I508916

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I508916 B**

(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：102142004 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 11 月 19 日

(51)Int. Cl.： *C01B31/04 (2006.01)* *D01F9/14 (2006.01)*
B01J19/10 (2006.01)

(30)優先權：2013/04/19 日本 2013-088359

(71)申請人：創業發展聯盟技術有限公司 (日本) INCUBATION ALLIANCE, INC. (JP)
日本

(72)發明人：村松一生 MURAMATSU, KAZUO (JP)

(74)代理人：洪澄文

(56)參考文獻：

CN 102414125A CN 102448880A
CN 102791628A JP 2012-188790A

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：24 共 51 頁

(54)名稱

碳纖維及其製造方法

CARBON FIBER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(57)摘要

本發明係關於可適合使用於作為形成透明可撓性導電膜用之透明導電材料等之碳纖維的製造方法，更詳而言之，係最表面以石墨烯(graphene)的端部構成而成之碳纖維的製造方法，包含將有機化合物的纖維，以包含殘留氫的方式煅燒步驟，以及將煅燒後的有機化合物的纖維，封入以耐熱材料構成之密閉容器，與該容器一起使用經加壓之氣體環境之熱均壓加壓(hot isostatic pressing)處理步驟，熱均壓加壓處理之最高到達溫度為 1000℃至 2000℃之製造方法，以及關於經由該製造方法所得之碳纖維。

The present invention relates to a method for producing a carbon fiber that can be suitably used as a transparent conductive material for forming transparent flexible conductive films and the like, more particularly, to a method for producing a carbon fiber having an outermost surface comprising edges of graphenes, and to a carbon fiber produced by the production method. The production method comprises a step of pre-baking fibers of an organic compound so as to contain remaining hydrogen, and a step of putting the pre-baked fibers of the organic compound in a sealed vessel made of a heat resistant material and subjecting the pre-baked fibers together with the vessel to hot isostatic pressing treatment using a compressed gas atmosphere, wherein the maximum ultimate temperature in the hot isostatic pressing treatment is 1000 to 2000℃.

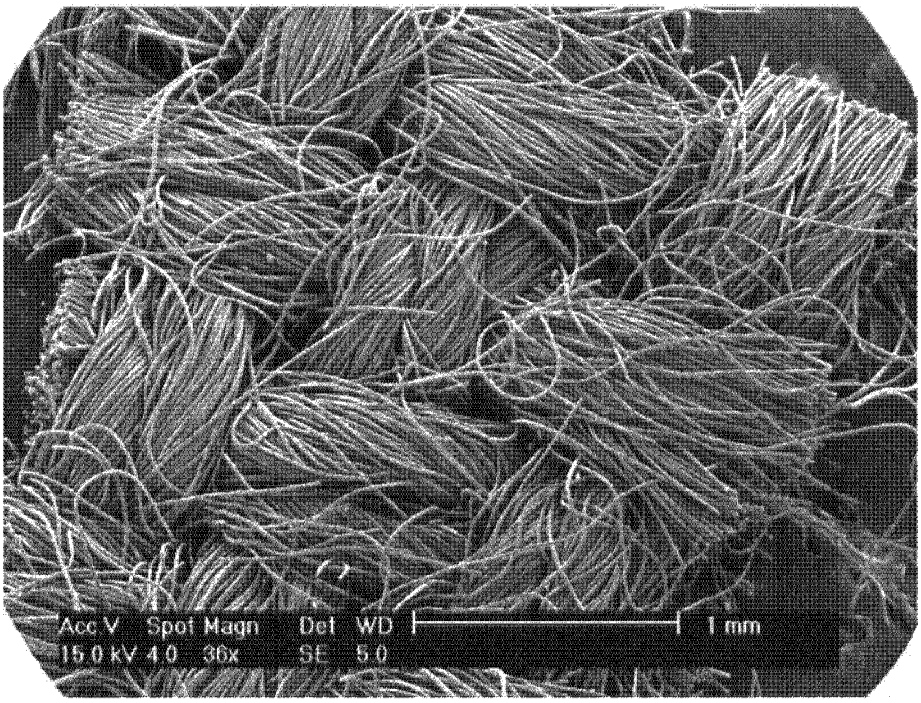


圖 8

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

碳纖維及其製造方法/CARBON FIBER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係關於可適合使用於形成透明可撓性導電膜用之透明導電材料；形成智慧手機等之散熱片用之高散熱、傳熱材料；可印刷電子(printable electronic)用途之導電性印墨；形成半導體印墨用之導電性材料、半導體材料；添加至鋰離子電池、鋰離子電容器、燃料電池、其他的一次電池、二次電池等之電極的導電性添加材料；燃料電池的氣體擴散層；活性氧的還原等所使用之觸媒材料；場發射顯示器(FED)、X射線管等之電極；穿隧顯微鏡(Tunneling Microscopy)的針等的碳纖維，更詳而言之，係關於包含石墨烯而成之碳纖維，以及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 以往，作爲石墨烯之構成要素之碳材料的製造方法，有帶剝離法(非專利文獻1及2)、溶劑抽出法(非專利文獻3)、基板法(非專利文獻4及5)、昇華法(非專利文獻6、7及8)等各種方法。

【0003】 (帶剝離法)

於石墨貼附黏著帶，藉由拉剝抽出薄片狀的石墨。於黏著帶經剝離的階段單以薄片狀的石墨接著至帶面，附著至帶面者

具有至少數十層的積層數，呈現黑灰色且爲光不穿透的狀態。經接著至黏著帶的黏著面之薄片狀的石墨，經壓著至由適當厚度的熱氧化膜所形成之矽晶圓表面後，拉剝黏著帶，作爲各種積層數的石墨烯之薄片狀的石墨僅部份轉寫至熱氧化膜表面。此方法由於可以良好結晶性獲得比較大形狀的石墨烯，雖然適合作爲解析石墨烯的結晶構造及電子性質用之樣品調製方法，但作爲工業上的石墨烯的製造方法係生產性顯著爲低。

【0004】 (溶劑抽出法)

天然石墨及人造石墨等石墨材料基本上爲多結晶材料，其構造中存在以多數的材料缺陷所連結的形態之各種積層數的石墨構造。溶劑抽出法係將存在於該等材料中之石墨烯部分於有機溶劑中藉由施加超音波等而抽出的方法。藉由使用之石墨材料的結晶性，雖可得各種形態的類石墨烯的薄片，但其大半爲薄片狀的結晶子經剝離、游離的狀態。因此，具有微米等級的形狀者，其積層數成爲大約20層以上的多層，數層的積層數者成爲次微米的形狀，可抽出大形狀且積層數少的石墨烯的可能性(probability)低。

【0005】 (基板法)

基板法雖與奈米碳管的製造方法相同，但於熱CVD反應中使用過渡金屬作爲觸媒時，碳固溶於金屬中，析出時利用共晶反應。使用Ni、Fe等基板時，藉由於1000℃前後使熱CVD反應而可於基板表面使石墨烯析出。開發當初雖然主要使用Ni，但現在多數爲可使碳幾乎不固溶而吸附於表面之Cu作爲基板而合成。基板法中，於銅箔的表面使石墨烯成膜後，塗覆丙烯

酸系樹脂，藉由使其硬化而將石墨烯固定至丙烯酸矽樹脂內面，藉由酸完全溶解銅箔，可作成經固定有多數的石墨烯小片的丙烯酸系樹脂。石墨烯轉寫至PET膜等各種基材的情況，於經固定至丙烯酸系樹脂膜的石墨烯重疊各種基材，藉由熱壓機等加熱加壓時作成丙烯酸系樹脂膜/石墨烯/基材的積層品，以丙酮等去除丙烯酸系樹脂。以該方法於實驗層級雖可比較容易地試作包含單層的數層石墨烯轉寫材料，但取出所合成之石墨烯時必須完全溶解基材的金屬等，作爲工業上的手法爲煩雜的。

【0006】 (昇華法)

單結晶SiC晶圓於1600℃前後加熱時，藉由自表面選擇性地昇華Si原子，C原子再排列而形成石墨烯層。絕緣性的基板的表面可直接形成石墨烯時，由於藉由層數調控或摻雜等實現禁止帶(band gap)，正研究作爲感應器或高速轉換裝置等，裝置構造中的石墨烯形成技術。另一方面，剝離所生成之石墨烯爲困難的，並不適於石墨烯材料其本身之製造方法。

【0007】 然而，爲了將所得石墨烯活用其所產生之機能，除了迴避石墨烯的凝集、積層、接著等之外，根據需要，亦冀求與各種材料的複合化。換言之，石墨烯藉由其凡德瓦爾力，具有相互地或自身地容易凝集、積層、接著等性質。石墨烯多層地安定積層時成爲石墨，作爲石墨烯之有利的機能消失。

【0008】 因此，促進石墨烯的實用化，每次製造石墨烯之作爲構成要素之碳材料時，雖然冀求1)經由來自三次元構造的空間合成自立的石墨烯，2)可僅迴避石墨烯相互的，或自身的

凝集、積層、接著等，使石墨烯爲游離狀態，3)一邊維持石墨烯構造同時滿足與各種材料複合化等的要求，但截至今日，仍殘留各種課題。

【0009】 石墨烯的端部或表面，具有於燃料電池反應中促進化學反應之觸媒機能、還原活性氧之觸媒機能等，其他碳材料中無法表現的特徵性機能。爲了有效地活用該等石墨烯的端部或表面，其厚度必須爲奈米等級之極薄石墨烯形狀，於三次元的空間，固定多數，而充分地發揮其機能。

先前技術文獻

非專利文獻

【0010】

非專利文獻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

非專利文獻2: A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nature Mater. 6(2007)183.

