

(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2016-505481

(P2016-505481A)

(43) 公表日 平成28年2月25日(2016.2.25)

(51) Int.Cl.

CO 1 B 31/08 (2006.01)
 HO 1 G 11/24 (2013.01)
 HO 1 G 11/84 (2013.01)
 HO 1 G 11/44 (2013.01)

F 1

CO 1 B 31/08
 HO 1 G 11/24
 HO 1 G 11/84
 HO 1 G 11/44

A

テーマコード(参考)

4 G 1 4 6
 5 E 0 7 8

(43) 公表日 平成28年2月25日(2016.2.25)

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2015-542996 (P2015-542996)
 (86) (22) 出願日 平成25年11月16日 (2013.11.16)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年7月3日 (2015.7.3)
 (86) 國際出願番号 PCT/PL2013/050030
 (87) 國際公開番号 WO2014/077714
 (87) 國際公開日 平成26年5月22日 (2014.5.22)
 (31) 優先権主張番号 P.401640
 (32) 優先日 平成24年11月16日 (2012.11.16)
 (33) 優先権主張国 ポーランド(PL)
 (31) 優先権主張番号 P.401641
 (32) 優先日 平成24年11月16日 (2012.11.16)
 (33) 優先権主張国 ポーランド(PL)

(71) 出願人 515129456
 ポリテクニカ ポズナンスカ
 ポーランド国, ピーエル-60-965
 ポズナン, ピーエル. マリー スクロドウ
 スキージュ-キュリエ 5
 (74) 代理人 100114775
 弁理士 高岡 亮一
 (74) 代理人 100121511
 弁理士 小田 直
 (74) 代理人 100191086
 弁理士 高橋 香元
 (72) 発明者 ベギン, フランコイス
 ポーランド国, ピーエル-61-695
 ポズナン, ユーエル. トカージュースキ
 ゴ 11

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】同時進行する炭化および自己賦活によるタバコ葉からの活性炭の生成およびそれにより得られた活性炭

(57) 【要約】

本発明は、不活性ガス環境において、同時進行する炭化および自己賦活によりタバコ葉から活性炭を製造する方法に関する。この新規な方法により生成された活性炭は、 $600 \sim 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、好ましくは $1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の比表面積を有し、広範囲の量のウルトラマイクロポアおよびメソポアを有し、マイクロポア容積対メソポア容積比が、最小で $3:1$ 、最大で $10:1$ 、好ましくは $4:1$ である。平均孔径(L_0)は、 $0.55 \sim 1.3 \text{ nm}$ 、好ましくは $0.8 \sim 1.2 \text{ nm}$ の範囲内であり、総細孔容積は、 $0.2 \sim 1.25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ である。本発明は、上記の特性を有する活性炭を含む電極、およびそのような電極を含む電気化学キャパシタも指す。

【選択図】図1

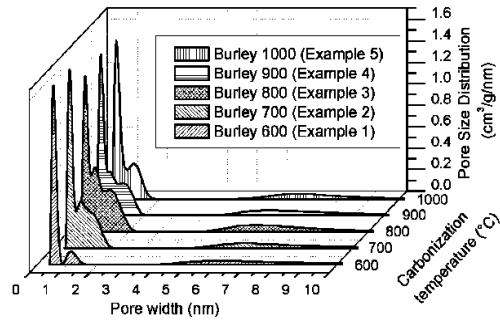


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タバコから活性炭を生成する方法であって、前記タバコ植物を乾燥させて水を完全に蒸発させ、その後、得られた乾燥塊を不活性ガス雰囲気での嫌気的条件下、550～1000、好ましくは750～850の温度で加熱することにより、同時進行する炭化および自己賦活に供し、得られた炭素中に存在する無機残渣を溶解し、前記炭素を、ろ液が7付近の一定pHに到達するまで水で更に洗浄し、その後、乾燥させて前記水を完全に蒸発させることを特徴とする、方法。

【請求項 2】

前記タバコ植物を、80～200、好ましくは105～115の範囲内の温度で乾燥させて、前記水を完全に蒸発させ、得られた乾燥塊を、好ましくは均一な粉末に粉碎し、その後、同時進行する炭化および自己賦活の工程を、好ましくは不活性ガスとしての窒素流の下で少なくとも15分間、好ましくは少なくとも60分間実施し、その後、得られた炭素中に存在する無機残渣を、無機塩基、続いて無機酸に溶解するか、または好ましくは少なくとも1種の無機酸に溶解することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記得られた炭素中に存在する前記無機残渣を、水酸化ナトリウム、続いて塩酸に溶解するか、または好ましくはフッ化水素酸および/または塩酸に溶解する、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

同時進行する炭化および自己賦活の前に、前記タバコの乾燥塊を、不活性雰囲気で400～520の温度で加熱して油性画分を蒸発させることにより、前処理することを特徴とする、請求項1～3に記載の方法。

【請求項 5】

前記得られた活性炭を更に、700～1000、好ましくは800～900の温度で少なくとも15分間、熱での後処理に供することを特徴とする、請求項1～4に記載の方法。

【請求項 6】

同時進行する炭化および自己賦活の工程に供された前記タバコ植物材料が、タバコ葉の葉身および/またはタバコ葉柄、好ましくはタバコ葉柄であることを特徴とする、請求項1～5に記載の方法。

【請求項 7】

600～2000m²g⁻¹、好ましくは1700m²g⁻¹の比表面積を有し、広範囲の量のウルトラマイクロポアおよびメソポアを有することを特徴とする、請求項1～6に記載のタバコ葉の同時進行する炭化および自己賦活により生成された活性炭であって、ミクロポア容積対メソポア容積比が少なくとも3:1、最大で10:1、好ましくは4:1であり、平均孔径(L₀)が0.55～1.3nm、好ましくは0.8～1.2nmの範囲内であり、総細孔容積が0.2～1.25cm³g⁻¹の範囲内である、活性炭。

【請求項 8】

ガス分子分離、汚染物質吸着、化学物質吸着、水素およびメタン貯蔵用、触媒の担体として、およびスタンドアロン型触媒(standalone catalyst)として、ガス、空気、水および溶媒の精製用、または電極材料としての、請求項7に記載の活性炭の使用。

