

(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
2013年12月12日(12.12.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/183668 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065579
- (22) 国際出願日: 2013年6月5日(05.06.2013)
- (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 2012-128253 2012年6月5日(05.06.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人筑波大学 (UNIVERSITY OF TSUKUBA) [JP/JP]; 〒3058577 茨城県つくば市天王台一丁目1番1号 Ibaraki (JP). 地方独立行政法人鳥取県産業技術センター (TOTTORI INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒6891112 鳥取県鳥取市若葉台南七丁目1番1号 Tottori (JP).
- (72) 発明者: 京谷 陸征 (KYOTANI Mutsumasa); 〒3058577 茨城県つくば市天王台1丁目1番1号 国立大学法人筑波大学内 Ibaraki (JP). 赤木 和夫 (AKAGI Kazuo); 〒6158510 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科 高分子化学専攻内 Kyoto (JP). 木村 伸一 (KIMURA Shinichi); 〒6891112 鳥取県鳥取市若葉台南七丁目1番1号 地方独立行政法人鳥取県産業技術センター 電子・有機素材研究所内 Tottori (JP).
- (74) 代理人: 本多 一郎 (HONDA Ichiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目14番1号 郵政福祉琴平ビル6階 本多国際特許事務所 Tokyo (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, 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, 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), ユーロパ (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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2013/183668 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBON MATERIAL USING CATALYST, AND CARBON MATERIAL

(54) 発明の名称: 触媒を用いた炭素材料の製造方法および炭素材料

(57) Abstract: Provided is a method for producing a carbon material, which utilizes a cellulosic material and enables the high-yield production of the carbon material in which the form of the cellulosic material is retained. A method for producing a carbon material, characterized by comprising the steps of: adsorbing sulfonic acid onto a cellulosic material and/or a regenerated cellulosic material; and heating the cellulosic material and/or the regenerated cellulosic material onto which sulfonic acid has been adsorbed at a temperature of 600 to 2800°C in an inert gas atmosphere.

(57) 要約: セルロース系材料を用いて、セルロース系材料の形態が維持された炭素材料を高収率で製造することができる炭素材料の製造方法を提供する。セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料に対して、スルホン酸を吸着させる工程、および、前記スルホン酸を吸着させたセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料を、不活性ガス雰囲気中、600～2800°Cの温度により加熱処理する工程を備えることを特徴とする炭素材料の製造方法である。

明 細 書

発明の名称：触媒を用いた炭素材料の製造方法および炭素材料 技術分野

[0001] 本発明は、炭素材料の製造方法および炭素材料に関し、詳しくは、セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料を用いて、セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料の形態が維持された炭素材料を高収率で製造する方法、および、該製造方法により得られ、原料の形態を維持した炭素材料に関する。

背景技術

[0002] セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料を原料とした炭素材料は広い分野で利用されている。そのような炭素材料は、多くの場合、繊維状、粒子状或いは塊状の形態で使用されており、フィルム或いは膜状の薄い平面的な形態の炭素材料の応用例は非常に少ないのが現状である。かかる平面的な形態の炭素材料の例としては、燃料電池の電極のガス拡散層に炭素繊維を原料とした導電性のカーボンペーパーまたはクロスがあるが、かなり高価である。

[0003] セルロース系材料を不活性ガス中、高温で加熱すると、熱分解により脱水反応と解重合が生じ、CO、CO₂、H₂O、その他の揮発性ガスを発生するとともにレボグルコサンのような低分子量物の生成等、複雑な分解反応が生じ、最終的には炭素を主成分とする黒色物質が残ると考えられている（非特許文献1、2）。

[0004] このような熱分解のため、例えば、フィルム状の形態を有するセルロース系物質においては、その形態維持がかなり困難であり、得られる炭素材料は非常に脆いものとなる。

[0005] 近年、セルロース系物質の特性を活かし、バクテリアが産生したゲル状のバクテリアセルロースから、比表面積の大きな新規な構成のネットワーク状炭素材料およびシート状物を収率良く、かつ、黒鉛化率を変動させて得るこ

