



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201601998 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 16 日

(21) 申請案號：104121263

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 01 日

(51) Int. Cl. : C01B31/08 (2006.01)

H01M4/583 (2010.01)

B01D15/00 (2006.01)

(30) 優先權：2014/07/03 日本

2014-137448

(71) 申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72) 發明人：堀口智之 HORIGUCHI, TOMOYUKI (JP) ; 田中健太郎 TANAKA, KENTARO

(JP) ; 竹內康作 TAKEUCHI, KOSAKU (JP) ; 三原崇晃 MIHARA, TAKAAKI (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：2 共 39 頁

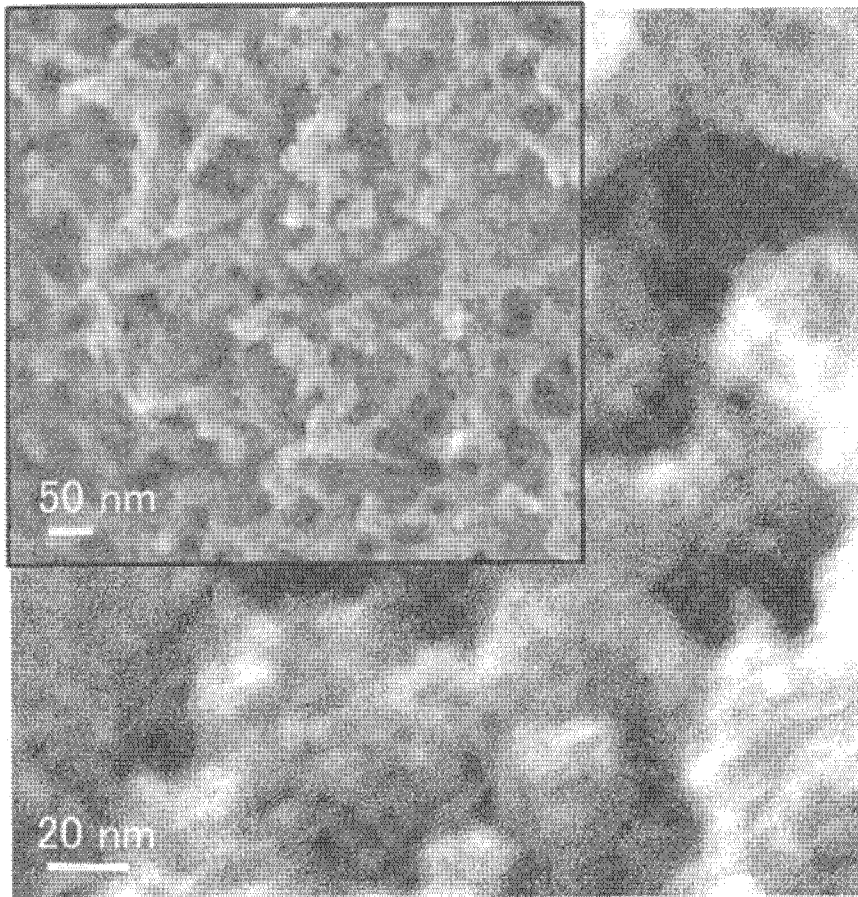
(54) 名稱

多孔質碳材料、多孔質碳材料的製造方法、電極材料及吸附材料

(57) 摘要

本發明提供一種因具有由碳骨架及空隙形成的共連續多孔結構，且賦予有大的表面積，故而導電性、導熱性、吸附性等優異的多孔質碳材料。所述多孔質碳材料具有碳骨架與空隙分別構成連續結構而形成結構週期為  $0.002\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$  的共連續結構的部分，並且於表面具有平均直徑為  $0.01\ \text{nm} \sim 10\ \text{nm}$  的細孔，且 BET 比表面積為  $100\ \text{m}^2/\text{g}$  以上。

指定代表圖：



【001】

201601998

專利案號: 104121263



201601998

申請日: 104.7.01

IPC分類: C01B 31/08 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

B01D 15/00 (2006.01)

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 多孔質碳材料及多孔質碳材料的製造方法

【中文】

本發明提供一種因具有由碳骨架及空隙形成的共連續多孔結構，且賦予有大的表面積，故而導電性、導熱性、吸附性等優異的多孔質碳材料。所述多孔質碳材料具有碳骨架與空隙分別構成連續結構而形成結構週期為  $0.002 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$  的共連續結構的部分，並且於表面具有平均直徑為  $0.01 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$  的細孔，且 BET 比表面積為  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  以上。

【指定代表圖】 圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 多孔質碳材料及多孔質碳材料的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種可於多種用途中展開的多孔質碳材料及多孔質碳材料的製造方法。

【先前技術】

【0002】 多孔質碳材料為可用於吸附材料、分離膜、電極材料、觸媒載體等廣領域中的材料，已研究有活性碳、碳奈米管、中孔（mesoporous）二氧化矽或由沸石、微粒子等的鑄模來製造的鑄模碳等多種。

【0003】 其中，關於活性碳，活用其大的比表面積，從而以吸附材料或觸媒載體等的工業材料為中心而被廣泛利用。一般而言，活性碳可藉由使對纖維素或樹脂等進行碳化而得的碳材料活化而形成細孔。然而，於活化過程中，細孔是自碳材料的表面向內部沿一個方向形成，故而不會成為細孔彼此連續的連通孔。因此，即便於進行活化而獲得高比表面積材料的情況下，亦存在被吸附材等的細孔內流動性差、吸附物質等到達表面需花費時間等課題。而且，亦存在若活性碳粒子凝聚則細孔不會連通，故而凝聚內部的細孔未被活用，從而未能充分活用本來的表面積等課題。因此，期望為連續的細孔。

【0004】 例如，專利文獻 1 中記載有使多孔質碳纖維活化而形成細孔，從而形成活性碳纖維的技術，但僅進行活化無法形成連續的

細孔。

【0005】 而且，專利文獻 2 中記載有藉由將可碳化材料與消失材料混合而獲得多孔質碳纖維的技術，但可碳化材料與消失材料包含非相容的系統的組合，僅添加相容劑 (compatibilizer) 仍無法形成連續的細孔。

【0006】 另一方面，專利文獻 3 中表示有如下示例：將熱固性樹脂與熱塑性樹脂混合，使熱固性樹脂硬化之後，去除熱塑性樹脂後進行碳化，藉此形成連續的細孔。然而，因表面積小故而可活用的用途受到限制。

【0007】 而且，專利文獻 4 中揭示有具有中孔與微孔且構成中孔的外廓的碳壁為三維網孔結構的多孔質碳。然而，碳壁雖連續但由鑄模粒子形成的空隙僅局部連續，從而未能形成連通孔。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 [專利文獻 1]日本專利特開平 2-160924 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 2-160923 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2004-26954 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2010-208887 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】 如上所述，迄今為止的多孔質碳材料並無兼顧吸附物質等可發揮作用的大的表面積、以及如下結構者，所述結構的碳骨架

連續且存在所述吸附物質等容易地通往表面的連通孔。本發明提供一種因具有由碳骨架及空隙形成的共連續多孔結構，且賦予有大的表面積，故而導電性、導熱性、吸附性等優異的多孔質碳材料。

[解決課題之手段]

【0010】 本發明為一種多孔質碳材料，其具有碳骨架與空隙分別構成連續結構的結構週期為  $0.002\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$  的共連續結構部分，並且於表面具有平均直徑為  $0.01\ \text{nm}\sim 10\ \text{nm}$  的細孔，且布厄特 (Brunauer-Emmett-Teller, BET) 比表面積為  $100\ \text{m}^2/\text{g}$  以上。

【0011】 而且，本發明的製造方法為用以製造所述多孔質碳材料的方法，其依序具有：

步驟 1：使 10 重量%~90 重量%的可碳化樹脂與 90 重量%~10 重量%的消失樹脂相容而形成樹脂混合物的步驟；

步驟 2：利用並不伴有化學反應的方法進行相分離並進行固定化的步驟；

步驟 3：藉由煅燒進行碳化的步驟；以及

步驟 4：進行活化的步驟。

[發明的效果]

【0012】 本發明的多孔質碳材料因共連續結構部分具有大的表面積，故而吸附物質或作用物質等可發揮作用的面積變大，從而能於鋰離子電池或電容器 (capacitor) 等的電極材料、或者淨化或醫療等中所使用的吸附材料、導熱體等中發揮高性能。而且，因碳骨架連續，故而可提高將碳表面等產生的功能加以傳導的性能、例如

導電性或導熱性。並且，利用碳骨架分別相互支撐結構體的效果，即便對於拉伸、壓縮等變形，亦具有某種程度的耐受性。進而，因碳骨架以外的部分以空隙的形式連續，故而可提高吸附物質或作用物質等對碳表面的吸附或作用效果。

#### 【圖式簡單說明】

#### 【0013】

圖 1 是實施例 1 的多孔質碳材料的掃描型電子顯微鏡照片。

圖 2 是比較例 3 的多孔質碳材料的掃描型電子顯微鏡照片。

#### 【實施方式】

#### 【0014】 < 多孔質碳材料 >

##### [共連續結構部分]

本發明的多孔質碳材料（以下有時僅稱為「材料」）具有碳骨架與空隙分別構成連續結構的共連續結構部分。即，例如利用掃描型電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM）等對於使用鑷子（pincette）等割斷已於液體氮中充分冷卻的樣本而獲得的剖面進行表面觀察時，碳骨架與作為其骨架以外的部分而形成的空隙成為所謂的共連續結構，具體而言，如圖 1 的實施例 1 的多孔質碳材料的掃描型電子顯微鏡照片中所例示般，具有作為於縱深方向上碳骨架與空隙分別連續的結構而被觀察到的部分。

【0015】 於本發明的多孔質碳材料中，藉由使流體向共連續結構部分空隙填充及/或流動，可發揮物質的分離、吸附、脫附等分離特性，或亦可藉由使用電解液而賦予作為電池材料的功能。而

且，因碳骨架連續而使導電性或導熱性提高。因此，可提供作為電池材料的電阻低、損耗少的材料。而且，亦能將產生的熱迅速地傳遞至系統外，從而可保持高的溫度均勻性。並且，利用碳部分分別相互支撐結構體的效果，成為即便對於拉伸、壓縮等變形亦具有大的耐受性的材料。

【0016】 該些共連續結構可列舉格子狀或獨塊體狀，並無特別限定，就可發揮所述效果的方面而言較佳為獨塊體狀。本發明中所謂的獨塊體狀是指，共連續結構中碳骨架构成三維網孔結構的形態，有別於如下般的不規則的結構：個別粒子凝聚・連接而成的結構、或與之相反地藉由去除凝聚・連接而成的鑄模粒子而產生的空隙與其周圍的骨架所形成的結構。

【0017】 而且，本發明的多孔質碳材料中的共連續結構部分的結構週期為  $0.002 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ 。於本發明中，結構週期是指，使 X 射線入射至本發明的多孔質碳材料樣本，根據散射強度具有峰 (peak) 值的位置上的散射角度  $\theta$ ，按下述公式算出者。

【0018】 [數 1]

$$L = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

【0019】 結構週期：L， $\lambda$ ：入射 X 射線的波長

若共連續結構部分的結構週期為  $0.002\ \mu\text{m}$  以上，則可使流體向空隙部填充及/或流動，此外亦能通過碳骨架而提高導電性、導熱性。結構週期較佳為  $0.01\ \mu\text{m}$  以上，更佳為  $0.1\ \mu\text{m}$  以上。而且，若結構週期為  $3\ \mu\text{m}$  以下，則可獲得高的表面積或物性。結構週期較佳為  $2\ \mu\text{m}$  以下，更佳為  $1\ \mu\text{m}$  以下。進而，藉由具有均勻的連續結構而可降低流動阻力，亦能用作理想的分餾材料。再者，當利用 X 射線解析結構週期時，關於不具有共連續結構的部分，因結構週期為所述範圍外故不會影響解析，將所述公式算出的結構週期作為共連續結構形成部的結構週期。

【0020】 結構週期越小，則結構越細，每單位體積或每單位重量的表面積越大，例如，當承載觸媒等時，觸媒與流體的接觸效率提高。而且，結構週期越大，則越能降低壓力損耗，且越能使大量的流體填充及/或流動。因所述原因，共連續結構部分的結構週期可根據使用的用途而適當調整。

【0021】 本發明的多孔質碳材料因具有連續空隙結構的部分的結構尺寸的分佈小，故而適於作為吸附材。尤其，適於用作具有高度的分餾特性的高效液相層析法（High Performance Liquid Chromatography, HPLC）用管柱（column）材料。進而，亦能應用於在具有連續結構的骨架部分的表面承載觸媒的基材等。

【0022】 而且，共連續結構部分的平均空隙率較佳為  $10\%\sim 80\%$ 。平均空隙率是指，對於利用剖面拋光儀法（Cross Section Polisher, CP 法）使經包埋的樣本精密地形成的剖面，以已調整為  $1\pm 0.1\ (\text{nm}/$

畫素)的放大率、且以 70 萬畫素以上的解析度進行觀察，根據所得的圖像，將計算時所需的關注區域設定為 512 畫素見方，將關注區域的面積設為 A，將孔部分的面積設為 B，按以下公式算出者。

$$\text{【0023】 平均空隙率 (\%)} = B/A \times 100$$

平均空隙率越高，則當與其他原材料複合時越能提高填充效率，除此之外，就氣體或液體的流路而言，壓力損耗越小，越能提高流速；另一方面，平均空隙率越低，則壓縮或彎曲等施加於剖面方向上的力越強，故而處理性或於加壓條件下使用時有利。考慮到所述原因，共連續結構部分的平均空隙率較佳為 15%~75%的範圍，更佳為 18%~70%的範圍。

#### 【0024】 [細孔]

進而，本發明的多孔質碳材料於表面具有平均直徑為 0.01 nm ~ 10 nm 的細孔。表面是指，亦包含碳材料的共連續結構部分中的碳骨架的表面在內的多孔質碳材料的所有與外部的接觸面。細孔可形成於共連續結構部分中的碳骨架的表面及/或後述的實質上不具有共連續結構的部分，但較佳為至少形成於具有共連續結構的部分中的碳骨架的表面。

【0025】 此種細孔的平均直徑較佳為 0.1 nm 以上，進而佳為 0.5 nm 以上。而且，較佳為 5 nm 以下，進而佳為 2 nm 以下。藉由細孔的平均直徑為 0.01 nm 以上，可對吸附物質或作用物質等發揮

功能。而且，藉由為 10 nm 以下，可顯現出有效率地吸附等功能。自有效率的吸附等觀點出發，較佳為將細孔直徑適當調整為目標吸附物質等的直徑的 1.1 倍～2.0 倍左右。

【0026】 進而，本發明的多孔質碳材料的細孔容積較佳為 0.1  $\text{cm}^3/\text{g}$  以上。細孔容積更佳為 1.0  $\text{cm}^3/\text{g}$  以上，進而佳為 1.5  $\text{cm}^3/\text{g}$  以上。藉由細孔容積為 0.1  $\text{cm}^3/\text{g}$  以上而進一步提高吸附物質或作用物質的吸附性能等。上限並無特別限定，但若超過 10  $\text{cm}^3/\text{g}$ ，則有多孔質碳材料的強度降低且處理性變差的傾向，故而欠佳。

【0027】 再者，於本發明中，細孔的平均直徑是指，利用巴喬哈 (Barrett-Joyner-Halenda, BJH) 法或微孔 (Micropore, MP) 法的任一方法而得的測定值。即，若利用 BJH 法或 MP 法而得的測定值的任一者均處於 0.01 nm～10 nm 的範圍內，則判斷為於表面具有平均直徑為 0.01 nm～10 nm 的細孔。關於細孔直徑的較佳範圍亦相同。BJH 法或 MP 法為被廣泛用作細孔徑分佈解析法的方法，可根據藉由使氮相對於多孔質碳材料吸附/解吸而求出的解吸等溫線而求出。BJH 法是依照巴雷特-喬伊納-哈萊納 (Barrett-Joyner-Halenda) 的標準模式而對細孔容積相對於假定為圓筒狀的細孔的直徑的分佈進行解析的方法，可主要應用於具有 2 nm～200 nm 的直徑的細孔(詳細情況參照「美國化學學會誌(J. Amer. Chem. Soc.)」73, 373,1951 等)。而且，MP 法為將根據吸附等溫線的各點處的切線的斜率的變化而求出的各區間的外部表面積、與吸附層厚度(相當於將細孔形狀設為圓筒形狀時的細孔半徑)作為基礎而求

