

(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2017-536702

(P2017-536702A)

(43) 公表日 平成29年12月7日 (2017. 12. 7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 G 11/44 (2013. 01)	H O 1 G 11/44	4 G 1 4 6
C O 1 B 32/00 (2017. 01)	C O 1 B 32/00	5 E 0 7 8
H O 1 G 11/34 (2013. 01)	H O 1 G 11/34	5 G 3 0 7
H O 1 B 5/14 (2006. 01)	H O 1 B 5/14	5 H O 1 8
H O 1 M 4/587 (2010. 01)	H O 1 M 4/587	5 H O 5 0
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-529587 (P2017-529587)
 (86) (22) 出願日 平成27年8月13日 (2015. 8. 13)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年3月27日 (2017. 3. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/044997
 (87) 国際公開番号 W02016/028589
 (87) 国際公開日 平成28年2月25日 (2016. 2. 25)
 (31) 優先権主張番号 62/039, 010
 (32) 優先日 平成26年8月19日 (2014. 8. 19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

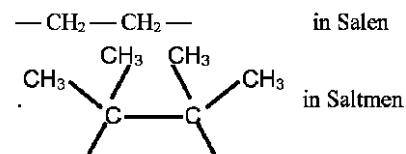
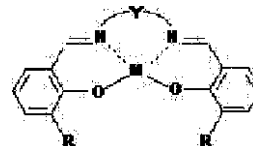
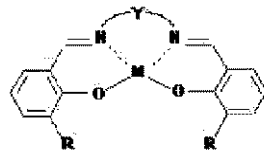
(71) 出願人 517056918
 パワーマース インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 オハイオ 43082,
 ウェスターヴィル, オールド ワーシ
 ントン ロード 470, スイート 2
 O O
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹
 (74) 代理人 100181674
 弁理士 飯田 貴敏
 (74) 代理人 100181641
 弁理士 石川 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質金属-炭素材料を生成する方法

(57) 【要約】

金属-炭素複合体を作る方法が特許請求される。方法は、式 [M (Schiff)] [式中、Mは、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、銅、鉄からなる群から選択される] ；



の化学構造を有するポリマー Schiff 塩基遷移金属膜前駆体を用意するステップを含み；上記マーカッシュ式において、ブリッジ Y は、以下の構造：

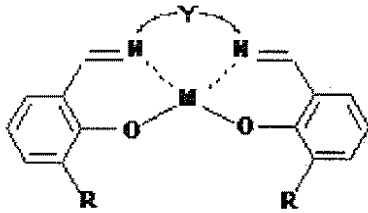
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属 - 炭素複合体を作る方法であって、

a . 式 $[M(\text{ Schiff })]_n$ および以下の構造 :

【化 7】



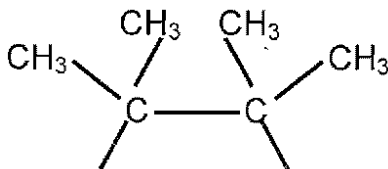
10

[式中、 n は、2 から 50 , 0 0 0 の間の整数であり ; M は、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、銅、鉄からなる群から選択される遷移金属であり ; シッフは、サレン (ビス (サリチルアルデヒド) - エチレンジアミンの残基)、サルトメン (ビス (サリチルアルデヒド) - テトラメチルエチレンジアミンの残基)、サルフェン (ビス - (サリチルアルデヒド) - o - フェニレンジアミンの残基) からなる群から選択される四座シッフ塩基配位子であり、 R は、 H - および炭素を含有する置換基、好ましくは CH_3 - 、 C_2H_5 - 、 CH_3O - 、 C_2H_5O - からなる群から選択される、シッフ塩基における置換基であり、 Y は、シッフ塩基におけるブリッジであり、以下の構造 :

20

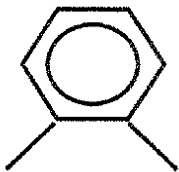
サレンにおいて、 $-CH_2-CH_2-$ 、
サルトメンにおいて、

【化 8】



サルフェンにおいて、

【化 9】



30

を有する]

の繰り返し単位の化学構造を有するポリマーシッフ塩基遷移金属膜前駆体を用意するステップと、

b . 前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜を支持基材上に被着させるステップと、

c . 前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜および支持基材を、不活性雰囲気中、炉内で加熱するステップと

