

(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2017-528531

(P2017-528531A)

(43) 公表日 平成29年9月28日 (2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 8 G 61/02 (2006.01)	CO 8 G 61/02	4 G 1 4 6
CO 1 B 32/318 (2017.01)	CO 1 B 32/318	4 J 0 3 2
HO 1 G 11/42 (2013.01)	HO 1 G 11/42	5 E 0 7 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2016-571380 (P2016-571380)	(71) 出願人	591136931 ハッチンソン HUTCHINSON
(86) (22) 出願日	平成27年6月10日 (2015.6.10)		フランス国 75008 パリ ル バル
(85) 翻訳文提出日	平成29年2月2日 (2017.2.2)		ザック 2
(86) 国際出願番号	PCT/IB2015/054372	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(87) 国際公開番号	W02015/189776		
(87) 国際公開日	平成27年12月17日 (2015.12.17)	(72) 発明者	ドリー ユーゴー フランス国 エフ-45200 モンタル
(31) 優先権主張番号	1455293		ジ アベニュー デュ ジェネラル ド
(32) 優先日	平成26年6月11日 (2014.6.11)		ゴール 66
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(72) 発明者	エイメーペロ ダヴィド フランス国 エフ-68330 ユナング
			リュ デ エタン 30
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲル化水性ポリマー組成物、該ゲル化水性ポリマー組成物から製造される、スーパーキャパシタ電極用の熱分解炭酸組成物、及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、乾燥後に熱分解させることによってモノリス多孔質炭素を形成するゲル化水性ポリマー組成物に、該ゲル化組成物の乾燥及びその後の熱分解によって製造される熱分解炭酸組成物に、該熱分解組成物を含む、スーパーキャパシタ用の多孔質炭素電極に、並びに、これらそれぞれのゲル化組成物及び熱分解組成物の製造方法に関する。ポリヒドロキシベンゼン（複数の場合もある）とヘキシメチレンテトラミンとの重縮合により製造される、本発明によるゲル化組成物は、それに含まれるヘキシメチレンテトラミンが、7%～15%（両端の値を含む）の質量比を表す。上記ゲル化組成物は、a) 水性溶媒中における、ポリヒドロキシベンゼン（複数の場合もある）とヘキシメチレンテトラミンとの重縮合、その後のb) 重縮合物を加熱することによるゲル化によって製造される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

乾燥及びその後の熱分解によってモノリス多孔質炭素を形成することができるゲル化水性ポリマー組成物であって、該ゲル化水性ポリマー組成物が、水性溶媒W中、ポリヒドロキシベンゼン（複数の場合もある）RとヘキサメチレンテトラミンHとの重縮合反応の生成物を含み、該H／（R＋H＋W）重量比が7％～15％（両端の値を含む）であることを特徴とする、ゲル化水性ポリマー組成物。

【請求項 2】

前記反応に関する前記H／（R＋H＋W）重量比が10％～14％（両端の値を含む）であることを特徴とする、請求項1に記載のゲル化水性ポリマー組成物。

10

【請求項 3】

前記ポリヒドロキシベンゼン（複数の場合もある）R及び前記ヘキサメチレンテトラミンHを、2～4（両端の値を含む）のR／Hモル比で前記反応に使用することを特徴とする、請求項1又は2に記載のゲル化水性ポリマー組成物。

【請求項 4】

前記ポリヒドロキシベンゼン（複数の場合もある）R及び前記水性溶媒Wを、0.07～1（両端の値を含む）のR／W重量比で前記反応に使用することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載のゲル化水性ポリマー組成物。

【請求項 5】

いずれの両親媒性ポリマー及び／又はいずれの疎水性化合物も含まないことを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載のゲル化水性ポリマー組成物。

20

【請求項 6】

前記水性溶媒Wが水であり、かつホルムアルデヒドを前記反応に使用しないことを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載のゲル化水性ポリマー組成物。

【請求項 7】

請求項1～6のいずれか一項に記載のゲル化水性ポリマー組成物の乾燥及びその後の熱分解によって得られ、かつ $550\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積を有するとともに $0.50\text{ cm}^3/\text{g}$ 未満の細孔容積を有するモノリス多孔質炭素を形成する熱分解炭素系組成物であって、

前記細孔容積は、50％より大きい体積分率が、2 nm未満のポア直径を有するマイクロ多孔であり、かつ前記比表面積は、80％以上、好ましくは90％以上、実際には更に95％の表面積分率が、2 nm未満のポア直径を有するマイクロ多孔であることを特徴とし、前記細孔容積及び前記比表面積が、77 Kにおける窒素吸着圧測定によって測定される、熱分解炭素系組成物。

30

【請求項 8】

前記比表面積が $580\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ前記細孔容積が $0.40\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることを特徴とする、請求項7に記載の熱分解炭素系組成物。

