

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年9月25日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/148303 A1

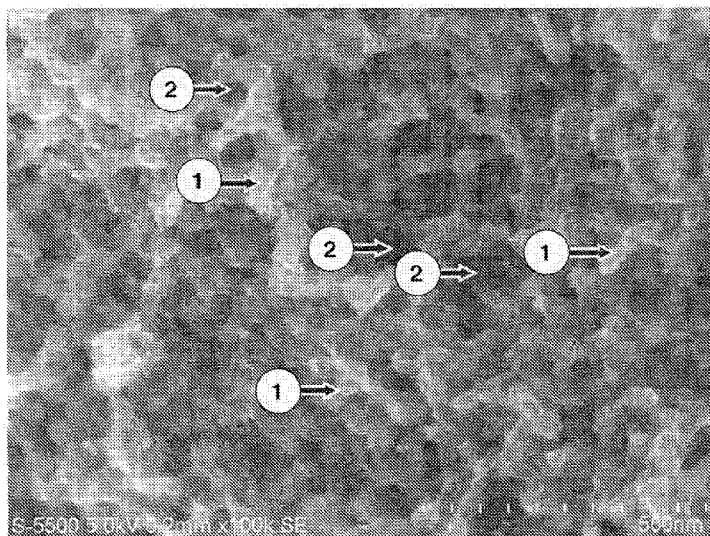
- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056278
- (22) 国際出願日: 2014年3月11日(11.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-059845 2013年3月22日(22.03.2013) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三原崇晃(MIHARA, Takaaki); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 田中健太郎(TANAKA, Kentaro); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 竹内康作(TAKEUCHI, Kosaku); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 堀口智之(HORIGUCHI, Tomoyuki); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: POROUS CARBON MATERIAL, PRECURSOR FOR POROUS CARBON MATERIAL, PROCESS FOR PRODUCING PRECURSOR FOR POROUS CARBON MATERIAL, AND PROCESS FOR PRODUCING POROUS CARBON MATERIAL

(54) 発明の名称: 多孔質炭素材料、多孔質炭素材料プリカーサー、多孔質炭素材料プリカーサーの製造方法及び多孔質炭素材料の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a porous carbon material which has a portion having a continuous multipore structure and a portion having no continuous multipore structure, and in which the central part has pore and matrix sizes that are even. This porous carbon material is easy to composite with other materials, is usable in various applications, and is extendable to various applications. Also provided are a precursor for the porous carbon material, a process for producing the precursor for the porous carbon material, and a process for producing the porous carbon material. This porous carbon material has a portion having a continuous multipore structure and a portion having substantially no continuous multipore structure, wherein the portion having a continuous multipore structure has a structural period of 0.002-1 μm.

(57) 要約: 連続多孔構造を有する部分と、連続多孔構造を有しない部分とを有し、かつ材料中心部の孔サイズ及びマトリックスサイズが均一であることにより、他素材との複合が容易で、様々な用途に適用可能な様々な用途に展開可能な多孔質炭素材料、多孔質炭素材料の製造方法を提供するものと、連続多孔構造を有しない部分とを有し、前記連続多孔構造を有する部分の構造周期が0.002 μm~1 μmである多孔質炭素材料である。

素材料プリカーサー、多孔質炭素材料プリカーサーの製造方法及び多孔質炭素材料の製造方法を提供するものであり、本発明の多孔質炭素材料は、連続多孔構造を有する部分と、連続多孔構造を有しない部分とを有し、前記連続多孔構造を有する部分の構造周期が0.002 μm~1 μmである多孔質炭素材料である。

WO 2014/148303 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

多孔質炭素材料、多孔質炭素材料プリカーサー、多孔質炭素材料プリカーサーの製造方法及び多孔質炭素材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、様々な用途に展開可能な多孔質炭素材料、多孔質炭素材料プリカーサー、多孔質炭素材料プリカーサーの製造方法及び多孔質炭素材料の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 多孔質炭素材料は、粒状活性炭、活性炭繊維をはじめとする比較的大きなマクロ孔とミクロ孔の両方を有する活性炭と、カーボンナノチューブやメソポーラスシリカやゼオライト鑄型から製造されるメソポーラスカーボンなどを代表とするファインカーボン類が知られている。

[0003] なかでも活性炭は、その大きな比表面積を活かして吸着材料や触媒担体として工業材料を中心に用いられている。特に、予め炭化したバルク材料を賦活化することで細孔が形成されることから、比較的安価に多孔質材料が提供されることも利点として挙げられる。しかしながら一般的な賦活化過程では、細孔が炭素材料の表面から内部へと一方向へ形成されるため、細孔が互いに連通した連通孔を有する材料を作ることが難しく、例えば細孔内に他素材を高率充填することが難しいなど、複合材料への応用に課題があった。

[0004] また特許文献1には、炭化可能材料と消失材料を混合することで多孔質炭素繊維を得る技術について記載されているが、炭化可能材料と消失材料は非相溶の系の組合せからなり、単に相溶剤を添加するのみでは連続した細孔を形成できなかった。

[0005] 更に特許文献2には、特許文献1に記載された多孔質炭素繊維を更に賦活化して細孔を形成させ、活性炭繊維とする技術について記載されているが、前述の通り賦活化工程は炭素材料の表面から主として酸化作用により細孔を

形成させるものであり、やはり連続した細孔を形成させることはできなかった。

[0006] ここで、特許文献3, 4には、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂を混合、熱硬化性樹脂を硬化させた後に熱可塑性樹脂を除去してから炭化することで、炭素材料そのものに連続多孔構造を導入する例が示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平2-160923号公報
特許文献2：特開平2-160924号公報
特許文献3：特開2004-259593号公報
特許文献4：特開2006-240902号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、連続した孔を有する部分と連続した孔を有しない部分とを同時に有することで、電気伝導性、熱伝導性や耐圧性、引張りや圧縮に対する強度に優れた多孔質炭素材料を提供するものである。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の第1の態様は、連続多孔構造を有する部分と、連続多孔構造を実質的に有しない部分とを有し、前記連続多孔構造を有する部分の構造周期が $0.002\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ である多孔質炭素材料である。
- [0010] また、本発明の第2の態様は、連続多孔構造を有する部分と、連続多孔構造を実質的に有しない部分とを有し、連続多孔構造は、中心部における構造周期が $0.003\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ である多孔質炭素材料プリカーサーである。
- [0011] また、本発明の第3の態様は、炭化可能樹脂と消失樹脂が互いに連続相を形成する部分と、実質的に炭化可能樹脂のみで構成された部分とを有し、前記炭化可能樹脂と消失樹脂が互いに連続相を形成する部分の構造周期が $0.003\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ である多孔質炭素材料プリカーサーである。

[0012] また、本発明の第4の態様は、

工程1：炭化可能樹脂10～90重量%と、消失樹脂90～10重量%を相溶させ、樹脂混合物とする工程；

工程2：工程1で得た樹脂混合物を相分離させ、固定化する工程；を有する多孔質炭素材料プリカーサーの製造方法である。

[0013] また、本発明の第5の態様は、

工程1：炭化可能樹脂10～90重量%と、消失樹脂90～10重量%を相溶させ、樹脂混合物とする工程；

工程2：工程1で得た樹脂混合物を相分離させ、固定化し、多孔質炭素材料プリカーサーを得る工程；

工程3：工程2で得た多孔質炭素材料プリカーサーを焼成により炭化する工程；

を有する多孔質炭素材料の製造方法である。

発明の効果

[0014] 本発明により、連続多孔構造を有する部分によって、連続多孔構造を構成する孔部へ流体を充填及び／又は流すことで、機能を付与することが可能となり、また枝部分が連続することである程度電気伝導性や熱伝導性が高くなり、加えて枝部分がそれぞれお互いに構造体を支えあう効果により、引張、圧縮などの変形に対しても、ある程度耐性を有する材料となる。そして、本発明は、ただ連続多孔構造を有する部分を有するだけでなく、連続多孔構造を実質的に有しない部分が存在することで、電気伝導性、熱伝導性が更に高くなり、引張、圧縮などの変形に対しても、特に圧縮破壊に対する耐性を飛躍的に高めることが可能となる。また特に連続多孔構造を有しない部分が連続多孔構造を有する部分を覆う形態である場合には、より効率的に連続多孔構造を構成する孔部へ流体を充填及び／又は流すことで、機能を付与しやすくすることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1の多孔質炭素材料の走査型電子顕微鏡写真である。

[図2]実施例9の孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーの透過型電子顕微鏡写真である。

[図3]実施例10の孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーの透過型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0016] <多孔質炭素材料>

本発明の多孔質炭素材料（以下、単に「材料」ということがある。）は、連続多孔構造を有する部分と、連続多孔構造を実質的に有しない部分とを有する。

[0017] 本発明の多孔質炭素材料における連続多孔構造とは、例えば液体窒素中で十分に冷却した試料をピンセット等により切断した断面を走査型電子顕微鏡（SEM）などによって表面観察した際に、多孔質炭素材料の場合は、具体的には図1の実施例1の多孔質炭素材料の走査型電子顕微鏡写真に例示される通り、奥行き方向に枝部（炭素部）1と孔部（空隙部）2がそれぞれ連続した構造が観察されることを言う。

[0018] 本発明の多孔質炭素材料における連続多孔構造を有する部分は、連続多孔構造を構成する孔部へ流体を充填及び／又は流すことで、物質の分離、吸着、脱離などの分画特性を発揮させることや、電解液を用いることで電池材料としての機能を付与することも可能となる。また枝部分が連続することで電気伝導性や熱伝導性が高くなることによって、電池材料として抵抗の低い、損失の少ない材料を提供することができるほか、熱伝導性が高いことによって、連続多孔構造内部で発生した熱を速やかに系外へ授受することが可能であり、高い温度均一性を保つことも可能となる。加えて枝部がそれぞれお互いに構造体を支えあう効果により、引張、圧縮などの変形に対しても、大きな耐性を有する材料となる。

[0019] また連続多孔構造を実質的に有しない部分とは、クロスセクションポリッシャー法（CP法）により形成させた断面を、 1 ± 0.1 （nm／画素）の拡大率で観察した際に、孔径が解像度以下であることにより明確な孔が観察