出細孔容積且相對於吸附層厚度進行繪製，藉此獲得細孔徑分佈的方法（詳細情況參照「膠體與界面科學雜誌（Journal of Colloid and Interface Science）」26,45,1968 等），主要可應用於具有 0.4 nm~2 nm 的直徑的細孔。於本發明中，均使用將小數第二位四捨五入而求出至小數第一位而得的值。

【0028】再者，於本發明的多孔質碳材料中，存在共連續結構部分的空隙會對藉由 BJH 法或 MP 法測定的細孔徑分佈或細孔容積造成影響的可能性。即，存在以不只純粹地反映細孔且亦反映空隙的存在的值形式而獲得該些測定值的可能性，即便為所述情況，亦將藉由該些方法求出的測定值設為判斷本發明中的細孔的平均直徑及細孔容積者。而且，若藉由 BJH 法或 MP 法測定的細孔容積小於 0.05 cm<sup>3</sup>/g，則判斷為於材料表面未形成細孔。

【0029】而且，本發明的多孔質碳材料的 BET 比表面積為 100 m<sup>2</sup>/g 以上。BET 比表面積較佳為 1000 m<sup>2</sup>/g 以上，更佳為 1500 m<sup>2</sup>/g 以上，進而佳為 2000 m<sup>2</sup>/g 以上。藉由 BET 比表面積為 100 m<sup>2</sup>/g 以上，相對於吸附物質或作用物質的面積變大，性能提高。上限並無特別限定，但若超過 4500 m<sup>2</sup>/g，則有多孔質碳材料的強度降低且處理性變差的傾向。再者，本發明中的 BET 比表面積可依據 JIS R 1626（1996）藉由使氮相對於多孔質碳材料吸附/解吸而測定吸附等溫線，並基於 BET 式而對已測定的資料進行計算。

【0030】 [實質上不具有共連續結構的部分]

本發明的多孔質碳材料包含實質上不具有共連續結構的部分

(以下，有時簡稱為「不具有共連續結構的部分」)亦為較佳的態樣。實質上不具有共連續結構的部分是指，當對於利用剖面拋光儀法(CP法)形成的剖面以 $1\pm 0.1$ (nm/畫素)的放大率觀察時，因處於解析度以下而未觀察到明確的空隙的部分以大於邊長與根據後述的X射線而算出的結構週期L的3倍對應的正方形的區域的面積而存在。

【0031】 因於實質上不具有共連續結構的部分緻密地填充有碳，故而電子電導性高。因此，可將導電性、導熱性保持為一定水準(level)以上，例如當用作電池材料時，能將反應熱迅速地排出至系統外、或能降低傳遞電子時的電阻。而且，因存在不具有共連續結構的部分，故而尤其能提高相對於壓縮破壞的耐受性。

【0032】 不具有共連續結構的部分的比例可根據各種用途而適當調整。例如，於將不具有共連續結構的部分作為分餾材料而用作壁面的情況下、或用作電池材料的情況下，藉由將5體積%以上設為不具有共連續結構的部分，能防止流體自共連續結構部分漏出，或能以高水準維持導電性、導熱性，故而較佳。

【0033】 而且，亦能成為將共連續結構部分作為流路、將不具有共連續結構的部分作為功能部分的功能性材料，具體而言，可將共連續結構部分中的空隙作為流路而供氣體或液體流動，於不具有共連續結構的部分進行分離。

【0034】 於為不具有共連續結構的部分覆蓋共連續結構部分的形態的情況下，可更有效率地使流體向構成共連續結構的空隙部

填充及/或流動。以下，於該形態的多孔質碳材料中，將共連續結構部分稱為芯層，將以覆蓋芯層的形式而形成的實質上不具有共連續結構的部分稱為皮 (skin) 層。藉由具有包含皮層與芯層的非對稱結構，例如當用於分離膜用途時，可將皮層作為分離功能層、將芯層作為流體的流路而進行有效率的過濾、分離。而且，藉由具有芯層，例如容易使其他原材料自纖維或膜等形態的材料剖面含浸，除此之外，亦可用作用於物質透過的路徑 (path)，因此，例如亦可活用為分離用管柱的流路、或氣體分離膜的氣體流路。

【0035】 芯層的連續結構較佳為，以中心部的結構週期為  $0.002\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$  的方式形成。而且，同樣地較佳為中心部中的平均空隙率為  $10\%\sim 80\%$ 。此處，中心部是指，多孔質碳材料中，假定材料的剖面上的質量分佈均勻時的重心，例如就粉體而言，為其重心；就材料的形態具有圓狀剖面的纖維而言，為與纖維軸正交的剖面上的與纖維表面的距離相同的點。然而，就難以明確地定義重心的膜形狀而言，於與橫向 (Transverse Direction, TD) 或縱向 (Machine Direction, MD) 方向正交的剖面上自膜表面引垂線，將該垂線上的尺寸為膜厚度的二分之一的點的集合作為中心部。而且，就重心同樣不存在於材料中的中空纖維而言，自中空纖維外表面的切線引垂線，將垂線上的位於材料厚度的二分之一的尺寸的點的集合作為中心部。結構週期可藉由所述 X 射線進行測定。

【0036】 皮層是以覆蓋芯層的形式形成於芯層周圍的實質上不

具有共連續結構的部分。皮層的厚度並無特別限定，可根據材料的用途而適當選擇，但若過厚則就多孔質碳材料而言會發現有空隙率下降的傾向，因此較佳為 100  $\mu\text{m}$  以下，更佳為 50  $\mu\text{m}$  以下，最佳為 20  $\mu\text{m}$  以下。此處，關於下限亦無特別限定，自保持材料的形態、發揮與芯層區分的功能的觀點出發，較佳為 1 nm 以上。

**【0037】 [多孔質碳材料的形狀]**

本發明的多孔質碳材料的形狀並無特別限定，可列舉例如塊狀、棒狀、平板狀、圓盤狀、球狀等，其中，較佳為纖維狀、膜狀或粉末狀的形態。

**【0038】** 纖維狀的形態是指，平均長度為平均直徑的 100 倍以上的形態，既可是長絲(filament)、長纖維，亦可是棉狀纖維(staple)、短纖維、短切纖維(chopped fiber)。而且，剖面的形狀並無任何限制，可為圓狀剖面、三角剖面等多葉剖面、扁平剖面或中空剖面等任意的形狀。

**【0039】** 尤其，於為將具有共連續結構的芯層設為芯且於其周圍形成有實質上不具有共連續結構的皮層的纖維的情況下，能使流體向芯層填充及/或流動，尤其是當流動有電解液時，能於共連續結構內進行有效率的電化學反應。而且，當於高壓下使流體填充及/或流動時，因具有共連續結構部分的碳骨架相互支撐的結構，故而表現出高耐壓縮性，且可有效率地使流體填充及/或流動。

**【0040】** 纖維的平均直徑並無特別限定，可根據用途而任意決定，但自處理性或維持多孔質的觀點出發，較佳為 10 nm 以上。而且，

自確保撓曲剛性 ( flexural rigidity )、提高處理性的觀點出發，較佳為 5000  $\mu\text{m}$  以下。

【0041】 膜狀的形態可將共連續結構部分與其他原材料複合而直接作為片材 ( sheet ) 使用，故而可適宜用於電池材料的電極或電磁波遮蔽材等用途。尤其當為包含具有共連續結構的芯層及於其單面或兩面實質上不具有共連續結構的皮層的膜時，因皮層能將導電性或導熱性維持在高水準、或作為適於與其他原材料接著等的界面而發揮功能，故而為較佳的態樣。進而，該皮層若為僅形成於膜的一面的形態，則作為共連續結構部分的芯層與其他原材料的複合變得容易，故而較佳。

【0042】 膜的厚度並無特別限定，可根據用途而任意決定，但當考慮到處理性時，較佳為 10 nm 以上，自防止因彎曲引起破損的觀點出發，較佳為 5000  $\mu\text{m}$  以下。

【0043】 粒子狀的形態例如可適宜用於電極等的電池材料用途等。因不具有共連續結構的部分佔據 1 個粒子中的一部分，故而能提高粒子內的導電性、導熱性，除此之外，可提高粒子自身的壓縮強度，從而可期待高壓下的性能劣化變少等效果，故而較佳。

【0044】 而且，粒子的直徑並無特別限定，可根據用途而適當選擇，但若為 10 nm ~ 10 mm 的範圍，則可容易地進行處理，故而較佳。尤其若為 10  $\mu\text{m}$  以下，則例如可獲得非常光滑者作為形成膏體 ( paste ) 的固體成分，故而能防止塗佈等步驟中的膏體剝離或破裂等缺陷。另一方面，若為 0.1  $\mu\text{m}$  以上，則當作為與樹脂的複合

材料時，能充分發揮作為填料的強度提高效果，故而較佳。

**【0045】** <多孔質碳材料的製造方法>

關於本發明的多孔質碳材料，作為一例，可利用如下製造方法製造，該製造方法包括使 10 重量%~90 重量%的可碳化樹脂與 90 重量%~10 重量%的消失樹脂相容而形成樹脂混合物的步驟(步驟 1)、使相容狀態的樹脂混合物相分離並進行固定化的步驟(步驟 2)、利用加熱煅燒進行碳化的步驟(步驟 3)、及使碳化物活化的步驟(步驟 4)。

**【0046】** [步驟 1]

步驟 1 是使 10 重量%~90 重量%的可碳化樹脂與 90 重量%~10 重量%的消失樹脂相容而形成樹脂混合物的步驟。

**【0047】** 此處，可碳化樹脂是指，利用煅燒而碳化且作為碳材料而殘存的樹脂，較佳為碳化產率為 40%以上者。例如可使用熱塑性樹脂及熱固性樹脂該兩者，作為熱塑性樹脂的示例，可列舉聚苯醚、聚乙烯醇、聚丙烯腈、苯酚樹脂、全芳香族聚酯；作為熱固性樹脂的示例，可列舉不飽和聚酯樹脂、醇酸樹脂、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、聚醯亞胺樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、木質素樹脂、胺基甲酸酯樹脂等。就成本、生產性的方面而言，較佳為聚丙烯腈、苯酚樹脂，更佳為聚丙烯腈。尤其於本發明中，藉由為聚丙烯腈亦可獲得高比表面積，故而為較佳的態樣。該些可單獨使用，亦可於混合狀態下使用。此處所謂的碳化產率是指，利用熱重量測定(thermogravimetry, TG)法，於氮氣環境下，測定以 10°C/分鐘

升溫時的重量變化，並且用室溫下的重量與 800°C 下的重量的差除以室溫下的重量而得者。

【0048】 而且，消失樹脂是指，於後述的步驟 2 之後可去除的樹脂，較佳為可與不熔化處理同時、或於不熔化處理之後、或者與煨燒同時的至少任一階段去除的樹脂。去除率較佳為當最終成為多孔質碳材料時為 80 重量%以上，更佳為 90 重量%以上。關於去除消失樹脂的方法，並無特別限定，適宜採用使用化學藥品進行解聚合等而化學性地去除的方法、藉由溶解消失樹脂的溶媒而進行去除的方法、藉由加熱進行熱分解而使消失樹脂低分子量化後予以去除的方法等。該些方法可單獨、或組合使用，當組合實施時，可各自同時實施亦可分別實施。

【0049】 作為化學性地去除的方法，自經濟性或處理性的觀點出發，較佳為使用酸或鹼進行水解的方法。作為容易因酸或鹼而水解的樹脂，可列舉聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺等。

【0050】 作為藉由溶解消失樹脂的溶媒而進行去除的方法，可列舉如下方法等作為較佳的示例：對於已混合的可碳化樹脂與消失樹脂，連續地供給溶媒而溶解、去除消失樹脂；或間歇式地混合而溶解、去除消失樹脂。

【0051】 作為適用於藉由溶媒而進行去除的方法中的消失樹脂的具體的示例，可列舉聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等聚烯烴、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、聚乙烯吡咯啉酮、脂肪族聚酯、聚碳酸酯等。其中，就對溶媒的溶解性而言，更佳為非晶性的樹脂，作為

其示例，可列舉聚苯乙烯、甲基丙烯酸樹脂、聚碳酸酯、聚乙烯吡咯啉酮。

【0052】 作為利用熱分解而使消失樹脂低分子量化後進行去除的方法，可列舉如下方法：間歇式地對已混合的可碳化樹脂與消失樹脂進行加熱而進行熱分解；或連續地將已混合的可碳化樹脂與消失樹脂連續地供給至加熱源中且加熱而進行熱分解。

【0053】 作為消失樹脂，其中，較佳為於後述的步驟 3 中當利用煅燒使可碳化樹脂碳化時會因熱分解而消失的樹脂，且較佳為當進行後述的可碳化樹脂的不熔化處理時不會引起大的化學變化、且煅燒後的碳化產率小於 10% 的樹脂。作為此種消失樹脂的具體的示例，可列舉聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等聚烯烴、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、聚縮醛、聚乙烯吡咯啉酮、脂肪族聚酯、芳香族聚酯、脂肪族聚醯胺、聚碳酸酯等，該些可單獨使用，亦可在混合狀態下使用。

【0054】 於步驟 1 中，使可碳化樹脂與消失樹脂相容，形成樹脂混合物（聚合物摻合物（polymer alloy））。此處所謂的「相容」是指，藉由適當地選擇溫度及/或溶媒的條件而成為無法由光學顯微鏡觀察到可碳化樹脂與消失樹脂的相分離結構的狀態。

【0055】 可碳化樹脂與消失樹脂既可藉由僅使樹脂彼此混合而相容，又可藉由添加溶媒而相容。

【0056】 作為多個樹脂相容的系統，可列舉表現為於低溫下處於相分離狀態但於高溫下成為 1 相的最高臨界溶解溫度（Upper



要能均勻地混合則可採用周知的各種混合方式。作為具體例，可列舉具有攪拌翼的旋轉( rotary )式攪拌器( mixer )、或利用螺桿( screw )的混練擠出機等。

【0060】 而且，較佳的態樣亦為，將使可碳化樹脂與消失樹脂混合時的溫度( 混合溫度 )設為可碳化樹脂與消失樹脂均會軟化的溫度以上。此處，作為軟化溫度，若可碳化樹脂或消失樹脂為結晶性高分子則可適當選擇熔點，若為非晶性樹脂則可適當選擇玻璃( glass )轉移點溫度。藉由將混合溫度設為可碳化樹脂與消失樹脂均會軟化的溫度以上，使兩者的黏性下降，因此，能以更佳的效率實現攪拌、混合。關於混合溫度的上限亦無特別限定，但自防止因熱分解引起的樹脂劣化、而獲得品質優良的多孔質碳材料的前驅物的觀點出發，較佳為 400℃ 以下。

【0061】 而且，步驟 1 中，相對於 10 重量%~90 重量%的可碳化樹脂，混合 90 重量%~10 重量%的消失樹脂。若可碳化樹脂與消失樹脂處於所述範圍內，則可任意地設計最佳的空隙尺寸或空隙率，故而較佳。若可碳化樹脂為 10 重量%以上，則除了可確保碳化後的材料的力學強度之外，亦可提高產率，故而較佳。而且，若可碳化的材料為 90 重量%以下，則消失樹脂可效率良好地形成空隙，故而較佳。