とができる技術が報告されている（特許文献1）。また、最近、本発明者等は、セルロース系物質に対して、ハロゲンまたはハロゲン化物をドーピングした後に、加熱処理を行うことでセルロース系物質の形態が維持された炭素材料を提供しうることを報告している（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2007-55865号公報
特許文献2：特開2009-292676号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：Thermal Degradation of Polymeric Materials, by K.Pielichowski and J.Njuguna, Rapra, Shawbury, UK, 2005
非特許文献2：Thermal Biomass Conversion, by A.V.Bridgwater, H.Hofbauer, S.VanLoo, CPL Press, London, UK, 2009

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 上記特許文献1においてバクテリアセルロース系物質から良好に炭素材料が得られることが報告されているが、バクテリアセルロース系物質はゲル状物質であるため、バクテリアセルロースのネットワーク構造を維持しながら乾燥する工程が必須であり、さらに、この乾燥工程では収縮率を所定の範囲内に制御する必要があるなどの問題があった。また、特許文献2の製造方法はハロゲンのガスを使用するので、気相でハロゲン分子をセルロースに吸着させるという特徴を有するが、ハロゲンの取り扱いにいくらか注意を要するという点において改善の余地があった。
- [0009] そこで本発明の目的は、セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料を用いて、セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料の形態が維持された炭素材料を高収率で製造する炭素材料の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、鋭意検討した結果、炭素化の触媒として比較的取り扱いやすいスルホン酸を用いることで上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0011] 即ち、本発明の炭素材料の製造方法は、セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料に対して、スルホン酸を吸着させる工程、および、前記スルホン酸を吸着させたセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料を、不活性ガス雰囲気中、600～2800℃、好ましくは600～1000℃の温度により加熱処理する工程、を備えることを特徴とするものである。
- [0012] また、本発明の炭素材料の製造方法は、セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料に対して、スルホン酸を吸着させる工程、前記スルホン酸を吸着させたセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料を、不活性ガス雰囲気中、600～2800℃の温度、好ましくは600～1000℃により加熱処理する工程、および、前記加熱処理したセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料を室温まで冷却した後、不活性ガス雰囲気中、1800～3000℃の温度での再加熱処理を行う工程、を備えることを特徴とするものである。
- [0013] 本発明の炭素材料の製造方法においては、前記スルホン酸を吸着させる工程が、室温でスルホン酸水溶液にセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料を浸漬させることにより行われることが好ましい。
- [0014] また、本発明の炭素材料の製造方法においては、前記スルホン酸水溶液の濃度が、0.1～2.0モル/Lであることが好ましい。
- [0015] また、本発明の炭素材料の製造方法においては、前記スルホン酸は脂肪族系、芳香族系のいずれの系のスルホン酸でもよい。具体的には、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸およびカンファースルホン等の水溶性スルホン酸等のいずれか1種で単独に使用するのが好ましい。
- [0016] また、本発明の炭素材料の製造方法においては、前記セルロース系材料及

び／又は再生セルロース系材料が、紡績糸、モノフィラメント、紙、フィルム、シート、織物及び編み物からなる群から選択される形態であることが好ましい。

[0017] 本発明の炭素材料は、上記いずれかの炭素材料の製造方法により得られ、原料として用いたセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料の形態が維持されていることを特徴とするものである。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、スルホン酸を吸着したセルロースが温度上昇とともに、スルホン酸の脱水機能により、セルロース分子から水（ H_2O ）を除去するので、熱分解反応が殆ど無くなり、セルロース分子内の多くの炭素が炭素化物として残るため、高炭素化収率で、形態保持された炭素化が可能となる。このようにセルロース系材料の形態が保持されて炭素化される結果、例えば、和紙から導電性を有する炭素フィルムを高炭素化収率で作製することも可能となる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の炭素材料を製造する方法について説明する。

本発明の炭素材料の製造方法は、セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料に対して、スルホン酸を吸着させる工程、前記スルホン酸を吸着させたセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料を、不活性ガス雰囲気中、 $600\sim 2800^{\circ}C$ の温度、好ましくは $600\sim 1000^{\circ}C$ の温度により加熱処理する工程、を備えることを特徴とするものである

[0020] セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料に対して、スルホン酸を吸着させる工程において、スルホン酸水溶液に浸漬する方法は特に限定されず、スルホン酸水溶液をセルロース系材料に対して振りかける方法、気化したスルホン酸蒸気に接触させる方法、スルホン酸水溶液にセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料の繊維を混ぜて抄紙する方法などが挙げられる。好ましくは、スルホン酸水溶液にセルロース系材料を浸漬する方法である。スルホン酸水溶液の浸漬時の温度は特に制限されないが、室温が好

