

明 細 書

発明の名称：炭素材料及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は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，太陽電池，その他一次電池，二次電池，製鋼，精錬，電解などの電極材，拡散層や，放熱材，結晶シリコン，炭化ケイ素などの結晶成長坩堝，断熱材，原子力発電用反応容器，導電膜・半導体膜用の添加材などに使用されている人造黒鉛材料，及び，人造黒鉛と人造シリコン（Si）との複合材の新規な構成および製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 黒鉛材料は化学的に安定であり，電気，熱伝導性に優れ，高温での機械的強度に優れるために製鋼用電極，高純度けい石のアーカ溶解・還元用電極，アルミ精錬電極などに多用されている。黒鉛は炭素原子のSP²混成軌道による炭素六角環が成長した炭素六角網面が積層することにより形成される結晶構造を有し，その積層形態により六方晶，菱面晶形に分類されるが，いずれも炭素六角網面内の自由電子，ホールなどのキャリア濃度，移動度が高いことから電気，熱の良伝導性を示す。
- [0003] 一方で炭素六角網面間はいわゆるファンデアワールス力により弱く結合しているため，層間は比較的容易にすべり変形することから黒鉛の強度，硬度は，金属材料に比べて柔らかく，また自己潤滑性を有する。
- [0004] 天然に産出される天然黒鉛は多結晶体であることから，結晶粒子界面で破壊し，フレーク状で産出され，十分な硬度，強度をもった塊状で得られることはない。したがって天然黒鉛はその粒子サイズにより分級され，骨材（フィラー）として使用されるのが一般的である。
- [0005] 一方で，黒鉛の優れた特性を利用して前述の各種の用途で使用するためには，実用可能な強度，硬度をもった構造体を製造する必要がある，天然黒鉛単体では構造体を得ることが困難であることから，いわゆる人造黒鉛材料と

して様々なものが開発，実用化されてきた。

[0006] (一般的な人造黒鉛材料の製造方法)

人工的な黒鉛材料である人造黒鉛材料は，骨材であるフィラー，バインダーを混合し，成形，炭化焼成，黒鉛化処理することにより製造される。フィラー，バインダーとも炭化焼成後に炭素として残留する炭化収率の高いことが必須であり，それぞれの用途により適切なものが選択される。

[0007] フィラーとしては仮焼石油コークス，仮焼ピッチコークス，天然黒鉛，仮焼無煙炭，カーボンブラックなどが使用される。これらのフィラーと，コールタールピッチ，コールタール，高分子樹脂材料などを混ねつし，押し出し，注型，プレスなどの方法により所望の形状に成型する。

[0008] 成型後の材料を不活性雰囲気中で1000℃以上の温度で焼成し炭化した後に，2500℃以上の高温で焼成することにより黒鉛結晶構造を発達させ黒鉛化する。炭化焼成時には原料より水素，窒素などの炭素以外の構成元素が水分，二酸化炭素，水素，炭化水素ガスとして分解，発生するためにその焼成温度は低速でコントロールされ，一般的には昇温に10～20日間，冷却に5～10日間，合わせて15～30日間の極めて長い製造時間が必要になる。

[0009] また黒鉛化処理はアチソン抵抗加熱炉など大規模な炉で通電加熱することにより製造される，黒鉛化処理においても通電加熱に2～7日間，冷却に14日間，合わせて16～21日間の期間を要し，原料，成形，炭化焼成，黒鉛化を合わせると一貫では2カ月程度の製造期間が必要である（非特許文献1）。

[0010] 一般的な人造黒鉛では成形工程で添加したフィラーがある方向に形状を揃えやすいこと，炭素化，黒鉛化にともない結晶性が高まることから異方性が増すこと，それにともない嵩密度，機械的強度が低下する傾向がある。

[0011] 使用するフィラー，バインダーとも熱処理後に炭素化する炭化水素系の物質であるが，その化学構造により黒鉛化しやすい易黒鉛化性材料と，構造中のベンゼン環が架橋して黒鉛化しにくい難黒鉛化性の材料に大別される。

[0012] (高密度等方性黒鉛材料の製造方法)

高密度化の手段としては、メソフェース抽出分からなるメソカーボンマイクロビーズ、ギルソナイトコークス、カーボンビーズなどの易黒鉛化性のフィラーを使用する、その粒径分布の調整、バインダーピッチとの相溶性の向上、含浸処理の繰り返しなどがある。また等方性を付与するために成形段階で冷間静水圧加圧装置による等方的な加圧を行うことが効果的であり一般的な方法になっている。さらに高密度なものにするためには、いったん黒鉛化行程を終了した材料に、再度バインダーピッチを含浸し黒鉛化処理を繰り返すことが行われており、この場合の製造期間は2～3ヶ月であり極めて長期間を必要とする。

[0013] 電極材料、原子力用途などに使用する場合には材料の純度が問題になるため、2000℃程度の高温で塩素ガスなどハロゲンガスによる高純度化処理をおこなう必要もある。高純度化処理により数百ppm程度の不純物濃度であったものが、数ppm程度まで減少する。

[0014] 一般的な人造黒鉛、高密度等方性黒鉛では使用する原料は液体、固体のものであり、成形、炭素化、黒鉛化の工程においては液相—固相反応、固相反応が支配的に進行する。炭化水素系物質から水素、酸素、窒素などの元素が散逸し、しだいにベンゼン環ネットワークが拡がり、炭素六角網面の成長、積層化により黒鉛結晶構造に近づいていくのであるが、特に黒鉛化工程では固相での反応であるために、2500℃以上の高温と極めて長い反応時間が必要になる。

[0015] 人造黒鉛、高密度等方性黒鉛ではこのように液相、固相で黒鉛化が進行するために、3000℃以上の高温で長時間熱処理したとしても、完全に結晶化（黒鉛化）させることは難しく、黒鉛の理論密度2.26 g/cm³には達せず、その結晶子サイズにも限界がある。

[0016] (高分子樹脂材料の熱処理)

ポリアクリロニトリル(PAN)などの樹脂や、石炭、石油系ピッチを原料とする炭素繊維は高分子材料の段階で繊維状に伸線し引きつづく熱処理に

より炭素化，黒鉛化させる。またポリイミドフィルムあるいは炭化ポリイミドフィルムに，ホウ素あるいは希土類元素あるいはそれらの化合物を蒸着あるいは塗布し，複数枚を積層させた後， 2000°C 以上の温度下，不活性雰囲気中でフィルム膜面に垂直方向に加圧しながら焼成することにより結晶性の高い高配向性黒鉛フィルムを製造することができるが，厚さは数ミリ程度が限界である（特許文献1）。

[0017] （気相成長による黒鉛系材料の製造方法）

炭化水素，水素ガスを原料として，CVD（Chemical Vapor Deposition）装置などの反応容器を使用し，金属触媒と高温で接触させることにより気相成長で炭素，黒鉛材料を製造する方法がある。気相成長法で製造される炭素材料としては気相成長炭素繊維，カーボンナノチューブ，カーボンナノホーン，フラーレンなどがある。

[0018] 気相成長炭素繊維の場合は，数百オングストロームの大きさの遷移金属の酸化物をアルコールなどの溶剤に懸濁し，基材にスプレーし乾燥させることなどにより触媒担持基材を作成する。この基材を反応容器に入れて， 1000°C 程度の温度で炭化水素ガスを流すことにより，基材上の遷移金属の表面から炭素繊維が気相反応で成長する。また有機遷移金属化合物のガスと炭化水素系のガスを混合し， 1000°C 程度の反応容器を通過させる場合もある（特許文献2）。

[0019] 気相成長にて得られた炭素繊維を引き続き黒鉛化処理炉で 2000°C 以上の高温で熱処理することにより黒鉛化繊維が得られる（特許文献3）。気相成長にて直接，黒鉛化繊維を製造するには 2000°C 前後での反応温度が必要になるが，この温度域では触媒である遷移金属が液化，気化してしまい触媒の機能が発現されないため，低温で炭素化した後に別途黒鉛化することが一般的になっている。

[0020] （カーボンナノチューブ）

カーボンナノチューブは厚さ数原子層の炭素六角網面が円筒形状となった，nmオーダーの外径の極めて微小な物質であり1991年に発見された（

非特許文献 1)。このカーボンナノチューブは黒鉛等の炭素材料のアーカ放電により生成する陰極堆積物中に存在することが知られており、黒鉛等の炭素材料を陽極として用いるとともに耐熱性導電材料を陰極として用い、かつ陰極の堆積物の成長に伴って陽極と陰極との間隙を調整しながらアーカ放電を行うことにより製造される（特許文献 4）。

[0021] カーボンナノチューブはアーカ放電により生成するが、大がかりな反応装置を必要とし得られる収率は極めて低いものであり、大量合成法が検討されてきた。一般にナノチューブを製造するために用いるカーボンのアーカ放電においては、不活性ガスで満たされた反応容器中で C、C₂、C₃等のカーボン分子種を含んだ状態でプラズマが生成され、これら小さなカーボン分子種は次の段階においてスス、フラーレン、ナノチューブ、あるいは高密度の固体へと凝固する。このためチャンバー中のガス分圧や、プラズマ温度を最適化することによりナノチューブの収率が上げられている（特許文献 5）。

[0022] （ガラス状カーボン中に高配向性黒鉛を析出させる方法）

特許第 2 6 3 3 6 3 8 号（特許文献 6）では、熱硬化性樹脂をホットプレスなどにより厚い板状に成形し、炭化処理によりガラス状カーボンとし、引き続き 2 0 0 0 °C 以上で熱間静水圧加圧処理することによりガラス状カーボン中に、和菓子の最中の餡子状に黒鉛が析出することが開示されている。この方法によるとガラス状カーボンとして焼成が可能な 6 mm 程度の厚さに限定されることと、黒鉛生成後にガラス状カーボンの殻を破壊して黒鉛析出物を取り出す必要がある。

[0023] （人造黒鉛と人造シリコン（Si）との複合材料）

Si は、リチウムイオン電池負極剤として、黒鉛に比較して、約 1 0 倍の Li を吸蔵できるが、かかる吸蔵により体積が約 3 倍に膨張するため、これを粒子、薄膜、ウエハの形状として電池負極剤としても、破壊してしまう。このため安定な電池負極剤としての実用化が困難な状況にある。しかし、Si をサブミクロンサイズの一次元形状のもの（一次元形状ナノシリコン材料。例えば、Si ナノワイヤ、Si ナノロッドなど）とすることにより、膨張

、破壊に対する耐性を高められることが見出された（非特許文献2）。

[0024] （層間化合物）

グラフェン層は、電子と正孔（ホール）のいずれをもキャリアとして保持できることから、電子を受容するアクセプター型及び電子を供与するドナー型のいずれの層間化合物（Intercalation Compound）をも形成することが可能である。このような層間化合物については、グラフェン積層数の多い黒鉛において、種々研究開発されており、黒鉛層間化合物として知られている。

（非特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0025] 特許文献1：特許第3065896号

特許文献2：特公昭62-49363

特許文献3：特許第2664819号

特許文献4：特許第2526408号

特許文献5：特許第2541434号

特許文献6：特許第2633638号

非特許文献

[0026] 非特許文献1：Nature, 354: p. 56-58, 1991

非特許文献2：Nature nanotechnology, 3: p. 31, 2008

非特許文献3：稲垣道夫，炭素1989[No. 139]207-213

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0027] 結晶性（黒鉛化度）が良い黒鉛材料を、塊状、ブロック状、円柱状、立柱状、シート状などの形状にて製造する場合には、一旦炭素化させた材料を固相反応で3000℃程度の高温で長時間かけて黒鉛化する必要があり生産性が著しく低く高コストであった。また固相で黒鉛化が進行するために、工業的に可能な黒鉛化処理期間では完全な黒鉛結晶性を得ることは困難であった

。また、高密度の黒鉛材料を得るためには、固相反応でも黒鉛化が進行するように炭素化段階で炭素六角網面の構成状態をコントロールする必要があるが、原料調整、成形、炭素化の工程も複雑、煩雑で極めて生産性が低く、金属不純物が残留する課題があった。

[0028] またリチウムイオン電池、ハイブリッドキヤパシタなどの二次電池の電極、燃料電池の電極、拡散板などでは開気孔率の高い多孔質な黒鉛板、シートが必要であるが、人造黒鉛材料で多孔体を構成すると材料強度が保持できないために、粉碎して粉粒状にした後にスラリーとして金属板などに塗布する必要があった。