非專利文獻3: P. Blake et al., Nano Lett., 8(2008)1704

非專利文獻4: X. Li et al., Science, 324(2009)1312

非專利文獻5: S. Bae et al., Nature Nanotech, 5(2010)574

非專利文獻6: C. Berger et al., Science, 312, 19912(2006)

非專利文獻7: S. Y. Zhou et al., Nature Mat. 6, 916(2007)

非專利文獻8: T. Ohta et al., Science 313, 951(2006)

【發明內容】

【發明欲解決的問題】

【0011】 本發明係提供具有極薄石墨烯形狀固定於三次元空間之新穎構造之碳纖維，以及其製造方法。

【用以解決課題之手段】

【0012】 本發明者們進行致力研究的結果發現，經以包含殘留氫之方式煆燒之有機化合物的纖維，經預先煆燒後，藉由於規定條件下，進行熱均壓加壓處理(HIP處理)，可解決上述課題，進一步地重複研究，完成本發明。

【0013】 亦即，本發明係關於一種碳纖維的製造方法，該碳纖維的係最表面以石墨烯的端部所構成，該碳纖維的製造方法包含:

將有機化合物的纖維，以包含殘留氫的方式煆燒的步驟，以及

將煆燒後的有機化合物纖維，置入以耐熱材料構成的密閉容器，與該容器一起使用經加壓氣體環境之熱均壓加壓處理的步驟，

熱均壓加壓處理之最高到達溫度爲1000℃至2000℃。

【0014】 上述製造方法中，殘留氫較佳爲500ppm以上。

【0015】 上述製造方法中，煆燒的溫度較佳爲1000℃以下。

【0016】 上述製造方法中，有機化合物的形態，較佳爲線狀、織布狀或不織布狀、或與其他纖維的混紡線狀、由該混紡線所形成之織布狀或不織布狀。

【0017】 上述製造方法中，煆燒前的有機化合物纖維的平均纖維徑，較佳爲500μm以下。

【0018】 上述製造方法中，以耐熱性材料所構成之密閉容

器，較佳爲石墨製的密閉容器。

【0019】 上述製造方法中，石墨製的密閉容器較佳爲開氣孔率未達20%，經由三角螺栓之螺拴式者。

【0020】 上述製造方法中，有機化合物較佳爲由下述所成群組選出之1種或2種以上者:澱粉、纖維素、蛋白質、膠原蛋白、海藻酸、丹瑪樹脂(dammar)、科伐材料(kovar)、松香、杜仲膠(gutta-percha)、天然橡膠、纖維素系樹脂、纖維素乙酸酯、纖維素硝酸酯、纖維素乙酸酯丁酸酯、酪蛋白塑膠(casein plastic)、大豆蛋白質塑膠、酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、苯並胍胺(benzoguanamine)樹脂、環氧樹脂、酞酸二烯丙酯樹脂、不飽和聚酯樹脂、雙酚A型環氧樹脂、清漆型環氧樹脂、多官能基環氧樹脂、脂環狀環氧樹脂、醇酸(alkyd)樹脂、聚胺酯樹脂、聚酯樹脂、氯乙烯樹脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚異戊二烯、丁二烯、尼龍、尼綸、丙烯酸系纖維、縲縈、聚乙酸乙烯酯、ABS樹脂、AS樹脂、丙烯酸系樹脂、聚甲醛、聚醯亞胺、聚碳酸酯、改質聚伸苯基醚、聚丙烯酸酯、聚碸、聚伸苯基硫醚、聚醚醚酮、氟樹脂、聚醯胺醯亞胺、矽樹脂、石油系瀝青、石炭系瀝青、石油焦碳、石炭焦碳、碳黑、活性碳、廢塑膠、廢PET瓶、廢木材、廢植物、生質垃圾。

【0021】 上述製造方法中，較佳爲石墨製的密閉容器中置入經煅燒有機化合物纖維的周圍的一部分或全部，經以間隔件及套件覆蓋的狀態進行熱均壓加壓處理。

【0022】 上述製造方法中，間隔件及套件較佳係由玻璃狀碳、類鑽石碳、非晶碳所成群組中選出之1種或2種以所構成者。

【0023】 再者，本發明係關於最表面以石墨烯的端部所構成之線狀、織布狀或不織布狀的形態的碳纖維。

【0024】 進一步地，本發明係關於石墨烯分散液的製造方法，該石墨烯分散液包含石墨烯與溶劑，該石墨烯分散液的製造方法包含:

將藉由請求項1的製造方法所製造之最表面爲石墨烯的端部所構成之碳纖維浸漬於該溶劑，

將該混合物進行超音波處理後過濾。

【0025】 上述製造方法中，碳纖維的長徑比較佳爲2.5以上。

【0026】 上述製造方法中，碳纖維的平均纖維徑較佳爲0.1μm至500μm的範圍。

【0027】 上述製造方法中，溶劑較佳更包含分散劑。

【發明效果】

【0028】 根據本發明的製造方法，該最表面以石墨烯的端部所構成之碳纖維，藉由HIP處理之簡便的處理方法，可利用化學性氣相成長反應(CVD反應)而製造，該等碳纖維的製造，除了可簡便地以低成本，且可短時間的大量製造。

【0029】 依此方式所得之本發明的碳纖維，最表面具有石墨烯的端部，與此同時，也意指該纖維的內部具有藉由石墨烯的三維網狀構造所形成之廣大的石墨烯的表面區域。因此，本發明之碳纖維，利用該石墨烯的端部及該表面區域，可使其有效率地接觸各種氣體或液體。因此，本發明之碳纖維，可適合使用於用以形成透明可撓性導電膜之透明導電材料；用以形成智慧手機等散熱片用的高放熱、傳熱材料；可印刷電子用途之

導電性印墨；用以形成半導體印墨之導電性材料、半導體材料；添加至鋰離子電池、鋰離子電容器、燃料電池、其他一次電池、二次電池等之電極的導電性添加材料；燃料電池的氣體擴散層；活性氧的還原等所使用之觸媒材料；場發射顯示器(FED)、X射線管等之電極；穿隧顯微鏡(Tunneling Microscopy)的針等。

【0030】 再者，本發明的製造方法中，作爲原料，只要使用織布或不織布形態之有機化合物的纖維，由於可製造包括於最表面維持具有石墨烯端部構造的碳纖維的織布或不織布，根據期望，將其作成大形狀、面狀或彎曲狀態，作成對於容器內面的內襯、圓筒部分的被覆、積層多數之墊形狀、於輥狀捲取之輥形狀等，可固定、填充於各種部位。藉此，可將期待於各種用途實用化的石墨烯提供作爲適合於各種用途的理想材料。進一步地，該等織布或不織布，於製造本發明之碳纖維時，預先將原料之有機化合物纖維與其他纖維(例如碳纖維等)作成混紡線，只要使用該混紡線作成織布或不織布，可獲得該等方式之作爲與其他纖維之複合材料的織布或不織布。

【0031】 進一步地，只要使用本發明的碳纖維，獲得可容易地製得石墨烯經分散於溶劑之石墨烯分散液的有利點。

【圖式簡單說明】

【0032】

【圖1】圖1爲顯示關於本發明之一實施形態的石墨坩鍋的構造的截面圖。

【圖2】圖2爲顯示關於本發明之一實施形態的石墨坩鍋的

構造的截面圖，顯示煅燒原料經裝填的狀態。

【圖3】圖3爲顯示關於本發明之一實施形態的石墨坩鍋的構造的截面圖，顯示填入煅燒原料，該坩鍋經密閉的狀態。

【圖4】圖4爲顯示關於本發明之一實施形態的石墨坩鍋的構造的截面圖，顯示煅燒原料3的底部與上部全部以間隔件包覆，該坩鍋經密閉的狀態。

【圖5】圖5爲顯示關於本發明之一實施形態的石墨坩鍋的構造的截面圖，顯示煅燒原料3的側面部全部以套件包覆，該坩鍋經密閉的狀態。

【圖6】圖6爲顯示關於本發明之一實施形態的石墨坩鍋的構造的截面圖，顯示煅燒原料3的底部與上部以及側面部全部以套件與間隔件包覆，該坩鍋經密閉的狀態。

【圖7】圖7爲顯示碳纖維的最表面的立體圖。

【圖8】圖8爲樣品編號1-(1)的目的物之藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)的圖式代用照相圖。

