



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104246031 B

(45) 授权公告日 2016.05.25

(21) 申请号 201380002736.6

(22) 申请日 2013.11.11

(30) 优先权数据

2013-088359 2013.04.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.02.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/080403 2013.11.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/171030 JA 2014.10.23

(73) 专利权人 创业发展联盟技术有限公司

地址 日本兵库县

(72) 发明人 村松一生

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 蒋亭

(51) Int. Cl.

D01F 9/14(2006.01)

C01B 31/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102791628 A, 2012.11.21,

CN 1957122 A, 2007.05.02,

CN 102448880 A, 2012.05.09,

CN 102414125 A, 2012.04.11,

审查员 张超

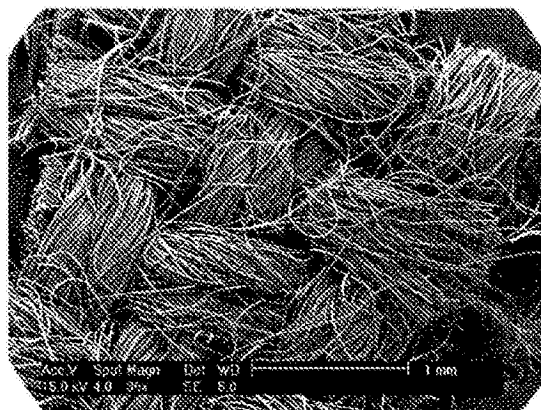
权利要求书2页 说明书17页 附图19页

(54) 发明名称

碳纤维及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及可以适合作为用于形成透明挠性导电膜的透明导电材料等使用的碳纤维的制造方法,更详细而言,涉及最外表面由石墨烯的端部形成的碳纤维的制造方法、以及利用该制造方法得到的碳纤维,所述制造方法包括:以含有残留氢的方式对有机化合物的纤维进行煅烧的工序;和将煅烧后的有机化合物纤维投入由耐热材料形成的密闭容器,并进行连同该容器一起加压的使用了气体气氛的热等静压加压处理的工序,其中,热等静压加压处理中的最高到达温度为1000℃~2000℃。



1. 一种碳纤维的制造方法,所述碳纤维的最外表面由石墨烯的端部形成,并且在该纤维的内部具有石墨烯的三维网状结构,

所述制造方法包括:

以含有残留氢的方式对有机化合物的纤维进行煅烧的工序;和

将煅烧后的有机化合物纤维投入由耐热材料形成的密闭容器,并进行连同该容器一起加压的使用了气体气氛的热等静压加压处理的工序,其中,有机化合物的纤维的长径比为2.5以上,有机化合物纤维的形态为线状、织布状或无纺布状、或者与其他纤维的混纺线状、包含该混纺线的织布状或无纺布状,热等静压加压处理中的最高到达温度为1000℃~2000℃。

2. 如权利要求1所述的制造方法,其中,残留氢为500ppm以上。

3. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,煅烧的温度为1000℃以下。

4. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,煅烧前的有机化合物纤维的平均纤维直径为500μm以下。

5. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,由耐热材料形成的密闭容器为石墨制的密闭容器。

6. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,石墨制的密闭容器为开气孔率小于20%且基于三角螺纹的螺纹式的密闭容器。

7. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,有机化合物为选自淀粉、纤维素、蛋白质、胶原、海藻酸、达马树脂、珂巴树脂、松香、杜仲胶、天然橡胶、纤维素系树脂、乙酸纤维素、硝酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、酪蛋白塑料、大豆蛋白塑料、酚醛树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、苯并胍胺树脂、环氧树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、不饱和聚酯树脂、双酚A型环氧树脂、线性酚醛型环氧树脂、多官能团环氧树脂、脂环状环氧树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、氯乙烯树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚异戊二烯、丁二烯、尼龙、维尼纶、丙烯酸纤维、人造丝、聚乙酸乙烯酯、ABS树脂、AS树脂、丙烯酸树脂、聚缩醛、聚酰亚胺、聚碳酸酯、改性聚苯醚、聚芳酯、聚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、含氟树脂、聚酰胺酰亚胺、硅树脂、石油系沥青、煤系沥青、石油焦炭、煤焦炭、炭黑、活性炭、废塑料、废PET瓶、废木材、废植物、及厨余垃圾中的1种或2种以上。

8. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,将投入到石墨制的密闭容器的煅烧后的有机化合物纤维的周围的一部分或全部以被间隔件和套筒覆盖的状态进行热等静压加压处理。

9. 如权利要求8所述的制造方法,其中,间隔件和套筒由选自玻璃状碳、类金刚石碳、无定形碳中的1种或2种以上形成。

10. 一种碳纤维,其具有最外表面由石墨烯的端部形成的线状、织布状或无纺布状的形态,长径比为2.5以上,并且在该纤维的内部具有石墨烯的三维网状结构。

11. 一种石墨烯分散液的制造方法,所述石墨烯分散液包含石墨烯和溶剂,该石墨烯分散液的制造方法包括:

将利用权利要求1的制造方法制得的碳纤维浸渍于该溶剂,对该混合物施加超声波处理后进行过滤,所述碳纤维为线状、织布状或无纺布状的状态,最外表面由石墨烯的端部形成,长径比为2.5以上且在该纤维的内部具有石墨烯的三维网状结构。

12. 如权利要求11所述的石墨烯分散液的制造方法,其中,碳纤维的平均纤维直径为 $0.1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 的范围。

13. 如权利要求11所述的石墨烯分散液的制造方法,其中,溶剂还含有分散剂。

碳纤维及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及可以适合在如下用途中使用的碳纤维、更详细而言为含有石墨烯而成的碳纤维及该碳纤维的制造方法,所述用途为:用于形成透明挠性导电膜的透明导电材料;用于形成智能手机等的散热片的高散热、导热材料;印刷电子用途中的导电性墨液;用于形成半导体墨液的导电性材料、半导体材料;锂离子电池、锂离子电容器、燃料电池、以及一次电池、二次电池等的电极中添加的导电性添加材料;燃料电池的气体扩散层;活性氧的还原等中使用的催化剂材料;场致发射显示器(FED)、X射线管等的电极;隧道显微镜的探针等。

背景技术

[0002] 以往,以石墨烯为构成要素的碳材料的制造方法有胶带剥离法(非专利文献1、2)、溶剂提取法(非专利文献3)、基板法(非专利文献4、5)、升华法(非专利文献6、7、8)等各种方法。

[0003] (胶带剥离法)

[0004] 将粘合带粘贴于石墨并进行剥离,由此提取薄片状的石墨。在剥离粘合带的阶段仅薄片状的石墨粘接于胶带面,附着于胶带面的石墨至少也有几十层的层叠数,为呈现黑灰色且不透射光的状态。若将与粘合带的粘合面粘接的薄片状的石墨压接于形成有适当厚度的热氧化膜的硅晶片表面后剥离粘合带,则薄片状石墨的很少的部分以各种层叠数的石墨烯的形式被转印到热氧化膜表面。该方法的结晶性良好且可得到较大形状的石墨烯,因此适合作为用于分析石墨烯的晶体结构、电子性质等的试样制备方法,但若作为工业上的石墨烯的制造方法,则生产率显著降低。

[0005] (溶剂提取法)

[0006] 天然石墨、人造石墨等石墨材料基本上为多晶材料,其结构中以及与大量材料缺陷相关联的形式存在各种层叠数的石墨结构。溶剂提取法是通过有机溶剂中的超声波施加等对存在于这些材料中的石墨烯部分进行提取的方法。利用所使用的石墨材料的结晶性,可得到各种形态的石墨烯样的薄片,但其大半为薄片状的微晶剥离、游离的状态。因此,具有微米级的形状的材料成为以其层叠数计大致为20层以上的多层,层叠数为数层的材料形成亚微米级的形状,从而使可以提取出形状大且层叠数少的石墨烯的概率较低。

[0007] (基板法)

[0008] 基板法与碳纳米管的制造方法相同,在热CVD反应中利用使用过渡金属作为催化剂使碳在金属中固溶并析出的共晶反应。使用Ni、Fe等的基板在1000℃左右进行热CVD反应,由此使石墨烯析出到基板表面。开发的最初主要使用Ni,但现在大多将使碳基本不固溶而吸附于表面的Cu合成为基板。基板法中,将石墨烯成膜于Cu箔的表面后,涂布丙烯酸树脂并使其固化,由此将石墨烯固定于丙烯酸树脂背面,利用酸使铜箔全部溶解,由此可以得到固定有大量石墨烯小片的丙烯酸树脂膜。在将石墨烯转印于PET膜等各种基材的情况下,在固定于丙烯酸树脂膜的石墨烯上叠合各种基材,利用热压等进行加热加压,由此得到丙烯酸树脂膜/石墨烯/基材的层叠品,利用丙酮等除去丙烯酸树脂。该方法中,可以在实验水平

比较容易地试制出包含单层在内的多层的石墨烯转印基材,但为了将合成的石墨烯取出而需要将基材的金属全部溶解等工序,对于工业方法而言是繁杂的。

[0009] (升华法)

[0010] 若在1600℃左右对单晶SiC晶片进行加热,则Si原子从其表面选择性地进行了升华且C原子发生重排,由此形成石墨烯层。由于可以在绝缘性基板的表面直接形成石墨烯、通过层数控制或掺杂等可实现带隙的形成等,因此正在对传感器、高速开关器件等器件结构中的石墨烯形成技术进行研究。另一方面,难以将生成的石墨烯进行剥离,从而不适合于石墨烯原材本身的制造方法。

[0011] 但是,为了利用所得到的石墨烯的功能而将其活用,要求在回避石墨烯的凝聚、层叠、粘接等的基础上根据需要与各种材料复合化。这是由于石墨烯因其范德华力而具有易于相互或自我凝聚、层叠、粘接等的性质。若多层稳定地层叠石墨烯,则成为石墨而使作为石墨烯的有利的功能消失。

[0012] 因此,为了促进石墨烯的实用化,在制造以石墨烯为构成要素的碳材料时需要满足以下要求:1)利用三维结构合成空间上独立的石墨烯;2)尽量回避石墨烯相互或自我凝聚、层叠、粘接等而形成石墨烯的游离状态;3)在维持石墨烯结构的状态下与各种材料复合化等。但至今仍留有各种课题。

[0013] 石墨烯的端部、表面具有促进燃料电池反应中的化学反应的催化剂功能、还原活性氧的催化剂功能等在其他碳材料中所无法表现出的特征性功能。为了将这样的石墨烯的端部、或表面有效地进行活用,需要将大量厚度为纳米级的极薄的石墨烯形状三维地固定在空间上。

[0014] 现有技术文献

[0015] 非专利文献

[0016] 非专利文献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

[0017] 非专利文献2:A.K.Geim and K.S.Novoselov、Nature Mater.6(2007)183.

[0018] 非专利文献3:P.Blake et al.、Nano Lett.、8(2008)1704

[0019] 非专利文献4:X.Li et al.、Science、324(2009)1312

[0020] 非专利文献5:S.Bae et al.、Nature Nanotech、5(2010)574

[0021] 非专利文献6:C.Berger et al.、Science、312、19912(2006)

[0022] 非专利文献7:S.Y.Zhou et al.、Nature mat.6、916(2007)

[0023] 非专利文献8:T.Ohta et al、Science313、951(2006)

发明内容

[0024] 发明要解决的课题

[0025] 本发明提供将极薄的石墨烯形状三维地固定在空间上且具有新型结构的碳纤维、及其制造方法。

[0026] 用于解决课题的手段

[0027] 本发明人等进行了深入的研究,结果发现:通过将以含有残留氢的方式煅烧的有机化合物的纤维在预煅烧后在规定的条件下进行热等静压加压处理(HIP处理),由此可以

解决上述课题。进而,反复进行研究,从而完成了本发明。

[0028] 即,本发明涉及一种碳纤维的制造方法,所述碳纤维的最外表面由石墨烯的端部形成,

[0029] 所述制造方法包括:

[0030] 以含有残留氢的方式对有机化合物的纤维进行煅烧的工序;和

[0031] 将煅烧后的有机化合物纤维投入由耐热材料形成的密闭容器,并进行连同该容器一起加压的使用了气体气氛的热等静压加压处理的工序,其中,热等静压加压处理中的最高到达温度为1000°C~2000°C。

[0032] 在上述制造方法中,残留氢优选为500ppm以上。

[0033] 在上述制造方法中,煅烧的温度优选为1000°C以下。

[0034] 在上述制造方法中,有机化合物纤维的形态优选为线状、织布状或无纺布状、或者与其他纤维的混纺线状、包含该混纺线的织布状或无纺布状。

[0035] 在上述制造方法中,煅烧前的有机化合物纤维的平均纤维直径优选为500 μm 以下。

[0036] 在上述制造方法中,由耐热材料形成的密闭容器优选为石墨制的密闭容器。

[0037] 在上述制造方法中,石墨制的密闭容器优选为开气孔率小于20%且基于三角螺纹的螺纹式的密闭容器。

[0038] 在上述制造方法中,有机化合物优选为选自淀粉、纤维素、蛋白质、胶原、海藻酸、达马树脂、珂巴树脂、松香、杜仲胶、天然橡胶、纤维素系树脂、乙酸纤维素、硝酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、酪蛋白塑料、大豆蛋白塑料、酚醛树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、苯并胍胺树脂、环氧树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、不饱和聚酯树脂、双酚A型环氧树脂、线性酚醛型环氧树脂、多官能团环氧树脂、脂环状环氧树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、氯乙烯树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚异戊二烯、丁二烯、尼龙、维尼纶、丙烯酸纤维、人造丝、聚乙酸乙烯酯、ABS树脂、AS树脂、丙烯酸树脂、聚缩醛、聚酰亚胺、聚碳酸酯、改性聚苯醚、聚芳酯、聚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、含氟树脂、聚酰胺酰亚胺、硅树脂、石油系沥青、煤系沥青、石油焦炭、煤焦炭、炭黑、活性炭、废塑料、废PET瓶、废木材、废植物、及厨余垃圾中的1种或2种以上。

[0039] 在上述制造方法中,优选将投入到石墨制的密闭容器的煅烧后的有机化合物纤维的周围的一部分或全部以被间隔件和套筒覆盖的状态进行热等静压加压处理。

[0040] 在上述制造方法中,间隔件和套筒优选由选自玻璃状碳、类金刚石碳、无定形碳中的1种或2种以上形成。

[0041] 此外,本发明涉及一种碳纤维,其具有最外表面由石墨烯的端部形成的线状、织布状或无纺布状的形态。

[0042] 进而,本发明涉及一种石墨烯分散液的制造方法,所述石墨烯分散液包含石墨烯和溶剂,该石墨烯分散液的制造方法包括:

[0043] 将利用权利要求1的制造方法制得的最外表面由石墨烯的端部形成的碳纤维浸渍于该溶剂,对该混合物施加超声波处理后进行过滤。

[0044] 在上述制造方法中,碳纤维的长径比优选为2.5以上。

[0045] 在上述制造方法中,碳纤维的平均纤维直径优选为0.1 μm ~500 μm 的范围。

[0046] 在上述制造方法中,溶剂优选还含有分散剂。

[0047] 发明效果

[0048] 根据本发明的制造方法,可以通过HIP处理这样的简便的处理方法并利用化学气相生长反应(CVD反应)来制造其最外表面由石墨烯的端部形成的碳纤维,可以使这样的碳纤维的制造变得简便且低成本,并且可以在短时间内大量地进行制造。