[0029] 炭化水素ガスを原料とした気相成長炭素繊維の製造方法においては、比較的単純なプロセスで製造できるが、気相反応チャンバー（反応容器）を構成する必要があり、黒鉛化処理も別途必要になるために大量生産では設備コストが多大になる課題があった。また得られる材料は直径が1mm以下の繊維状態であり、所望の形状の黒鉛部材として十分な強度を持たせるには、パイプターに含浸、あるいは樹脂と成形するなどの複合化、再度の炭素化黒鉛化が必要であった。また金属触媒が繊維生成の必須材料であるため高純度化するためには添加した触媒金属を除去する必要があった。

[0030] カーボンナノチューブ、フラーレン、カーボンナノホーンなどのナノカーボン材料の場合も極めて収率が低く、また構造部材にするためには添加材料として高分子材料と複合化し、再度炭化、黒鉛化する、あるいはスラリー塗布、乾燥させる必要があった。

[0031] ポリイミド樹脂の高圧（材料に対して垂直な方向への直圧）、高温処理による高配向性黒鉛の製造方法では、製造できる厚さに限界があり、異方性が大きく強度がきわめて低いなどの課題があった。

[0032] ガラス状カーボンの厚肉材料内部に、熱間静水圧加圧処理により高配向性黒鉛を析出させる方法では、緻密なガラス状カーボンを10mm以上の厚さに焼成することが困難であり、また析出させた黒鉛をガラス状カーボンの殻を破って取り出す必要があるために、大形状のもの、多孔質なものが得られ

ない課題があった。

[0033] このように従来の黒鉛系材料の製造方法では、液体・固体の原料を使用して固相で炭素化、黒鉛化を進行させるため、１）炭素六角網面（黒鉛結晶構造）を発達させるには3000℃程度の最高到達温度にて、２か月程度の極めて長い製造期間を要する。２）完全な黒鉛結晶構造が得られない、３）完全な黒鉛結晶構造にすると異方性が強くなり脆弱な（面方向は強いが厚さ方向は柔らかい）強度になる、４）開気孔率が大きい多孔体を製造することが難しい課題があった。

[0034] また気体、個体の原料を使用して気相（プラズマ中のラジカルも含む）で炭素化、黒鉛化を進行させる、あるいはカーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレン、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーンなどの黒鉛結晶構造主体の材料を製造させる方法においては、反応容器が必要であり生産効率が極めて低く大量生産が難しい、塊、ブロック、円柱、立柱、板などの大形状のものを直接に製造することが困難などの課題があった。

[0035] 従来の一次元形状ナノSi材料（Siナノワイヤ、Siナノロッドなど）の製造方法は、Au、In、Snなどの触媒を担持させた基板上に合成するものであるため、得られる目的物の純度が低く、低生産性乃至高コストという課題があった。

課題を解決するための手段

[0036] 本発明者らは、鋭意研究した結果、本発明の第一の側面として、残留水素を含むように仮焼きした有機化合物の粉粒体（仮焼原料）を耐熱性材料で構成された容器（例えば、黒鉛製の容器）に密閉し、所定の条件下、該容器ごと加圧された雰囲気を使用した熱間静水圧加圧処理（HIP処理）することにより、内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊（以下、単に、「本発明の薄片状黒鉛結晶塊」とも称する。）を製造することができ、かかる薄片状黒鉛結晶塊はリチウムイオン電池、ハイブリッドキャパシターなどの電極材料などとして有用であり、かつ、かかる製造方法は効率的で生産性が高いなどの利点を有するものであることを見出し

， 本発明を完成した。

[0037] また、本発明の第二の側面として、上記HIP処理において、粉末状のシリコンを仮焼原料と混合し、HIP処理の最高到達温度を、Siの融点に近い温度（約1320℃）以上の温度にして処理することにより、上記本発明の薄片状黒鉛結晶塊の生成と同時に、一次元形状ナノシリコン（Si）材料（繊維状のSiナノワイヤやSiナノロッド）が生成することを見出し、本発明を完成した。

さらに、本発明の第三の側面として、薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶集合物を原料として、これを粉砕したものを、溶媒に分散し、超音波印加し、遠心分離した後、上澄みを採取し、該上澄みから溶媒を留去することにより、透明導電膜の製造に適した薄片状黒鉛結晶（例えば、結晶性の高い、厚さ約10nm以下の多層グラフェン、特に、厚さ約3.5nm（積層数で10層程度）以下の多層グラフェン）、及び／又は、該薄片状黒鉛結晶の皺縮体及び／又はロール状変形体を製造できることを見出し、本発明を完成した。

[0038] すなわち、本発明は、

（１）内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊の製造方法であって、残留水素を含むように仮焼きした有機化合物の粉粒体を準備し、これを耐熱性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ことを含んでなり、熱間静水圧加圧処理における最高到達温度が900℃以上2000℃未満である、製造方法、

（２）該最高到達温度が1000℃以上2000℃未満である、上記（１）の製造方法、

（３）該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、上記（１）又は（２）の製造方法、

（４）該残留水素が6500ppm以上である、上記（１）～（３）のいずれかの製造方法、

(5) 該仮焼きの温度が1000℃以下である、上記(1)～(3)のいずれかの製造方法、

(6) 該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、上記(1)～(5)のいずれかの製造方法、

(7) 該有機化合物が、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、コパール、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プチレート、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種又は2種以上のものである上記(1)～(6)のいずれかの製造方法、

(8) 該有機化合物の粉粒体が平均粒径で100μm未満のフェノール樹脂である、上記(1)～(7)のいずれかの製造方法、

(9) 黒鉛製の密閉容器に入れた、仮焼きした有機化合物の粉粒体の回りの一部又は全部を、スペーサー及びスリーブで覆った状態で熱間静水圧加圧処理する、上記(1)～(8)のいずれかの製造方法、

(10) 該スペーサー及びスリーブが、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種又は２種以上で構成されたものである、上記（９）の製造方法、

（１１）該仮焼きした有機化合物の粉粒体に、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、ガラス状カーボン、アモルファスカーボンからなる群から選ばれる１種又は２種以上の炭素材料を混合することを特徴とする、上記（１）～（１０）のいずれかの製造方法、

（１２）上記（１）～（１１）のいずれかの製造方法により得られた該薄片状黒鉛結晶塊をホスト材料とする黒鉛層間化合物を準備し、これを急速加熱させることを含んでなる、薄片状黒鉛結晶を部分的に劈開させた黒鉛結晶塊の製造方法、

（１３）内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊、

（１４）上記（１３）の薄片状黒鉛結晶塊の薄片状黒鉛結晶を、部分的に劈開させた黒鉛結晶塊、

（１５）残留水素を含むように仮焼きした有機化合物の粉粒体を準備し、これに粉末状のシリコンを混合し、該混合物を耐熱性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ことを含んでなり、熱間静水圧加圧処理における最高到達温度が１３２０℃以上２０００℃未満である、一次元形状ナノシリコン材料の製造方法、

（１６）残留水素を含むように仮焼きした有機化合物の粉粒体を準備し、これに粉末状のシリコンを混合し、該混合物を耐熱性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ことを含んでなり、熱間静水圧加圧処理における最高到達温度が１３２０℃以上２０００℃未満である、内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊と一次元形状ナノシリコン材料とを含む、黒鉛－シリコン複合材料の製造方法、

（１７）該最高到達温度が１３５０℃以上１８００℃以下である、上記（１５）又は（１６）の製造方法、

- (18) 該粉末状のシリコンが、粒子径 $500\mu\text{m}$ 未満のものである、上記(15)～(17)のいずれかの製造方法、
- (19) 内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊と一次元形状ナノシリコン材料とを含む、黒鉛－シリコン複合材料、
- (20) 薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶集合物を粉砕したものを、溶媒に分散し、超音波印加し、遠心分離した後、上澄みを採取することを含んでなる、溶媒に分散された薄片状黒鉛結晶、及び／又は、その皺縮体及び／又はロール状変形体の製造方法、
- (21) 上記(20)の溶媒に分散された薄片状黒鉛結晶、及び／又は、その皺縮体及び／又はロール状変形体から、溶媒を留去することを含んでなる、薄片状黒鉛結晶、及び／又は、その皺縮体及び／又はロール状変形体の製造方法、
- (22) 薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶集合物が、内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊である、上記(20)又は(21)の製造方法、
- (23) 厚さ 10nm 以下の多層グラフェンからなる、溶媒に分散された薄片状黒鉛結晶、及び／又は、その皺縮体及び／又はロール状変形体、
- (24) 厚さ 10nm 以下の多層グラフェンからなる、薄片状黒鉛結晶、及び／又は、その皺縮体及び／又はロール状変形体、
- (25) 該仮焼きした有機化合物の粉粒体に、シリコン、シリコン酸化物、酸化チタン又は酸化亜鉛を混合することを特徴とする、上記(1)～(10)のいずれかの製造方法、(26) シリコンが均一に分散している上記(13)の薄片状黒鉛結晶塊、
- (27) 酸化チタンが均一に分散している上記(13)の薄片状黒鉛結晶塊、
- (28) 酸化亜鉛が均一に分散している上記(13)の薄片状黒鉛結晶塊、に関する。

発明の効果

[0039] 本発明の第一の側面である薄片状黒鉛結晶塊の製造方法によれば、結晶性に優れた人造黒鉛材料、および従来は製造することが困難であった高い結晶性を保持しながらも全体では等方性である、燃料電池、キャパシタなどに有用な黒鉛粒子又は黒鉛構造体を製造することができる。また、従来2～3カ月は必要であった人造黒鉛材料の製造期間が数時間に短縮でき、大幅に生産性が向上する。結果としてコストダウンが可能になるため、燃料電池、キャパシタなど炭素材料がコストに占める割合の大きいアプリケーションの低コスト化が進展し、その普及が進む。

本発明では気相成長で黒鉛を製造するために、理想的な黒鉛結晶構造、結晶子サイズの黒鉛塊を高密度から多孔質まで幅広く設計し、製造することが可能である。また、炭素六角網面のエッジ部が面方向に向いている薄肉材料を製造することも可能であるために（従来は薄肉な材料を得ようとする炭素六角網面が面方向にそろってしまう）、リチウムイオン電池、ハイブリッドキャパシターなど黒鉛層間化合物の生成反応を利用する電池の電極材料として理想的な構造のものを提供することが可能になる。また燃料電池拡散板など、適度な開気孔率で燃料ガス透過性が良く、黒鉛の結晶性が高く電気伝導性が高く、高純度、高強度である黒鉛材料が必要とされるアプリケーションにおいても、理想的な材料を製造、提供することが可能になる。

[0040] 本発明の第二の側面によれば、電極材料として、膨張や破壊に対する耐性を高めた一次元形状ナノシリコン材料、および、かかる一次元形状ナノシリコン材料と薄片状黒鉛結晶塊とを含む黒鉛-シリコン複合材料を、いずれも、無触媒、無基板の条件下、高い生産性で及び／又は低コストで、製造することができる。しかも得られるナノシリコン材料や黒鉛-シリコン複合材料を構成する薄片状黒鉛結晶塊及び一次元形状ナノシリコン材料は、いずれも純度の高いものである。このため、高性能の電極材料等を提供することができる。

本発明の第三の側面によれば、薄片状黒鉛結晶、及び／又は、その皺縮体

及び／又はロール状変形体を、効率よく製造することができる。また、これら薄片状黒鉛結晶、及び／又は、その皺縮体及び／又はロール状変形体は、透明導電膜、導電膜及び熱伝導性膜並びにそれらの添加材などとして、有用である。

図面の簡単な説明

[0041] [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パーサーで覆い、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の底部と上部及び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7] 本発明の一実施形態に係る、仮焼原料の表面に気相成長黒鉛が生成する機構を説明した概念図（断面図）である。

[図8] 黒鉛の結晶構造における、炭素六角網面の結晶方位を示す。
 [図9] 本発明の気相成長黒鉛が、仮焼原料の表面から外方（概略放射状）に、黒鉛結晶のa軸方向に成長する機構を説明する概念図である。

[図10] 本発明の一実施形態に係り、粉粒状の多様な形状の仮焼原料の周囲に、気相成長黒鉛が生成することを示す概念図（断面図）である。

[図11] 従来の黒鉛材料が異方的に生成、成長する機構を示す概念図である。
 [図12] 本発明の一実施形態に係り、気相成長黒鉛が、仮焼原料の表面より等方的に成長する機構を示す概念図である。

[図13]本発明の一実施形態に係り、球状態の仮焼原料の外表面および内部に気相成長黒鉛が生成する機構を示す概念図（断面図）である。

[図14]本発明の一実施形態に係り、球状態の仮焼原料の外表面に気相成長黒鉛が生成しバルク状の黒鉛構造物が生成する機構を示す概念図（断面図）である。

[図15]実施例1 試料番号1の生成物の、表面の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図16]図15の高倍率像を示す図面代用写真である。