ましい。浸漬時間は、好ましくは5～120分間、より好ましくは5～30分間である。浸漬により、セルロース系材料内に、例えば1～150質量%、好ましくは5～60質量%のスルホン酸が吸着する。浸漬後、セルロース系材料を取り出して、乾燥させることが好ましい。乾燥方法としては、例えば室温で放置、乾燥機に導入する、等いずれの方法であってもよい。乾燥は、スルホン酸水溶液から取り出した後、余分の水分が蒸発して試料重量の変化がなくなるまで行えばよい。例えば室温乾燥では、乾燥時間は0.5日以上放置すればよい。乾燥により質量変化が殆どなくなった後、セルロース系材料を加熱処理工程に供する。

[0021] 本発明の炭素材料の製造方法において、原料として用いられるセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料とは、セルロース誘導体を主成分として構成される材料である。セルロース、セルロース誘導体としては、化学合成品、植物由来、再生セルロース、バクテリアが産生したセルロースなど、その由来はいずれであってもよい。例えば、いわゆる樹木などの高等植物によって生産される一般的な植物セルロース系材料、綿やパルプから採取される短い繊維状セルロースに化学処理を施して溶解させて得られる長い繊維状の再生セルロース系材料が挙げられる。セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料は、一次元から三次元に至る種々の形状を有する繊維状、フィルム状又は三次元的構造の形態を有するものであり、本発明は、このような様々な形態を有するものであっても、高温での炭素化において形態破壊および炭素収率の低下を防ぐことを可能にしたものである。かかる効果を得る上で好ましいセルロース系材料として、紡績糸、モノフィラメント、紙、フィルム、シート、織物、編み物、脱脂綿等を挙げることができる。

[0022] スルホン酸としては、脂肪族系、芳香族系の種々のスルホ基を有する化合物が利用可能である。セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料を構成するセルロース分子は化学式で $(C_6(H_2O)_5)_n$ と記されることもあり、炭素と水から出来た分子とも考えられる。本発明の方法においてスルホン酸は、その脱水機能により、セルロース系材料の加熱処理時にセルロース

分子から水 (H_2O) のみを除去するので、通常熱分解に伴う炭化水素系のガスの発生が殆ど無く、セルロース分子中の炭素成分が殆ど失われないので最終的に残存する炭素物質の量の低下を防止すると考えられる。本発明において使用可能なスルホン酸としては、炭素骨格にスルホ基 ($-SO_3H$) が結合した有機化合物であればいずれであってもよく、好ましくは取り扱いが容易な低分子化合物である。スルホ基の数は1つであってもよく、複数であってもよい。使用可能なスルホン酸の具体例として、例えば、 $R-SO_3H$ (式中、 R は炭素原子数1~20の直鎖/分岐鎖アルキル基、炭素原子数3~20のシクロアルキル基、または、炭素原子数6~20のアリール基を表し、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は、それぞれアルキル基、水酸基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。) で表される化合物が挙げられる。スルホン酸の具体的な化合物例として、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、ビニルスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、カンファールスルホン酸等が挙げられる。好ましくは、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸およびカンファールスルホン酸からなる群から選ばれる1種以上である。スルホン酸は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0023] スルホン酸を水溶液として用いる場合、好ましい濃度は、0.1~2.0モル/Lであり、より好ましくは、0.5~1.0モル/Lである。

[0024] 次に、本発明の加熱処理工程(炭素化工程)においては、上記のスルホン酸との吸着工程を経たセルロース系材料及び/又は再生セルロース系材料を、不活性ガス雰囲気中、600℃~2800℃、好ましくは600℃~1000℃の熱処理温度で炭素化する。これにより形態がそのまま維持された炭素材料を得ることができる。この熱処理温度が600℃未満であると炭素化物の炭素含有量が80質量%以下で炭素化が不十分であり、一方、2800℃を超えても、炭化状態はもはや殆ど変化しない。

