

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-523652  
(P2014-523652A)

(43) 公表日 平成26年9月11日(2014.9.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 G 11/34 (2013.01)</b>	HO 1 G 11/34	5 E 0 7 8
<b>HO 1 G 11/86 (2013.01)</b>	HO 1 G 11/86	
<b>HO 1 G 11/44 (2013.01)</b>	HO 1 G 11/44	
<b>HO 1 G 11/24 (2013.01)</b>	HO 1 G 11/24	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2014-521632 (P2014-521632)  
 (86) (22) 出願日 平成24年6月25日 (2012. 6. 25)  
 (85) 翻訳文提出日 平成26年3月18日 (2014. 3. 18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/043923  
 (87) 国際公開番号 WO2013/012521  
 (87) 国際公開日 平成25年1月24日 (2013. 1. 24)  
 (31) 優先権主張番号 13/185, 842  
 (32) 優先日 平成23年7月19日 (2011. 7. 19)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 397068274  
 コーニング インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
 31 コーニング リヴァーフロント プ  
 ラザ 1  
 (74) 代理人 100073184  
 弁理士 柳田 征史  
 (74) 代理人 100090468  
 弁理士 佐久間 剛  
 (72) 発明者 ガドカリー, キショアー ピー  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
 70 ペインテッド ポスト ウェストン  
 レイン 120

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウルトラコンデンサ用スチーム活性化非リグノセルロースベース炭素

(57) 【要約】

活性炭素材料を作製する方法は、炭素材料(140)を形成するために非リグノセルロース炭素前駆体を加熱する工程及び活性炭素材料を形成するために炭素材料(140)をスチームと反応させる工程を含む。活性炭素材料は、高エネルギー密度デバイスに用いるための改善された炭素ベース電極の形成に適する。

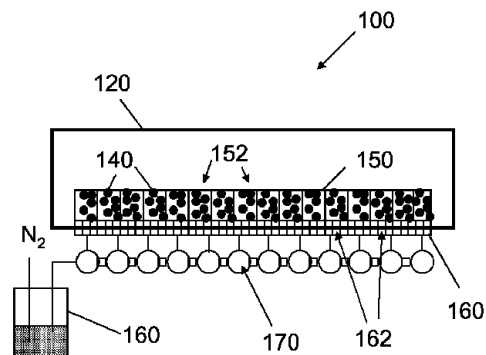


Fig. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

活性炭素材料を作製する方法において、

炭素材料の形成に有効な炭化温度において非リグノセルロース炭素前駆体を加熱する工程、及び

活性炭素材料の形成に有効な活性化温度において前記炭素材料をスチームと反応させる工程、

を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

前記非リグノセルロース炭素前駆体が、コムギ粉、クルミ粉、トウモロコシ粉、コーンスターチ、コーンミール、米粉、ジャガイモ粉、ビート、キビ、ダイズ、オオムギ及び綿からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

前記炭化温度が約 600 から 800 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記加熱する工程が不活性雰囲気内で実施されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記加熱する工程が窒素雰囲気内で実施されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

前記活性炭素材料が、

$0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の総合細孔体積を与える、 $1 \text{ nm}$  の径を有する細孔、及び

$0.05 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の総合細孔体積を与える、 $> 1 \text{ nm}$  から  $2 \text{ nm}$  までの径を有する

細孔、

を含み、

$> 2 \text{ nm}$  の径を有する細孔の全ての総合細孔体積は  $< 0.15 \text{ cm}^3 / \text{g}$  である、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

30

前記活性炭素材料が、

$0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の総合細孔体積を与える、 $1 \text{ nm}$  の径を有する細孔、及び

$0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の総合細孔体積を与える、 $> 1 \text{ nm}$  から  $2 \text{ nm}$  までの径を有する細

孔、

を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記スチームと反応させる工程が、八二カム基板の 1 本以上のチャンネルに前記炭素材料を装填する工程及び前記炭素保持チャンネルを通してスチームを流す工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

40

炭素ベース電極を作製する方法において、

炭素材料の形成に有効な温度において非リグノセルロース炭素前駆体を加熱する工程、

活性炭素材料を形成するために前記炭素材料をスチームと反応させる工程、及び

前記活性炭素材料から炭素ベース電極を形成する工程、

を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 10】

前記炭素ベース電極を形成する前記工程が前記活性炭素材料をカーボンブラック及び PTFE の内の少なくとも 1 つと混合する工程を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