されない部分が、一辺が後述のX線から算出される構造周期Lの3倍に対応する正方形の領域以上の面積で存在することを意味する。

[0020] 連続多孔構造を実質的に有しない部分が存在することで炭素が緻密に充填されており、このため電子伝導性が高まることから電気伝導性、熱伝導性を一定レベル以上に保つことができるため、例えば電池材料として使用した場合に、反応熱を系外へ速やかに排出することや、電子の授受に際しての抵抗を低くすることが可能であることから、高効率電池の製造に寄与することができる。加えて連続多孔構造を有しない部分が存在することで、特に圧縮破壊に対する耐性を飛躍的に高めることが可能である。

[0021] また特に連続多孔構造を有しない部分が連続多孔構造を有する部分を覆う形態である場合には、より効率的に連続多孔構造を構成する孔部へ流体を充填及び／又は流すことが可能となる。また、連続多孔構造を有する部分を流路、連続多孔構造を有しない部分を機能部分とした機能性材料とすることも可能であり、具体的には連続多孔構造を有する部分を流路として気体または液体を流し、連続多孔構造を有しない部分においてろ過を行い、機能性物質の分離を行うことができる。

[0022] また本発明の多孔質炭素材料における連続多孔構造を有する部分は、構造サイズの分布が小さいため、HPLC用カラム材料としても高度な分画特性を有するカラムとして好適である。更には連続多孔構造を有する部分の表面に触媒を担持することで、連続多孔構造を有しない部分で規制されたマイクロリアクター、排気ガス浄化触媒などの応用へも寄与することが可能となる。

[0023] 連続多孔構造を有しない部分の割合は特に限定されず、各用途によって任意に制御可能であるが、分画材料として連続多孔構造を有しない部分を壁面として使用する場合、電池材料として使用する場合には、いずれも5体積%以上が連続多孔構造を有しない部分であると、それぞれ分画特性を維持したまま、流体が本発明の連続多孔構造から漏出することを防止したり、電気伝導性、熱伝導性を高いレベルで維持することが可能であるため好ましい。

[0024] また本発明の多孔質炭素材料における連続多孔構造を有する部分の構造周期が $0.002\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ であることが重要である。本発明の多孔質炭素材料における連続多孔構造を有する部分の構造周期とは、本発明の多孔質炭素材料試料に対して、X線を入射し、散乱強度がピーク値を持つ位置の散乱角度 θ より、以下の式で算出されるものである。

[0025] [数1]

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

[0026] 構造周期：L、 λ ：入射X線の波長、 π ：円周率

構造周期が $0.002\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲であると、連続多孔構造内に流体を充填及び／又は流すことができるほか、枝部分を通じて電気伝導性、熱伝導性を確保することが可能となる。加えて均一な連続多孔構造を有することで、理想的な分画材料としても利用が可能である。X線による構造周期の解析に際して、連続多孔構造を有しない部分については、構造周期が上記範囲外となるため解析には影響なく、上記式で算出される構造周期を以って、連続多孔構造を有する部分の構造周期とする。

[0027] 構造周期は小さいほど構造が細かく、単位体積あるいは単位重量当りの表面積が大きく、例えば触媒を担持する場合などには触媒と流体との接触効率が飛躍的に高まるため好ましい。また構造周期は大きいほど圧力損失を低減し、流体を充填及び／又は流すことが可能となるため好ましい。これらのことから、上記構造周期は、使用する用途に応じて任意に設定することが好ましい態様である。

[0028] また本発明の多孔質炭素材料（以下、単に「材料」ということがある。）は、連続多孔構造を有する部分がコア層を、前記連続多孔構造を実質的に有しない部分がスキン層を形成することが好ましい。

[コア層]

コア層は、連続多孔構造を有する層であり、このような構造を持つことで

、例えば繊維やフィルムといった形態の材料の断面から連続多孔構造の内部へ他素材を含浸することが容易であるほか、物質透過のためのパスとして利用することも可能となるため、例えば分離用カラムの流路や、気体分離膜のガス流路として活用することが可能である。

[0029] また、本発明の連続多孔構造は、ある特定の方向に配向していない等方的な構造であるため、圧縮や曲げ、引っ張りなどの力学的特性に優れており、炭化材料特有の脆さの改善にも寄与する。

[0030] コア層の連続多孔構造は、中心部における構造周期が $0.002\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ となるように形成されていることが好ましい。ここで中心部とは、多孔質炭素材料中において、材料の断面における質量分布が均一であると仮定した際の重心を指し、例えば粉体の場合は、そのまま重心であり、材料の形態が丸断面を持つ繊維の場合は、繊維軸と直交する断面において繊維表面からの距離が同一となる点を指す。ただし明確に重心を定義することが困難なフィルム形状の場合は、TD又はMD方向と直交する断面においてフィルム表面から垂線を引き、その垂線上におけるフィルム厚みの二分の一の寸法である点の集合を中心部とする。また同様に重心が材料中に存在しない中空繊維の場合には、中空繊維外表面の接線から垂線を引き、垂線上において材料厚みの二分の一の寸法にある点の集合を中心部とする。

[0031] 構造周期は、走査型電子顕微鏡観察から、1辺が構造周期の10倍以上100倍以下の長さとなるよう設定された拡大率で、70万画素以上の解像度で画像データを取得し、得られた画像データを512画素四方にトリミングした範囲を二次元フーリエ変換し、円環平均を取ることで一次元スペクトル化した曲線のピーク位置に対応する特性波長を求め、その逆数から求めることができる。中心部における構造周期は、材料の中心部を上記のトリミング範囲の中央として上記の解析を行った場合に求められる構造周期を意味する。

[0032] $0.002\mu\text{m}$ 以上の構造周期を持つ材料であれば、容易に他素材との複合化が可能であるほか、例えば分離用カラム材料として用いる際にも優れた

分離特性を発揮できるため、好ましい態様である。また $1\ \mu\text{m}$ 以下の構造周期を持つ材料であれば、構造体として欠陥が非常に少なく、力学的に優れた材料とすることが可能になる。構造周期の値は、上記範囲の中で用途に合わせて任意に選択することができる。

[0033] また、コア層の連続多孔構造は、中心部における平均空隙率が $10\sim 80\%$ であることが好ましい。平均空隙率とは、包埋した試料をクロスセクションポリッシャー法（CP法）により精密に形成させた断面を、 1 ± 0.1 （ $\text{nm}/\text{画素}$ ）となるよう調整された拡大率で、 70 万画素以上の解像度で観察した画像から、計算に必要な着目領域を 512 画素四方で設定し、着目領域の面積を A 、孔部分の面積を B として、以下の式で算出されたものを言う。

[0034] 平均空隙率（％）＝ $B/A\times 100$

平均空隙率は、高いほど他素材との複合の際に充填効率を高められるほか、ガスや液体の流路として圧力損失が小さく、流速を高めることができる一方、低いほど圧縮や曲げといった断面方向にかかる力に強くなるため、取り扱い性や加圧条件での使用に際して有利となる。これらのことを考慮し、本発明の多孔質炭素材料の材料中心部の平均空隙率は $15\sim 75\%$ の範囲であることが好ましく、 $18\sim 70\%$ の範囲がさらに好ましい。

[0035] コア層の前記連続多孔構造は、細孔直径分布曲線において、 $5\sim 400\ \text{nm}$ の範囲に少なくとも一つのピーク直径を有することが好ましい。細孔直径分布は、水銀圧入法またはガス吸着法により測定される。水銀圧入法では、 $5\ \text{nm}\sim 500\ \mu\text{m}$ までの広範な細孔直径分布曲線を取得可能であることから構造周期の大きな材料における細孔直径分布の取得に好適である。対してガス吸着法は $100\ \text{nm}$ 程度までの水銀圧入法と比較して小さな領域の細孔直径分布の取得に好適である。細孔直径分布は、本発明の多孔質炭素材料の構造周期に応じて、水銀圧入法またはガス吸着法のいずれかを適宜選択することができる。細孔直径分布曲線におけるピーク直径の値は、小さいほど多孔質炭素材料と複合する他素材との距離が近く、特に数 $10\ \text{nm}$ 以下の領域

では量子トンネル効果により他素材と本発明の多孔質炭素材料の間において電流が流れやすい状態を形成しやすくなる一方、大きいほど直径の大きな粒子等との複合が容易になる。これらのことを考慮し、本発明の多孔質炭素材料における細孔直径分布曲線のピーク直径は、5～350 nmの範囲にあることがより好ましく、5～300 nmの範囲にあることがさらに好ましい。

[0036] なお、後述するスキン層は実質的に孔を有しないため、コア層の細孔直径分布は材料全体の細孔直径分布を測定することで測定することができ、コア層の細孔直径分布曲線は材料全体の細孔直径分布曲線で近似することができる。

〔スキン層〕

スキン層は、コア層の周囲に形成された、連続多孔構造を実質的に有しない層のことを示す。「連続多孔構造を実質的に有しない」とは、クロスセクションポリッシャー法（CP法）により形成させた断面を、 1 ± 0.1 (nm/画素)の拡大率で観察した際に、孔径が解像度以下であることにより明確な孔が観察されない部分の面積が、一辺が走査型電子顕微鏡観察から算出される構造周期Lの3倍に対応する正方形の領域以上で存在することを意味する。

[0037] スキン層の厚みは特に限定されるものではなく、材料の用途に応じて適宜選択することができるが、厚すぎると多孔質炭素材料として空隙率が低下する傾向が見られることから、100 μ m以下であることが好ましく、50 μ m以下であることがより好ましく、20 μ m以下であることが最も好ましい。ここで下限についても特に限定されるものではないが、材料の形態を保ち、コア層と区別された機能を発揮させる観点から1 nm以上であることが好ましい。

[0038] このように、本発明の多孔質炭素材料は、コア層とスキン層からなる非対称構造を有しているということが好ましい。このような非対称構造を有することで、他材料と複合化させて複合材料とする場合に、スキン層部分には他材料が充填されておらず、コア層の連続多孔構造のみに他材料が充填されて

いる複合材料を作製することが可能となるため、好ましい態様である。このような複合材料は、スキン層部分で炭素材料そのものの持つ化学的安定性、熱・電気伝導性などの特性を発揮しつつ、コア層に様々な機能性材料を担持することができ、電池材料や触媒担体、繊維強化複合材料など幅広い用途への応用が考えられる。また、スキン層とコア層からなる非対称構造を有することで、例えば分離膜用途に用いた場合には、スキン層を分離機能層、コア層を流体の流路として効率的な濾過、分離が可能になるため、好ましい態様である。

〔多孔質炭素材料の形状〕

本発明の多孔質炭素材料の形状は特に限定されず、例えばバルク状、棒状、平板状、円盤状、球状などが挙げられるが、中でも繊維状またはフィルム状あるいは粉末状の形態であることが好ましい態様である。