【請求項 9】

前記細孔容積は、55％より大きい体積分率が、マイクロ多孔であり、前記多孔質炭素が好ましくは、 $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ ～ $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$ のマイクロ細孔容積を示すことを特徴とする、請求項7又は8に記載の熱分解炭素系組成物。

40

【請求項 10】

前記細孔容積は、70％以上の体積分率が、マイクロ多孔であることを特徴とする、請求項9に記載の熱分解炭素系組成物。

【請求項 11】

スーパーキャパシタセルに搭載するのに使用することができる多孔質炭素電極であって、活物質として、請求項7～10のいずれか一項に記載の熱分解炭素系組成物を含むことを特徴とする、多孔質炭素電極。

【請求項 12】

請求項1～6のいずれか一項に記載のゲル化水性ポリマー組成物を製造する方法であっ

50

て、

a) 水性媒体中に重縮合物を得るように、好ましくはホルムアルデヒドを用いることなく、水等の水性溶媒W中において、ポリヒドロキシベンゼン（複数の場合もある）RとヘキサメチレンテトラミンHとを重縮合反応させることと、その後、

b) 前記ゲル化水性ポリマー組成物を得るように、前記重縮合物を加熱することによってゲル化させることと、

を含むことを特徴とする、方法。

【請求項13】

工程a)が、

a1) 第1の水溶液を得るために、前記ポリヒドロキシベンゼン（複数の場合もある）Rを第1の水溶性溶媒Wに溶解させることと、 10

a2) 第2の水溶液を得るために、前記ヘキサメチレンテトラミンHを加熱することによって、第1の水溶性溶媒Wに溶解させることと、

a3) 前記重縮合物を含む第3の均質水溶液が得られるまで、前記第1の水溶液を前記第2の水溶液と接触させることと、

を含むことを特徴とする、請求項12に記載のゲル化水性ポリマー組成物を製造する方法。

【請求項14】

請求項7～10のいずれか一項に記載の熱分解炭素系組成物を製造する方法であって、

a) 水性媒体中に重縮合物を得るために、好ましくはアルデヒド前駆体を用いることなく、水等の水性溶媒W中において、ポリヒドロキシベンゼン（複数の場合もある）RとヘキサメチレンテトラミンHとを重縮合反応させることと、 20

b) 前記ゲル化水性ポリマー組成物を得るために、前記重縮合物を加熱することによってゲル化させることと、

c) 前記ゲル化水性ポリマー組成物を乾燥させることと、その後、

d) c)において得られた前記ゲル化及び乾燥させた水性組成物を熱分解させることと

、

を含むことを特徴とする、方法。

【請求項15】

工程d)後、前記多孔質炭素を活性化させる工程e)を更に含み、前記工程e)は、硫黄を含む強酸を用いた、好ましくは、pHが1未満である溶液の形態で与えられ、かつ硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸及びフルオロスルホン酸から選ばれる酸を用いた、多孔質炭素の含浸を含む、ことを特徴とする、請求項14に記載の熱分解炭素系組成物を製造する方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、乾燥及びその後の熱分解によってモノリス多孔質炭素を形成することができるゲル化水性ポリマー組成物に、このゲル化組成物の乾燥及びその後の熱分解によって得られる熱分解炭素系組成物に、この熱分解組成物を含む多孔質炭素電極に、並びに、これらそれぞれのゲル化組成物及び熱分解組成物の製造方法に関する。本発明は、例えば電気自動車に搭載するのに好適なスーパーキャパシタ電極に特に適用される。 40

【背景技術】

【0002】

スーパーキャパシタは、高出力の電気エネルギーを運ぶことを要する用途に特に有益とされる電気エネルギー貯蔵システムである。スーパーキャパシタは、ハイパワーバッテリーと比較して急速な充放電能をもち、耐用期間が長いことから、多くの用途の有望な候補となっている。スーパーキャパシタは概して、大きい比表面積を有する2つの導電性多孔質電極の組合せからなり、それらの電極はイオン性電解液中に浸漬され、かつ「セパレータ」と称される絶縁膜によって隔てられており、セパレータは、イオンの伝導を可能にす 50

