部に、グラフェンの三次元的なネットワーク構造によって形成された、広大なグラフェンの表面領域を有することをも意味する。したがって、本発明の炭素繊維は、該グラフェンの端部や該表面領域を利用して、これらを、種々の気体や液体と効率的に接触させることができる。したがって、本発明の炭素繊維は、透明フレキシブル導電膜を形成するための透明導電材料；スマートフォンなどの放熱シートを形成するための高放熱・伝熱材料；プリンタブルエレクトロニクス用途における導電性インク；半導体インクを形成するための導電性材料、半導体材料；リチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシタ、燃料電池、その他一次電池、二次電池等の電極に添加する導電性添加材料；燃料電池のガス拡散層；活性酸素の還元等に使用する触媒材料；電界放出ディスプレイ、X線管等の電極；トンネル顕微鏡の針などに好適に使用することができる。

[0030] また、本発明の製造方法では、原料として、織布や不織布の形態にある有機化合物の繊維を用いれば、最表面にグラフェンの端部を有する構造を維持した炭素繊維からなる織布や不織布を製造することができるため、これらを、所望により、大形状、面状または屈曲状態としたり、容器内面への内張り、円筒部分の被覆、多数を積層したマット形状、ロール状に巻き取ったロール形状などとしたりして、様々な部位に固定、充填することができる。これにより、様々な用途での実用化が期待されているグラフェンを、種々の用途に適した理想的な材料として提供することが可能になる。さらに、このような織布や不織布は、本発明の炭素繊維を製造するにあたり、予め原料である有機化合物繊維を、他の繊維（例えば、炭素繊維など）との混紡糸とし、該混紡糸を用いて織布または不織布としておけば、そのような他の繊維との複合材料としての織布または不織布として得ることもできる。

[0031] さらに、本発明の炭素繊維を用いれば、グラフェンを溶媒に分散させたグラフェン分散液を容易に得ることができるという利点が得られる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本発明の一実施形態に係る黒鉛坩堝の構造を示す断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る黒鉛坩堝の構造を示す断面図であり、仮焼原料が装填された状態を示す。

[図3]本発明の一実施形態に係る黒鉛坩堝の構造を示す断面図であり、仮焼原料を入れ、該坩堝を密閉した状態を示す。

[図4]本発明の一実施形態に係る黒鉛坩堝の構造を示す断面図であり、仮焼原料3の底部と上部の全てをスペーサーで覆い、該坩堝を密閉した状態を示す。

[図5]本発明の一実施形態に係る黒鉛坩堝の構造を示す断面図であり、仮焼原料3の側面部の全てをスリーブで覆い、該坩堝を密閉した状態を示す。

[図6]本発明の一実施形態に係る黒鉛坩堝の構造を示す断面図であり、仮焼原料3の底部と上部および側面部の全てをスリーブとスペーサーで覆い、該坩堝を密閉した状態を示す。

[図7]炭素繊維の最表面を示す斜視図である。

[図8]試料No. 1 - (1)の目的物についての、走査型電子顕微鏡 (SEM) による、図面代用写真である。

[図9]前図の拡大図である。

[図10]前図の拡大図である。

[図11]前図の拡大図である。

[図12]前図の拡大図である。

[図13]前図の拡大図である。

[図14]試料No. 1 - (1)の目的物から、グラフェン部分を遊離させた試料についての、透過型電子顕微鏡 (TEM) による、図面代用写真である。

[図15]前図の拡大図である。

[図16]試料No. 2 - (1)についての、SEMによる、図面代用写真である。

[図17]前図の拡大図である。

[図18]試料No. 2 - (2)についての、SEMによる、図面代用写真である。

[図19]前図の拡大図である。

[図20]試料No. 3 - (1) についての、SEMによる、図面代用写真である。

[図21]前図の拡大図である。

[図22]実施例5のグラフェン分散液(1)の調製工程において、目開き25 μm のステンレス製メッシュ上に残留した炭素繊維についての、FE-SEMによる、図面代用写真である。

[図23]実施例5のグラフェン分散液(1)について、溶媒蒸発後のグラフェン残渣のFE-SEM像を示す、図面代用写真である。

[図24]前図の拡大図である。

発明を実施するための形態

[0033] 本発明の最表面がグラフェンの端部で構成されてなる炭素繊維の製造方法、すなわち、有機化合物の繊維を、所定の残留水素を含むように仮焼きし、これを耐熱材料で構成された密閉容器に入れ、該容器ごと加圧されたガス雰囲気を使用した熱間静水圧加圧処理する工程について以下説明する。

[0034] <有機化合物の繊維>

本発明で使用する有機化合物としては以下のものを挙げることができる。具体的には、天然有機高分子では、デンプン、セルロース、タンパク質、コラーゲン、アルギン酸、ダンマル、コパール、ロジン、グッタベルカ、天然ゴム等、半合成高分子ではセルロース系樹脂、セルロースアセテート、セルロースニトレート、セルロースアセテートブチレート、カゼインプラスチック、大豆タンパクプラスチックなどを、合成高分子では熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、多官能基エポキシ樹脂、脂環状エポキシ樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂などを、および、熱可塑性樹脂であるポリエステル樹脂（ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂など）、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどを

、合成ゴムではポリイソプレン、ブタジエンなどを、合成繊維ではナイロン、ビニロン、アクリル繊維、レーヨンなどを、その他ポリ酢酸ビニル、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、ポリアセタール、ポリイミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂、ポリアミドイミド、シリコン樹脂などを使用することができる。

[0035] また石油、石炭などの化石燃料を精製する際などに生成する石油系ピッチ、石炭系ピッチ、石油コークス、石炭コークス、カーボンブラック、活性炭はもちろんのこと、資源循環型社会の形成に向け、廃棄物中の炭素の有効利用の観点から炭化システムの導入が各地で進められており、上記の各種樹脂などの混合物である廃プラスチック、廃ペットボトル、廃木材、廃植物、生ごみなどの食品系廃棄物なども、原料たる有機化合物として使用することができる。

[0036] 本発明において、有機化合物としては、いずれかを単独で用いてもよく、または、2種以上を混合して用いてもよい。

[0037] 本発明で使用する有機化合物は、繊維の形態のものである。ここで、「繊維」とは、細長い、糸状の形態にあるものをいう。この場合において、該繊維の長さについて特に限定はなく、例えば、1 μm 程度であってもよく、あるいは1 km程度であってもよい。また、繊維の太さについては、その平均繊維径は、好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは1 μm 以上である。平均繊維径が0.1 μm 未満では繊維形状を維持するための強度が不足し、容易に微粉化する傾向がある。一方、該平均繊維径は、好ましくは500 μm 以下、より好ましくは200 μm 以下、さらに好ましくは100 μm 以下である。500 μm 超では、剛直性が増し繊維としての柔軟性に欠ける傾向がある。