[0039] 繊維状の形態とは、平均直径に対して平均長さが100倍以上のものを指し、フィラメント、長繊維であっても、ステープル、短繊維、チョップドファイバーであっても良い。また断面の形状は、何ら制限されるものではなく、丸断面、三角断面等の多葉断面、扁平断面や中空断面など任意の形状とすることが可能である。

[0040] 繊維状の形態を持つ場合には、連続多孔構造を有する部分に流体を充填及び／又は流すことができ、特に電解液を流した場合には、連続多孔構造内で効率的な電気化学反応を誘発することができるため、好ましい態様である。また高圧で流体を充填及び／又は流す際には、連続多孔構造を有する部分を構成する枝部分がお互いに支えあう構造を持つため、高い圧縮耐性を示し、効率的に流体を充填及び／又は流すことが可能になる。

[0041] また流体に混合物を充填及び／又は流した場合には、連続多孔構造を構成する表面で吸着、脱着が起こり、分画カラム材料として分画特性に優れるため、好ましい態様である。また連続多孔構造を有しない部分が存在することで、電気伝導性、熱伝導性を併せ持つ材料とすることができ、上記電気化学反応に伴う反応熱を除去することが容易になるほか、分画カラム材料として

も、流体の圧力損失による加圧に伴う変形を最小限に抑制することができ、性能の安定した分画カラム材料とすることができる。

[0042] また繊維状の形態がコア層とスキン層を持つ場合には、例えば流体の分離膜として用いる際に、繊維そのものをモジュール化することで、コア層の空隙に流体を通過させてスキン層との間で分離機能を持たせることが容易になるほか、平膜と比較して単位体積当りの膜面積を大きく取ることができるなどの利点がある。また、断面方向にかかる力に対する耐性が高くなることから、高圧での運転も可能となり、高効率での膜分離が可能となるため好ましい。またモジュール化して高速液体クロマトグラムなどの分離用カラムとしても好適に使用できる。本発明の多孔質炭素材料が繊維状の形態がコア層とスキン層を持つ場合には、コア層に均一な連続多孔構造が形成されているため、構造の均一性が高く、比表面積が大きいいため、運転時の負荷となる圧力損失を増大させることなく、混合物の分離性能を飛躍的に高めることが可能となるため好ましい態様である。

[0043] また短繊維の形態として用いる場合には、マトリックスとなる樹脂と熔融混練することで、連続多孔構造を有する部分の空隙にマトリックスとなる樹脂を浸透させて複合させやすい。このような形態で用いた場合、本発明の多孔質炭素材料は、マトリックスと接触する面積が一般の炭素短繊維と比較して大きいため、容易に力学特性を高強度、高弾性率に改善することが可能になる。

[0044] 中でも中空断面とする場合には、中空部に他素材を充填できるため、例えば電解液、活物質を充填することで電池材料等への応用が可能になるほか、物質分離用の中空糸膜としての応用も可能となる。中空部の形状は特に限定されるものではなく、丸断面、三角断面等の多葉断面、扁平断面や、複数の中空部を有する形状など、任意の形状とすることができる。

[0045] 繊維の平均直径は特に限定されるものではなく、用途に応じて任意に決定することができるが、取り扱い性や多孔質を維持する観点から10nm以上であることが好ましい。また曲げ剛性を確保して、取り扱い性を向上させる

観点から、5000 μm 以下であることが好ましい。

[0046] フィルム状の形態を持つ場合には、連続多孔構造を有する部分に他の素材を複合してそのままシートとして使用が可能になるため、電池材料の電極や電磁波遮蔽材などの用途に好適に用いることができる。特にコア層とスキン層を有する場合には、スキン層が電気伝導性や熱伝導性を高いレベルで維持できることや、他素材との接着などに好適な界面として機能するため好ましい態様である。更に該スキン層は、フィルムの一面のみに形成された形態であると、連続多孔構造を有する部分としてのコア層と他の素材との複合が容易になるため、好ましい態様である。

[0047] フィルムの厚みは特に限定されるものではなく、用途に応じて任意に決定することができるが、取り扱い性を考慮した場合、10 nm以上であることが好ましく、曲げによる破損を防止する観点から5000 μm 以下であることが好ましい。

[0048] 粉末状の形態を持つ場合には、例えば電池材料等への応用が可能であり、連続多孔構造を有しない部分は、粉体を構成する粉体1粒すなわち粒子1個のうちの一部を占めることで、粒子内における電気伝導性、熱伝導性を飛躍的に高めることが可能になるほか、粒子自体の圧縮強度を高めることが可能になるため高圧下での性能劣化が少なく好ましい。また粉体を構成する粒子1個のうちの一部を連続多孔構造を有しない部分占めることで電気伝導性、熱伝導性を高めることが可能になるほか、連続多孔構造を有しない部分が、それぞれの粒子間で接触することで、更に電気伝導性、熱伝導性を高めることが可能になるため好ましい。また粉体を構成する粒子1個のうちの一部を連続多孔構造を有しない部分が占めることにより、流体が粉体中を流れる際に、連続多孔構造を有しない部分を通ることで、流路が複雑に入り乱れ、流体を効率よく混合することができることから特に分離用カラム充填材料として好適な特性を付与できるため、好ましい態様である。

[0049] 連続多孔構造を有しない部分が占める割合は、上記特性を発揮する上で5体積%以上であることが好ましい。連続多孔構造を有しない部分が占める割

合については、従来公知の分析手法で求めることができるが、電子線トモグラフィ法やX線マイクロCT法などによって三次元形状を測定し、連続多孔構造を有する部分と有しない部分との体積から算出することが好ましい。

[0050] また粉末状の形態を持ち、粉体を構成する粒子がコア層とスキン層を形成する場合には、中空状の粒子として軽量のフィラーとして用いることが可能になるため、好ましい態様である。

[0051] また粉末の粒度は特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜選択することが可能であるが、 $10\text{ nm}\sim 10\text{ mm}$ の範囲であると、粉体として取り扱うことが可能になるため好ましい。特に $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の粒度を持つ粉末は、例えばペーストを形成する固形分として非常に滑らかなものが得られるため、塗布などの工程におけるペーストはがれや割れなどの欠点を防止することが可能である。一方 $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の粒度を持つ粉末は、樹脂との複合材料とした場合には、フィラーとしての強度向上効果を十分に発揮させられるため好ましい態様である。

<多孔質炭素材料プリカーサー>

本発明の多孔質炭素材料プリカーサーは、孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーと、孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーとを含む。孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーは、連続多孔構造を有する部分と、連続多孔構造を実質的に有しない部分とを有し、連続多孔構造は、中心部における構造周期が $0.003\text{ }\mu\text{ m}\sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ である。また孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーは、炭化可能樹脂と消失樹脂が互いに連続相を形成する部分と、実質的に炭化可能樹脂のみで構成された部分とを有し、炭化可能樹脂と消失樹脂が互いに連続相を形成する部分の構造周期が $0.003\text{ }\mu\text{ m}\sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ である。

[0052] 孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーの場合は、連続多孔構造とは、図3に示すとおり図2で示した実施例9の孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーを水を用いて後述の分解処理を行い、消失樹脂であるPVPを除去した状態での、孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサー（実施例10）の透過型電

子顕微鏡写真に例示される通り、奥行き方向に枝部（炭化可能樹脂部）3と孔部（空隙部）2がそれぞれ連続した構造が観察されることを言う。

[0053] 孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーの場合は、連続相とは、図2の実施例9の孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーの透過型電子顕微鏡写真に例示される通り、奥行き方向に枝部（炭化可能樹脂部）3と消失樹脂部（空隙予定部）4がそれぞれ連続した構造が観察されることを言う。図2の場合の炭化可能樹脂部はポリアクリロニリル樹脂部（白相）であり、消失樹脂部はPVP樹脂部（黒相）である。

[0054] ここで炭化可能樹脂と消失樹脂が互いに連続相を形成している状態とは、簡易的には透過型電子顕微鏡法で、詳細には電子線トモグラフィ法やX線CT法により、炭化可能樹脂と消失樹脂が互いに連続相を形成している状態を観察できることを言う。このとき炭化可能樹脂と消失樹脂との電子線コントラストがつきにくく観察が困難である場合には、適宜重金属などを用いて電子染色してから観察することも好ましい態様である。また実質的に炭化可能樹脂のみで構成された部分とは、クロスセクションポリッシャー法（CP法）により形成させた断面を、 1 ± 0.1 (nm/画素)の拡大率で観察した際に、消失樹脂が解像度以下の大きさであることにより明確な消失樹脂が観察されない部分、つまり炭化可能樹脂のみが観察される部分の面積が、一辺が後述のX線から算出される構造周期Lの3倍に対応する正方形の領域以上で存在することを意味する。

[0055] 本発明の孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーは連続多孔構造を有する部分と、連続多孔構造を実質的に有しない部分とを有するので、炭化すると、連続多孔構造を有する部分と、連続多孔構造を実質的に有しない部分とを有する本発明の多孔質炭素材料となるため有用である。また、本発明の孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーは、炭化可能樹脂と消失樹脂が互いに連続相を形成する部分と、実質的に炭化可能樹脂のみで構成された部分とを有し、消失樹脂は炭化時に消失し、孔化されるので、炭化すると、連続多孔構造を有する部分と、連続多孔構造を実質的に有しない部分とを有する本発明

の多孔質炭素材料となるため有用である。

[0056] また、本発明の孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーの連続多孔構造を有する部分の構造周期が $0.003\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ であることが重要である。本発明の孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーの連続多孔構造を有する部分の構造周期とは、〔連続多孔構造を有する部分の構造周期〕に記載の小角X線散乱法にて算出される構造周期により定義される。

[0057] また、本発明の孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーの炭化可能樹脂と消失樹脂が互いに連続相を形成する部分の構造周期が $0.003\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ であることが重要である。本発明の孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーの炭化可能樹脂と消失樹脂が互いに連続相を形成する部分の構造周期とは、〔連続多孔構造を有する部分の構造周期〕に記載の小角X線散乱法にて算出される構造周期により定義される。このとき実質的に炭化可能樹脂のみで構成された部分は、その構造周期が前記範囲を外れるためデータに影響を与えないことから、本発明では実質的に炭化可能樹脂のみを含む部分を包含した状態で測定された構造周期を以って、炭化可能樹脂と消失樹脂が互いに連続相を形成した部分の構造周期とする。