[図17]実施例1 試料番号1の生成物の、破面の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図18]実施例1 試料番号5の生成物の、破面の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図19]実施例1 試料番号6の生成物の、破面の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図20]実施例1 試料番号1のラマン分光スペクトルの測定結果である。

[図21]実施例1 試料番号5のラマン分光スペクトルの測定結果である。

[図22]実施例2の生成物の、表面の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図23]図22の高倍率像を示す図面代用写真である。写真中のバーは2 μ mである。

[図24]実施例3の生成物の、表面の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。写真中のバーは20 μ mである。

[0042] [図25]実施例8で得られた試料の走査型電子顕微鏡（SEM）写真。球状の仮焼原料表面に僅かに気相成長黒鉛が生成しており、カーボンナノチューブも観察された。

[図26]実施例8で得られた試料のSEM写真。写真の中で白く見えるのがシリコンで、粒子状態を保っていた。

[図27]実施例9で加圧加熱処理した試料の、処理後の状況を示す外観写真。

黒鉛坩堝を開けて、黒鉛坩堝本体内部と黒鉛坩堝上蓋の内表面を撮影している。図中に表記したように白く見えている部分がフェルト状の生成物であり、黒く見えている部分は気相成長黒鉛と繊維状シリコン系化合物との複合材料。

[図28]前図で白色に見えていたフェルト状生成物のSEM写真。

[図29]前図の拡大図面。

[図30]前図の拡大図面。

[図31]図28で白色に見えていたフェルト状生成物の中に含まれる、ナノサイズの繊維に球状および円盤状のものが数珠状に合体して生成している部分のSEM写真。

[図32]前図と同様の生成物のSEM写真。

[図33]実施例9で生成した気相成長黒鉛とシリコン化合物のSEM写真。棒状に生成したシリコンが多数観察される。

[図34]前図で示した部分のうちの、棒状のシリコンの拡大図。

[図35]実施例9で生成した気相成長黒鉛とシリコン化合物のSEM写真。繊維状のシリコン化合物が多数生成している様子を示す。

[図36]実施例9で得られた試料の、棒状のシリコンが多量に生成している部分のSEM写真。

[図37]実施例9で得られたシリコン系生成物の中で、繊維状の生成物に円盤状の生成物が数珠状に合体した部分のSEM写真。

[図38]実施例9で加圧加熱処理した試料のX線回折パターン。図中上部は白色のフェルト状生成物の、下部は黒く見えている部分の測定結果。いずれも気相成長黒鉛、シリコン、炭化珪素の結晶構造に相当する回折線が確認された。

[図39]棒状のシリコンのSEM写真。

[図40]前図の観察部分について測定した、EDX（エネルギー分散型X線分光法）の定性分析結果。シリコンに相当する強いピークが観察された。なお、Arのピークは気相成長黒鉛中に吸蔵されたアルゴンに相当する。

[図41] 図39の観察部分についての、EDX測定における、特性X線マップ。SEMと表記した部分はSEM像（二次電子像）であり、Si、C、Arと表記した写真はそれぞれの元素の特性X線マップである（該当する元素が存在している部分を白い点で示している）。Siと表記したマップでは、SEM像とで示された棒状の生成物と同様の形態が観察されており、この部分にSi元素が存在していることがわかる。Cと表記したマップでは、棒状に相当する形態は確認できないことから、SEMで観察した棒状部分は、主にSiから構成されるものである。

[図42] 図27で白色に見えていたフェルト状生成物の中に含まれる、ナノサイズの繊維に球状および円盤状のものが数珠状に合体して生成している部分のEDX測定結果。図中上部の写真がSEMおよび特性X線マップ、下部がEDXの定性、および定量分析結果を示す。SEM、およびSi、Oの特性X線マップには同様の数珠状の形態が確認できるが、Cの特性X線マップではそれが観察されないことから、数珠状の生成物がSiおよびOから構成されることを確認した。

[図43] 実施例10において仮焼温度900℃で生成した試料の表面のSEM写真。

[図44] 実施例10において仮焼温度600℃で生成した試料の表面のSEM写真。

[図45] 実施例11で使用した黒鉛坩堝、ガラス状カーボン製スペーサの構造および試料充填の状態を示す模式図である。

[図46] 実施例11で、ガラス状カーボン製スペーサの表面に生成した、気相成長黒鉛（多層グラフェン）からなる膜状生成物の生成状況を示す外観写真である。

[図47] 実施例11で生成した膜状生成物の端部のSEM写真。

[図48] 図47で平坦に見える部分を拡大したSEM写真。

[図49] 図48の拡大図面。

[図50] 図47で隆起した様に見える部分を拡大したSEM写真。

[図51]図50の拡大図面。

[図52]実施例12で試料の表面部分に生成した物のSEM写真。

[図53]図52の拡大図面。

[図54]図53の拡大図面。

[図55]実施例13の生成物のSEM写真。

[図56]図55の拡大図面。

[図57]実施例14の生成物のSEM写真。

[図58]図57の拡大図面。

[図59]実施例15で生成した、グラフェン積層型カーボンナノファイバ（CNF）のSEM写真。グラフェンシートが多数積層して繊維状に成長している様子を示す。

[図60]実施例16で生成した、グラフェン積層型CNFのSEM写真。

[図61]前図の拡大図面。

[図62]実施例17で生成した、本発明の薄片状黒鉛結晶塊のSEM写真。

[図63]前図の拡大図面。

[図64]実施例18で生成した、薄片状黒鉛結晶の皺縮体（多層グラフェンが簾状に収縮）の透過型電子顕微鏡（TEM）写真。

[図65]実施例18で生成した、薄片状黒鉛結晶の皺縮体（多層グラフェンが簾状に収縮）のTEM写真。

[図66]実施例18で生成した、薄片状黒鉛結晶（多層グラフェン）の、表面の一部を写したTEM写真。

[図67]前図の薄片状黒鉛結晶（多層グラフェン）の拡大図面であって、その端部の格子像を捉えたもの。

[図68]本発明の薄片状黒鉛結晶塊の、薄片状黒鉛結晶を、部分的に劈開させた黒鉛結晶塊（実施例19）。

[図69]前図の拡大図面。

[図70]実施例20で得られた薄片状黒鉛結晶塊の表面の走査型電子顕微鏡写真（SEM）。

発明を実施するための形態

[0043] 本発明の第一の側面について説明する。

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、HIP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CVD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HIP処理後の製品を外部に取り出す必要があること、HIP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、HIP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。

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。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H I P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。

[0046] 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、H I P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。

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4を用いて、これを、仮焼原料3の底部及び上部の全部（又は一部）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（又は一部）を覆う状態で（図5）、又はスペーサ4及びスリーブ5を同時に用いて、仮焼原料の回りの全部（又は一部）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。スペーサー及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arbonなどが挙げられ、これらの1種又は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。

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である。）、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。

[0047] 水素が残留する仮焼原料を使用して、H I P処理にて気相成長黒鉛を生成させるプロセスでは、使用する原料の種類に拘わらず、仮焼温度、仮焼原料の残留水素量、仮焼原料の形状、H I P処理温度、圧力、昇温昇圧速度などにより生成する黒鉛の結晶化度、真密度を制御することができる。

[0048] 残留水素量としては、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反応に必要な水素、炭化水素、一酸化炭素、水などのガスが十分発生するような水素量であれば支障はなく、通常約6 5 0 0 p p m以上、好ましくは約1 0 0 0 0 p p m以上、更に好ましくは約2 0 0 0 0 p p m以上である。水素が残留する仮焼原料は、有機化合物の粉粒体を仮焼きすることにより得ることができる。この場合、通常、仮焼の温度に応じて、残留水素量が増加する。つまり、仮焼温度が高くなるにつれて、残留水素量が増加する。

好ましい仮焼温度としては、約1 0 0 0 °C以下、好ましくは約8 5 0 °C以下、より好ましくは約8 0 0 °C以下、更に好ましくは約7 0 0 °C以下である。

このようにして得られた水素が残留する仮焼原料を、適切な条件下、H I P処理する。H I P処理時の温度は、約9 0 0 °C以上、好ましくは約1 0 0 0 °C以上で気相成長黒鉛が得られる一方、あまりに高温（例えば、約2 0 0 0 °C）では、励起された水素によるエッチングにより目的物がダメージを受ける（図1 9）。したがって、本発明において、H I P処理時の最高到達温度は、約9 0 0 °C（好ましくは、約1 0 0 0 °C）以上約2 0 0 0 °C未満であることが必要である。また、本発明の目的物を効率的に製造する観点からは、H I P処理時の最高到達温度は、約1 2 0 0 °C～約1 9 0 0 °C、好ましくは約1 4 0 0 °C～約1 8 0 0 °Cの範囲である。なお、H I P処理時の最高到達温度は、仮焼温度よりも高いことが必要であり、通常1 0 0 °C以上、好ましくは4 0 0 °C以上高い温度である。

H I P 処理時の最高到達圧力として適当な値は、仮焼原料の粒子サイズなどにより変化するが、通常、約 1 M P a ～約 3 0 0 M P a、好ましくは約 1 0 M P a ～約 2 0 0 M P a の範囲、好ましくは約 3 0 M P a ～約 2 0 0 M P a の範囲で、H I P 処理を好適に実施することができる。例えば、粒径サイズが大きい場合には、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、粒径サイズが小さい場合にはより小さな圧力で十分となる。粒子サイズが数 μm ～数十 μm 以上のもの（例えば、合成樹脂など）の場合には、最高到達圧力は、7 0 M P a 以上とするのが好ましいが、粒子サイズが約 1 μm 以下のもの（例えば、カーボンブラックなど）の場合には、1 0 M P a 程度でも、H I P 処理を好適に実施することができる。

H I P 処理においては、粒子サイズが約 1 μm 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）、仮焼原料が飛散し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 7 0 M P a が挙げられる。一方、粒子サイズが約 1 μm 以下の如きに小さい場合などは、上記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 H I P 処理を実施することができる。

このようにして得られる本発明の目的物である薄片状黒鉛結晶塊は、高い結晶化度を有する。その真密度は、通常、約 1. 8 5 g / c m³ 以上であり、好ましくは約 2. 0 g / c m³ 以上であり、より好ましくは約 2. 1 g / c m³ 以上、更に好ましくは約 2. 2 g / c m³ 以上の結晶性の良い薄片状黒鉛結晶塊である。なお、該真密度において、約とは、概ね $\pm 1\%$ 程度の誤差を許容する意味である。但し、仮焼原料の粒子サイズが大きい場合には、後述するように、薄片状黒鉛結晶塊の生成比率が低下する傾向にあるため、H I P 処理後の生成物の真密度をそのまま測定すると、生成物全体としては、上記より低い真密度の値となる場合があり得る。しかし、生成した薄片状黒鉛結

晶塊の部分の真密度が上記範囲にある限り、本発明の薄片状黒鉛結晶塊として好適に使用することができる。

また、該薄片状黒鉛結晶塊の全気孔率としては、40%以上が好ましく、50%以上がより好ましい。薄片状黒鉛結晶塊のうち、真密度と全気孔率について上記した「好ましい範囲」の任意のものを同時に満たす薄片状黒鉛結晶塊は、それら真密度は又は全気孔率のいずれか一方のみを満たす薄片状黒鉛結晶塊よりも、より好ましい薄片状黒鉛結晶塊である。そのようなものとしては、例えば、真密度が 1.85 g/cm^3 以上でありかつ全気孔率が40%以上のもの、真密度が 2.0 g/cm^3 以上でありかつ全気孔率が50%以上のものなどが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、その他のいずれの組合せも本発明の範囲内である。

[0049] 仮焼原料から気相成長黒鉛が生成する機構を図7に示した。有機化合物を仮焼きした原料粒子6を所定の条件でHIP処理すると、仮焼温度よりも高温に加熱された仮焼原料粒子6の内部から水素、炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素などの気体6aが発生する。気体6aは材料中の気孔を通過しながら仮焼原料粒子6の表面に到達する。この過程で、温度、圧力により励起され物理化学的に気相成長黒鉛7が生成する。仮焼原料は反応ガスの発生により収縮していき、外部、内部に気相成長黒鉛を形成する。