[0038] 本発明で使用する繊維形態の有機化合物は、そのアスペクト比が、2.5以上であることが好ましく、より好ましくは3.0以上である。原料である有機化合物がこのようなアスペクト比を有する場合、後述するように、本発

明の炭素繊維からグラフェン分散液を調製する場合、炭素繊維を粉碎したり、あるいは、グラフェン分散液を分取するために遠心分離したりすることなく、本発明の炭素繊維を溶媒に浸漬し、超音波処理し、ろ過すること等だけで、容易に、高純度のグラフェン分散液が得られる傾向にあるからである。一方、アスペクト比の上限値については特に制限はなく、例えば、10000000程度であっても差し支えない。

[0039] 本発明で使用する有機化合物繊維は、糸（例えば、長繊維、短繊維、撚糸、中空糸などを含む）状の形態であるものの他、これらの糸状の形態のものを用いて、さらに種々の形態とすることができ、そのような具体例としては、例えば、織布（例えば、平織布、朱子織布、綾織布などを含む）状や不織布状の形態のものを挙げることができる。また、本発明で使用する有機化合物繊維は、他の繊維（例えば、炭素繊維など）との混紡糸の形態とすることもでき、この場合にも、該混紡糸を用いて、さらに織布（例えば、平織布、朱子織布、綾織布などを含む）状や不織布状の形態とすることができる。

[0040] <仮焼き>

本発明において、仮焼きとは、予め原料である有機化合物繊維を加熱・焼成し、これに含まれる残留水素の量を、所定の範囲に調節する工程である。仮焼きは、おもに窒素気流中などの不活性雰囲気中で、所定の仮焼温度で実施する。仮焼には、電気、ガスなどによる外熱式のバッチ炉、高い連続式多管炉、または内熱式の回転キルン炉、揺動キルン炉などを使用する。

[0041] 仮焼温度としては、約1000℃以下、好ましくは約950℃以下、より好ましくは約850℃以下、より好ましくは約800℃以下、より好ましくは約700℃以下である。仮焼温度が、約1000℃超では、HIP処理工程で、CVD反応に必要な水素、炭化水素、一酸化炭素、水などのガスが十分に発生しなくなる傾向がある。一方、仮焼温度の下限値としては、約300℃、好ましくは、約400℃である。下限値が約300℃未満では、有機化合物中に含まれる酸素、窒素、水素原子が熱力学的に不安定になって、ある程度放出されることもなく、仮焼原料として必要な、所定程度の高分子化

や炭素化が、進行しない傾向にあるからである。

[0042] 残留水素量は、仮焼温度に相関する値、すなわち、通常、仮焼温度が高くなるにつれて、残留水素量が減少する傾向にあるものである。残留水素量は、H I P処理時に、本発明の目的物の製造の観点から、C V D反応に必要な、十分な量の水素、炭化水素、一酸化炭素、水などのガスが発生するような量であることが必要であり、そのような水素量は、通常、約500ppm以上、好ましくは約1000ppm以上、より好ましくは約5000ppm以上、より好ましくは約6500ppm以上、より好ましくは約10000ppm以上、更に好ましくは約20000ppm以上である。

[0043] <密閉容器>

本発明に係る耐熱性材料で構成された密閉容器（例えば、黒鉛製の坩堝）は、H I P処理中に仮焼原料から発生する水素、炭化水素、一酸化炭素、水などのガスによるC V D反応を生じせしめるための反応容器の役割を担う。ガス圧による等方的な高圧を保ちつつ、内部で生成する反応ガスを外部に拡散させずに化学反応を生じさせる必要があるため、適切な材質および密閉構造とする必要がある。材質が緻密過ぎると容器（例えば、坩堝）内外の圧力差が生じてしまい容器（例えば、坩堝）は爆発的に破壊する。一方、材質が多孔質すぎると内部で発生した反応ガスが容器（例えば、坩堝）外部に拡散するため化学反応の効率が低下する。

[0044] またH I P処理後の製品を外部に取り出す必要があること、H I P処理前の原料の挿入の生産性の観点からも、できるだけ簡易に容器（例えば、坩堝）を密閉する必要があること、H I P処理時には約1000℃以上の高温に曝されること、仮焼原料からの反応ガス生成による内部圧力に耐えうる強度を高温で維持する必要があることなどを鑑み、適切な材質、構造で容器（例えば、坩堝）を構成する必要がある。

[0045] 容器を構成する耐熱性材料としては、黒鉛の他、アルミナ、マグネシア、ジルコニアなどのセラミック、鉄、ニッケル、ジルコニウム、白金などの金属などが挙げられる。このうち、容器（例えば、坩堝）の材質には、黒鉛材

料が好適である。具体的には押出し成型、CIP成型、型込め成型、振動成型、ランマー成型などによる人造黒鉛材料、主に熱硬化性樹脂成型によるガラス状炭素を含む硬質炭素材料、炭素繊維強化炭素材料およびこれらの複合材料により構成することができる。

[0046] 黒鉛材料の気孔率は、容器（例えば、坩堝）内部で化学反応を効率的に生じさせるために重要であり、開気孔率（見掛け気孔率）が約20%未満のものが好適に使用できる。開気孔率が約20%以上の材質では反応ガスが容器（例えば、坩堝）外部に拡散するために黒鉛が生成するのに必要な濃度を保てない。但し、容器（例えば、坩堝）の体積と、これを収納するHIP処理するチャンバーの容積の間にそれ程差がない場合には、たとえ容器（例えば、坩堝）の開気孔率が約20%以上であっても、容器（例えば、坩堝）外部に拡散する反応ガスの量がそれ程多くないため、効率性に大きな影響は生じない。

[0047] 本発明に使用する容器のうち、黒鉛坩堝として、例えば、仮焼原料の坩堝内部への充填、HIP処理後の生成物の取り出しを効率的におこなうために、ねじ式の黒鉛坩堝を使用することができる（図1～図3）。坩堝本体2の上部の内壁2a、坩堝蓋部1の外周部1aには所定のタップ加工によりねじ部が刻みこまれており、仮焼原料3を充填後に坩堝蓋部1をねじ部が合わさるように旋回させて、締めこむことにより密閉する。