【圖9】圖9爲前圖的放大圖。

【圖10】圖10爲前圖的放大圖。

【圖11】圖11爲前圖的放大圖。

【圖12】圖12爲前圖的放大圖。

【圖13】圖13爲前圖的放大圖。

【圖14】圖14爲來自樣品編號1-(1)之目的物，石墨烯部分經游離之樣品之藉由穿透型電子顯微鏡(TEM)的圖式代用照相圖。

【圖15】圖15爲前圖的放大圖。

【圖16】圖16爲樣品編號2-(1)之藉由SEM的圖式代用照相圖。

【圖17】圖17爲前圖的放大圖。

【圖18】圖18爲樣品編號2-(2)之藉由SEM的圖式代用照相圖。

【圖19】圖19爲前圖的放大圖。

【圖20】圖20爲樣品編號3-(1)之藉由SEM的圖式代用照相圖。

【圖21】圖21爲前圖的放大圖。

【圖22】圖22爲實施例5的石墨烯分散液(1)的調製步驟中，經殘留於網眼25μm的不鏽鋼置篩網上的碳纖維之藉由FE-SEM的圖式代用照相圖。

【圖23】圖23爲實施例5的石墨烯分散液(1)中，顯示溶劑蒸發後的石墨烯殘渣的FE-SEM影項的圖式代用照相圖。

【圖24】圖24爲前圖的放大圖。

【實施方式】

【0033】本發明之最表面以石墨烯的端部構成而成之碳纖維的製造方法，亦即，將有機化合物的纖維，以包含規定的殘留氫的方式煅燒後，將其置入以耐熱材料構成的密閉容器，與該容器一起使用經加壓氣體環境之熱均壓加壓處理的步驟於下文說明。

【0034】<有機化合物的纖維>

本發明中使用作爲有機化合物可列舉下述者。具體而言，天然有機高分子中可使用澱粉、纖維素、蛋白質、膠原蛋白、

海藻酸、丹瑪樹脂(dammar)、科伐材料(kovar)、松香、杜仲膠(gutta-percha)、天然橡膠等，半合成高分子中可使用纖維素系樹脂、纖維素乙酸酯、纖維素硝酸酯、纖維素乙酸酯丁酸酯、酪蛋白塑膠(casein plastic)、大豆蛋白質塑膠等，合成高分子中可使用熱硬化性樹脂之酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、苯並胍胺(benzoguanamine)樹脂、環氧樹脂、酞酸二烯丙酯樹脂、不飽和聚酯樹脂、雙酚A型環氧樹脂、清漆型環氧樹脂、多官能基環氧樹脂、脂環狀環氧樹脂、醇酸(alkyd)樹脂、聚胺酯樹脂等，以及熱可塑性樹脂之聚酯樹脂(據酞酸伸乙酯(PET)樹脂、聚酞酸伸丙酯樹脂、聚酞酸伸丁酯樹脂、聚萘酸伸乙酯樹脂、聚萘酸伸丁酯樹脂等)、氯乙烯樹脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等，合成膠中可使用聚異戊二烯、丁二烯等，合成纖維中可使用尼龍、尼綸、丙烯酸系纖維、縲縈等，其他之聚乙酸乙烯酯、ABS樹脂、AS樹脂、丙烯酸系樹脂、聚甲醛、聚醯亞胺、聚碳酸酯、改質聚伸苯基醚(PPE)、聚丙烯酸酯、聚碸、聚伸苯基硫醚、聚醚醚酮、氟樹脂、聚醯胺醯亞胺、矽樹脂等。

【0035】 再者，精製石油、石炭等石化燃料石等所生成之石油系瀝青、石炭系瀝青、石油焦碳、石炭焦碳、碳黑、活性碳當然可使用，而由朝向資源循環型社會的形成、廢棄物中的碳的有效利用的觀點而言，各地正進行碳化系統的導入，上述特種樹脂等的混合物之廢塑膠、廢PET瓶、廢木材、廢植物、生質垃圾等食品系廢棄物等，有可使用作爲原料之有機化合物。

【0036】 本發明中，作爲有機化合物可單獨使用任一者，

或者亦可混合2種以上使用。

【0037】 本發明所使用之有機化合物，爲纖維形態者。本文中，「纖維」意指細長、線狀的形態者。於此情況中，該纖維的長度並無特別限定，例如，可爲1μm左右，或可爲1km左右。再者，關於纖維的寬度，其平均纖維徑較佳爲0.1μm以上，更佳爲1μm以上。平均纖維徑未達0.1μm時由於維持纖維形狀的強度不足，有容易微粉化的傾向。另一方面，該平均纖維徑較佳爲500μm以下，更佳爲200μm以下，再佳爲100μm以下。超過500μm時，剛直性增加而作爲纖維之柔軟性有欠缺的傾向。

【0038】 本發明所使用之纖維形態的有機化合物，其長徑比較佳爲2.5以上，更佳爲3.0以上。原料之有機化合物具有該等長徑比時，如後文所述，由本發明之碳纖維調製石墨烯分散液時，不需進行粉碎碳纖維，或爲了分取石墨烯分散液而進行離心分離，僅需將本發明之碳纖維浸漬於溶劑、進行超音波處理、過濾等，有容易地獲得高純度石墨烯分散液的傾向。另一方面，長徑比的上限值並無特別限制，例如，即使爲10000000左右亦無問題。

【0039】 本發明所使用之有機化合物纖維，除了線(例如，包含長纖維、短纖維、撚線、中空線等)狀形態者之外，亦可使用該等線狀的形態者，進一步作成各種形態，作爲其具體例，例如，可列舉織布(例如，包含平織布、緞紋織布、斜紋織布等)狀或不織布狀的形態者。再者，本發明所使用之有機化合物纖維，可爲與其他纖維(例如，碳纖維等)之混紡線的形態，此情況中，使用該混紡線，可進一步作成織布(例如，包

含平織布、緞紋織布、斜紋織布等)狀或不織布狀的形態者。

【0040】 <煅燒>

本發明中，煅燒係預先將原料之有機化合物纖維加熱、燒結，將其中所包含之殘留氫的量，調節爲規定範圍的步驟。煅燒，主要於氮氣流中等惰性環境中，以規定的煅燒溫度實施。煅燒時，使用藉由電、氣體等外熱式的批式爐、高連續式多管爐，或內熱式的回轉窯爐(Rotary kiln)、振動窯爐等。

【0041】 作爲煅燒溫度，約1000℃以下，較佳約950℃以下，更佳約850℃以下，更佳約800℃以下，更佳約700℃以下。煅燒溫度超過約1000℃時，於HIP處理步驟中，CVD反應所必須之氫、碳化氫、一氧化碳、水等氣體有無法充分產生的傾向。另一方面，作爲煅燒溫度的下限值，約300℃，較佳爲約400℃。下限值未達300℃時，有機化合物中所包含之氧、氮、氫原子成爲熱力學上不安定，亦不會有某種程度釋放，作爲煅燒原料所必須知規定程度的高分子化或碳化，有不進行的傾向。

【0042】 殘留氫量係與煅燒溫度相關的值，亦即，一般而言，隨著煅燒溫度變高，有殘留氫量減少的傾向者。由殘留氫量於HIP處理時，本發明的目的物的製造觀點而言，必須有CVD反應所必須之充足量的氫、碳化氫、一氧化碳、水等氣體產生的方式的量，該方式的氫量，一般而言，約500ppm以上，較佳約1000ppm以上，更佳約5000ppm以上，更佳約6500ppm以上，更佳約10000ppm以上，更較佳約20000ppm以上。

【0043】 <密閉容器>

本發明之以耐熱材料構成之密閉容器(例如，石墨製的坩

鍋)，係擔任在HIP處理中藉由自煅燒原料所產生之氫、碳化氫、一氧化碳、水等氣體用於進行CVD反應的反應容器的角色。由於經由氣體壓力保持等向性的高壓，同時於內部生成之反應氣體不擴散至外部而發生化學反應爲必要，所以適當的材質與密閉構造爲必要的。材質過於緻密時，容器(例如，坩鍋)內外產生壓力差時，容器(例如，坩鍋)係爆發性地受到破壞。另一方面，材質過於多孔質時，由於內部產生的反應氣體擴散至容器(例如，坩鍋)外部而降低化學反應的速率。

【0044】 再者，HIP處理後的製品有必須取出至外部的情況，由HIP處理前的原料插入的生產性的觀點而言，有鑑於可僅簡易地將容器(例如，坩鍋)密閉爲必要、HIP處理時暴露於約1000℃以上的高溫，耐受由煅燒原料之反應氣體的生成所造成的內部壓力而於高溫維持強度成爲必要的，必須以適當的材質、構造而構成容器(例如，坩鍋)。

【0045】 作爲構成容器的耐熱性材料，除了石墨以外，可列舉鋁、鎂、鋯等的陶瓷，鐵、鎳、鋯、鉑等的金屬。其等之中，容器(例如，坩鍋)的材質，適合爲石墨材料。具體而言，可爲藉由押出成型、CIP成型、鑄模成型、振動成型、搗打成型(Rammer molding)等將人造石墨材料，主要爲包含藉由熱硬化性樹脂成型的玻璃狀碳的硬質碳材料、碳纖維強化碳材料以及該等之複合材料所構成。

【0046】 石墨材料的氣孔率，由於容器(例如，坩鍋)內部使化學反應有效率的產生而爲重要的，可適合使用開氣孔率(視孔隙度)爲未達約20%者。開氣孔率爲約20%以上的材質時，由

於反應氣體擴散至容器(例如，坩鍋)外部而無保持石墨生成的必要濃度。然而，容器(例如，坩鍋)的體積，以及將其收納而進行HIP處理的腔室的容積之間的沒有那樣程度差異時，即使容器(例如，坩鍋)的開氣孔率爲約20%以上，由於擴散至容器(例如，坩鍋)外部的反應氣體的量不多於那樣程度，對於效率性不產生大的影響。