[0049] 这样得到的本发明的碳纤维在最外表面具有石墨烯的端部,与此同时也意味着在其纤维的内部具有由石墨烯的三维网状结构形成的广大的石墨烯的表面区域。因此,本发明的碳纤维可以利用该石墨烯的端部、该表面区域而使它们与各种气体、液体有效地接触。因此,本发明的碳纤维适合在如下的用途中使用,即,用于形成透明挠性导电膜的透明导电材料;用于形成智能手机等的散热片的高散热、导热材料;印刷电子用途中的导电性墨液;用于形成半导体墨液的导电性材料、半导体材料;锂离子电池、锂离子电容器、燃料电池、以及一次电池、二次电池等的电极中添加的导电性添加材料;燃料电池的气体扩散层;活性氧的还原等中使用的催化剂材料;场致发射显示器、X射线管等的电极;隧道显微镜的探针等。

[0050] 此外,本发明的制造方法中,若使用处于织布、无纺布的形态的有机化合物的纤维作为原料,则可以制造出由维持了在最外表面具有石墨烯的端部的结构的碳纤维所形成的织布、无纺布,因此可以将它们根据期望制成大形状、面状或弯曲状态,或者制成对容器内表面的内衬、圆筒部分的被覆层、大量层叠而成的栅网(mat)状、卷曲成卷筒状的卷筒形状等,从而可以固定、填充于各种部位。由此,能够提供期待在各种用途中的实用化的石墨烯作为适于各种用途的理想材料。进而,关于这样的织布、无纺布,在制造本发明的碳纤维时,若预先将作为原料的有机化合物纤维制成与其他纤维(例如碳纤维等)的混纺线并使用该混纺线制成织布或无纺布,则可以以作为此种与其他纤维的复合材料的织布或无纺布的形式得到。

[0051] 进而,若使用本发明的碳纤维,则得到如下优点:可以容易地得到使石墨烯分散于溶剂的石墨烯分散液。

附图说明

[0052] 图1是表示本发明的一个实施方式的石墨坩埚的结构剖面图。

[0053] 图2是表示本发明的一个实施方式的石墨坩埚的结构剖面图,其表示装填有煅烧原料的状态。

[0054] 图3是表示本发明的一个实施方式的石墨坩埚的结构剖面图,其表示投入煅烧原料并将该坩埚密闭后的状态。

[0055] 图4是表示本发明的一个实施方式的石墨坩埚的结构剖面图,其表示将煅烧原料3的底部和上部的全部用间隔件覆盖并将该坩埚密闭后的状态。

[0056] 图5是表示本发明的一个实施方式的石墨坩埚的结构剖面图,其表示将煅烧原料3的侧面部的全部用套筒覆盖并将该坩埚密闭后的状态。

[0057] 图6是表示本发明的一个实施方式的石墨坩埚的结构剖面图,其表示将煅烧原料3的底部和上部以及侧面部的全部用套筒和间隔件覆盖并将该坩埚密闭后的状态。

[0058] 图7是表示碳纤维的最外表面的立体图。

[0059] 图8是对试样No.1-(1)的目标物利用扫描型电子显微镜(SEM)得到的附图代用照片。

- [0060] 图9是上图的放大图。
- [0061] 图10是上图的放大图。
- [0062] 图11是上图的放大图。
- [0063] 图12是上图的放大图。
- [0064] 图13是上图的放大图。
- [0065] 图14是对使石墨烯部分从试样No.1-(1)的目标物中游离后的试样利用透射型电子显微镜(TEM)得到的附图代用照片。
- [0066] 图15是上图的放大图。
- [0067] 图16是对试样No.2-(1)利用SEM得到的附图代用照片。
- [0068] 图17是上图的放大图。
- [0069] 图18是对试样No.2-(2)利用SEM得到的附图代用照片。
- [0070] 图19是上图的放大图。
- [0071] 图20是对试样No.3-(1)利用SEM得到的附图代用照片。
- [0072] 图21是上图的放大图。
- [0073] 图22是在实施例5的石墨烯分散液(1)的制备工序中对残留于孔径25 μ m的不锈钢制网上的碳纤维利用FE-SEM得到的附图代用照片。
- [0074] 图23是表示对实施例5的石墨烯分散液(1)蒸发溶剂后的石墨烯残渣的FE-SEM图像的附图代用照片。
- [0075] 图24是上图的放大图。

具体实施方式

[0076] 以下对本发明的最外表面由石墨烯的端部形成的碳纤维的制造方法、即以含有规定的残留氢的方式对有机化合物的纤维进行煅烧,将所得物投入由耐热材料形成的密闭容器,并进行连同该容器一起加压的使用了气体气氛的热等静压加压处理的工序进行说明。

[0077] <有机化合物的纤维>

[0078] 作为本发明中使用的有机化合物,可举出以下的有机化合物。具体而言,作为天然有机高分子,可以使用淀粉、纤维素、蛋白质、胶原、海藻酸、达马树脂、珂巴树脂、松香、杜仲胶、天然橡胶等;作为半合成高分子,可以使用纤维素系树脂、乙酸钠纤维素、硝酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、酪蛋白塑料、大豆蛋白塑料等;作为合成高分子,可以使用作为热固性树脂的酚醛树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、苯并胍胺树脂、环氧树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、不饱和聚酯树脂、双酚A型环氧树脂、线性酚醛型环氧树脂、多官能团环氧树脂、脂环状环氧树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂等,以及作为热塑性树脂的聚酯树脂(聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂、聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂等)、氯乙烯树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等;作为合成橡胶,可以使用聚异戊二烯、丁二烯等;作为合成纤维,可以使用尼龙、维尼纶、丙烯酸纤维、人造丝等;除此以外,还可以使用聚乙酸乙烯酯、ABS树脂、AS树脂、丙烯酸树脂、聚缩醛、聚酰亚胺、聚碳酸酯、改性聚苯醚(PPE)、聚芳酯、聚砒、聚苯硫醚、聚醚醚酮、含氟树脂、聚酰胺酰亚胺、硅树脂等。

[0079] 此外,在精制石油、煤等化石燃料时等生成的石油系沥青、煤系沥青、石油焦炭、煤

焦炭、炭黑、活性炭自然可以作为有机化合物的原料使用,从面向资源循环型社会的形成、有效利用废弃物中的碳的观点出发,炭化系统的导入已在各地推进,作为上述各种树脂等的混合物的废塑料、废PET瓶、废木材、废植物、及厨余垃圾等食品系废弃物等等也可以作为有机化合物的原料使用。

[0080] 在本发明中,作为有机化合物,可以单独使用任意一种,也可以混合使用2种以上。

[0081] 本发明中使用的有机化合物具有纤维的形态。在此,“纤维”是指处于细长、线状的形态的物质。在该情况下,该纤维的长度没有特别限定,例如可以为 $1\mu\text{m}$ 左右,也可以为 1km 左右。此外,关于纤维的粗细,其平均纤维直径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上。若平均纤维直径小于 $0.1\mu\text{m}$,则具有用于维持纤维形状的程度不充分而容易微粉化的倾向。另一方面,该平均纤维直径优选为 $500\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $200\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $100\mu\text{m}$ 以下。若该平均纤维直径超过 $500\mu\text{m}$,则具有刚性增大而使作为纤维的柔软性欠缺的倾向。

[0082] 关于本发明中使用的纤维形态的有机化合物,其长径比优选为2.5以上、更优选为3.0以上。这是因为:在作为原料的有机化合物具有这样的长径比的情况下,如后所述,在由本发明的碳纤维制备石墨烯分散液时,具有如下倾向:可以在不粉碎碳纤维、或者不进行用于分取石墨烯分散液的离心分离的情况下,仅通过将本发明的碳纤维浸渍于溶剂并进行超声波处理、过滤等而容易地得到高纯度的石墨烯分散液。另一方面,长径比的上限值没有特别限制,例如可以为10000000左右。

[0083] 本发明中使用的有机化合物纤维可以为线(例如包括长纤维、短纤维、捻线、中空线等)状的形态、以及使用这些线状的形态的纤维进一步制成的各种形态,作为此类具体例,可举出例如织布(例如包括平织布、缎纹织布、斜纹织布等)状、无纺布状的形态的纤维。此外,本发明中使用的有机化合物纤维也可以制成与其他纤维(例如碳纤维等)的混纺线的形态,此时也可以使用该混纺线进一步制成织布(例如包括平织布、缎纹织布、斜纹织布等)状、无纺布状的形态。

[0084] <煅烧>

[0085] 在本发明中,煅烧是指预先对作为原料的有机化合物纤维进行加热、烧成,将其中含有的残留氢的量调节至规定范围的工序。煅烧主要在氮气流中等惰性气氛中以规定的煅烧温度实施。煅烧中可使用利用电、气体等的外热式的间歇炉、高连续式多管炉、或者内热式的旋转炉、摇动窑炉等。

[0086] 作为煅烧温度,为约 1000°C 以下、优选为约 950°C 以下、更优选为约 850°C 以下、进一步优选为约 800°C 以下、更进一步优选为约 700°C 以下。若煅烧温度超过约 1000°C ,则在HIP处理工序中具有无法充分产生CVD反应所需要的氢、烃、一氧化碳、水等气体的倾向。另一方面,作为煅烧温度的下限值,为约 300°C 、优选为约 400°C 。这是因为:若下限值小于约 300°C ,则有机化合物中含有的氧、氮、氢原子的热力学性质变得不稳定,使其也不会以某个程度的量被释放掉,从而具有不进行煅烧原料所需的规定程度的高分子化、炭化的倾向。

[0087] 残留氢量是与煅烧温度相关的值,即通常具有残留氢量随着煅烧温度增高而减少的倾向。从本发明的目标物的制造的观点出发,残留氢量需要为在HIP处理时产生CVD反应所需要的充分量的氢、烃、一氧化碳、水等气体的量,这样的氢量通常为约500ppm以上、优选为约1000ppm以上、更优选为约5000ppm以上、进一步优选为约6500ppm以上、更进一步优选为约10000ppm以上、再更进一步优选为约20000ppm以上。

[0088] <密闭容器>

[0089] 本发明的由耐热材料形成的密闭容器(例如石墨制的坩埚)发挥反应容器的作用,所述反应容器用于进行基于HIP处理中从煅烧原料产生的氢、烃、一氧化碳、水等气体的CVD反应。由于需要利用气压保持各向同性的高压并且使在内部生成的反应气体在不向外部扩散的状态下发生化学反应,因此需要设定适当的材质和密闭结构。在材质过于致密时,产生容器(例如坩埚)内外的压力差,容器(例如坩埚)会发生爆炸性破坏。另一方面,在材质过于多孔时,在内部产生的反应气体会向容器(例如坩埚)外部扩散,因此化学反应的效率降低。

[0090] 此外,鉴于需要将HIP处理后的制品取出至外部、从HIP处理前的原料的装入的生产率的观点出发也需要尽可能简易地密闭容器(例如坩埚)、在HIP处理时曝露于约1000℃以上的高温、需要在高温下维持能够耐受由来自煅烧原料的反应气体的生成所致的内部压力的强度等,需要以适当的材质、结构构成容器(例如坩埚)。

[0091] 作为构成容器的耐热性材料,除了石墨以外,还可举出氧化铝、氧化镁、氧化锆等陶瓷,铁、镍、钴、铂等金属等等。其中,容器(例如坩埚)的材质适合为石墨。具体而言,可由利用挤出成型、CIP(冷等静压)成型、模塑成型、振动成型、捣打(rammer)成型等而得的人造石墨材料、主要含有利用热固性树脂成型而得的玻璃状碳的硬质碳材料、碳纤维强化碳材料以及它们的复合材料来构成。

[0092] 石墨材料的气孔率对于在容器(例如坩埚)内部有效地产生化学反应而言是重要的,可以适合使用开气孔率(表观气孔率)小于约20%的容器。如果是开气孔率为约20%以上的材质,则由于反应气体会向容器(例如坩埚)外部扩散,因此无法保持生成石墨所需的浓度。但是,在容器(例如坩埚)的体积与容纳该容器的进行HIP处理的腔室(chamber)的容积之间没有什么差别的情况下,即使容器(例如坩埚)的开气孔率为约20%以上,扩散到容器(例如坩埚)外部的反应气体的量也没那么多,因此不会对有效性产生大幅影响。

[0093] 作为本发明中使用的容器中的石墨坩埚,例如为了有效地进行向坩埚内部填充煅烧原料、HIP处理后的生成物的取出,可以使用螺纹式的石墨坩埚(图1~图3)。预先利用规定的丝锥(tap)在坩埚主体2的上部的内壁2a、坩埚盖部1的外周部1a刻入螺纹部,在填充煅烧原料3后以螺纹部相咬合的方式旋转并紧固坩埚盖部1,由此使其密闭。

[0094] 为了提高煅烧原料的密闭程度,使用由开气孔率低的硬质的碳材料形成的间隔件4,将其覆盖煅烧原料3的底部和上部的全部(或一部分),在该状态下进行热等静压加压处理,由此可以控制由煅烧原料3产生的反应气体从坩埚上部、底部的散逸(图4)。进而,使用由开气孔率低的硬质的碳材料形成的套筒5,将其覆盖煅烧原料3的侧面部的全部(或一部分),在该状态下(图5)进行热等静压加压处理;或者同时使用间隔件4和套筒5覆盖煅烧原料的周围的全部(或一部分),在该状态下(图6)进行热等静压加压处理,由此可以提高反应效率。作为形成间隔件及套筒的该碳材料,可举出玻璃状碳、类金刚石碳、无定形碳等,这些材料可以使用1种或同时使用2种以上。该碳材料的开气孔率通常小于约0.5%。予以说明,关于间隔件和套筒,即使用开气孔率为0%的材料将煅烧原料的周围全部覆盖,在间隔件与套筒的接缝处也会产生空隙,因此无法用间隔件和套筒将煅烧原料进行密闭。

[0095] 作为螺纹式石墨坩埚中的螺纹的种类,可举出三角形螺纹(是将螺纹牙的剖面制成接近正三角形的形状的螺纹)、方形螺纹、梯形螺纹等,其中优选三角形螺纹。

[0096] <HIP处理>

[0097] 在规定的条件下对这样得到的残留氢的煅烧原料(有机化合物纤维)施加HIP处理。HIP处理时的最高到达温度为约1000~约2000°C、优选为约1200°C~约1900°C、更优选为约1400°C~约1800°C的范围。在该最高到达温度小于约1000°C的情况下,具有难以发生从煅烧原料产生的气体的热激发而不易进行CVD反应的倾向。另一方面,在最高到达温度超过约2000°C超的情况下,引起由被激发的氢所致的蚀刻,具有使目标物受损的倾向。予以说明, HIP处理时的最高到达温度为高于煅烧温度的温度,优选为比煅烧温度高400°C以上的温度。