[0048] 仮焼原料の密閉度合いを高めるために開気孔率の低い硬質の炭素材料で構成されたスペーサー4を用いて、これを、仮焼原料3の底部および上部の全部（または一部）を覆う状態で熱間静水圧加圧処理することにより、仮焼原料3から発生する反応ガスの坩堝上部、底部からの散逸を制御することができる（図4）。さらに、開気孔率の低い硬質の炭素材料で構成されたスリーブ5を用いて、これを仮焼原料3の側面部の全部（または一部）を覆う状態で（図5）、またはスペーサー4およびスリーブ5を同時に用いて、仮焼原料の回りの全部（または一部）を覆う状態で（図6）、熱間静水圧加圧処理することにより、反応効率を高めることができる。スペーサーおよびスリー

ブを構成する該炭素材料としては、ガラス状カーボン、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボンなどが挙げられ、これらの1種または2種以上を同時に使用することができる。該炭素材料の開気孔率は、通常約0.5%未満である。なお、スペーサーとスリーブについては、たとえ開気孔率が0%のもので仮焼原料の回り全部を覆ったとしても、スペーサーとスリーブの合わせ目には隙間が生じるため、仮焼原料をスペーサーとスリーブで密閉したことにはならない。

[0049] ねじ式黒鉛坩堝における、ねじの種類としては、三角ねじ（ねじ山の断面が正三角形に近い形をしたねじ）、角ねじ、台形ねじなどが挙げられるが、このうち、三角ねじが好ましい。

[0050] <HIP処理>

このようにして得られた水素が残留する仮焼原料（有機化合物繊維）を、所定の条件下、HIP処理に付す。HIP処理時の最高到達温度は、約1000℃～約2000℃、好ましくは約1200℃～約1900℃、より好ましくは約1400℃～約1800℃の範囲である。該最高到達温度が約1000℃未満の場合には、仮焼原料から発生する気体の熱励起が生じ難くCVD反応が進行しづらくなる傾向がある。一方、最高到達温度が約2000℃超の場合には、励起された水素によるエッチングが起こり、目的物がダメージを受ける傾向がある。なお、HIP処理時の最高到達温度は、仮焼温度よりも高い温度であるが、好ましくは、400℃以上高い温度である。

[0051] また、HIP処理時の昇温速度としては、約100℃/時間～約1000℃/時間、好ましくは約300℃～約800℃/時間である。昇温速度が約100℃/時間未満では、仮焼原料から生成する水素などの反応ガスがアルゴンガス等の処理媒体中を拡散してしまい十分なCVD反応が生じない傾向があり、約1000℃/時間超では、処理装置のヒーター容量等を相当に大きくする必要があり装置コストが大幅に上昇する傾向がある。

[0052] HIP処理時の最高到達圧力としては、仮焼原料の平均繊維径などにより変化するが、通常、約1MPa～約300MPa、好ましくは約10MPa～

約200MPaの範囲、好ましくは約30MPa～約200MPaの範囲である。例えば、平均繊維径が大きい場合には、該最高到達圧力としては、より大きな圧力が必要となる一方、平均繊維径が小さい場合にはより小さな圧力で十分となる。平均繊維径が約10 μ m以上の場合には、最高到達圧力は、40MPa以上とするのが好ましいが、平均繊維径が約5 μ m以下の場合には、20MPa程度でも、HIP処理を好適に実施することができる。

[0053] HIP処理においては、仮焼原料の平均繊維径が約1 μ m以下の如きに小さい場合などを除き、通常、仮焼きした温度付近まで温度を上昇させる前に、まず圧力を所定の圧力まで上げ（圧力先行パターン）、仮焼原料から生成する反応ガスが拡散しすぎないようにした上で、温度を仮焼温度付近まで上昇させ、その後、必要に応じ、昇温・加圧し、最高到達温度および最高到達圧力に達せしめるのが、生産効率の観点から望ましい。該所定の圧力としては、約40MPaが挙げられる。一方、仮焼原料の平均繊維径が約1 μ m以下の如きに小さい場合などは、上記のような圧力先行パターンを特に必要とすることなく、効率よくHIP処理を実施することができる。

[0054] <炭素繊維>

以上の工程を経て、本発明の最表面がグラフェンの端部で構成されてなる炭素繊維を得ることができる。該炭素繊維は、原料である有機化合物繊維として、どのような形態のものを用いるかにより、それに応じた形態のものとして得ることができる。但し、寸法は、HIP処理を経ることにより、若干収縮する。

[0055] 例えば、糸状の形態の有機化合物繊維を用いれば、糸状の形態の炭素繊維が得られるし、織布状や不織布状の形態の有機化合物繊維を用いれば、織布状または不織布状の形態の炭素繊維を得ることができる。さらに、有機化合物繊維が他の繊維（例えば、炭素繊維等）との混紡糸の形態にあるものや、該混紡糸を用いて形成した織布状または不織布状の形態のものを用いれば、それぞれ、対応する糸状、織布状または不織布状の形態のもの（すなわち、これら他の繊維との複合材料としての本発明の炭素繊維であって、糸状、織

布状または不織布状の形態のもの）を得ることができる。なお、本発明において、炭素繊維の最表面とは、該繊維の最外端として認識される、炭素繊維の繊維軸に平行に存在する面をいう（図7）。

[0056] <グラフェン分散液>

本発明の炭素繊維を用いれば、容易にグラフェン分散液を調製することができる。すなわち、本発明の炭素繊維、特に、アスペクト比が所定以上の本発明の炭素繊維を用いれば、当該炭素繊維を粉砕したり、あるいは、グラフェン分散液を分取するために遠心分離したりすることなく、本発明の炭素繊維を溶媒に浸漬し、超音波処理し、ろ過すること等だけで、容易に、高純度のグラフェン分散液が得られるからである。ここに、グラフェン分散液とは、グラフェン片が溶媒中に多数分散した状態のものをいう。

[0057] このようにグラフェン分散液に好適に用いることができる本発明の炭素繊維は、そのアスペクト比が好ましくは2.5以上であり、より好ましくは3.0以上である。アスペクト比が2.5未満の場合、ろ過して得られるグラフェン分散液の純度が低下する傾向にある。一方、アスペクト比の上限値については特に制限はなく、例えば、10000000程度であっても差し支えない。

[0058] 本発明の炭素繊維からグラフェン分散液を調製するにあたっては、本発明の炭素繊維の表面には加圧媒体ガスが付着しているので、グラフェン分散液の調製にあたっては、所望により、本発明の炭素繊維を予め熱処理（例えば、100℃以上の温度）して、該加圧媒体ガスを除去したり、あるいはグラフェンの結晶性を高めてから、後の工程に供してもよい。