るとともに、電極間の電氣的接触を防止している。各電極は、外部システムと電流を交換することができる金属製集電体と接触している。2つの電極間に印加された電位差の影響を受けて、電解液内に存在するイオンが反対の電荷を示す電極表面に引き寄せられることにより、各電極の界面に電気化学二重層（electrochemical double layer）が形成する。このため、電荷の分離によって電気エネルギーが静電的に蓄えられる。スーパーキャパシタの静電容量Cの式は、従来のキャパシタのもの、すなわち：

$$C = \varepsilon \cdot S / t$$

（式中、 ε は媒体の誘電率、Sは二重層によって占有された表面積、tは二重層の厚さを示す）と同一である。

【0003】

比表面積がかなり大きい炭素系電極と、極めて薄い電気化学二重層（典型的には数nm厚）とを使用した結果として、スーパーキャパシタにおいて達成可能な静電容量は、従来のキャパシタによって達成されるものよりも遙かに大きい。こうした炭素系電極は、電荷を確実に輸送するために、導電性でなければならず、イオン電荷を輸送し、大きい表面積にわたって電気化学二重層を形成するために多孔質でなければならず、かつエネルギーを消費するいずれの副反応も防止するために化学的に不活性でなくてはならない。

【0004】

スーパーキャパシタ内に蓄えられるエネルギーEは、キャパシタに関する従来の式、すなわち：

$E = 1/2 \cdot C \cdot V^2$ （式中、Vはスーパーキャパシタの電位である）に従って定義される。

【0005】

したがって、静電容量及び電位は、エネルギー性能を増進するために最適化が必要とされる2つの基本的なパラメータである。静電容量は、電解液が実際に接触可能な多孔質組織に依存する。さらに、輸送用途、特に電気自動車では、車上でのスーパーキャパシタの重量を制限するためにエネルギー密度を高くすることが必要であり、それにより質量静電容量を高くすることが強いられる。スーパーキャパシタの電位は主に、使用される電解液の性質に、特にその電気化学的安定性に依存し、有機電解液及び水性電解液という2つの主な電解液グループが存在することが明示される。

【0006】

既知のように、粉末形態又はモノリス形態の炭素系材料は、かかる用途に最適であることが分かっている。これは、それらの炭素系材料が、大きい比表面積（従来 $500\text{ m}^2/\text{g} \sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$ をとり得る）、及びエネルギーの貯蔵に必要な電気化学二重層を形成することができる多孔性を示すためである。

【0007】

特許文献1は、レゾルシノール等のポリヒドロキシベンゼンと、ホルムアルデヒドと、水溶性カチオン性高分子電解質との重縮合により得られるゲルの熱分解から得られる、主にミクロ多孔性である、スーパーキャパシタ電極用のモノリス多孔質炭素を開示している。

【0008】

特許文献1において得られる多孔質炭素は、全体的に申し分のないものであるものの、ヒトに対して発癌性を有すると分類されることから毒性の問題が存在し得るホルムアルデヒド前駆体から得られるという欠点を示している。

【0009】

非特許文献1は、エネルギーの貯蔵のために、水性媒体中における、基本的にメソ多孔性で規則性の炭素の粉末形態の炭素系ゲル並びにそれらの熱分解生成物RF-350及びRF-900の製造を教示している（これらの熱分解生成物は、実際には体積比で（in volume）僅かにミクロ多孔性である。ミクロ細孔容積の最大量がRF-900炭素では僅か32%を示し、RF-900で $0.50\text{ cm}^3/\text{g}$ より大きく、更には $1\text{ cm}^3/\text{g}$ に近い高い多孔性容積を示す表1を参照）。これらのゲルは、疎水性剤であるトリメチルベ

10

20

30

40

50

ンゼン (TMB) と反応する両親媒性コポリマー「Pluronic F127」(酸化エチレン/酸化プロピレン/酸化エチレン) の存在下で、レゾルシノール (R) 及びヘキサメチレンテトラミン (HMT) 前駆体から、ゲル中における HMT の重量比を 1.74% として製造される。このため、疎水性剤の周囲に、両親媒性コポリマーから形成され、また所望のメソ多孔性構造体をもたらすミセルが得られ、このメソ多孔性構造体の細孔サイズはミセルに応じて決まる。

【0010】

非特許文献 2 は、同一の前駆体 R 及び HMT (ゲル中における HMT の重量比がおよそ 1.20% である)、並びに同一の添加剤「Pluronic F127」及び TMB を用いて、全体温度 (combining temperature) 80℃ において、体積比で主にメソ多孔性

10

【0011】

これらの文献に開示されている方法には特に、主な欠点として、高価で、かつ体積比で主にメソ多孔性の炭素をもたらす、またこれらの多孔質炭素に基づきスーパーキャパシタの電極の静電容量を損なう大量の両親媒性コポリマーを必要とすることが示される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献 1】国際公開第 2014/060904 号

20

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献 1】「レゾルシノール及びヘキサミンによる規則性メソ多孔質炭素の単純な熱水合成 (Simple hydrothermal synthesis of ordered mesoporous carbons from resorcinol and hexamine)」by Dan Liu et al., Carbon, 49 (2011), 2113-2119

【非特許文献 2】「レゾルシノール及びヘキサミンから高規則性の立方晶及び六方晶のメソ多孔性炭素を合成するワンポット水性経路 (One-pot aqueous route to synthesize highly ordered cubic and hexagonal mesoporous carbons from resorcinol and hexamine)」by Dan Liu et al., Carbon 50 (2012), 476-487