40

を含む方法。

【請求項 2】

前記基材が、ガラス状炭素板である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記不活性雰囲気が、窒素、アルゴンおよびヘリウムの 1 種または複数から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜および支持基材が、500 ~ 750 で 1 ~ 4 時間加熱される、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 5】

前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜および支持基材が、好ましくは 550 ～ 650 で加熱される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜および支持基材が、より好ましくは 580 ～ 620 で加熱される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜および支持基材が、好ましくは 2 ～ 3 時間加熱される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

支持基材上への前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜の前記被着が、前記基材への定電位の印加による重合を含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記基材が、ガラス状炭素板である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記定電位が、標準的な銀 / 塩化銀参照電極に対して測定して + 0.98 V であり、前記基材に印加される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

ポリマー膜の前記重合が、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムおよびシッフ塩基モノマー錯体を含む溶液中に配置された前記基材で起こる、請求項 8 に記載の方法。

20

【請求項 12】

前記溶液の溶媒が、アセトニトリルである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記溶液の溶媒が、炭酸プロピレンである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

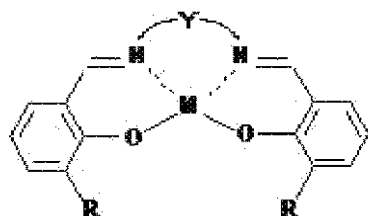
前記ポリマー膜がのっている前記支持体が、前記炉に入れられる前にアセトニトリルですすがれる、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

支持体上の金属 - 炭素材料であって、金属 - 炭素複合体が、式 [M (シッフ)]_n および以下の構造：

30

【化 10】

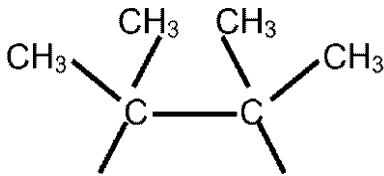


[式中、n は、2 から 50, 000 の間の整数であり；M は、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、銅、鉄からなる群から選択される遷移金属であり；シッフは、サレン（ビス（サリチルアルデヒド）- エチレンジアミンの残基）、サルトメン（ビス（サリチルアルデヒド）- テトラメチルエチレンジアミンの残基）、サルフェン（ビス（サリチルアルデヒド）- o - フェニレンジアミンの残基）からなる群から選択される四座シッフ塩基配位子であり、R は、H - および炭素を含む置換基、好ましくは CH₃ -、C₂H₅ -、CH₃O -、C₂H₅O - からなる群から選択される、シッフ塩基における置換基であり、Y は、シッフ塩基におけるブリッジであり、以下の構造：

40

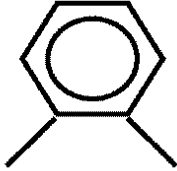
サレンにおいて、- CH₂ - CH₂ -、
サルトメンにおいて、

【化 1 1】



サルフェンにおいて、

【化 1 2】



10

を有する]

の繰り返し単位の化学構造を有するポリマーシッフ塩基遷移金属膜前駆体を用意するステップと、

d. 前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜を支持基材上に被着させるステップと、

e. 前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜および支持基材を、不活性雰囲気中、炉内で加熱するステップと

20

によって製作され、

形成される前記金属 - 炭素材料が、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $2,500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の間の電気化学活性比表面積； $50 \sim 85$ 重量パーセントの炭素含有量； $0.2 \sim 1.0$ の金属対炭素重量比；前記支持体の表面に沿って互いに $0.2 \sim 10$ ナノメートルの距離で配置された、 $1 \sim 1.5$ ナノメートルの直径、最大で 50 マイクロメートルの長さを有する柱状要素から成る制御可能な規則的構造；および前記金属 - 炭素材料内での化学式 M C_n [式中、 M は金属原子であり、 C は炭素原子であり、 (n) は $0.5 \sim 6$ の数である] を有する金属クラスターの均一な分布を有する、金属 - 炭素材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

関連出願

本出願は、2014年8月19日に出願された米国仮特許出願第62/039,010号に対する優先権を主張し、この出願の全内容はその全体が本明細書において参照として援用される。