[0059] 本発明の炭素繊維の溶媒への浸漬は、常法に従い実施することができ、例えば、該炭素繊維を溶媒に投入し、静置することにより実施できる。この際、該炭素繊維を粉砕しない程度に攪拌することは差し支えない。

[0060] 該溶媒としては、1,2ジクロロエタン、ベンゼン、塩化チオニル、塩化アセチル、炭酸テトラクロロエチレン、炭酸ジクロロエチレン、フッ化ベンゾイル、塩化ベンゾイル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、無水酢酸、オキ

シ塩化リン、ベンゾニトリル、オキシ塩化セレン、アセトニトリル、テトラメチルスルホン、ジオキサン、炭酸-1, 2-プロパンジオール、シアン化ベンジル、亜硫酸エチレン、イソブチロニトリル、プロピオニトリル、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネートなどの炭酸エステル類、フェニル亜リン酸二フッ化物、酢酸メチル、n-ブチロニトリル、アセトン、酢酸エチル、水、フェニルリン酸二塩化物、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルリン酸塩化物、リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジン、n-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-ジエチルホルムアミド、N-ジエチルアセトアミド、ピリジン、ヘキサメチルリン酸アミド、ヘキサン、四塩化炭素、ジグライム、トリクロロメタン、2-プロパノール、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの多価アルコール類、メチルエチルケトン、2-メトキシエタノール、ジメチルアセトアミド、トルエン、ポリベンズイミダゾールが挙げられる。これら溶媒は、単独でまたは2以上を混合して用いることができる。

[0061] また、これらの溶媒には、グラフェンの分散量を増やすため、あるいはグラフェンの溶媒中での凝集を防ぐために、分散剤を添加することができる。分散剤としては、界面活性剤の他に、グラフェンに対して弱い結合力およびクーロン力のような電氣的な引力を有し、かつその構造中に水酸基、カルボキシ基などの親水性の官能基をもつものを挙げることができる。後者の例としては、例えば、ベンゼン核に水酸基が結合したフェノール、ナフトールなどのフェノール類のモノマー、ポリマー、スチレン、プロピレン、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどの炭素二重結合を有するモノマー、ポリマー、コラーゲン、ケラチン、アクチン、ミオシン、カゼイン、アルブミン、GF P、RF Pなどのタンパク質、グリシン、チロシン、スレオニン、グルタミンなどのアミノ酸などが挙げられる。

[0062] 一方、界面活性剤としては、脂肪酸塩（例えば、ドデカン酸ナトリウム）

、コール酸塩（例えば、コール酸ナトリウム）、モノアルキル硫酸塩（例えば、ラウリル硫酸ナトリウム）、アルキルポリオキシエチレン硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、モノアルキルリン酸塩などの陰イオン系界面活性剤（アニオン性界面活性剤）、アルキルトリメチルアンモニウム塩（例えば、セチルトリメチルアンモニウムブロミド）、ジアルキルジメチルアンモニウム塩（例えば、ジデシルジメチルアンモニウムクロリド）、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩（例えば、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド）などの陽イオン系界面活性剤（カチオン性界面活性剤）、アルキルジメチルアミノオキシド、アルキルカルボキシベタインなどの両性界面活性剤（双性界面活性剤）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテル）、脂肪酸ソルビタンエステル、アルキルポリグルコシド、脂肪酸ジエタノールアミド、アルキルモノグリセリルエーテルなどの非イオン性界面活性剤（ノニオン性界面活性剤）を使用することがでる。これらのうち、モノアルキル硫酸塩がより好ましい。

[0063] 上記溶媒のうち、ジメチルホルムアミド、分散剤（好ましくは、界面活性剤）を添加した水、2-メトキシエタノール、2-プロパノールなどが好ましい。

[0064] 分散剤の使用量は、溶媒重量に対して、0.001～10重量%の範囲であり、0.02～5重量%の範囲であることが好ましいが、透明導電膜、導電膜などの被膜形成後に洗浄工程を経る場合は、これらの範囲に、必ずしも制限されない。

[0065] 本発明の炭素繊維の使用量は、溶媒重量に対して、0.001～50重量%の範囲であり、好ましくは、0.01～10重量%の範囲である。

[0066] 超音波印加について、その手段は特に限定されないが、例えば、超音波洗浄機を用いて実施することができる。例えば、印加する超音波の周波数は、20～120kHzの範囲、好ましくは20～40kHzの範囲であることが好ましい。また、印加する時間は、1～1200分程度、好ましくは20

～600分程度が好ましい。また、ろ過についても、その手段は特に限定されず、例えば、ステンレス製のメッシュ等を用いて行うことができる。この場合のメッシュの粗さは、ろ取すべき炭素繊維の大きさに応じて適宜選択すればよい。例えば、ステンレス製メッシュを用いる場合、その目開きが、好ましくは、1～3000 μ m、より好ましくは、5～100 μ mである。

[0067] こうして得られるグラフェン分散液は、例えば、プリンタブルエレクトロニクス製品での回路・薄膜の形成に使用するインクとして、利用することができる。即ち、該分散液を用いて、フレキソ印刷（凸版印刷）、オフセット印刷（平版印刷）、グラビア印刷（凹版印刷）、スクリーン印刷、インクジェット印刷、電子写真、熱転写・レーザー転写などの各種印刷方法により、基板表面に印刷を施すことにより、回路等を形成することができる。また、該分散液を、スピコート、スリットコート、バーコート、ブレードコート、スプレーコートなどのウエットコーティングにより、基板上に塗布した後、該基板をナノマイクロコンタクトプリント、ディップペンリソグラフィー、ナノマイクロトランスファー、ナノインプリント、EB描画、フォトリソグラフィーなどのパターニング技術を利用してパターニングすることにより、所望の回路とすることができる。

[0068] また上記で得たグラフェン分散液を、PETフィルム、アイオノマーフィルム（IOフィルム）、高密度ポリエチレン（HDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、リニア低密度ポリエチレン（LLPE）、メタロセン触媒系リニア低密度ポリエチレン（mLLPE）などからなるポリエチレンフィルム、硬質・半硬質・軟質のポリ塩化ビニルフィルム（PVCフィルム）、ポリ塩化ビニリデンフィルム（PVDCフィルム）、ポリビニルアルコールフィルム（PVAフィルム）、ポリプロピレンフィルム（PPフィルム）、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム（PCフィルム）、ポリスチレンフィルム（PSフィルム）、ポリアクリロニトリルフィルム（PANフィルム）、エチレンービニルアルコール共重合体フィルム（EVOHフィルム）、エチレンーメタク