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の 1 つの目的は、乾燥及びその後の熱分解によってモノリス多孔質炭素を形成することができるゲル化水性ポリマー組成物であって、該ゲル化水性ポリマー組成物が、反応に用いられる $H/(R+H+W)$ 重量比に従って、水性溶媒 W 中における、ポリヒドロキシベンゼン (複数の場合もある) R とヘキサメチレンテトラミン H との重縮合反応の生成物を含む、ゲル化水性ポリマー組成物を提供することであり、これによって、上述の欠点が克服されるとともに、小さい細孔容積と併せて極めて大きいミクロ多孔性の比表面積が更に示される。

【課題を解決するための手段】

40

【0015】

この目的は、驚くべきことに、H の重量比がおよそ 7% ~ 15% の範囲での、前駆体 R 及び H の水性溶媒 W 中における重縮合によって、ゲル化、乾燥及びその後の熱分解後において有益にはモノリスであり、かつ極めて大部分がミクロ多孔性 (すなわち、少なくとも比表面積の 80% がミクロ多孔であり、及び $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満の細孔容積かつ 50% 超がミクロ多孔) である多孔質炭素を形成する重縮合物が得られることを本出願人の会社が見出したことで達成される。

【0016】

したがって、本発明によるゲル化水性ポリマー組成物は、上記の $H/(R+H+W)$ 重量比が 7% ~ 15% (両端の値を含む) であるようなものとする。

50

【発明を実施するための形態】

【0017】

「ゲル化組成物」又は「ゲル」という用語は、既知のように、コロイド溶液のフロキュレーション及び凝結により自然に又は触媒作用下において形成する、コロイド材料と液体との混合物を意味する。化学ゲルと物理ゲルとは区別されており、本発明の場合、化学ゲルは、その構造を化学反応に負い、本質的に不可逆性であるのに対し、物理ゲルでは、巨大分子鎖間の凝集が可逆性であることが想起されるものとする。

【0018】

ヘキサメチレンテトラミン（文献上でヘキサミン、メテナミン又はHMTとしても知られるポリアルケンポリアミンタイプのメチレン供与体）のこの使用により、本発明による不可逆性ゲルの合成が、ヒトに対して発癌性を有するホルムアルデヒド等の毒性製品を用いることなく行われるという利点を示すことに留意されたい。

【0019】

上記反応に関する上記H／（R＋H＋W）重量比が10％～14％（両端の値を含む）であることが好ましい。

【0020】

本発明の別の特徴によれば、ポリヒドロキシベンゼン（複数の場合もある）R及びヘキサメチレンテトラミンHは、2～4、好ましくは2.5～3.5（両端の値を含む）のR／Hモル比に従って上記反応に使用される。

【0021】

本発明の更に別の特徴によれば、ポリヒドロキシベンゼン（複数の場合もある）R及び上記水性溶媒Wは、0.07～1、好ましくは0.4～0.7（両端の値を含む）のR／W重量比に従って上記反応に使用される。

【0022】

本発明の別の態様によれば、本組成物は有益なことに、いずれの両親媒性ポリマーも、いずれの高分子電解質も、及び／又はいずれの疎水性化合物も含まずにいる。このため、上記ゲル化組成物は特に、酸化エチレン／酸化プロピレン／酸化エチレンブロックを含む両親媒性コポリマーも、トリメチルベンゼン（TMB）タイプの疎水性化合物も含まずにすみ、本組成物はこの理由からミセルを伴わない。

【0023】

本発明の別の特徴によれば、上記水性溶媒Wは水とすることができ、有益なことに上記反応にはホルムアルデヒドが使用されない。

【0024】

したがって、本発明に使用され得る前駆体ポリマーの中でも、ポリヒドロキシベンゼンタイプの少なくとも1つのモノマーとヘキサメチレンテトラミンとの重縮合から得られるものが挙げることができる。この重合反応は、3つ以上の互いに異なるモノマーを伴うものであってもよく、更なるモノマーはポリヒドロキシベンゼンタイプのものであっても、そうでなくてもよい。使用され得るポリヒドロキシベンゼンは好ましくは、ジヒドロキシベンゼン又はトリヒドロキシベンゼンであり、有益には、レゾルシノール（1,3-ジヒドロキシベンゼン）、又はレゾルシノールと、カテコール、ヒドロキノン若しくはフロログルシノールから選ばれる別の化合物との混合物である。