50

## 【関連出願の説明】

## 【0001】

本出願は2011年7月19日に出願された米国特許出願第13/185842号の米国特許法第120条の下の特許優先権の恩恵を主張する。本明細書は上記特許出願の明細書の内容に依存し、上記特許出願の明細書の内容はその全体が本明細書に参照として含まれる。

## 【技術分野】

## 【0002】

本開示は炭素ベース電極に、さらに詳しくはスチーム活性化炭素に、関し、そのような電極の作製に用いるためのスチーム活性化炭素を作製する方法に関する。本開示は炭素ベース電極を有する高電力密度エネルギー貯蔵デバイスにも関する。

10

## 【背景技術】

## 【0003】

二重層コンデンサとしても知られるウルトラコンデンサは電解質溶液を分極させて静電的にエネルギーを貯蔵する。ウルトラコンデンサは電気化学的デバイスであるが、一般にエネルギー貯蔵機構に化学反応は含まれていない。この機構は可逆的であって、ウルトラコンデンサの幾度もの充電及び放電を可能にする。

## 【0004】

ウルトラコンデンサは一般に多孔質誘電体セパレータによって相互の電気的接触が妨げられた2つの多孔質電極を有する。セパレータ及び電極には電解質溶液が含浸され、電解質溶液は、イオン電流が電極間を流れることを可能にするが、電流によるセルの放電は防止する。それぞれの電極は一般に電流コレクタと電気的に接触している。導電性材料（たとえばアルミニウム）のシートまたはプレートを含むことができる電流コレクタは抵抗損失を減じることができ、同時に多孔質電極材料に対して物理的支持を与える。

20

## 【0005】

個々のウルトラコンデンサセル内においては、印加電位の影響の下で、電解質内の陰イオンが正電極に、及び陽イオンが負電極に、引き付けられることによってイオン電流が流れる。イオン電荷はそれぞれの電極の表面に蓄積して、固-液界面に電荷層を形成することができる。蓄積電荷は固体電極内の逆極性電荷によってそれぞれの界面に保持されて、電極電位を発生させる。一般に、電位は、電極にまたは電極上に蓄えられる荷電種（イオン及びラジカル）の量の線形関数として高まる。

30

## 【0006】

セルの放電中、電極にかかる電位は、陰イオンが正電極の表面から放出され、陽イオンが負電極の表面から放出されるように、イオン電流を流れさせる。同時に、電子電流が電流コレクタ間に配された外部回路を流れることができる。外部回路は電気装置に電力を供給するために用いられ得る。

## 【0007】

電解質は、イオン伝導の促進剤として、イオン源として、はたらき、また炭素のための結合剤としてはたらくことができる。一般に電解質は適する溶媒内に溶解された塩を含む。適する電解質塩には、特許文献1に開示されるような第四アンモニウム塩がある。特許文献1の出願特許は本明細書の出願特許と共通に所有され、特許文献1の開示はその全体が本明細書に含まれる。第4アンモニウム塩の一例はテトラエチルアンモニウムテトラフロロボレート（ $(Et)_4NBF_4$ ）である。溶媒の一例はアセトニトリルである。

40

## 【0008】

ウルトラコンデンサのようなエネルギー貯蔵デバイスは、独立電源が必要な用途のような、様々な用途に用いられ得る。用途の例は携帯電話からハイブリッド自動車にわたる。ウルトラコンデンサの重要な特徴はウルトラコンデンサが供給できるエネルギー密度である。デバイスのエネルギー密度は主として炭素ベース電極の特性により決定されることが示されている。

## 【0009】

50

高エネルギー密度デバイスへの組込みに適する炭素ベース電極は既知である。例えば、そのような電極の基礎をなす高性能炭素材料は、合成フェノール樹脂前駆体の化学的活性化によって作成され得る。しかし、化学的活性化剤及び合成樹脂のいずれも比較的高コストであることから、そのような活性炭素材料及び得られる炭素ベース電極のコストは高くなり得る。さらに、化学的活性化剤は得られる活性炭素に不要な不純物を与え得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許出願第13/011066号明細書

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

したがって、エネルギー密度がさらに高いデバイスを可能にする炭素ベース電極を形成するために用いられ得る、活性炭素材料を作製するための一層経済的なプロセスを提供することが有益であろう。