- [0025] 具体的には、例えば、まず、上記のスルホン酸との吸着工程を経たセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料をその形態を維持した状態で電気炉を用いて窒素又はアルゴンガス雰囲気下、上記範囲内で熱処理する。この際、熱処理時間は、熱処理温度にもよるが、好ましくは0.5～1時間である。また、室温から所定熱処理温度までの昇温速度は3～8℃／分が好ましい。加熱処理工程において管状炉や電気炉等の不活性ガス雰囲気にした高温炉を使用することができるが、この場合、不活性ガスの排気管に活性炭素のような吸着材を充填し、スルホン酸から発生する少量のイオウ系のガスの脱硫処理を行うことが好ましい。
- [0026] 上記本発明の炭素材料の製造方法により、原料となるセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料の形態を維持したまま、炭素材料を得ることができる。理論上、セルロースに含まれる炭素が全て炭素化物として残存すると仮定すると、炭素化収率は44.4質量％となる。本発明により、好適には、30質量％以上、場合によっては40質量％以上という高い炭素化収率の炭素材料を製造することが可能となる。
- [0027] 次に、本発明の他の製造方法につき以下に説明する。本発明の他の炭素材料の製造方法は、セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料に対して、スルホン酸を吸着させる工程、前記スルホン酸を吸着させたセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料を、不活性ガス雰囲気中、600～2800℃の温度により加熱処理する工程、前記加熱処理した試料を、不活性ガス雰囲気中、1800～3000℃の温度での再加熱処理を行う工程、を備えることを特徴とするものである。
- [0028] 本発明の他の製造方法は、加熱処理工程までは上記炭素材料の製造方法と同様である。加熱処理工程は、上記と同様にして、先ず、スルホン酸との吸着工程を経たセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料を、不活性ガス雰囲気中、600℃以上2800℃以下の熱処理温度で炭素化する。この際、熱処理時間は、熱処理温度にもよるが、好ましくは0.5～1時間である。これにより、セルロース系材料の形態がそのまま維持された炭素材料

を得る。

[0029] 次いで、再加熱工程（部分グラファイト化工程）として、好ましくは上記工程で熱処理された炭素材料の温度を室温まで戻した後、不活性ガス雰囲気中、 $1800^{\circ}\text{C}\sim 3000^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $1800^{\circ}\text{C}\sim 2800^{\circ}\text{C}$ の温度で再熱処理する。これにより、セルロース系物質の最初の形態が維持された状態で、部分的にグラファイト化した炭素材料を得ることができる。この再熱処理温度が 1800°C 未満であるとグラファイト化（結晶化）の進行が殆ど起こらず、一方、 3000°C を超えても、もはやグラファイト化の程度は殆ど変わらなくなる。

[0030] 具体的には、例えば、炭素化工程と同様に、炭素化工程で得られた炭素材料をその形状を維持した状態で電気炉を用いてアルゴンガス雰囲気下、上記温度範囲内で熱処理する。熱処理時間は、熱処理温度にもよるが、好ましくは0.5～1時間である。

[0031] なお、本発明の他の製造方法では、 $600^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で炭素化して得られた炭素材料を、一旦室温まで冷却してからさらに $1800^{\circ}\text{C}\sim 3000^{\circ}\text{C}$ で熱処理し、部分グラファイト化してもよいし、 $600^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で炭素化して得られた炭素材料を、そのまま連続して $1800^{\circ}\text{C}\sim 3000^{\circ}\text{C}$ まで再昇温して、グラファイト化しても同様の効果を得ることができる。

[0032] 最初の炭素化工程で得られた炭素材料は、サイズの収縮はあるものの、ほぼ形態を保持したままであり、電導度が数 S/cm 程度の材料である。この炭素材料を部分グラファイト工程において $1800^{\circ}\text{C}\sim 3000^{\circ}\text{C}$ で熱処理することにより、グラファイト化が進行し、その結果、電導度も向上し、数十 S/cm 以上になる。

実施例

[0033] [実施例1]

p-トルエンスルホン酸の0.1モル/L水溶液に、試料である和紙・サイザル麻紙（ $60\times 80\text{mm}$ 、厚さ0.5mm）を室温下、10分間浸漬した。その後、和紙・サイザル麻紙を水溶液から取り出し、室温で12時間、