【0047】 本發明使用的容器之中，作爲石墨坩鍋，例如，爲了有效率地進行煅燒原料對於坩鍋內部的填充、HIP處理後的生成物的取出，可使用螺栓式石墨坩鍋(圖1至圖3)。坩鍋本體2的上部的內壁2a，坩鍋蓋部1的外周部1a藉由規定的攻螺紋(tap)加工刻出螺栓部，煅燒原料3填充後將坩鍋蓋部1以與螺栓部旋合的方式旋回，藉由緊閉而密閉。

【0048】 爲了提高煅燒原料的密閉程度使用以開氣孔率的低硬質的碳材料構成的間隔件4，以其包覆煅燒原料3的底部及上部的全部(或一部分)的狀態，藉由熱均壓加壓處理，可調控由煅燒原料3產生的反應氣體之由坩鍋上部及底部的散逸(圖4)。進一步地，使用以開氣孔率低的硬質的碳材料所構成的套件5，以其包覆煅燒原料3的側面部的全部(或一部分)的狀態(圖5)，或同時使用間隔件4及套件5，以其包覆煅燒原料周圍的全部(或一部分)的狀態(圖6)，藉由熱均壓加壓處理，可提高反應效率。作爲構成間隔件與套件之該碳材料，可列舉玻璃狀碳、類鑽石碳、非晶形碳等，可使用該等之1種或同時使用2種以上。該碳材料的開氣孔率，通常未達約0.5%。又，關於間隔件與套件，即使開氣孔率爲0%者之煅燒原料的周圍全部包覆，由

於間隔件與套件的接合處產生間隙，煅燒原料因間隔件與套間而變成不密閉。

【0049】 螺栓式石墨坩鍋中，螺紋的種類可列舉三角螺紋(螺紋的截面爲接近正三角形形狀的螺紋)、方形螺紋、梯形螺紋等，較佳爲三角螺紋。

【0050】 <HIP處理>

進行此方式所得到之殘留氫之煅燒原料(有機化合物纖維)，在規定的條件下，付諸於HIP處理。HIP處理時的最高到達溫度爲約1000至約2000℃，較佳約1200℃至約1900℃，更佳爲約1400℃至約1800℃的範圍。該最高到達溫度未達約1000℃時，由煅燒原料所產生的氣體的熱激發(thermal excitation)難以產生而有CVD反應變困難的傾向。另一方面，最高到達溫度超過約2000℃時，藉由受到激發的氫而發生蝕刻，目的物有受到損傷的傾向。又，HIP處理時的最高到達溫度係比煅燒溫度更高的溫度，較佳爲高400℃以上的溫度。

【0051】 再者，作爲HIP處理的升溫速度，約100℃/小時至約1000℃/小時，較佳爲約300至約800℃/小時。升溫速度未達約100℃/小時時，由煅燒原料所生成之氫等反應氣體於氬氣體等處理媒介中擴散而有無法產生充分的CVD反應的傾向，超過1000℃時，處理裝置的加熱器容量等必須相當大而有裝置成本大幅上升的傾向。

【0052】 作爲HIP處理時的最高到達壓力，可根據煅燒原料的平均纖維徑等而變化，通常爲約1MPa至約300MPa，較佳爲約10MPa至約200MPa的範圍，較佳爲約30MPa至約200MPa的範

圍。例如，平均纖維徑大時，作爲最高到達壓力，必須要更大的壓力，另一方面，平均纖維徑小時的情況於小壓力就充分。平均纖維徑爲約10μm以上的情況，最高到達壓力較佳爲40MPa以上，平均纖維徑爲5μm以下的情況，即使爲20MPa左右，亦可適宜實施HIP處理。

【0053】 HIP處理中，排除煅燒原料的平均纖維徑小如約1μm以下的情況，通常，使溫度上升達煅燒的溫度附近之前，首先使壓力提升至規定的壓力爲止(壓力先行方案)，由煅燒原料生成的反應氣體不過度擴散的方式，使溫度上升達煅燒溫度附近，之後，根據需要，升溫、加壓，達到最高到達溫度及最高到達壓力，由生產效率的觀點爲所期望的。作爲該規定的壓力，可列舉約40MPa。另一方面，煅燒原料的平均纖維徑小如約1μm以下的情況，上述方式之壓力先行不特別需要，可有效率良好的實施HIP處理。

【0054】 <碳纖維>

經以上的步驟，可獲得本發明之最表面以石墨烯的端部所構成之碳纖維。該碳纖維，作爲原料之有機化合物纖維，經由使用任何形態者，可獲得與其相應的形態者。惟，藉由經HIP處理，尺寸有稍微收縮。

【0055】 例如，使用線狀形態的有機化合物纖維時，可獲得線狀形態的碳纖維，使用織布狀或不織布狀的有機化合物纖維時，可獲得織布狀或不織布狀的形態的碳纖維。進一步地，使用有機化合物纖維爲其他纖維(例如，碳纖維等)與混紡線的形態者，或使用該混紡線所形成織布狀或不織布形狀者時，分

其手段並無特別限制，例如，可使用不銹鋼製的篩網等進行。此時篩網的粗細，可根據濾取的全部纖維的大小而適宜選擇。例如，使用不鏽鋼製的篩網時，其網眼較佳爲1至3000μm，更佳爲5至100μm。

【0067】 由此所得之石墨烯分散液，可利用於例如，使用於電子印刷(Printable Electronics)製品之電路、薄膜的形成之印墨(ink)。亦即，使用該分散液，藉由彈性凸版印刷(凸版印刷)、膠版印刷(平版印刷)、照相凹版引刷(凹版印刷)、網版印刷、噴墨印刷、電子照相、熱轉寫、雷射轉寫等各種印刷方法，施行印刷於基板表面，可形成電路等。再者，該分散液可藉由旋塗、狹縫塗布、棒塗、刮刀徒步、噴塗等濕式塗布，塗布於基板上後，將該基板藉由利用奈微米接觸印刷(nano micro contact print)、沾筆式微影術(dip pen lithograph)、奈微米轉寫術(nano micro transfer)、奈米壓印(nanoimprint)、電子線微影術(EB lithograph)、光微影術等圖案化技術進行圖案化，可作成所期望的電路。

【0068】 再者，上述所得石墨烯分散液，藉由分散、混合於包含PET膜、離子聚合物膜(IO膜)、高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、線性低密度聚乙烯(L-LDPE)、金屬茂觸媒系線性低密度聚乙烯(mL-LDPE)等聚乙烯膜，硬質、半硬質、軟質的聚氯乙烯膜(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-乙烯醇共聚物膜(EVOH膜)、乙烯-甲基丙烯酸

共聚物膜(EMAA膜)、尼龍膜(NY膜，聚醯胺(PA)膜)、賽洛凡(cellophane)、聚醯亞胺膜等的原料樹脂中，可獲得含有該石墨烯類之透明導電膜、高導電性膜、高熱傳導性膜等各種高基能模，或者，該石墨烯分散液，藉由分別塗布於該等之表面後乾燥，可獲得以該石墨烯類被覆之透明導電膜、高導電性膜等各種高基能膜。

【0069】 再者將所得石墨烯分散液，於松脂(松香)、丹瑪樹脂(dammar)、達瑪膠(damar)、乳香(mastic)、柯巴樹脂(copal)、琥珀、香膠樹脂(balsam)、天然膠等源自植物的天然樹脂，蟲膠(shellac)、膠、鱉殼、酪蛋白等源自動物的天然樹脂，酚樹脂、環氧樹脂、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、不飽和聚酯樹脂、醇酸樹脂、聚胺酯、熱硬化性聚醯亞胺等熱硬化性樹脂，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樹脂、AS樹脂、丙烯酸系樹脂等熱可塑性樹脂，聚醯胺、尼龍、聚甲醛、聚碳酸酯、改質聚伸苯基醚、聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸乙二酯、石墨纖維強化聚對苯二甲酸乙二酯、環狀聚烯烴、聚伸苯基硫醚、聚碸、聚醚碸、非晶型聚丙烯酸酯、液晶聚合物，聚醚醚酮、熱可塑性聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺等工程、塑膠等塑膠材料中，藉由分散、混合、混練、乾燥、成形等，提升電傳導性、熱傳導性、耐熱性、強度、破壞韌性、柔軟性，可獲得包含該石墨烯類而成之樹脂成形體及纖維強化塑膠(FRP)等樹脂複合材料。

【0070】 再者，所得石墨烯分散液，藉由於丙烯酸矽膠、

腈系膠、異戊二烯膠、聚胺酯膠、乙烯丙烯膠、環氧氯丙烷膠、氯丁二烯膠、矽氧膠、苯乙烯丁二烯膠、丁二烯膠、氟膠、聚異丁烯膠等合成膠中，分散、混合、混練、乾燥、成形等，提升電傳導性、熱傳導性、耐熱性、強度、柔軟性，可獲得包含該石墨烯類而成之膠及膠複合材。

【0071】 再者，所得石墨烯分散液，與陶瓷器、玻璃、水泥、灰泥、石膏、琺瑯、氧化鋁、氧化鋯等氧化物，氫氧磷灰石等氫氧化物，碳化矽、碳化硼等碳化物，碳酸鹽、氮化矽、氮化硼、氮化鋁、GaN等氮化物，螢石等鹵化物，磷酸鹽、鈦酸鋇、高溫超導陶瓷、鐵氧體(ferrite)、鈦酸鋯酸鉛、滑石(steatite)、氧化鋅、GaAs等陶瓷材料，藉由分散、混合、混練、乾燥、成形、燒成、燒結，提升電傳導性、熱傳導性、耐熱性、強度、破壞韌性、電磁波遮蔽性，可獲得包含該石墨烯類而成之各種複合材料。