[0050] HIP処理ではアルゴン、窒素などの気体により等しい方向に圧力がかかるため、図8及び図9に示したように、黒鉛結晶の成長は仮焼原料粒子6の表面6sから概略放射状に、黒鉛六角網面7の面内方向7a（黒鉛結晶のa軸方向）に成長していく。また反応初期に形成された黒鉛六角網面（グラフェン）7を起点に黒鉛六角網面7が炭素を連結しながら7aの方向に広がり、同時に黒鉛六角網面7が7cの方向に積層しながら黒鉛構造が成長する。この場合において、高圧の加圧媒体ガスが、グラフェン表面においてシールド効果を発現し、グラフェンが相互に接着・接合し、多層化することを妨げるため、グラフェンの成長が7c方向でより抑制され、放射状に7a方向により成長する結果、本発明の薄片状黒鉛結晶塊が生成すると考えられる。

[0051] HIP処理する仮焼原料の形状は、球状、楕円球状、立柱状、円柱状、繊維状、不定形の塊状など様々な形状の粉粒体が使用できる（図10）。いずれの場合も、仮焼原料粒子6の表面6sから概略放射状に黒鉛六角網面7が炭素を連結しながら7aの方向に広がり、同時に黒鉛六角網面7が7cの方向に積層しながら黒鉛構造が成長する。このため、従来は黒鉛六角網面7が粒子の全体で一つの方向にそろい成長した黒鉛材料、たとえば粒子の表面には7a方向が、粒子の厚さ方向には7cが選択的に配向した異方性の大きな黒鉛材料しか製造することができなかったが（図11）、本発明では、黒鉛六角網面7の成長が7aの方向に向かいかつ該7aへ向かう成長が概略放射状に伸び、結果として、内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊（等方性の黒鉛粒子、バルク状の黒鉛構造体を含む）を得ることができる（図12）。また、かかる薄片状黒鉛結晶塊は、等方性の黒鉛粒子の形態であり得るし、それらがバルク状に連なった黒鉛構造体でもあり得る。

[0052] 仮焼原料の焼成温度、残留水素量、黒鉛坩堝構造、HIP処理条件の選択により、仮焼原料6の内部、外部での気相成長黒鉛の生成程度は決定される。適切な条件を選択することにより図13に示したように仮焼原料6の外表面および内部に気相成長黒鉛7を生成させ、バルク状の黒鉛としての結晶化度を高め、真密度を向上させることができる。

[0053] より詳細に本発明の気相成長黒鉛の生成機構を説明する。仮焼きした原料は、HIP処理においてアルゴン、窒素などの圧力媒体により等方的に加圧される。したがって、まずHIP処理の初期段階において仮焼原料の粒の周囲に高圧、高密度な相が形成される。HIP処理温度が仮焼温度よりも高くなると仮焼原料からの気体発生がはじまるが、高圧高密度の圧力媒体への気体の拡散係数が小さくなるため、仮焼原料の周囲に高濃度の反応気体領域（水素、炭化水素、一酸化炭素など）が形成される。HIP処理は等方的な加圧であるために、反応気体領域は粒子の外表面に均一に、また粒子の形状に相似的に形成される。

[0054] これらの反応気体領域では、HIP処理温度がさらに高く、具体的には約900℃以上になると励起され所謂熱CVD反応を生じて気相成長黒鉛を析出する。一般的にはCVD装置、プラズマCVD装置などを使用して基板表面に反応気体を供給してなされるCVD反応を、HIP装置を利用して黒鉛坩堝容器内の仮焼原料周囲に発生する反応気体領域にて実施することが本発明の特徴的な反応機構である。従って球状の仮焼原料の場合は、図15に示したように球の表面から概略放射状に気相成長黒鉛が生成し、不定形な仮焼原料の場合は図24に示したように各々の表面から相似的に気相成長黒鉛が成長する。

[0055] 原料の仮焼温度に最適な範囲がある理由は、効率よくCVD反応で黒鉛を生成させるために炭化水素、水素、一酸化炭素などの適切な原料気体種を構成させる必要があるためであり、たとえば約1000℃を超えた仮焼温度になると残留する水素が少なくなり効率的な黒鉛析出が生じない。またHIP処理温度に適切な範囲がある理由は、約900℃よりも低い温度では発生した気体の熱励起が生じ難くCVD反応が進行しづらいことが見出され、また約2000℃を超えた温度になると水素による析出黒鉛のエッチングが生じることを見出したためである。

[0056] また使用する仮焼原料の粒子サイズについては、CVD反応が粒子の表面で主に生じるため、粒子サイズが大きいと体積に対する表面積の割合が小さくなり、結果として得られた材料に占める気相成長黒鉛の量が低下する。したがって、粒子サイズが小さい原料を使用した方が、バルク黒鉛材料としての気相成長黒鉛の生成比率を高めることができる(図14)。したがって、生産効率の観点からは、球状の樹脂を使用する場合では、粒子サイズ(平均)約100μm以下のものを使用することが好ましい。ただし、ガラス状炭素などの硬質カーボン材料粒子などのごく表面に気相成長黒鉛を成長させたい用途などがあれば、必要に応じて100μmよりも大きな粒子を選択することにより容易に目的の材料を得ることができる。

なお、原料として、仮焼の過程で一旦溶融するもの(例えば、熱可塑性樹

脂など)を使用する場合には、HIP処理に付すに際し、該仮焼後の原料を予め粉碎し、分級して、所望のサイズの仮焼原料とすればよい。例えば、熱可塑性樹脂は、仮焼後、発泡体(脆いスポンジ状のもの)として得られるので、該発泡体をHIP処理に付すに際して、予め粉碎し、その後分級して、所望のサイズの仮焼原料とする。

[0057] 従来は基板の表面に炭素六角網面が膜状に積層したものなど異方性の高いものしか製造することができなかったが、本発明により、三次元的な空間で効率よく気相成長黒鉛を生成させ、結果として、内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊(等方性の黒鉛粒子、バルク状の黒鉛構造体を含む)を極めて短時間で製造することが可能になった。

[0058] 一般に、有機化合物は、加熱することにより、高分子化が進行するとともに、構造中の酸素、窒素、水素原子が熱力学的に不安定になるために放出され、炭素化が進行する。したがって、大半の有機化合物は、約300℃以上の熱処理によりこれらの反応が進行し、約400℃以上では、炭素と適度に水素、酸素、窒素などが残留した仮焼原料になるため、本発明ではこのように仮焼きした有機化合物を仮焼原料として使用することができる。

[0059] 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、及び、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

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。

[0060] 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。

[0061] これらの炭化水素系の原料を酸素により燃焼させ二酸化炭素、一酸化炭素として放出することなく、おもに窒素気流中などの不活性雰囲気中で所定の昇温速度・仮焼温度で焼成する。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。

[0062] 仮焼原料に炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、ガラス状カーボン、アモルファスカーボンなど各種炭素材料を混合し、黒鉛坩堝に充填の上等方的なガス圧により熱処理することにより、気相成長炭素、黒鉛と各種炭素材料の複合材料、たとえば炭素繊維強化炭素材料（CCコンポジット）、黒鉛炭素複合材などを製造することが可能である。このため黒鉛材料の用途により、より高強度なもの、気孔率の高いもの、低いものなどの各種のニーズがある場合にも、各種炭素材を複合化した形で対応することが可能になる。

[0063] 黒鉛は電気、熱などの伝導性が高く集電、集熱体として頻繁に使用されて

いる。従来は、主要な機能を果たす材料と黒鉛、有機バインダーなどを混合し、加熱、乾燥、加圧することなどによりこれらのデバイスが製造されていた。本発明では、これらの機能性材料を仮焼原料と混合して均一にし、HIP処理することにより、気相成長黒鉛を生成させ、気相成長黒鉛にこれらの機能材料を均一に分散させ固定したデバイスを構成することが可能になる。具体的には、仮焼原料に金属シリコン、シリコン酸化物、酸化チタン、酸化亜鉛などを混合して均一にし、黒鉛坩堝に充填の上、等方的なガス圧により熱処理することにより、気相成長黒鉛にこれらの機能性材料が均一に分散した複合材料を製造することができる。

[0064] 本発明の薄片状黒鉛結晶塊は、これをホスト材料とする黒鉛層間化合物（黒鉛層の間に、硫酸イオン、アルカリ金属有機錯体などが侵入したもの）を調製し、これを急速加熱することにより、薄片状黒鉛結晶を部分的に劈開させた黒鉛結晶塊とすることができる。即ち、黒鉛層間へのイオン等のインターカレーションにより、薄片状黒鉛結晶塊を構成する薄片状黒鉛結晶の層間が広がり、これにより薄片状黒鉛結晶塊の各所に応力が発生する。さらに、かかる黒鉛層間化合物を急速加熱することにより、黒鉛結晶のc軸方向において体積が急激に膨張する。これらの過程を通じ、薄片状黒鉛結晶が効果的に劈開された、より薄い厚みをもつグラフェンを製造することができる。該劈開させた黒鉛結晶塊は、数層のグラフェンが積層した多層グラフェンおよびグラフェンから構成されるため、光透過性と電気伝導性を兼ね備えた透明導電膜などの添加剤として有用である。

該黒鉛層間化合物は、常法により、例えば、上記で得られる本発明の黒鉛結晶塊を、濃硫酸と濃硝酸の混合溶液、アルカリ金属と縮合多環炭化水素のテトラヒドロフラン溶液などに加えて攪拌することにより、調製することができる。このようにして得た黒鉛層間化合物を急速加熱する方法としては、特に限定はないが、例えば、該層間化合物を、セラミックス製の磁性ルツボなどに装填し、これを加熱した電気炉中に投じることなどが挙げられる。この場合の電気炉の温度としては、例えば、600℃～1000℃の範囲である。

ことが好ましい。このような操作を経て、薄片状黒鉛結晶の厚さは、約0.35～約9 nmとなる。

[0065] 本発明の第二の側面について説明する。

原料として用いる粉末状のシリコンとしては、例えば、粒径が500 μm 未満のもの、好ましくは100 μm 未満のもの、より好ましくは10 μm 未満のもの、さらに好ましくは5 μm 未満のもの、さらに好ましくは同1 μm 未満のものを好適に使用することができる。ここにおいて、例えば、「粒径が500 μm 未満のもの」とは、全粒子の90%以上、好ましくは99%以上、より好ましくは99.9%以上の粒子が500 μm 未満であることをいい、「100 μm 未満のもの」、「10 μm 未満のもの」、「5 μm 未満のもの」、「1 μm 未満のもの」についても同義である。また、これらの基準を満たすか否かは、走査型電子顕微鏡（SEM）などの電子顕微鏡により、所定の範囲の粒子について、実際に粒径を観察した結果から、基準を満たす粒子の割合を計算することにより、判断できる。

仮焼原料と粉末状のシリコンとの混合は、常法により、ボールミル、粉体ミキサーなどを用いて行うことができる。あるいは、仮焼原料に、比較的粗大なシリコン屑を投入し、これを乳鉢中などで、粉砕しながら混合することにより、仮焼原料と粉末状シリコンの混合物を得ることもできる。

[0066] HIP処理時の最高到達温度としては、仮焼原料から発生した水素等とシリコンとの反応で生成するシランガスによる気相成長反応、およびシリコンの熔融によるシリコンの液層と固相の界面の生成が必要なため、シリコンの融点に近い、約1320℃以上の温度で実施することが必要である。一方、最高到達温度の上限としては、本発明の第一の側面と同じく、2000℃未満である。好ましい最高到達温度の範囲としては、約1350℃～約1800℃、より好ましくは、約1400℃～約1600℃である。

HIP処理時の最高到達圧力の好ましい範囲としては、約1～約300 MPa、より好ましくは約5～約200 MPaが挙げられる。

本発明に係る一次元形状ナノシリコン材料とは、直径がサブミクロンサイ

ズの繊維状の気相成長シリコンであって、より具体的には、直径が約10～約100nmのSiナノワイヤ及び／又は直径が約100nm～約1μm未満のSiナノロッドなどを含むものである。その長さは、数μm～数mmである。

その他の条件等については、上記本発明の第一の側面で説明のとおりである。即ち、第一の側面についての説明は、本第二の側面についての説明と矛盾しない限り、本第二の側面についても適用できるものである。

[0067] 本発明の第三の側面は、薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶集合物を原料として、これを粉砕したものを、溶媒に分散し、超音波印加し、遠心分離した後、上澄みを採取し、該上澄みから溶媒を留去することにより、薄片状黒鉛結晶、及び／又は、その皺縮体及び／又はロール状変形体を製造するものである。