【0025】

本発明による熱分解炭素系組成物は、上記ゲル化組成物の乾燥及びその後の熱分解によって得られ、 $550\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積及び $0.50\text{ cm}^3/\text{g}$ 未満の細孔容積を有するモノリス多孔質炭素を形成する。この熱分解組成物は、上記細孔容積は、ミクロ多孔（本質的に 2 nm 未満のポア直径を有する）が、50％より大きい体積分率であり、また上記比表面積は、ミクロ多孔（本質的に同様に 2 nm 未満のポア直径を有する）が80％以上、好ましくは90％以上、実際には更に95％の表面積分率である。上記細孔容積及び上記比表面積は77Kにおける窒素吸着圧測定によって測定される。

【0026】

上記比表面積が $580 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、かつ上記細孔容積が $0.40 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下とすることができることが有益である。

【0027】

上記細孔容積は、ミクロ多孔が55%より大きい体積分率とすることができ、上記多孔質炭素が好ましくは、 $0.15 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 0.25 \text{ cm}^3 / \text{g}$ のミクロ細孔容積を示すことも有益である。

【0028】

上記細孔容積は、ミクロ多孔が70%以上の体積分率とすることができることが更に有益である。

【0029】

本発明の多孔質炭素のこの基本的なミクロ多孔の構造は、 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ （両端の値を含む）のポア直径を本質的に特徴とするメソ多孔性構造とは対照的に、 2 nm 未満のポア直径を本質的に特徴とすることに留意されたい。

【0030】

スーパーキャパシタセルに搭載するのに使用することができる本発明による多孔質炭素電極は、活物質として、上記熱分解炭素系組成物を含むようなものである。

【0031】

ミクロ多孔は、このようなセルにおける電気化学二重層の形成について重要な役割を担い、また、本発明の主にミクロ多孔性である多孔質炭素が、これらのスーパーキャパシタ電極に大きい比エネルギー及び大きい静電容量を有益に利用し得ることに留意されたい。

【0032】

本発明による上記ゲル化水性ポリマー組成物を製造する方法は、

a) 水性媒体中に重縮合物を得るために、好ましくはホルムアルデヒドを用いることなく、水等の水性溶媒W中において、ポリヒドロキシベンゼン（複数の場合もある）RとヘキサメチレンテトラミンHとを重縮合反応させることと、その後、

b) 上記ゲル化水性ポリマー組成物を得るために、上記重縮合物を加熱することによってゲル化させることと、を含む。

【0033】

本発明の方法では有益なことに工程a)を行うのに触媒を使用しないことに留意されたい。

【0034】

本発明の特定の実施形態によれば、工程a)が、

a1) 第1の水溶液を得るために、上記ポリヒドロキシベンゼン（複数の場合もある）Rを第1の水溶性溶媒Wに溶解させることと、

a2) 第2の水溶液を得るために、上記ヘキサメチレンテトラミンHを加熱することによって、第2の水溶性溶媒Wに溶解させることと、

a3) 上記重縮合物を含む第3の均質水溶液が得られるまで、上記第1の水溶液を上記第2の水溶液と接触させることと、を含む。

【0035】

本発明による上記熱分解炭素系組成物を製造する方法は、

a) 水性媒体中に重縮合物を得るように、好ましくはアルデヒド前駆体を用いることなく、水等の水性溶媒W中において、ポリヒドロキシベンゼン（複数の場合もある）RとヘキサメチレンテトラミンHとを重縮合反応させることと、

b) 上記ゲル化水性ポリマー組成物を得るように、上記重縮合物を加熱することによってゲル化させることと、

c) 上記ゲル化水性ポリマー組成物を乾燥させることと、その後、

d) c)において得られた上記ゲル化及び乾燥させた水性組成物を、通例 600°C 超にて熱分解させることと、

10

20

30

40

50

を含む。

【0036】

有益なことに、本方法は、工程 d) 後に、本出願人の欧州特許第 2 4 5 5 3 5 6 号に記載されているように、硫黄ベースの強酸を用いた、好ましくは、pH が 1 未満である溶液の形態で与えられ、かつ硫酸、発煙硫酸 (oleum)、クロロスルホン酸及びフルオロスルホン酸から選ばれる酸を用いた上記多孔質炭素の含浸を含む、上記多孔質炭素を活性化する工程 e) を更に含む。例えば、本発明の方法では硫酸 ($18\text{M H}_2\text{SO}_4$) を使用できる。

【0037】

本発明の他の特徴、利点及び詳細は、例示として与えられる非限定的な、以下の本発明の実施例の記載を読むことで明らかとなろう。

【実施例】

【0038】

かかる組成物の「対照」例と比較した、ゲル化組成物及び熱分解組成物の本発明による調製例：

以下の実施例 1 及び実施例 2 に対応する、レゾルシノール R (Acros Organics 製、純度 98%) とヘキサメチレンテトラミン H (Sigma-Aldrich より供給) との重縮合から得られる、本発明による 2 つのゲル化水性ポリマー組成物 G 1 及び G 2、並びに、レゾルシノール R は同じであるが、ヘキサメチレンテトラミンの代わりにホルムアルデヒド F (Acros Organics 製、純度 37%) との重縮合から得られる「対照」ゲル化水性ポリマー組成物 G 0 を調製した。