【0062】 關於可碳化樹脂與消失樹脂的混合比，考慮到各個材料的相容性，可於所述的範圍內任意地選擇。具體而言，一般，樹脂彼此的相容性會隨著其組成比接近 1 : 1 而惡化，故而當原料選擇

相容性不太高的系統時，作為較佳的態樣亦可列舉藉由增加或減少可碳化樹脂的量等而接近所謂的偏組成從而改善相容性。

【0063】 而且，當使可碳化樹脂與消失樹脂混合時，添加溶媒的情況亦為較佳的態樣。藉由添加溶媒，除了可降低可碳化樹脂與消失樹脂的黏性、使得容易成形之外，亦容易使可碳化樹脂與消失樹脂相容。此處的溶媒亦無特別限定，只要為可使可碳化樹脂、消失樹脂中的至少任一者溶解、膨潤且於常溫下為液體者即可，若使可碳化樹脂及消失樹脂中的任一者溶解，則可提高兩者的相容性，故而為更佳的態樣。

【0064】 關於溶媒的添加量，自提高可碳化樹脂與消失樹脂的相容性、使黏性下降而改善流動性的觀點出發，較佳為相對於可碳化樹脂與消失樹脂的合計重量為 20 重量%以上。而且，另一方面，自伴隨溶媒的回收、再利用所產生的成本的觀點出發，較佳為相對於可碳化樹脂與消失樹脂的合計重量為 90 重量%以下。

【0065】 [步驟 2]

步驟 2 是對於步驟 1 中處於相容狀態的樹脂混合物利用並不伴有化學反應的方法使其相分離而形成微細結構，並進行固定化的步驟。

【0066】 已混合的可碳化樹脂與消失樹脂的相分離可利用各種物理、化學方法來誘發，例如可列舉利用溫度變化來誘發相分離的熱誘導相分離法、藉由添加非溶媒而誘發相分離的非溶媒誘導相分離法、藉由物理方法誘發相分離的流動誘導相分離法、配向誘導

相分離法、電場誘導相分離法、磁場誘導相分離法、壓力誘導相分離法、使用化學反應而誘發相分離的反應誘導相分離法等多種方法，但於本發明的製造方法中，反應誘導相分離因後述的理由而被去除。該些中，就可容易地製造本發明的多孔質碳材料的方面而言，較佳為熱誘導相分離法或非溶媒誘導相分離法。

【0067】 該些相分離法可單獨使用或組合使用。作為組合使用時的具體方法，例如可列舉經過凝固浴而引起非溶媒誘導相分離之後、進行加熱而引起熱誘導相分離的方法，或控制凝固浴的溫度而同時引起非溶媒誘導相分離與熱誘導相分離的方法，使自噴嘴噴出的材料冷卻而引起熱誘導相分離之後使其與非溶媒接觸的方法等。

【0068】 當所述相分離時並不伴有化學反應是指，於混合前後，已混合的可碳化樹脂或消失樹脂的一次結構未變化。一次結構是指，構成可碳化樹脂或消失樹脂的化學結構。因相分離時並不伴有聚合等化學反應，故而可抑制大幅度的彈性係數提高等特性變化，從而容易地成形為纖維或膜等任意的結構體。再者，作為本發明的製造方法，自成本更低且可穩定地生產的觀點出發，伴有化學反應的相分離被去除，但本發明的多孔質碳材料並不限定於本發明的製造方法的原因如上所述。

【0069】 [消失樹脂的去除]

較佳為，對於步驟 2 中使經相分離後的微細結構固定化的樹脂混合物，於進入碳化步驟（步驟 3）之前或與碳化步驟同時、或

者於所述兩者時進行消失樹脂的去除處理。去除處理的方法並無特別限定，只要能去除消失樹脂即可。具體而言，較佳為使用酸、鹼或酵素使消失樹脂化學性分解、低分子量化後予以去除的方法；或藉由溶解消失樹脂的溶媒而進行溶解去除的方法；使用電子束、伽馬（ $\gamma$ ）射線或紫外線、紅外線等放射線而對消失樹脂進行分解去除的方法等。

【0070】 尤其，當可利用熱分解而對消失樹脂進行去除處理時，既可預先以可使消失樹脂的 80 重量%以上消失的溫度進行熱處理，又可於碳化步驟（步驟 3）或後述的不熔化處理中對消失樹脂進行熱分解使其成為氣體而予以去除。自減少步驟數而提高生產性的觀點出發，更佳的態樣為選擇如下方法：於碳化步驟（步驟 3）或後述的不熔化處理中與熱處理同時地對消失樹脂進行熱分解使其成為氣體而予以去除。

【0071】 [不熔化處理]

較佳為，對於步驟 2 中使經相分離後的微細結構固定化的樹脂混合物即前驅物材料，於進入碳化步驟（步驟 3）之前進行不熔化處理。不熔化處理的方法並無特別限定，可使用周知的方法。作為具體方法，可列舉藉由在存在氧的條件下加熱而引起氧化交聯的方法、照射電子束、伽馬射線等高能射線而形成交聯結構的方法、含浸包含反應性基的物質且加以混合而形成交聯結構的方法等，其中，自製程簡單且能較低地抑制製造成本的方面出發，較佳為藉由在存在氧的條件下加熱而引起氧化交聯的方法。該些方法

可單獨或組合使用，亦可各自同時使用或分別使用。

【0072】 關於藉由在存在氧的條件下加熱而引起氧化交聯的方法中的加熱溫度，自效率良好地促進交聯反應的觀點出發，較佳為 150°C 以上，自防止因可碳化樹脂的熱分解、燃燒等所致的重量損耗 (loss) 引起的產率惡化的觀點出發，較佳為 350°C 以下。

【0073】 而且，處理中的氧濃度並無特別限定，但因供給具有 18% 以上的氧濃度的氣體、尤其是直接供給空氣能較低地抑制製造成本，故而較佳。關於氣體的供給方法並無特別限定，可列舉直接將空氣供給至加熱裝置內的方法、或使用罐體 (bombe) 等將純氧供給至加熱裝置內的方法等。

【0074】 作為照射電子束、伽馬射線等高能量射線而形成交聯結構的方法，可列舉使用市售的電子束產生裝置或伽馬射線產生裝置等，向可碳化樹脂照射電子束或伽馬射線等，藉此誘發交聯的方法。自照射帶來的交聯結構的有效率的導入出發，照射強度的下限較佳為 1 kGy 以上，自防止因主鏈的斷裂引起的分子量下降而導致材料強度下降的觀點出發，照射強度的下限較佳為 1000 kGy 以下。

【0075】 關於含浸包含反應性基的物質且加以混合而形成交聯結構的方法，可列舉如下方法等：使包含反應性基的低分子量化合物含浸於樹脂混合物中，進行加熱或照射高能量射線而促進交聯反應；預先混合包含反應性基的低分子量化合物，進行加熱或照射高能量射線而促進交聯反應。

【0076】 而且，當進行不熔化處理時，若同時進行消失樹脂的去除則亦可期待因步驟數減少而實現低成本化的優點，故而較佳。

【0077】 [步驟 3]

步驟 3 是對步驟 2 中使經相分離後的微細結構固定化的樹脂混合物、或者當已去除消失樹脂時對可碳化樹脂進行煨燒、使其碳化而獲得碳化物的步驟。

【0078】 煨燒較佳為藉由在惰性氣體環境下加熱至 600°C 以上而進行。此處，惰性氣體是指加熱時化學上為惰性者，作為具體的示例，可列舉氮、氖、氬、氫、氦、氙、二氧化碳等。其中，自經濟性觀點出發，較佳為使用氮、氫。尤其當碳化溫度設為 1500°C 以上時，自抑制氮化物形成的觀點出發，較佳為使用氫。

【0079】 而且，惰性氣體的流量只要為可使加熱裝置內的氧濃度充分下降的量即可，較佳為根據加熱裝置的大小、原料的供給量、加熱溫度等而適當地選擇最佳的值。流量的上限亦無特別限定，但自經濟性或減少加熱裝置內的溫度變化的觀點出發，較佳為結合溫度分佈或加熱裝置的設計而適當地設定。而且，若能將碳化時產生的氣體充分排出至系統外，則能獲得品質優良的多孔質碳材料，故而為更佳的態樣，因此較佳為以系統內的產生氣體濃度為 3,000 ppm 以下的方式決定惰性氣體的流量。

【0080】 加熱溫度的上限並無限定，但若為 3000°C 以下，則設備無需特殊的加工，故而自經濟性觀點出發而較佳。而且，為了提高 BET 比表面積較佳為 1500°C 以下，更佳為 1000°C 以下。

【0081】 關於連續進行碳化處理時的加熱方法，使用輥（roller）或輸送機（conveyer）等將材料連續地供給至保持為一定溫度的加熱裝置內且自該加熱裝置內取出的方法可提高生產性，故而較佳。

【0082】 另一方面，加熱裝置內進行間歇式處理時的升溫速度、降溫速度的下限並無特別限定，但因藉由縮短升溫、降溫所花費的時間可提高生產性，故而速度較佳為  $1^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$  以上。而且，升溫速度、降溫速度的上限並無特別限定，但較佳為比構成加熱裝置的材料耐熱衝擊特性更慢。

【0083】 [步驟 4]

步驟 4 是使步驟 3 中獲得的碳化物活化而獲得多孔質碳材料的步驟。作為活化方法，為氣體活化法、化學藥品活化法等，並無特別限定。氣體活化法是使用氧氣或水蒸氣、碳酸氣體、空氣等作為活化劑，於  $400^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 、較佳為  $500^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$  下，進行數分鐘至數小時的加熱，藉此形成細孔的方法。而且，化學藥品活化法是使用一種或兩種以上的氯化鋅、氯化鐵、磷酸鈣、氫氧化鈣、氫氧化鉀、碳酸鎂、碳酸鈉、碳酸鉀、硫酸、硫酸鈉、硫酸鉀等作為活化劑並進行數分鐘至數小時的加熱處理的方法，視需要於利用水或鹽酸等進行清洗後調整 pH 值並進行乾燥。

【0084】 藉由使活化進一步進行、或增加活化劑的混合量，一般有 BET 比表面積增加且細孔徑擴大的傾向。而且，相對於對象碳原料，活化劑的混合量設為較佳為 0.5 重量份以上，更佳為 1.0 重量份以上，進而佳為 4 重量份以上。上限並無特別限定，一般為

10 重量份以下。而且，相較於氣體活化法，化學藥品活化法有細孔徑擴大的傾向。

【0085】 於本發明中，就能擴大細孔徑或增加 BET 比表面積而言，可較佳地採用化學藥品活化法。其中，可較佳地採用利用氫氧化鈣、氫氧化鉀、碳酸鉀等鹼性化學藥劑進行活化的方法。

【0086】 當利用鹼性化學藥劑進行活化時，有酸性官能基量增大的傾向，從而有因用途不同而欠佳的情況。此時，藉由於氮氣環境下進行加熱處理，可減少所述情況。

【0087】 [粉碎處理]

對於如下多孔質碳材料進行粉碎處理而成為粒子狀的多孔質碳材料亦為本發明的多孔質碳材料的一態樣，所述多孔質碳材料為對經過步驟 3 而經碳化的碳化物進行粉碎處理後進行了步驟 4 的活化的多孔質碳材料、或經過步驟 4 的活化而形成有細孔的多孔質碳材料。粉碎處理可選擇先前周知的方法，較佳為根據實施粉碎處理後的粒度、處理量而適當選擇。作為粉碎處理方法的示例，可例示球磨機 (ball mill)、珠磨機 (beads mill)、噴射式磨機 (jet mill) 等。粉碎處理既可為連續式亦可為間歇式，但自生產效率的觀點出發，較佳為連續式。填充於球磨機的填充材可適當選擇，但對於混入金屬材料則不理想的用途而言，較佳為使用由氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦等金屬氧化物形成者、或以不鏽鋼 (stainless)、鐵等作為芯而塗佈有尼龍 (nylon)、聚烯烴、氟化聚烯烴等而形成者；若為除此以外的用途則適宜使用不鏽鋼、鎳、鐵等金屬。

【0088】而且，當粉碎時，自提高粉碎效率的方面而言，使用粉碎助劑的情況亦為較佳的態樣。粉碎助劑可自水、醇或二醇、酮等中任意選擇。作為醇，自獲得的容易度或成本的觀點出發較佳為乙醇、甲醇；作為二醇，較佳為乙二醇、二乙二醇、丙二醇等。作為酮，較佳為丙酮、乙基甲基酮、二乙基酮等。

【0089】而且，實施了粉碎處理的碳化物藉由分級而粒度一致，可例如利用對於填充材料或膏體的添加劑等而形成為均勻的結構體。因此能使填充效率或膏體的塗敷步驟穩定化，提高生產效率，從而可期待低成本化。關於粒度，較佳為根據粉碎處理後的碳化物的用途而適當選擇。

#### [實施例]

【0090】以下，記載本發明的較佳實施例，但該些記載絲毫不限制本發明。

#### 【0091】 <評價方法>

##### [連續結構部分的結構週期]

將多孔質碳材料夾入樣本板 (plate) 中，以可獲得與由  $\text{CuK}\alpha$  射線光源獲得的 X 射線源的散射角度小於 10 度的資訊的方式，調整光源、樣本及二維檢測器的位置。根據由二維檢測器獲得的圖像資料 (亮度資訊)，除受到光束阻擋器 (beam stopper) 的影響的中心部分之外，自光束中心起設置動徑 (radius vector)，針對每 1° 角度累加 360° 的亮度值而獲得散射強度分佈曲線。根據於所得的曲線中具有峰值的位置上的散射角度  $\theta$ ，按下述公式獲得連續結構部

分的結構週期。

【0092】 [數 2]

$$L = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

【0093】 結構週期：L， $\lambda$ ：入射 X 射線的波長

[平均空隙率]

將多孔質碳材料包埋於樹脂中，之後利用剃刀等使多孔質碳材料的剖面露出，使用日本電子製造的 SM-09010 以 5.5 kV 的加速電壓對樣本表面照射氬離子束 (ion beam)，實施蝕刻 (etching)。對於所得的多孔質碳材料的剖面，利用掃描式二次電子顯微鏡以將材料中心部調整為  $1 \pm 0.1$  (nm/畫素) 的放大率、且以 70 萬畫素以上的解析度進行觀察，根據觀察所得的圖像，將計算時所需的關注區域設定為 512 畫素見方，將關注區域的面積設為 A、孔部分或消失樹脂部分的面積設為 B，按以下公式算出。

【0094】 平均空隙率 (%) =  $B/A \times 100$

[BET 比表面積、細孔直徑]

於 300°C 下進行約 5 小時減壓脫氣後，使用日本貝爾 (nippon-bel) 公司製造的「BELSORP-18PLUS-HT」，使用液體氮且利用多點法測定 77K 的溫度下的氮吸附/解吸。表面積利用 BET 法進行，

細孔分佈解析(細孔直徑、細孔容積)利用 MP 法或 BJH 法進行。

【0095】 [實施例 1]

將 70 g 的欣科寶利(Polysciences)公司製造的聚丙烯腈(MW 為 15 萬、碳產率 58%)與 70 g 的西格瑪奧德里奇(Sigma-Aldrich)公司製造的聚乙烯吡咯啉酮(MW 為 4 萬)、及作為溶媒的 400 g 的和研藥(WAKENYAKU CO.,LTD.)製造的二甲基亞砜(dimethylsulfoxide, DMSO)投入至可分離式燒瓶(separable flask)中,一面進行 3 小時攪拌及回流一面於 150°C 下製備成均勻且透明的溶液。此時,聚丙烯腈的濃度、聚乙烯吡咯啉酮的濃度分別為 13 重量%。

【0096】 將所得的 DMSO 溶液冷卻至 25°C 之後,自 0.6 mm $\phi$ 的單孔噴嘴以 3 ml/分鐘噴出溶液,且導入至保持為 25°C 的純水的凝固浴,之後,以 5 m/分鐘的速度抽拉,且使其堆積於製氈毛層(batt)上,藉此獲得原紗。此時,氣縫(air gap)設為 5 mm,且凝固浴中的浸漬長度設為 15 cm。所得的原紗為半透明,產生相分離。