【課題を解決するための手段】

【0012】

一実施形態にしたがえば、ウルトラコンデンサ及びその他の高電力密度エネルギー貯蔵デバイスに用いるための炭素ベース電極への組込みに適する活性炭素材料は、天然非リグノセルロース材料からスチーム活性化によって得られる。活性炭素材料のための前駆体として非リグノセルロース材料を用いることにより、経済的に得ることができる、高電力/高エネルギー密度デバイスを形成することができる。化学的活性化炭素材料と比較して、本開示に説明されるスチーム活性化炭素は50%ものコスト低減を提供することができる。

20

【0013】

活性炭素は、炭素材料の形成に有効な炭化温度において非リグノセルロース炭素前駆体を加熱し、活性炭素の形成に有効な活性化温度において炭素材料をスチームと反応させることによって作製することができる。

【0014】

本開示のさらなる特徴及び利点は以下の詳細な説明に述べられ、ある程度は、当業者にはその説明から容易に明らかであろうし、以下の詳細な説明及び特許請求の範囲を含み、添付図面も含む、本明細書に説明されるように本発明を実施することによって認められるであろう。

30

【0015】

上記の全般的説明及び以下の詳細な説明がいずれも、本発明の実施形態を提示し、特許請求されるような本発明の本質及び特質を理解するための概要または枠組みの提供が目的とされていることは当然である。添付図面は本発明のさらに深い理解を提供するために含まれ、本明細書に組み入れられて本明細書の一部をなす。図面は本発明の様々な実施形態を示し、記述とともに本発明の原理及び動作の説明に役立つ。

【図面の簡単な説明】

40

【0016】

【図1】図1はスチーム活性化炭素を形成するための装置の一例である。

【図2】図2は、一実施形態にしたがう、活性化炭素材料の細孔径分布ヒストグラムである。

【図3】図3は、別の実施形態にしたがう、活性化炭素材料の細孔径分布ヒストグラムである。

【図4】図4は、また別の実施形態にしたがう、活性化炭素材料の細孔径分布ヒストグラムである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

50

活性炭素材料を作製する方法は、炭素材料の形成に有効な炭化温度において非リグノセルロース炭素前駆体を加熱する工程及び活性炭素材料の形成に有効な活性化温度において炭素材料をスチームと反応させる工程を含む。

【0018】

開示される方法にしたがって形成される活性炭素材料は高エネルギー密度デバイスに用いるための炭素ベース電極の形成に適する。本発明の炭素ベース電極を用いて作製されたウルトラコンデンサは、市販の炭素から得られる電極を用いて作製されたウルトラコンデンサのエネルギー密度の2倍より大きいエネルギー密度を示すことができる。

【0019】

炭素前駆体は天然の非リグノセルロース材料である。本明細書に定義されるように、セルロース及びリグニンのいずれも含む物質がリグノセルロースであり、例えば、リグニンと密に結び付いたセルロースを有する、植物の木質細胞壁の基本部分をなすいくつかの密接に関連する物質のいずれをも含むことができる。本開示に関連して用いられる非リグノセルロース炭素材料はリグニン及びセルロースの内の少なくとも一方を実質的に含んでいない。実質的に含まないとは、リグニン及びセルロースの内の少なくとも一方が、炭素前駆体の組成に多くとも0.5重量%、1重量%または2重量%しか含まれていないことを意味する。

10

【0020】

一実施形態において、天然の非リグノセルロース炭素前駆体はセルロースを含み、リグニンを実質的に含んでいない。別の実施形態において、天然の非リグノセルロース炭素前駆体はリグニンを含むが、セルロースは実質的に含んでいない。また別の実施形態において、天然の非リグノセルロース炭素前駆体はリグニン及びセルロースのいずれも実質的に含んでいない。天然の非リグノセルロース炭素前駆体は合成樹脂のような合成材料ではない。本明細書に用いられるように、別途に明白に定義されない限り、「非リグノセルロース炭素前駆体」は少なくとも1つの非リグノセルロース炭素前駆体を意味する。

20

【0021】

木を意味するラテン語である、リグニンは、植物に剛性を付与する化合物である。リグニンは非晶質構造を有する三次元重合体であり、高分子量を有する。植物繊維の3つの主構成要素の内、リグニンは最小の水親和性を有する。さらに、リグニンは熱可塑性である（すなわち、リグニンは比較的低温で軟化し始め、温度の上昇にともない、容易に流動するであろう）。