リル酸共重合体フィルム（E M A Aフィルム）、ナイロンフィルム（N Yフィルム、ポリアミド（P A）フィルム）、セロファン、ポリイミドフィルムなどの原料樹脂中に分散、混合させることにより、該グラフェン類を含んでなる透明導電フィルム、高導電性フィルム、高熱伝導性フィルムなどの各種高機能フィルムを得ることができ、あるいは、該グラフェン分散液を、それぞれ、これらフィルムの表面に塗布し乾燥することにより、該グラフェン類で被覆した透明導電フィルム、高導電性フィルム、高熱伝導性フィルムなどの各種高機能フィルムを得ることができる。

[0069] また得られたグラフェン分散液を、松脂（ロジン）、ダンマル、ダンマー、マスチック、コーパル、琥珀、バルサム、天然ゴムなどの植物由来の天然樹脂、シェラック（セラック）、膠、鼈甲、カゼインなどの動物由来の天然樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン、熱硬化性ポリイミドなどの熱硬化性樹脂、ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂などの熱可塑性樹脂、ポリアミド、ナイロン、ポリアセタール、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、グラスファイバー強化ポリエチレンテレフタレート、環状ポリオレフィン、ポリフェニレンスルファイド、ポリスルホン、ポリエーテルサルフォン、非晶ポリアリレート、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミドなどのエンジニアリング・プラスチックなどのプラスチック素材に分散、混合、混練、乾燥、成形することなどにより、電気伝導性、熱伝導性、耐熱性、強度、破壊靱性、柔軟性の向上した、該グラフェン類を含んでなる樹脂成形体および繊維強化プラスチック（FRP）などの樹脂複合材を得ることができる。

[0070] また、得られたグラフェン分散液を、アクリルゴム、ニトリルゴム、イソ

プレングム、ウレタングム、エチレンプロピレングム、エピクロルヒドリンゴム、クロロプレングム、シリコングム、スチレン・ブタジエングム、ブタジエングム、フッ素ゴム、ポリイソブチレングムなどの合成ゴムに分散、混合、混練、乾燥、成形することなどにより、電気伝導性、熱伝導性、耐熱性、強度、柔軟性の向上した、該グラフェン類を含んでなるゴムおよびゴム複合材を得ることができる。

[0071] また、得られたグラフェン分散液を、陶磁器、ガラス、セメント、モルタル、石膏、ほうろう、アルミナ、ジルコニアなどの酸化物、ハイドロキシアパタイトなどの水酸化物、炭化ケイ素、炭化ホウ素などの炭化物、炭酸塩、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミ、GaNなどの窒化物、蛍石などのハロゲン化物、リン酸塩、チタン酸バリウム、高温超伝導セラミックス、フェライト、チタン酸ジルコン酸鉛、ステアタイト、酸化亜鉛、GaAsなどのセラミックス材料と分散、混合、混練、乾燥、成形、焼成、焼結することにより、電気伝導性、熱伝導性、耐熱性、強度、破壊靱性、電磁波シールド特性の向上した、該グラフェン類を含んでなる各種複合材料を得ることができる。

[0072] また、得られたグラフェン分散液を、タングステン、レニウム、オスミウム、タンタル、モリブデン、ニオブ、イリジウム、ルテニウム、ハフニウム、テクネチウム、ホウ素、ロジウム、バナジウム、クロム、ジルコニウム、白金、トリウム、ルテチウム、チタン、パラジウム、プロトアクチニウム、ツリウム、スカンジウム、鉄、鉄鋼、鋳鉄、イットリウム、エルビウム、コバルト、ホルミウム、ニッケル、ジスプロシウム、ケイ素、テルビウム、キュリウム、カドリニウム、ベリリウム、マンガン、アメリカシウム、プロメチウム、ウラン、銅、サマリウム、金、アクチニウム、ネオジウム、バークリウム、銀、ゲルマニウム、プラセオジウム、ランタン、カリホルニウム、カルシウム、ユウロピウム、イッテルビウム、セリウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム、アルミニウム、マグネシウム、プルトニウム、ネプチニウム、アンチモン、テルル、亜鉛、鉛、カドミウム、タリウム、ビスマス、

ポロニウム、スズ、リチウム、インジウム、硫黄、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、ガリウム、セシウムなどの元素、またはこれら元素の合金、炭化物、酸化物、窒化物、水酸化物などと分散、混合、混練、乾燥、成形、押出し、プレス、溶融、鋳造、鍛造、圧延、造粒、溶射することにより、電気伝導性、熱伝導性、耐熱性、磁性、強度、弾性、破壊靱性の向上した、該グラフェン類を含んでなる各種材料を得ることができる。

[0073] <グラフェン>

本発明において、グラフェンとは、単層または数層（例えば、10層程度）までの多層グラフェンを意味する。該グラフェンにおいて、端部とは、グラフェンを形成する炭素六角網面における端部をいう。なお、端部は、グラフェンの厚さが極めて薄い場合には、自らのファンデルワールス力により、ロール状に巻きついた状態となる場合があるが、本発明におけるグラフェンの端部は、このような状態のものをも含むものである。

[0074] 本発明において、水素量は、金属材料の水素定量方法通則（JIS Z 2614：1990。分析方法は「鋼」の条件である不活性ガス加熱法による。具体的にはアルゴンガス雰囲気中で試料を2000℃まで加熱し、発生した水素の積算量をガスクロマトグラフによって測定する。）により測定されたものである。

[0075] また、開気孔率（見掛け気孔率）とは、材料の外形状から求められる体積中に存在する、液体、気体などが侵入することができる空隙（開いた）容積の比率である。一般的には開気孔率が高い材料は連続孔を有し気体透過性を有する。本明細書において、開気孔率は、以下の計算式により、求める。

$$\text{開気孔率（\%）} = \{ (\text{見掛比重} - \text{かさ比重}) / \text{見掛比重} \} \times 100$$

見掛比重：粉碎しない状態の試料を用いて、ヘリウムガス置換ピクノメータ法により、（株）島津製作所製密度計AccuPyc1330-PCWを使用して測定した値

かさ比重：試料重量を、試料の外形状より算出した体積で除した値

[0076] また、全気孔率とは、材料の外形状から求められる体積中に存在する全空

隙（開気孔の他、閉気孔も含む）容積の比率である。本明細書において、全気孔率は、以下の計算式により、求める。

$$\text{全気孔率（\%）} = \{ (\text{真比重} - \text{かさ比重}) / \text{真比重} \} \times 100$$

また、真比重とは、測定対象物に含まれる空隙による影響を最小化すべく、これを微粉末に粉砕した状態で測定した比重であり、本発明中の実施例では $74 \mu\text{m}$ の篩を通過した粉末試料で測定している。