【0097】 對於所得的原紗,利用保持為 25°C 的循環式乾燥機進行 1 小時乾燥而使原紗表面的水分乾燥之後,於 25°C 下進行 5 小時的真空乾燥,獲得乾燥後的前驅物材料即原紗。

【0098】 之後,將前驅物材料即原紗投入至保持為 250°C 的電爐中,於氧環境下加熱 1 小時,藉此進行不熔化處理。經不熔化處理的原紗變成黑色。

【0099】 對於所得的不熔化原紗於氮流量為 1 升/分鐘、升溫速度

為 10°C/分鐘、極限溫度為 850°C、保持時間為 1 分鐘的條件下進行碳化處理，藉此形成具有共連續結構的碳纖維。若對其剖面進行解析，則纖維直徑為 150  $\mu\text{m}$ ，不具有共連續結構的部分即皮層的厚度為 5  $\mu\text{m}$ 。而且，於纖維中心部形成有均勻的共連續結構。

【0100】 繼而，於使用球磨機進行粉碎後，以相較於碳化物為 4 倍的量混合氫氧化鉀，投入至旋轉爐內並於氫氣流通下升溫至 800°C。經過 1 小時 30 分鐘的活化處理後，進行降溫，之後使用水與稀鹽酸進行清洗直至清洗液變為 pH 值為 7 附近。所得的碳粒子的共連續結構部分的平均空隙率為 40%，結構週期為 76 nm。而且，形成在粒子的一部分中含有不具有共連續結構的部分的結構。BET 比表面積為 2610  $\text{m}^2/\text{g}$ ，利用 MP 法所得的細孔的平均直徑為 0.7 nm，細孔容積為 2.1  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。將結果示於表 1。

#### 【0101】 [實施例 2]

於活化處理中使用氫氧化鈉代替氫氧化鉀，除此以外，與實施例 1 同樣地進行。所得的多孔質碳粒子與實施例 1 同樣地，共連續結構部分的平均空隙率為 40%，結構週期為 76 nm。而且，形成在粒子的一部分中含有不具有共連續結構的部分的結構。另一方面，BET 比表面積為 2554  $\text{m}^2/\text{g}$ ，與實施例 1 的 BET 比表面積大致相等，但利用 MP 法所得的細孔的平均直徑為 1.5 nm，相較於實施例 1 的細孔的平均直徑而加倍擴大，細孔容積為 1.9  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。將結果示於表 1。

#### 【0102】 [實施例 3]

於實施例 1 中，代替鹼活化而進行水蒸氣活化。即，與實施例 1 同樣地進行，利用球磨機對所得的碳纖維進行粉碎後，投入至旋轉爐內並於氬氣流通下升溫至 850°C。到達 850°C 後，將水蒸氣與氬一同供給至旋轉爐內，進行 2 小時水蒸氣活化。於活化處理後，與實施例 1 同樣地進行清洗。所得的多孔質碳粉末與實施例 1 同樣地，共連續結構部分的平均空隙率為 40%，結構週期為 76 nm。而且，形成在粒子的一部分中不具有共連續結構的部分的結構。另一方面，BET 比表面積低於實施例 1 的 BET 比表面積，為 405 m<sup>2</sup>/g，利用 MP 法所得的細孔的平均直徑為 0.4 nm，約為實施例 1 的細孔的平均直徑的一半，細孔容積亦小於實施例 1 的細孔容積，為 0.2 cm<sup>3</sup>/g。將結果示於表 1。

#### 【0103】 [實施例 4]

將聚丙烯腈的濃度、聚乙烯吡咯啉酮的濃度分別設為 7.5 重量%，除此以外，與實施例 1 同樣地獲得碳纖維。所得的多孔質碳纖維即多孔質碳材料的中心部的平均空隙率為 45%，共連續結構部分的結構週期為 230 nm，大於實施例 1。不具有共連續結構的部分即皮層的厚度與實施例 1 同樣地為 5 μm。而且，於纖維中心部形成有均勻的共連續結構。

【0104】 繼而，於使用球磨機進行粉碎後，進行活化處理。即，以相較於碳化物為 4 倍的量混合氫氧化鉀，投入至旋轉爐內並於氬氣流通下升溫至 850°C。經過 1 小時 30 分鐘的處理後，進行降溫，之後使用水與稀鹽酸進行清洗直至清洗液變為 pH 值為 7 附

近。所得的多孔質碳粉末的共連續結構部分的平均空隙率為 40%，結構週期為 230 nm。而且，形成在粒子的一部分中含有不具有共連續結構的部分的結構。BET 比表面積為 2012 m<sup>2</sup>/g，利用 MP 法所得的細孔的平均直徑為 0.8 nm，細孔容積為 2.0 cm<sup>3</sup>/g。將結果示於表 1。

#### 【0105】 [實施例 5]

於實施例 1 中，代替凝固浴而設為利用噴霧的水賦予，除此以外，與實施例 1 同樣地進行而獲得多孔質碳粒子。共連續結構部分的平均空隙率為 50%，結構週期為 1800 nm。而且，形成在粒子的一部分中含有不具有共連續結構的部分的結構。BET 比表面積為 1853 m<sup>2</sup>/g，利用 MP 法所得的細孔的平均直徑為 0.8 nm，細孔容積為 2.0 cm<sup>3</sup>/g。將結果示於表 1。

#### [實施例 6]

於實施例 1 中，將煅燒溫度設為 1500°C，除此以外，與實施例 1 同樣地進行而獲得多孔質碳粒子。共連續結構部分的平均空隙率為 40%，結構週期為 76 nm。而且，形成在粒子的一部分中含有不具有共連續結構的部分的結構。BET 比表面積為 378 m<sup>2</sup>/g，利用 MP 法所得的細孔的平均直徑為 1.4 nm，細孔容積為 0.2 cm<sup>3</sup>/g。將結果示於表 1。

#### 【0106】 [比較例 1]

將含有包含 98 莫耳%的丙烯腈、2 莫耳%的甲基丙烯酸且比黏度為 0.24 的丙烯腈共聚物 (Polyacrylonitrile (PAN) 共聚物) 60

重量%、與包含 99 莫耳%的甲基丙烯酸甲酯、1 莫耳%的丙烯酸甲酯且比黏度為 0.21 的熱分解性共聚物（聚甲基丙烯酸甲酯（Polymethyl methacrylate, PMMA）共聚物）40 重量%的兩種共聚物混合，以兩種共聚物的混合物的溶液濃度成為 24.8 重量%的方式溶解於作為溶劑的二甲基甲醯胺(dimethyl formamide, DMF) 中，形成 DMF 混合溶液。關於所得的溶液，目測時為均勻，但當利用光學顯微鏡觀察時，可觀測到液滴，於溶液的階段已進行相分離。

【0107】 使用該 DMF 混合溶液，以與實施例 1 相同的方法進行紡絲、不熔化、碳化處理，獲得碳纖維。就所得的碳纖維而言，剖面內的孔形狀、尺寸不均勻，皮層不清晰。尤其於皮層部分形成有多個孔，故而為難以與其他原材料複合或用作分離膜原材料的形狀。而且，雖嘗試算出結構週期，但所得的光譜中不存在峰值，結構的均勻性差。將結果示於表 1。

【0108】 [比較例 2]

以 1:1 於聚乙烯醇（平均聚合度 2000）中添加氧化鎂（平均粒徑 500 nm）後，投入至旋轉爐中並於氫氣流通下升溫至 900°C。處理 1 小時後，利用稀硫酸水溶液與水進行清洗而獲得多孔質碳。就所得的多孔質碳而言，剖面內的孔形狀、尺寸不均勻，雖嘗試算出結構週期，但所得的光譜中不存在峰值，結構的均勻性差。將結果示於表 1。

【0109】 [比較例 3]

除了不進行活化處理以外，與實施例 1 同樣地進行。所得的多孔質碳粒子與實施例 1 同樣地，共連續結構部分的平均空隙率為 40%，結構週期為 76 nm。而且，形成在粒子的一部分中含有不具有共連續結構的部分的結構。然而，BET 比表面積小於實施例 1 的 BET 比表面積，為 35 m<sup>2</sup>/g，利用 MP 法亦未確認到細孔。將結果示於表 1。

#### 【0110】 [比較例 4]

於群榮化學(股)公司製造的苯酚可溶酚醛樹脂(phenol resol) (等級:PL2211)的 50 重量%甲醇溶液 100 g 中添加和光純藥(股)公司製造的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 30 g、丙酮 100 g 並進行攪拌，溶解 PMMA。將所製作的溶液注入至聚四氟乙烯製皿中，於室溫下乾燥 3 天。進而，於真空烘箱中於 23°C 下去除溶媒 2 天後，將烘箱溫度設定為 40°C，為了完全將溶媒去除而進行 2 天乾燥。對所得的琥珀色的固體樣品利用 37 t 壓製成型機，以成形壓力 10 kgf/cm<sup>2</sup>、溫度 180°C 的條件以 10 分鐘成形縱×橫×高度=50 mm×50 mm×5 mm 的平板。將該樣品於丙酮中攪拌清洗 2 天，將 PMMA 成分完全去除。其後，利用矽碳棒爐 (siliconit furnace) 於 1 L/min 的氮氣流通下、以 2°C/min 的升溫速度升溫至 700°C 後，於該溫度下保持 1 小時進行煅燒，製作樣品 (多孔質材料)。對於所得的樣品，觀察到具有 20 nm~30 nm 的直徑的細孔，但利用 MP 法並未檢測出 2 nm 以下的細孔。而且，所得的樣品的表面積低，為 71 m<sup>2</sup>/g。將結果示於表 1。

【0111】 [表 1]

	共連綴結構			BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔				
	有無	結構週期 (nm)	平均空隙 率 (%)		有無	平均直徑 (MP 法) (nm)	容積 (MP 法) (cm <sup>3</sup> /g)	平均直徑 (BJH 法) (nm)	容積 (BJH 法) (cm <sup>3</sup> /g)
實施例 1	有	76	40	2610	有	0.7	2.1	3	2.3
實施例 2	有	76	40	2554	有	1.5	1.9	4.1	2.5
實施例 3	有	76	40	405	有	0.4	0.2	-	-
實施例 4	有	230	40	2012	有	0.8	2.0	3	2.1
實施例 5	有	1800	50	1853	有	0.8	2.0	3	2.1
實施例 6	有	76	40	378	有	1.4	0.2	7.2	0.3
比較例 1	無	-	-	1755	有	0.9	0.8	1.5	0.32
比較例 2	無	-	-	1200	有	1.1	1.9	-	-
比較例 3	有	76	40	35	無	ND	ND	15	0.135
比較例 4	有	102	45	71	有	ND	ND	22	0.21

## 【符號說明】

## 【0112】

無

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種多孔質碳材料，其具有碳骨架與空隙分別構成連續結構的結構週期為  $0.002\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$  的共連續結構部分，並且於表面具有平均直徑為  $0.01\ \text{nm}\sim 10\ \text{nm}$  的細孔，且布厄特比表面積為  $100\ \text{m}^2/\text{g}$  以上。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的多孔質碳材料，其中所述細孔至少形成於所述共連續結構部分的碳骨架。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的多孔質碳材料，其中利用微孔法測量的細孔容積為  $0.1\ \text{cm}^3/\text{g}$  以上。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的多孔質碳材料，其中布厄特比表面積為  $1000\ \text{m}^2/\text{g}$  以上。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的多孔質碳材料，其包含實質上不具有共連續結構部分。