[0098] 此外,作为HIP处理时的升温速度,为约100°C/小时~约1000°C/小时、优选为约300~约800°C/小时。若升温速度小于约100°C/小时,则具有由煅烧原料生成的氢等反应气体在氩气等处理介质中扩散而不发生充分的CVD反应的倾向,若升温速度超过约1000°C/小时,则具有需要使处理装置的加热器容量等变得相当大而使装置成本大幅上升的倾向。

[0099] HIP处理时的最高到达压力根据煅烧原料的平均纤维直径等而发生变化,通常为约1MPa~约300MPa、优选为约10MPa~约200MPa的范围、更优选为约30MPa~约200MPa的范围。例如在平均纤维直径大的情况下,该最高到达压力需要为更大的压力,另一方面,在平均纤维直径小的情况下,该最高到达压力为更小的压力便充分。在平均纤维直径为约10 μ m以上的情况下,最高到达压力优选设定为40MPa以上,在平均纤维直径为约5 μ m以下情况下,即使该最高到达压力为20MPa左右,也可适合地实施HIP处理。

[0100] 在HIP处理中,除煅烧原料的平均纤维直径为约1 μ m以下那样小的情况外,从生产效率的观点出发,通常,理想的是:在使温度上升至煅烧的温度附近之前,首先将压力升高到规定的压力(压力优先模式),在使由煅烧原料生成的反应气体不过于扩散后,使温度上升至煅烧温度附近,然后根据需要进行升温、加压,使之达到最高到达温度和最高到达压力。作为该规定的压力,可举出约40MPa。另一方面,在煅烧原料的平均纤维直径为约1 μ m以下那样小的情况等之下,可以在不特别需要上述压力优先模式的情况下高效地实施HIP处理。

[0101] <碳纤维>

[0102] 经由以上的工序,可以得到本发明的最外表面由石墨烯的端部形成的碳纤维。根据使用了何种形态的作为原料的有机化合物纤维,可以得到与之相应的形态的碳纤维。但是,由于经过HIP处理,而使尺寸会稍微收缩。

[0103] 例如若使用线状的形态的有机化合物纤维,则可以得到线状的形态的碳纤维,若使用织布状、无纺布状的形态的有机化合物纤维,则可以得到织布状或无纺布状的形态的碳纤维。进而,若使用处于有机化合物纤维与其他纤维(例如碳纤维等)的混纺线的形态的纤维、使用该混纺线形成的织布状或无纺布状的形态的纤维,则可以分别得到对应的线状、织布状或无纺布状的形态的碳纤维(即,为以与这些其他纤维的复合材料的形式存在的本发明的碳纤维,该碳纤维具有线状、织布状或无纺布状的形态)。予以说明,在本发明中,碳纤维的最外表面是指作为该纤维的最外端来进行认识的、与碳纤维的纤维轴平行存在的面(图7)。

[0104] <石墨烯分散液>

[0105] 若使用本发明的碳纤维,则可以容易地制备出石墨烯分散液。即,这是由于:若使用本发明的碳纤维、特别是长径比为规定以上的本发明的碳纤维,则可以在不粉碎碳纤维、

或者不进行用于分取石墨烯分散液的离心分离的情况下,仅通过将本发明的碳纤维浸渍于溶剂并进行超声波处理、过滤等而容易地得到高纯度的石墨烯分散液。在此,石墨烯分散液是指大量石墨烯片分散在溶剂中的状态的分散液。

[0106] 由此,能够适合用于石墨烯分散液的本发明的碳纤维的长径比优选为2.5以上、更优选为3.0以上。在长径比小于2.5的情况下,具有过滤得到的石墨烯分散液的纯度下降的倾向。另一方面,长径比的上限值没有特别限制,例如可以为10000000左右。

[0107] 在由本发明的碳纤维制备石墨烯分散液时,由于在本发明的碳纤维的表面附着有加压介质气体,因此在制备石墨烯分散液时也可以根据期望预先将本发明的碳纤维进行热处理(例如100℃以上的温度)而除去该加压介质气体、或者提高石墨烯的结晶性后再供于后续的工序。

[0108] 本发明的碳纤维在溶剂中的浸渍可以按照常法来实施,例如可以通过将该碳纤维投入溶剂并静置来实施。此时,可以以不粉碎该碳纤维的程度进行搅拌。

[0109] 作为该溶剂,可举出1,2-二氯乙烷、苯、亚硫酰氯、乙酰氯、碳酸四氯乙烯酯、碳酸二氯乙烯酯、苯甲酰氟、苯甲酰氯、硝基甲烷、硝基苯、乙酸酐、磷酰氯(phosphorus oxychloride)、苄腈(benzonitrile)、硒酰氯(selenium oxychloride)、乙腈、四甲基砷、二噁烷、碳酸-1,2-丙二醇、苄基氰、亚硫酸乙二醇酯、异丁腈、丙腈、碳酸二甲酯、碳酸丙二醇酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸乙二醇酯等碳酸酯类、苯基亚磷酸二氟化物、乙酸甲酯、正丁腈、丙酮、乙酸乙酯、水、苯基磷酸二氯化物、二乙基醚、四氢呋喃、二苯基磷酸氯化物、磷酸三甲酯、磷酸三丁酯、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷、N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、N-二乙基甲酰胺、N-二乙基乙酰胺、吡啶、六甲基磷酸酰胺、己烷、四氯化碳、二甘醇二甲醚、三氯甲烷、2-丙醇、甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇等多元醇类、甲乙酮、2-甲氧基乙醇、二甲基乙酰胺、甲苯、聚苯并咪唑等。这些溶剂可以单独使用或混合使用2种以上。

[0110] 此外,在这些溶剂中,为了增加石墨烯的分散量或者为了防止石墨烯在溶剂中的凝聚,可以添加分散剂。作为分散剂,除了表面活性剂以外,还可举出具有对于石墨烯的较弱的结合力及库伦力之类的电性引力、并且在其结构中具有羟基、羧基等亲水性的官能团的物质。作为后者的例子,例如可举出在苯核上结合有羟基的苯酚、萘酚等酚类的单体、聚合物,苯乙烯、丙烯、丙烯腈、乙酸乙烯酯等具有碳双键的单体、聚合物,胶原蛋白、角质蛋白、肌动蛋白、肌球蛋白、酪蛋白、白蛋白、GFP、RFP等蛋白质,甘氨酸、酪氨酸、苏氨酸、谷氨酰胺等氨基酸等。

[0111] 另一方面,作为表面活性剂,可以使用脂肪酸盐(例如十二烷酸钠)、胆酸盐(例如胆酸钠)、单烷基硫酸盐(例如月桂基硫酸钠)、烷基聚氧乙烯硫酸盐、烷基苯磺酸盐(例如十二烷基苯磺酸钠)、单烷基磷酸盐等阴离子系表面活性剂(阴离子性表面活性剂);烷基三甲基铵盐(例如十六烷基三甲基溴化铵)、二烷基二甲基铵盐(例如二癸基二甲基氯化铵)、烷基苄基二甲基铵盐(例如烷基苄基二甲基氯化铵)等阳离子系表面活性剂(阳离子性表面活性剂);烷基二甲基氧化胺、烷基羧基甜菜碱等两性表面活性剂(双性表面活性剂);聚氧乙烯烷基醚(例如聚氧乙烯十二烷基醚)、脱水山梨醇脂肪酸酯、烷基聚葡萄糖苷、脂肪酸二乙醇酰胺、烷基单甘油基醚等非离子性表面活性剂(非离子性表面活性剂)。其中,更优选单烷基硫酸盐。

[0112] 上述溶剂中,优选二甲基甲酰胺、添加有分散剂(优选表面活性剂)的水、2-甲氧基

乙醇、2-丙醇等。

[0113] 相对于溶剂重量,分散剂的使用量为0.001~10重量%的范围,优选为0.02~5重量%的范围,但在透明导电膜、导电膜等被膜形成后经过洗涤工序的情况下,不一定限定为这些范围。

[0114] 相对于溶剂重量,本发明的碳纤维的使用量为0.001~50重量%的范围,优选为0.01~10重量%的范围。

[0115] 关于超声波的施加,其方法没有特别限定,例如可以使用超声波清洗机来实施。例如所施加的超声波的频率优选为20~120kHz的范围、更优选为20~40kHz的范围。此外,施加的时间优选为1~1200分钟左右、更优选为20~600分钟左右。此外,关于过滤,其方法没有特别限定,例如可以使用不锈钢制的网等来进行。此时的网的粗细可以根据想要滤取的碳纤维的大小来适当选择。例如在使用不锈钢制网的情况下,其孔径优选为1~3000 μm 、更优选为5~100 μm 。

[0116] 这样得到的石墨烯分散液,例如可以作为在印刷电子制品中的电路、薄膜的形成中使用的墨液来利用。即,可以使用该分散液,利用柔性印刷(凸版印刷)、胶版印刷(平版印刷)、凹版印刷(凹版印刷)、丝网印刷、喷墨印刷、电子照片、热转印、激光转印等各种印刷方法,对基板表面进行印刷,由此形成电路等。此外,通过旋涂、狭缝涂布、棒涂、刮板涂布、喷涂等湿式涂布,将该分散液涂布于基板上后,利用纳米微接触印刷、蘸笔纳米光刻、纳米微转移、纳米压印、EB描绘、光刻等图案化技术对该基板进行图案化,由此可以制成所需的电路。

[0117] 此外,通过将上述得到的石墨烯分散液分散、混合在如下的原料树脂中,由此可以得到含有该石墨烯而成的透明导电膜、高导电性膜、高导热性膜等各种高功能膜,所述原料树脂为:PET膜、离聚物膜(ION膜);由高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(L-LDPE)、茂金属催化剂系线性低密度聚乙烯(mL-LDPE)等形成的聚乙烯膜;硬质、半硬质、软质的聚氯乙烯膜(PVC膜);聚偏氯乙烯膜(PVDC膜);聚乙烯醇膜(PVA膜);聚丙烯膜(PP膜);聚酯膜;聚碳酸酯膜(PC膜);聚苯乙烯膜(PS膜);聚丙烯腈膜(PAN膜);乙烯-乙醇醇共聚物膜(EVOH膜);乙烯-甲基丙烯酸共聚物膜(EMAA膜);尼龙膜(NY膜、聚酰胺(PA)膜);玻璃纸、聚酰亚胺膜等。或者通过将该石墨烯分散液分别涂布于这些膜的表面并进行干燥,由此可以得到被该石墨烯类被覆的透明导电膜、高导电性膜、高导热性膜等各种高功能膜。

[0118] 此外,通过将所得到的石墨烯分散液在如下的物质中分散、混合、混炼、干燥、成形等,由此可以得到导电性、导热性、耐热性、强度、破坏韧性、柔软性得到提高的含有该石墨烯类而成的树脂成形体及纤维强化塑料(FRP)等树脂复合材料,该物质为:松脂(松香)、达马树脂、达马树脂、乳香树脂(mastic)、珂巴树脂、琥珀、香脂、天然橡胶等来自植物的天然树脂;虫胶(shellac)、动物胶、龟甲、酪蛋白等来自动物的天然树脂;酚醛树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂、热固性聚酰亚胺等热固性树脂;聚乙烯、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚四氟乙烯、ABS树脂、AS树脂、丙烯酸树脂等热塑性树脂;聚酰胺、尼龙、聚缩醛、聚碳酸酯、改性聚苯醚、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、玻璃纤维强化聚对苯二甲酸乙二醇酯、环状聚烯烃、聚苯硫醚、聚砜、聚醚砜、非晶聚芳

测定。

[0132] 予以说明,表观比重、体积比重、真比重分别与表观密度、体积密度、真密度同义。

[0133] 本说明书中,所谓间隔件及套筒,都是放入石墨制的密闭容器内使用的部件,是指为了使该容器的内壁与煅烧原料不直接接触而插入两者之间的部件。间隔件是指主要从上下方向覆盖煅烧原料的部件,套筒是指主要从侧面覆盖煅烧原料的部件,根据容器的形状,也可能会有未区别两者的意义的情况。

[0134] 平均纤维直径为利用扫描型电子显微镜(SEM)进行观察而测定的值,是对任意30根纤维的平均值。平均纤维长度也为利用同样的观察而测定的值。

[0135] 本说明书中,在将数值的范围表示为例如1200~1900的情况下,若无特别矛盾之处,则是指1200以上且1900以下的含义。

[0136] 实施例

[0137] 以下将举出实施例对本发明进行说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0138] [实施例1]

[0139] (煅烧)

[0140] 以平织的方式织入平均纤维直径20 μ m的酚醛树脂线并制备为基重200g/m²、厚度600 μ m的织布,将所得织布切割为宽度50mm、长度300mm后,在惰性气体气氛中在500、600、700、900、1000、1200 $^{\circ}$ C的各最高到达温度下进行煅烧。按照金属材料的氢定量方法通则(JIS Z2614:1990)对煅烧后的原料的残留氢量进行分析,结果如表1所示。

[0141] (HIP处理)

[0142] 将在各温度下煅烧后的煅烧原料织布装填到由体积密度1.80、开气孔率10%的材质形成的螺旋式(三角形螺旋)的石墨坩埚中,在旋转螺旋式的上盖的同时紧固螺旋,将煅烧原料密闭。将该石墨坩埚装填到热等静压加压装置中后,使用氩气用1小时到达600 $^{\circ}$ C的温度、70MPa的压力,其后以每小时500 $^{\circ}$ C的升温速度加热、加压,升温升压至190MPa的最高到达压力、1500 $^{\circ}$ C的最高到达温度,在最高到达温度和最高到达压力下保持1小时后,降温到室温,并降压,得到试样No.1-(1)~(6)的各目标物。从插入石墨坩埚到将其取出所需要的时间为5~8小时。

[0143] (结果)

[0144] 对上述得到的碳纤维表面进行扫描型电子显微镜观察(SEM)、透射型电子显微镜观察,观察到石墨烯的生成状况,将结果示于表1。如表1所示,在煅烧温度为500 $^{\circ}$ C、残留氢量为18500ppm的情况下,石墨烯的生成状况最显著,随着煅烧温度增高,石墨烯的生成状况变得轻微,在煅烧温度为1200 $^{\circ}$ C、残留氢量为220ppm的情况下,几乎不生成石墨烯。图8示出对试样No.1-(1)的试样表面进行观察所得的SEM。可知维持了酚醛树脂纤维的织布的形态并且转化为碳纤维的织布。图9示出将图8的织布中的各纤维放大后的SEM,图10中示出进一步将各纤维的表面放大后进行观察而得的SEM。在构成织布的碳纤维的表面观察到均匀地密生有石墨烯的状态,可知该碳纤维的最外表面由石墨烯的端部形成。进而,图11中示出将图10中的石墨烯部分放大后的SEM,可知石墨烯独立地从纤维表面以放射状生长而处于相互不接触的独立的状态。图12中示出将图11进一步放大后的高分辨率电子显微镜照片,图13中示出将图12所示的石墨烯部分进一步放大后的倍率30万倍的高分辨率电子显微镜照片。图12中观察到薄的石墨烯的前端如雪茄状卷曲且初看如针状的形态,可知其范德华力