【0072】 再者，所得石墨烯分散液，與鎢、銪、銫、鉭、鉬、鈮、鉍、釩、鉿、鍺、硼、銣、釩、鉻、鋯、鉑、釷、鎦、鈦、鈀、鎂、鉕、鈧、鐵、鐵鋼、鑄鐵、鈰、鉷、鈷、鈥、鏌、鏑、矽、鋱、鋦、釓、鈹、錳、鋂、鉅、鈾、銅、鈐、金、鋼、鈕、鈚、銀、鍺、鐠、鑭、鈁、鈣、銪、鐿、鈰、鍶、鋓、鐳、鋁、鎂、鈽、鎓、銻、碲、鋅、鉛、鎘、鉈、鉍、鈇、錫、鋰、鋷、硫、鈉、鉀、鋤、鎵、銫等元素，或該等元素之合金、碳化物、氧化物、氮化物、氫氧化物等，藉由分散、混合、混練、乾燥、成形、押出、擠壓、熔融、鑄造、鍛造、壓延、造粒、熔射，提升電傳導性、熱傳導性、耐熱性、磁性、強度、彈性、

破壞韌性，可獲得包含該石墨烯類而成之各種材料。

【0073】 <石墨烯>

本發明中，石墨烯意味單層或數層(例如，10層左右)爲止的多層石墨烯。該石墨烯中，端部意指形成石墨烯的碳六角網面的端部。又，端部爲石墨烯厚度極薄的情況，藉由本身的凡德瓦爾力，有捲成輥狀狀態的情況，本發明之石墨烯的端部，亦包含該等狀態者。

【0074】 本發明中，氫量係藉由金屬材料的氫定量方法通則(JIS Z 2614:1990。分析方法係經由於「鋼」條件的惰性氣體加熱法。具體而言，於氬氣體環境中將樣品加熱至2000℃爲止，藉由氣相層析而測定所產生的氫累積量)而測定者。

【0075】 再者，開氣孔率(視孔隙度)，係由材料的外形狀求出體積中存在的液體、氣體等可侵入的空隙(開口)容積的比率。一般而言，具有開氣孔率高的材料爲具有連續孔之具有氣體穿透性。本說明書中，開氣孔率係根據以下的計算式求出。

開氣孔率(%) = {(視比重-體比重)/視比重}×100

視比重：使用未粉碎狀態的樣品，藉由氦氣體置換比重計(pycnometer)法，使用島津製作所製密度計AccuPyc1330-PCW)測定之值。

體比重：將樣品重量，以根據樣品的外形尺寸所算出的體積相除的值。

【0076】 再者，全氣孔率，係由材料的外形狀所求出之體積中存在的全空隙(開氣孔以外，亦包含閉氣孔)容積的比率。本說明書中，全氣孔率係根據以下的計算式求出。

全氣孔率(%)={(真比重-體比重)/真比重}×100

再者，真比重爲將測定對象物中所包含的空隙所造成的影響最小化，將其以經粉碎爲微粉末的狀態所測定的比重，本發明的實施例中，以通過74μm的篩的粉末樣品測定。

【0077】 又，視比重、體比重、真比重，分別與視密度、體密度、真密度爲相同意義。

【0078】 本說明書中，間隔件與套件，任一者皆爲石墨製的置入密閉容器內使用者，意指使該容器的內壁與煅燒原料不直接接觸而插入兩者之間者。間隔件意指主要由上下包覆煅燒原料者，套件意指主要由側面包覆煅燒材料者，根據容器的形狀，亦有兩者無區別意義的情況。

【0079】 平均纖維徑係藉由掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察所測定之值，意指任意的30根纖維的平均值。平均纖維長亦爲同樣的觀察所測定之值。

【0080】 本說明書中，數值的範圍，例如，1200至1900表示的情況，以不特別矛盾爲限，意指1200以上、1900以下者。

【實施例】

【0081】 以下列舉實施例說明本發明，但本發明不限定爲該等。

【0082】 [實施例1]

(煅燒)

平均纖維徑20μm的酚樹脂系以平織法織入，調製基重200g/m^2、厚度600μm的織布，切出寬50mm、長300mm後，於惰性氣體環境中，以500、600、700、900、1000、1200℃之各

最高到達溫度煅燒。煅燒後的原料的殘留氫量根據金屬材料的氫定量方法通則(JIS Z 2614: 1990)分析，結果示於表1。

【0083】 (HIP處理)

經以各溫度煅燒之煅燒原料織布，裝填至以總體密度(bulk density)1.80，開氣孔率10%的材質所構成之螺栓式(三角螺紋)的石墨坩鍋，一邊回旋螺栓式的上蓋而緊閉，而將煅燒原料密閉。該石墨坩鍋裝填至熱均壓加壓裝置後，使用氬氣體，於1小時到達600℃、70MPa的溫度、壓力，之後以每小時500℃的升溫速度加熱，加壓而升溫升壓達190MPa的最高到達壓力、1500℃的最高到達溫度，於最高到達溫度及最高到達壓力保持1小時後，降溫至室溫、降壓，得到樣品編號1-(1)至1-(6)的各目的物。由插入石墨坩鍋至取出爲止的時間爲5至8小時。

【0084】 (結果)

上述所得碳纖維表面的掃描型電子顯微鏡觀察(SEM)、穿透型電子顯微鏡觀察，觀察所進行石墨烯的生成狀況，結果示於表1。如表1所示，煅燒溫度爲500℃、殘留氫量爲18500ppm的情況，石墨烯的生成狀況最顯著，煅燒溫度變高，石墨烯的生成狀況變輕微，煅燒溫度爲1200℃、殘留氫量爲220ppm的情況，石墨烯幾乎不生成。圖8顯示觀察樣品編號1-(1)的樣品表面的SEM。可知維持酚樹脂纖維的織布形態而轉化爲碳纖維的織布。圖9顯示圖8之織布中各纖維的放大SEM，圖10顯示進一步的各纖維表面的放大觀察SEM。構成織布的碳纖維表面中，觀察到石墨烯爲同樣地密生的狀態，可知該碳纖維的最表面係由石墨烯的端部所構成。進一步地，圖11顯示圖10中之石墨烯

部份放大SEM，可知石墨烯本身由纖維表面長成放射狀，互相不接觸而爲獨立的狀態。圖11進一步的放大高分解能電子顯微鏡照相圖顯示於圖12，圖12所顯示的石墨烯部分進一步地放大倍率30萬倍的高分解能電子顯微鏡照相圖示於圖13。圖12中，薄的石墨烯前端如葉捲方式捲起，觀察到如見到針的形態，可知其凡德瓦爾力大。圖13中，透過加速電壓2kv的電子線，可知爲極薄的石墨烯。

【0085】 樣品1-(1)的石墨烯部分爲了以穿透型電子顯微鏡(TEM)觀察，將樣品浸漬於異丙醇中，以24kHz的頻率進行超音波處理20分鐘，使碳纖維由石墨烯部分游離。 所得石墨烯分散液滴下至TEM觀察用疏水塗層(microglide)調製觀察用的樣品。圖14顯示於石墨烯於低倍率的TEM，可知薄的石墨烯部分，其前端捲成葉捲狀，其往上變大張開的樣子。其葉捲狀的石墨烯前端部分放大所觀察的TEM示於圖15。根據圖15的石墨烯前端部的格子樣，可知石墨烯的積層數爲6層，厚度大約爲2nm。

【0086】 【表1】

表1

樣品編號	煆燒		HIP處理		石墨烯生成狀況
	煆燒溫度(℃)	殘留氫量(ppm)	最高到達溫度(℃)	最高到達壓力(MPa)	
1-(1)	500	18500	1500	190	顯著生成
1-(2)	600	10100	1500	190	顯著生成
1-(3)	700	5500	1500	190	生成
1-(4)	900	1000	1500	190	生成
1-(5)	1000	500	1500	190	稍微生成
1-(6)	1200	220	1500	190	未生成

【0087】 [實施例2]

與實施例1同樣操作獲得之織布，切出寬50mm、長300mm後，於惰性氣體環境中以600℃的各最高到達溫度煅燒。經煅燒之煅燒原料織布，於HIP處理之最高到達溫度爲1200℃或1300℃，最高到達壓力爲90MPa以外，與實施例1同樣地進行HIP處理，得到樣品編號2-(1)至2-(2)之目的物。

【0088】 (結果)

進行目的物之纖維表面的掃描型電子顯微鏡觀察(SEM)觀察石墨烯的生成狀況。SEM觀察結果，最高到達溫度爲1200℃樣品中(樣品編號2-(1))，生成微小的石墨烯，最高到達溫度爲1300℃樣品中(樣品編號2-(2))中，密生地生成微小的石墨烯。圖16及圖17顯示樣品編號2-(1)的纖維表面的SEM，石墨烯的形狀爲未達500nm。圖18及圖19顯示樣品編號2-(2)的纖維表面的SEM，石墨烯的形狀未達1000nm。

【0089】 【表2】

表2

樣品編號	煅燒		HIP處理		石墨烯生成狀況
	煅燒溫度(℃)	殘留氫量(ppm)	最高到達溫度(℃)	最高到達壓力(MPa)	
2-(1)	600	10100	1200	190	生成微小的石墨烯
2-(2)	600	10100	1300	190	顯著生成微小的石墨烯