ここにおいて、薄片状黒鉛結晶集合物の表面には加圧媒体ガスが付着しているので、所望により、該薄片状黒鉛結晶集合物又はこれを粉砕したものを熱処理（例えば、100℃以上の温度）して、該加圧媒体ガスを除去してから、後の工程に供してもよい。また、薄片状黒鉛結晶集合物は、粉砕する前に更に薄い積層状態に薄層化してから、粉砕してもよい。あるいは、薄片状黒鉛結晶集合物を粉砕した後に、薄層化してもよい。

薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶集合物とは、薄片状黒鉛結晶が互いに積層することなく多数集合したもののいずれをも含むものであって、その形状や形態は問わない。具体的には、（A）本発明の第一の側面の、内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊（等方性の黒鉛粒子、及び、それらからなるバルク状の黒鉛構造体を含む。該黒鉛粒子の大きさは、約1～約1000μm、あるいは、約1～約1000μm、該黒鉛粒子を構成する薄片状黒鉛結晶の大きさは、径若しくは幅が約0.1～500μm、あるいは、約0.1～約50μm、厚さが約0.35～約100nm、好ましくは約0.35～約10nm、より好ましくは約0.35～約3.5nm、あるいは、約1～約100nmである。）；（B

）膜状の薄片状黒鉛結晶集合物であって、各薄片状黒鉛結晶が基板に対して概略垂直にその黒鉛結晶の a 軸方向を成長させた状態にあり、このような薄片状黒鉛結晶が、基板表面を覆い全体として膜状となったもの（本集合物を構成する薄片状黒鉛結晶の大きさは、径若しくは幅が約 1 ～約 500 μm 、あるいは、約 1 ～約 50 μm 、厚さが約 0.35 ～約 100 nm、好ましくは約 0.35 ～約 10 nm、より好ましくは約 0.35 ～約 3.5 nm、あるいは、約 1 ～約 100 nm である）；（C）繊維状の薄片状黒鉛結晶集合物であって、薄片状黒鉛結晶が該繊維の中心から外方へとその黒鉛結晶の a 軸方向を成長させた状態にあり、このような薄片状黒鉛結晶が、多数連なって全体として繊維状の集合物を構成しているもの（本集合物の大きさは、径若しくは幅が 1 ～500 μm 、あるいは、1 ～50 μm 、長さが 0.01 ～30 mm、本集合物を構成する薄片状黒鉛結晶の大きさは、径若しくは幅が 0.1 ～500 μm 、あるいは、0.1 ～50 μm 、厚さが 1 ～100 nm である）；（D）繊維状の薄片状黒鉛結晶集合物であって、薄片状黒鉛結晶が黒鉛結晶の c 軸方向に多数積層し、全体として繊維状の集合物を構成しているもの（グラフェン積層型カーボンナノファイバー（CNF）と称する。本集合物の大きさは、径若しくは幅が約 0.2 ～数 μm 、長さが約 10 μm ～数 mm、本集合物を構成する薄片状黒鉛結晶の厚さが約数 nm である）などが挙げられる。

薄片状黒鉛結晶集合物を構成する「薄片状黒鉛結晶」は、単層のグラフェンをも含み得るものである。また、「薄片状黒鉛結晶」の他の好ましい例としては、上記の如き大きさなどを有する数層グラフェン（Few-Layer Graphene: 厚さが約 0.35 nm ～約 3.5 nm である、10 層程度までの多層グラフェン）が挙げられる。

[0068] 粉碎は、薄片状黒鉛結晶集合物を、乾式、湿式の機械的粉碎装置、ミキサー、ブレンダー、ボールミル、振動ミル、超音波ミル、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、超音波破碎機、乳鉢などにより物理的に細片化することにより実施できる。湿式粉碎は、例えば、薄片状黒鉛結晶集合物を溶媒中で

回転式のミキサーなどにより物理的に細片化することにより実施できる。該溶媒として、薄片状黒鉛結晶集合物を粉碎したものを分散するのと同じ溶媒を使用することができ、この場合、湿式粉碎後、直ちに超音波印加に付すことができる。

また、薄層化は、薄片状黒鉛結晶集合物又は上記のとおりこれを細片化したものを、剥離、劈開などすることにより実施することができる。この場合において、劈開は、例えば、上記のとおり薄片状黒鉛結晶塊を部分的に劈開するのと同様にして実施することができる。

[0069] 本発明の第三の側面において用いることのできる溶媒としては、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, 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などが挙げられる。これら溶媒は単独で又は2以上を混合して用いることができる。

[0070] また、これらの溶媒には、薄片状黒鉛結晶の分散量を増やすため、あるい

は薄片状黒鉛結晶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、GFP、RFP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。

[0071] 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き、このうち、モノアルキル硫酸塩、脂肪酸塩などが好適

に使用できる。

- [0072] 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などが好ましい。

分散剤の投入量は、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。

薄片状黒鉛結晶集合物の投入量は、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。

- [0073] 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。印加する超音波の周波数は、約20～約100kHzの範囲であることが好ましい。また、印加する時間は、1～60分程度が好ましい。

遠心分離は、約100～約100000Gの加速度の範囲、好ましくは約100～約10000Gの加速度の範囲で、約1～約60分間、好ましくは約5～約30分間実施するのが好ましい。

このようにして得られる遠心分離後の上澄みには、薄片状黒鉛結晶及び／又はその薄層化体、及び／又は、それらの皺縮体及び／又はロール状変形体が分散されている（該分散液を、「グラフェン類分散液」と称する。）。該分散液には、所望により、この分野で通常用いられる添加剤（例えば、増粘剤、分散剤、希薄化剤など）を加えることができる。グラフェン類分散液は、溶媒を留去することなく、そのまま透明導電膜、導電膜若しくは熱伝導性膜又はそれらの添加材として利用できる。また、該分散液から、常法により、溶媒を留去することにより、薄片状黒鉛結晶及び／又はその薄層化体、及び／又は、それらの皺縮体及び／又はロール状変形体（以下、これらを合わせて、「グラフェン類」と称する。）を得ることができ、これらもまた、透明導電膜などやそれらの添加材として利用できる。

このようにして得られるグラフェン類は、その大きさが、径若しくは幅にして数 μm ～数十 μm 、厚さにして約10nm以下、好ましくは約3.5nm（積層数で10層程度）以下であって、結晶性の高いものである。

本発明において、薄片状黒鉛結晶（又はその薄層化体）の皺縮体及び／又はロール状変形体とは、薄片状黒鉛結晶（又はその薄層化体）が皺縮したもの、ロール状に変形したもの、及び一部が皺縮しかつ一部がロール状に変形したもののいずれをも含むものである。「皺縮」とは、薄片状黒鉛結晶が皺を寄せることにより縮むことをいい、単一方向へ皺縮したものでもよく、異なる部位で、異なる方向に皺縮したものでもよい。「ロール状に変形」についても、単一のロール状に変形したものの他、異なる部位でロール状に複数変形したものも含む意味である。薄片状黒鉛結晶（又はその薄層化体）の皺縮体及び／又はロール状変形体の大きさとしては、その長さが約数十 μm 、幅が数 μm のものである。なお、薄片状黒鉛結晶の皺縮体の具体例としては、図64に示すとおり、単一方向に皺縮した薄片状黒鉛結晶が挙げられる。

[0074] 上記で得られるグラフェン類分散液は、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ェ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、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。

さらに、上記で得られたグラフェン類を、真空蒸着、スパッタリング、CVDなどのドライコーティングなどにより、基板上に成膜させた後、該基板を上記の如き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っても、所望の回路を得ることができる。

[0075] また上記で得られたグラフェン類又は同分散液を、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（LLDPE）、メタロセン触媒系リニア低密度ポリエチレン（mLLDPE）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（EMAAフィルム）、ナイロンフィルム（NYフィルム、ポリアミド（PA）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、該グラフェン類又は同分散液を、それぞれ、これらフィルムの表面に積層する又は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。

これらの製造時には、溶融押出成型法、インフレーション法、Tダイ法、フラットダイ法、溶液流延法、カレンダー法、延伸法、多層加工法、共押出法、インフレーション法による共押出、マルチマニホールド法、ラミネート法、押し出しラミネート法、接着剤を使用したラミネート法、ウエットラミネート法、ライラミネート法、ホットメルトラミネート法、ヒートシール法、外部加熱法、内部発熱法、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、マット加工、コーティング、ウエット・コーティング、ドライ・コーティング、蒸着、イオンめっき、イオンプレーティング、スパッタリングなどの既存技術を好適に使用できる。

[0076] また得られたグラフェン類又は同分散液を、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、亀甲、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。

[0077] また、得られたグラフェン類又は同分散液を、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グム、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。

[0078] また、得られたグラフェン類又は同分散液を、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，Ga₂N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。

[0079] また，得られたグラフェン類又は同分散液を，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，又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，熔融，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。

[0080] グラフェンは，物質の中で最も優れた電子移動度，強度を保有することから，グラフェン類を使用した上述の各種材料においては，このような観点か

らの高機能化が可能であるが、必要に応じて、炭素繊維、カーボンファイバー、グラフェン、カーボンナノファイバー、ポリパラフェニレンテレフタルアミドなどの繊維を更に混合した複合材料とすることも可能である。

[0081] また、グラフェン類（特に、積層数の少ない多層グラフェン類）は、黒鉛の場合と同様、様々なゲスト種を取り込んで、層間化合物を形成することができ、単層のグラフェンは、その表面に多様なゲスト種を配位させることができる（配位化合物）。ゲスト種として、適当な物質を選択することにより、バンドギャップやキャリア移動度などの半導体特性（*n*型又は*p*型を含む）を調整することができる。

このようなゲスト種については、ドナー型物質として、Li, K, Rb, Cs, Naのアルカリ金属、Ca, Sr, Ba等のアルカリ土類金属、Sm, Eu, Yb, Tmなどの金属元素、K-Hg, Rb-Hg, K-Tl, Ba-Naなどの合金、KH, NaH, KDなどの水素又は重水素化合物、アルカリ金属およびアルカリ土類金属にアンモニア、各種有機分子などが配位した、例えばLi-THF, K-THF, Rb-THF, Cs-THF, Na-THF, K-NH₃, Be-NH₃, Eu-NH₃, Ba-THF, Sr-THF等の化合物などを好適に用いることができる。またアクセプター型物質として、Br₂, F₂, ICl, IF₃などのハロゲン、MgCl₂, FeCl₃, FeCl₂, NiCl₂などの塩化物、AlBr₃, CdBr₂, HgBr₂, FeBr₃, AsF₅, SbF₅, NbF₅などのハロゲン化合物、CrO₃, MoO₃, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄などの酸化物等を好適に用いることができる。この他に、フッ化水素、フッ化黒鉛、酸化黒鉛などもアクセプター型物質として好適に使用することができる。

[0082] 黒鉛層間化合物については、ゲスト種がすべての層間に侵入した第一ステージ化合物、一層おき侵入した第二ステージ化合物、同様に高次ステージ化合物が存在し、そのステージ数を調整することなどにより得られる材料の物性を制御することが可能であり、グラフェンについても同様である。ステージ数の調整の方法としては、例えば、ゲスト種を含む溶液や気化あるいは液

化させたゲスト種と宿主材料とを接触する際の温度、圧力、濃度などによるものが挙げられる。

これらの層間化合物や配位化合物の合成法には、主に真空および減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下で、宿主材料（侵入される側）であるグラフェン類と、ゲスト種（侵入する側）を反応管の別々の場所に装填し、それぞれに温度差、圧力差などをかけて気相反応を生じさせる２ゾーン法若しくは２バルブ法、単にそれぞれの材料を混合した反応管を高温処理する方法、各種の溶液に宿主材料を浸漬する溶液法若しくは浸漬法、溶媒中でアルカリ金属およびアルカリ土類金属の錯体若しくはイオンを形成し、これに宿主材料を接触させる三元系溶液法などの各種の合成方法を好適に使用することができる。

[0083] また、得られたグラフェン類又は同分散液を、人造黒鉛、天然黒鉛、キッシュ黒鉛、HOPG、活性炭、カーボンブラック、ガラス状炭素、ダイヤモンドライクカーボン、メソフェース球晶黒鉛などの各種炭素材料と混合することにより、従来の炭素材料を高機能化することも有効である。

[0084] また、得られたグラフェン類又は同分散液は、リチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシター、燃料電池電極基材、色素増感太陽電池、薄膜太陽電池、金属空気電池、リチウムイオン電池、ニッケル水素電池などの各種電池の電極材、水素などの吸蔵材料、グラフェン表面を利用した化学反応における触媒効果、医薬製薬分野での新規な反応場、ドラッグデリバリーシステムへの応用などが可能又は期待される。