【第6項】一種電極材料，其使用如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的多孔質碳材料。

【第7項】一種吸附材料，其使用如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的多孔質碳材料。

【第8項】一種多孔質碳材料的製造方法，其依序包括：

步驟 1：使 10 重量%~90 重量%的可碳化樹脂與 90 重量%~10 重量%的消失樹脂相容而形成樹脂混合物的步驟；

步驟 2：利用並不伴有化學反應的方法進行相分離並進行固定化的步驟；

步驟 3：藉由煅燒進行碳化的步驟；以及

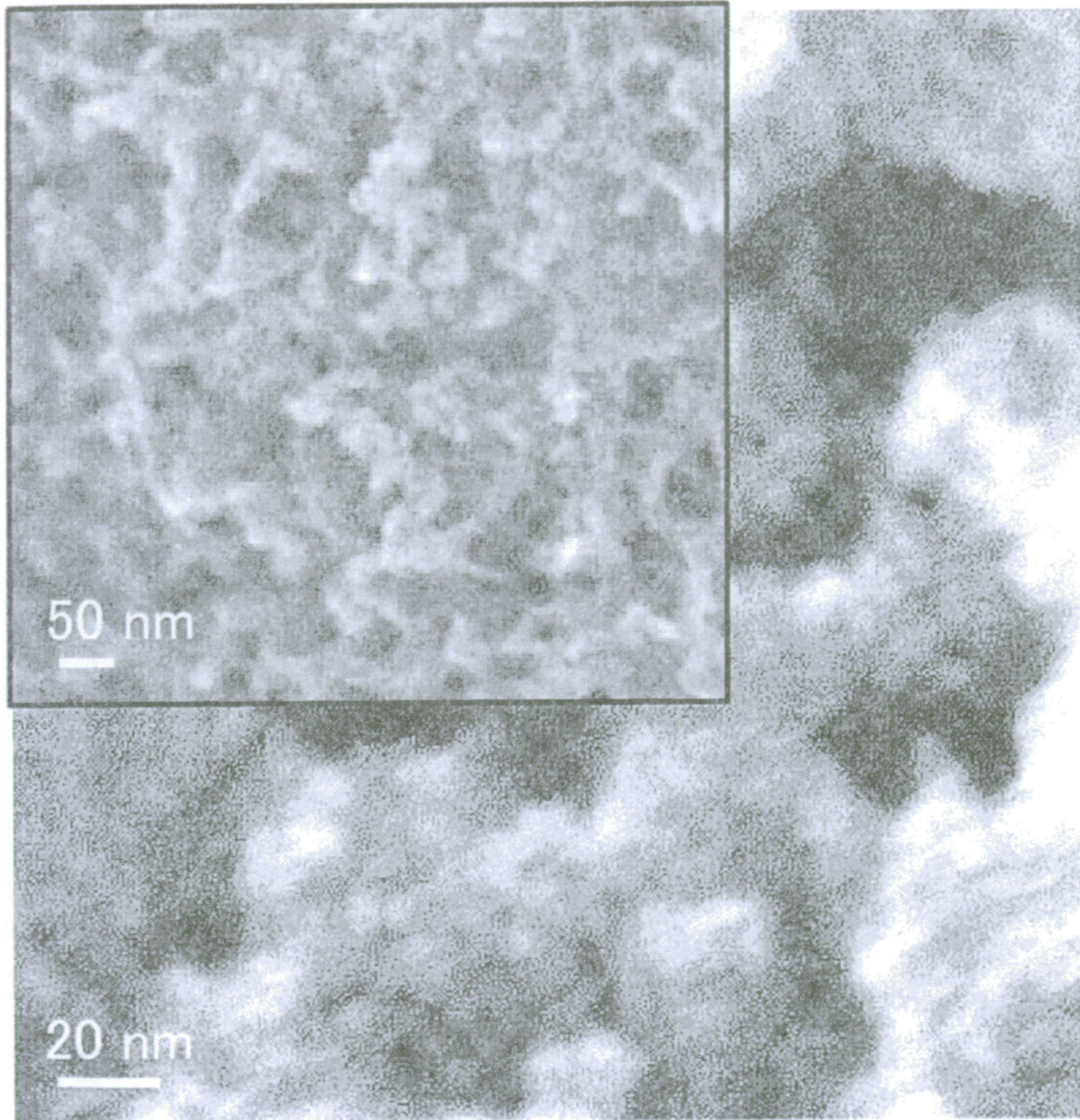
步驟 4：進行活化的步驟。

【第9項】如申請專利範圍第 8 項所述的多孔質碳材料的製造方法，其中於所述步驟 2 之後進而進行不熔化處理。

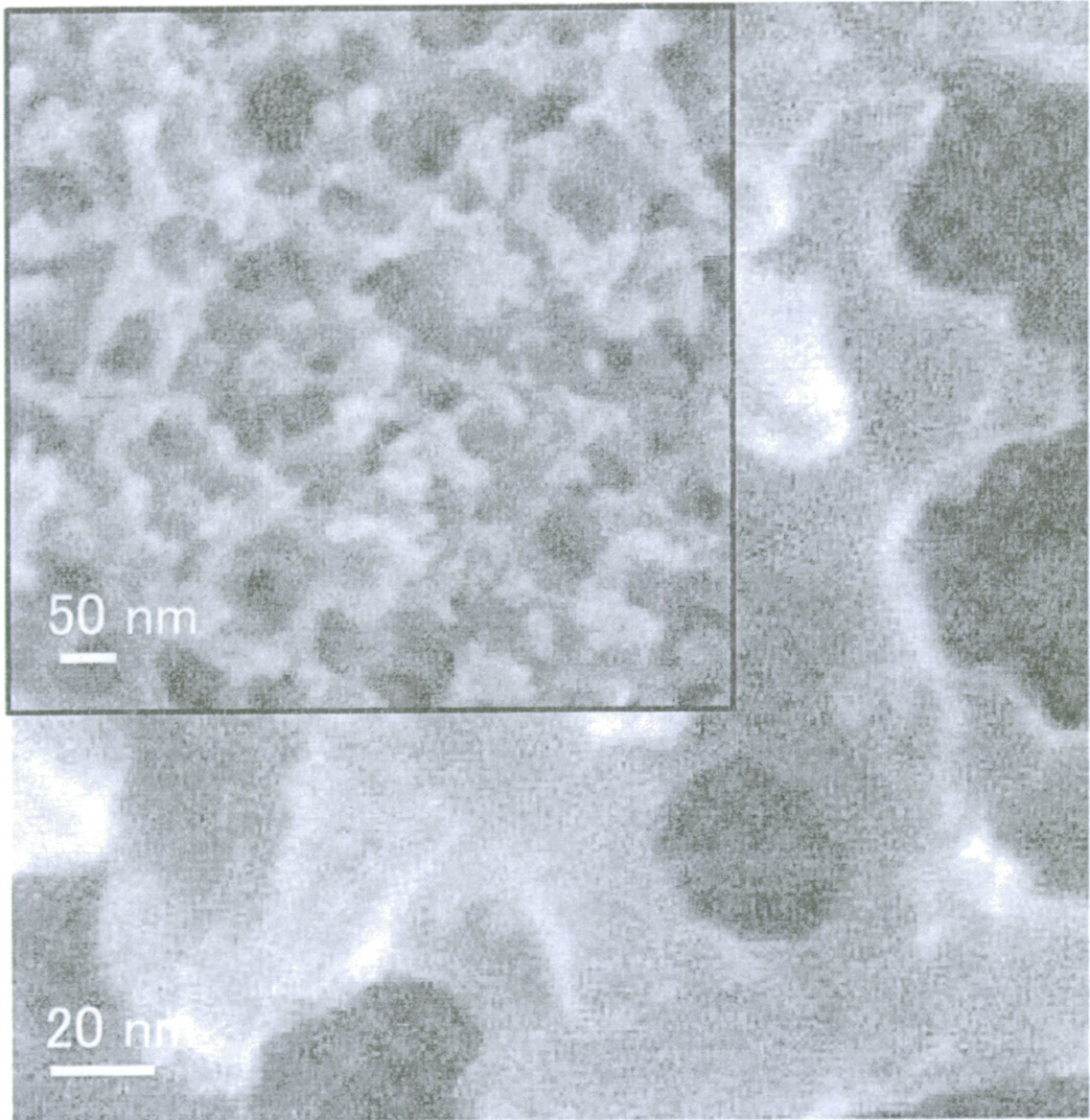
【第10項】如申請專利範圍第 8 項或第 9 項所述的多孔質碳材料的製造方法，其中於所述步驟 4 中，藉由鹼性化學藥劑進行所述活化。

【第11項】如申請專利範圍第 8 項至第 10 項中任一項所述的多孔質碳材料的製造方法，其中於所述步驟 3 之後且所述步驟 4 之前或之後進而進行粉碎處理。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



為第 104121263 號中文摘要無割線修正本

申請日: COIB 31/08 (2006.01)  
修正 IPC分類: H01M 4/583 (2010.01)  
B01D 15/00 (2006.01)**【發明摘要】**

**【中文發明名稱】** 多孔質碳材料、多孔質碳材料的製造方法、電極材料及吸附材料

**【中文】**

本發明提供一種因具有由碳骨架及空隙形成的共連續多孔結構，且賦予有大的表面積，故而導電性、導熱性、吸附性等優異的多孔質碳材料。所述多孔質碳材料具有碳骨架與空隙分別構成連續結構而形成結構週期為  $0.002\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$  的共連續結構的部分，並且於表面具有平均直徑為  $0.01\ \text{nm} \sim 10\ \text{nm}$  的細孔，且 BET 比表面積為  $100\ \text{m}^2/\text{g}$  以上。

**【指定代表圖】** 圖1。

**【代表圖之符號簡單說明】**

無

**【特徵化學式】**

無

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 多孔質碳材料、多孔質碳材料的製造方法、電極材料及吸附材料

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種可於多種用途中展開的多孔質碳材料及多孔質碳材料的製造方法。

【先前技術】

【0002】 多孔質碳材料為可用於吸附材料、分離膜、電極材料、觸媒載體等廣領域中的材料，已研究有活性碳、碳奈米管、中孔（mesoporous）二氧化矽或由沸石、微粒子等的鑄模來製造的鑄模碳等多種。

【0003】 其中，關於活性碳，活用其大的比表面積，從而以吸附材料或觸媒載體等的工業材料為中心而被廣泛利用。一般而言，活性碳可藉由使對纖維素或樹脂等進行碳化而得的碳材料活化而形成細孔。然而，於活化過程中，細孔是自碳材料的表面向內部沿一個方向形成，故而不會成為細孔彼此連續的連通孔。因此，即便於進行活化而獲得高比表面積材料的情況下，亦存在被吸附材等的細孔內流動性差、吸附物質等到達表面需花費時間等課題。而且，亦存在若活性碳粒子凝聚則細孔不會連通，故而凝聚內部的細孔未被活用，從而未能充分活用本來的表面積等課題。因此，期望為連續的細孔。

【0004】 例如，專利文獻 1 中記載有使多孔質碳纖維活化而形成

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

細孔，從而形成活性碳纖維的技術，但僅進行活化無法形成連續的細孔。

【0005】 而且，專利文獻 2 中記載有藉由將可碳化材料與消失材料混合而獲得多孔質碳纖維的技術，但可碳化材料與消失材料包含非相容的系統的組合，僅添加相容劑 (compatibilizer) 仍無法形成連續的細孔。

【0006】 另一方面，專利文獻 3 中表示有如下示例：將熱固性樹脂與熱塑性樹脂混合，使熱固性樹脂硬化之後，去除熱塑性樹脂後進行碳化，藉此形成連續的細孔。然而，因表面積小故而可活用的用途受到限制。

【0007】 而且，專利文獻 4 中揭示有具有中孔與微孔且構成中孔的外廓的碳壁為三維網孔結構的多孔質碳。然而，碳壁雖連續但由鑄模粒子形成的空隙僅局部連續，從而未能形成連通孔。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 [專利文獻 1]日本專利特開平 2-160924 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 2-160923 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2004-26954 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2010-208887 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】 如上所述，迄今為止的多孔質碳材料並無兼顧吸附物質

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

等可發揮作用的大的表面積、以及如下結構者，所述結構的碳骨架連續且存在所述吸附物質等容易地通往表面的連通孔。本發明提供一種因具有由碳骨架及空隙形成的共連續多孔結構，且賦予有大的表面積，故而導電性、導熱性、吸附性等優異的多孔質碳材料。

[解決課題之手段]

**【0010】** 本發明為一種多孔質碳材料，其具有碳骨架與空隙分別構成連續結構的結構週期為  $0.002\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$  的共連續結構部分，並且於表面具有平均直徑為  $0.01\ \text{nm} \sim 10\ \text{nm}$  的細孔，且布厄特 (Brunauer-Emmett-Teller, BET) 比表面積為  $100\ \text{m}^2/\text{g}$  以上。而且，本發明為一種電極材料，其使用上述的多孔質碳材料。而且，本發明為一種吸附材料，其使用上述的多孔質碳材料。

**【0011】** 而且，本發明的製造方法為用以製造所述多孔質碳材料的方法，其依序具有：

步驟 1：使 10 重量%~90 重量%的可碳化樹脂與 90 重量%~10 重量%的消失樹脂相容而形成樹脂混合物的步驟；

步驟 2：利用並不伴有化學反應的方法進行相分離並進行固定化的步驟；

步驟 3：藉由煅燒進行碳化的步驟；以及

步驟 4：進行活化的步驟。

[發明的效果]

**【0012】** 本發明的多孔質碳材料因共連續結構部分具有大的表面積，故而吸附物質或作用物質等可發揮作用的面積變大，從而能

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

於鋰離子電池或電容器 (capacitor) 等的電極材料、或者淨化或醫療等中所使用的吸附材料、導熱體等中發揮高性能。而且，因碳骨架連續，故而可提高將碳表面等產生的功能加以傳導的性能、例如導電性或導熱性。並且，利用碳骨架分別相互支撐結構體的效果，即便對於拉伸、壓縮等變形，亦具有某種程度的耐受性。進而，因碳骨架以外的部分以空隙的形式連續，故而可提高吸附物質或作用物質等對碳表面的吸附或作用效果。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0013】

圖 1 是實施例 1 的多孔質碳材料的掃描型電子顯微鏡照片。

圖 2 是比較例 3 的多孔質碳材料的掃描型電子顯微鏡照片。

### 【實施方式】

#### 【0014】 < 多孔質碳材料 >

##### [共連續結構部分]

本發明的多孔質碳材料 (以下有時僅稱為「材料」) 具有碳骨架與空隙分別構成連續結構的共連續結構部分。即，例如利用掃描型電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 等對於使用鑷子 (pincette) 等割斷已於液體氮中充分冷卻的樣本而獲得的剖面進行表面觀察時，碳骨架與作為其骨架以外的部分而形成的空隙成為所謂的共連續結構，具體而言，如圖 1 的實施例 1 的多孔質碳材料的掃描型電子顯微鏡照片中所例示般，具有作為於縱深方向上碳骨架與空隙分別連續的結構而被觀察到的部分。

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

【0015】 於本發明的多孔質碳材料中，藉由使流體向共連續結構部分的空隙填充及/或流動，可發揮物質的分離、吸附、脫附等分餾特性，或亦可藉由使用電解液而賦予作為電池材料的功能。而且，因碳骨架連續而使導電性或導熱性提高。因此，可提供作為電池材料的電阻低、損耗少的材料。而且，亦能將產生的熱迅速地傳遞至系統外，從而可保持高的溫度均勻性。並且，利用碳部分分別相互支撐結構體的效果，成為即便對於拉伸、壓縮等變形亦具有大的耐受性的材料。

【0016】 該些共連續結構可列舉格子狀或獨塊體狀，並無特別限定，就可發揮所述效果的方面而言較佳為獨塊體狀。本發明中所謂的獨塊體狀是指，共連續結構中碳骨架構成三維網孔結構的形態，有別於如下般的不規則的結構：個別粒子凝聚・連接而成的結構、或與之相反地藉由去除凝聚・連接而成的鑄模粒子而產生的空隙與其周圍的骨架所形成的結構。

【0017】 而且，本發明的多孔質碳材料中的共連續結構部分的結構週期為  $0.002 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ 。於本發明中，結構週期是指，使 X 射線入射至本發明的多孔質碳材料樣本，根據散射強度具有峰 (peak) 值的位置上的散射角度  $\theta$ ，按下述公式算出者。

【0018】 [數 1]

$$L = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

【0019】 結構週期：L，λ：入射 X 射線的波長

若共連續結構部分的結構週期為 0.002 μm 以上，則可使流體向空隙部填充及/或流動，此外亦能通過碳骨架而提高導電性、導熱性。結構週期較佳為 0.01 μm 以上，更佳為 0.1 μm 以上。而且，若結構週期為 3 μm 以下，則可獲得高的表面積或物性。結構週期較佳為 2 μm 以下，更佳為 1 μm 以下。進而，藉由具有均勻的連續結構而可降低流動阻力，亦能用作理想的分餾材料。再者，當利用 X 射線解析結構週期時，關於不具有共連續結構的部分，因結構週期為所述範圍外故不會影響解析，將所述公式算出的結構週期作為共連續結構形成部的結構週期。

【0020】 結構週期越小，則結構越細，每單位體積或每單位重量的表面積越大，例如，當承載觸媒等時，觸媒與流體的接觸效率提高。而且，結構週期越大，則越能降低壓力損耗，且越能使大量的流體填充及/或流動。因所述原因，共連續結構部分的結構週期可根據使用的用途而適當調整。

【0021】 本發明的多孔質碳材料因具有連續空隙結構的部分的結構尺寸的分佈小，故而適於作為吸附材。尤其，適於用作具有高度的分餾特性的高效液相層析法（High Performance Liquid

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

Chromatography, HPLC) 用管柱 (column) 材料。進而，亦能應用於在具有連續結構的骨架部分的表面承載觸媒的基材等。

【0022】 而且，共連續結構部分的平均空隙率較佳為 10%~80%。平均空隙率是指，對於利用剖面拋光儀法 (Cross Section Polisher, CP 法) 使經包埋的樣本精密地形成的剖面，以已調整為  $1\pm 0.1$  (nm/畫素) 的放大率、且以 70 萬畫素以上的解析度進行觀察，根據所得的圖像，將計算時所需的關注區域設定為 512 畫素見方，將關注區域的面積設為 A，將孔部分的面積設為 B，按以下公式算出者。

【0023】 平均空隙率 (%) =  $B/A \times 100$

平均空隙率越高，則當與其他原材料複合時越能提高填充效率，除此之外，就氣體或液體的流路而言，壓力損耗越小，越能提高流速；另一方面，平均空隙率越低，則壓縮或彎曲等施加於剖面方向上的力越強，故而處理性或於加壓條件下使用時有利。考慮到所述原因，共連續結構部分的平均空隙率較佳為 15%~75% 的範圍，更佳為 18%~70% 的範圍。

【0024】 [細孔]

進而，本發明的多孔質碳材料於表面具有平均直徑為 0.01 nm ~ 10 nm 的細孔。表面是指，亦包含碳材料的共連續結構部分中的碳骨架的表面在內的多孔質碳材料的所有與外部的接觸面。細孔可形成於共連續結構部分中的碳骨架的表面及/或後述的實質上不

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

具有共連續結構的部分，但較佳為至少形成於具有共連續結構的部分中的碳骨架的表面。

【0025】 此種細孔的平均直徑較佳為 0.1 nm 以上，進而佳為 0.5 nm 以上。而且，較佳為 5 nm 以下，進而佳為 2 nm 以下。藉由細孔的平均直徑為 0.01 nm 以上，可對吸附物質或作用物質等發揮功能。而且，藉由為 10 nm 以下，可顯現出有效率地吸附等功能。自有效率的吸附等觀點出發，較佳為將細孔直徑適當調整為目標吸附物質等的直徑的 1.1 倍~2.0 倍左右。