【0090】 [實施例3]

與實施例1同樣操作獲得之織布，切出寬50mm、長300mm後，於惰性氣體環境中以600℃的各最高到達溫度煅燒。經煅燒之煅燒原料織布，於HIP處理之最高到達溫度爲1400℃以

外，與實施例1同樣地進行HIP處理，得到樣品編號3-(1)之目的物。

【0091】 (結果)

進行上述目的物之纖維表面的掃描型電子顯微鏡觀察(SEM)觀察石墨烯的生成狀況。圖20及圖21顯示其纖維表面的SEM，與實施例1的樣品編號1-(1)同樣地密生石墨烯，進行比較時，石墨烯前端捲成葉捲狀，比將紙捲成該方式的前端更如針般的尖，多數生成石墨烯輥。

【0092】 【表3】

表3

樣品編號	煆燒	HIP處理		石墨烯生成狀況
	煆燒溫度(℃)	最高到達溫度(℃)	最高到達壓力(MPa)	
3-(1)	600	1400	190	顯著生成

【0093】 [實施例4]

表4顯示使用各種樹脂纖維(亦即，長纖維、短纖維、撚線、平織布、緞紋織布、斜紋織布、其他不織布、包含該樹脂纖維與碳纖維的混紡線之平織布)，與實施例3浸同樣的處理。

【0094】 (結果)

任一實施例中，維持原料之酚樹脂的形態，同時生成最表面包含石墨烯端部的本發明碳纖維。

【0095】 【表4】

表4

樣品編號	原料		平均纖維徑(μm)	平均纖維長(μm)	石墨烯生成狀況
	有機化合物	形態			
4-(1)	酚樹脂	長纖維	18	100	生成

4-(2)	酚樹脂	長纖維	30	200	生成
4-(3)	酚樹脂	短纖維	18	0.2	生成
4-(4)	酚樹脂	短纖維	25	0.5	生成
4-(5)	酚樹脂	短纖維	35	0.4	生成
4-(6)	酚樹脂	撚線(撚數: 100)	14	1000	生成
4-(7)	酚樹脂	平織布 (寬: 100mm，長: 300mm) (基重 220g/m^2)	35		生成
4-(8)	酚樹脂	緞紋織布 (寬: 100mm，長: 300mm) (基重 290g/m^2)	14		生成
4-(9)	酚樹脂	斜紋織布 (寬: 100mm，長: 300mm) (基重 300g/m^2)	14		生成
4-(10)	酚樹脂	不織布 (寬: 100mm，長: 200mm) (基重 120g/m^2)	20		生成
4-(11)	丙烯酸系樹脂	撚線 (撚數: 200) (不融化處理品)	30	1500	生成
4-(12)	酚樹脂	碳纖維與酚樹脂纖維之混紡線所形成之平織布 (基重 230g/m^2)	20		生成

【0096】 又，上述樣品編號4-(11)的原料之「不融化處理」，意指據丙烯腈樹脂於煅燒階段不熔融，於200至300℃的溫度預先於大氣中加熱，於樹脂的化學構造中導入氧基的處理。

【0097】 [實施例5]

(石墨烯分散液的調製)

採取實施例1的樣品編號4-(3)所獲得之本發明的碳纖維5g，浸漬於1升的2-丙醇溶液。接著，將含有該碳纖維的溶劑，以24kHz的頻率，進行2小時超音波處理，使石墨烯於溶劑中游離、分散後，將該混液使用網眼25μm的不鏽鋼製篩網過濾，於該篩網上濾取石墨烯游離後的碳纖維，同時獲得作爲濾液之石墨烯分散液(1)。又，使用不鏽鋼製篩網過濾需要時間爲3分鐘

左右。

【0098】 實施例1的樣品編號4-(7)所獲得之本發明的碳纖維，除了使用網眼102μm的不鏽鋼製篩網以外，與上述進行處理，獲得作爲濾液之石墨烯分散液(2)。又，使用不鏽鋼製篩網過濾需要時間爲3分鐘左右。

【0099】 (石墨烯的定量)

爲了定量分析石墨烯分散液(1)及(2)中所分散之石墨烯量，氧化鋁製杯中採取各別的分散液100ml後，於設定70℃的熱板上置放該氧化鋁製杯，歷時24小時使溶劑蒸發。提供至該定量分析前，以及，溶劑蒸發後的氧化鋁製杯的重量，藉由於精密電子天平進行秤量，算出溶劑中分散的石墨烯量。再者，溶劑蒸發後的氧化鋁杯內部的石墨烯殘渣，藉由電解釋放型電子顯微鏡(FE-SEM)觀察，評估石墨烯的純度。結果示於表5。

【0100】 【表5】

表5

	分散液的調製中所使用之碳纖維			石墨烯	
	樣品編號	形態	長徑比	分散量(mg/ml)	純度
石墨烯分散液(1)	4-(3)	短纖維	11.1	0.21	良好
石墨烯分散液(2)	4-(7)	平織布	100以上	0.15	良好

【0101】 圖22係顯示，於石墨烯分散液(1)的調製步驟中，於網眼25μm的不鏽鋼製篩網上殘留的碳纖維的FE-SEM者，觀察到石墨烯游離後的碳纖維於篩網上有效果地濾取的樣子。圖23係顯示，關於石墨烯分散液(1)，溶劑蒸發後的石墨烯殘渣的FE-SEM者。再者，圖24爲放大圖。未確認石墨烯游離後的碳纖維或非晶形碳等副產物，確認僅石墨烯蒸發乾固的狀態，可

比爲1.7的情況，分散液的調製所使用的碳材料(樣品編號6-(3))，於溶劑之2-丙醇中，未能充分使其浸漬。該等，如此長徑比小的情況，結果爲所生成的碳材料中存在多數閉氣孔，藉此，咸信起因於該碳材料浮游於溶液表面附近。由此方式之碳材料調製石墨烯分散液時，已無法獲得材料的粉碎處理以及充分的超音波處理效果。未施行粉碎處理的石墨烯分散液(5)的情況中，石墨烯分散量爲0.005 mg/ml之極低的值。由該等結果，期望作爲原料使用有機化合物的長徑比爲概略2.5以上。

【產業上的可利用性】

【0107】 根據本發明的製造方法所獲得之碳纖維，可適合使用於用以形成透明可撓性導電膜之透明導電材料；用以形成智慧手機等的散熱片用的高放熱、傳熱材料；可印刷電子用途之導電性印墨；用以形成半導體印墨之導電性材料、半導體材料；添加至鋰離子電池、鋰離子電容器、燃料電池、其他一次電池、二次電池等之電極的導電性添加材料；燃料電池的氣體擴散層；活性氧的還原等所使用之觸媒材料；場發射顯示器(FED)、X射線管等之電極；穿隧顯微鏡(Tunneling Microscopy)的針等

【符號說明】

【0108】

1　坩鍋蓋部

1a　坩鍋蓋部的外周部

2　坩鍋本體

2a　坩鍋本體的上部的內壁

3 煅燒原料

4 間隔件

5 套件

6 碳纖維

7 最表面

發明摘要

公告本

※ 申請案號：102142004

※ 申請日：102.11.19

※IPC 分類：D01F9/14(2006.01)
B01J19/10(2006.01)
C01B31/04(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

碳纖維及其製造方法/CARBON FIBER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

【中文】

本發明係關於可適合使用於作爲形成透明可撓性導電膜用之透明導電材料等之碳纖維的製造方法，更詳而言之，係最表面以石墨烯(graphene)的端部構成而成之碳纖維的製造方法，包含將有機化合物的纖維，以包含殘留氫的方式煅燒步驟，以及將煅燒後的有機化合物的纖維，封入以耐熱材料構成之密閉容器，與該容器一起使用經加壓之氣體環境之熱均壓加壓(hot isostatic pressing)處理步驟，熱均壓加壓處理之最高到達溫度爲1000℃至2000℃之製造方法，以及關於經由該製造方法所得之碳纖維。

【英文】

The present invention relates to a method for producing a carbon fiber that can be suitably used as a transparent conductive material for forming transparent flexible conductive films and the like, more particularly, to a method for producing a carbon fiber having an outermost surface comprising edges of

graphenes, and to a carbon fiber produced by the production method. The production method comprises a step of pre-baking fibers of an organic compound so as to contain remaining hydrogen, and a step of putting the pre-baked fibers of the organic compound in a sealed vessel made of a heat resistant material and subjecting the pre-baked fibers together with the vessel to hot isostatic pressing treatment using a compressed gas atmosphere, wherein the maximum ultimate temperature in the hot isostatic pressing treatment is 1000 to 2000℃.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（8）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