【0002】

発明の分野

本発明は、制御可能な細孔径分布を伴う高い電気伝導性および高い比表面積を有する多孔質金属 - 炭素材料を生成する方法に関する。

【背景技術】

40

【0003】

発明の背景

高い比表面積を有する多孔質炭素材料 (CM) は、多くの電気化学、触媒および吸着の用途に広く使用されている。そのような材料の調製は通常、2つのステップ：1) 前駆体材料の炭化による炭素の形成；2) その表面積を強化するための炭素の活性化を伴う。

【0004】

多孔質CMは、木材、石油ピッチ、ピートおよび他の高炭素含有量源などの天然に存在する原材料の炭化により生成することができる。天然に存在する原材料から調製されるCMの主な利点は、それらが比較的 low コストであることである。同時に、そのようなCMは、前駆体材料中に最初から存在する硫酸、窒素、リンおよび金属塩などの不純物を大量に

50

含有する。炭素材料が、例えば、リチウムイオンバッテリー、燃料電池または二重層コンデンサなどのエネルギー貯蔵デバイスにおいて用いられる場合、そのような不純物は望ましくない副反応を生じさせる可能性がある。これらの副反応は、デバイスの構造を劣化させ、性能を低下させる可能性がある。

【0005】

多孔質CMは、高炭素含有量の合成材料、例えばポリマーを、非酸化性（不活性）雰囲気、例えば窒素、アルゴンまたはヘリウム中、非常に高い温度で炭化することによっても形成することができる。CMの作製に最も広く用いられている合成ポリマー前駆体は、ポリアクリロニトリルである。フェノール樹脂およびポリアセチレンなどの他の前駆体を使用することもできる。合成ポリマーから作製されたCMの欠点は、これらのCMが非常に低い比表面積を有することである。

10

【0006】

CMの表面積を強化するため、活性化が炭化プロセス後に常に行われる。物理的活性化は、水蒸気、一酸化炭素（CO）、二酸化炭素（CO₂）およびCO₂含有ガスを用いて達成される。化学的活性化剤は、ZnCl₂、H₂SO₄、H₃PO₄、NaOH、LiOH、KOH、N_xO_y [x = 1 ~ 2、y = 1 ~ 3]、Cl₂ および他のハロゲンである。活性化により、強化されたCMの表面積がもたらされるが、活性化は欠陥を生じさせ、または形成された炭素体を完全に破壊する可能性がある。

【0007】

電気化学および触媒の用途に有用であるためには、得られる高表面積CMは以下の特性を有していなければならない：1 nm（分子寸法）から10 ~ 100 nm（ナノ寸法）のサイズ範囲の構造要素（炭素フラグメント）を有する、炭素構造のナノレベルまたは分子レベルでの組織化；材料用途に適合するように調節することができる、構造要素（炭素フラグメント）の調整分布；狭い細孔径分布；高い電子伝導性；高い化学的安定性および機械的強度；ならびに低コスト。

20

【0008】

多くの炭素材料用途における主要な問題は、CMの比較的高い内部抵抗であるが、これは金属-炭素材料（MCM）の使用を通じて低下させることができる。例えばナノサイズ粒子またはクラスターの形態の金属原子を多孔質炭素構造中へ均一に埋め込むことによっても、論じられているMCMの触媒特性は改善および拡張される。

30

【0009】

金属-炭素材料の調製のための様々な製作技法が開示されている。製作方法の1つは、マイクロ多孔質金属マトリックス中の炭化水素の熱触媒分解を含意する。1つの方法は、水素の存在下660 °CでのニッケルおよびNi含有合金の焼結金属繊維フィルター上におけるエタンの熱化学気相蒸着によるMCMの合成を記載する。

【0010】

別の技法は、高表面積多孔質炭素への金属前駆体（金属塩または金属錯体）の含浸に続く、それらの純粋な金属または金属酸化物への還元を含意する。例えば、1つの方法は、炭素繊維材料を塩化ルテニウムの水溶液中に浸漬し、続いて酸化ルテニウムが炭素繊維の細孔中に形成されるように熱分解する手法を記載する。