【0026】 進而，本發明的多孔質碳材料的細孔容積較佳為 0.1 cm<sup>3</sup>/g 以上。細孔容積更佳為 1.0 cm<sup>3</sup>/g 以上，進而佳為 1.5 cm<sup>3</sup>/g 以上。藉由細孔容積為 0.1 cm<sup>3</sup>/g 以上而進一步提高吸附物質或作用物質的吸附性能等。上限並無特別限定，但若超過 10 cm<sup>3</sup>/g，則有多孔質碳材料的強度降低且處理性變差的傾向，故而欠佳。

【0027】 再者，於本發明中，細孔的平均直徑是指，利用巴喬哈 (Barrett-Joyner-Halenda, BJH) 法或微孔 (Micropore, MP) 法的任一方法而得的測定值。即，若利用 BJH 法或 MP 法而得的測定值的任一者均處於 0.01 nm~10 nm 的範圍內，則判斷為於表面具有平均直徑為 0.01 nm~10 nm 的細孔。關於細孔直徑的較佳範圍亦相同。BJH 法或 MP 法為被廣泛用作細孔徑分佈解析法的方法，可根據藉由使氮相對於多孔質碳材料吸附/解吸而求出的解吸等溫線而求出。BJH 法是依照巴雷特-喬伊納-哈萊納 (Barrett-Joyner-Halenda) 的標準模式而對細孔容積相對於假定為圓筒狀的細孔的

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

直徑的分佈進行解析的方法，可主要應用於具有 2 nm~200 nm 的直徑的細孔(詳細情況參照「美國化學學會誌(J. Amer. Chem. Soc.)」73, 373,1951 等)。而且，MP 法為將根據吸附等溫線的各點處的切線的斜率的變化而求出的各區間的外部表面積、與吸附層厚度(相當於將細孔形狀設為圓筒形狀時的細孔半徑)作為基礎而求出細孔容積且相對於吸附層厚度進行繪製，藉此獲得細孔徑分佈的方法(詳細情況參照「膠體與界面科學雜誌(Journal of Colloid and Interface Science)」26,45,1968 等)，主要可應用於具有 0.4 nm~2 nm 的直徑的細孔。於本發明中，均使用將小數第二位四捨五入而求出至小數第一位而得的值。

【0028】再者，於本發明的多孔質碳材料中，存在共連續結構部分的空隙會對藉由 BJH 法或 MP 法測定的細孔徑分佈或細孔容積造成影響的可能性。即，存在以不只純粹地反映細孔且亦反映空隙的存在的值形式而獲得該些測定值的可能性，即便為所述情況，亦將藉由該些方法求出的測定值設為判斷本發明中的細孔的平均直徑及細孔容積者。而且，若藉由 BJT 法或 MP 法測定的細孔容積小於 0.05 cm<sup>3</sup>/g，則判斷為於材料表面未形成細孔。

【0029】而且，本發明的多孔質碳材料的 BET 比表面積為 100 m<sup>2</sup>/g 以上。BET 比表面積較佳為 1000 m<sup>2</sup>/g 以上，更佳為 1500 m<sup>2</sup>/g 以上，進而佳為 2000 m<sup>2</sup>/g 以上。藉由 BET 比表面積為 100 m<sup>2</sup>/g 以上，相對於吸附物質或作用物質的面積變大，性能提高。上限並無特別限定，但若超過 4500 m<sup>2</sup>/g，則有多孔質碳材料的強度降低

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

且處理性變差的傾向。再者，本發明中的 BET 比表面積可依據 JIS R 1626 (1996) 藉由使氮相對於多孔質碳材料吸附/解吸而測定吸附等溫線，並基於 BET 式而對已測定的資料進行計算。

**【0030】 [實質上不具有共連續結構的部分]**

本發明的多孔質碳材料包含實質上不具有共連續結構的部分(以下，有時簡稱為「不具有共連續結構的部分」)亦為較佳的態樣。實質上不具有共連續結構的部分是指，當對於利用剖面拋光儀法(CP法)形成的剖面以 $1\pm 0.1$ (nm/畫素)的放大率觀察時，因處於解析度以下而未觀察到明確的空隙的部分以大於邊長與根據後述的X射線而算出的結構週期L的3倍對應的正方形的區域的面積而存在。

**【0031】** 因於實質上不具有共連續結構的部分緻密地填充有碳，故而電子電導性高。因此，可將導電性、導熱性保持為一定水準(level)以上，例如當用作電池材料時，能將反應熱迅速地排出至系統外、或能降低傳遞電子時的電阻。而且，因存在不具有共連續結構的部分，故而尤其能提高相對於壓縮破壞的耐受性。

**【0032】** 不具有共連續結構的部分的比例可根據各種用途而適當調整。例如，於將不具有共連續結構的部分作為分餾材料而用作壁面的情況下、或用作電池材料的情況下，藉由將5體積%以上設為不具有共連續結構的部分，能防止流體自共連續結構部分漏出，或能以高水準維持導電性、導熱性，故而較佳。

**【0033】** 而且，亦能成為將共連續結構部分作為流路、將不具有

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

共連續結構的部分作為功能部分的功能性材料，具體而言，可將共連續結構部分中的空隙作為流路而供氣體或液體流動，於不具有共連續結構的部分進行分離。

【0034】 於為不具有共連續結構的部分覆蓋共連續結構部分的形態的情況下，可更有效率地使流體向構成共連續結構的空隙部填充及/或流動。以下，於該形態的多孔質碳材料中，將共連續結構部分稱為芯層，將以覆蓋芯層的形式而形成的實質上不具有共連續結構的部分稱為皮 (skin) 層。藉由具有包含皮層與芯層的非對稱結構，例如當用於分離膜用途時，可將皮層作為分離功能層、將芯層作為流體的流路而進行有效率的過濾、分離。而且，藉由具有芯層，例如容易使其他原材料自纖維或膜等形態的材料的剖面向共連續結構內部含浸，除此之外，亦可用作用於物質透過的路徑 (path)，因此，例如亦可活用為分離用管柱的流路、或氣體分離膜的氣體流路。

【0035】 芯層的連續結構較佳為，以中心部的結構週期為  $0.002\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$  的方式形成。而且，同樣地較佳為中心部中的平均空隙率為  $10\%\sim 80\%$ 。此處，中心部是指，多孔質碳材料中，假定材料的剖面上的質量分佈均勻時的重心，例如就粉體而言，為其重心；就材料的形態具有圓狀剖面的纖維而言，為與纖維軸正交的剖面上的與纖維表面的距離相同的點。然而，就難以明確地定義重心的膜形狀而言，於與橫向 (Transverse Direction, TD) 或縱向 (Machine Direction, MD) 方向正交的剖面上自膜表面引垂線，將該垂線上

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

的尺寸為膜厚度的二分之一的點的集合作為中心部。而且，就重心同樣不存在於材料中的中空纖維而言，自中空纖維外表面的切線引垂線，將垂線上的位於材料厚度的二分之一的尺寸的點的集合作為中心部。結構週期可藉由所述 X 射線進行測定。

【0036】 皮層是以覆蓋芯層的形式形成於芯層周圍的實質上不具有共連續結構的部分。皮層的厚度並無特別限定，可根據材料的用途而適當選擇，但若過厚則就多孔質碳材料而言會發現有空隙率下降的傾向，因此較佳為 100  $\mu\text{m}$  以下，更佳為 50  $\mu\text{m}$  以下，最佳為 20  $\mu\text{m}$  以下。此處，關於下限亦無特別限定，自保持材料的形態、發揮與芯層區分的功能的觀點出發，較佳為 1 nm 以上。

【0037】 [多孔質碳材料的形狀]

本發明的多孔質碳材料的形狀並無特別限定，可列舉例如塊狀、棒狀、平板狀、圓盤狀、球狀等，其中，較佳為纖維狀、膜狀或粉末狀的形態。

【0038】 纖維狀的形態是指，平均長度為平均直徑的 100 倍以上的形態，既可為長絲(filament)、長纖維，亦可為棉狀纖維(staple)、短纖維、短切纖維(chopped fiber)。而且，剖面的形狀並無任何限制，可為圓狀剖面、三角剖面等多葉剖面、扁平剖面或中空剖面等任意的形狀。

【0039】 尤其，於為將具有共連續結構的芯層設為芯且於其周圍形成有實質上不具有共連續結構的皮層的纖維的情況下，能使流體向芯層填充及/或流動，尤其是當流動有電解液時，能於共連續

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

結構內進行有效率的電化學反應。而且，當於高壓下使流體填充及/或流動時，因具有共連續結構部分的碳骨架相互支撐的結構，故而表現出高耐壓縮性，且可有效率地使流體填充及/或流動。

【0040】 纖維的平均直徑並無特別限定，可根據用途而任意決定，但自處理性或維持多孔質的觀點出發，較佳為 10 nm 以上。而且，自確保撓曲剛性 (flexural rigidity)、提高處理性的觀點出發，較佳為 5000  $\mu\text{m}$  以下。

【0041】 膜狀的形態可將共連續結構部分與其他原材料複合而直接作為片材 (sheet) 使用，故而可適宜用於電池材料的電極或電磁波遮蔽材等用途。尤其當為包含具有共連續結構的芯層及於其單面或兩面實質上不具有共連續結構的皮層的膜時，因皮層能將導電性或導熱性維持在高水準、或作為適於與其他原材料接著等的界面而發揮功能，故而為較佳的態樣。進而，該皮層若為僅形成於膜的一面的形態，則作為共連續結構部分的芯層與其他原材料的複合變得容易，故而較佳。

【0042】 膜的厚度並無特別限定，可根據用途而任意決定，但當考慮到處理性時，較佳為 10 nm 以上，自防止因彎曲引起破損的觀點出發，較佳為 5000  $\mu\text{m}$  以下。

【0043】 粒子狀的形態例如可適宜用於電極等的電池材料用途等。因不具有共連續結構的部分佔據 1 個粒子中的一部分，故而能提高粒子內的導電性、導熱性，除此之外，可提高粒子自身的壓縮強度，從而可期待高壓下的性能劣化變少等效果，故而較佳。

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

【0044】 而且，粒子的直徑並無特別限定，可根據用途而適當選擇，但若為 10 nm~10 mm 的範圍，則可容易地進行處理，故而較佳。尤其若為 10  $\mu$ m 以下，則例如可獲得非常光滑者作為形成膏體 (paste) 的固體成分，故而能防止塗佈等步驟中的膏體剝離或破裂等缺陷。另一方面，若為 0.1  $\mu$ m 以上，則當作為與樹脂的複合材料時，能充分發揮作為填料的強度提高效果，故而較佳。

【0045】 < 多孔質碳材料的製造方法 >

關於本發明的多孔質碳材料，作為一例，可利用如下製造方法製造，該製造方法包括使 10 重量%~90 重量%的可碳化樹脂與 90 重量%~10 重量%的消失樹脂相容而形成樹脂混合物的步驟(步驟 1)、使相容狀態的樹脂混合物相分離並進行固定化的步驟(步驟 2)、利用加熱煅燒進行碳化的步驟(步驟 3)、及使碳化物活化的步驟(步驟 4)。

【0046】 [步驟 1]

步驟 1 是使 10 重量%~90 重量%的可碳化樹脂與 90 重量%~10 重量%的消失樹脂相容而形成樹脂混合物的步驟。

【0047】 此處，可碳化樹脂是指，利用煅燒而碳化且作為碳材料而殘存的樹脂，較佳為碳化產率為 40%以上者。例如可使用熱塑性樹脂及熱固性樹脂該兩者，作為熱塑性樹脂的示例，可列舉聚苯醚、聚乙烯醇、聚丙烯腈、苯酚樹脂、全芳香族聚酯；作為熱固性樹脂的示例，可列舉不飽和聚酯樹脂、醇酸樹脂、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、聚醯亞胺樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、木質素樹脂、

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

胺基甲酸酯樹脂等。就成本、生產性的方面而言，較佳為聚丙烯腈、苯酚樹脂，更佳為聚丙烯腈。尤其於本發明中，藉由為聚丙烯腈亦可獲得高比表面積，故而為較佳的態樣。該些可單獨使用，亦可於混合狀態下使用。此處所謂的碳化產率是指，利用熱重量測定（thermogravimetry, TG）法，於氮氣環境下，測定以 10°C/分鐘升溫時的重量變化，並且用室溫下的重量與 800°C 下的重量的差除以室溫下的重量而得者。

【0048】 而且，消失樹脂是指，於後述的步驟 2 之後可去除的樹脂，較佳為可與不熔化處理同時、或於不熔化處理之後、或者與煅燒同時的至少任一階段去除的樹脂。去除率較佳為當最終成為多孔質碳材料時為 80 重量%以上，更佳為 90 重量%以上。關於去除消失樹脂的方法，並無特別限定，適宜採用使用化學藥品進行解聚合等而化學性地去除的方法、藉由溶解消失樹脂的溶媒而進行去除的方法、藉由加熱進行熱分解而使消失樹脂低分子量化後予以去除的方法等。該些方法可單獨、或組合使用，當組合實施時，可各自同時實施亦可分別實施。

【0049】 作為化學性地去除的方法，自經濟性或處理性的觀點出發，較佳為使用酸或鹼進行水解的方法。作為容易因酸或鹼而水解的樹脂，可列舉聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺等。

【0050】 作為藉由溶解消失樹脂的溶媒而進行去除的方法，可列舉如下方法等作為較佳的示例：對於已混合的可碳化樹脂與消失樹脂，連續地供給溶媒而溶解、去除消失樹脂；或間歇式地混合而

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

溶解、去除消失樹脂。

【0051】 作為適用於藉由溶媒而進行去除的方法中的消失樹脂的具體的示例，可列舉聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等聚烯烴、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、聚乙烯吡咯啉酮、脂肪族聚酯、聚碳酸酯等。其中，就對溶媒的溶解性而言，更佳為非晶性的樹脂，作為其示例，可列舉聚苯乙烯、甲基丙烯酸樹脂、聚碳酸酯、聚乙烯吡咯啉酮。

【0052】 作為利用熱分解而使消失樹脂低分子量化後進行去除的方法，可列舉如下方法：間歇式地對已混合的可碳化樹脂與消失樹脂進行加熱而進行熱分解；或將已混合的可碳化樹脂與消失樹脂連續地供給至加熱源中且加熱而進行熱分解。

【0053】 作為消失樹脂，其中，較佳為於後述的步驟 3 中當利用煅燒使可碳化樹脂碳化時會因熱分解而消失的樹脂，且較佳為當進行後述的可碳化樹脂的不熔化處理時不會引起大的化學變化、且煅燒後的碳化產率小於 10%的樹脂。作為此種消失樹脂的具體的示例，可列舉聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等聚烯烴、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、聚縮醛、聚乙烯吡咯啉酮、脂肪族聚酯、芳香族聚酯、脂肪族聚醯胺、聚碳酸酯等，該些可單獨使用，亦可在混合狀態下使用。

【0054】 於步驟 1 中，使可碳化樹脂與消失樹脂相容，形成樹脂混合物（聚合物摻合物（polymer alloy））。此處所謂的「相容」是指，藉由適當地選擇溫度及/或溶媒的條件而成為無法由光學顯微

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

鏡觀察到可碳化樹脂與消失樹脂的相分離結構的狀態。

【0055】 可碳化樹脂與消失樹脂既可藉由僅使樹脂彼此混合而相容，又可藉由添加溶媒而相容。

【0056】 作為多個樹脂相容的系統，可列舉表現為於低溫下處於相分離狀態但於高溫下成為 1 相的最高臨界溶解溫度（Upper Critical Solution Temperature，UCST）型的相圖的系統；或是相反地，表現為於高溫下處於相分離狀態而於低溫下成為 1 相的最低臨界溶解溫度（Lower Critical Solution Temperature，LCST）型的相圖的系統等。而且，尤其是就可碳化樹脂與消失樹脂中的至少一方溶解於溶媒的系統而言，可藉由非溶媒的浸透而誘發後述的相分離者亦可作為較佳的示例而列舉。