【請求項 9】

請求項7に記載の活性炭を主成分として有する複合体で作製された炭素電極。

【請求項 10】

600～2000m²g⁻¹、好ましくは1700m²g⁻¹の表面積を有する前記活性炭を少なくとも65重量%、好ましくは85重量%含む複合体で作製された、請求項9に記載の炭素電極であって、前記平均孔径(L₀)が0.5～1.3nm、好ましくは0.8～1.2nmの範囲内、前記総細孔容積が0.2～1.25cm³g⁻¹の範囲内で

10

20

30

40

50

、前記マイクロポア容積対メソポア容積比が少なくとも 3 : 1 、最大で 10 : 1 、好ましくは 4 : 1 であり、前記電極の重量に対して最大 25 重量%、好ましくは 5 ~ 10 重量% の量のポリマーバインダと混合されている、炭素電極。

【請求項 1 1】

前記複合体が、追加として、カーボンブラック、またはグラフェン、またはカーボンナノチューブを、前記電極の最大 10 重量%、好ましくは 5 重量% の量で含む、請求項 9 または 10 に記載の炭素電極。

【請求項 1 2】

前記ポリマーバインダを、フッ化ポリビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、セルロースから選択することができる、請求項 9 ~ 11 に記載の炭素電極。

10

【請求項 1 3】

多孔質セバレータにより他の電極と分離され、電解質を充填したチャンバー内に置かれた、活性炭で作製された少なくとも 1 つの電極を含む電気化学キャパシタであって、前記電極が、請求項 7 に記載の活性炭を主成分として有する複合体で作製されていることを特徴とする、電気化学キャパシタ。

【請求項 1 4】

前記電極が、前記電極の重量に対して最大 25 %、好ましくは 5 ~ 10 重量% の量のポリマーバインダと混合された、65 重量%、好ましくは 85 重量% の活性炭で作製されている、請求項 1 3 に記載のキャパシタ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、同時進行する炭化および自己賦活によるタバコ葉（ニコチアナ）からの活性炭の生成、それにより生成された活性炭、ならびに自己賦活された炭素から調製された炭素電極に関する。本発明は、同時進行する炭化および自己賦活によりタバコ前駆体から生成された活性炭で作製された少なくとも 1 つの電極を含む電気化学キャパシタも提供する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

30

技術分野

用語「活性炭」（活性炭素とも呼ばれる）は、高度の多孔性および展開比表面積（developed specific surface area）を有する、炭素含有前駆体を基にして製造されたアモルファスカーボンの群を指す。これらのパラメータは、異なる炭素含有物質の熱分解と、その後の化学的または物理的工程を利用することによる賦活により得られる。活性炭は、顆粒、粉末、纖維材料、布またはモノリスの形態で得られる。活性炭は、様々な有機前駆体、つまりポリマー、ピート、石炭、果実の種、ナツツの殻、木材などから生成される。

【0 0 0 3】

所定の適用に向けた活性炭を選択する場合の主な基準は、表面の化学組成および多孔質組織（細孔容積、比表面積、孔径分布）である。多孔質組織は、3 つのタイプ、つまり孔径 2 nm 未満のマイクロポア、2 nm ~ 50 nm の孔径を有するメソポアおよび 50 nm を超える孔径を有するマクロポアに分別することができる。孔径 0.7 ~ 0.8 nm 未満のマイクロポアは、ウルトラマイクロポアと呼ばれる。

40

【0 0 0 4】

炭素質材料は全て、活性炭に変換することができるが、その工程は、外部賦活剤の使用を必要とする。最終産物の特定は、用いられる原材料の性質、賦活剤の性質および賦活工程の条件に応じて様々である。

【0 0 0 5】

活性炭の伝統的生成は、2 つの基本的ステップ、つまり第一の、無酸素雰囲気下、80

50

0 未満の温度での構造要素の炭素中に有する前駆体の炭化と、第二の、あらかじめ炭化された生成物の賦活と、を必要とする。第二のステップの間に、あらかじめ炭化された材料の細孔が開いて、新たな細孔が生成される。

【0006】

前駆体および賦活条件に応じて、活性炭は、異なる多孔質組織および異なる表面官能基を有することができ、両者が異なる物理化学的特性を担う。

【0007】

一般に、公知の賦活工程は、2つの主なタイプ、つまり化学的賦活および物理的賦活に群分けすることができる。リン酸を用いる化学的賦活工程において、原材料である前駆体の賦活は、酸の含浸後に実施される。他の化学的賦活剤、例えば水酸化カリウムの場合、化学剤が、前炭化された前駆体と混合され、それにより化学的に賦活される。炭化された前駆体の物理的賦活は、一般に、適切な酸化ガス、例えば蒸気、二酸化炭素、空気またはこれらの気体の混合物の存在下で実施される。

10

【0008】

しかし自己賦活と呼ばれる近年開発された新規なタイプは、同様にその賦活方法論に含めることができ、その操作は、適切な原材料の選択に依存する。自己賦活において、原材料の炭化および賦活工程は、同時に、そして自動的に起こり、そのため化学的または物理的賦活の第二相が不要である。しかし自己賦活工程を実行する能力は、前駆体（植物材料、植物からの抽出物および賦活工程において活性部分を取り出し得る元素を含む物質）の化学組成および炭化の間に発生する物質のタイプに依存する。自己賦活の前駆体の能力を決定する化合物は通常、天然に原子レベルで存在する周期表の第IおよびII族元素、例えばLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Ba、Srの誘導体、例えば海藻中に生じ、埋設材料の構造体に組み込まれるアルギン酸ナトリウムである。

20

【0009】

活性炭は、広範囲に、即ち（i.a.）、ガス分子分離、飲用水、廃水および空気の精製、汚染物質吸着、化学物質吸着、水素およびメタン貯蔵用、触媒の担体として、またはスタンドアロン型触媒（standalone catalyst）として用いられる。それは、脱色、臭気の除去、化学物質の除去および飲用水の解毒に用いられる。活性炭は、溶媒の回収、居住地域の空気精製、食品および化学品業界において、多くの化学製品の精製に、そして気体の精製にも用いられる。それは、例えば金および銀の回収など、湿式精錬においても用いられる。加えてそれは、ヒト用の薬品中で、細菌培地用に、毒物の解毒に、血液の精製に、毒性物質の吸収体として、用いられる。

30

【0010】

活性炭は、電気化学キャパシタにおけるエネルギー貯蔵のための優れた電極材料である。電気化学キャパシタは、更に電気二重層キャパシタ、スーパーキャパシタまたはウルトラキャパシタとも称される。電気化学キャパシタ電極は通常、電極の電導率を上昇させるように設計された2または3つの材料、即ち多孔質活性炭粉末およびバインダ、そして場合により良好な電導率を有する充填材の複合体から作製される。