较大。可知图13为可透射加速电压2kv的电子射线且极薄的石墨烯。

[0145] 为了用透射型电子显微镜(TEM)对试样1-(1)的石墨烯部分进行观察,将试样浸渍到异丙醇中并在24kHz的频率下进行20分钟超声波处理,使石墨烯部分从碳纤维游离。将所得到的石墨烯的分散液滴加到TEM观察用的微栅中,制备成观察用试样。图14中示出石墨烯部分在低倍率下的TEM,可知薄的石墨烯部分和其前端卷为雪茄状而呈现出表观上较粗的针状的状态。图15中示出将该雪茄状的石墨烯前端部分放大后观察到的TEM。从图15的石墨烯前端部的晶格像可知:石墨烯的层叠数为6层,厚度约为2nm。

[0146] [表1]

[0147] 表1

[0148]

试样No.	煅烧		HIP处理		石墨烯生成状况
	煅烧温度(°C)	残留氢量(ppm)	最高到达温度(°C)	最高到达压力(MPa)	
1-(1)	500	18500	1500	190	显著生成
1-(2)	600	10100	1500	190	显著生成
1-(3)	700	5500	1500	190	生成
1-(4)	900	1000	1500	190	生成
1-(5)	1000	500	1500	190	略微生成
1-(6)	1200	220	1500	190	不生成

[0149] [实施例2]

[0150] 将与实施例1同样地得到的织布切割为宽度50mm、长度300mm后,在惰性气体气氛中在600°C的各最高到达温度下进行煅烧。除将HIP处理中的最高到达温度设定为1200°C或1300°C、将最高到达压力设定为90MPa以外,与实施例1同样地对煅烧后的煅烧原料织布进行HIP处理,得到试样No.2-(1)~(2)的目标物。

[0151] (结果)

[0152] 对目标物的纤维表面进行扫描型电子显微镜观察(SEM),观察到石墨烯的生成状况。SEM观察的结果为:在最高到达温度为1200°C的试样(试样No.2-(1))中,生成了微小的石墨烯,在最高到达温度为1300°C的试样(试样No.2-(2))中,致密地生成了微小的石墨烯。图16、图17示出试样No.2-(1)的纤维表面的SEM,石墨烯的形状小于500nm。图18、图19示出试样No.2-(2)的纤维表面的SEM,石墨烯的形状小于1000nm。

[0153] [表2]

[0154] 表2

[0155]

试样 No.	煅烧		HIP处理		石墨烯生成状况
	煅烧温度 (°C)	残留氢量 (ppm)	最高到达温度 (°C)	最高到达压力 (MPa)	
2-(1)	600	10100	1200	190	生成微小的石墨烯
2-(2)	600	10100	1300	190	显著生成微小的石墨烯

[0156] [实施例3]

[0157] 将与实施例1同样地制备出的织布切割为宽度50mm、长度300mm后,在惰性气体气氛中在600°C的最高到达温度下进行煅烧。除将HIP处理中的最高到达温度设定为1400°C以外,与实施例1同样地对煅烧后的煅烧原料织布进行HIP处理,得到试样No.3-(1)的目标物。

[0158] (结果)

[0159] 对上述目标物的纤维表面进行扫描型电子显微镜观察(SEM),观察到石墨烯的生成状况。图20、图21示出其纤维表面的SEM,与实施例1的试样No.1-(1)同样地密生有石墨烯,比较而言,石墨烯前端卷曲为雪茄状、且如将纸卷曲成的纸捻那样前端如针般尖锐的石墨烯卷筒大量地生成。

[0160] [表3]

[0161] 表3

[0162]

试样 No.	煅烧	HIP处理		石墨烯生成状况
	煅烧温度 (°C)	最高到达温度 (°C)	最高到达压力 (MPa)	
3-(1)	600	1400	190	显著生成

[0163] [实施例4]

[0164] 使用表4所示的各种树脂纤维(即,长纤维、短纤维、捻线、平织布、缎纹织布、斜纹织布、无纺布、以及由该树脂纤维与碳纤维的混纺线形成的平织布),进行与实施例3同样的处理。

[0165] (结果)

[0166] 任一实施例中均生成维持作为原料的酚醛树脂的形态、并且最外表面由石墨烯的端部形成的本发明的碳纤维。

[0167] [表4]

[0168] 表4

[0169]

试样 No.	原料		平均纤维 直径 (μm)	平均纤维 长度 (mm)	石墨烯生 成状况
	有机化合物	形态			
4-(1)	酚醛树脂	长纤维	18	100	生成
4-(2)	酚醛树脂	长纤维	30	200	生成
4-(3)	酚醛树脂	短纤维	18	0.2	生成
4-(4)	酚醛树脂	短纤维	25	0.5	生成
4-(5)	酚醛树脂	短纤维	35	0.4	生成
4-(6)	酚醛树脂	捻线(捻数: 100)	14	1000	生成
4-(7)	酚醛树脂	平织布 (宽度: 100mm, 长度: 300mm) (基重: 220g/m ²)	35		生成
4-(8)	酚醛树脂	缎纹织布 (宽度: 100mm, 长度: 300mm) (基重: 290g/m ²)	14		生成
4-(9)	酚醛树脂	斜纹织布 (宽度: 100mm, 长度: 300mm) (基重: 300g/m ²)	14		生成
4-(10)	酚醛树脂	无纺布 (宽度: 100mm, 长度: 200mm) (基重: 120g/m ²)	20		生成
4-(11)	丙烯酸树脂	捻线(捻数: 200) (不熔化处理品)	30	1500	生成
4-(12)	酚醛树脂	由碳纤维与酚醛树脂纤维的混 纺线形成的平织布 (基重: 230g/m ²)	20		生成

[0170] 予以说明,上述试样No.4-(11)的原料中的“不熔化处理”是指:为了使聚丙烯腈树脂在煅烧的阶段不熔融,而预先以200~300°C的温度在大气中进行加热,向树脂的化学结构中引入氧基等的处理。

[0171] [实施例5]

[0172] (石墨烯分散液的制备)

[0173] 采取实施例1的试样No.4-(3)中得到的本发明的碳纤维5g,将其浸渍于1升的2-丙醇溶液中。然后,对含有该碳纤维的溶剂以24kHz的频率施加2小时的超声波处理,使石墨烯游离、分散在溶剂中后,使用孔径25 μm 的不锈钢制网过滤该混液,将石墨烯游离后的碳纤维滤取到该网上,同时得到作为滤液的石墨烯分散液(1)。予以说明,使用不锈钢制网的过滤所需要的时间为3分钟左右。

[0174] 除使用孔径102 μm 的不锈钢制网以外,与上述同样地对实施例1的试样No.4-(7)中得到的本发明的碳纤维进行处理,得到作为滤液的石墨烯分散液(2)。予以说明,使用不锈钢制网的过滤所需要的时间为3分钟左右。

[0175] (石墨烯的定量)

[0176] 为了对分散于石墨烯分散液(1)和(2)中的石墨烯量进行定量分析,而分别采取100ml分散液到铝制的杯中后,将该铝制杯载置到设定为70°C的热板上,用24小时使溶剂蒸

发。用精密电子天平称量供于该定量分析前和溶剂蒸发后的铝制杯的重量,由此计算出分散在溶剂中的石墨烯量。此外,用场致发射型电子显微镜(FE-SEM)观察溶剂蒸发后的铝杯内部的石墨烯残渣,对石墨烯的纯度进行评价。结果如表5所示。

[0177] [表5]

[0178] 表5

[0179]	分散液的制备中使用的碳纤维			石墨烯	
	试样 No.	形态	长径比	分散量 (mg/ml)	纯度
石墨烯分散液(1)	4-(3)	短纤维	11.1	0.21	良好
石墨烯分散液(2)	4-(7)	平织布	100以上	0.15	良好

[0180] 图22中示出在石墨烯分散液(1)的制备工序中残留在孔径25 μ m的不锈钢制网上的碳纤维的FE-SEM,观察到石墨烯游离后的碳纤维被有效地滤取到网上的状态。图23中示出对石墨烯分散液(1)蒸发溶剂后的石墨烯残渣的FE-SEM。此外,图24为其放大图。未确认到石墨烯游离后的碳纤维、无定形碳等副产物,而仅确认到石墨烯蒸发干固后的状态,可以确认为良好的石墨烯纯度。

[0181] [实施例6]

[0182] (本发明的碳纤维的制备)

[0183] 使用实施例1的试样No.4-(3)中得到的本发明的碳纤维、和按照使长径比分别为“5.6”、“2.8”和“1.7”的方式变更了作为原料的“酚醛树脂的短纤维”的长度后的原料,除此以外与实施例1的试样No.4-(3)同样地进行处理,制造出碳纤维(试样No.6-(1)~(3))。

[0184] (石墨烯分散液的制备)

[0185] 使用上述得到的碳纤维,与实施例5同样地进行处理,制备成石墨烯分散液(3)~(5)。

[0186] (石墨烯的定量)

[0187] 与实施例5同样地对分散于各石墨烯分散液的石墨烯量进行定量分析。结果如表6所示。予以说明,将石墨烯分散液(1)的结果一并记入表6。

[0188] [表6]

[0189] 表6

[0190]

	原料	分散液的制备中使用的碳纤维				石墨烯	
	有机化合物	试样 No.	平均纤维直径 (μm)	平均纤维长度 (μm)	长径比	石墨烯 (mg/ml)	纯度
石墨烯分散液(1)	酚醛树脂	4-(3)	18	200	11.1	0.21	良好
石墨烯分散液(3)	酚醛树脂	6-(1)	18	100	5.6	0.18	良好
石墨烯分散液(4)	酚醛树脂	6-(2)	18	50	2.8	0.15	良好
石墨烯分散液(5)	酚醛树脂	6-(3)	18	30	1.7	0.005	—

[0191] 从表6可知,在使用长径比直至低至2.8的树脂纤维的情况下,石墨烯分散液中的石墨烯分散量均较多,可以得到良好的石墨烯纯度,但在长径比为1.7时,无法使分散液的制备中使用的碳材料(试样No.6-(3))充分浸渍于作为溶剂的2-丙醇。认为这是因为:在这种长径比小时的结果是所生成的碳材料中大量存在闭气孔,由此该碳材料浮游在溶液表面附近。若想要由这样的碳材料制备石墨烯分散液,则已无法在不进行材料的粉碎处理的情况下得到充分的超声波处理效果。在未实施粉碎处理的石墨烯分散液(5)的情况下,石墨烯分散量为0.005mg/ml这样的极低的值。从这些结果可知,理想的是使作为原料使用的有机化合物的长径比大致为2.5以上。

[0192] 产业上的可利用性

[0193] 利用本发明的制造方法得到的碳纤维可以适合使用在如下用途中,所述用途为:用于形成透明挠性导电膜的透明导电材料;用于形成智能手机等的散热片的高散热、导热材料;印刷电子用途中的导电性墨液;用于形成半导体墨液的导电性材料、半导体材料;锂离子电池、锂离子电容器、燃料电池、以及一次电池、二次电池等的电极中添加的导电性添加材料;燃料电池的气体扩散层;活性氧的还原等中使用的催化剂材料;场致发射显示器(FED)、X射线管等的电极;隧道显微镜的探针等。