【0057】 關於添加的溶媒並無特別限定，但較佳為作為溶解性指標的可碳化樹脂與消失樹脂的溶解度參數（Solubility Parameter（SP）值）與平均值的差的絕對值為 5.0 以內。因已知 SP 值與平均值的差的絕對值越小則溶解性越高，故而較佳為不存在差。而且，SP 值與平均值的差的絕對值越大則溶解性越低，越難獲得可碳化樹脂與消失樹脂的相容狀態。因此，SP 值與平均值的差的絕對值較佳為 3.0 以下，最佳為 2.0 以下。

【0058】 作為相容系統的具體的可碳化樹脂與消失樹脂的組合例，若為不含溶媒的系統，可列舉聚苯醚/聚苯乙烯、聚苯醚/苯乙烯-丙烯腈共聚物、全芳香族聚酯/聚對苯二甲酸乙二酯、全芳香族聚酯/聚萘二甲酸乙二酯、全芳香族聚酯/聚碳酸酯等。作為含有溶

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

媒的系統的具體的組合例，可列舉聚丙烯腈/聚乙烯醇、聚丙烯腈/聚乙烯酚、聚丙烯腈/聚乙烯吡咯啉酮、聚丙烯腈/聚乳酸、聚乙烯醇/乙酸乙烯酯-乙烯醇共聚物、聚乙烯醇/聚乙二醇、聚乙烯醇/聚丙二醇、聚乙烯醇/澱粉等。

【0059】 關於使可碳化樹脂與消失樹脂混合的方法並無限定，只要能均勻地混合則可採用周知的各種混合方式。作為具體例，可列舉具有攪拌翼的旋轉( rotary )式攪拌器( mixer )、或利用螺桿( screw )的混練擠出機等。

【0060】 而且，較佳的態樣亦為，將使可碳化樹脂與消失樹脂混合時的溫度( 混合溫度 )設為可碳化樹脂與消失樹脂均會軟化的溫度以上。此處，作為軟化溫度，若可碳化樹脂或消失樹脂為結晶性高分子則可適當選擇熔點，若為非晶性樹脂則可適當選擇玻璃( glass )轉移點溫度。藉由將混合溫度設為可碳化樹脂與消失樹脂均會軟化的溫度以上，使兩者的黏性下降，因此，能以更佳的效率實現攪拌、混合。關於混合溫度的上限亦無特別限定，但自防止因熱分解引起的樹脂劣化、而獲得品質優良的多孔質碳材料的前驅物的觀點出發，較佳為 400℃ 以下。

【0061】 而且，步驟 1 中，相對於 10 重量%~90 重量%的可碳化樹脂，混合 90 重量%~10 重量%的消失樹脂。若可碳化樹脂與消失樹脂處於所述範圍內，則可任意地設計最佳的空隙尺寸或空隙率，故而較佳。若可碳化樹脂為 10 重量%以上，則除了可確保碳化後的材料的力學強度之外，亦可提高產率，故而較佳。而且，若

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

可碳化的材料為 90 重量%以下，則消失樹脂可效率良好地形成空隙，故而較佳。

【0062】 關於可碳化樹脂與消失樹脂的混合比，考慮到各個材料的相容性，可於所述的範圍內任意地選擇。具體而言，一般，樹脂彼此的相容性會隨著其組成比接近 1：1 而惡化，故而當原料選擇相容性不太高的系統時，作為較佳的態樣亦可列舉藉由增加或減少可碳化樹脂的量等而接近所謂的偏組成從而改善相容性。

【0063】 而且，當使可碳化樹脂與消失樹脂混合時，添加溶媒的情況亦為較佳的態樣。藉由添加溶媒，除了可降低可碳化樹脂與消失樹脂的黏性、使得容易成形之外，亦容易使可碳化樹脂與消失樹脂相容。此處的溶媒亦無特別限定，只要為可使可碳化樹脂、消失樹脂中的至少任一者溶解、膨潤且於常溫下為液體者即可，若使可碳化樹脂及消失樹脂中的任一者溶解，則可提高兩者的相容性，故而為更佳的態樣。

【0064】 關於溶媒的添加量，自提高可碳化樹脂與消失樹脂的相容性、使黏性下降而改善流動性的觀點出發，較佳為相對於可碳化樹脂與消失樹脂的合計重量為 20 重量%以上。而且，另一方面，自伴隨溶媒的回收、再利用所產生的成本的觀點出發，較佳為相對於可碳化樹脂與消失樹脂的合計重量為 90 重量%以下。

【0065】 [步驟 2]

步驟 2 是對於步驟 1 中處於相容狀態的樹脂混合物利用並不伴有化學反應的方法使其相分離而形成微細結構，並進行固定化

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

的步驟。

【0066】 已混合的可碳化樹脂與消失樹脂的相分離可利用各種物理·化學方法來誘發，例如可列舉利用溫度變化來誘發相分離的熱誘導相分離法、藉由添加非溶媒而誘發相分離的非溶媒誘導相分離法、藉由物理方法誘發相分離的流動誘導相分離法、配向誘導相分離法、電場誘導相分離法、磁場誘導相分離法、壓力誘導相分離法、使用化學反應而誘發相分離的反應誘導相分離法等多種方法，但於本發明的製造方法中，反應誘導相分離因後述的理由而被去除。該些中，就可容易地製造本發明的多孔質碳材料的方面而言，較佳為熱誘導相分離法或非溶媒誘導相分離法。

【0067】 該些相分離法可單獨使用或組合使用。作為組合使用時的具體方法，例如可列舉經過凝固浴而引起非溶媒誘導相分離之後、進行加熱而引起熱誘導相分離的方法，或控制凝固浴的溫度而同時引起非溶媒誘導相分離與熱誘導相分離的方法，使自噴嘴噴出的材料冷卻而引起熱誘導相分離之後使其與非溶媒接觸的方法等。

【0068】 當所述相分離時並不伴有化學反應是指，於混合前後，已混合的可碳化樹脂或消失樹脂的一次結構未變化。一次結構是指，構成可碳化樹脂或消失樹脂的化學結構。因相分離時並不伴有聚合等化學反應，故而可抑制大幅度的彈性係數提高等特性變化，從而容易地成形為纖維或膜等任意的結構體。再者，作為本發明的製造方法，自成本更低且可穩定地生產的觀點出發，伴有化學反應

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

的相分離被去除，但本發明的多孔質碳材料並不限定於本發明的製造方法的原因如上所述。

#### 【0069】 [消失樹脂的去除]

較佳為，對於步驟 2 中使經相分離後的微細結構固定化的樹脂混合物，於進入碳化步驟（步驟 3）之前或與碳化步驟同時、或者於所述兩者時進行消失樹脂的去除處理。去除處理的方法並無特別限定，只要能去除消失樹脂即可。具體而言，較佳為使用酸、鹼或酵素使消失樹脂化學性分解、低分子量化後予以去除的方法；或藉由溶解消失樹脂的溶媒而進行溶解去除的方法；使用電子束、伽馬（ $\gamma$ ）射線或紫外線、紅外線等放射線而對消失樹脂進行分解去除的方法等。

【0070】 尤其，當可利用熱分解而對消失樹脂進行去除處理時，既可預先以可使消失樹脂的 80 重量%以上消失的溫度進行熱處理，又可於碳化步驟（步驟 3）或後述的不熔化處理中對消失樹脂進行熱分解使其成為氣體而予以去除。自減少步驟數而提高生產性的觀點出發，更佳的態樣為選擇如下方法：於碳化步驟（步驟 3）或後述的不熔化處理中與熱處理同時地對消失樹脂進行熱分解使其成為氣體而予以去除。

#### 【0071】 [不熔化處理]

較佳為，對於步驟 2 中使經相分離後的微細結構固定化的樹脂混合物即前驅物材料，於進入碳化步驟（步驟 3）之前進行不熔化處理。不熔化處理的方法並無特別限定，可使用周知的方法。作

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

為具體方法，可列舉藉由在存在氧的條件下加熱而引起氧化交聯的方法、照射電子束、伽馬射線等高能量射線而形成交聯結構的方法、含浸包含反應性基的物質且加以混合而形成交聯結構的方法等，其中，自製程簡單且能較低地抑制製造成本的方面出發，較佳為藉由在存在氧的條件下加熱而引起氧化交聯的方法。該些方法可單獨或組合使用，亦可各自同時使用或分別使用。

【0072】 關於藉由在存在氧的條件下加熱而引起氧化交聯的方法中的加熱溫度，自效率良好地促進交聯反應的觀點出發，較佳為 150°C 以上，自防止因可碳化樹脂的熱分解、燃燒等所致的重量損耗（loss）引起的產率惡化的觀點出發，較佳為 350°C 以下。

【0073】 而且，處理中的氧濃度並無特別限定，但因供給具有 18% 以上的氧濃度的氣體、尤其是直接供給空氣能較低地抑制製造成本，故而較佳。關於氣體的供給方法並無特別限定，可列舉直接將空氣供給至加熱裝置內的方法、或使用罐體（bombe）等將純氧供給至加熱裝置內的方法等。

【0074】 作為照射電子束、伽馬射線等高能量射線而形成交聯結構的方法，可列舉使用市售的電子束產生裝置或伽馬射線產生裝置等，向可碳化樹脂照射電子束或伽馬射線等，藉此誘發交聯的方法。自照射帶來的交聯結構的有效率的導入出發，照射強度的下限較佳為 1 kGy 以上，自防止因主鏈的斷裂引起的分子量下降而導致材料強度下降的觀點出發，照射強度的下限較佳為 1000 kGy 以下。

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

【0075】 關於含浸包含反應性基的物質且加以混合而形成交聯結構的方法，可列舉如下方法等：使包含反應性基的低分子量化合物含浸於樹脂混合物中，進行加熱或照射高能量射線而促進交聯反應；預先混合包含反應性基的低分子量化合物，進行加熱或照射高能量射線而促進交聯反應。

【0076】 而且，當進行不熔化處理時，若同時進行消失樹脂的去除則亦可期待因步驟數減少而實現低成本化的優點，故而較佳。

【0077】 [步驟 3]

步驟 3 是對步驟 2 中使經相分離後的微細結構固定化的樹脂混合物、或者當已去除消失樹脂時對可碳化樹脂進行煅燒、使其碳化而獲得碳化物的步驟。

【0078】 煅燒較佳為藉由在惰性氣體環境下加熱至 600°C 以上而進行。此處，惰性氣體是指加熱時化學上為惰性者，作為具體的示例，可列舉氮、氖、氬、氫、氦、氳、二氧化碳等。其中，自經濟性觀點出發，較佳為使用氮、氫。尤其當碳化溫度設為 1500°C 以上時，自抑制氮化物形成的觀點出發，較佳為使用氫。

【0079】 而且，惰性氣體的流量只要為可使加熱裝置內的氧濃度充分下降的量即可，較佳為根據加熱裝置的大小、原料的供給量、加熱溫度等而適當地選擇最佳的值。流量的上限亦無特別限定，但自經濟性或減少加熱裝置內的溫度變化的觀點出發，較佳為結合溫度分佈或加熱裝置的設計而適當地設定。而且，若能將碳化時產生的氣體充分排出至系統外，則能獲得品質優良的多孔質碳材料，

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

故而為更佳的態樣，因此較佳為以系統內的產生氣體濃度為 3,000 ppm 以下的方式決定惰性氣體的流量。

【0080】 加熱溫度的上限並無限定，但若為 3000°C 以下，則設備無需特殊的加工，故而自經濟性觀點出發而較佳。而且，為了提高 BET 比表面積較佳為 1500°C 以下，更佳為 1000°C 以下。

【0081】 關於連續進行碳化處理時的加熱方法，使用輥 (roller) 或輸送機 (conveyer) 等將材料連續地供給至保持為一定溫度的加熱裝置內且自該加熱裝置內取出的方法可提高生產性，故而較佳。

【0082】 另一方面，加熱裝置內進行間歇式處理時的升溫速度、降溫速度的下限並無特別限定，但因藉由縮短升溫、降溫所花費的時間可提高生產性，故而速度較佳為 1°C/分鐘以上。而且，升溫速度、降溫速度的上限並無特別限定，但較佳為比構成加熱裝置的材料的耐熱衝擊特性更慢。

#### 【0083】 [步驟 4]

步驟 4 是使步驟 3 中獲得的碳化物活化而獲得多孔質碳材料的步驟。作為活化方法，為氣體活化法、化學藥品活化法等，並無特別限定。氣體活化法是使用氧氣或水蒸氣、碳酸氣體、空氣等作為活化劑，於 400°C ~ 1500°C、較佳為 500°C ~ 900°C 下，進行數分鐘至數小時的加熱，藉此形成細孔的方法。而且，化學藥品活化法是使用一種或兩種以上的氯化鋅、氯化鐵、磷酸鈣、氫氧化鈣、氫氧化鉀、碳酸鎂、碳酸鈉、碳酸鉀、硫酸、硫酸鈉、硫酸鉀等作為活化劑並進行數分鐘至數小時的加熱處理的方法，視需要於利用

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

水或鹽酸等進行清洗後調整 pH 值並進行乾燥。

【0084】藉由使活化進一步進行、或增加活化劑的混合量，一般有 BET 比表面積增加且細孔徑擴大的傾向。而且，相對於對象碳原料，活化劑的混合量設為較佳為 0.5 重量份以上，更佳為 1.0 重量份以上，進而佳為 4 重量份以上。上限並無特別限定，一般為 10 重量份以下。而且，相較於氣體活化法，化學藥品活化法有細孔徑擴大的傾向。

【0085】於本發明中，就能擴大細孔徑或增加 BET 比表面積而言，可較佳地採用化學藥品活化法。其中，可較佳地採用利用氫氧化鈣、氫氧化鉀、碳酸鉀等鹼性化學藥劑進行活化的方法。

【0086】當利用鹼性化學藥劑進行活化時，有酸性官能基量增大的傾向，從而有因用途不同而欠佳的情況。此時，藉由於氫氣環境下進行加熱處理，可減少所述情況。

#### 【0087】 [粉碎處理]

對於如下多孔質碳材料進行粉碎處理而成為粒子狀的多孔質碳材料亦為本發明的多孔質碳材料的一態樣，所述多孔質碳材料為對經過步驟 3 而經碳化的碳化物進行粉碎處理後進行了步驟 4 的活化的多孔質碳材料、或經過步驟 4 的活化而形成有細孔的多孔質碳材料。粉碎處理可選擇先前周知的方法，較佳為根據實施粉碎處理後的粒度、處理量而適當選擇。作為粉碎處理方法的示例，可例示球磨機 (ball mill)、珠磨機 (beads mill)、噴射式磨機 (jet mill) 等。粉碎處理既可為連續式亦可為間歇式，但自生產效率的

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

觀點出發，較佳為連續式。填充於球磨機的填充材可適當選擇，但對於混入金屬材料則不理想的用途而言，較佳為使用由氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦等金屬氧化物形成者、或以不鏽鋼 (stainless)、鐵等作為芯而塗佈有尼龍 (nylon)、聚烯烴、氟化聚烯烴等而形成者；若為除此以外的用途則適宜使用不鏽鋼、鎳、鐵等金屬。

【0088】 而且，當粉碎時，自提高粉碎效率的方面而言，使用粉碎助劑的情況亦為較佳的態樣。粉碎助劑可自水、醇或二醇、酮等中任意選擇。作為醇，自獲得的容易度或成本的觀點出發較佳為乙醇、甲醇；作為二醇，較佳為乙二醇、二乙二醇、丙二醇等。作為酮，較佳為丙酮、乙基甲基酮、二乙基酮等。

【0089】 而且，實施了粉碎處理的碳化物藉由分級而粒度一致，可例如利用對於填充材料或膏體的添加劑等而形成為均勻的結構體。因此能使填充效率或膏體的塗敷步驟穩定化，提高生產效率，從而可期待低成本化。關於粒度，較佳為根據粉碎處理後的碳化物的用途而適當選擇。