[0085] 上記の薄片状黒鉛結晶集合物（B）及び（C）は、本発明の第一の側面の目的物である薄片状黒鉛結晶塊（A）の製造方法と同様にして、製造することができる。例えば、薄片状黒鉛結晶集合物（B）は、上記（A）の薄片状黒鉛結晶塊の製造方法において、スペーサーを基板として、該基板表面に生じてくる。基板の材質としては、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、黒鉛、銅、ニッケル、鉄、コバルト、その他の耐熱性金属、セラミックス、SiC、GaN、Siその他の半導体など

を用いることができる。基板の表面は、粗研磨、鏡面研磨しておいてもよい。

また、薄片状黒鉛結晶集合物（D）は、残留水素を含むように仮焼きした有機化合物の粉粒体に触媒を担持させたものを準備し、これを耐熱性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ことにより、製造することができる。触媒としては、コバルト、鉄、ニッケル、亜塩などの金属などが挙げられ、仮焼原料中にできるだけ均一に分散させた状態で担持することが望ましい。担持の方法としては、仮焼原料と微細な形状に調整した触媒とを混合する他、触媒である金属の塩化物や金属錯体（金属アセチルアセトナート）などを水、アルコール、又はそれらの混液に溶解したものを準備し、これに仮焼原料を投入することにより、実施することもできる。触媒の使用量は、通常、仮焼原料に対して、1000ppm以上、好ましくは2000ppm以上、より好ましくは10000ppm以上、さらに好ましくは100000ppm以上である。その他の条件については、本発明の第一の側面の目的物である薄片状黒鉛結晶塊（A）の製造方法と同様にして、実施することができる。

[0086] 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。

また、粉粒体とは、これを構成する粒子のサイズや形に明確な限定はないが、相対的に細かな粒子よりなる粉体又は比較的粗大な粒子の集合体よりなる粒体を包含する。

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：粉砕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、島津製作所製密度計 AccuPyc 1330-P CW を使用して測定した値

かさ比重：試料重量を、試料の外形寸法より算出した体積で除した値

また、全気孔率とは、材料の外形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。

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。

本明細書において、スペーサー及びスリーブとは、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。

[0087] 「バルク状」、「バルク状態」又は「バルク構造体」における「バルク」とは、基本となる構成単位が連なったものを意味する。

平均粒子径（粒子サイズ（平均））は、レーザー回折式粒度分布測定装置を使用して、レーザー回折・散乱法により測定した。すなわち、粒子群にレーザー光を照射し、そこから発せられる回折・散乱光の強度分布パターンから、計算によって粒度分布を求めた。

本明細書において、数値の範囲を、例えば、 $1200 \sim 1900$ と表した

場合には、1200以上1900以下を意味するものである。

実施例

[0088] 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。

実施例 1

[0089] 平均粒子径20 μ mのフェノールホルムアルデヒド樹脂粉末を不活性ガス雰囲気中で600、700、900、1000℃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。各温度で仮焼きした仮焼原料を嵩密度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、仮焼き原料を密閉した。該黒鉛坩堝を熱間静水圧加圧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、加圧して190MPaの最高到達圧力にて、1400℃、1800℃、2000℃、2500℃の各最高到達温度で昇温昇圧し、最高到達温度圧力にて1時間保持し、室温まで降温、降圧した。黒鉛坩堝挿入から取り出しまでの所要時間は8～12時間であった。処理後の試料の嵩密度、気孔率、真密度を測定し表1に示した。なお、密度測定はヘリウムガス置換ピクノメータ法により、島津製作所製密度計AccuPyc1330-PCWを使用し、真密度については試料を微粉末に粉碎した状態で測定した（以下の密度測定において同じ）（表1）。

[0090]

[表1]

表 1.

試料 番号	仮焼(焼成)		熱間静水圧加圧処理			処理後の材料物性		
	仮焼 ℃	残留 水素量 ppm	温度 ℃	圧力 MPa	保持時間 hr	真密度 g/cm ³	嵩密度 g/cm ³	気孔率 %
1	600	20000	1400	190	1	2.16	0.66	69
2			1800	190	1	2.16	0.63	71
3	700	10000	1800	190	1	2.09	0.58	72
4	900	5000	1800	190	1	1.88	0.68	64
5			2000	190	1	1.93	0.99	49
6			2500	190	1	1.73	1.15	34
7	1000	2000	2000	190	1	1.83	1.01	45

[0091] 表 1 に示したように仮焼温度が 600℃, 上記測定法による残留水素量が 20000ppm の場合が最も黒鉛の理論密度に近い真密度が得られ(試料番号 1, 2), 仮焼温度が高くなるにつれて, 真密度の値は低下し(資料番号 3, 4), 仮焼温度が 900℃, 上記測定方法による残留水素量が 5000ppm の場合は, 真密度が, 1.88 となった(試料番号 4)。なお, 仮焼温度が 900℃又は 1000℃において熱間静水圧加圧処理時の最高到達温度が 2000℃又は 2500℃においても, 真密度の値は, いずれも 2.0 未満である。図 15 には試料番号 1 の試料表面, 図 16 には図 15 の表面を拡大した電子顕微鏡写真を, 図 17 には試料番号 1 の試料破面の電子顕微鏡写真を示したが球状の仮焼原料の表面に放射状に黒鉛六角網面が気相成長している。

[0092] 図 18 には試料番号 5, 図 19 には試料番号 6 の試料の破面の電子顕微鏡写真を示したが, 試料番号 1 に比較すると炭素六角網面の成長度合が低く, 特に試料番号 6 の場合には 2000℃以上の高温で励起された水素による黒鉛のエッチングの痕跡が認められた。

[0093] 図 20 には試料番号 1 のラマン分光スペクトルの測定結果を示した。1580cm⁻¹付近の S P²黒鉛結合による鋭いピークが観察され, 乱層構造を示す 1360cm⁻¹付近のピークはほとんど認められず, その強度比 I₁₃₆₀/I₁₅₈₀ (I_D/I_G) で表わされる R 値は 0 に近い値を示し黒鉛結晶性に極めて優

れる構造であった。一方、試料番号5のラマンスペクトルの測定結果を図21に示したが、 1360 cm^{-1} 付近のピークが観察され、その強度比 I_{1360}/I_{1580} (I_D/I_G) は大きな値を示した。

実施例 2

[0094] 平均粒子径 $500\text{ }\mu\text{m}$ のフェノールホルムアルデヒド樹脂粉末を不活性ガス雰囲気中で 600°C の最高到達温度で仮焼きした。仮焼原料を、以後、熱間静水圧加圧処理時の最高到達温度を 1400°C とすること以外は、実施例1と同様に処理した。黒鉛坩堝挿入から取り出しまでの所要時間は12時間であった。処理後の試料の電子顕微鏡写真を図22、その表面の拡大写真を図23に示した。球状の粒子の全表面に放射状に成長した気相成長黒鉛が確認されたが、粒子が結合したバルク構造体は得られなかった。得られた試料の真密度は1.80であった。

実施例 3

[0095] 飲料用ペットボトルの廃棄材料を細かく裁断して、平均で約 $200\text{ }\mu\text{m}$ (縦横で一番長い部分の寸法) 程度とし、不活性ガス雰囲気中で 600°C の最高到達温度で仮焼きした。仮焼きした原料をステンレス乳鉢で粉砕し粒状にし、これを、以後、実施例2と同様に処理した。黒鉛坩堝挿入から取り出しまでの所要時間は12時間であった。処理後の試料の電子顕微鏡写真を図24に示した。不定形の粒子の全表面に概略放射状に成長した気相成長黒鉛が確認された。得られた試料の真密度は1.90であった。

実施例 4

[0096] 平均粒子径 $20\text{ }\mu\text{m}$ のフェノールホルムアルデヒド樹脂粉末を不活性ガス雰囲気中で 700°C の最高到達温度で仮焼きした。仮焼原料を表2に示した各黒鉛坩堝に装填し、ねじ式の上蓋を締め、仮焼原料を密閉した。該黒鉛坩堝を、熱間静水圧加圧処理時の最高到達温度を 1500°C とする以外は、実施例2と同様に処理した。

[0097]

[表2]

表 2.

試料番号	黒鉛坩堝					スペーサ	スリーブ	処理後の試料の真密度
	嵩密度 g/cm ³	開気孔率 %	ねじ			材質: ガラス状 カーボン	材質: ガラス状 カーボン	g/cm ³
			形式	ピッチ	条数			
8	1.85	8	三角ねじ	1	16	なし	なし	2.17
9	1.8	10	三角ねじ	1	16	なし	なし	2.16
10	1.6	23	三角ねじ	1	16	なし	なし	2.05
11	1.85	8	三角ねじ	1	3	なし	なし	2.01
12	1.85	8	三角ねじ	1	5	なし	なし	2.05
13	1.85	8	三角ねじ	2	8	なし	なし	1.99
14	1.85	8	角ねじ	1	16	なし	なし	1.98
15	1.85	8	台形ねじ	1	16	なし	なし	2.03
16	1.85	8	三角ねじ	1	16	あり	なし	2.19
17	1.85	8	三角ねじ	1	16	あり	あり	2.23

[0098] 黒鉛坩堝の材質に、より気孔率が高く嵩密度の低いものを使用するにつれて、処理後の試料の真密度が低下する（試料番号 8 ～ 10）。黒鉛坩堝のねじ形状が、ピッチ 2 mm の場合（試料番号 13）、条数が少ない場合（試料番号 11、12）は、試料番号 8 に比較して低い真密度であった。また、黒鉛坩堝のねじ形状が三角ねじ（試料番号 8）の場合に比較して、角ねじ（試料番号 14）、台形ねじ（試料番号 15）では低い真密度が得られた。

[0099] 仮焼原料を黒鉛坩堝に挿入、密閉する際に、気体透過性が低く開気孔率が 0 % のガラス状カーボンでスペーサを作製し、仮焼原料の上部及び下部を全て覆うように設置した場合は（図 4、試料番号 16）、真密度は 2.19 まで上昇し、さらに仮焼原料の側面部を全て覆うように、スリーブを合わせて使用した（図 6）試料番号 17 では、2.23 の真密度が得られた。

実施例 5

[0100] 試料番号 2、5、6、16、17 をメノウ乳鉢で粉碎した後、試料、ポリフッ化ビニリデン、カーボンブラックを 8 : 1 : 1 の重量割合とし、少量の N-メチルー 2-ピロリドンとともに混練しスラリーを作製した。次いで 200 メッシュサイズで厚さ 0.05 mm のニッケルメッシュに、直径 10 mm の穴を開けたステンレス製のガイドを使用して、スラリーを直径 10 mm サイズに均一に塗布し、120℃で 12 時間真空乾燥し、溶媒分を留去した。

。乾燥後の試料をステンレス製のプレートで挟み、 120°C 、 20MPa でホットプレスすることにより、直径 10mm の試料電極を作製した。アルゴンガス雰囲気グローブボックスを使用して、試料を作用極、金属リチウムを対極、電解液に LiBF_4 を使用して二極セルを構成し、電位範囲 $0\sim 3\text{V}$ 、電流密度 40mA/g にて充放電特性を測定した。

[0101] 表3に各試料での初期充放電特性の評価結果として5サイクル目の可逆容量、クーロン効率を示した。材料の真密度の向上にともない、可逆容量、クーロン効率とも向上し、試料番号17では 312mAh/g の可逆容量、 90.8% のクーロン効率となった。

[0102] [表3]

表3.