乾燥した。スルホン酸の吸着量は9質量%であった。この試料を、2枚の炭素板に挟み、電気炉でアルゴンガス雰囲気下、800℃で60分間加熱し、炭素化した。このとき、アルゴンガスの排気管に脱硫のために少量の活性炭を入れておいた。炭素化後、電気炉内を室温にし、炭素化試料（炭化紙）を取り出した。炭素化収率を確認したところ、炭素化収率は32質量%であった。

[0034] [実施例2]

p-トルエンスルホン酸の代わりに、メタンスルホン酸1.0モル/Lを用いた以外は、実施例1と同様にして炭化紙を作製した。メタンスルホン酸の吸収量は、60質量%であった。得られた炭化紙の炭素化収率は38質量%であった。

[0035] [比較例1]

実施例1で用いた和紙・サイザル麻紙を、p-トルエンスルホン酸への浸漬を行わず、そのまま電気炉でアルゴンガス雰囲気下、800℃で60分間加熱し、炭素化した。炭素化後、電気炉内を室温にし、炭素化試料を取り出した。炭素化収率を確認したところ、炭素化収率は17質量%であった。

[0036] [実施例3]

p-トルエンスルホン酸の0.1モル/L水溶液に、試料である和紙・雁皮紙（80×100mm、厚さ0.3mm）を室温下、20分間浸漬した。その後、和紙・雁皮紙を水溶液から取り出し、室温で36時間、乾燥した。スルホン酸の吸着量は6質量%であった。この試料を、実施例1と全く同じ方法で加熱処理して炭化紙を作製した。炭素化収率を確認したところ、炭素化収率は32質量%であった。

[0037] [実施例4]

p-トルエンスルホン酸の代わりに、メタンスルホン酸1.0モル/Lを用いた以外は、実施例3と同様にして炭素化した。メタンスルホン酸の吸収量は、61質量%であった。得られた炭化紙の炭素化収率は35質量%であった。

[0038] [比較例 2]

実施例 3 で用いた和紙・雁皮紙を、p-トルエンスルホン酸への浸漬を行わず、そのまま電気炉でアルゴンガス雰囲気下、800℃で60分間加熱し、炭素化した。炭素化後、電気炉内を室温にし、炭素化試料を取り出した。炭素化収率を確認したところ、炭素化収率は18質量%であった。

[0039] [実施例 5]

p-トルエンスルホン酸の0.1モル/L水溶液に、試料である再生セルロース紙(60×67mm、厚さ0.53mm)を室温下、10分間浸漬した。その後、試料を水溶液から取り出し、室温で36時間、乾燥した。スルホン酸の吸着量は14質量%であった。この試料を、実施例1と全く同じ方法で加熱処理して炭化紙を作製した。炭素化収率を確認したところ、炭素化収率は33質量%であった。

[0040] [実施例 6]

メタンスルホン酸の1.0モル/L水溶液に、試料であるろ紙(80×100mm、厚さ0.34mm)を室温下、20分間浸漬した。その後、試料を水溶液から取り出し、室温で36時間、乾燥した。スルホン酸の吸着量は38質量%であった。この試料を、実施例1と全く同じ方法で加熱処理して炭化紙を作製した。炭素化収率を確認したところ、炭素化収率は35質量%であった。

[0041] [実施例 7]

メタンスルホン酸の2.0モル/L水溶液に、試料である綿糸(紡績糸、太さ1mm)を室温下、120分間浸漬した。その後、試料を水溶液から取り出し、室温で12時間乾燥した。スルホン酸の吸着量は43質量%であった。この試料を、実施例1と全く同じ方法で加熱処理して炭素化し、炭素繊維を作製した。炭素化収率を確認したところ、炭素化収率は38質量%であった。

[0042] [実施例 8]

p-トルエンスルホン酸の0.1モル/L水溶液に、試料である市販脱脂

綿を室温下、10分間浸漬した。その後、試料を水溶液から取り出し、室温で36時間、乾燥した。スルホン酸の吸着量は46質量%であった。この試料を、実施例1と全く同じ方法で加熱処理して炭化脱脂綿を作製した。炭素化収率を確認したところ、炭素化収率は40質量%であった。

産業上の利用可能性

[0043] 本発明の製造方法により得られる炭素材料は、炭素フィルム、炭素繊維、ナノ電導素材等の各種電子デバイス素材、各種電池用電極素材、各種ガス貯蔵素材、各種ガス吸蔵・吸着材、熱電導・放出材、触媒担体、ろ過材、電子放出素材等に極めて有用である。