【0039】

これらの 3 つの組成物 G 1、G 2 及び G 0 に使用される製剤を、
R/H：レゾルシノール／ヘキサメチレンテトラミンのモル比、
R/W：レゾルシノール／水の重量比、及び、
%H：各ゲル化組成物 G 1 及び G 2 中におけるヘキサメチレンテトラミンの重量比、
として、以下の表 1 に詳細に記載する。

【0040】

【表 1】

表 1：

	G 1	G 2	G 0
レゾルシノール R	1 7 5 . 2 1 g	1 7 5 . 2 1 g	1 7 5 . 2 1 g
ヘキサメチレンテトラミン H	7 4 . 3 6 g	7 4 . 3 6 g	—
ホルムアルデヒド F	—	—	2 5 8 . 3 0 g
蒸留水	3 5 0 . 4 2 g	2 9 2 . 0 2 g	3 1 1 . 2 0 g
R/H	3	3	—
R/W	0 . 5	0 . 6	0 . 4
%H	1 2 . 3 9	1 3 . 7 3	—

【0041】

ゲル化組成物 G 1、G 2 及び G 0、並びにそれらから得られる熱分解組成物 C 1、C 2 及び C 0 の調製：

第 1 の工程では、初めにレゾルシノールを蒸留水の半分に磁気攪拌しながら溶解させた。同時に、組成物 G 1 及び G 2 ではヘキサメチレンテトラミンを、 $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の油浴に浸したリアクタを用いて残りの半分の水に溶解させた。G 1 及び G 2 を調製する目的でヘキサメチレンテトラミンを完全に溶解させた後、均質溶液が得られるまで水／レゾルシノール混合物を添加した（組成物 G 0 を調製するためには、ヘキサメチレンテトラミン H の代わりにホルムアルデヒド F を使用した）。

【0042】

第 2 の工程では、この重縮合物の溶液を、Teflon（登録商標）加工された鋼製金

型に2mm厚さで注ぎ入れた後、90℃で24時間ゲル化させた。このように形成した有機ゲルを続いて85℃及び湿度85%で6時間乾燥させた。その後、それぞれG1、G2及びG0から得られる炭素系組成物C1、C2及びC0が、窒素下800℃における熱分解によりモノリス多孔質炭素の形態で得られた。得られた平らなモノリスを設定厚さ0.7mmに機械仕上げし、その後特性評価した。

【0043】

第3の任意の工程では、上述の欧州特許第2455356号に記載されているように、こうして得られた多孔質炭素C1を、硫酸(18M H_2SO_4)を含む処理剤を用いて活性化させた。

【0044】

各熱分解組成物C1、C2及びC0の特性評価：

これらの第1及び第2の重縮合及びゲル化、乾燥及び熱分解の工程を行うことによって調製した各組成物C1、C2及びC0は、モノリスの重量／体積比による各多孔質炭素C1、C2及びC0の密度を測定することによって特性評価した。Micromeritics製のASAP 2020装置における77Kでの窒素吸着圧測定によって、以下の表2に提示した結果、すなわち、全比表面積、ミクロ多孔の比表面積及びメソ多孔の比表面積、並びに、全細孔容積及びミクロ多孔の細孔容積それぞれについてこのように測定した値が得られた。

【0045】

【表2】

表2：

	C 1	C 2	C 0
密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.89	0.96	0.68
比表面積 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	600 558ミクロ多孔 (すなわち93%) 82メソ多孔 (すなわち7%)	589 498ミクロ多孔 (すなわち84.6%) () 91メソ多孔 (すなわち15.4%) ()	800 460ミクロ多孔 (すなわち57.5%) () 340メソ多孔 (すなわち42.5%) ()
細孔容積 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.30 0.22ミクロ多孔 (すなわち73.3%) ()	0.35 0.20ミクロ多孔 (すなわち57.1%) ()	1.16 0.20ミクロ多孔 (すなわち17.2%) ()

【0046】

比較的大きい重量比(これらの実施例では、10%～14%)によるヘキサメチレンテトラミンをベースとしたゲルG1及びG2から得られる本発明による多孔質炭素C1及びC2はこのため、大きい比表面積($600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 程度)とともに、ホルムアルデヒドから得られる「対照」炭素C0(3倍超大きい細孔容積)と比較して、小さい細孔容積(0.40 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 未満)を示す。