#### [實施例]

【0090】 以下，記載本發明的較佳實施例，但該些記載絲毫不限制本發明。

#### 【0091】 <評價方法>

##### [連續結構部分的結構週期]

將多孔質碳材料夾入樣本板 (plate) 中，以可獲得與由 CuK $\alpha$  射線光源獲得的 X 射線源的散射角度小於 10 度的資訊的方式，調

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

整光源、樣本及二維檢測器的位置。根據由二維檢測器獲得的圖像資料（亮度資訊），除受到光束阻擋器（beam stopper）的影響的中心部分之外，自光束中心起設置動徑（radius vector），針對每 1°角度累加 360°的亮度值而獲得散射強度分佈曲線。根據於所得的曲線中具有峰值的位置上的散射角度  $\theta$ ，按下述公式獲得連續結構部分的結構週期。

【0092】 [數 2]

$$L = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

【0093】 結構週期：L， $\lambda$ ：入射 X 射線的波長

[平均空隙率]

將多孔質碳材料包埋於樹脂中，之後利用剃刀等使多孔質碳材料的剖面露出，使用日本電子製造的 SM-09010 以 5.5 kV 的加速電壓對樣本表面照射氬離子束（ion beam），實施蝕刻（etching）。對於所得的多孔質碳材料的剖面，利用掃描式二次電子顯微鏡以將材料中心部調整為  $1 \pm 0.1$ （nm/畫素）的放大率、且以 70 萬畫素以上的解析度進行觀察，根據觀察所得的圖像，將計算時所需的關注區域設定為 512 畫素見方，將關注區域的面積設為 A、孔部分或消失樹脂部分的面積設為 B，按以下公式算出。

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

【0094】 平均空隙率 (%) =  $B/A \times 100$

[BET 比表面積、細孔直徑]

於 300°C 下進行約 5 小時減壓脫氣後，使用日本貝爾(nippon-bel) 公司製造的「BELSORP-18PLUS-HT」，使用液體氮且利用多點法測定 77K 的溫度下的氮吸附/解吸。表面積利用 BET 法進行，細孔分佈解析(細孔直徑、細孔容積)利用 MP 法或 BJH 法進行。

【0095】 [實施例 1]

將 70 g 的欣科寶利(Polysciences)公司製造的聚丙烯腈(MW 為 15 萬、碳產率 58%)與 70 g 的西格瑪奧德里奇(Sigma-Aldrich)公司製造的聚乙烯吡咯啉酮(MW 為 4 萬)、及作為溶媒的 400 g 的和研藥(WAKENYAKU CO.,LTD.)製造的二甲基亞砜(dimethylsulfoxide, DMSO)投入至可分離式燒瓶(separable flask)中，一面進行 3 小時攪拌及回流一面於 150°C 下製備成均勻且透明的溶液。此時，聚丙烯腈的濃度、聚乙烯吡咯啉酮的濃度分別為 13 重量%。

【0096】 將所得的 DMSO 溶液冷卻至 25°C 之後，自 0.6 mm $\phi$ 的單孔噴嘴以 3 ml/分鐘噴出溶液，且導入至保持為 25°C 的純水的凝固浴，之後，以 5 m/分鐘的速度抽拉，且使其堆積於製氈毛層(batt)上，藉此獲得原紗。此時，氣縫(air gap)設為 5 mm，且凝固浴中的浸漬長度設為 15 cm。所得的原紗為半透明，產生相分離。

【0097】 對於所得的原紗，利用保持為 25°C 的循環式乾燥機進行

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

1 小時乾燥而使原紗表面的水分乾燥之後，於 25°C 下進行 5 小時的真空乾燥，獲得乾燥後的前驅物材料即原紗。

【0098】 之後，將前驅物材料即原紗投入至保持為 250°C 的電爐中，於氧環境下加熱 1 小時，藉此進行不熔化處理。經不熔化處理的原紗變成黑色。

【0099】 對於所得的不熔化原紗於氮流量為 1 升/分鐘、升溫速度為 10°C/分鐘、極限溫度為 850°C、保持時間為 1 分鐘的條件下進行碳化處理，藉此形成具有共連續結構的碳纖維。若對其剖面進行解析，則纖維直徑為 150  $\mu\text{m}$ ，不具有共連續結構的部分即皮層的厚度為 5  $\mu\text{m}$ 。而且，於纖維中心部形成有均勻的共連續結構。

【0100】 繼而，於使用球磨機進行粉碎後，以相較於碳化物為 4 倍的量混合氫氧化鉀，投入至旋轉爐內並於氮氣流通下升溫至 800°C。經過 1 小時 30 分鐘的活化處理後，進行降溫，之後使用水與稀鹽酸進行清洗直至清洗液變為 pH 值為 7 附近。所得的碳粒子的共連續結構部分的平均空隙率為 40%，結構週期為 76 nm。而且，形成在粒子的一部分中含有不具有共連續結構的部分的結構。BET 比表面積為 2610  $\text{m}^2/\text{g}$ ，利用 MP 法所得的細孔的平均直徑為 0.7 nm，細孔容積為 2.1  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。將結果示於表 1。

#### 【0101】 [實施例 2]

於活化處理中使用氫氧化鈉代替氫氧化鉀，除此以外，與實施例 1 同樣地進行。所得的多孔質碳粒子與實施例 1 同樣地，共連續結構部分的平均空隙率為 40%，結構週期為 76 nm。而且，形

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

成在粒子的一部分中含有不具有共連續結構的部分的結構。另一方面，BET 比表面積為  $2554 \text{ m}^2/\text{g}$ ，與實施例 1 的 BET 比表面積大致相等，但利用 MP 法所得的細孔的平均直徑為  $1.5 \text{ nm}$ ，相較於實施例 1 的細孔的平均直徑而加倍擴大，細孔容積為  $1.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。將結果示於表 1。

#### 【0102】 [實施例 3]

於實施例 1 中，代替鹼活化而進行水蒸氣活化。即，與實施例 1 同樣地進行，利用球磨機對所得的碳纖維進行粉碎後，投入至旋轉爐內並於氮氣流通下升溫至  $850^\circ\text{C}$ 。到達  $850^\circ\text{C}$  後，將水蒸氣與氮一同供給至旋轉爐內，進行 2 小時水蒸氣活化。於活化處理後，與實施例 1 同樣地進行清洗。所得的多孔質碳粉末與實施例 1 同樣地，共連續結構部分的平均空隙率為 40%，結構週期為  $76 \text{ nm}$ 。而且，形成在粒子的一部分中含有不具有共連續結構的部分的結構。另一方面，BET 比表面積低於實施例 1 的 BET 比表面積，為  $405 \text{ m}^2/\text{g}$ ，利用 MP 法所得的細孔的平均直徑為  $0.4 \text{ nm}$ ，約為實施例 1 的細孔的平均直徑的一半，細孔容積亦小於實施例 1 的細孔容積，為  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。將結果示於表 1。

#### 【0103】 [實施例 4]

將聚丙烯腈的濃度、聚乙烯吡咯啉酮的濃度分別設為 7.5 重量%，除此以外，與實施例 1 同樣地獲得碳纖維。所得的多孔質碳纖維即多孔質碳材料的中心部的平均空隙率為 45%，共連續結構部分的結構週期為  $230 \text{ nm}$ ，大於實施例 1。不具有共連續結構的

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

部分即皮層的厚度與實施例 1 同樣地為 5  $\mu\text{m}$ 。而且，於纖維中心部形成有均勻的共連續結構。

【0104】 繼而，於使用球磨機進行粉碎後，進行活化處理。即，以相較於碳化物為 4 倍的量混合氫氧化鉀，投入至旋轉爐內並於氮氣流通下升溫至 850 $^{\circ}\text{C}$ 。經過 1 小時 30 分鐘的處理後，進行降溫，之後使用水與稀鹽酸進行清洗直至清洗液變為 pH 值為 7 附近。所得的多孔質碳粉末的共連續結構部分的平均空隙率為 40%，結構週期為 230 nm。而且，形成在粒子的一部分中含有不具有共連續結構的部分的結構。BET 比表面積為 2012  $\text{m}^2/\text{g}$ ，利用 MP 法所得的細孔的平均直徑為 0.8 nm，細孔容積為 2.0  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。將結果示於表 1。

#### 【0105】 [實施例 5]

於實施例 1 中，代替凝固浴而設為利用噴霧的水賦予，除此以外，與實施例 1 同樣地進行而獲得多孔質碳粒子。共連續結構部分的平均空隙率為 50%，結構週期為 1800 nm。而且，形成在粒子的一部分中含有不具有共連續結構的部分的結構。BET 比表面積為 1853  $\text{m}^2/\text{g}$ ，利用 MP 法所得的細孔的平均直徑為 0.8 nm，細孔容積為 2.0  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。將結果示於表 1。

#### [實施例 6]

於實施例 1 中，將煅燒溫度設為 1500 $^{\circ}\text{C}$ ，除此以外，與實施例 1 同樣地進行而獲得多孔質碳粒子。共連續結構部分的平均空隙率為 40%，結構週期為 76 nm。而且，形成在粒子的一部分中含

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

有不具有共連續結構的部分的結構。BET 比表面積為  $378 \text{ m}^2/\text{g}$ ，利用 MP 法所得的細孔的平均直徑為  $1.4 \text{ nm}$ ，細孔容積為  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。將結果示於表 1。

#### 【0106】 [比較例 1]

將含有包含 98 莫耳%的丙烯腈、2 莫耳%的甲基丙烯酸且比黏度為 0.24 的丙烯腈共聚物 (Polyacrylonitrile (PAN) 共聚物) 60 重量%、與包含 99 莫耳%的甲基丙烯酸甲酯、1 莫耳%的丙烯酸甲酯且比黏度為 0.21 的熱分解性共聚物 (聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethyl methacrylate, PMMA) 共聚物) 40 重量%的兩種共聚物混合，以兩種共聚物的混合物的溶液濃度成為 24.8 重量%的方式溶解於作為溶劑的二甲基甲醯胺 (dimethyl formamide, DMF) 中，形成 DMF 混合溶液。關於所得的溶液，目測時為均勻，但當利用光學顯微鏡觀察時，可觀測到液滴，於溶液的階段已進行相分離。

【0107】 使用該 DMF 混合溶液，以與實施例 1 相同的方法進行紡絲、不熔化、碳化處理，獲得碳纖維。就所得的碳纖維而言，剖面內的孔形狀、尺寸不均勻，皮層不清晰。尤其於皮層部分形成有多個孔，故而為難以與其他原材料複合或用作分離膜原材料的形狀。而且，雖嘗試算出結構週期，但所得的光譜中不存在峰值，結構的均勻性差。將結果示於表 1。

#### 【0108】 [比較例 2]

以 1:1 於聚乙烯醇 (平均聚合度 2000) 中添加氧化鎂 (平均

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

粒徑 500 nm) 後，投入至旋轉爐中並於氫氣流通下升溫至 900°C。處理 1 小時後，利用稀硫酸水溶液與水進行清洗而獲得多孔質碳。就所得的多孔質碳而言，剖面內的孔形狀、尺寸不均勻，雖嘗試算出結構週期，但所得的光譜中不存在峰值，結構的均勻性差。將結果示於表 1。

#### 【0109】 [比較例 3]

除了不進行活化處理以外，與實施例 1 同樣地進行。所得的多孔質碳粒子與實施例 1 同樣地，共連續結構部分的平均空隙率為 40%，結構週期為 76 nm。而且，形成在粒子的一部分中不具有共連續結構的部分的結構。然而，BET 比表面積小於實施例 1 的 BET 比表面積，為 35 m<sup>2</sup>/g，利用 MP 法亦未確認到細孔。將結果示於表 1。

#### 【0110】 [比較例 4]

於群榮化學(股)公司製造的苯酚可溶酚醛樹脂(phenol resol)(等級:PL2211)的 50 重量%甲醇溶液 100 g 中添加和光純藥(股)公司製造的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 30 g、丙酮 100 g 並進行攪拌，溶解 PMMA。將所製作的溶液注入至聚四氟乙烯製皿中，於室溫下乾燥 3 天。進而，於真空烘箱中於 23°C 下去除溶媒 2 天後，將烘箱溫度設定為 40°C，為了完全將溶媒去除而進行 2 天乾燥。對所得的琥珀色的固體樣品利用 37 t 壓製成型機，以成形壓力 10 kgf/cm<sup>2</sup>、溫度 180°C 的條件以 10 分鐘成形縱×橫×高度=50 mm×50 mm×5 mm 的平板。將該樣品於丙酮中攪拌清洗 2 天，將

為第 104121263 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

PMMA 成分完全去除。其後，利用矽碳棒爐（siliconit furnace）於 1 L/min 的氮氣流通下、以 2°C/min 的升溫速度升溫至 700°C 後，於該溫度下保持 1 小時進行煅燒，製作樣品（多孔質材料）。對於所得的樣品，觀察到具有 20 nm~30 nm 的直徑的細孔，但利用 MP 法並未檢測出 2 nm 以下的細孔。而且，所得的樣品的表面積低，為 71 m<sup>2</sup>/g。將結果示於表 1。

【0111】 [表 1]

	共連續結構			BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔				
	有無	結構週期 (nm)	平均空隙 率 (%)		有無	平均直徑 (MP 法) (nm)	容積 (MP 法) (cm <sup>3</sup> /g)	平均直徑 (BJH 法) (nm)	容積 (BJH 法) (cm <sup>3</sup> /g)
實施例 1	有	76	40	2610	有	0.7	2.1	3	2.3
實施例 2	有	76	40	2554	有	1.5	1.9	4.1	2.5
實施例 3	有	76	40	405	有	0.4	0.2	-	-
實施例 4	有	230	40	2012	有	0.8	2.0	3	2.1
實施例 5	有	1800	50	1853	有	0.8	2.0	3	2.1
實施例 6	有	76	40	378	有	1.4	0.2	7.2	0.3
比較例 1	無	-	-	1755	有	0.9	0.8	1.5	0.32
比較例 2	無	-	-	1200	有	1.1	1.9	-	-
比較例 3	有	76	40	35	無	ND	ND	15	0.135
比較例 4	有	102	45	71	有	ND	ND	22	0.21

## 【符號說明】

## 【0112】

無

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種多孔質碳材料，其具有碳骨架與空隙分別構成連續結構的結構週期為  $0.002\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$  的共連續結構部分，並且於表面具有平均直徑為  $0.01\ \text{nm}\sim 10\ \text{nm}$  的細孔，且布厄特比表面積為  $100\ \text{m}^2/\text{g}$  以上。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的多孔質碳材料，其中所述細孔至少形成於所述共連續結構部分的碳骨架。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的多孔質碳材料，其中利用微孔法測量的細孔容積為  $0.1\ \text{cm}^3/\text{g}$  以上。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的多孔質碳材料，其中布厄特比表面積為  $1000\ \text{m}^2/\text{g}$  以上。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的多孔質碳材料，其包含實質上不具有共連續結構部分。

【第6項】一種電極材料，其使用如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的多孔質碳材料。

【第7項】一種吸附材料，其使用如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的多孔質碳材料。

【第8項】一種多孔質碳材料的製造方法，其依序包括：

步驟 1：使 10 重量%~90 重量%的可碳化樹脂與 90 重量%~10 重量%的消失樹脂相容而形成樹脂混合物的步驟；

步驟 2：利用並不伴有化學反應的方法進行相分離並進行固定化的步驟；

為第 104121263 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104 年 9 月 1 日

步驟 3：藉由煅燒進行碳化的步驟；以及

步驟 4：進行活化的步驟。

【第9項】如申請專利範圍第 8 項所述的多孔質碳材料的製造方法，其中於所述步驟 2 之後進而進行不熔化處理。

【第10項】如申請專利範圍第 8 項或第 9 項所述的多孔質碳材料的製造方法，其中於所述步驟 4 中，藉由鹼性化學藥劑進行所述活化。

【第11項】如申請專利範圍第 8 項或第 9 項所述的多孔質碳材料的製造方法，其中於所述步驟 3 之後且所述步驟 4 之前或之後進而進行粉碎處理。