30

【0022】

セルロースは植物繊維の基本構造要素である。セルロース分子は、例えば、相互に連結して長鎖をなすグルコースユニットを含むことができ、グルコースユニットの長鎖は続いて相互に連結してマイクロフィブリルと呼ばれる束をなす。ヘミセルロースは一般に相互に結合して比較的短い枝分かれ鎖をなす多糖類である。通常は疎水性であるヘミセルロースは、セルロースマイクロフィブリルと通常は密に結び付いて、マトリクスにセルロースを埋め込んでいる。

【0023】

農産物からの代表的なリグノセルロース繊維は、例えば、麦わら、麻、亜麻、サイザル麻及びジュートに見られる。他方で、非リグノセルロース繊維はリグニン及び/またはセルロースを実質的に含んでいない。

40

【0024】

天然の非リグノセルロース炭素前駆体は、コムギ粉、クルミ粉、トウモロコシ粉、コーンスターチ、コーンミール、米粉及びジャガイモ粉のような、食用穀物から得ることができる。その他の天然非リグノセルロース炭素前駆体には、ビート、キビ、ダイズ、オオムギ及び綿がある。非リグノセルロース材料は、遺伝子組替えがなされていてもいなくても差し支えない、作物及び栽培物から得ることができる。

【0025】

非リグノセルロース炭素前駆体の一例はコムギ粉である。コムギ粉は、小麦の種子であ

50

る、小麦の穀粒を碾くことによって得られる。小麦の穀粒は、胚乳、胚及び糊殻の、3つの主要部分を有する。全粒コムギ粉は穀粒の3つの部分の全てを含むが、精白コムギ粉は胚乳だけを碾いたものである。

【0026】

組成的には、精白コムギ粉はほとんどがデンプンであるが、他の成分が天然に存在する。精白コムギ粉の主成分は、概算%値を括弧に入れて示すと、デンプン(68~76%)、タンパク質(6~1%)、水分(11~14%)、ゴム質(2~3%)、脂質(1~1.5%)、灰分(<0.5%)及び糖分(<0.5%)である。

【0027】

デンプンは精白コムギ粉の大部分を占める。「低」デンプンであると見なされるパン用コムギ粉でさえも、他の成分全ての合計より多くのデンプンを含む。デンプンは一般に小さな粒子または細粒としてコムギ粉内に存在する。タンパク質の塊がデンプン細粒を結び合わせて胚乳内の所定の場所に保持する。一般に、グルテンを形成するタンパク質のグルテニン及びグリアジンが胚乳内のタンパク質の約80%を占める。精白コムギ粉内の他のタンパク質には、アミラーゼ、プロテアーゼ及びリパーゼのような、酵素がある。コムギ粉内のデンプン以外の炭水化物には、ガム質、特にペントサンガムがある。ペントサンガムは可溶性食物繊維源である。脂質には油及び乳化剤があり、灰分には、鉄、銅、カリウム、ナトリウム及び亜鉛を含むことができる、無機物(無機塩類)がある。

10

【0028】

非リグノセルロース炭素前駆体は不活性または還元性の雰囲気内で炭化させることができる。一例として、約600~800(例えば、600、650、700、750または800)の温度であらかじめ定められた時間(例えば、0.5時間、1時間、2時間、4時間、8時間またはさらに長い時間)、非リグノセルロース炭素前駆体を加熱することができ、次いで必要に応じて冷却することができる。炭化中に非リグノセルロース単層前駆体は分解して、炭素を形成する。

20

【0029】

炭化によって形成された炭素材料はスチームにさらすことによって活性化することができる。本明細書に用いられるように、活性化は、活性炭素材料を作製するために炭化または熱分解した材料を、スチーム含有雰囲気さらしている間、高温で加熱するプロセスを指す。活性化プロセスは一般に、与えられた体積の表面材料を処理されている材料から除去し、この結果、高められた表面積を与える。方法例において、炭素材料はスチームとの反応の前に粉碎される。様々な実施形態において、活性化温度は約700から1100の範囲とすることができる。

30

【0030】

一実施形態において、スチーム活性化プロセスは、ロータリーキルンを用い、制御された雰囲気の下で行うことができる。別の実施形態において、スチーム活性化プロセスは八ニカム基板の複数本のチャンネル内に炭素材料を装填し、次いでチャンネルを通して炭素材料にかけてスチームを流すことによって実施することができる。