[0058] なお、本発明において、多孔質炭素材料プリカーサーとは、最終的に多孔質炭素材料とするための炭化を行う直前の前駆体材料を特に意味する用語とする。すなわち、多孔質炭素材料プリカーサーは、後炭化処理するのみによって多孔質炭素材料とすることが可能な前駆体材料であり、後述の〈多孔質炭素材料の製造方法〉において、焼成工程の前に、工程1～工程2に加えて後述する熱処理や不融化处理、分解処理を含む他の工程を含む場合には、当該他の工程を経た後の前駆体材料を意味する。また、本明細書において、単に「前駆体材料」という場合には、本発明に係る多孔質炭素材料の製造方法における、炭化前の各段階の材料の総称であるものとする。

[0059] つまり孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーとは、後炭化工程を経ることのみで消失樹脂が消失し、炭化可能樹脂部が炭化することで多孔質炭素材料が得られる状態のものを示し、孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーと

は、分解処理等で消失樹脂の少なくとも一部は既に消失しているため炭化前に孔を形成しており、消失樹脂が残っていない場合は、炭化可能樹脂部が炭化することで多孔質炭素材料が得られる状態のものを示す。ただし多孔質炭素材料プリカーサーは、品位や収率を高める目的によって炭化工程前に適宜後述する不融化处理、分解処理を行っても構わない。

<多孔質炭素材料プリカーサーの製造方法>

本発明の多孔質炭素材料プリカーサーは、一例として、炭化可能樹脂と消失樹脂とを相溶させて樹脂混合物とする工程（工程1）と、相溶した状態の樹脂混合物を相分離させ、固定化する工程（工程2）により多孔質炭素材料プリカーサーを得る工程とを有する製造方法により製造することができる。工程1～工程2に加えて、後述する熱処理や不融化处理、分解処理を含む他の工程を含む場合もある。詳細は後述の<多孔質炭素材料の製造方法>で行う。

<多孔質炭素材料の製造方法>

本発明の多孔質炭素材料は、一例として、炭化可能樹脂と消失樹脂とを相溶させて樹脂混合物とする工程（工程1）と、相溶した状態の樹脂混合物を相分離させ、固定化する工程（工程2）により前駆体材料もしくは多孔質炭素材料プリカーサーを得る工程と、該多孔質炭素材料プリカーサーを加熱焼成により炭化する工程（工程3）とを有する製造方法により製造することができる。

[工程1]

工程1は、炭化可能樹脂10～90重量%と、消失樹脂90～10重量%と相溶させ、樹脂混合物とする工程である。

[0060] ここで炭化可能樹脂とは、焼成により炭化し、炭素材料として残存する樹脂であり、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の双方を用いることができる。熱可塑性樹脂の場合、加熱や高エネルギー線照射などの簡便なプロセスで不融化处理を実施可能な樹脂を選択することが好ましい。また、熱硬化性樹脂の場合、不融化处理が不要の場合が多く、こちらも好適な材料として挙げら

れる。熱可塑性樹脂の例としては、ポリフェニレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、全芳香族ポリエステルが挙げられ、熱硬化性樹脂の例としては、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ポリイミド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、リグニン樹脂、ウレタン樹脂などを列挙することができる。これらは単独で用いても、混合された状態で用いても構わないが、熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂それぞれのうちで混合することも成形加工の容易さから好ましい態様である。

[0061] 中でも炭化収率と成形性、経済性の観点から熱可塑性樹脂を用いることが好ましい態様であり、中でもポリフェニレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、全芳香族ポリエステルが好適に用いられる。

[0062] また消失樹脂とは、後述する工程2に引き続いて、不融化处理と同時もしくは不融化处理後、または焼成と同時のいずれかの段階で除去することのできる樹脂である。消失樹脂を除去する方法、すなわち〔分解処理〕については特に限定されるものではなく、薬品を用いて解重合するなどして化学的に除去する方法、消失樹脂を溶解する溶媒を添加して溶解除去する方法、加熱して熱分解によって消失樹脂を低分子量化して除去する方法などが好適に用いられる。これらの手法は単独で、もしくは組み合わせて使用してすることができ、組み合わせて実施する場合にはそれぞれを同時に実施しても別々に実施しても良い。

[0063] 化学的に除去する方法としては、酸またはアルカリを用いて加水分解する方法が経済性や取り扱い性の観点から好ましい。酸またはアルカリによる加水分解を受けやすい樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミドなどが挙げられる。

[0064] 消失樹脂を溶解する溶媒を添加して除去する方法としては、混合された炭化可能樹脂と消失樹脂に対して、連続して溶媒を供給して消失樹脂を溶解、除去する方法や、バッチ式で混合して消失樹脂を溶解、除去する方法などが好適な例として挙げられる。

- [0065] 溶媒を添加して除去する方法に適した消失樹脂の具体的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのポリオレフィン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリビニルピロリドン、脂肪族ポリエステル、ポリカーボネートなどが挙げられる。中でも溶媒への溶解性から非晶性の樹脂であることがより好ましく、その例としてはポリスチレン、メタクリル樹脂、ポリカーボネートが挙げられる。
- [0066] 熱分解によって消失樹脂を低分子量化して除去する方法としては、混合された炭化可能樹脂と消失樹脂をバッチ式で加熱して熱分解する方法や、連続して混合された炭化可能樹脂と消失樹脂を加熱源中へ連続的に供給しつつ加熱して熱分解する方法が挙げられる。
- [0067] 消失樹脂は、これらのなかでも、後述する工程3において、炭化可能樹脂を焼成により炭化する際に熱分解により消失する樹脂であることが好ましく、後述する炭化可能樹脂の不融化处理の際に大きな化学変化を起さず、かつ焼成後の炭化収率が10%未満となる熱可塑性樹脂であることが好ましい。このような消失樹脂の具体的な例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのポリオレフィン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアセタール、ポリビニルピロリドン、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、脂肪族ポリアミド、ポリカーボネートなどを列挙することができ、これらは、単独で用いても、混合された状態で用いても構わない。
- [0068] 工程1においては、炭化可能樹脂と消失樹脂を相溶させ、樹脂混合物（ポリマーアロイ）とする。ここでいう「相溶させ」とは、温度および／または溶媒の条件を適切に選択することにより、光学顕微鏡で炭化可能樹脂と消失樹脂の相分離構造が観察されない状態を作り出すことを言う。
- [0069] 炭化可能樹脂と消失樹脂は、樹脂同士のための混合により相溶させてもよいし、さらに溶媒を加えることにより相溶させてもよい。
- [0070] 複数の樹脂が相溶する系としては、低温では相分離状態にあるが高温では1相となる上限臨界共溶温度（UCST）型の相図を示す系や、逆に、高温では相分離状態にあるが低温では1相となる下限臨界共溶温度（LCST）

型の相図を示す系などが挙げられる。また特に炭化可能樹脂と消失樹脂の少なくとも一方が溶媒に溶解した系である場合には、非溶媒の浸透によって後述する相分離が誘発されるものも好適な例として挙げられる。

[0071] 加えられる溶媒については特に限定されるものではないが、溶解性の指標となる炭化可能樹脂と消失樹脂の溶解度パラメーター（S P 値）の平均値からの差の絶対値が、5.0以内であることが好ましい。S P 値の平均値からの差の絶対値は、小さいほど溶解性が高いことが知られているため、差がないことが好ましい。またS P 値の平均値からの差の絶対値は、大きいほど溶解性が低くなり、炭化可能樹脂と消失樹脂との相溶状態を取ることが難しくなる。このことからS P 値の平均値からの差の絶対値は、3.0以下であることが好ましく、2.0以下が最も好ましい。

[0072] 相溶する系の具体的な炭化可能樹脂と消失樹脂の組み合わせ例としては、溶媒を含まない系であれば、ポリフェニレンオキシド／ポリスチレン、ポリフェニレンオキシド／スチレンーアクリロニトリル共重合体、全芳香族ポリエステル／ポリエチレンテレフタレート、全芳香族ポリエステル／ポリエチレンナフタレート、全芳香族ポリエステル／ポリカーボネートなどが挙げられる。溶媒を含む系の具体的な組合せ例としては、ポリアクリロニトリル／ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル／ポリビニルフェノール、ポリアクリロニトリル／ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル／ポリ乳酸、ポリビニルアルコール／酢酸ビニルービニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール／ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール／ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール／デンプンなどを挙げる事ができる。

[0073] 炭化可能樹脂と消失樹脂を混合する方法については限定されるものではなく、均一に混合できる限りにおいて公知の種々の混合方式を採用できる。具体例としては、攪拌翼を持つロータリー式のミキサーや、スクリュューによる混練押出機などが挙げられる。

[0074] また炭化可能樹脂と消失樹脂を混合する際の温度（混合温度）を、炭化可

能樹脂と消失樹脂が共に軟化する温度以上とすることも好ましい態様である。ここで軟化する温度とは、炭化可能樹脂または消失樹脂が結晶性高分子であれば融点、非晶性樹脂であればガラス転移点温度を適宜選択すればよい。混合温度を炭化可能樹脂と消失樹脂が共に軟化する温度以上とすることで、両者の粘性を下げられるため、より効率の良い攪拌、混合が可能になる。混合温度の上限についても特に限定されるものではないが、熱分解による樹脂の劣化を防止し、品質に優れた多孔質炭素材料の前駆体を得る観点から、400℃以下であることが好ましい。

[0075] また、工程1においては、炭化可能樹脂10～90重量%に対し消失樹脂90～10重量%を混合する。炭化可能樹脂と消失樹脂が前記範囲内であると、最適な孔サイズや空隙率を任意に設計できるため好ましい。炭化可能樹脂が10重量%以上であれば、炭化後の材料における力学的な強度を保つことが可能になるほか、収率が向上するため好ましい。また炭化可能な材料が90重量%以下であれば、消失樹脂が効率よく空隙を形成できるため好ましい。

[0076] 炭化可能樹脂と消失樹脂の混合比については、それぞれの材料の相溶性を考慮して、上記の範囲内で任意に選択することができる。具体的には、一般に樹脂同士の相溶性はその組成比が1対1に近づくにつれて悪化するため、相溶性のあまり高くない系を原料に選択した場合には、炭化可能樹脂の量を増やす、減らすなどして、いわゆる偏組成に近づけることで相溶性を改善することも好ましい態様として挙げられる。