[0077] なお、見掛比重、かさ比重、真比重は、それぞれ、見掛密度、かさ密度、真密度と同義である。

[0078] 本明細書において、スペーサーおよびスリーブとは、いずれも黒鉛製の密閉容器内に入れて使用するものであり、該容器の内壁と仮焼原料が直接接触しないよう両者の間に挿入するものをいう。スペーサーは、主に仮焼原料を上下から覆うものをいい、スリーブは、主に仮焼原料を側面から覆うものをいうが、容器の形状によっては、両者を区別する意味のない場合もあり得る。

[0079] 平均繊維径は、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察により測定した値であり、任意の30本の繊維についての平均値をいう。平均繊維長も同様の観察により測定した値である。

[0080] 本明細書において、数値の範囲を、例えば、1200～1900と表した場合には、特に矛盾のない限り、1200以上1900以下を意味するものである。

実施例

[0081] 以下実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0082] [実施例1]

（仮焼き）

平均繊維径 $20 \mu\text{m}$ のフェノール樹脂糸を平織りで織り込み、目付け 200 g/m^2 、厚さ $600 \mu\text{m}$ に調製した織布を、幅 50 mm 、長さ 300 mm に切り出した後に、不活性ガス雰囲気中で500、600、700、900

、１０００、１２００℃の各最高到達温度で仮焼きした。仮焼後の原料の残留水素量を金属材料の水素定量方法通則（ＪＩＳ Ｚ ２６１４：１９９０）に従い分析し、表１に結果を示した。

[0083] （ＨＩＰ処理）

各温度で仮焼きした仮焼原料織布を、嵩密度１．８０、開気孔率１０％の材質で構成されたねじ式（三角ねじ）の黒鉛坩堝に装填し、ねじ式の上蓋を旋回しながらねじを締め、仮焼原料を密閉した。該黒鉛坩堝を熱間静水圧加压装置に装填した後に、アルゴンガスを使用して、６００℃、７０ＭＰａの温度、圧力まで１時間で到達させ、その後時間あたり５００℃の昇温速度で加熱、加压して１９０ＭＰａの最高到達圧力、１５００℃の最高到達温度まで昇温昇圧し、最高到達温度および最高到達圧力にて１時間保持した後、室温まで降温、降圧し、試料No. １－（１）～（６）の各目的物を得た。黒鉛坩堝挿入から取り出しまでの所要時間は５～８時間であった。

[0084] （結果）

上記で得た炭素繊維表面の走査型電子顕微鏡観察（ＳＥＭ）、透過型電子顕微鏡観察をおこないグラフェンの生成状況を観察し、結果を表１に示した。表１に示したように仮焼温度が５００℃、残留水素量が１８５００ｐｐｍの場合が最もグラフェンの生成状況が顕著であり、仮焼温度が高くなるにつれて、グラフェンの生成状況が軽微になり、仮焼温度が１２００℃、残留水素量が２２０ｐｐｍの場合は、グラフェンはほとんど生成しなかった。図８には試料No. １－（１）の試料表面を観察したＳＥＭを示した。フェノール樹脂繊維の織布の形態を維持しつつ炭素繊維の織布に転化していることがわかる。図９には図８の織布中の各繊維を拡大したＳＥＭを、図１０にはさらに各繊維の表面を拡大して観察したＳＥＭを示した。織布を構成する炭素繊維の表面において、グラフェンが一様に密生している様子が観察され、該炭素繊維の最表面がグラフェンの端部から構成されていることがわかる。さらに図１１には図１０中のグラフェン部分を拡大したＳＥＭを示したが、グラフェンが自立して繊維表面から放射状に成長し、相互に接触することなく独立

した状態であることがわかる。図 1 1 をさらに拡大した高分解能電子顕微鏡写真を図 1 2 に、図 1 2 で示したグラフェン部分をさらに拡大した倍率 3 0 万倍の高分解能電子顕微鏡写真を図 1 3 に示した。図 1 2 では、薄いグラフェンの先端が葉巻のように巻かれた、一見針のように見える形態が観察され、そのファンデルワールス力が大きいことがわかる。図 1 3 では、加速電圧 2 k v の電子線が透過しており、極めて薄いグラフェンであることがわかる。

[0085] 試料 1 ー (1) のグラフェン部分を透過型電子顕微鏡 (T E M) で観察するため、試料をイソプロピルアルコール中に浸漬し、2 4 k H z の周波数で超音波処理を 2 0 分間おこない炭素繊維からグラフェン部分を遊離した。得られたグラフェンの分散液を T E M 観察用のマイクログリッドに滴下し観察用の試料を調製した。図 1 4 にはグラフェン部分の低倍率での T E M を示したが、薄いグラフェン部分と、その先端が葉巻状に巻きついて、見かけ上太くはりのようになっている様子がわかる。この葉巻状のグラフェン先端部分を拡大して観察した T E M を図 1 5 に示した。図 1 5 のグラフェン先端部の格子像より、グラフェンの積層数が 6 層であり、厚さがおよそ 2 n m であることがわかる。

[0086] [表 1]

表 1

試料 No.	仮焼き		H I P 処理		グラフェン 生成状況
	仮焼温度 (°C)	残留水素量 (ppm)	最高到達温度 (°C)	最高到達圧力 (MPa)	
1 ー (1)	500	18500	1500	190	顕著に生成
1 ー (2)	600	10100	1500	190	顕著に生成
1 ー (3)	700	5500	1500	190	生成
1 ー (4)	900	1000	1500	190	生成
1 ー (5)	1000	500	1500	190	僅かに生成
1 ー (6)	1200	220	1500	190	生成せず

[0087] [実施例 2]

実施例 1 と同様にして得た織布を、幅 5 0 m m 、長さ 3 0 0 m m に切り出

した後に、不活性ガス雰囲気中で600℃の各最高到達温度で仮焼きした。仮焼きした仮焼原料織布を、HIP処理における最高到達温度を、1200℃または1300℃、最高到達圧力を90MPaとした以外は、実施例1と同様にHIP処理して、試料No. 2-(1)～(2)の目的物を得た。

[0088] (結果)

目的物の繊維表面の走査型電子顕微鏡観察(SEM)をおこないグラフェンの生成状況を観察した。SEM観察の結果、最高到達温度が1200℃の試料では(試料No. 2-(1))では、微小なグラフェンが生成しており、最高到達温度が1300℃の試料では(試料No. 2-(2))では、微小なグラフェンが密生して生成した。図16、図17には試料No. 2-(1)の繊維表面のSEMを示したが、グラフェンの形状は500nm未満であった。図18、図19には試料No. 2-(2)の繊維表面のSEMを示したが、グラフェンの形状は1000nm未満であった。