30

【0011】

電気化学キャパシタは、電解質に浸漬され、イオンに浸透性の多孔質セパレータにより分離された2つの電極から作製される。そのシステムは、特別に設計されたコンテナにより外部環境から保護されている。スーパーキャパシタの電極に多孔質活性炭を使用することで、電極の表面積が増加し、実質的により大きなキャパシタンスが得られる。より高いキャパシタンスの獲得は、炭素電極材料の適切な孔径分布によっても促される。活性炭の孔径は、電解質イオンの径に適合させなければならず、そのため任意の特定電解質のサイズを最適化することが重要となる。電極を構成する活性炭の比表面積は、一般に、600~2000m²g⁻¹の範囲内である。

40

【0012】

電気化学キャパシタは、誘電体キャパシタよりも高いエネルギー密度を、そして電池よりも高い出力密度を提供する。それらは、秒または分などの短時間で数パルスのエネルギー

50

ーを必要とする適用例では特に有用となる。それらは、車、バス、列車、飛行機の非常扉および脱出スライド、UPS、変電所、クレーン、エレベータ、風力発電所ならびに太陽光発電所などにおけるエネルギーの貯蔵および送達用に用いることができる。

【0013】

背景技術

タバコから活性炭を生成する公知の方法では、オープンおよび／またはマイクロ波反応器を使用する。そのような工程は、前炭化されたタバコ葉柄の物理的賦活法を記載する特許出願：中国特許第101508434号および同第101508435号に記載されている。

【0014】

特許出願の中国特許第1669917号には、マイクロ波反応器内での蒸気を用いたタバコ廃棄物の賦活法が示されている。

【0015】

特許出願の中国特許第1669918号には、マイクロ波反応器での水酸化カリウムを用いたタバコ葉柄の賦活方法が示されている。

【0016】

特許出願の中国特許第1669919号には、マイクロ波反応器で、最初はリン酸により、そしてその後、水酸化カリウムによりタバコ葉柄を賦活することが示されている。

【0017】

特許出願の中国特許第101407323号には、オープンでの水酸化カリウムによるタバコ葉柄の賦活方法が開示されている。

【0018】

特許出願の中国特許第1821071号では、タバコの茎（stalks）を賦活するのに用いられる装置および工程の記載が参照されている。しかし、賦活工程そのものについての情報は、全く提供されていない。

【0019】

特許出願の中国特許第1362359号には、マイクロ波反応器での塩化亜鉛によるタバコ廃棄物の賦活方法が示されている。

【0020】

特許出願の中国特許第103121682号には、賦活剤による粉碎タバコ葉柄の含浸と、その後のオープンでの賦活の方法が記載されている。

【0021】

特許出願の中国特許第102992321号には、有機酸溶液による粉碎タバコ葉柄の含浸と、それに続くオープンでの賦活の方法が記載されている。

【0022】

特許出願の中国特許第102311113号には、タバコ葉柄から生成された活性炭で作製されたスーパーキャパシタ用電極の製造方法が記載されている。その活性炭は、タバコ葉柄をアルカリ炭酸塩溶液で含浸し、その後、炭化することにより調製される。

【0023】

更に、二段階工程（炭化と、その後の物理的または化学的賦活）でタバコから生成される活性炭が、以下の発行物に記載されている：

蒸気によるタバコ廃棄物の賦活工程が記載された、H. Xia, J. Peng, L. Zhang, X. Tu, X. Ma, J. Tu, "Study on the preparation of granular activated carbon from tobacco stems activation by steam", Lizi Jiaohuan Yu Xifu/Ion Exchange and Adsorption, 23 (2007) 112-118;

マイクロ波反応器での水酸化カリウムによるタバコ廃棄物賦活の工程が開示された、L. Yang, H. Yi, X. Tang, Q. Yu, Z. Ye, H. Deng, Effect of carbonization temperature

10

20

30

40

50

e on the textural and phosphine adsorption properties of activated carbon from tobacco stems, *Fresenius Environmental Bulletin*, 20 (2011) 405-410;

オープンでの水酸化カリウムによるタバコ廃棄物賦活の工程が開示された、L. B. Zhang, J. H. Peng, N. Li, H. Y. Xia, W. Li, W. W. Qu, X. Y. Zhu, "Carbonization process in preparation of activated carbon from tobacco stems with KOH-activation", *Huaxue Gongcheng / Chemical Engineering* (中国), 37 (2009) 59-62であるが、発行物: L. B. Zhang, J. H. Peng, H. Y. Xia, N. Li, W. Li, W. W. Qu, X. Y. Zhu, "Research on preparation of high specific surface area activated carbon from tobacco stem by microwave heating", *Wuhan Ligong Daxue Xuebao, Journal of Wuhan University of Technology*, 30 (2008) 76-79には、マイクロ波反応器での水酸化カリウムによるタバコ廃棄物賦活の工程が提供されている。10

【0024】

発行物: L. B. Zhang, J. H. Peng, H. Y. Xia, W. Li, W. W. Qu, X. Y. Zhu, "Preparation of high specific surface area activated carbon from tobacco stem with potassium carbonate activation by microwave heating", *Gongneng Cailiao, Journal of Functional Materials*, 39 (2008) 136-138には、マイクロ波反応器での炭酸カリウムによるタバコ葉柄賦活の工程が示されている。20

【0025】

これらの文書の全てで、概して高温でエネルギー消費型の非環境保護的な二段階の、タバコからの活性炭生成が明らかにされている。30

【0026】

加えて、発行物: X. Xia, H. Liu, L. Shi, Y. He, "Tobacco Stem-Based Activated Carbons for High Performance Supercapacitors", *Journal of Materials Engineering and Performance*, (2011) 1 - 6には、マイクロ波反応器での水酸化カリウムによるタバコ廃棄物の賦活の例が記載されている。40

【0027】

スーパーキャパシタにおけるタバコからの活性炭の使用が、以下の発行物に記載されている:

【0028】

特許出願である中国特許第102311113号には、タバコの茎から生成された活性炭を用いたスーパーキャパシタ用電極の製造方法が記載されている。加えて、上述の発行物: X. Xia, H. Liu, L. Shi, Y. He, "Tobacco Stem-Based Activated Carbons for High Performance Supercapacitors", *Journal of Materials Engineering and Performance* (2011) 1 - 6には、マイクロ波反応器で水酸化カリウムにより賦活されたタバコ活性炭の電気化学キャパシタでの使用が記載されている。50