[0077] また炭化可能樹脂と消失樹脂を混合する際に、溶媒を添加することも好ましい態様である。溶媒を添加することで炭化可能樹脂と消失樹脂の粘性を下げ、成形を容易にするほか、炭化可能樹脂と消失樹脂を相溶化させやすくなる。ここでいう溶媒も特に限定されるものではなく、炭化可能樹脂、消失樹脂のうち少なくともいずれか一方を溶解、膨潤させることが可能な常温で液体であるものであれば良く、炭化可能樹脂及び消失樹脂をいずれも溶解するものであれば、両者の相溶性を向上させることが可能となるためより好まし

い態様である。

[0078] 溶媒の添加量は、炭化可能樹脂と消失樹脂の相溶性を向上させ、粘性を下げて流動性を改善する観点から炭化可能樹脂と消失樹脂の合計重量に対して20重量%以上であることが好ましい。また一方で溶媒の回収、再利用に伴うコストの観点から、炭化可能樹脂と消失樹脂の合計重量に対して90重量%以下であることが好ましい。

[工程2]

工程2は、工程1において相溶させた状態の樹脂混合物を相分離させて微細構造を形成し、固定化し、前駆体材料もしくは孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーを得る工程である。

[0079] 混合された炭化可能樹脂と消失樹脂を相分離させる方法は特に限定されるものではなく、例えば温度変化によって相分離を誘発する温度誘起相分離法、非溶媒を添加することによって相分離を誘発する非溶媒誘起相分離法、化学反応を用いて相分離を誘発する反応誘起相分離法が挙げられる。

[0080] これら相分離法は、単独で、もしくは組み合わせて使用することができる。組み合わせて使用する場合の具体的な方法は、例えば凝固浴を通して非溶媒誘起相分離を起こした後、加熱して熱誘起相分離を起こす方法や、凝固浴の温度を制御して非溶媒誘起相分離と熱誘起相分離を同時に起こす方法、口金から吐出された材料を冷却して熱誘起相分離を起こした後に非溶媒と接触させる方法などが挙げられる。

[0081] また上記相分離の際に、化学反応を伴わないことも好ましい態様である。ここで化学反応を伴わないとは、混合された炭化可能樹脂もしくは消失樹脂が、混合前後においてその一次構造を変化させないことを言う。一次構造とは、炭化可能樹脂もしくは消失樹脂を構成する化学構造のことを示す。相分離の際に化学反応を伴わないことで、炭化可能樹脂及び／又は消失樹脂の力学的、化学的特性を損なうことなく孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーを得ることが可能となることから、繊維状やフィルム状など任意の構造体を大きく成形条件を変更することなく成形することが可能であるため、好ま

しい態様である。特に架橋反応などを起こさずに相分離させて微細構造を形成し、固定化させた場合には、架橋反応に伴う大幅な弾性率向上が認められず、成形の際に柔軟な構造を保つことができるため、糸切れやフィルム破断に至ることなく、繊維やフィルムの製造工程通過性に優れ、安価に効率よく前駆体材料もしくは孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーを得ることが可能になる。

〔分解処理〕

工程2において相分離後の微細構造が固定化された樹脂混合物である前駆体材料もしくは孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーには、炭化工程（工程3）に供される前に分解処理を行うことが好ましい。ここで分解処理によって消失樹脂が除去され、本工程の後に炭化することで多孔質炭素材料が得られる状態となった前駆体材料は、孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーとなる。つまり、分解処理を経た後に、前駆体材料もしくは孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーは、消失樹脂が除去されるため前駆体材料もしくは孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーとなる。分解処理の方法は特に限定されるものではなく、消失樹脂を分解、除去することが可能であれば良い。具体的には、酸、アルカリや酵素を用いて消失樹脂を化学的に分解、低分子量化して除去する方法や、消失樹脂を溶解する溶媒を添加して溶解除去する方法、電子線、ガンマ線や紫外線、赤外線などの放射線を用いて解重合することで消失樹脂を除去する方法などが好適である。

[0082] また特に熱分解によって消失樹脂を分解処理することができる多孔質炭素材料プリカーサーである場合には、予め消失樹脂の80重量%以上が消失する温度で熱処理を行うこともできるし、炭化工程（工程3）もしくは後述の不融化处理において炭化と同時に消失樹脂を熱分解、ガス化して除去することもできる。工程数を減じて生産性を高める観点から、炭化工程（工程3）もしくは後述の不融化处理において熱処理と同時に消失樹脂を熱分解、ガス化して除去する方法を選択することが、より好適な態様である。中でも特に孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーを、炭化工程（工程3）において

炭化と同時に分解処理を行うことは、工程数減少による低コスト化と共に収率向上も見込まれるため、好ましい態様である。

〔不融化処理〕

工程 2 において相分離後の微細構造が固定化された樹脂混合物である前駆体材料もしくは多孔質炭素材料プリカーサーには、炭化工程（工程 3）に供される前に不融化処理を行うことが好ましい。ここで不融化処理の後に炭化することのみで多孔質炭素材料が得られる状態となった前駆体材料は、多孔質炭素材料プリカーサーとなる。不融化処理の方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。具体的な方法としては、酸素存在下で加熱することで酸化架橋を起こす方法、電子線、ガンマ線などの高エネルギー線を照射して架橋構造を形成する方法、反応性基を持つ物質を含浸、混合して架橋構造を形成する方法などが挙げられ、中でも酸素存在下で加熱することで酸化架橋を起こす方法が、プロセスが簡便であり製造コストを低く抑えることが可能である点から好ましい。これらの手法は単独もしくは組み合わせて使用しても、それぞれを同時に使用しても別々に使用しても良い。

[0083] 酸素存在下で加熱することで酸化架橋を起こす方法における加熱温度は、架橋反応を効率よく進める観点から 150℃以上の温度であることが好ましく、炭化可能樹脂の熱分解、燃焼等による重量ロスからの収率悪化を防ぐ観点から、350℃以下の温度であることが好ましい。

[0084] また処理中の酸素濃度については特に限定されないが、18%以上の酸素濃度を持つ気体を、特に空気をそのまま供給することが製造コストを低く抑えることが可能となるため好ましい態様である。気体の供給方法については特に限定されないが、空気をそのまま加熱装置内に供給する方法や、ポンプ等を用いて純酸素を加熱装置内に供給する方法などが挙げられる。

[0085] 電子線、ガンマ線などの高エネルギー線を照射して架橋構造を形成する方法としては、市販の電子線発生装置やガンマ線発生装置などを用いて、炭化可能樹脂へ電子線やガンマ線などを照射することで、架橋を誘発する方法が

挙げられる。照射による架橋構造の効率的な導入から照射強度の下限は1 k Gy以上であると好ましく、主鎖の切断による分子量低下から材料強度が低下するのを防止する観点から1000 k Gy以下であることが好ましい。

[0086] 反応性基を持つ物質を含浸、混合して架橋構造を形成する方法は、反応性基を持つ低分子量化合物を樹脂混合物に含浸して、加熱または高エネルギー線を照射して架橋反応を進める方法、予め反応性基を持つ低分子量化合物を混合しておき、加熱または高エネルギー線を照射して架橋反応を進める方法などが挙げられる。

[0087] また不融化处理の際に、分解処理を同時に行うことも工程数減少による低コスト化の恩恵が期待できるため好適である。前駆体材料もしくは孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーは、不融化处理と同時に分解処理を行われた後、孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーとなる。

[工程3]

工程3は、工程2において相分離後の微細構造が固定化された樹脂混合物である多孔質炭素材料プリカーサーを焼成し、炭化して多孔質炭素材料を得る工程である。このとき事前に分解処理を施されたものは、孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーであり、本工程において同時に分解処理を行うものは、孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーである。

[0088] 多孔質炭素材料プリカーサーを十分に炭化させるために、焼成は不活性ガス雰囲気において600℃以上に加熱することにより行うことが好ましい。ここで不活性ガスとは、加熱時に化学的に不活性であるものを言い、具体的な例としては、ヘリウム、ネオン、窒素、アルゴン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素などである。中でも窒素、アルゴンを用いることが、経済的な観点から好ましい態様である。特に炭化温度を1500℃以上とする場合には、窒化物形成を抑制する観点からアルゴンを用いることが好ましい。

[0089] また不活性ガスの流量は、加熱装置内の酸素濃度を十分に低下させられる量であれば良く、加熱装置の大きさ、原料の供給量、加熱温度などによって適宜最適な値を選択することが好ましい。流量の上限についても特に限定さ

れるものではないが、経済性や加熱装置内の温度変化を少なくする観点から、温度分布や加熱装置の設計に合わせて適宜設定することが好ましい。また炭化時に発生するガスを系外へ十分に排出できると、品質に優れた多孔質炭素材料を得ることができるため、より好ましい態様であり、このことから系内の発生ガス濃度が3,000 ppm以下となるように不活性ガスの流量を決定することが好ましい。

[0090] 加熱する温度の上限は限定されないが、3000℃以下であれば、十分に炭化を進められ、かつ設備に特殊な加工が必要ないため経済的な観点からは好ましい。

[0091] 連続的に炭化処理を行う場合の加熱方法については、一定温度に保たれた加熱装置内に、材料をローラーやコンベヤ等を用いて連続的に供給しつつ取り出す方法であることが、生産性を高くすることが可能であるため好ましい。

[0092] 一方加熱装置内にてバッチ式処理を行う場合の昇温速度、降温速度の下限は特に限定されないが、昇温、降温にかかる時間を短縮することで生産性を高めることができるため、1℃/分以上の速度であると好ましい。また昇温速度、降温速度の上限は特に限定されないが、加熱装置を構成する材料の耐熱衝撃特性よりも遅くすることが好ましい。

[0093] また、多孔質炭素材料プリカーサーを焼成により炭化させたものをさらに粉砕処理することも好ましい。粉砕処理は、従来公知の方法を選択することが可能であり、粉砕処理を施した後の粒度、処理量に応じて適宜選択されることが好ましい。粉砕処理方法の例としては、ボールミル、ビーズミル、ジェットミルなどを例示することができる。粉砕処理は、連続式でもバッチ式でも良いが、生産効率の観点から連続式であることが好ましい。ボールミルに充填する充填材は適宜選択されるが、金属材料の混入が好ましくない用途に対しては、アルミナ、ジルコニア、チタニアなどの金属酸化物によるもの、もしくはステンレス、鉄などを芯としてナイロン、ポリオレフィン、フッ化ポリオレフィンなどをコーティングしたものをを用いることが好ましく、そ

れ以外の用途であればステンレス、ニッケル、鉄などの金属が好適に用いられる。

[0094] また粉砕の際に、粉砕効率を高める点で、粉砕助剤を用いることも好ましい態様である。粉砕助剤は、水、アルコールまたはグリコール、ケトンなどから任意に選ばれる。アルコールは、エタノール、メタノールが入手の容易さやコストの観点から好ましく、グリコールである場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどが好ましい。ケトンである場合には、アセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトンなどが好ましい。