40

【0011】

製作された金属-炭素材料の大部分は、予め定められた異なる寸法の金属-炭素小球または繊維を有するが、小球（または繊維）の相対分布は無秩序であり、調整することは困難である。この調整の困難性により、材料用途に適合する予め定められて制御可能な特性を有するMCMの調製が妨げられており、そのことがひいてはこれらの材料の広範な使用を制限している。

【0012】

本発明はこの必要性に取り組むものである。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 1 3 】

発明の要旨

本発明の一態様は、特定用途の要求に基づいて、高い電子伝導性、高い比表面積、制御可能な元素組成、MCM内での金属原子の均一な分布、および制御可能な細孔径分布を有する多孔質金属 - 炭素材料 (MCM) を生成する方法である。

【 0 0 1 4 】

一実施形態では、多孔質金属 - 炭素材料を生成する方法は、支持体上で成長したポリマーを炭化することを含み、ポリマーはポリマーシッフ塩基遷移金属錯体である。一実施形態では、炭化は、支持体上で金属 - 炭素材料が形成されるのに十分な時間、非酸化性 (不活性) 雰囲気下、500 ~ 750 の範囲の温度で、支持体に固定したポリマーを加熱することにより達成される。

10

【 0 0 1 5 】

様々な実施形態では、本発明の金属 - 炭素複合材料は、不活性導電性支持体の表面上での対応する平面四角形モノマー錯体の酸化的電気化学重合により成長したポリマーシッフ塩基遷移金属錯体 (以後、ポリ [M (シッフ)] と称し、式中、Mは遷移金属であり、シッフは四座シッフ塩基配位子である) から作製される。

【 0 0 1 6 】

他の実施形態では、ポリ [M (シッフ)] ポリマーは、高炭素含有量、ポリマー構造全体を通じて均等に分布された金属原子、高表面積、および支持体の表面に沿った構造要素の均一な分布を有する。ポリ [M (シッフ)] ポリマーの構造要素は、支持体表面に対して垂直に配置された個々のスタックである。各スタックは、1つのモノマーフラグメントの金属中心と別のモノマーフラグメントの一部である配位子のフェニル環との間のドナー - アクセプター相互作用により、モノマー平面四角形フラグメント [M (シッフ)] から形成される。スタックの長さおよび直径ならびにスタック間の距離は、モノマー組成および重合条件 (重合電位、重合方式、支持電解質および溶媒) によって予め定められる。

20

【 0 0 1 7 】

ポリマーシッフ塩基遷移金属錯体は、370 未満の温度で熱的に安定である。これらのポリマーを、非酸化性 (不活性) 雰囲気中、より高い温度で加熱すると、ポリマーの炭化が始まる。炭化には、水素、酸素および窒素の発生を伴うポリマーの有機部分の分解が含まれる。ポリ [M (シッフ)] ポリマーの炭化完了の結果、金属 - 炭素材料が形成される。

30

【 0 0 1 8 】

得られた金属 - 炭素材料の幾何学的形状は、初期ポリマーの幾何学的形状に近似している。炭化のプロセスにおいて、ポリマースタックは炭素および金属原子からなる柱状要素になり、ポリマースタックに立体的および幾何学的に類似する構造要素から構成されるMCMが形成される。前記要素の直径は1 ~ 1.5ナノメートルであり、前駆体ポリマーのスタックの直径によって決まる。前記要素の長さは最大で50マイクロメートルであり、前駆体ポリマー膜の厚さによって決まる。要素は互いに0.2 ~ 1.0ナノメートルの距離で間隔をあけており、これは支持体の表面に沿ったポリマースタックの初期分布に対応する。柱状要素間に規則的な間隔があくことによって、生成された金属 - 炭素材料はナノ細孔領域内に均一な細孔径分布を有する高度に多孔質なものとなる。得られたMCM内での初期ポリマーの幾何学的形状の保存は、支持体に固定したポリ [M (シッフ)] ポリマーの炭化によってなされ、支持体はポリマーを成長させるために使用される支持体である。