請求の範囲

- [請求項1] セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料に対して、スルホン酸を吸着させる工程、および、前記スルホン酸を吸着させたセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料を、不活性ガス雰囲気中、600～2800℃の温度により加熱処理する工程を備えることを特徴とする炭素材料の製造方法。
- [請求項2] セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料に対して、スルホン酸を吸着させる工程、前記スルホン酸を吸着させたセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料を、不活性ガス雰囲気中、600～2800℃の温度により加熱処理する工程、および、前記加熱処理したセルロース系材料を、不活性ガス雰囲気中、1800～3000℃の温度での再加熱処理を行う工程、を備えることを特徴とする炭素材料の製造方法。
- [請求項3] 前記スルホン酸を吸着させる工程が、スルホン酸水溶液にセルロース系材料を浸漬させることにより行われる請求項1記載の炭素材料の製造方法。
- [請求項4] 前記スルホン酸水溶液の濃度が、0.1～2.0モル/Lである請求項3記載の炭素材料の製造方法。
- [請求項5] 前記スルホン酸が、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸およびカンファースルホン酸からなる群から選ばれる1種以上である請求項1記載の炭素材料の製造方法。
- [請求項6] 前記セルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料が、紡績糸、モノフィラメント、紙、フィルム、シート、織物及び編み物からなる群から選択される形態である請求項1記載の炭素材料の製造方法。
- [請求項7] 請求項1記載の炭素材料の製造方法により得られ、原料として用いたセルロース系材料及び／又は再生セルロース系材料の形態が維持されていることを特徴とする炭素材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065579

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X Y	JP 2007-529403 A (TDA Research, Inc.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims; paragraphs [0019], [0023], [0024], [0076] & JP 2007-529403 A & US 2005/0207962 A1 & WO 2005/089145 A2 & CA 2559132 A1 & KR 10-2007-0027518 A	1, 5, 7 1-7
X Y	JP 1-44671 B2 (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 28 September 1989 (28.09.1989), claims; page 2, left column, line 30 to right column, line 4; page 3, right column, lines 18 to 32 & US 4412675 A	7 1-7

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 01 August, 2013 (01.08.13)	Date of mailing of the international search report 13 August, 2013 (13.08.13)
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065579

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-231314 A (Ucar Carbon Technology Corp.), 20 August 1992 (20.08.1992), claims; paragraphs [0013] to [0016], [0020] & US 5102855 A & EP 467486 A1 & CA 2047474 A1	1-7
Y	JP 2007-055865 A (Ube Industries, Ltd.), 08 March 2007 (08.03.2007), paragraphs [0023], [0033] (Family: none)	2, 6
X Y	JP 2009-292676 A (Kazuo AKAGI), 17 December 2009 (17.12.2009), claims; paragraph [0011] (Family: none)	7 2, 6

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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
X Y	JP 2007-529403 A (ティーディーエイ・リサーチ・インコーポレーテッド) 2007.10.25, 特許請求の範囲、【0019】、【0023】、【0024】、【0076】 & JP 2007-529403 A & US 2005/0207962 A1 & WO 2005/089145 A2 & CA 2559132 A1 & KR 10-2007-0027518 A	1, 5, 7 1-7
X Y	JP 1-44671 B2 (三菱鉛筆株式会社) 1989.09.28, 特許請求の範囲、第2頁左欄第30行-右欄第4行、第3頁右欄第18-32行 & US 4412675 A	7 1-7
<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、一般的な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 01.08.2013	国際調査報告の発送日 13.08.2013	
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) 小野 久子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 4035

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
Y	JP 4-231314 A (ユーカー、カーボン、テクノロジー、コーポレーション) 1992. 08. 20, 特許請求の範囲、【0013】-【0016】、【0020】 & US 5102855 A & EP 467486 A1 & CA 2047474 A1	1-7
Y	JP 2007-055865 A (宇部興産株式会社) 2007. 03. 08, 【0023】、【0033】 (ファミリーなし)	2, 6
X	JP 2009-292676 A (赤木 和夫) 2009. 12. 17, 特許請求の範囲、【0011】 (ファミリーなし)	7
Y		2, 6