[0194] 符号说明

[0195] 1坩埚盖部

[0196] 1a坩埚盖部的外周部

[0197] 2坩埚主体

[0198] 2a坩埚主体的上部的内壁

[0199] 3煅烧原料

[0200] 4间隔件

[0201] 5套筒

[0202] 6碳纤维

[0203] 7最外表面

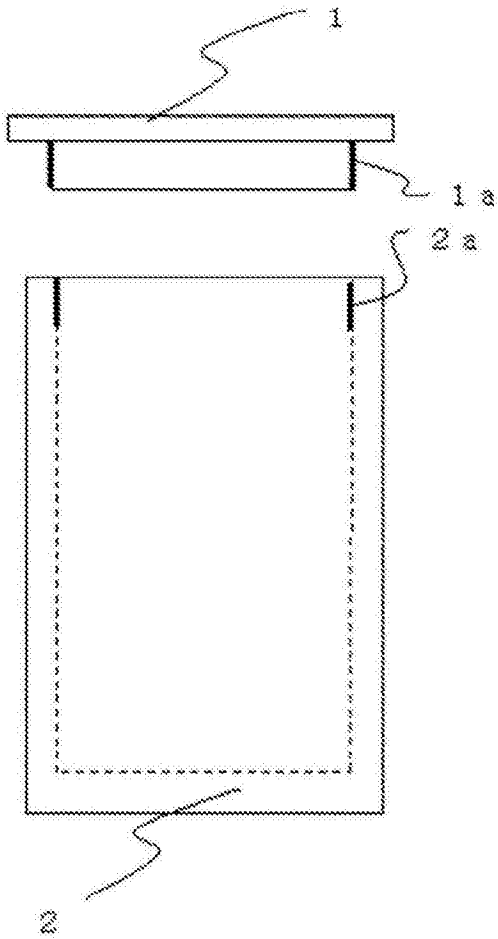


图1

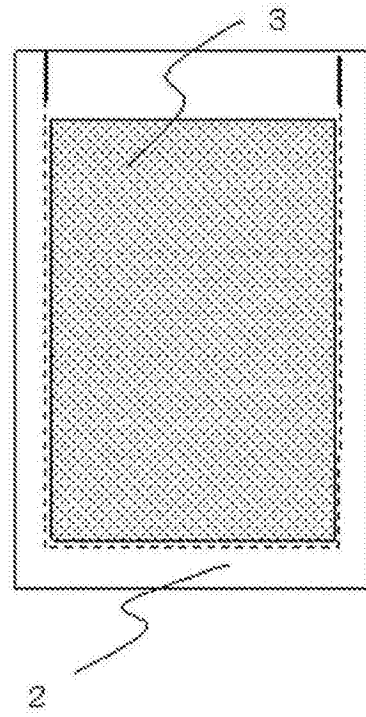


图2

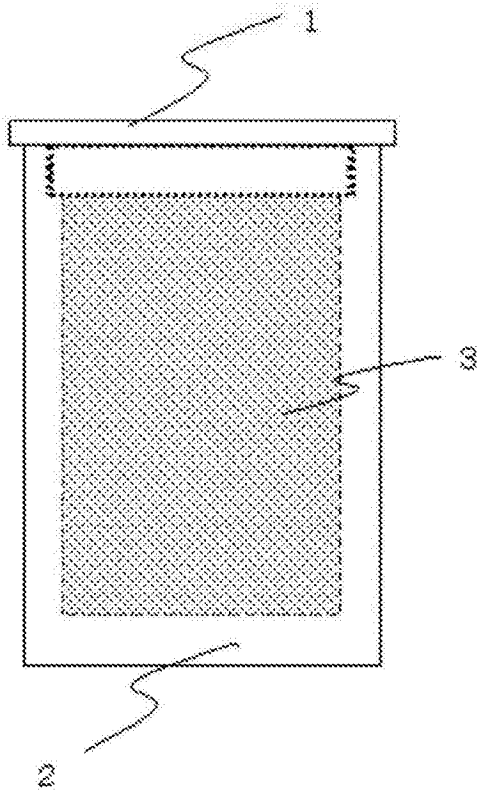


图3

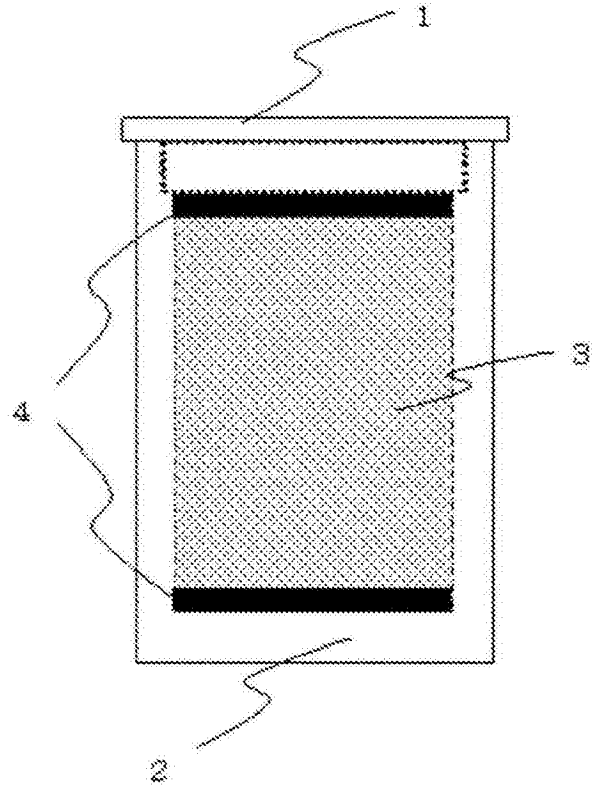