【0031】

上述の手法が図1に簡略に示され、図1はスチーム活性化炭素を形成するための一例の装置100を示す。装置100は、炉120及び、マニホールド170を介して炉内に水の流れを供給するように適合された、水源160を備える。炉内には、複数本の八ニカムチャンネル152を有する八ニカム基板150が配される。炭素材料140が八ニカムチャンネル152内に装填される。図示される実施形態において、八ニカム基板150は、八ニカム基板150のチャンネル152より寸法が小さく、八ニカムチャンネル152を通る炭素材料の落下を妨げる、複数本の八ニカムチャンネル162を有する、第2の八ニカム基板160の上に載る。

40

【0032】

動作において、水源160から窒素流に随伴する水がマニホールド170を介し、それぞれの八ニカム基板160、150のチャンネル162、152を通して導入され、チャネ

50

ル内で水は蒸気化して、スチームになって炭素材料 140 にかけて流れ、炭素材料と反応して活性炭素を形成する。

【0033】

様々な実施形態において、八ニカム基板 150 は 1 平方インチ当たり 50 本 ( $7.75 \text{ 本}/\text{cm}^2$ ) のチャンネルを有することができ、下層の八ニカム基板 160 は 1 平方インチ当たり 100 本 ( $15.5 \text{ 本}/\text{cm}^2$ ) のチャンネルを有することができる。もちろん、当業者であれば、活性化される炭素材料を適切に収めるようにそれぞれの基板を構成することができる。一例のプロセスにおいて、ほぼ 40 ~ 50 g の炭素材料が複数本のチャンネル 152 内に装填された全寸が  $6 \times 6 \times 0.5$  インチ ( $15.24 \times 15.24 \times 1.27 \text{ cm}$ ) の八ニカム基板に窒素流に随伴する水を送るため、約 40 リットル/分の窒素流量を用いた。八ニカム基板を通るスチームの一樣流を助長するため、様々なチャンネル 152 の間で均等に炭素材料 140 を分散させた。炉 120 内での炭素材料のスチームとの反応後、炉を冷却することができる、活性炭素は必要に応じてさらに処理される。

10

【0034】

得られた活性炭素は、例えば酸溶液を用いて、洗浄することができる。洗浄により、活性炭素から灰分を低減し、不要な不純物を除去することができる。活性炭素を洗浄するための一プロセスは水及び酸で順次に活性炭素をリンスする工程を含む。別の洗浄プロセスは水性酸混合液 (例えば、酸と水の混合液) で活性炭素をリンスする工程を含む。洗浄中に用いられる酸は塩酸及び硫酸とすることができる。

【0035】

別の実施形態において、活性炭素は不活性または還元性の雰囲気内で加熱処理することができる。必要に応じる熱処理は活性炭素内の酸素濃度をゼロにするかまたは低くすることができる。例えば、そのような熱処理は活性炭素表面から酸素含有官能基を除去することができる。実施形態において、活性炭素は洗浄工程及び熱処理の両者により処理することができる、両プロセスが実施される場合、熱処理の前または後のいずれでも洗浄工程を実施することができる。

20

【0036】

活性炭素は、マイクロスケール、中程度及び/またはマクロスケールの細孔を有することができる。本明細書に定義されるように、マイクロスケールの細孔は 2 nm 以下の細孔径を有する。中程度の細孔は 2 ~ 50 nm の範囲の細孔径を有する。マクロスケールの細孔は 50 nm より大きい細孔径を有する。一実施形態において、活性炭素の細孔の大多数はマイクロスケールの細孔である。本明細書に用いられるように、「微細孔炭素」及びこの変異形は大多数 (少なくとも 50%) がマイクロスケールの細孔である活性炭素を意味する。微細孔活性炭素は 50% より多くの微細孔 (例えば、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90% または 95% より多くの微細孔) を含むことができる。

30

【0037】

実施形態にしたがえば、EDLC (電気二重層コンデンサ) 用炭素ベース電極は約  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  より大きい (例えば、 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.55 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.65 \text{ cm}^3/\text{g}$  または  $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$  より大きい) 総多孔度を有する活性炭素を含む。