[0095] また粉砕処理を施された多孔質炭素材料は、分級されて粒度が揃った材料となることも好ましい態様である。粒度が揃った多孔質炭素材料は、例えば充填材料やペーストへの添加剤などで均一な構造体を形成でき、このため充填効率やペーストの塗工工程を安定化することが可能になり、生産効率を高めて低コスト化が期待できる。粒度については、粉砕処理後の多孔質炭素材料の用途に応じて適宜選択することが好ましい。

実施例

[0096] 以下に本発明の好ましい実施の例を記載するが、これら記載は何ら本発明を制限するものではない。

評価手法

〔連続多孔構造を有する部分もしくは炭化可能樹脂と消失樹脂が互いに連続相を形成する部の構造周期〕

多孔質炭素材料あるいは多孔質炭素材料プリカーサーを試料プレートに挟み込み、CuK α 線光源から得られたX線源から散乱角度10度未満の情報が得られるように、光源、試料及び二次元検出器の位置を調整した。二次元検出器から得られた画像データ（輝度情報）から、ビームストッパーの影響を受けている中心部分を除外して、ビーム中心から動径を設け、角度1°毎に360°の輝度値を合算して散乱強度分布曲線を得た。得られた曲線においてピークを持つ位置の散乱角度 θ より、連続多孔構造を有する部分もしくは

は炭化可能樹脂と消失樹脂が互いに連続相を形成する部分の構造周期を以下の式によって得た。

[0097] [数2]

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

[0098] 構造周期：L、 λ ：入射X線の波長、 π ：円周率

[平均空隙率]

多孔質炭素材料あるいは多孔質炭素材料プリカーサーを樹脂中に包埋し、その後カミソリ等で多孔質炭素材料あるいは多孔質炭素材料プリカーサーの断面を露出させ、日本電子製SM-09010を用いて加速電圧5.5kVにて試料表面にアルゴンイオンビームを照射、エッチングを施す。得られた多孔質炭素材料の断面を走査型二次電子顕微鏡にて材料中心部を 1 ± 0.1 (nm/画素)となるよう調整された拡大率で、70万画素以上の解像度で観察した画像から、計算に必要な着目領域を512画素四方で設定し、着目領域の面積A、孔部分または消失樹脂部分の面積をBとして、以下の式で算出されたものを言う。

[0099] 平均空隙率 (%) = $B / A \times 100$

このとき炭化可能樹脂と消失樹脂の電子線コントラストが弱く、観察が難しい場合には、使用した樹脂に応じて適宜重金属などを用いて電子染色を行った後に、観察を行った。

[細孔直径分布曲線の取得]

多孔質炭素材料あるいは孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーを300℃、5時間の条件で真空乾燥を行うことで吸着したガス成分を除去した。その後、島津製作所製オートポア1V9500を用いて細孔直径分布曲線を取得した。

[コア層の構造周期]

多孔質炭素材料あるいは多孔質炭素材料プリカーサーを、液体窒素中で割

断して得た断面の材料中心部を、日立ハイテクノロジーズ製S-5500を用いて、それぞれ少なくとも1辺がコア層の構造周期の10倍以上100倍以下の長さとなるよう設定された拡大率で、70万画素以上の解像度で二次電子像に対応する画像データを取得し、得られた画像データを512画素四方にトリミングした範囲を二次元フーリエ変換し、その一次元スペクトルのピーク位置に対応する特性波長を求め、その逆数からコア層の構造周期を求める。この操作を異なる試料で3回繰り返した平均値を構造周期とした。

[実施例1]

70gのポリサイエンス社製ポリアクリロニトリル(MW15万)と70gのシグマ・アルドリッチ社製ポリビニルピロリドン(MW4万)、及び、溶媒として400gの和研薬製ジメチルスルホキシド(DMSO)をセパラブルフラスコに投入し、3時間攪拌および還流を行いながら150℃で均一かつ透明な溶液を調整した。このときポリアクリロニトリルの濃度、ポリビニルピロリドンの濃度はそれぞれ13重量%であった。

[0100] 得られたDMSO溶液を25℃まで冷却した後、0.6mmφの1穴口金から3ml/分で溶液を吐出して、25℃に保たれた純水の凝固浴へ導き、その後5ml/分の速度で引き取り、バット上に堆積させることで原糸を得た。このときエアギャップは5mmとし、また凝固浴中の浸漬長は15cmとした。得られた原糸は半透明であり、相分離を起こしていた。

[0101] 得られた原糸を25℃に保った循環式乾燥機にて1時間乾燥して原糸表面の水分を乾燥させた後、25℃にて5時間の真空乾燥を行い、乾燥後の前駆体材料である原糸を得た。

[0102] その後250℃に保った電気炉中へ前駆体材料である原糸を投入し、酸素雰囲気化で1時間加熱することで不融化処理を行った。不融化処理を行った原糸は、黒色に変化した。

[0103] 得られた不融化原糸すなわち炭化処理前の孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーの構造を電子線トモグラフィー法で観察したところ、炭化可能樹脂であるポリアクリロニトリル由来の構造が連続相を形成していた。また連

続多孔構造を有する部分の構造周期は $0.18\ \mu\text{m}$ であった。なお、後述の多孔質炭素材料の構造と比較すると、ポリアクリロニトリル樹脂は炭化処理時に収縮することから、多孔質炭素材料の連続多孔構造を有する部分の構造周期は、多孔質炭素材料プリカーサーのそれより小さくなることが大半であるが、連続多孔構造を有する部分と、連続多孔構造を実質的に有しない部分とのパターンは変わらなかった。

[0104] 得られた不融化原糸を窒素流量 $1\ \text{リットル/分}$ 、昇温速度 10°C/分 、到達温度 1500°C 、保持時間 $1\ \text{分}$ の条件で炭化処理を行うことで、多孔質炭素繊維とした。

[0105] 得られた多孔質炭素繊維すなわち多孔質炭素材料の中心部の平均空隙率は 40% であり、連続多孔構造を有する部分の構造周期は $0.10\ \mu\text{m}$ であった。また細孔直径分布曲線から、 50 、 $200\ \text{nm}$ にそれぞれ細孔直径分布のピークを有するものであり、またその断面を解析すると、繊維直径は $150\ \mu\text{m}$ であり、連続多孔構造を有しない部分であるスキン層の厚みは $5\ \mu\text{m}$ 、連続多孔構造を有する部分である材料中心部のコア層の構造周期は $0.3\ \mu\text{m}$ であった。また繊維中心部には均一な連続多孔構造が形成されていた。結果を表1に示す。

[実施例2]

ポリアクリロニトリルの重量を $60\ \text{g}$ 、ポリビニルピロリドンの重量を $60\ \text{g}$ とし、このときのポリアクリロニトリルの濃度、ポリビニルピロリドンの濃度をそれぞれ $11.5\ \text{重量}\%$ とした以外は実施例1と同様の方法で不融化原糸である孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーおよび多孔質炭素繊維すなわち多孔質炭素材料を得た。

[0106] 得られた多孔質炭素繊維すなわち多孔質炭素材料の中心部の平均空隙率は 45% であり、連続多孔構造を有する部分の構造周期は $0.12\ \mu\text{m}$ であった。また細孔直径分布曲線から、 70 、 $250\ \text{nm}$ にそれぞれ細孔直径分布のピークを有するものであり、またその断面を解析すると、繊維直径は $130\ \mu\text{m}$ であり、連続多孔構造を有しない部分であるスキン層の厚みは $7\ \mu\text{m}$

、連続多孔構造を有する部分である材料中心部のコア層の構造周期は0.33 μm であった。また繊維中心部には均一な連続多孔構造が形成されており、他素材との複合が容易な、均一性に優れた構造体であることがわかった。結果を表1に示す。

[実施例3]

ポリビニルピロリドン (MW4万) をポリビニルピロリドン (MW36万) に変更した以外は実施例2と同様の方法で不融化原糸である孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーおよび多孔質炭素繊維すなわち多孔質炭素材料を得た。

[0107] 得られた多孔質炭素繊維すなわち多孔質炭素材料の中心部の平均空隙率は43%であり、連続多孔構造を有する部分の構造周期は0.11 μm であった。また細孔直径分布曲線から、60、230 nmにそれぞれ細孔直径分布のピークを有するものであり、またその断面を解析すると、繊維直径は130 μm であり、連続多孔構造を有しない部分であるスキン層の厚みは6 μm 、連続多孔構造を有する部分である材料中心部のコア層の構造周期は0.31 μm であった。また繊維中心部には均一な連続多孔構造が形成されており、他素材との複合が容易な、均一性に優れた構造体であることがわかった。結果を表1に示す。

[実施例4]

70gのポリサイエンス社製ポリアクリロニトリル (MW15万) と70gのシグマ・アルドリッチ社製ポリビニルピロリドン (MW4万)、及び、溶媒として400gの和研薬製DMSOをセパラブルフラスコに投入し、3時間攪拌および還流を行いながら150°Cで均一かつ透明な溶液を調整した。このときポリアクリロニトリルの濃度、ポリビニルピロリドンの濃度はそれぞれ13重量%であった。

[0108] 得られたDMSO溶液を25°Cに保ったガラス基板上へ滴下して、ギャップ100 μm 、幅90mmのアプリケーションタにて塗布した。その後ガラス基板ごと純水中に30秒間投入してから剥離したフィルムは、半透明であり、相

分離が進行していた。

[0109] 得られたフィルムを25℃に保った循環式乾燥機にて1時間乾燥してフィルム表面の水分を乾燥させた後、25℃にて5時間の真空乾燥を行い、乾燥後の前駆体材料であるフィルムを得た。

[0110] その後250℃に保った電気炉中へ前駆体材料であるフィルムを投入し、1時間加熱することで不融化処理を行った。不融化処理を行ったフィルムは、黒色に変化した。

[0111] 得られた不融化フィルムすなわち孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーを窒素流量1リットル/分、昇温速度10℃/分、到達温度1500℃、保持時間1分の条件で炭化処理を行うことで、多孔質炭素フィルムとした。