图4

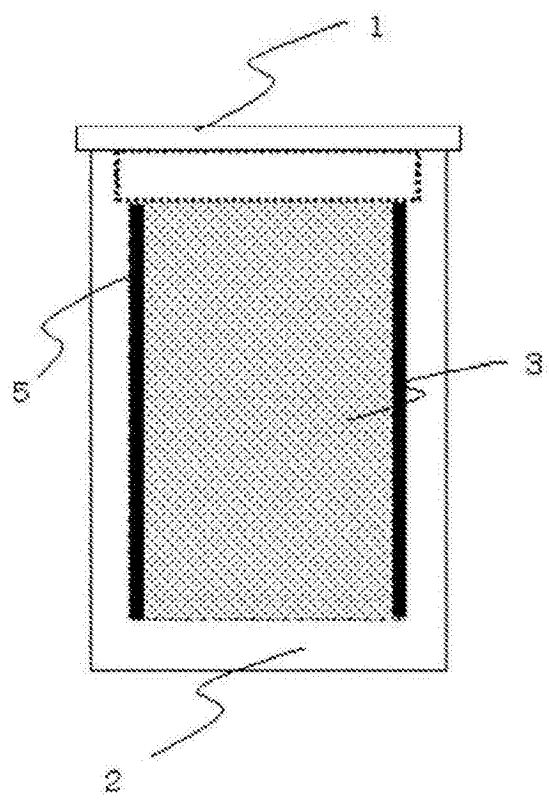


图5

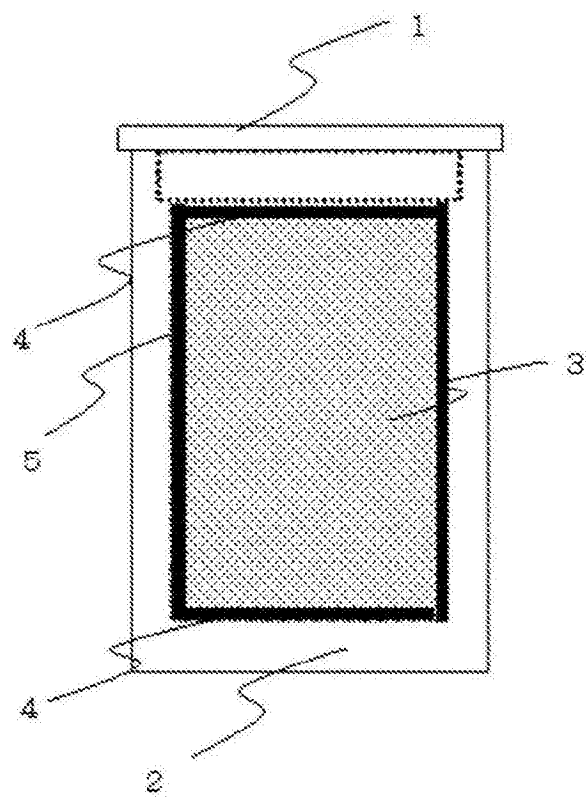


图6

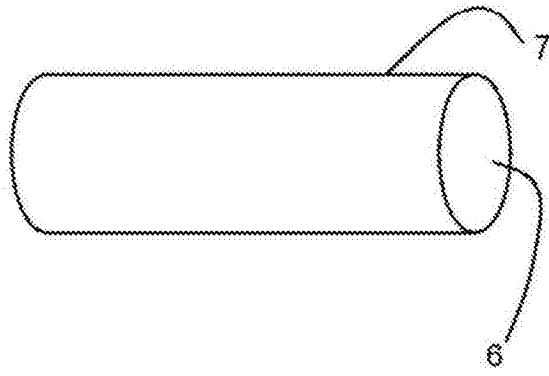


图7

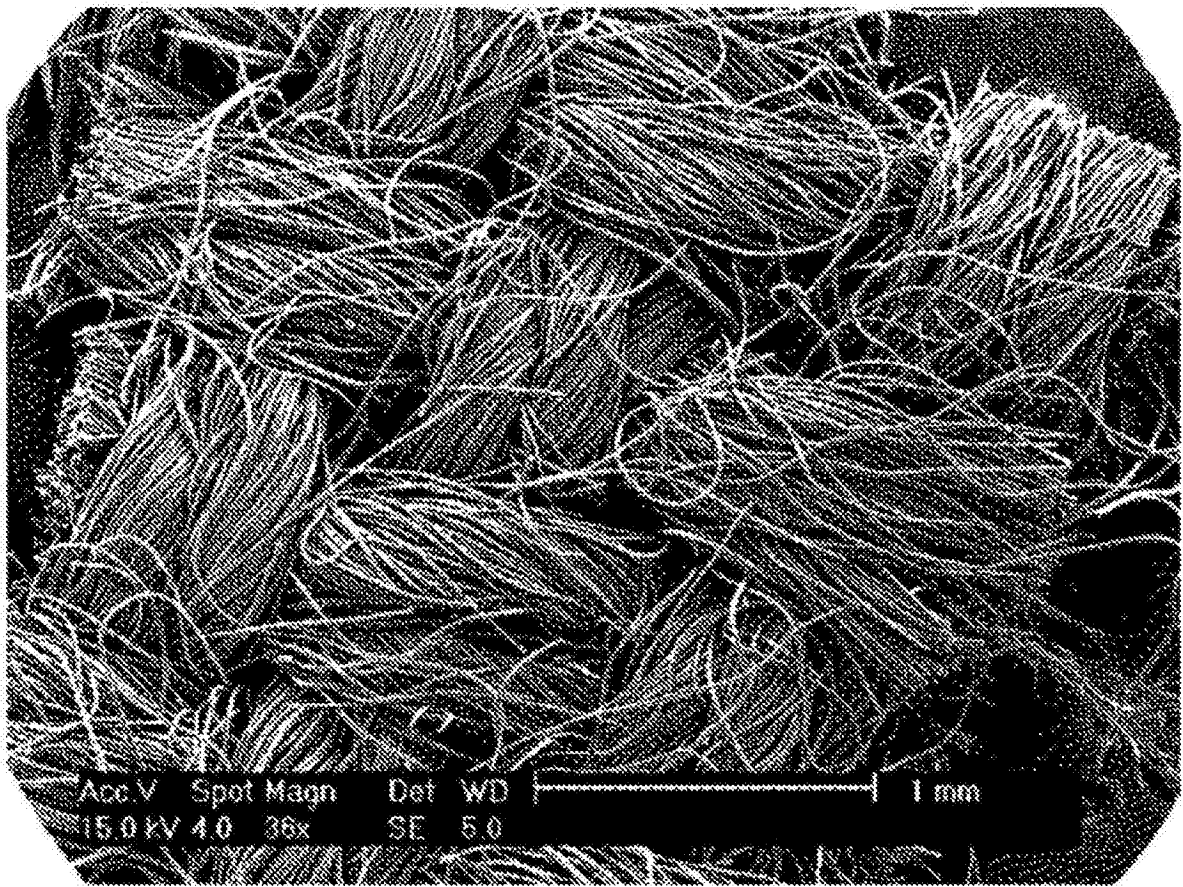


图8

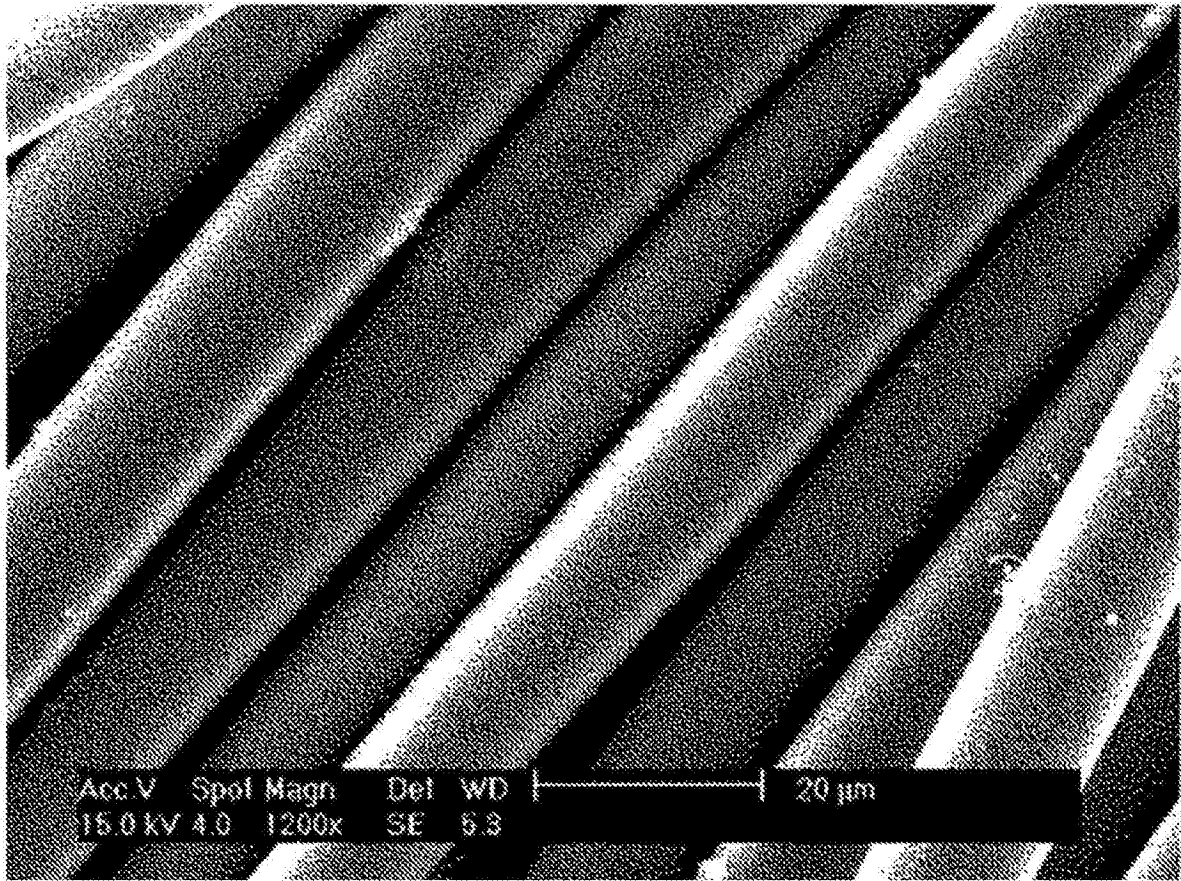


图9

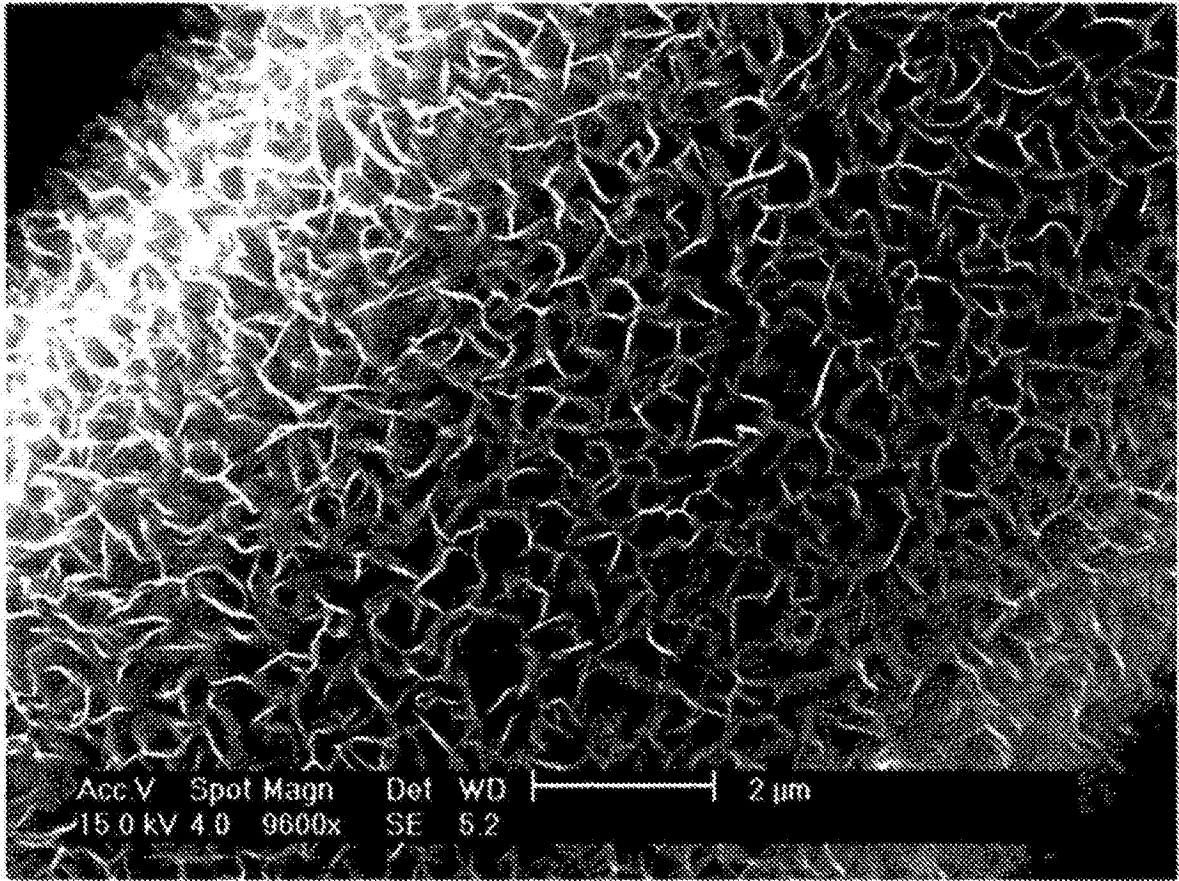


图10

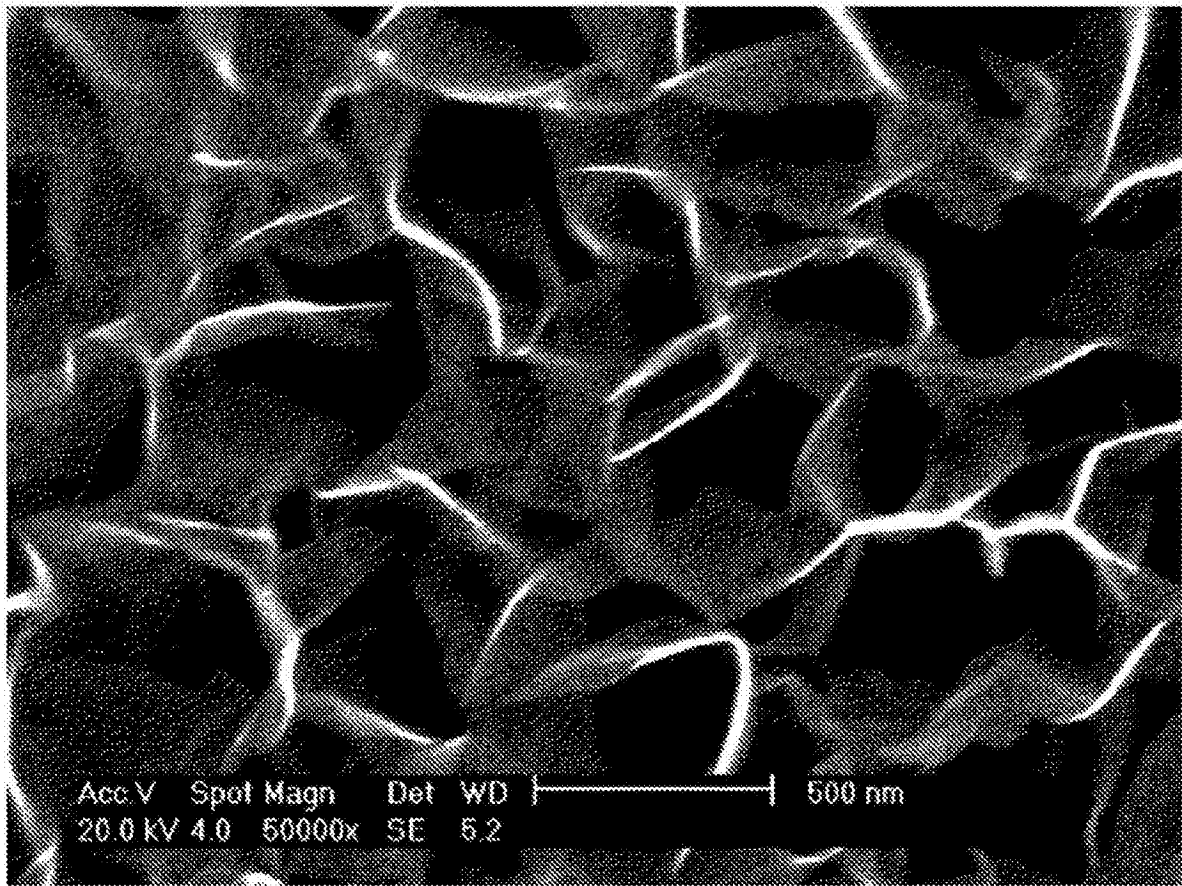