【0029】

プラント基質としての海藻の自己賦活が開示される、特許出願の米国特許出願第2009052117 A1号に、自己賦活工程が記載されている。

【0030】

加えて、以下の科学発行物には、海藻または海藻バイオポリマーからの自己賦活炭素の製造、およびスーパーキャパシタでのそれらの適用が記載されている：

E. Raymundo-Pinero, F. Leroux, and F. Beguin, "A High-Performance Carbon for Supercapacitors Obtained by Carbonization of a Seaweed Biopolymer" *Adv. Mater.*, 18 (2006) 1877-1882; 10

E. Raymundo-Pinero, M. Cadek, and F. Beguin, "Tuning Carbon Materials for Supercapacitors by Direct Pyrolysis of Seaweeds", *Adv. Funct. Mater.*, 19 (2009) 1-8;

M.P. Bichat, E. Raymundo-Pinero, F. Beguin, "High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte", *Carbon*, 48 (2010) 4351-4361 20

。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0031】

本発明の目的は、自己賦活工程により、タバコ葉から非常に良好な性能特性の活性炭を生成するための簡単で環境にやさしく安価な方法を提供することである。

【0032】

発明の概要

本発明の対象は、タバコから活性炭を生成する方法であって、タバコ植物を乾燥させて水を完全に蒸発させ、その後、得られた乾燥塊を不活性ガス雰囲気での嫌気的条件下、550～1000、好ましくは750～850の温度で加熱することにより、同時進行する炭化および自己賦活に供する、方法である。得られた炭素中に存在する無機残渣を溶解し、炭素を、ろ液が7付近の一定pHに達するまで水で更に洗浄し、その後、乾燥させて水を完全に蒸発させる。 30

【課題を解決するための手段】

【0033】

好ましくはタバコ植物を、80～200、好ましくは105～115の範囲内の温度で乾燥させて、水を完全に蒸発させ、得られた乾燥塊を、好ましくは均一な粉末に粉碎し、その後、同時進行する炭化および自己賦活の工程を、好ましくは不活性ガスとして窒素流の下で少なくとも15分間、好ましくは少なくとも60分間実施し、その後、得られた炭素中に存在する無機残渣を、無機塩基、続いて無機酸に溶解するか、または好ましくは少なくとも1種の無機酸に溶解する。好ましくは、得られた炭素中に存在する無機残渣を、水酸化ナトリウム、続いて塩酸に溶解するか、または好ましくはフッ化水素酸および/または塩酸に溶解する。 40

【0034】

別の好ましい実施形態において、同時進行する炭化および自己賦活の前に、タバコの乾燥塊を、不活性雰囲気で400～520の温度で加熱して油性画分を蒸発させることにより、前処理する。

【0035】

その工程の別の好ましい実施形態において、得られた活性炭（精製および乾燥済み）を更に、中性雰囲気下、700～1000、好ましくは800～900の温度で少なく

30

40

50

とも15分間、熱での後処理に供して、表面官能性を排除し、構造的／組織的再構成を誘発して、電導率の上昇を可能にする。これは、そのようにして賦活されたスーパー・キャパシタ電極用活性炭の適用に特に有利である。

【0036】

同時進行する炭化および自己賦活の工程を受けた植物材料は、好ましくはタバコ葉の葉身および／またはタバコ葉の中肋（主脈）（以後、葉柄または単に柄と称する）である。

【0037】

本発明の対象は、 $600 \sim 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、好ましくは $1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の比表面積、広範囲の量のウルトラマイクロポアおよびメソポアを有し、少なくとも3:1、最大で10:1、好ましくは4:1のメソポア容積対マイクロポア容積比、 $0.55 \sim 1.3 \text{ nm}$ 、好ましくは $0.8 \sim 1.2 \text{ nm}$ の平均孔径（ L_0 ）、および $0.2 \sim 1.25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ の総細孔容積を有する、先に記載された通りタバコ葉の、同時進行する炭化および自己賦活により生成された活性炭である。

【0038】

先の工程で得られた活性炭は、ガス分子分離、汚染物質吸着、化学物質吸着のため、水素およびメタン貯蔵のため、触媒の担体として、スタンドアロン型触媒として、気体、空気水および溶媒の精製のため、ならびに電極材料として用いることができる。

【0039】

本発明は、先に記載された、同時進行する炭化および自己賦活によりタバコから生成される活性炭を主成分として有する複合体で作製された炭素電極も含む。

【0040】

該炭素電極は、 $600 \sim 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、好ましくは $1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の表面積を有する活性炭を少なくとも65重量%、好ましくは85重量%含む複合体で作製され、平均孔径（ L_0 ）が $0.55 \sim 1.3 \text{ nm}$ 、好ましくは $0.8 \sim 1.2 \text{ nm}$ の範囲内、総細孔容積が $0.2 \sim 1.25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ の範囲内で、マイクロポア容積対メソポア容積比が少なくとも3:1、最大で10:1、好ましくは4:1であり、電極の重量に対して最大25重量%、好ましくは5～10重量%の量のポリマーバインダと混合されている。

【0041】

場合により該複合体は、追加として、カーボンブラック、またはグラフェン、またはカーボンナノチューブを、電極の最大10重量%、好ましくは5重量%の量で含む。

【0042】

電極中のポリマーバインダは、フッ化ポリビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウムおよびセルロースから選択することができる。

【0043】

本発明は、多孔質セパレータにより他の電極と分離され、電解質が充填されたチャンバー内に配置された、活性炭で作製された少なくとも1つの電極を含む電気化学キャパシタであって、ここで電極が、同時進行する炭化および自己賦活の工程でタバコ葉から生成された活性炭を主成分として有する複合体で作製されている、電気化学キャパシタも指す。キャパシタにおいて、電極は、電極の重量に対して最大25%、好ましくは5～10重量%の量のポリマーバインダと混合された、好ましくは65重量%、より好ましくは85重量%の活性炭で作製されている。

【0044】

本発明による解決法は、容易に入手でき、一般的で安価な基質であるタバコからの活性炭の生成を可能にし、同時にタバコ植物の廃棄物、即ち、葉柄、ならびに二流および三流品質の葉の使用を可能にすることにより、有益な技術的および経済的効果をもたらす。提案された方法は、基質構造の賦活を分子レベルで促進する化合物の天然の存在に基づいて、炭化工程が自己賦活と同時に実施されるため、簡単でエネルギー効率がよい。