[0112] 得られた多孔質炭素フィルムすなわち多孔質炭素材料の中心部の平均空隙率は39%であり、連続多孔構造を有する部分の構造周期は0.09μmであった。また細孔直径分布曲線から、50、200nmにそれぞれ細孔直径分布のピークを有するものであり、またその断面の形状から、フィルム厚みは80μmであり、連続多孔構造を有しない部分であるスキン層の厚みは5μm、連続多孔構造を有する部分である材料中心部のコア層の構造周期は0.29μmであった。またフィルム中心部には均一な連続多孔構造が形成されており、他素材との複合が容易な、均一性に優れた構造体であることがわかった。結果を表1に示す。

[比較例1]

アクリロニトリル98モル%、メタクリル酸2モル%からなる比粘度0.24のアクリロニトリル共重合体(PAN共重合体)60重量%と、メチルメタクリレート99モル%、アクリル酸メチル1モル%、比粘度0.21の熱分解性共重合体(PMMA共重合体)40重量%とからなる両共重合体を混合し、溶剤としてジメチルホルムアミド(DMF)に両共重合体の混合物の溶液濃度が24.8重量%となるように溶解し、DMF混合溶液とした。得られた溶液は目視では均一であったが、光学顕微鏡で観察した場合、液滴が観測され、溶液の段階で既に相分離が進行していた。

[0113] このDMF混合溶液を用いて、実施例1と同様の方法で紡糸、不融化、炭化処理を行い、不融化原糸および多孔質炭素繊維を得た。得られた不融化原糸および多孔質繊維は、断面内の孔形状、サイズが均一ではなく、スキン層が不明瞭なものであり、特にスキン層部分に多数の孔が形成されているため、得られた多孔質繊維は他素材との複合や分離膜素材として使用することが困難な形状であった。また構造周期の算出を試みたが、得られたスペクトルにはピークが存在せず、構造の均一性に劣るものであった。結果を表1に示す。

[比較例2]

ポリフェニレンオキシド15.0gをクロロホルム325mlに溶解させ、これにクロロ硫酸8.5mlをクロロホルム85mlに溶かした溶液を滴下し、30分室温で反応させて、スルホン化ポリフェニレンオキシドを得た。このスルホン化ポリフェニレンオキシド4.0gを炭化可能樹脂として、メタノール10.5gに溶解させて、ポリフェニレンオキシド誘導体ポリマー27.5重量%の均一な溶液を得た。

[0114] このメタノール溶液を用いて、実施例1と同様の方法で紡糸、不融化、炭化処理を行い、不融化原糸および多孔質炭素繊維を得た。得られた不融化原糸および多孔質炭素繊維は、断面内の孔形状、サイズが均一ではなく、スキン層や材料中心部に多数の粗大孔が形成されているため、得られた多孔質繊維は他素材との複合や分離膜素材として使用することが困難な形状であった。また構造周期の算出を試みたが、得られたスペクトルにはピークが存在せず、構造の均一性に劣るものであった。結果を表1に示す。

[比較例3]

ポリサイエンス社製ポリアクリロニトリル(MW15万)を140g使用し、シグマ・アルドリッチ社製ポリビニルピロリドン(MW4万)を添加せず、ポリアクリロニトリルの濃度を26重量%とした以外は実施例1と同様の方法で不融化原糸および多孔質炭素繊維を得た。このとき、3時間攪拌および還流を行いながら150℃で均一に調整したDMSO溶液は、透明かつ

均一な性状を示した。

[0115] 得られた不融化原糸および多孔質炭素繊維は、断面内の孔形状、サイズが均一ではなく、スキン層や材料中心部に多数の粗大孔が形成されているため、得られた多孔質繊維は他素材との複合や分離膜素材として使用することが困難な形状であった。またコア層の構造周期の算出を試みたが、得られたスペクトルにはピークが存在せず、構造の均一性に劣るものであった。結果を表1に示す。

[実施例5]

シグマ・アルドリッチ社製ポリビニルピロリドン (MW4万) を和光純薬工業株式会社より購入したポリ (N-ビニルピロリドン70%/酢酸ビニル30% : P (VP7/VAC3)) としたこと以外は、実施例1と同様の方法で不融化原糸である孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーおよび多孔質炭素繊維すなわち多孔質炭素材料を得た。得られた不融化原糸および多孔質炭素繊維の物性を表1に示す。

[実施例6]

シグマ・アルドリッチ社製ポリビニルピロリドン (MW4万) をPolyscience社製ポリ (スチレン94%/アリルアルコール6% : PS94AA6) としたこと以外は、実施例1と同様の方法で不融化原糸である孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーおよび多孔質炭素繊維すなわち多孔質炭素材料を得た。得られた不融化原糸および多孔質炭素繊維の物性を表1に示す。

[実施例7]

実施例1で得られた多孔質炭素繊維を、ボールミルを用いて粉砕して多孔質炭素粉末を得た。得られた多孔質炭素粉末は、連続多孔構造を有する部分の平均空隙率は40%であり、連続多孔構造を有する部分の構造周期は0.10 μm であった。また連続多孔構造を有しない部分を粒子の一部に含む構造をしていた。結果を表1に示す。

[実施例8]

得られたDMSO溶液を25℃まで冷却した後、0.6mm ϕ の1穴口金

から3 ml /分で溶液を吐出する際、25℃に保たれた純水を繊維の片面のみに塗布したこと以外は、実施例1と同様の方法で不融化原糸である孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーおよび多孔質炭素繊維を得た。得られた多孔質炭素繊維は、大部分が連続多孔構造を有していたが、繊維の一部表面に連続多孔構造を有しない部分を持った構造をしていた。連続多孔構造を有しない部分は、繊維中において10体積%を占めていた。また、得られた多孔質炭素繊維の連続多孔構造を有する部分の構造周期は0.11 μmであった。

[実施例9]

ポリアクリロニトリルの重量を35.3g、ポリビニルピロリドンの重量を35.3gとし、このときのポリアクリロニトリルの濃度、ポリビニルピロリドンの濃度をそれぞれ7.5重量%とした以外は実施例1と同様の方法で不融化原糸である孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーおよび多孔質炭素繊維を得た。

[0116] 得られた多孔質炭素繊維すなわち多孔質炭素材料の中心部の平均空隙率は44%であり、連続多孔構造を有する部分の構造周期は0.22 μmであった。また細孔直径分布曲線から、80、320 nmにそれぞれ細孔直径分布のピークを有するものであり、またその断面を解析すると、繊維直径は140 μmであり、連続多孔構造を有しない部分であるスキン層の厚みは6 μm、連続多孔構造を有する部分である材料中心部のコア層の構造周期は0.45 μmであった。また繊維中心部には均一な連続多孔構造が形成されており、他素材との複合が容易な、均一性に優れた構造体であることがわかった。

[実施例10]

実施例9で得られた孔を持たない多孔質炭素材料プリカーサーを、浴比1:100、90℃に保った蒸留水中で24時間浸漬した後に、90℃の熱風循環オーブンで6時間乾燥して、消失樹脂を分解処理した孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーを得た。得られた孔を持つ多孔質炭素材料プリカーサーは、その構造周期が0.23 μmであった。

[0117] またその後は実施例 9 と同様の方法で、多孔質炭素繊維を得た。得られた多孔質炭素繊維の物性を表 1 に示す。

[0118]

[表1]

【表1】

	種類	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
炭化可能樹脂	分子量	-	PAN	PAN	PAN	PAN	PAN 共重合体	PPO 誘導体	PAN	PAN	PAN	PAN	PAN	PAN	PAN
	濃度	万重量%	15.0	15.0	15.0	15.0	14.9	27.5	26.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
消失樹脂	種類	-	PVP	PVP	PVP	PVP	PMMA 共重合体	-	-	P(VP7 /VAC3)	PS94AA6	PVP	PVP	PVP	PVP
	分子量	万	4.0	4.0	36.0	4.0	-	-	-	1.3	0.3	4.0	4.0	36.0	36.0
溶媒	濃度	重量%	13.0	11.5	11.5	13.0	9.9	0	0.0	13.0	13.0	13.0	13.0	7.5	7.5
	種類	-	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMF	メタノール	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
溶液性状	濃度	重量%	74.0	77.0	77.0	74.0	75.2	72.5	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	85.0	85.0
	平均空隙率	-	透明均一	透明均一	透明均一	透明均一	透明相分離	透明均一	透明均一	透明均一	透明均一	透明均一	透明均一	透明均一	透明均一
細孔直径分布	ピーク1	nm	40	45	43	39	-	-	-	40	52	-	42	44	43
	ピーク2	nm	50	70	60	50	-	-	-	60	100	-	50	80	85
連続多孔構造の構造周期	平均直径	nm	200	250	230	200	-	-	-	220	380	-	200	320	330
	スキン層厚み	μm	0.10	0.12	0.11	0.09	-	-	-	0.13	0.32	0.10	0.11	0.22	0.23
コア層の構造周期	平均直径	μm	5	7	6	5	不明瞭	不明瞭	不明瞭	7	6	-	-	6	6
	連続多孔構造	有無	有	有	有	有	無	無	無	有	有	有	有	有	有
			0.300	0.330	0.310	0.290	-	-	-	0.320	0.310	-	-	0.450	0.450

符号の説明

- [0119] 1 : 枝部 (炭素部)
2 : 孔部 (空隙部)
3 : 枝部 (炭化可能樹脂部)
4 : 消失樹脂部 (空隙予定部)