图11

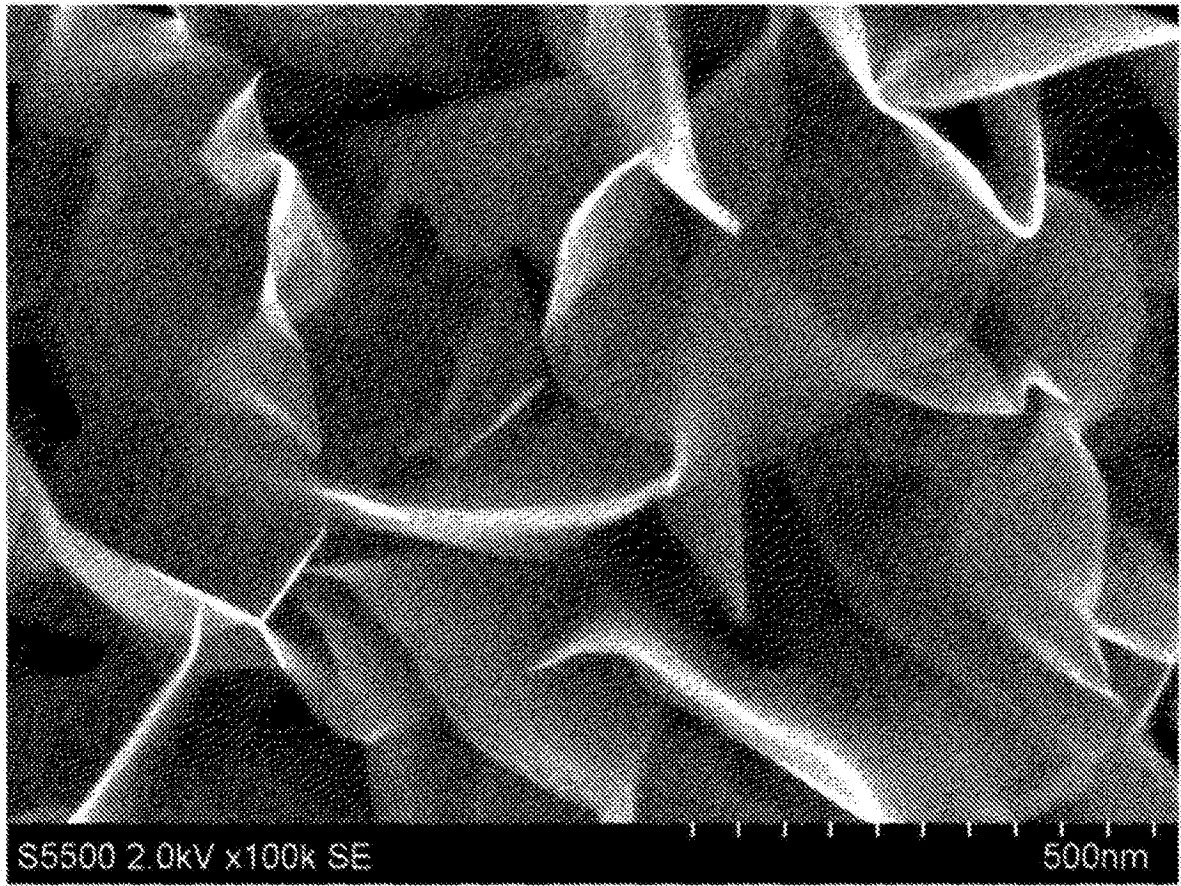


图12

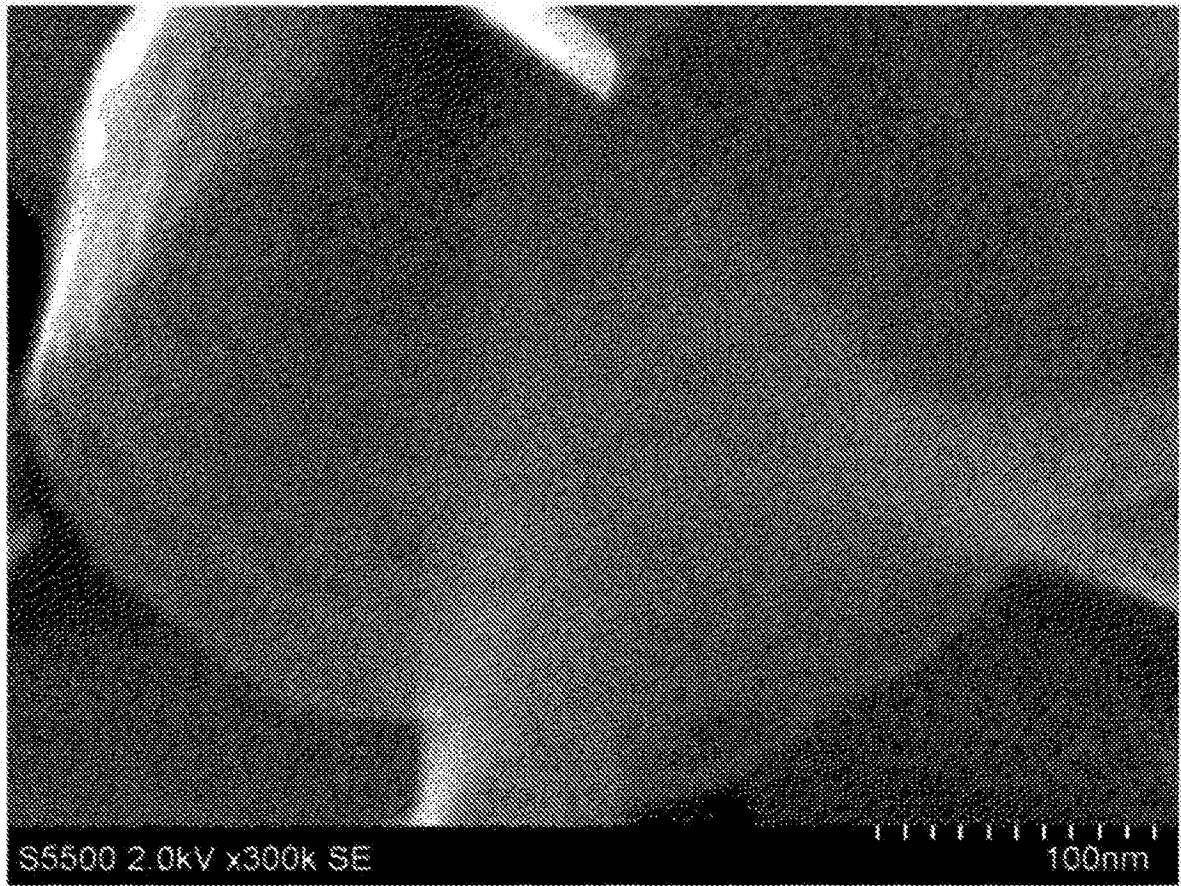


图13

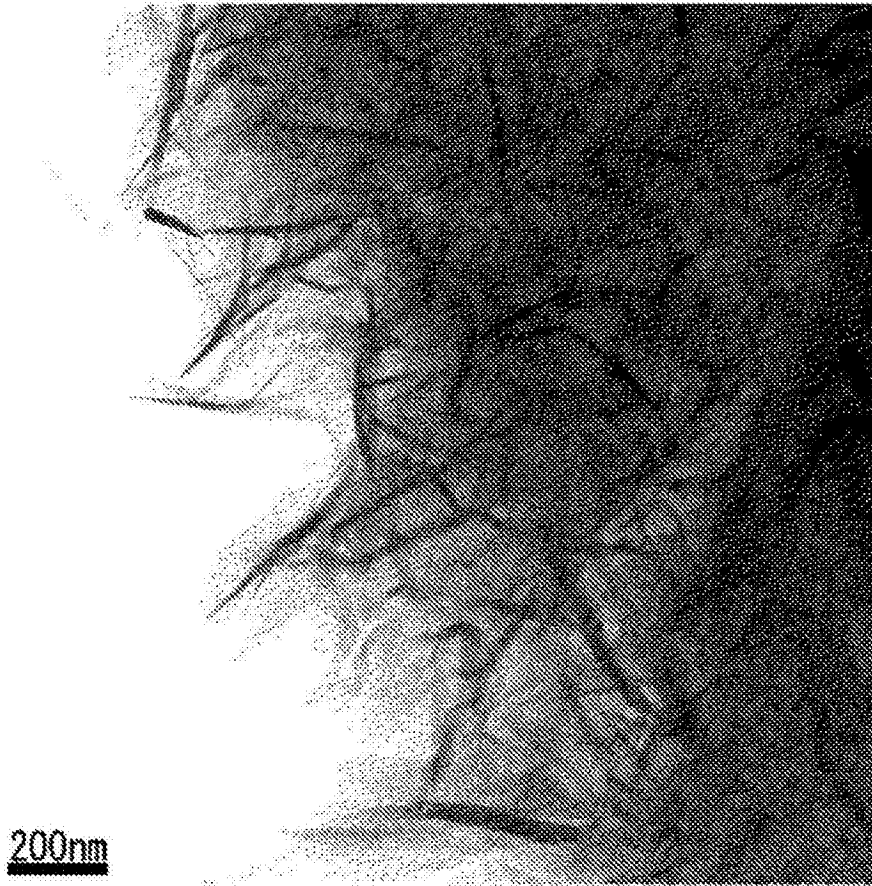


图14

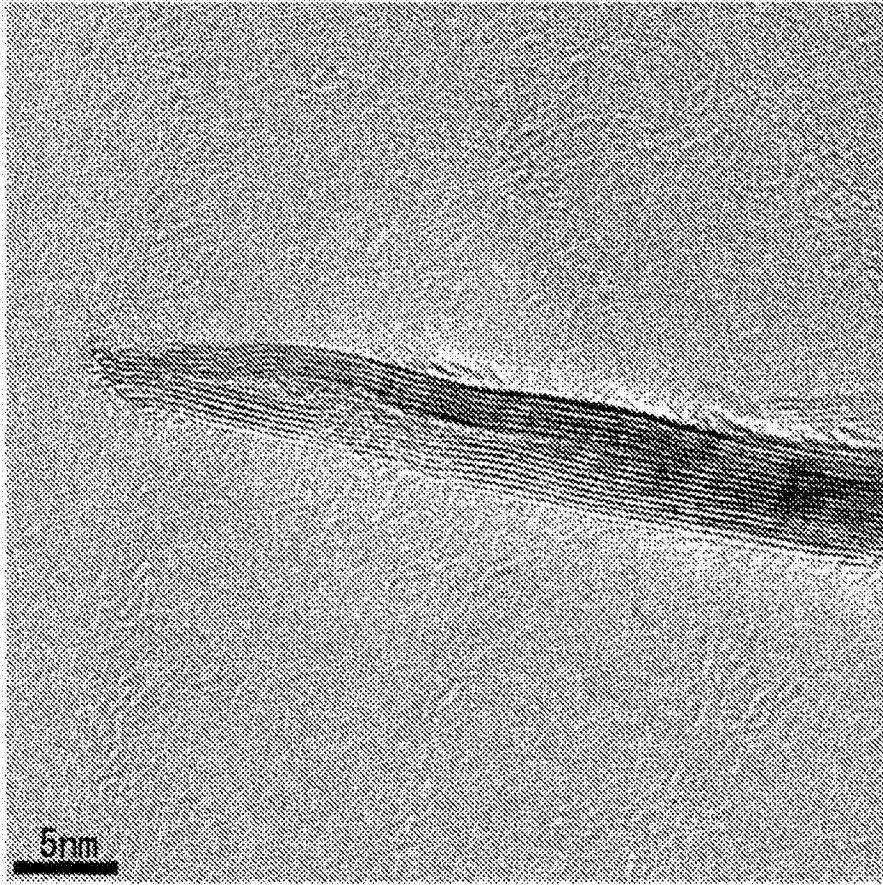


图15

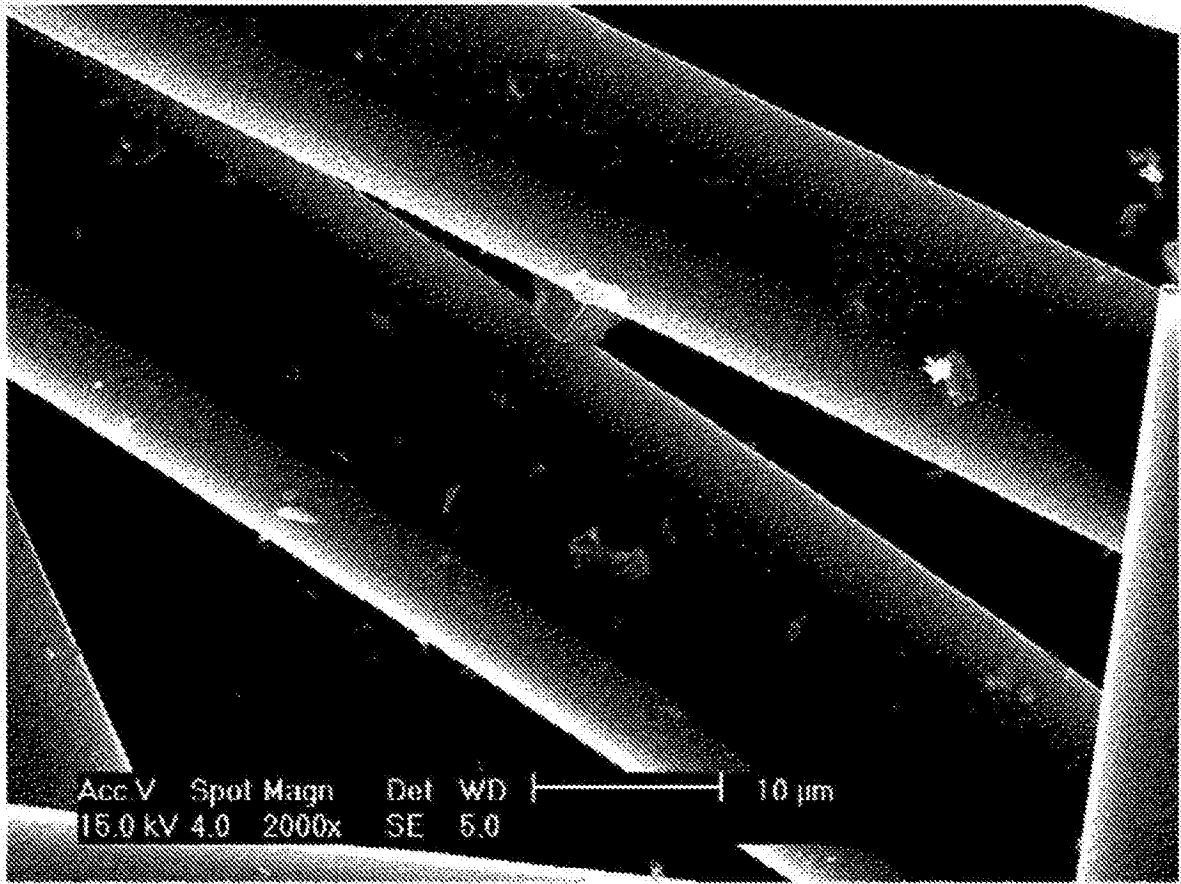


图16

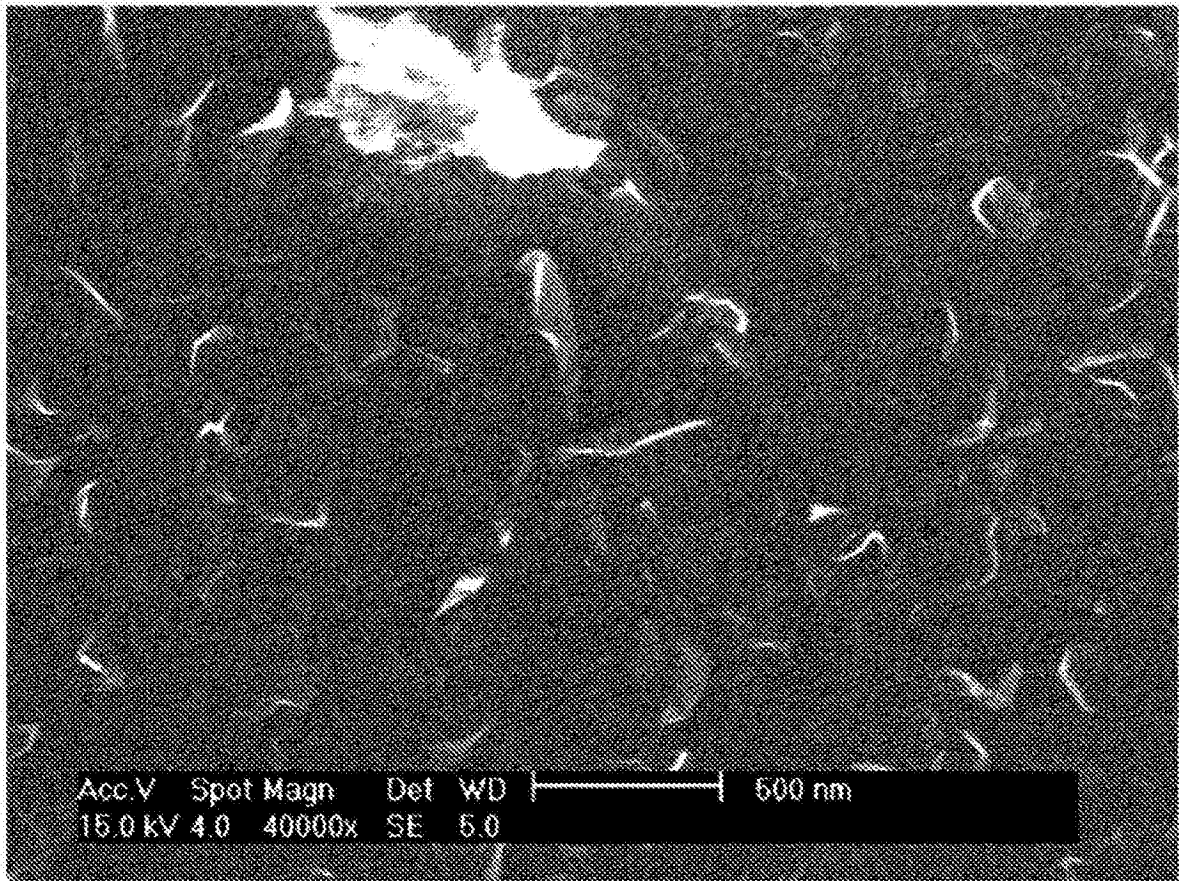


图17