試料番号	真密度	可逆容量 mAh/g	クーロン効率 %
2	2.16	126	89.7
5	1.93	118	74.2
6	1.73	50	96.3
16	2.19	291	90.7
17	2.23	312	90.8

実施例 6

[0103] 試料番号2を固定ダイヤモンド方式のマルチワイヤソーを使用して、直径 10mm 、厚さ $90\mu\text{m}$ の板厚にスライス加工した。 120°C で1時間乾燥後のスライスした試料を作用極として、アルゴンガス雰囲気グローブボックス内で、金属リチウムを対極、電解液に LiBF_4 を使用して二極セルを構成し、電位範囲 $0\sim 3\text{V}$ 、電流密度 40mA/g にて充放電特性を測定した。充放電5サイクル目の可逆容量は 225mAh/g 、クーロン効率は 95.3% であった。バインダーを含まないバルク気相成長黒鉛で構成されているため、同試料で粉末にてバインダーとともにスラリー化した場合と比較して高いクーロン効率を示した。

実施例 7

[0104] 太陽電池用シリコンのインゴットをダイヤモンドソーで切断した際に発生したシリコンの切屑をクーランとともにスラリー状態で回収した。回収したスラリーを大気中で乾燥させ、次いで乾燥器で120℃で12時間かけて乾燥させた。ステンレス製の乳鉢に600℃で仮焼きした平均粒径20 μ mのフェノール樹脂粉末80重量部に、乾燥させたシリコン切屑20重量部を投入し、粉碎させながらよく混合させた。この原料を嵩密度1.80、開気孔率10%の材質で構成されたねじ式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、原料を密閉した。密閉後の黒鉛坩堝を熱間静水圧加圧装置に装填した後にアルゴンガスを使用して600℃、130MPaの温度、圧力まで3時間で到達させ、その後時間あたり500℃の昇温速度で加熱、加圧して190MPaの最高到達圧力にて1300℃の最高到達温度で昇温昇圧し、最高到達温度、圧力にて1時間保持し、室温まで降温、降圧した。処理後の試料はバルク状態を呈しており、シリコンの微粒が気相成長黒鉛中に分散した複合材料が得られた。

実施例 8

[0105] HIP処理の条件において、600℃、130MPaの温度、圧力まで3時間で到達させるのを2時間で到達させ、最高到達温度を1200℃とした以外は、実施例7と同様に処理した。

処理後の仮焼原料は連結することなく一次粒子の形状を保ち、その表面には多層グラフェンからなる気相成長黒鉛が成長していた（図25）。また、100nm程度の直径のカーボンナノチューブも僅かに生成した。仮焼原料に混在させていたシリコンは粒子状で存在しており、繊維状のシリコン系の生成物は、生成していなかった。（図26）

<黒鉛－シリコン複合材料>

実施例 9

[0106] HIP処理の条件において、初めの3時間で到達させる圧力を130MPaから70MPaとしたこと、最高到達温度を1450℃としたこと、及び、最高到達圧力を190MPaから90MPaとしたこと以外は、実施例8

と同様に処理した。

処理後の黒鉛坩堝の上部（投入した原料の表面部分と坩堝上蓋の空間）には、目視の外観上は白色でありかつフェルト状の、珪素、炭化珪素及び酸化珪素（シリコン系化合物）からなるナノスケールの繊維状物が多量に生成した。黒鉛坩堝本体および上蓋表面に付着したこれらの生成物の外観写真を図27に、SEM写真を図28～図30に示したが、直径10～100nm程度で長さは数 μ mから数mmにおよぶ繊維状生成物が確認された。

また試料中には、図31、図32のように細い繊維状のものに球状、円盤状の生成物が数珠状に合体して生成したものも多数観察された。

また、生成した気相成長黒鉛中にも、繊維状、棒状のシリコンおよびシリコン系化合物が生成し、気相成長黒鉛と、これら繊維状および棒状のシリコン並びにシリコン系化合物の複合材料が得られた。図33、図34には気相成長黒鉛中に生成した棒状のシリコンのSEM写真を示した。また図35には気相成長黒鉛中に生成した繊維状のシリコン、炭化珪素、酸化珪素のSEM写真を示した。図36には、棒状のシリコンが多量に生成している部分のSEM写真を、図37には、シリコン系生成物のうち、繊維状の生成物に円盤状の生成物が数珠状に合体している部分のSEM写真を示した。これら試料中の生成物を、表4にまとめた。

[0107] 図38には、フェルト状に生成した部分と、気相成長黒鉛中に生成した部分のX線回折パターンを示した（図中の上部がフェルト状に生成した部分、下部が気相成長黒鉛中に生成した部分の結果である）。図38のX線回折パターンには、いずれも黒鉛、シリコン（Si）、炭化珪素（SiC）の回折線が観察されており、これらの繊維状生成物が、Si、SiCから構成されていることが確認できる。なお、酸化珪素はアモルファス状であり、X線回折パターンが明確には得られなかった。

図39には、気相成長黒鉛および棒状のシリコンのSEMを、図40には、図39で測定した部分についてのEDX（エネルギー分散型X線分光法）の測定結果を、図41には、それぞれの元素の存在を示す特性X線マップを

示した。これらの結果より、棒状のシリコンの場合は、特性X線マップで示したように、棒状部には、Cのマップが示されないことから、Si単独の生成物であることが確認できる。なお、特性X線のデータでArと示されるピークは、気相成長黒鉛中に吸蔵されたアルゴンガスの存在によるものである。

図42には数珠状に生成した（図31、図32）ものの、特性X線パターンと、マップを示したが、この場合にはSi、Oの存在を示すピークおよびマップが観察され、酸化珪素（SiO、SiO₂）の存在が確認された。但し、特性X線では、表面部分のうちでも比較的上方しか確認できないため、より内部には繊維状のSiや、数珠状Siが存在していることも考えられる。

[0108] [表4]

表4. 実施例9で生成したシリコン系生成物

名 称	状 態	図番号
Siナノワイヤ	ワイヤ状のシリコン	28, 29, 30, 35
Siナノロッド	棒状のシリコン	33, 34, 36
SiCナノワイヤ	ワイヤ状の炭化珪素	28, 29, 30, 35
SiOナノワイヤ	ワイヤ状の酸化珪素	31, 35
Siナノチェイン	ワイヤ状のシリコンに球状、円盤状のシリコンが数珠状に成長。	32
SiOナノチェイン	ワイヤ状の酸化珪素に球状、円盤状の酸化珪素が数珠状に成長。	32

実施例 10

[0109] 太陽電池用シリコンのインゴットをダイヤモンドソーで切断した際に発生したシリコンの切屑をクーランとともにスラリー状態で回収した。回収したスラリーを大気中で乾燥させ、次いで乾燥器で120℃で12時間かけて乾燥させた。ステンレス製の乳鉢に900℃、600℃、500℃で仮焼きした平均粒径20μmのフェノール樹脂粉末80重量部に、乾燥させたシリコン切屑20重量部を投入し、粉碎させながらよく混合させた。この原料を嵩密度1.80、開気孔率10%の材質で構成されたねじ式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、原料を密閉した。密閉後の黒

鉛坩堝を熱間静水圧加圧装置に装填した後にアルゴンガスを使用して500℃、70MPaの温度、圧力まで3時間で到達させ、その後時間あたり500℃の昇温速度で加熱、加圧して90MPaの最高到達圧力にて1400℃の最高到達温度で昇温昇圧し、最高到達温度、圧力にて1時間保持し、室温まで降温、降圧した。

仮焼温度の異なる3種類の試料で、いずれもワイヤー状のシリコンが生成した。仮焼温度が500℃、600℃の場合は試料の表面および内部に大量に生成し、また表面にはフェルト状のシリコンが顕著に観察できたが（図44）、仮焼温度が900℃の場合は試料の表面には生成したもののフェルト状のものは観察されず、内部での生成も少量であった（図43）。

<膜状の薄片状黒鉛結晶集合物（B）>

実施例 11

[0110] 平均粒子径20μmのフェノールホルムアルデヒド樹脂粉末を、不活性ガス雰囲気中で500℃の最高到達温度で仮焼した。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）に従い分析したところ40000ppmの残留水素を含んでいた。仮焼原料を嵩密度1.80、開気孔率10%の材質で構成されたねじ式の黒鉛坩堝に、ガラス状カーボン製のスペーサで挟む形態で密閉した。なお図45に示すように黒鉛坩堝の上蓋のねじを締めることにより、上部スペーサが黒鉛坩堝のガイド部に、ねじの締めつけ力により圧接し密閉度を高めるようにした。この黒鉛坩堝を熱間静水圧加圧装置に装填した後にアルゴンガスを使用して700℃、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、加圧して190MPaの最高到達圧力にて、1800℃の最高到達温度で昇温昇圧し、最高到達温度、圧力にて1時間保持し、室温まで降温、降圧した。なお、ガラス状カーボン製のスペーサは鏡面研磨を実施したものを使用した。

処理後の試料を取り出したところ、図46に示したようにガラス状カーボ

ン製のスペーサ表面に銀色を呈し、金属的な光沢をもった膜状の生成物が堆積した。この膜状生成物は容易にスペーサから剥離できる一方、薄い膜として自立できる強度を有していた。得られた膜状生成物の表面を電子顕微鏡で観察したところ、内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶集合物の一形態として、各薄片状黒鉛結晶が、スペーサ表面に対して、概略垂直方向に成長したものが集合している様子が観察された。また、その中には、多層グラフェンが花びら様に成長したものも含まれていた。（図４７～図５１）

<繊維状の薄片状黒鉛結晶集合物（C）>

実施例 12

[0111] 平均粒子径 $20\ \mu\text{m}$ のフェノールホルムアルデヒド樹脂粉末を不活性ガス雰囲気中で 600°C の最高到達温度で焼成した。仮焼した仮焼原料を嵩密度 1.80 、開気孔率 10% の材質で構成されたねじ式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、仮焼き原料を密閉した。密閉後の黒鉛坩堝を熱間静水圧加圧装置に装填した後にアルゴンガスを使用して 700°C 、 70MPa の温度、圧力まで 1 時間で到達させ、その後時間あたり 300°C の昇温速度で加熱、加圧して 190MPa の最高到達圧力にて 1400°C の最高到達温度で昇温昇圧し、最高到達温度、圧力にて 1 時間保持し、室温まで降温、降圧した。処理後の試料の見かけ密度は 1.60 、真密度は 2.09 であった。なお、密度測定はヘリウムガス置換ピクノメータ法により、島津製作所製密度計 AccuPyc 1330-P CW を使用し、試料を微粉末に粉碎した状態で測定した。

処理後の試料には、径数 μm 、長さが数 μm から数 mm の繊維状の気相成長炭素繊維が生成した（図５２～図５４）。この繊維は、内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶集合物の一形態を呈し、薄片状黒鉛結晶が該繊維の中心から外方へとその黒鉛結晶を成長させた特殊な形状をしていた。この繊維状のものは、材料内部にも存在するが、表

面部分ではかなり長いものに成長していた。

実施例 13

- [0112] HIP処理の条件において、700℃以降の昇温速度を時間あたり700℃とし、最高到達温度を1450℃とする以外は、直前の実施例と同様に処理した。処理後の試料の見かけ密度は1.66、真密度は2.05であった。なお、密度測定はヘリウムガス置換ピクノメータ法により、島津製作所製密度計AccuPyc1330-PCWを使用し、試料を微粉末に粉砕した状態で測定した。

処理後の試料には、直前の実施例の生成物と同じ形態のものが、同様に生成していた（図55～図56）。

実施例 14

- [0113] 仮焼の最高到達温度を500℃、HIP処理の条件において、700℃以降の昇温速度を時間あたり500℃、最高到達温度を1800℃とする以外は、直前の実施例と同様に処理した。処理後の試料の見かけ密度は1.77、真密度は2.07であった。なお、密度測定はヘリウムガス置換ピクノメータ法により、島津製作所製密度計AccuPyc1330-PCWを使用し、試料を微粉末に粉砕した状態で測定した。

処理後の試料には、直前の実施例の生成物と同じ形態のものが、同様に生成していた（図57～図58）。

<グラフェン積層型CNF>

実施例 15

- [0114] 球状のフェノール樹脂を窒素気流中で600℃の最高到達温度で仮焼した。仮焼後の原料中に含まれる残留水素量を、金属材料の水素定量方法通則（JIS Z 2614：1990）に従い測定したところ24000ppmであった。コバルトアセチルアセトナート（ナカライテスク製、グレード：特級 以下 $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ ）1mol に対し、メトキシエタノール（ナカライテスク製 純度 99%）10Lを混合した。この

時、すぐにCo (AcAc)₂ が固まるためガラス棒、スターラーを用いてよく粉碎・攪拌した。その後、蒸留水100 mlをシリンジ、あるいはマイクロピペットを用いて、定量ずつ徐々に滴下した。滴下と共に析出した沈殿物を一昼夜静置した後、沈殿物の混合した溶液をダイヤフラムポンプ付きのアスピレーターを用いて吸引ろ過をすることにより、沈殿物のみを回収した。得られた沈殿物を、24時間ドラフト内で風乾した。該沈殿物（コバルト沈殿物）に当初用いたコバルトが全て析出されたとの仮定の下で、HIP処理に付す原料中のコバルト濃度が5000 ppmになるように、コバルト沈殿物と仮焼原料とを乾式混合した。かかる混合物をねじ式の黒鉛坩堝に装填し、上ふた部のねじを締めて坩堝を密閉した。原料を密閉した黒鉛坩堝をHIP装置に装填し、アルゴンガスで190 MPaの静水圧加圧をおこないながら時間あたり500℃の昇温速度で1450℃まで昇温させた。