40

【0038】

活性炭素の細孔径分布は、超微細孔、微細孔、中径細孔及び大径細孔を含むことができ、単峰形、双峰形または多峰形の細孔径分布を有するとして特徴を表すことができる。超微小細孔は総細孔体積の内の  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上 (例えば、 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上、 $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上、 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上、 $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上または  $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上) を占めることができる。  $1 < d < 2 \text{ nm}$  の範囲の細孔径を有する細孔は総細孔体積の内の  $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上 (例えば、少なくとも、 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  または  $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) を占めることができる。存在すれば、一実施形

50

態において、中径細孔及び／または大径細孔を含むことができる、2 nmより大きい細孔径を有する細孔の全ては、総細孔体積の内の $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下（例えば、 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下または $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下）を占めることができる。

【0039】

本発明の方法を用いて作製された活性炭素は約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい、すなわち、約 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ または $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい、比表面積を有することができる。

【0040】

炭素ベース電極を作製する方法は、炭素材料の形成に有効な炭化温度において非リグノセルロース炭素前駆体を加熱する工程、活性炭素材料の形成に有効な温度において炭素材料をスチームと反応させる工程及び得られた活性化炭素から炭素ベース電極を形成する工程を含む。炭素ベース電極を形成する前に、活性炭素材料を乾燥させて粉末にすることができ、次いで、粉末を電極形成プロセスに投入することができる。

10

【0041】

必要に応じて、上記の炭素ベース電極作製方法とともに、活性炭素をカーボンブラック及び／またはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のような高分子結合剤またはその他の適する結合剤と混合し、圧密して、炭素ベース電極を形成することができる。

【0042】

例として、60～90重量%の活性炭素、5～20重量%のカーボンブラック及び5～20重量%のPTFEを含む粉末混合物をロールにかけてプレスすることにより、厚さが約 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲の炭素紙を作製することができる。炭素シートを炭素紙を打ち抜くかまたは別の手段でパターン形成することができ、積層して炭素ベース電極を形成するための導電性電流コレクタとすることができる。

20

【0043】

高エネルギー密度デバイスにはウルトラコンデンサを含めることができる。ウルトラコンデンサは、ゼリーロール形、三稜形、ハニカム形またはその他の適する形状をとることができる。本開示にしたがって作成された炭素ベース電極は、炭素-炭素ウルトラコンデンサまたはハイブリッドウルトラコンデンサに組み込むことができる。炭素-炭素ウルトラコンデンサにおいてはいずれの電極も炭素ベース電極である。ハイブリッドウルトラコンデンサにおいては電極の一方が炭素ベース電極であり、他方の電極は、酸化鉛、酸化ルテニウム、水酸化ニッケルのような擬似容量性材料、または導電性ポリマー（例えば、パラフルオロフェニル-チオフェン）のような別の材料とすることができる。

30

【実施例】

【0044】

本発明は以下の実施例によってさらに明解に説明される。

【0045】

実施例 1

初めに、コムギ粉を窒素流内において、700 で2時間、炭化した。得られた炭素材料を、活性炭素を形成するため、700 で2時間、スチーム源にさらした。スチーム活性化に続いて、活性炭素を、フォーミングガス内において、675 で2時間、熱処理した。活性炭素を乾燥させ、粉碎して、微細粉末（ $\sim 10 \mu\text{m}$ ）にした。活性炭素の細孔径分布を図2に示す。この活性炭素の総細孔体積は $0.177 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、BET表面積は $493 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

40

【0046】

85 gの活性炭素を5 gのカーボンブラック及び10 gのPTFEと混合して、十分に混合された素材を得た。混合を促進するため、イソピロピルアルコールを加えた。混合物を乾燥させ、ロールミルでロールにかけて、厚さが $\sim 100 \mu\text{m}$ の緻密な膜を得た。得られた膜を120 で一晩かけて乾燥させた。

【0047】

自立炭素膜を用いてボタン型セルを作製した。電極/セパレータ/電極スタックを対向

50

白金ホイル電流コレクタとともに組み立ててボタン型セルにした。セルローソ紙をセパレータとして用いた。炭素ベース電極及びセパレータを1.5 Mテトラエチルアンモニウム-テトラフルオロボレート (TEA-TFB) のアセトニトリル溶液に浸した。第2の炭素電極を配置した後、ただし第2の電流コレクタを配置する前に、それぞれのセルにさらに一滴の電解質を加えた。続いて、熱硬化性シーラントを用いてそれぞれのセルを密封した。セルの性能を測定するため、標準的な電圧測定試験を、また電流測定試験も、行った。本実施例における活性炭素電極の体積容量は19.5 F/cm<sup>3</sup>であった。