圖式

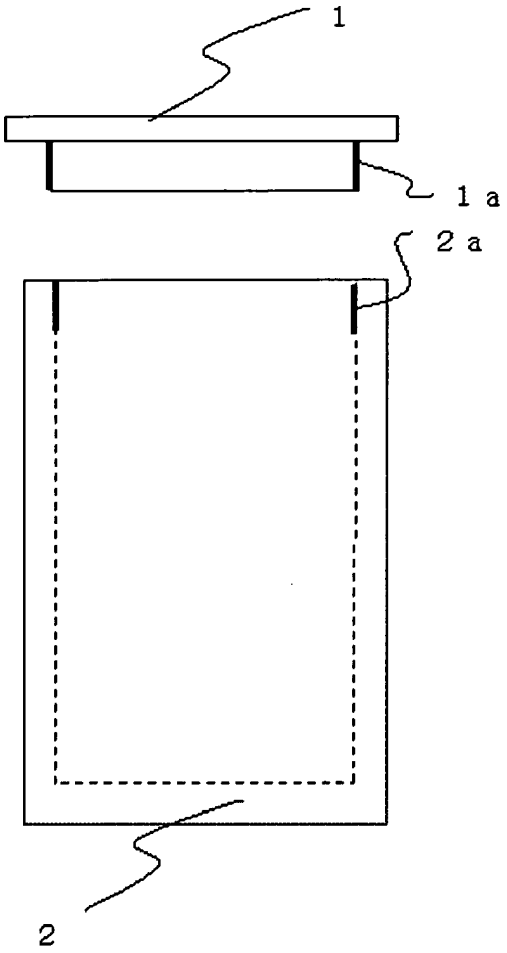


圖 1

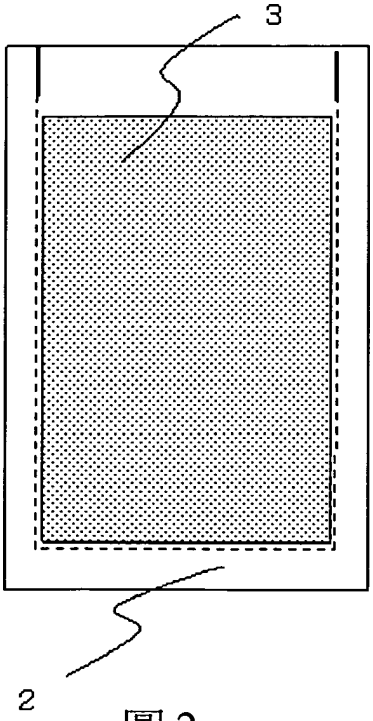


圖 2

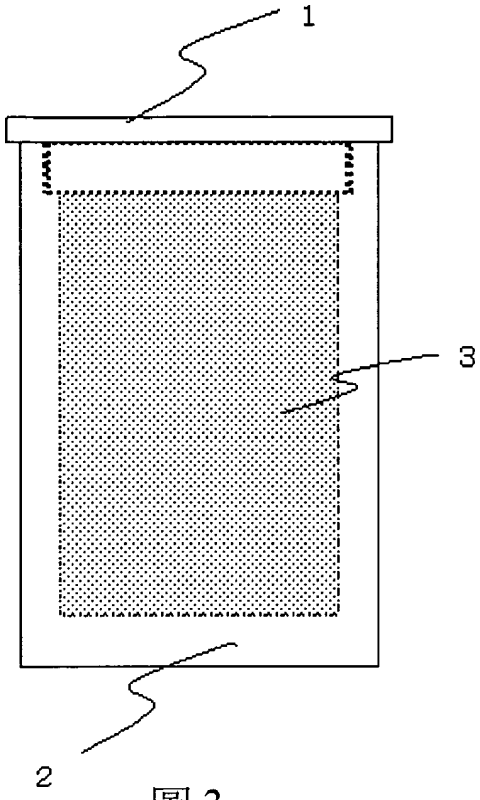


圖 3

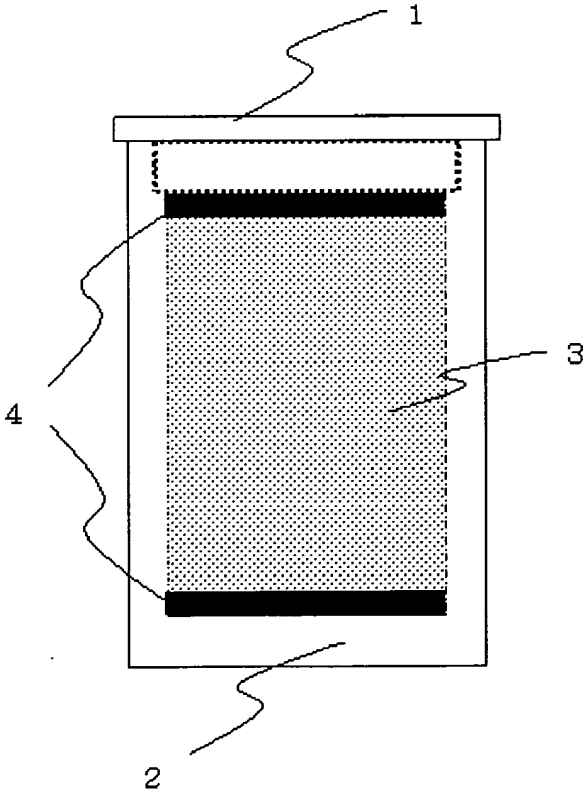


圖 4

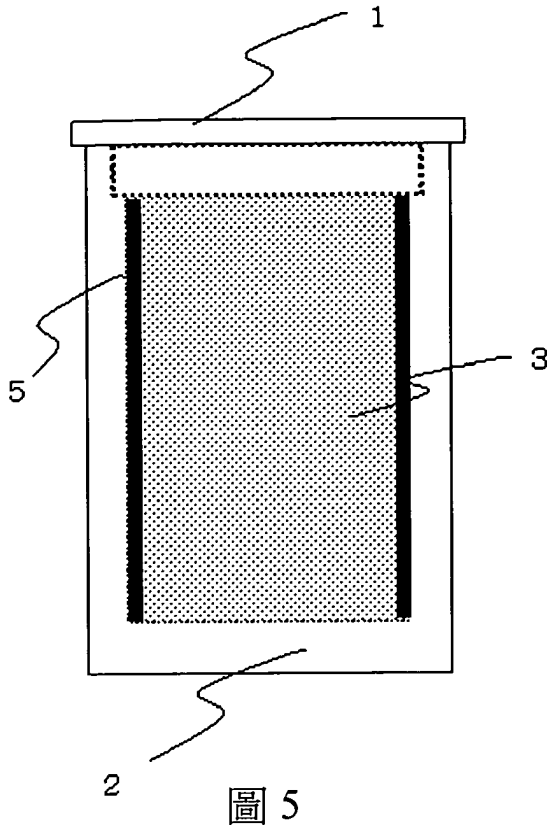


圖 5

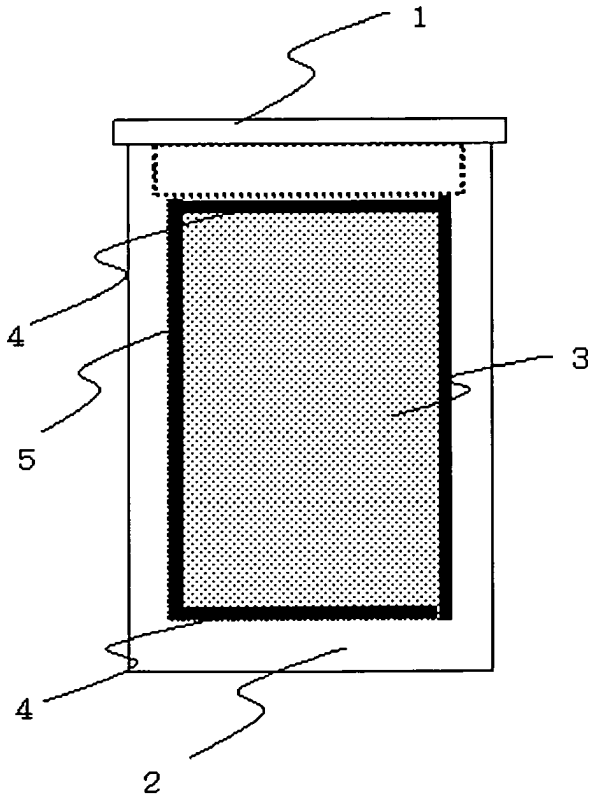


圖 6

graphenes, and to a carbon fiber produced by the production method. The production method comprises a step of pre-baking fibers of an organic compound so as to contain remaining hydrogen, and a step of putting the pre-baked fibers of the organic compound in a sealed vessel made of a heat resistant material and subjecting the pre-baked fibers together with the vessel to hot isostatic pressing treatment using a compressed gas atmosphere, wherein the maximum ultimate temperature in the hot isostatic pressing treatment is 1000 to 2000℃.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（8）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

別可獲得對應之線狀、織布狀或不織布狀的形態者(亦即，爲該等與其他纖維的複合材料的本發明碳纖維，線狀、織布狀或不織布狀的形態者)。又，本發明中，碳纖維的最表面，意指辨識作爲該纖維的最外端，與碳纖維的纖維軸爲平行存在的面(圖7)。

【0056】 <石墨烯分散液>

使用本發明之碳纖維，可容易地調製石墨烯分散液。亦即，使用本發明的碳纖維，特別是使用長徑比爲規定以上的本發明的碳纖維，粉碎該碳纖維，可不進行用於分取石墨烯分散液的離心分離，將本發明的碳纖維浸漬於溶劑，進行超音波處理、過濾等，可容易地獲得高純度的石墨烯分散液。本文中，石墨烯分散液意指石墨烯片於溶劑中多數分散的狀態者。

【0057】 可適合使用於該等石墨烯分散液之本發明的碳纖維，其長徑比較佳爲2.5以上，更佳爲3.0以上。長徑比未達2.5的情況，過濾所得石墨烯分散液的純度有降低的傾向。另一方面，關於長徑比的上限值並無特別限制，例如，即使爲10000000左右亦可。