[0089] [表2]

表 2

試料 No.	仮焼き		HIP 処理		グラフェン 生成状況
	仮焼温度 (℃)	残留水素量 (ppm)	最高到達温度 (℃)	最高到達圧力 (MPa)	
2-(1)	600	10100	1200	190	微小なグラフェン が生成
2-(2)	600	10100	1300	190	微小なグラフェン が顕著に生成

[0090] [実施例3]

実施例1と同様に調製した織布を、幅50mm、長さ300mmに切り出した後に、不活性ガス雰囲気中で600℃の最高到達温度で仮焼きした。仮焼きした仮焼原料織布を、HIP処理における最高到達温度を1400℃とした以外は、実施例1と同様にHIP処理して、試料No. 3-(1)の目的物を得た。

[0091] (結果)

上記目的物の繊維表面の走査型電子顕微鏡観察(SEM)をおこないグラ

フェンの生成状況を観察した。図20、図21にその繊維表面のSEMを示したが、実施例1の試料No. 1-(1)と同様にグラフェンが密生しているが、比較すると、グラフェン先端が葉巻状に巻きつき、紙を巻いたこよりのように先端が針のように尖った、グラフェンロールが数多く生成していた。

[0092] [表3]

表 3

試料 No.	仮焼き	H I P 処理		グラフェン 生成状況
	仮焼温度 (°C)	最高到達温度 (°C)	最高到達圧力 (MPa)	
3-(1)	600	1400	190	顕著に生成

[0093] [実施例4]

表4に示した各種の樹脂繊維（すなわち、長繊維、短繊維、撚糸、平織布、朱子織布、綾織布、不織布の他、該樹脂繊維と炭素繊維との混紡糸からなる平織布）を使用して、実施例3と同様の処理をおこなった。

[0094] (結果)

いずれの実施例でも、原料であるフェノール樹脂の形態を維持しつつ、最表面がグラフェンの端部からなる本発明の炭素繊維が生成した。

[0095]

[表4]

表 4

試料 No.	原料		平均繊維径 (μm)	平均繊維長 (mm)	グラフェン 生成状況
	有機化合物	形態			
4-(1)	フェノール樹脂	長繊維	18	100	生成
4-(2)	フェノール樹脂	長繊維	30	200	生成
4-(3)	フェノール樹脂	短繊維	18	0.2	生成
4-(4)	フェノール樹脂	短繊維	25	0.5	生成
4-(5)	フェノール樹脂	短繊維	35	0.4	生成
4-(6)	フェノール樹脂	撚糸 (撚数 : 100)	14	1000	生成
4-(7)	フェノール樹脂	平織布 (幅:100mm、長さ:300mm) (目付け 220g/m ²)	35		生成
4-(8)	フェノール樹脂	朱子織布 (幅:100mm、長さ:300mm) (目付け 290g/m ²)	14		生成
4-(9)	フェノール樹脂	綾織布 (幅:100mm、長さ:300mm) (目付け 300g/m ²)	14		生成
4-(10)	フェノール樹脂	不織布 (幅:100mm、長さ:200mm) (目付け 120g/m ²)	20		生成
4-(11)	アクリル樹脂	撚糸 (撚数 : 200) (不融化处理品)	30	1500	生成
4-(12)	フェノール樹脂	炭素繊維とフェノール 樹脂繊維との混紡糸で 形成した平織布 (目付け 230g/m ²)	20		生成

[0096] なお、上記試料No. 4-(11)の原料における「不融化处理」とは、ポリ
アクリロニトリル樹脂が仮焼きの段階で溶融しないよう、200～300℃
の温度で予め大気中加熱し、樹脂の化学構造中に酸素基などを導入する処理
をいう。

[0097] [実施例5]

(グラフェン分散液の調製)

実施例1の試料No. 4-(3)で得られた本発明の炭素繊維5g採取し

、１リットルの２－プロパノール溶液に浸漬した。ついで、該炭素繊維含有溶媒を、２４ｋＨｚの周波数で２時間、超音波処理に付し、溶媒中にグラフェンを遊離・分散させた後、該混液を、目開き２５μｍのステンレス製メッシュを使用してろ過し、該メッシュ上にグラフェン遊離後の炭素繊維をろ取するとともに、ろ液としてグラフェン分散液（１）を得た。なお、ステンレス製メッシュを使用したろ過に要した時間は３分程度であった。

[0098] 実施例１の試料Ｎｏ．４－（７）で得られた本発明の炭素繊維を、目開き１０２μｍのステンレス製メッシュを使用したこと以外は、上記と同様に処理して、ろ液としてグラフェン分散液（２）を得た。なお、ステンレス製メッシュを使用したろ過に要した時間は３分程度であった。

[0099] （グラフェンの定量）

グラフェン分散液（１）および（２）中に分散しているグラフェン量を定量分析するために、アルミ製のカップにそれぞれの分散液を１００ｍｌ採取した後、７０℃に設定したホットプレート上に該アルミ製カップをのせ、２４時間かけて溶媒を蒸発させた。該定量分析に供する前、および、溶媒蒸発後のアルミ製カップの重量を、精密電子天秤にて秤量することにより、溶媒中に分散していたグラフェン量を算出した。また、溶媒蒸発後のアルミカップ内部のグラフェン残渣を、電解放出型電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）により観察し、グラフェンの純度を評価した。結果を表５に示す。

[0100] [表５]

表 ５

	分散液の調製に使用した炭素繊維			グラフェン	
	試料No.	形態	アスペクト比	分散量 (mg/ml)	純度
グラフェン分散液(１)	４－(3)	短繊維	11.1	0.21	良好
グラフェン分散液(２)	４－(7)	平織布	100以上	0.15	良好

[0101] 図２２は、グラフェン分散液（１）の調製工程において、目開き２５μｍのステンレス製メッシュ上に残留した炭素繊維のＦＥ－ＳＥＭを示すものであるが、グラフェン遊離後の炭素繊維がメッシュ上に効果的にろ取されてい

る様子が観察された。図 23 は、グラフェン分散液（1）について、溶媒蒸発後のグラフェン残渣の F E - S E M を示すものである。また、図 24 はその拡大図である。グラフェン遊離後の炭素繊維やアモルファスカーボンなどの副生物は認められず、グラフェンのみが蒸発乾固した状態が認められ、良好なグラフェン純度であることが確認できた。

[0102] [実施例 6]