【0047】

さらに、本発明のこれらの2つの炭素C1及びC2におけるミクロ細孔の寄与は、それぞれ60%未満及び20%未満である、炭素C0の比表面積及び細孔容積に関するミクロ細孔率と比較して、比表面積(好ましい炭素C1ではミクロ細孔率80%超、実際には更に90%)及び細孔容積(この炭素C1ではミクロ細孔率50%超、更には70%超)の両方に対して非常に高い。

【0048】

炭素C0は、炭素C1及びC2のものよりも大きい比表面積を示すものの、細孔容積がかなり大きいことに留意されたい。これは、この炭素C0を充填する電解液の量が、本発

10

20

30

40

50

明の炭素 C 1 及び C 2 よりも多いことを示している。

【0049】

多孔質炭素 C 1 及び C 2 を用いた電気化学的試験：

電極 E 1 及び E 2 はそれぞれ、多孔質炭素 C 1 及び C 2 から調製した。このため、本出願人の会社名義の仏国特許出願公開第 2 9 8 5 5 9 8 号の実施例 1 に記載の方法に従って、結合剤、導電性フィラー、様々な添加剤、及び各多孔質炭素を水と混合させた。得られた配合物を金属製集電体に塗布した後、架橋させた。以下の装置及び試験を用いることによって電極 E 1 及び E 2 の静電容量を電気化学的に測定した。

【0050】

セパレータによって絶縁された 2 つの同一の電極を、水性電解質（第 1 の一連の試験では 1 M H_2SO_4 、及び第 2 の一連の試験では 5 M LiNO_3 ）を含有するスーパーキャパシタの測定セル内に直列に設け、Bio-Logic VMP3 ポテンシostat / ガルバノスタットによって三電極界面を介して制御した。第 1 の炭素電極は作用電極に相当し、第 2 の炭素電極は対電極を構成し、使用する基準電極はカロメル基準電極とする。

【0051】

電極の静電容量は、システムを、作用電極（正極）に対して 0.125 A / g の定電流 I で充／放電サイクルにかけることによって測定した。電荷が運ばれると、電位が線形に変化するため、各超容量性電極の静電容量は、充電及び放電中の傾き p から低減される（ $C = I / p$ ）。各電極 E 1 及び E 2 についてこのように測定された平均比静電容量は、

1 M H_2SO_4 をベースとする電解液中における、スーパーキャパシタ用のこれらの電極の性能を挙げる表 3 に見ることができる。

上述の第 3 の工程中における炭素 C 1 の活性化の後処理前後における、5 M LiNO_3 をベースとする電解液を含むスーパーキャパシタの電極の性能については、表 4 に見ることができる。

【0052】

【表 3】

表 3：

1 M H_2SO_4 電解液	E 1	E 2
比静電容量 正極 (F / g)	1 7 0	1 7 5
比静電容量 負極 (F / g)	2 5 0	2 7 0

【0053】

【表 4】

表 4：

5 M LiNO_3 電解液	後処理前の C 1	後処理後の C 1
比静電容量 正極 (F / g)	1 1 5	1 2 5
比静電容量 負極 (F / g)	1 0 5	1 5 0

【0054】

これらの表 3 及び表 4 から、本発明の多孔質炭素 C 1 及び C 2 は、酸性又は塩基性の水性電解液を有するスーパーキャパシタ内に組み込まれる電極に関する電気化学的性能を向上させ、好ましくは、本発明によるこれらの多孔質炭素を酸に含浸させる後処理を行うことで、多孔質炭素が組み込まれたこのような電極の性能を更に改善することが可能であることが示される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/IB2015/054372						
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B31/02 C08G8/22 H01G11/32 H01G11/44 ADD.								
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) C01B C08G 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								
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td> WO 2014/060904 A1 (HUTCHINSON [FR]) 24 April 2014 (2014-04-24) cited in the application page 1, lines 5-11 page 3, line 7 - page 4, line 9 page 5, line 5 - page 11, line 27; claims; example G4 ----- -/-- </td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2014/060904 A1 (HUTCHINSON [FR]) 24 April 2014 (2014-04-24) cited in the application page 1, lines 5-11 page 3, line 7 - page 4, line 9 page 5, line 5 - page 11, line 27; claims; example G4 ----- -/--	1-15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
X	WO 2014/060904 A1 (HUTCHINSON [FR]) 24 April 2014 (2014-04-24) cited in the application page 1, lines 5-11 page 3, line 7 - page 4, line 9 page 5, line 5 - page 11, line 27; claims; example G4 ----- -/--	1-15						
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.								
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td> "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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			"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				
"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 12 August 2015		Date of mailing of the international search report 24/08/2015						
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 Otegui Rebollo, Juan						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2015/054372