- [0115] 処理後の試料表面には多量の繊維状の炭素が生成した。生成物には径約200～約1000 nmで長さが約10 μm～約数mmのグラフェン積層型のCNF（図59）が存在した。試料の表面部分には多量かつ長繊維のものが、また球状フェノール樹脂の周囲には短繊維のものが生成した。

実施例 16

- [0116] 球状のフェノール樹脂を窒素気流中で600℃の最高到達温度で仮焼した。塩化コバルトの6水和物をエタノールに溶解させ0.6 mol/Lの溶液を作成した。次いでこの溶液500 mlに、仮焼後のフェノール樹脂120 gを投入し、スターラーにてよく攪拌させた。エタノールをろ過した残さをセラミックス容器に入れ、電気炉で大気中で400℃に5時間加熱することにより触媒を担持させた仮焼原料を作製した。コバルトの濃度を蛍光X線分析（SEM-EDX）により測定したところ、3000 ppmであった。該触媒担持仮焼原料をねじ式の黒鉛坩堝に装填し、上ふた部のねじを締めて坩堝を密閉した。原料を密閉した黒鉛坩堝をHIP装置に装填し、アルゴンガスで190 MPaの静水圧加圧をおこないながら時間あたり300℃の昇温速度で1400℃まで昇温させた。

処理後の試料中には、径約0.5～約数ミクロンのグラフェン積層型のCNFが多量に生成した。（図60）グラフェン積層型のCNFの1枚の層の厚さは約数nmであった。（図61）

＜本発明の薄片状黒鉛結晶塊＞

実施例 17

[0117] 平均粒子径20 μ mのフェノールホルムアルデヒド樹脂粉末を、不活性ガス雰囲気中で600℃の最高到達温度で仮焼した。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）に従い分析したところ20000ppmであった。この仮焼原料を嵩密度1.80、開気孔率10%の材質で構成されたねじ式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、仮焼き原料を密閉した。密閉後の黒鉛坩堝を熱間静水圧加圧装置に装填した後にアルゴンガスを使用して700℃、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、加圧して190MPaの最高到達圧力にて、1800℃の最高到達温度で昇温昇圧し、最高到達温度、圧力にて1時間保持し、室温まで降温、降圧した。得られたバルク状の生成物の真密度をヘリウムガス置換ピクノメータ法により、島津製作所製密度計AccuPy 1330-PCWを使用し、測定したところ2.17であった。また、得られた気相成長黒鉛のSEMを図62に、その拡大したものを図63示したが、内側から外方へと延びた、薄片状の黒鉛結晶（多層グラフェン）が集合して、塊を形成していた。

＜薄片状黒鉛結晶、その皺縮体＞

実施例 18

[0118] 直前の実施例で得られた気相成長黒鉛をメノウ乳鉢で粉砕し、粉砕後の試料をジメチルホルムアミドに投入し、黒鉛量が5重量%の混合溶液を作成した。この混合溶液を超音波洗浄機により超音波を印加（42kHzの周波数

で30分間)した後に、遠心分離(700Gの加速度で30分)により固形分を沈降させた。得られた溶液の上澄みを使用して、溶液中に分散しているグラフェンをTEM観察用のマイクログリッドで濾過し、マイクログリッド上に捕捉された成分についてのTEM観察をおこなった。TEM観察の結果、図64、図65に示したような皺縮した多層グラフェン(簾状のもの)が、多数観察された。また、図66のように薄いシート状で存在しているもの(薄片状黒鉛結晶、すなわち、多層グラフェン)も多数観察された。図67に薄いシート状でえられた多層グラフェンの端部のTEMによる格子像を示したが、グラフェン層が10層程度積層した様子が確認でき、このことから厚さ3.5nmの多層グラフェン積層シートが得られていることを確認した。

＜本発明の薄片状黒鉛結晶塊の薄片状黒鉛結晶を部分的に劈開させた黒鉛結晶塊＞

実施例 19

[0119] 実施例1の試料番号2として得られた本発明の薄片状黒鉛結晶塊5gをガラス製三角フラスコに秤量し、濃硫酸80ml、濃硝酸20mlの混合溶液を加えて、テフロン(登録商標)製のスターラーにて攪拌させながら24時間反応させた。塊状の試料は、反応開始後30分程度から、黒鉛層間に硫酸イオンが侵入した黒鉛硫酸層間化合物の生成により、徐々に崩壊し、反応終了後には微粒の粒子が溶液中に分散した状態に至った。反応後の試料を乾燥後にセラミックス製の磁性ルツボに装填し、700℃に加熱した電気炉中に磁性ルツボごと投じて急熱処理をした。700℃に設定した電気炉での急激な熱処理により、熱処理後の試料は3倍程度の容積に膨張した。図68、図69には、熱処理後の試料のSEMを示したが、熱処理により多層グラフェン層間から急激に硫酸イオンが分解し放出されたことにより、より薄い多層グラフェンに劈開された状態が観察された。

＜薄片状黒鉛結晶塊＞

実施例 20

[0120] ペレット状のPET樹脂（平均粒子径約3mm）を不活性ガス雰囲気中で600℃の最高到達温度で仮焼きした。仮焼き後の原料（仮焼原料）を粉碎、分級して、平均粒子径約10μm～100μmの仮焼原料を得た。その残留水素量は22000ppmであった。該仮焼原料を、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、仮焼き原料を密閉した。該黒鉛坩堝を熱間静水圧加圧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、加圧して190MPaの最高到達圧力にて、1500℃の各最高到達温度で昇温昇圧し、最高到達温度圧力にて1時間保持し、室温まで降温、降圧した。処理後の試料として、薄片状黒鉛結晶塊（真密度2.08、見掛密度1.33、嵩密度0.75、全気孔率63.9）を得た。該薄片状黒鉛結晶塊の表面のSEMを図70に示す。大きさが数μmで厚さが極めて薄い花びら状の薄片状黒鉛結晶から成り、それらが多数集合した構造であることが分かる。

実施例 21

[0121] 原料としてPET樹脂に代えてフェノールホルムアルデヒド樹脂（平均粒子径20μm）を使用すること、仮焼原料の粉碎、分級は行わないこと、及び表5に示した処理条件を用いること以外は、実施例20と同様に処理して、各試料を得た（実施例21-1～実施例21-6）。

[0122]

[表5]

表 5

実施例	仮焼温度 ℃	H I P 処理		
		昇温昇圧パターン	最高到達 温度℃	加圧ガス
21-1	1000	1000℃到達までに140Maに加圧，以降は500℃/Hrで加熱。	2500	Arガス
21-2	890	800℃到達までに120Maに加圧，以降は500℃/Hrで加熱。	2500	Arガス
21-3	890	800℃到達までに120Maに加圧，以降は500℃/Hrで加熱。	2000	Arガス
21-4	890	800℃到達までに120Maに加圧，以降は500℃/Hrで加熱。	2000	N ₂ ガス
21-5	890	800℃到達までに120Maに加圧，以降は500℃/Hrで加熱。	1800	Arガス
21-6	600	600℃到達までに120Maに加圧，以降は500℃/Hrで加熱。	1800	Arガス

こうして得られた各試料の真密度，見掛密度，嵩密度，全気孔率を表6に示す。

[0123] [表6]

表 6

実施例	真密度 g / c m ³	見掛密度 g / c m ³	嵩密度 g / c m ³	全気孔率 %
21-1	1.73	1.68	1.15	33.5
21-2	1.84	1.73	1.05	42.9
21-3	1.88	1.61	1.10	41.5
21-4	1.93	1.82	0.99	48.7
21-5	2.04	1.85	0.97	52.5
21-6	2.16	1.21	0.70	67.6

産業上の利用可能性

[0124] 本発明は、内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊、一次元形状ナノシリコン材料、及び、該薄片状黒鉛結晶と該一次元形状ナノシリコン材料とを含む黒鉛－シリコン複合材料の提供を可能にする。これらは、いずれもリチウムイオン電池、ハイブリッドキャパシターなどの電極材料、高放熱材料などとして有用であり、かつ、それらの製造方法は、いずれも効率的で生産性が高い。

また、本発明は、薄片状黒鉛結晶、及び／又は、その皺縮体及び／又はロール状変形体を提供する。これらは、透明導電膜、導電膜及び熱伝導性膜並びにそれらの添加材として有用である。

符号の説明

- [0125] 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
5 スリーブ
6 仮焼原料粒子
6 a 気体
6 s 仮焼原料粒子の表面
7 気相成長黒鉛
7 a 黒鉛六角網面の面内方向（黒鉛結晶の a 軸方向）
7 c 黒鉛結晶の c 軸方向

請求の範囲

- [請求項1] 内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊の製造方法であって、残留水素を含むように仮焼きした有機化合物の粉粒体を準備し、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ことを含んでなり、熱間静水圧加圧処理における最高到達温度が900℃以上2000℃未満である、製造方法。
- [請求項2] 該最高到達温度が1000℃以上2000℃未満である、請求項1の製造方法。
- [請求項3] 該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又は2の製造方法。
- [請求項4] 該残留水素が6500ppm以上である、請求項1～3のいずれかの製造方法。
- [請求項5] 該仮焼きの温度が1000℃以下である、請求項1～3のいずれかの製造方法。
- [請求項6] 該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1～5のいずれかの製造方法。
- [請求項7] 該有機化合物が、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種又は2種以上のものである請求項1～6のいずれかの製造方法。

[請求項8] 該有機化合物の粉粒体が平均粒径で $100\mu\text{m}$ 以下のフェノール樹脂である，請求項1～7のいずれかの製造方法。

[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の粉粒体の回りの一部又は全部を，スペーサー及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のいずれかの製造方法。

[請求項10] 該スペーサー及びスリーブが，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種又は2種以上で構成されたものである，請求項9の製造方法。

[請求項11] 該仮焼きした有機化合物の粉粒体に，炭素繊維，天然黒鉛，人造黒鉛，ガラス状カーボン，アモルファスカーボンからなる群から選ばれる1種又は2種以上の炭素材料を混合することを特徴とする，請求項1～10のいずれかの製造方法。

[請求項12] 請求項1～11のいずれかの製造方法により得られた該薄片状黒鉛結晶塊をホスト材料とする黒鉛層間化合物を準備し，これを急速加熱させることを含んでなる，薄片状黒鉛結晶を部分的に劈開させた黒鉛結晶塊の製造方法。

[請求項13] 内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊。

[請求項14] 請求項13の薄片状黒鉛結晶塊の薄片状黒鉛結晶を，部分的に劈開させた黒鉛結晶塊。

- [請求項15] 残留水素を含むように仮焼きした有機化合物の粉粒体を準備し、これに粉末状のシリコンを混合し、該混合物を耐熱性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ことを含んでなり、熱間静水圧加圧処理における最高到達温度が1320℃以上2000℃未満である、一次元形状ナノシリコン材料の製造方法。
- [請求項16] 残留水素を含むように仮焼きした有機化合物の粉粒体を準備し、これに粉末状のシリコンを混合し、該混合物を耐熱性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ことを含んでなり、熱間静水圧加圧処理における最高到達温度が1320℃以上2000℃未満である、内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊と一次元形状ナノシリコン材料とを含む、黒鉛－シリコン複合材料の製造方法。
- [請求項17] 該最高到達温度が1350℃以上1800℃以下である、請求項15又は16の製造方法。
- [請求項18] 該粉末状のシリコンが、粒子径500 μ m未満のものである、請求項15～17のいずれかの製造方法。
- [請求項19] 内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊と一次元形状ナノシリコン材料とを含む、黒鉛－シリコン複合材料。
- [請求項20] 薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶集合物を粉砕したものを、溶媒に分散し、超音波印加し、遠心分離した後、上澄みを採取することを含んでなる、溶媒に分散された薄片状黒鉛結晶、及び／又は、その皺縮体及び／又はロール状変形体の製造方法。
- [請求項21] 請求項20の溶媒に分散された薄片状黒鉛結晶、及び／又は、その皺縮体及び／又はロール状変形体から、溶媒を留去することを含んでなる、薄片状黒鉛結晶、及び／又は、その皺縮体及び／又はロール状

変形体の製造方法。

[請求項22] 薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶集合物が、内側から外方へと延びた薄片状の黒鉛結晶が集合してなる薄片状黒鉛結晶塊である、請求項20又は21の製造方法。

[請求項23] 厚さ10nm以下の多層グラフェンからなる、溶媒に分散された薄片状黒鉛結晶、及び／又は、その皺縮体及び／又はロール状変形体。

[請求項24] 厚さ10nm以下の多層グラフェンからなる、薄片状黒鉛結晶、及び／又は、その皺縮体及び／又はロール状変形体。