【0045】

請求された工程で得られた活性炭は、高温安定性および電気化学的安定性を有し、この

10

20

30

40

40

50

ため広範囲での適用を有する。

【0046】

本発明により工程から得られる活性炭は、高い多孔性および大きな比表面積を有する。600～700の温度で生成された活性炭は、ほとんど独占的にウルトラマイクロポア、即ち0.7～0.8nm未満の径の細孔を含む組織を特徴とし、窒素、酸素などの様々なガスの分離、メタン、水素などの吸着に分子ふるいとして用いることができるが、800～1000の高温で生成された活性炭は、0.8～1.2nmの径を有するマイクロポア、および少量のメソポア、即ち2～50nm径を有する細孔の存在を特徴とする。そのような炭素は、電気化学キャパシタ中での使用に最適である。

10

【発明の効果】

【0047】

本発明による活性炭の用途としては、工業用化学品および溶媒の分離も挙げられる。加えて医薬および食品業界において、異なる種類の混入物質および有害化合物を含む液体の精製に適用可能である。

【0048】

高純度を有する該活性炭は、薬品および触媒中で用いることができ、より低純度の活性炭は、空気および廃水の精製に用いることができる。

【0049】

該活性炭は、触媒の支持体としても、またはスタンダロン型活性触媒としても適用することができる。

20

【0050】

本発明により得られた活性炭は、固定系または移動系において用いられる電気化学キャパシタのための電極材料も提供することができ、その場合、高いエネルギーおよび出力密度が必要となる。

【0051】

電気化学キャパシタにおいて用いられる、タバコ葉からの先に記載された活性炭で作製された電極は、有益な技術的および経済的效果、特にキャパシタンスの有意な増加を得ることができる。工程パラメータの適切な選択により、本来の細孔組織および表面官能性の生成物を、生成される電気化学キャパシタ中の特定の適用に向けて適宜、最適化させることができる。請求された工程でタバコ葉から得られ、電気化学キャパシタの電極中で用いられる活性炭は、全ての電解質、即ち、有機性、酸性、塩基性、中性およびイオン性液体中で高いキャパシタンスおよび非常に良好な電荷伝搬を有する。活性炭を生成する請求された方法は、同時に、簡便性および低いエネルギー要件のため、費用効果がある。

30

【0052】

本発明により得られるタバコ葉の活性炭を基にして製造された電気化学キャパシタは、蓄電池と一緒に用いることができ、それらは、例えば電気自動車の加速の間のエネルギー消費の増加など、デバイスの適正な機能に必要となる即時エネルギー要件のギャップを埋める。それらは、車、バス、列車、飛行機の非常扉および脱出スライド、UPS、変電所、クレーン、エレベータ、風力発電所ならびに太陽光発電所などにおけるエネルギーの貯蔵および回生に用いることができる。

40

【0053】

好ましい実施形態における本発明を、図面で示す。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】様々な温度で炭化した、バーレイタバコ葉柄から実施例1～5で得られた活性炭の2D-NLDFT法を利用した孔径分布(PSD)を示す。

50

【図2】実施例1～5で得られたバーレイ炭素の、BET比表面積および平均孔径(L_0)と炭化温度の対比を示す。

【図3】実施例6～10において得られた活性炭の、2D-NLDFT法を利用した孔径分布(PSD)を示す。

【図4】一定範囲のバーレイ炭素から600～1000で作製された電極により、実施例11～25で得られた2種の電極スーパー・キャパシタについて、1mol·L⁻¹のLi₂SO₄（最大1.6V）、アセトニトリル中1mol·L⁻¹TEABF₄（最大2.3V）および1mol·L⁻¹H₂SO₄（最大0.8V）の電極における定電流（0.2A·g⁻¹）充／放電により得られる、1電極での活性炭1グラムあたりのキャパシタンス値と炭化温度との対比を示す。

【図5】一定範囲のバーレイ炭素で作製された電極により、実施例11、14、17、20、23で得られた2種の電極スーパー・キャパシタについて、1mol·L⁻¹のLi₂SO₄（様々な電圧限界まで）中の定電流（0.2A·g⁻¹）充／放電により得られる、1電極での活性炭1グラムあたりのキャパシタンス値を示す。

【図6】用いられた電解質の関数として、本発明の活性炭を含む電極により構築された、実施例21、26および27のスーパー・キャパシタを利用したサイクリックボルタンモグラムを示す。

【発明を実施するための形態】

【0055】

発明を実施するための最良の態様

本発明は、以下の実施例により示す。

【0056】

実施例1

600の熱分解温度でのバーレイタバコ葉柄からの活性炭の製造

タバコ葉柄を、一定重量に達するまで110で12時間乾燥させた。乾燥塊を粉碎して、均一な粉末を得た。4g量の粉末を、流速100m1分⁻¹の窒素下で煙管炉内のるつぼに入れた。温度を10分⁻¹で上昇させて、最終的な熱分解温度を600に設定し、1時間保持した。調製されたままの炭素を、過剰の40%フッ化水素酸溶液、その後、酸を除去するための蒸留水、そしてその後、過剰の20%塩酸溶液、更にろ液のpHが7に近似するまで蒸留水で、逐次洗浄した。試料を110（±5）の温度の空気中で乾燥させ、その後、水が完全に蒸発するまで減圧下の炉で110（±5）で12時間乾燥させた。得られた生成物は、黒色粉末であった。

【0057】

生成物の多孔質組織を、-196での窒素吸着により決定した。孔径分布は、Jagie11o J, Olivier JP, "2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation", Carbon 55 (2013) 70-80に記載された2D-NLDFT理論を利用して計算した。

【0058】

平均孔径（L0）は、デュビニン・ラドシュケビッチ式により計算した。

【0059】

活性炭の表面官能性を、放出されたガスの熱重量分析（TGA）および質量分析（MS）を組み合わせた温度プログラム脱離法（TPD）により検討した。950での総重量損失、CO₂、CO、H₂Oとして放出されたガスの量、および放出された全ての酸素を、TPD分析から計算した。