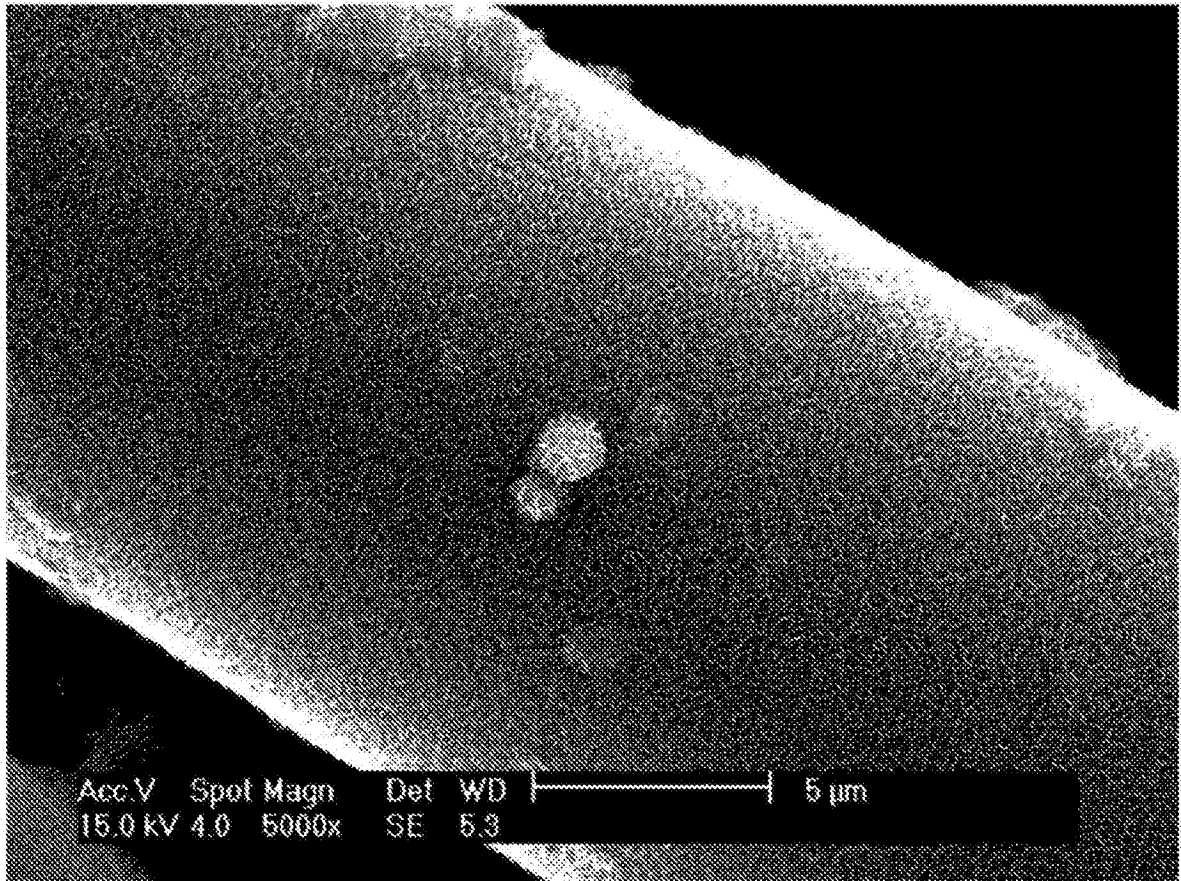


图18

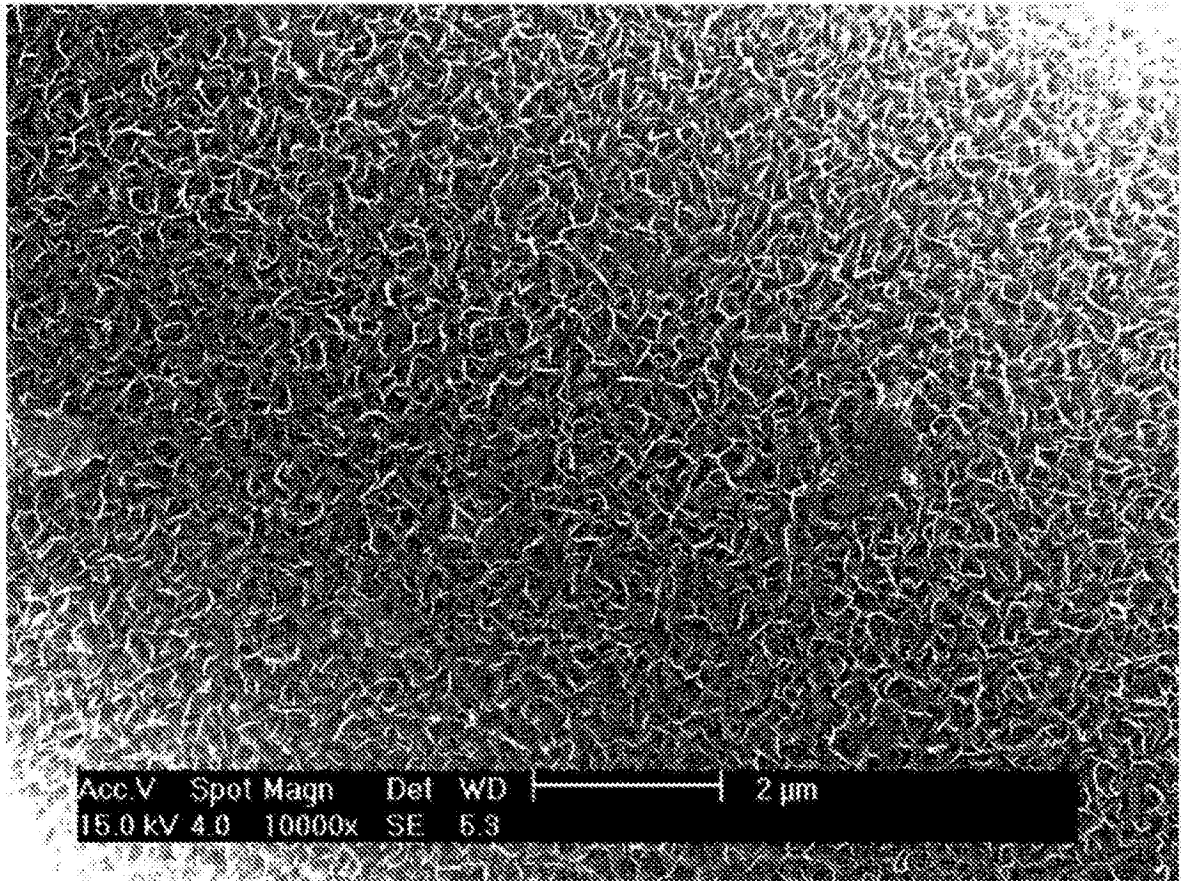


图19

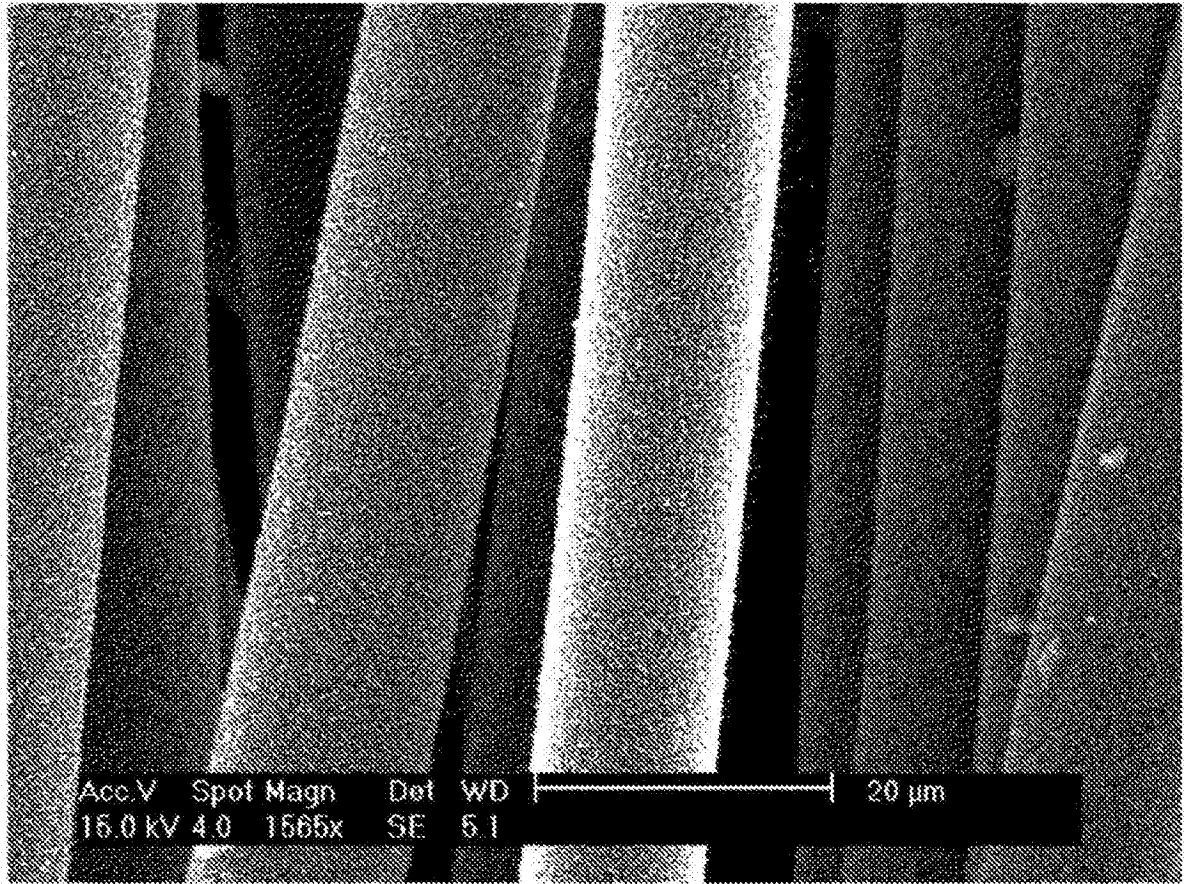


图20

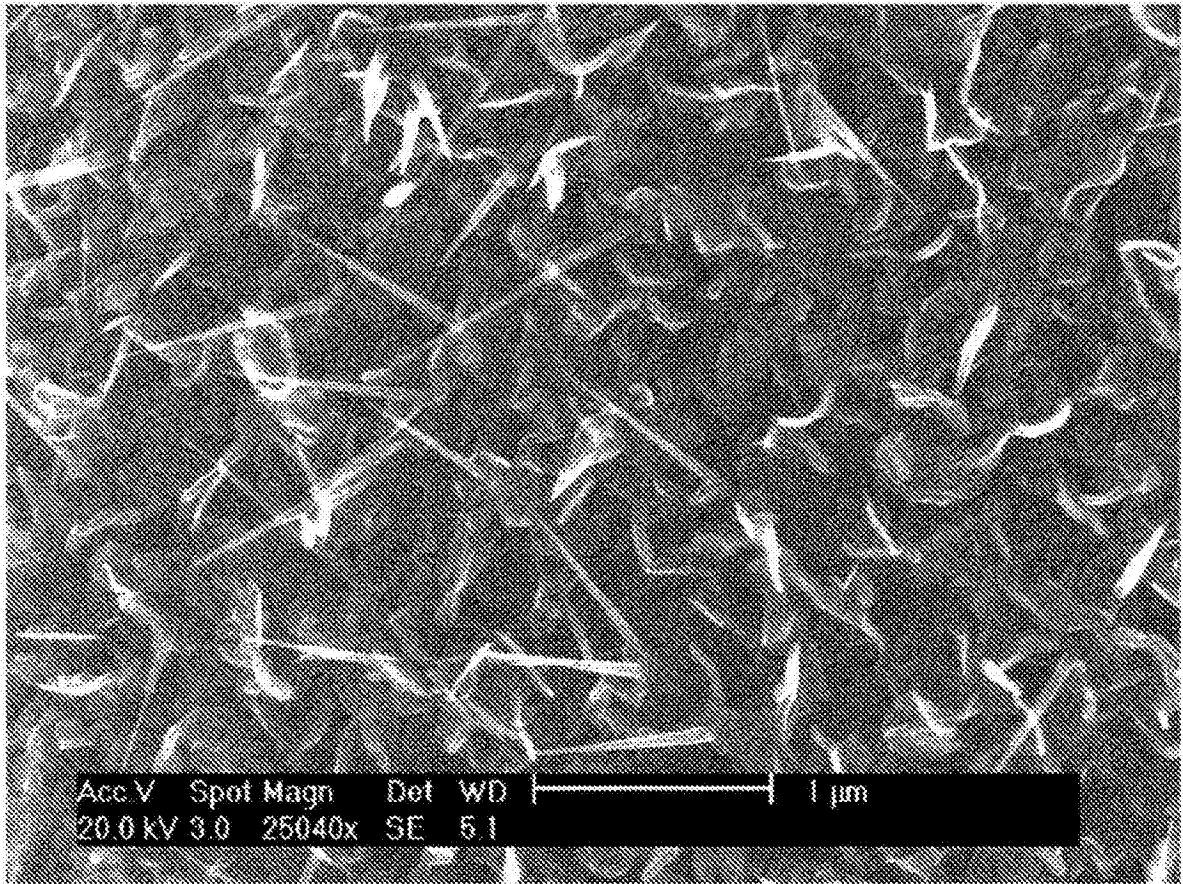


图21

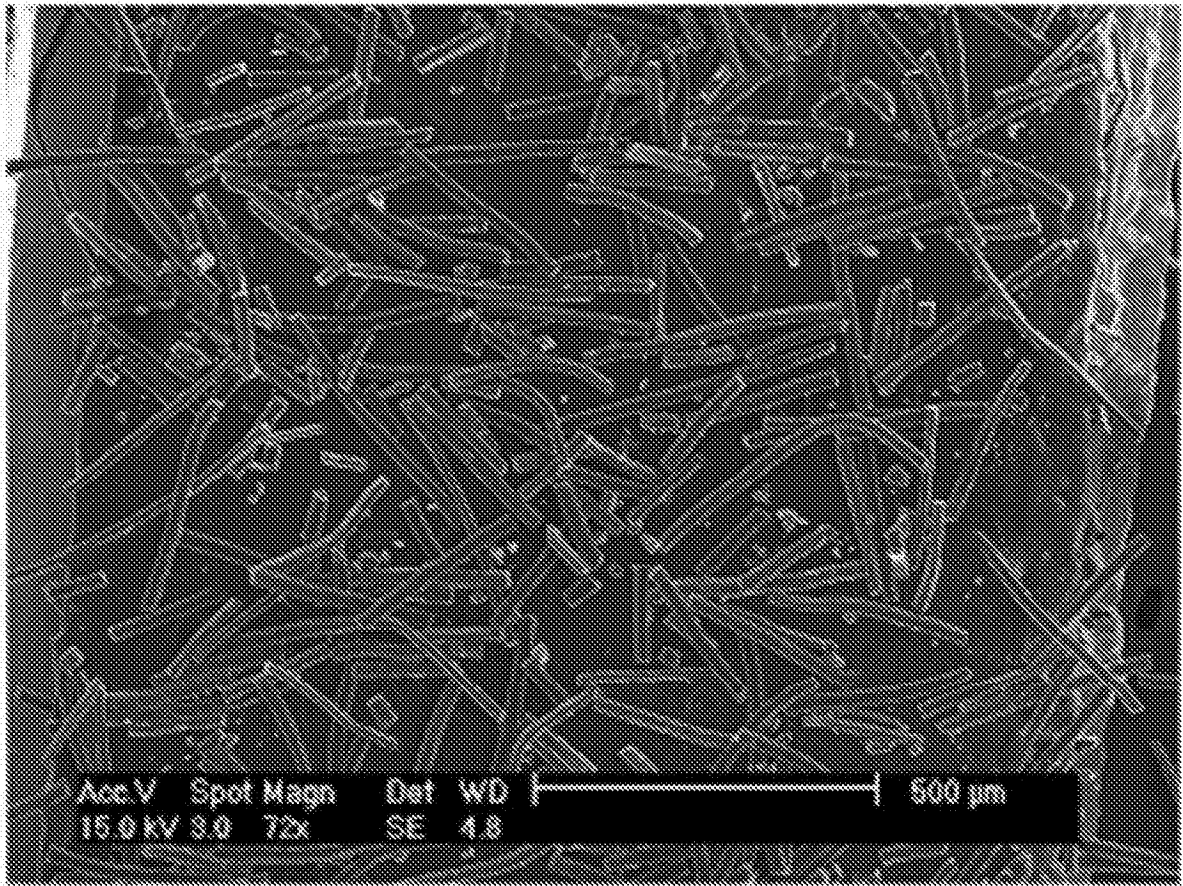


图22

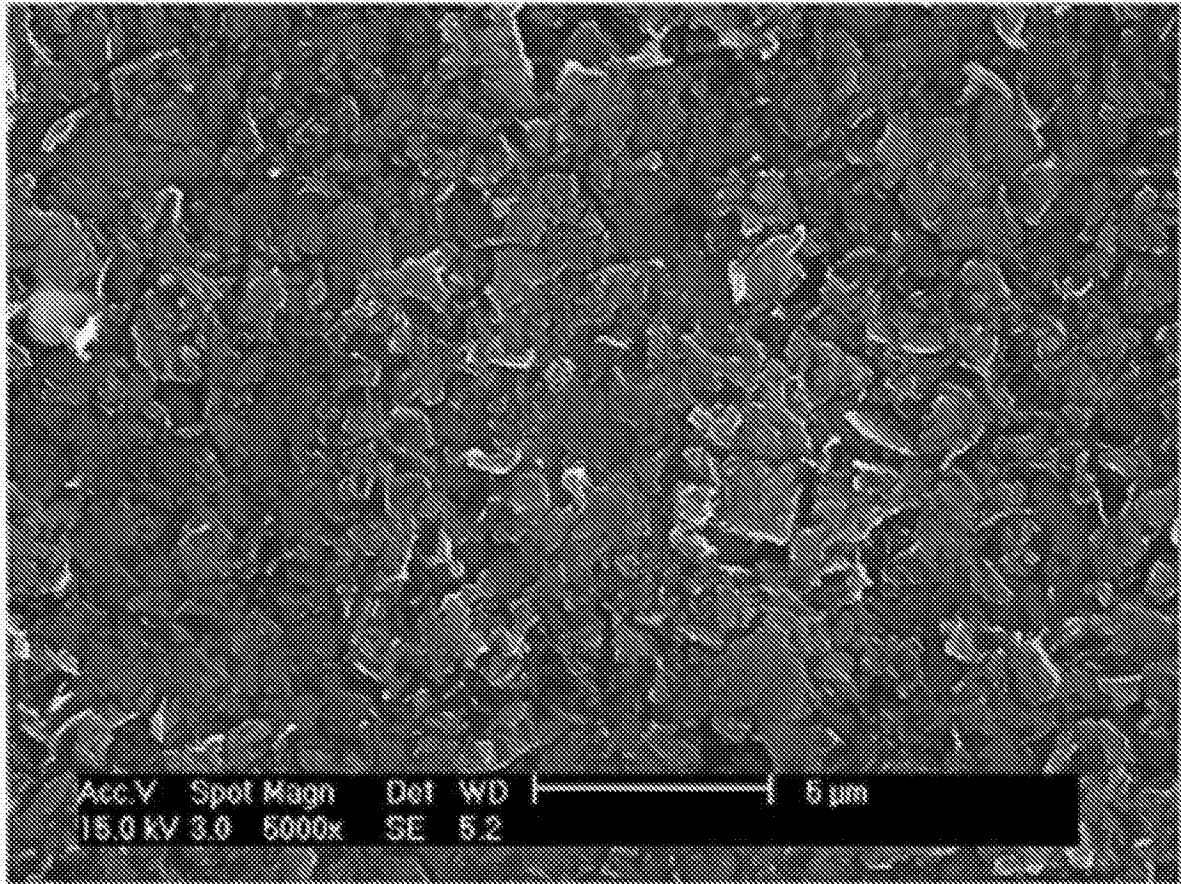


图23

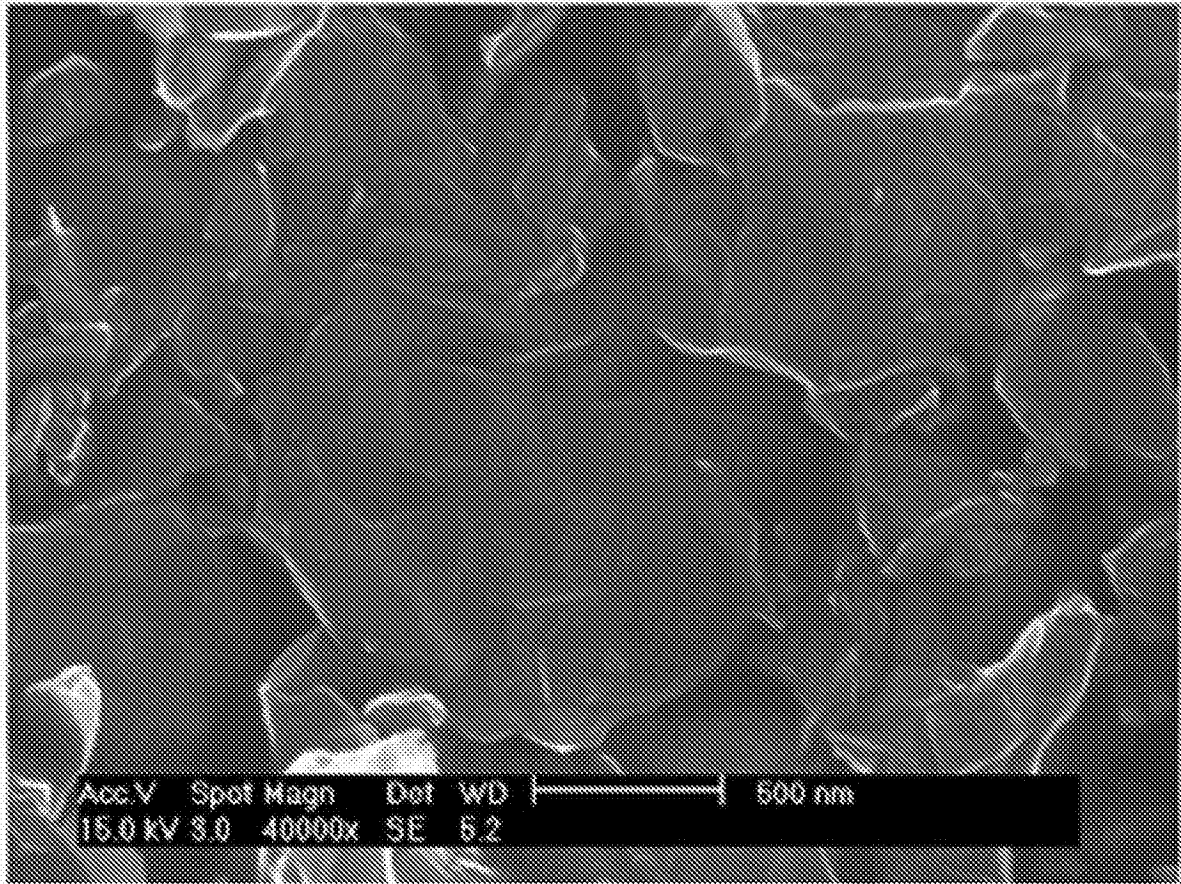


图24