【0048】

実施例 2

スチーム活性化温度を700 から800 に高めたことを除いて、実施例1の実験を反復した。この活性炭素の細孔径分布を図3に示す。活性炭素の総細孔体積は0.284 cm<sup>3</sup>/g、BET表面積は822 m<sup>2</sup>/gであった。活性炭素電極の体積容量は53 F/cm<sup>3</sup>であった。

10

【0049】

実施例 3

スチーム活性化温度を700 から800 に高め、スチームにさらす時間を2時間から4時間に延ばしたことを除いて、実施例1の実験を再度反復した。さらに、スチーム活性化に続いて、活性炭素をフォーミングガス内において800 で2時間、熱処理した。この活性炭素の細孔径分布を図4に示す。活性炭素の総細孔体積は0.504 cm<sup>3</sup>/g、BET表面積は1269 m<sup>2</sup>/gであった。活性炭素電極の体積容量は71 F/cm<sup>3</sup>であった。このデータは、総細孔体積における10 より小さい細孔の寄与分が少なくとも0.15 cm<sup>3</sup>/gの活性炭素によって良好なエネルギー貯蔵能力が達成され得ることを示唆する。

20

【0050】

実施例 4

スチームにさらす時間を4時間から6時間に延ばしたことを除いて、実施例3の実験を反復した。得られた体積容量は70 F/cm<sup>3</sup>であった。

【0051】

実施例 5

スチーム活性化温度を800 から850 に高めたことを除いて、実施例3の実験を再度反復した。得られた体積容量は69 F/cm<sup>3</sup>であった。

30

【0052】

本発明の精神及び範囲を逸脱することなく本発明に様々な改変及び変形がなされ得ることが当業者には明らかであろう。当業者には本発明の精神及び実質を組み入れている開示された実施形態の改変組合せ、副組合せ、及び変形が思い浮かび得るから、本発明は添付される特許請求項及びそれらの等価形態の範囲内に全てを含むと解されるべきである。

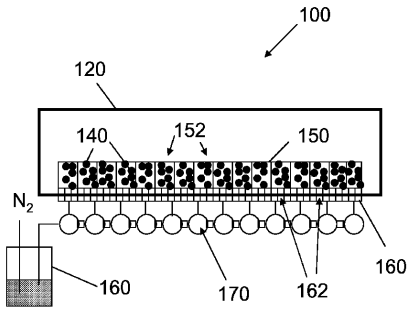
【符号の説明】

【0053】

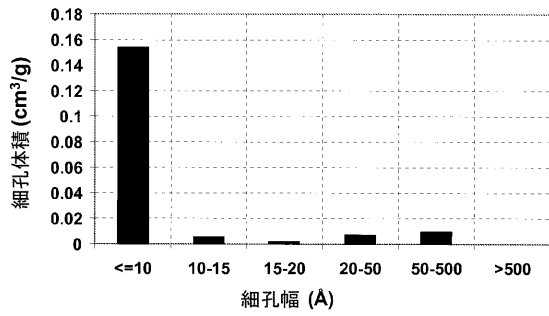
- 100 炭素活性化装置
  - 120 炉
  - 140 炭素材料
  - 150, 160 八二カム基板
  - 152, 162 八二カムチャネル
  - 170 マニホールド
- 水源