【0060】

C、H、N、O元素の重量%を、元素分析により決定した。

【0061】

様々な分析の結果を、表1、図1および図2に示す。

【0062】

実施例2

700の熱分解温度でバーレイタバコ葉柄から活性炭を製造する方法。炭化温度は別として、他の条件は全て、実施例1に示されたものと同様であった。

10

20

30

40

50

【0063】

様々な分析の結果を、表1、図1および図2に示す。

【0064】

実施例3

800 の熱分解温度でバーレイタバコ葉柄から活性炭を製造する方法。炭化温度は別として、他の条件は全て、実施例1に示されたものと同様であった。

【0065】

様々な分析の結果を、表1、図1および図2に示す。

【0066】

実施例4

900 の熱分解温度でバーレイタバコ葉柄から活性炭を製造する方法。炭化温度は別として、他の条件は全て、実施例1に示されたものと同様であった。

10

【0067】

様々な分析の結果を、表1、図1および図2に示す。

【0068】

実施例5

1000 の熱分解温度でバーレイタバコ葉柄から活性炭を製造する方法。炭化温度は別として、他の条件は全て、実施例1に示されたものと同様であった。

【0069】

様々な分析の結果を、表1、図1および図2に示す。

20

【0070】

実施例6

900 の熱分解温度で3時間、バーレイタバコ葉柄から活性炭を製造する方法。炭化的温度および時間は別として、他の条件は全て、実施例1に示されたものと同様であった。

【0071】

様々な分析の結果を、表1および図3に示す。

【0072】

実施例7

900 の熱分解温度でゴールデンバージニアタバコ葉柄から活性炭を製造する方法。前駆体は別として、他の条件は全て、実施例4に示されたものと同様であった。

30

【0073】

様々な分析の結果を、表1および図3に示す。

【0074】

実施例8

600 の熱分解温度でコネチカットタバコ葉（葉柄および葉身）から活性炭を製造する方法。前駆体は別として、他の条件は全て、実施例1に示されたものと同様であった。

【0075】

様々な分析の結果を、表1および図3に示す。

【0076】

実施例9

520 および800 の2つの高温ステップでバーレイタバコ葉柄から活性炭を生成する方法（バーレイ520/800）

40

タバコ葉柄を、一定重量に達するまで110 で12時間乾燥させた。乾燥塊を粉碎して、均一な粉末を得た。60g量の調製された試料を、流速20m1h⁻¹の窒素下のマッフル炉に入れた。温度を5 分⁻¹で上昇させて、520 に到達させ、2時間保持した。そのようにして調製された炭素を、流速30m1h⁻¹の窒素下の煙管炉内で更に炭化した。温度を5 分⁻¹で上昇させて、最終的な温度を800 に設定して、1時間保持した。調製されたままの炭素を、過剰の40%フッ化水素酸溶液、その後、酸を除去するための蒸留水、そしてその後、過剰の20%塩酸溶液、更にろ液のpHが7に近似する

50

まで蒸留水で、逐次洗浄した。試料を 110 (± 5) の温度の空気中で乾燥させ、その後、水が完全に蒸発するまで減圧下の炉で 110 (± 5) で乾燥させた。

【 0077 】

実施された分析の結果を、表 1 および図 3 に示す。

【 0078 】

実施例 10

酸浸出後の 800 の温度での後処理を伴う、800 の温度でのバーレイタバコからの活性炭の生成 (バーレイ 800 - 800)

製造条件は全て、実施例 3 に示されたものと同じであった。実施例 3 に示された通り調製された生成物を、更に、流速 100 ml 分⁻¹ の窒素下の煙管炉に入れた。温度を 10 分⁻¹ で上昇させて、最終的な熱分解温度を 800 に設定し、1 時間保持した。後処理の後、試料は、更なる分析または適用を受けることができた。

【 0079 】

実施された分析の結果を、表 1 および図 3 に示す。

【 0080 】

活性炭製造の様々な段階での、葉柄および葉身の第 I および II 族元素の重量 % を、表 2 に示す。

【 0081 】

表 1 は、活性炭製造のパラメータと、77 K での窒素吸着、質量分析と組み合わせた熱重量分析 (TG + MS) および元素分析から得られた結果を示す。

10

20

【表1】

活性炭製造のパラメータ										77 Kでの窒素吸着						質量分析と組み合わせた熱重量分析 (TG+MS)						元素分析			
実施例番号	タバコの種類	植物の部分	熱分解温度	熱分解時間	熱分解時間	S _{BET}	V _{total}	V _{micro} <2nm	V _{meso} 2-50 nm	L ₀ (平均孔径)	重量損失 _{950 °C}	CO ₂ _{950 °C}	CO _{950 °C}	H ₂ O _{950 °C}	O _{950 °C}	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	元素分析			
実施例1	バーレイ	柄	600	1	810	0.537	0.423	0.114	0.670	16.8	1482	3968	527	12	15.9	3.39	73.67								
実施例2	バーレイ	柄	700	1	1500	0.867	0.671	0.137	1.074	15.8	715	605	427	3.9	7.99	3.4	81.76								
実施例3	バーレイ	柄	800	1	1749	1.057	0.787	0.193	1.217	10.9	440	598	416	3	6.89	2.95	81.11								
実施例4	バーレイ	柄	900	1	1437	0.857	0.708	0.149	1.050	10.6	1795	785	1139	8.8	4.96	2.01	84.57								
実施例5	バーレイ	柄	1000	1	1281	0.762	0.576	0.123	0.966	7.3	608	667	298	3.5	4.08	0.81	89.72								
実施例6	バーレイ	柄	900	3	1504	0.971	0.669	0.212	1.084	7.8	499	775	578	3.8	3.92	1.18	90.32								
実施例7	ゴージニン	柄	900	1	1137	0.580	0.445	0.135	0.80	9.2	647	1028	534	4.6	5.6	1.64	82.46								
実施例8	コネチカット柄 &葉身		600	1	609	0.279	0.241	0.038	0.58	21.0	1042	2719	1152	9.5	17.7	5.35	69.04								
実施例9	バーレイ	柄	520/800	1	946	0.574	0.430	0.091	0.62	13.5	1323	1413	762	7.7											
実施例10	バーレイ	柄	800-800	1	1651	0.926	0.731	0.166	1.268	7.1	732	1133	223	4.5	1.94	2.33	91.95								