【0058】 由本發明之碳纖維所調製的石墨烯分散液時，由於本發明的碳纖維的表面附著加壓媒介氣體，於調製石墨烯的情況，根據期望，將本發明的碳纖維預先進行熱處理(例如，100℃以上的溫度)，去除該加壓媒介氣體，由於可提高石墨烯的結晶性，亦可提供於之後的步驟。

【0059】 本發明的碳纖維於溶劑的浸漬，可根據常法實施，例如，可將該碳纖維投入溶劑，藉由靜置而實施。此時，

也可以不粉碎該碳纖維而進行攪拌。

【0060】 作爲該溶劑，可列舉1,2-二氯乙烷、苯、亞硫醯氯、乙醯氯、碳酸四氯乙烯酯、碳酸二氯乙烯酯、苯甲醯氟、苯甲醯氯、硝基甲烷、硝基苯、乙酸酐、氧氯化磷、苯甲腈、氧氯化硒、乙腈、四甲基碸、二噁烷、碳酸-1,2-丙二醇、苯甲氰、亞硫酸伸乙酯、異丁腈、丙腈、碳酸二甲酯、碳酸伸丙酯、碳酸乙基酯甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸伸乙酯等碳酸酯類、苯基亞磷酸二氟化物、乙酸甲酯、正丁腈、丙酮、乙酸乙酯、水、苯基磷酸二氯化物、二乙醚、四氫呋喃、二苯基磷酸氯化物、磷酸三甲酯、磷酸三丁酯、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啶、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞碸、N,N-二乙基甲醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、吡啶、六甲基磷醯胺、己烷、四氯化碳、二乙醇二甲基醚、三氯甲烷、2-丙醇、甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇等多元醇類、甲基乙基酮、2-甲氧基乙醇、甲苯、聚苯並咪唑。該等溶劑可單獨使用或混合2種以上。

【0061】 再者，該等溶劑，爲了增加石墨烯的分散量，或爲了防止石墨烯於溶劑中的凝集，可添加分散劑。作爲分散劑，除了界面活性劑以外，可列舉對於石墨烯具有弱的結合力以及庫侖力等電氣吸引力，且其構造中具有羥基、羧基等親水性官能基者。作爲後者之例，例如，可列舉於苯核結合有羥基的酚、萘等酚類單體、聚合物，苯乙烯、丙烯、丙烯腈、乙酸乙烯酯等具有碳雙鍵的單體、聚合物，膠原蛋白、明膠、肌動蛋白、肌球蛋白、酪蛋白、白蛋白、GFP、RFP等蛋白質，甘胺酸、酪胺酸、蘇胺酸、麩胺酸等胺基酸等。

【0062】 另一方面，作爲界面活性劑，可使用脂肪酸鹽(例如，十二烷酸鈉)、氯酸鹽(例如，氯酸鈉)、單烷基硫酸鹽(例如，月桂基硫酸鈉)、烷基聚氧伸乙基硫酸鹽、烷基苯磺酸鹽(例如，十二基苯磺酸鈉)、單烷基磷酸鹽等陰離子系界面活性劑(陰離子性界活性劑)，烷基三甲基銨鹽(例如，十六基三甲基銨溴化物)、二烷基二甲基銨鹽(例如，二癸基二甲基銨氯化物)、烷基苄基二甲基銨鹽(例如，烷基苄基二甲基銨氯化物)等陽離子系界面活性劑(陽離子性界面活性劑)，烷基二甲基胺氧化物、烷基羧基甜菜鹼等兩性界面活性劑(雙性界面活性劑)，聚氧伸乙基烷基醚(例如，聚氧伸乙基十二基醚)、脂肪酸山梨醇酯、烷基葡萄糖苷、脂肪酸二乙醇醯胺、烷基單甘油醚等非離子性界面活性劑(非離子性界面活性劑)。該等之中，較佳爲單烷基硫酸鹽。

【0063】 上述溶劑之中，較佳爲N,N-二甲基甲醯胺、經添加分散劑(較佳爲界面活性劑)之水、2-甲氧基乙醇、2-丙烷等。

【0064】 分散劑的使用量，相對於溶劑重量，爲0.001至10重量%的範圍，較佳爲0.02至5重量%的範圍，透明導電膜、導電膜等被膜形成後經洗淨步驟的情況，不必限制爲該等範圍。

【0065】 本發明的碳纖維的使用量，相對於溶劑重量，爲0.001至50重量%的範圍，較佳爲0.01至10重量%的範圍。

【0066】 關於超音波施加，其手段並無特別限定，例如，可使用超音波洗淨機而實施。例如，施加超音波的頻率爲20至120kHz的範圍，較佳爲20至40kHz的範圍。再者，施加時間爲1至1200分鐘左右，較佳爲20至600分鐘左右。再者，關於過慮，

確認爲良好的石墨烯純度。

【0102】 [實施例6]

(本發明碳纖維的調製)

除了使用實施例1的樣品編號4-(3)所獲得之本發明碳纖維，以及原料之「酚樹脂的短纖維」的長度，分別變更爲長徑比爲「5.6」、「2.8」以及「1.7」的原料以外，與實施例1的樣品編號4-(3)進行同樣地處理，製造碳纖維(樣品編號6-(1)至6-(3))。

【0103】 (石墨烯分散液的調製)

使用上述所獲得之碳纖維，與實施例5進行同樣的處理，調製石墨烯分散液(3)至(5)。

【0104】 (石墨烯的定量)

與實施例5同樣，定量分析各石墨烯分散液所分散之石墨烯量。結果示於表6。又，一併記錄石墨烯分散液(1)的結果。

【0105】 【表6】

表6

	原料	分散液的調製中所使用之碳纖維				石墨烯	
	有機化合物	樣品編號	平均纖維徑(μm)	平均纖維長(μm)	長徑比	分散量(mg/ml)	純度
石墨烯分散液(1)	酚樹脂	4-(3)	18	200	11.1	0.21	良好
石墨烯分散液(3)	酚樹脂	6-(1)	18	100	5.6	0.18	良好
石墨烯分散液(4)	酚樹脂	6-(2)	18	50	2.8	0.15	良好
石墨烯分散液(5)	酚樹脂	6-(3)	18	30	1.7	0.005	-

【0106】 如表6，使用長徑比爲2.8爲止的樹脂纖維，石墨烯分散液中石墨烯的分散量多，可獲得良好的石墨烯純度，長徑

申請專利範圍

1. 一種碳纖維的製造方法，該碳纖維係最表面以石墨烯的端部所構成，該製造方法包含：

將有機化合物的纖維，以包含殘留氫的方式煆燒的步驟；以及

將煆燒後的有機化合物纖維，置入以耐熱材料構成的密閉容器，與該容器一起使用經加壓氣體環境之熱均壓加壓處理的步驟，

該有機化合物的纖維的長徑比爲2.5以上，

熱均壓加壓處理之最高到達溫度爲1000℃至2000℃。

2. 根據申請專利範圍第1項所述之製造方法，其中，該殘留氫爲500ppm以上。

3. 根據申請專利範圍第1或2項所述之製造方法，其中，該煆燒的溫度爲1000℃以下。

4. 根據申請專利範圍第1項所述之製造方法，其中，該有機化合物的形態，爲線狀、織布狀或不織布狀、或與其他纖維的混紡線狀、由混紡線所形成的織布狀或不織布狀。

5. 根據申請專利範圍第1項所述之製造方法，其中，該煆燒前的有機化合物纖維的平均纖維徑爲500μm以下。

6. 根據申請專利範圍第1項所述之製造方法，其中，該以耐熱性材料所構成之密閉容器，爲石墨製的密閉容器。

7. 根據申請專利範圍第6項所述之製造方法，其中，該石墨製的密閉容器爲開氣孔率未達20%，經由三角螺栓之螺拴式者。

8. 根據申請專利範圍第1項所述之製造方法，其中，該有機化合物爲由下述所成群組選出之1種或2種者:酚樹脂、及丙烯酸系樹脂。

9. 根據申請專利範圍第6或7項所述之製造方法，其中，該石墨製的密閉容器中置入經煅燒有機化合物纖維的周圍的一部分或全部，經以間隔件及套件覆蓋的狀態進行熱均壓加壓處理。

10. 根據申請專利範圍第9項所述之製造方法，其中，該間隔件及套件係由玻璃狀碳、類鑽石碳、非晶碳所成群組中選出之1種或2種以所構成者。

11. 一種碳纖維，其係最表面以石墨烯的端部所構成之線狀、織布狀或不織布狀的形態、長徑比爲2.5以上的碳纖維。

12. 一種石墨烯分散液的製造方法，該石墨烯分散液爲包含石墨烯與溶劑而形成，該石墨烯分散液的製造方法包含:

將藉由申請專利範圍第1項的製造方法所製造之最表面爲石墨烯的端部所構成、長徑比爲2.5以上之碳纖維浸漬於該溶劑，

將該混合物進行超音波處理後過濾。

13. 根據申請專利範圍第12項所述之石墨烯分散液的製造方法，其中，該碳纖維的平均纖維徑爲0.1μm至500μm的範圍。

14. 根據申請專利範圍第12項所述之石墨烯分散液的製造方法，其中，該溶劑更包含分散劑者。