40

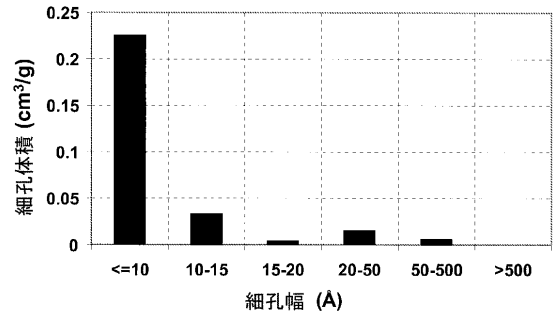
【 図 1 】



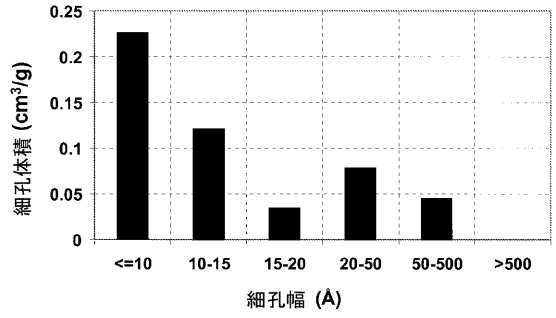
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/043923
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01G9/058 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/036883 A1 (NOGUCHI MINORU [JP] ET AL) 28 March 2002 (2002-03-28) paragraph [0052] - paragraph [0064]; figure 3 -----	1-21
X	US 2010/151328 A1 (GADKAREE KISHOR PURUSHOTTAM [US] ET AL) 17 June 2010 (2010-06-17) paragraphs [0008], [0031], [0039] - [0043]; figure 3 -----	1-21
X	EP 0 467 486 A1 (UCAR CARBON TECH [US]) 22 January 1992 (1992-01-22) column 6, line 33 - line 49 -----	1-14
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  18 October 2012		Date of mailing of the international search report  30/10/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Sedlmaier, Stefan

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/043923

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 031 612 A1 (CALGON MITSUBISHI CHEMICAL COR [JP]) 4 March 2009 (2009-03-04) paragraph [0035] - paragraph [0038] paragraph [0043] - paragraph [0047] -----	1-21
X	US 5 039 651 A (KOSAKA HIROAKI [JP] ET AL) 13 August 1991 (1991-08-13) column 2, line 34 - line 38 column 5, line 31 - column 6, line 3 -----	1-14
X	CN 101 780 952 A (MORGAN CRUCIBLE CO PLC) 21 July 2010 (2010-07-21) paragraph [0007] - paragraph [0014] -----	1-14
X,P	WO 2011/149807 A2 (CORNING INC [US]; GADKAREE KISHOR P [US]; LIM JAMES R [US]; REDDY KAMJ) 1 December 2011 (2011-12-01) paragraphs [0004], [0029] - [0031], [0052] -----	1-21
X,P	WO 2011/090993 A2 (CORNING INC [US]; GADKAREE KISHOR P [US]; LIU JIA [US]) 28 July 2011 (2011-07-28) the whole document -----	1-21

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/043923

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002036883	A1	28-03-2002	NONE
US 2010151328	A1	17-06-2010	CN 102317205 A 11-01-2012 EP 2373581 A1 12-10-2011 JP 2012512129 A 31-05-2012 KR 20110098954 A 02-09-2011 TW 201034942 A 01-10-2010 US 2010151328 A1 17-06-2010 WO 2010075053 A1 01-07-2010
EP 0467486	A1	22-01-1992	AT 120432 T 15-04-1995 AU 638148 B2 17-06-1993 AU 8112691 A 23-01-1992 CA 2047474 A1 21-01-1992 DE 69108468 D1 04-05-1995 DE 69108468 T2 31-08-1995 EP 0467486 A1 22-01-1992 JP 4231314 A 20-08-1992 US 5102855 A 07-04-1992
EP 2031612	A1	04-03-2009	EP 2031612 A1 04-03-2009 JP 5018213 B2 05-09-2012 JP 2008021966 A 31-01-2008 US 2009201630 A1 13-08-2009 WO 2007145052 A1 21-12-2007
US 5039651	A	13-08-1991	JP 2167809 A 28-06-1990 JP 2790328 B2 27-08-1998 US 5039651 A 13-08-1991 US 5118329 A 02-06-1992
CN 101780952	A	21-07-2010	NONE
WO 2011149807	A2	01-12-2011	US 2011292569 A1 01-12-2011 WO 2011149807 A2 01-12-2011
WO 2011090993	A2	28-07-2011	CN 102712479 A 03-10-2012 US 2011183841 A1 28-07-2011 WO 2011090993 A2 28-07-2011

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, KM, 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, 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

(72)発明者 ハステッド, アンドリュー フレイツ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 9 4 ウェルズバーグ パーウィック ターンパイク  
1 8 1

(72)発明者 リウ, ジア

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト フィールドストーン レ  
イン 3 4 4 1

Fターム(参考) 5E078 AA01 AA15 AB03 AB04 AB06 BA05 BA13 BA22 BA23 BA27  
BA28 BA29 BA44 BA53 BA66 BA70 BB05 BB07 BB09 BB23  
BB24 BB34 LA02 LA08