表2は、活性炭製造の様々な段階でのバーレイタバコ前駆体中の第IおよびII族元素の質量%を示す。

【表2】

炭素試料	(a) バーレイ葉柄	(b) バーレイ葉の葉身	(c) バーレイ 800 洗浄なし	(d) HFとH Clで洗 浄後のバ ーレイ 800	(e) HFのみ で洗浄後 のバーレ イ800	(f) HClのみ での洗 浄後のバ ーレイ8 00	(g) HFと HClで 洗浄後 800°Cで 後処理した バーレイ 800
元素	%	%	%	%	%	%	%
Ca	3.97	5.48	10.01	0.0472	17.1	0.107	0.0452
K	7.16	3.17	18.4	0.0211	0.307	0.048	0.02287
Mg	0.493	0.58	0.85	0.0053	1.107	0.04613	0.00537
Na	0.0058	0.0053	0.13	0.0049	0.02	0.00137	0.0062

【0083】

炭素は全て(c～g)、葉柄の前駆体(a)から得られる。パーセント値は、試料の重量に関するものである。前駆体(b)および炭素(e～f)は、それぞれ葉身と葉柄とで元素組成を比較するため、そして炭素洗浄の方法論のために導入される。これらの実施例から、葉柄を逐次、HFおよびHClと共に使用して第IおよびII族元素を除去することで、スーパー・キャパシタの活性炭に必要な純度が得られることが立証される。

【0084】

実施例11

水性硫酸リチウム電解質と、600の温度で炭化されたバーレイタバコからの活性炭に基づく電極と、による電気化学キャパシタの製造

電気化学キャパシタの電極を、実施例1に記載されたバーレイタバコから600で形成された85重量%の活性炭と、10重量%フッ化ポリビニリデンと、良好な電気伝導度を有する5重量%カーボンブラックと、からなる複合体から作製する。

【0085】

電極は、水圧プレスで圧縮することにより、10mm径、約10mg重量および約0.3mm厚のペレットの形態で作製した。こうして調製された2つの同一の電極を、ガラス繊維セパレータで分離して、1mol·L⁻¹硫酸リチウムを充填した密閉容器内の2つの電流コレクタの間に置いた。キャパシタを、1.6Vまでの定電流で充/放電し、134Fg⁻¹の高いキャパシタを、定電流放電により決定した。実施例11～27の全てを通して、キャパシタンス値は、1つの電極内の活性炭1グラムあたりのファラッド(F·g⁻¹)で表した。

【0086】

定電流充/放電の結果を、図4および5に示して、他の実施例と比較している。

【0087】

実施例12～27

異なる電解質と、様々な温度で炭化されたバーレイタバコまたはコネチカットタバコからの活性炭に基づく電極とを用いた電気化学キャパシタ

以下の実施例において、炭素の製造条件は全て、実施例1に示されたものと同様であった。唯一の変動するパラメータは、熱分解温度であった。その上、キャパシタを、各実施例に合わせて、電極材料としての異なる炭素と3種の異なる電解質とを用いて、実施例11により組み立てた。アセトニトリル中のTEABF₄の電解質の場合、アルゴン雰囲気下、グローブボックス内で組み立てを実現した。表3にスーパー・キャパシタの各具体的な

施例の変数データを示す：

【表3】

実施例11～27の変数データ

実施例番号	電気化学キャパシタにおいて用いられる炭素のタイプ	熱分解温度	電気化学キャパシタにおいて用いられる電解質
11	実施例1のバーレイ	600	$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$
12	実施例1のバーレイ	600	アセトニトリル中 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ TEABF}_4$
13	実施例1のバーレイ	600	$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$
14	実施例2のバーレイ	700	$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$
15	実施例2のバーレイ	700	アセトニトリル中 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ TEABF}_4$
16	実施例2のバーレイ	700	$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$
17	実施例3のバーレイ	800	$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$
18	実施例3のバーレイ	800	アセトニトリル中 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ TEABF}_4$
19	実施例3のバーレイ	800	$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$

10

20

30

20	実施例4のバーレイ	900	$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$
21	実施例4のバーレイ	900	アセトニトリル中 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ TEABF}_4$
22	実施例4のバーレイ	900	$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$
23	実施例5のバーレイ	1000	$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$
24	実施例5のバーレイ	1000	アセトニトリル中 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ TEABF}_4$
25	実施例5のバーレイ	1000	$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$
26	実施例8のコネチカット	600	$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$
27	実施例10のバーレイ	800-800	$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$