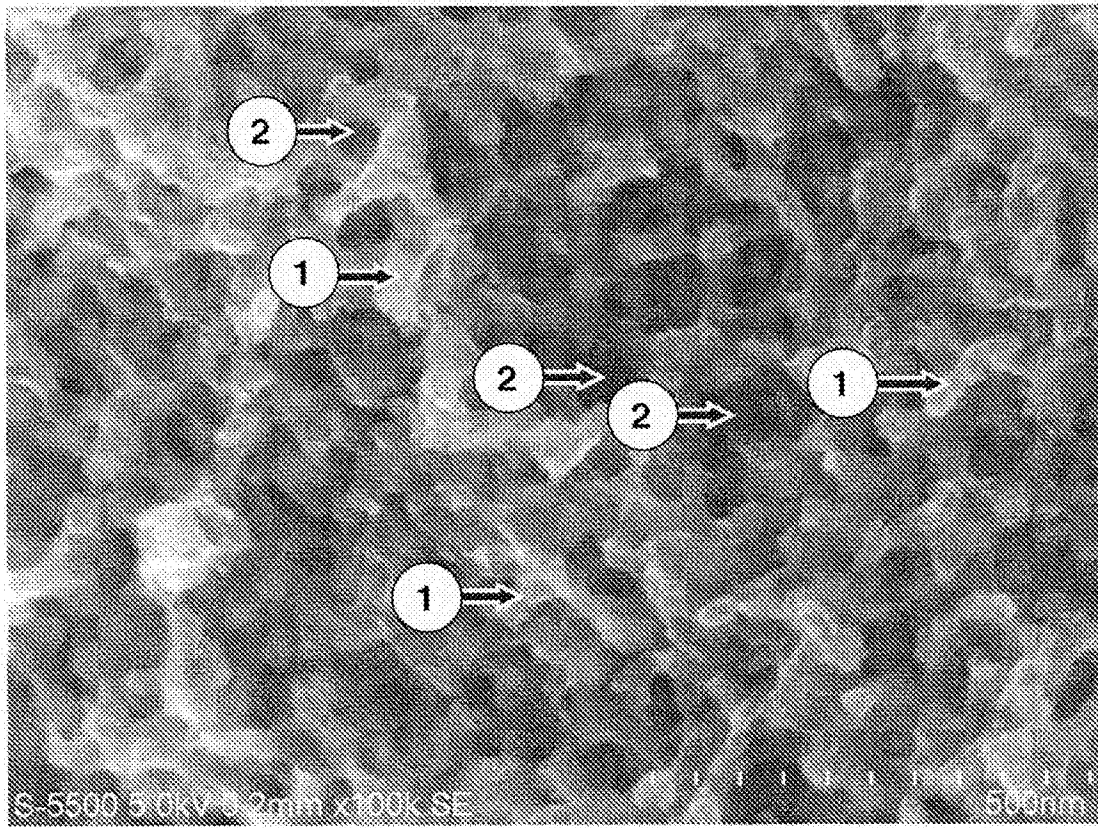
請求の範囲

- [請求項1] 連続多孔構造を有する部分と、連続多孔構造を実質的に有しない部分とを有し、前記連続多孔構造を有する部分の構造周期が $0.002\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ である多孔質炭素材料。
- [請求項2] 前記連続多孔構造を有する部分がコア層を、前記連続多孔構造を実質的に有しない部分がスキン層を形成し、前記コア層の周囲に前記スキン層が形成され、前記連続多孔構造は、中心部における構造周期が $0.002\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ である、請求項1記載の多孔質炭素材料。
- [請求項3] 平均空隙率が $10\sim 80\%$ である、請求項1または2記載の多孔質炭素材料。
- [請求項4] 前記連続多孔構造は、細孔直径分布曲線において、 $2\sim 400\text{nm}$ の範囲に少なくとも1つのピーク直径を有するものである、請求項1～3のいずれか記載の多孔質炭素材料。
- [請求項5] 繊維状またはフィルム状または粉末状の形態を持つ、請求項2～4のいずれか記載の多孔質炭素材料。
- [請求項6] 連続多孔構造を有する部分と、連続多孔構造を実質的に有しない部分とを有し、連続多孔構造は、中心部における構造周期が $0.003\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ である多孔質炭素材料プリカーサー。
- [請求項7] 炭化可能樹脂と消失樹脂が互いに連続相を形成する部分と、実質的に炭化可能樹脂のみで構成された部分とを有し、前記炭化可能樹脂と消失樹脂が互いに連続相を形成する部分の構造周期が $0.003\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ である多孔質炭素材料プリカーサー。
- [請求項8] 工程1：炭化可能樹脂 $10\sim 90$ 重量%と、消失樹脂 $90\sim 10$ 重量%を相溶させ、樹脂混合物とする工程；
工程2：工程1で得た樹脂混合物を相分離させ、固定化する工程；を有する多孔質炭素材料プリカーサーの製造方法。
- [請求項9] 前記工程2において、相分離の際に化学反応を伴わない、請求項8記載の多孔質炭素材料プリカーサーの製造方法。

- [請求項10] 前記工程 1 において、さらに前記炭化可能樹脂と前記消失樹脂の合計量に対して 20～90 重量%の溶媒を添加して前記炭化可能樹脂と前記消失樹脂を相溶させる、請求項 8 または 9 記載の多孔質炭素材料プリカーサーの製造方法。
- [請求項11] 前記工程 2 の後、さらに不融化处理を行う、請求項 8～10 のいずれか記載の多孔質炭素材料プリカーサーの製造方法。
- [請求項12] 前記工程 2 の後、さらに分解処理を行う、請求項 8～11 のいずれか記載の多孔質炭素材料プリカーサーの製造方法。
- [請求項13] 工程 1：炭化可能樹脂 10～90 重量%と、消失樹脂 90～10 重量%を相溶させ、樹脂混合物とする工程；
工程 2：工程 1 で得た樹脂混合物を相分離させ、固定化し、多孔質炭素材料プリカーサーを得る工程；
工程 3：工程 2 で得た多孔質炭素材料プリカーサーを焼成により炭化する工程；
を有する多孔質炭素材料の製造方法。
- [請求項14] 工程 3 で得た多孔質炭素材料プリカーサーを焼成により炭化させたものをさらに粉碎処理する請求項 13 に記載の多孔質炭素材料の製造方法。

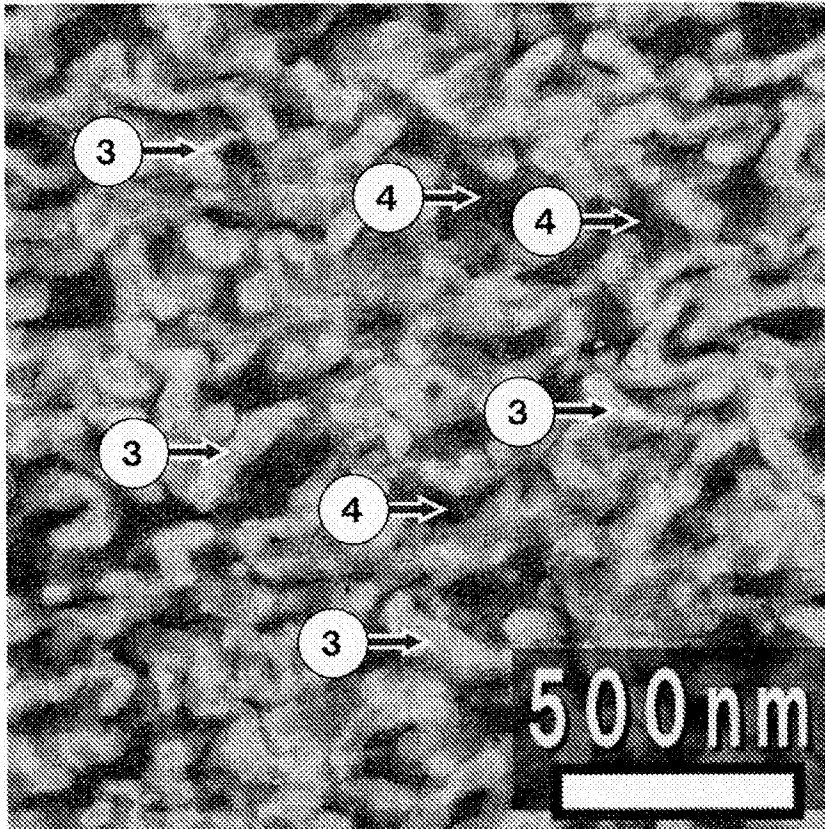
[図1]

【図1】



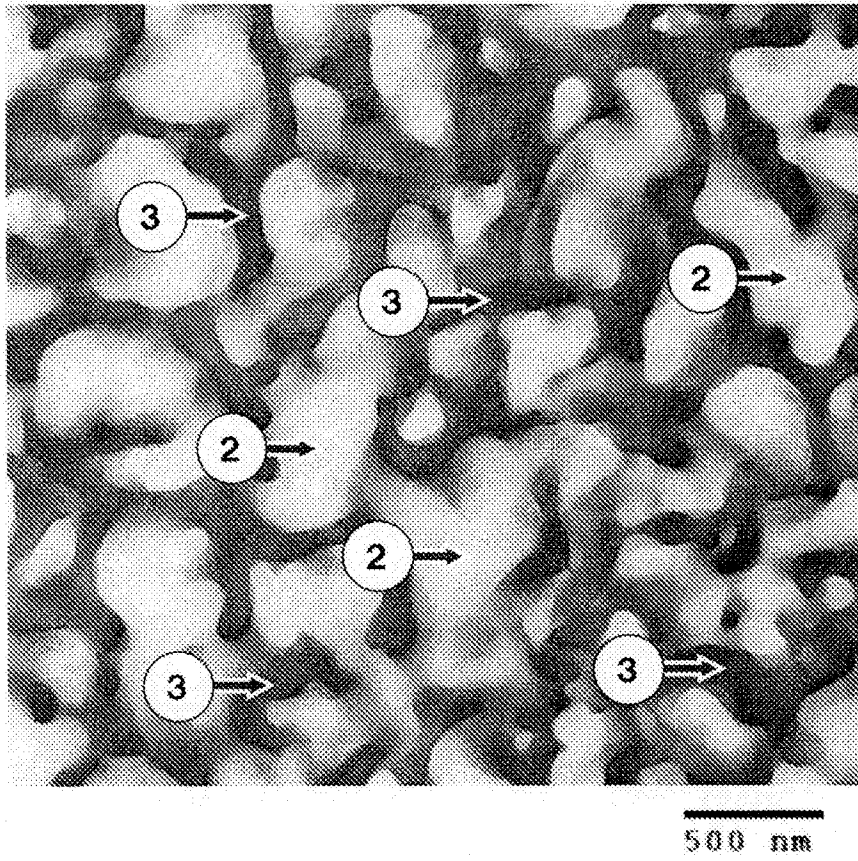
[図2]

【図2】



[図3]

【図3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/056278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B31/02(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B31/00-31/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-160924 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 20 May 1990 (20.05.1990), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2003-336130 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 November 2003 (28.11.2003), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2004-259593 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 September 2004 (16.09.2004), entire text (Family: none)	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 April, 2014 (22.04.14)	Date of mailing of the international search report 13 May, 2014 (13.05.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056278

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-240902 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 14 September 2006 (14.09.2006), entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B31/00-31/36		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus(JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2-160924 A (三菱レイヨン株式会社) 1990.05.20, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2003-336130 A (三菱レイヨン株式会社) 2003.11.28, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2004-259593 A (三菱化学株式会社) 2004.09.16, 全文 (ファミリーなし)	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 22.04.2014	国際調査報告の発送日 13.05.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 光貴 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 4489

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-240902 A (ダイセル化学工業株式会社) 2006.09.14, 全文 (ファミリーなし)	1-14