（本発明の炭素繊維の調製）

実施例 1 の試料 No. 4 - (3) で得られた本発明の炭素繊維、および、原料である「フェノール樹脂の短繊維」の長さを、それぞれ、アスペクト比が「5.6」、「2.8」および「1.7」になるように変更した原料を使用する以外は、実施例 1 の試料 No. 4 - (3) と同様に処理して、炭素繊維（試料 No. 6 - (1) ~ (3)）を製造した。

[0103] （グラフェン分散液の調製）

上記で得た炭素繊維を使用して、実施例 5 と同様に処理して、グラフェン分散液（3）~（5）を調整した。

[0104] （グラフェンの定量）

実施例 5 と同様にして、各グラフェン分散液に分散しているグラフェン量を定量分析した。結果を表 6 に示す。なお、グラフェン分散液（1）の結果を併記する。

[0105] [表 6]

表 6

	原料	分散液の調製に使用した炭素繊維				グラフェン	
	有機化合物	試料 No.	平均繊維径 (μm)	平均繊維長 (μm)	アスペクト比	分散量 (mg/ml)	純度
グラフェン分散液(1)	フェノール樹脂	4-(3)	18	200	11.1	0.21	良好
グラフェン分散液(3)	フェノール樹脂	6-(1)	18	100	5.6	0.18	良好
グラフェン分散液(4)	フェノール樹脂	6-(2)	18	50	2.8	0.15	良好
グラフェン分散液(5)	フェノール樹脂	6-(3)	18	30	1.7	0.005	—

[0106] 表 6 より、アスペクト比が 2.8 までの樹脂繊維を使用した場合は、グラ

フェン分散液におけるグラフェン分散量が多く、良好なグラフェン純度が得られたが、アスペクト比が1.7の場合は、分散液の調製に使用した炭素材料（試料No. 6-（3））を、溶媒である2-プロパノールに、十分に浸漬させることができなかった。これは、このようにアスペクト比が小さい場合、生成した炭素材料中に閉気孔が多数存在する結果となり、これにより、該炭素材料が溶液表面付近に浮遊したためと考えられる。このような炭素材料からグラフェン分散液を調製しようとすれば、もはや材料の粉碎処理なしには十分な超音波処理効果が得られない。粉碎処理を施さなかったグラフェン分散液（5）の場合には、グラフェン分散量は、0.005 mg/mlと、極めて低い値となった。これら結果から、原料として使用する有機化合物のアスペクト比は、概ね2.5以上であることが望ましい。

産業上の利用可能性

[0107] 本発明の製造方法により得られる炭素繊維は、透明フレキシブル導電膜を形成するための透明導電材料；スマートフォンなどの放熱シートを形成するための高放熱・伝熱材料；プリンタブルエレクトロニクス用途における導電性インク；半導体インクを形成するための導電性材料、半導体材料；リチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシタ、燃料電池、その他一次電池、二次電池等の電極に添加する導電性添加材料；燃料電池のガス拡散層；活性酸素の還元等に使用する触媒材料；電界放出ディスプレイ、X線管等の電極；トンネル顕微鏡の針等として、好適に使用できる。

符号の説明

- [0108] 1 坩堝蓋部
1 a 坩堝蓋部の外周部
2 坩堝本体
2 a 坩堝本体の上部の内壁
3 仮焼原料
4 スペーサー
5 スリーブ

6 炭素繊維

7 最表面

請求の範囲

- [請求項1] 最表面がグラフェンの端部で構成されてなる炭素繊維の製造方法であって、
有機化合物の繊維を、残留水素を含むように仮焼きする工程、および、
仮焼き後の有機化合物繊維を、耐熱材料で構成された密閉容器に入れ、該容器ごと加圧されたガス雰囲気を使用した熱間静水圧加圧処理する工程を含んでなり、熱間静水圧加圧処理における最高到達温度が1000℃～2000℃である、製造方法。
- [請求項2] 残留水素が500ppm以上である、請求項1記載の製造方法。
- [請求項3] 仮焼きの温度が1000℃以下である、請求項1または2記載の製造方法。
- [請求項4] 有機化合物繊維の形態が、糸状、織布状もしくは不織布状、または、他の繊維との混紡糸状、該混紡糸からなる織布状もしくは不織布状である、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 仮焼き前の有機化合物繊維の平均繊維径が500μm以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項6] 耐熱性材料で構成された密閉容器が、黒鉛製の密閉容器である、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項7] 黒鉛製の密閉容器が、開気孔率が20%未満であり、三角ねじによるねじ式のものである、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項8] 有機化合物が、デンプン、セルロース、タンパク質、コラーゲン、アルギン酸、ダンマル、コバール、ロジン、グッタベルカ、天然ゴム、セルロース系樹脂、セルロースアセテート、セルロースニトレート、セルロースアセテートブチレート、カゼインプラスチック、大豆タンパクプラスチック、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、不飽

和ポリエステル樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、多官能基エポキシ樹脂、脂環状エポキシ樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソプレン、ブタジエン、ナイロン、ビニロン、アクリル繊維、レーヨン、ポリ酢酸ビニル、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、ポリアセタール、ポリイミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂、ポリアミドイミド、シリコン樹脂、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、石油コークス、石炭コークス、カーボンブラック、活性炭、廃プラスチック、廃ペットボトル、廃木材、廃植物、生ごみからなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上のものである請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項9] 黒鉛製の密閉容器に入れた、仮焼きした有機化合物繊維の回りの一部または全部を、スペーサーおよびスリーブで覆った状態で熱間静水圧加圧処理する、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項10] スペーサーおよびスリーブが、ガラス状カーボン、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボンからなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上で構成されたものである、請求項 9 記載の製造方法。

[請求項11] 最表面がグラフェンの端部で構成されてなる、糸状、織布状または不織布状の形態である炭素繊維。

[請求項12] グラフェンと溶媒を含んでなるグラフェン分散液の製造方法であって、
請求項 1 の製造方法により製造された最表面がグラフェンの端部で構成されてなる炭素繊維を該溶媒に浸漬し、
該混合物を超音波処理に付した後、ろ過する
ことを含んでなるグラフェン分散液の製造方法。

[請求項13] 炭素繊維のアスペクト比が 2.5 以上である、請求項 1 2 記載のグラ

フェン分散液の製造方法。

[請求項14] 炭素繊維の平均繊維径が、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ の範囲である、請求項12または13記載のグラフェン分散液の製造方法。

[請求項15] 溶媒が分散剤をさらに含むものである、請求項12～14のいずれか1項に記載のグラフェン分散液の製造方法。