【0088】

実施例11～25のキャパシタンスの結果を、図4に示す。

【0089】

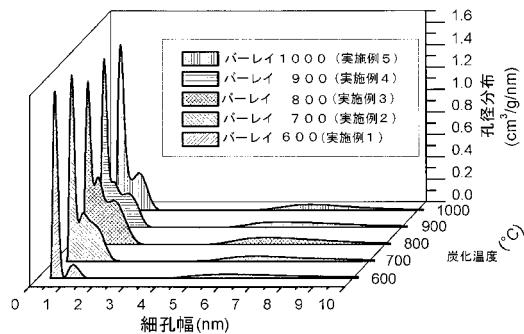
実施例11、14、17、20および23のキャパシタンスの結果を、図5に示す。

【0090】

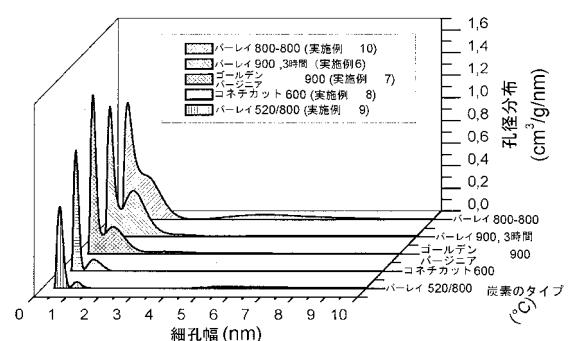
実施例21、26および27のサイクリックボルタンメトリー曲線を、図6に示す。

40

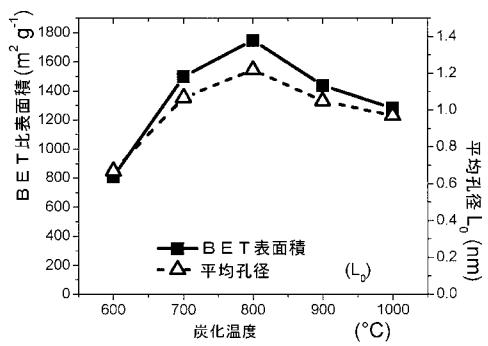
【図1】



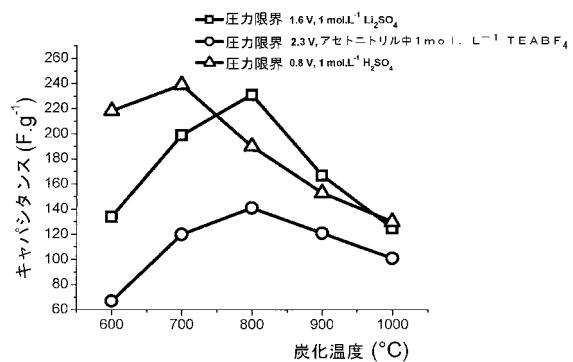
【図3】



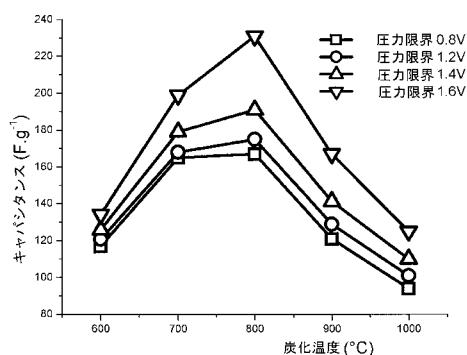
【図2】



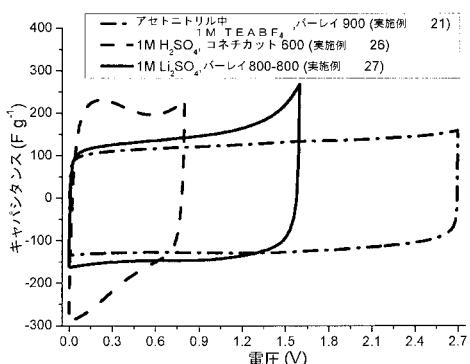
【図4】



【図5】



【図6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/PL2013/050030									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B31/08 B01J20/20 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 B01J											
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, INSPEC, COMPENDEX											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">RUIZ V ET AL: "Effect of the thermal treatment of carbon-based electrodes on the electrochemical performance of supercapacitors", JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY AND INTERFACIAL ELECTROCHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 618, no. 1-2, 4 March 2008 (2008-03-04), pages 17-23, XP022692382, ISSN: 0022-0728, DOI: 10.1016/J.JELECHEM.2008.02.016 [retrieved on 2008-03-04]</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">7-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">"Preparation of the active materials and electrodes"; "Electrochemical behaviour"; table 2 ----- -/-</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	RUIZ V ET AL: "Effect of the thermal treatment of carbon-based electrodes on the electrochemical performance of supercapacitors", JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY AND INTERFACIAL ELECTROCHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 618, no. 1-2, 4 March 2008 (2008-03-04), pages 17-23, XP022692382, ISSN: 0022-0728, DOI: 10.1016/J.JELECHEM.2008.02.016 [retrieved on 2008-03-04]	7-14	A	"Preparation of the active materials and electrodes"; "Electrochemical behaviour"; table 2 ----- -/-	1-6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	RUIZ V ET AL: "Effect of the thermal treatment of carbon-based electrodes on the electrochemical performance of supercapacitors", JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY AND INTERFACIAL ELECTROCHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 618, no. 1-2, 4 March 2008 (2008-03-04), pages 17-23, XP022692382, ISSN: 0022-0728, DOI: 10.1016/J.JELECHEM.2008.02.016 [retrieved on 2008-03-04]	7-14									
A	"Preparation of the active materials and electrodes"; "Electrochemical behaviour"; table 2 ----- -/-	1-6									
<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											
Date of the actual completion of the international search 10 March 2014		Date of mailing of the international search report 28/03/2014									
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 Marucci, Alessandra									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/PL2013/050030

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/152038 A1 (BANDOSZ TERESA J [US]) 17 June 2010 (2010-06-17) paragraph [0130]; example 10; tables 23-24-25 -----	1-6
A	CN 1 669 918 A (UNIV KUNMING SCIENCE & TECH [CN]) 21 September 2005 (2005-09-21) cited in the application abstract -----	7-14
A	US 2009/052117 A1 (CADEK MARTIN [DE] ET AL) 26 February 2009 (2009-02-26) cited in the application claims -----	1-14
A	CN 100 396 607 C (CHUXIONG TOBACCO REBAKING CO L [CN]) 25 June 2008 (2008-06-25) abstract -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/PL2013/050030

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2010152038	A1 17-06-2010	AU 2006287450	A1 15-03-2007	
		BR P10617033	A2 12-07-2011	
		CA 2621621	A1 15-03-2007	
		CN 101505855	A 12-08-2009	
		EP 1922138	A2 21-05-2008	
		JP 2009508666	A 05-03-2009	
		JP 2013066890	A 18-04-2013	
		KR 20080057263	A 24-06-2008	
		KR 20130102115	A 16-09-2013	
		US 2007113736	A1 24-05-2007	
		US 2010152038	A1 17-06-2010	
		US 2013102456	A1 25-04-2013	
		WO 2007030677	A2 15-03-2007	
<hr/>				
CN 1669918	A 21-09-2005	NONE		
<hr/>				
US 2009052117	A1 26-02-2009	CA 2637269	A1 09-08-2007	
		CN 101378987	A 04-03-2009	
		EP 1981812	A1 22-10-2008	
		JP 5124482	B2 23-01-2013	
		JP 2009525247	A 09-07-2009	
		US 2009052117	A1 26-02-2009	
		WO 2007088163	A1 09-08-2007	
<hr/>				
CN 100396607	C 25-06-2008	NONE		
<hr/>				

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,R,S,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,H,R,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,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 フラッコヴィアク , エルズビータ

ポーランド国 , ピーエル 6 1 6 9 5 ポズナン , ユーエル . トカージュースキーゴ 1 1

(72)発明者 クレスズィク , ピオト

ポーランド国 , ピーエル 5 7 2 0 0 ザブコヴィス スラスキー , ユーエル . ジャズナ 3 4

/ 6

F ターム(参考) 4G146 AA06 AB01 AC04A AC04B AC05A AC05B AC08A AC08B AC09A AC09B
AC27B AD23 AD28 AD32 AD33 AD35 BA31 BB03 BB06 BB07
BC03 BC07 BC32A BC33A BC33B BC34A BC34B BC37A BC37B BD06
BD16 BD18 CA01 CA11 CA16 CB11
5E078 AA01 AA02 AB01 BA13 BA15 BA44 BA47 BA53 BA63 BA65
BA66 BA67 BA70 BB02 BB03 BB05 BB07 BB09 BB12 BB14