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DAN LIU ET AL: "One-pot aqueous route to synthesize highly ordered cubic and hexagonal mesoporous carbons from resorcinol and hexamine", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 50, no. 2, 1 September 2011 (2011-09-01), pages 476-487, XP028331069, ISSN: 0008-6223, DOI: 10.1016/J.CARBON.2011.09.002 [retrieved on 2011-09-08] cited in the application the whole document	1-4,6
X	DAN LIU ET AL: "Simple hydrothermal synthesis of ordered mesoporous carbons from resorcinol and hexamine", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 49, no. 6, 18 January 2011 (2011-01-18), pages 2113-2119, XP028153278, ISSN: 0008-6223, DOI: 10.1016/J.CARBON.2011.01.047 [retrieved on 2011-01-23] cited in the application the whole document	1-4,6
X	WO 2014/033124 A1 (UNIV LORRAINE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 6 March 2014 (2014-03-06) page 1, lines 3-6 page 5, line 3 - page 23, line 29; claims; examples	1-4,6
A	LENGHAUS K ET AL: "Controlling carbon microporosity: the structure of carbons obtained from different phenolic resin precursors", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 40, no. 5, 1 April 2002 (2002-04-01), pages 743-749, XP004345130, ISSN: 0008-6223, DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00194-4 abstract page 743, right-hand column, paragraph 2 page 746, left-hand column, paragraph 1 - page 747, right-hand column, paragraph 2	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2015/054372

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2014060904	A1	24-04-2014	CA	2888484 A1	24-04-2014
			CN	104736476 A	24-06-2015
			EP	2909138 A1	26-08-2015
			FR	2996849 A1	18-04-2014
			WO	2014060904 A1	24-04-2014

WO 2014033124	A1	06-03-2014	EP	2890555 A1	08-07-2015
			FR	2994976 A1	07-03-2014
			WO	2014033124 A1	06-03-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2015/054372

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B31/02 C08G8/22 H01G11/32 H01G11/44 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01B C08G H01G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2014/060904 A1 (HUTCHINSON [FR]) 24 avril 2014 (2014-04-24) cité dans la demande page 1, lignes 5-11 page 3, ligne 7 - page 4, ligne 9 page 5, ligne 5 - page 11, ligne 27; revendications; exemple G4 ----- -/--	1-15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
12 août 2015		24/08/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Otegui Rebollo, Juan

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2015/054372

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DAN LIU ET AL: "One-pot aqueous route to synthesize highly ordered cubic and hexagonal mesoporous carbons from resorcinol and hexamine", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 50, no. 2, 1 septembre 2011 (2011-09-01), pages 476-487, XP028331069, ISSN: 0008-6223, DOI: 10.1016/J.CARBON.2011.09.002 [extrait le 2011-09-08] cité dans la demande le document en entier -----	1-4,6
X	DAN LIU ET AL: "Simple hydrothermal synthesis of ordered mesoporous carbons from resorcinol and hexamine", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 49, no. 6, 18 janvier 2011 (2011-01-18), pages 2113-2119, XP028153278, ISSN: 0008-6223, DOI: 10.1016/J.CARBON.2011.01.047 [extrait le 2011-01-23] cité dans la demande le document en entier -----	1-4,6
X	WO 2014/033124 A1 (UNIV LORRAINE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 6 mars 2014 (2014-03-06) page 1, lignes 3-6 page 5, ligne 3 - page 23, ligne 29; revendications; exemples -----	1-4,6
A	LENGHAUS K ET AL: "Controlling carbon microporosity: the structure of carbons obtained from different phenolic resin precursors", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 40, no. 5, 1 avril 2002 (2002-04-01), pages 743-749, XP004345130, ISSN: 0008-6223, DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00194-4 abrégé page 743, colonne de droite, alinéa 2 page 746, colonne de gauche, alinéa 1 - page 747, colonne de droite, alinéa 2 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2015/054372

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014060904 A1	24-04-2014	CA 2888484 A1	24-04-2014
		CN 104736476 A	24-06-2015
		EP 2909138 A1	26-08-2015
		FR 2996849 A1	18-04-2014
		WO 2014060904 A1	24-04-2014

WO 2014033124 A1	06-03-2014	EP 2890555 A1	08-07-2015
		FR 2994976 A1	07-03-2014
		WO 2014033124 A1	06-03-2014

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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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

(72)発明者 デュフル ブリュノ

フランス国 エフー 7 7 4 3 0 シャンパーニュ シュル セーヌ リュ グラヴィル 7

(72)発明者 ソンタグ フィリップ

フランス国 エフー 7 7 2 1 0 エイボン リュ デ バス ロジュー 4 ター

Fターム(参考) 4G146 AA06 AB05 AC04A AC04B AC08A AC08B AC09A AC10A AC19B AC22B

AD21 AD23 BA13 BC03 BC23 BC33B BD13

4J032 CA16

5E078 AA01 AB01 BA12 BA23 BA66 BA67 BA70