40

【 0 0 1 9 】

本発明の結果、支持体上に金属 - 炭素材料が形成され、前記金属 - 炭素材料は以下の特性を有する: $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $2,500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の間の電気化学活性比表面積; 50 ~ 85重量パーセントの炭素含有量; 0.2 ~ 1.0の金属対炭素重量比; 支持体表面に沿って互いに0.2 ~ 1.0ナノメートルの距離で配置された、1 ~ 1.5ナノメートルの直径、最大で50マイクロメートルの長さを有する柱状要素から成る制御可能な規則的構造; および金属 - 炭素材料内での化学式 M C_n [式中、Mは金属原子であり、Cは炭素原子

50

であり、(n)は0.5～6の数である]を有する金属クラスターの均一な分布。

【0020】

金属-炭素材料全体を通じて均等に分布された金属原子が存在する結果として、MCMの高い電子伝導性がもたらされる。

【0021】

本発明のこれらおよび他の目的および特徴は、以下の詳細な説明からより明らかである。

【発明を実施するための形態】

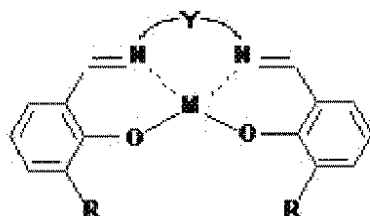
【0022】

発明の詳細な説明

10

本発明の金属-炭素材料を作製するのに使用される前駆体であるポリマーシッフ塩基遷移金属錯体は、式[M(シッフ)]_nおよび以下の構造：

【化1】



20

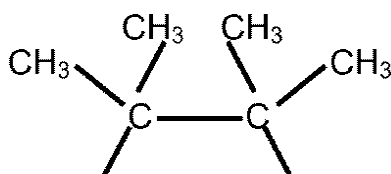
[式中、nは、2から50,000の間の整数であり；Mは、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、銅、鉄からなる群から選択される遷移金属であり；シッフは、サレン(ビス(サリチルアルデヒド)-エチレンジアミンの残基)、サルトメン(Saltmen)(ビス(サリチルアルデヒド)-テトラメチルエチレンジアミンの残基)、サルフェン(Salphen)(ビス-(サリチルアルデヒド)-o-フェニレンジアミンの残基)からなる群から選択される四座シッフ塩基配位子であり、Rは、H-および炭素を含有する置換基、好ましくはCH₃-、C₂H₅-、CH₃O-、C₂H₅O-からなる群から選択される、シッフ塩基における置換基であり、Yは、シッフ塩基におけるブリッジであり、以下の構造：

サレンにおいて、-CH₂-CH₂-、

30

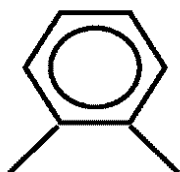
サルトメンにおいて、

【化2】



サルフェンにおいて、

【化3】



40

を有する]

の繰り返し単位により特徴づけられる化学構造を有する。

【0023】

ポリマーシッフ塩基遷移金属錯体(ポリ[M(シッフ)])の構造要素は、支持体表面

50

に対して垂直に配置された個々のスタックである。各スタックは、1つのモノマーフラグメントの金属中心と別のモノマーフラグメントの一部である配位子のフェニル環との間のドナー - アクセプター相互作用により、モノマー平面四角形フラグメント [M (シッフ)] から形成される。ポリマーシッフ塩基遷移金属錯体における電荷移動は、異なる酸化状態を有する金属中心間での「電子ホッピング」により起こる (レドックス伝導性)。金属中心の酸化状態の変化に関連するポリマー金属錯体の酸化または還元には、ポリマー膜からの電解質溶液の電荷補償対イオンの出入りが伴い、それにより系の全体的な電気的中性が維持される。

【 0 0 2 4 】

分子レベルで、すなわち、支持体表面上での構造要素 (スタック) の均一で制御可能な分布で構造化されたポリ [M (シッフ)] ポリマーは、シッフ塩基遷移金属錯体の酸化的電気化学重合の異なる戦略を使用することにより成長させることができる。これらのポリマーは、高炭素含有量、高表面積、およびポリマー構造全体を通じて均等に分布された金属原子を有する。

10

【 0 0 2 5 】

本発明の金属 - 炭素材料を調製する方法は、支持体上で成長したポリマーの炭化を含み、前記ポリマーはポリマーシッフ塩基遷移金属錯体であり、炭化は支持体に固定したポリマーを非酸化性 (不活性) 雰囲気下高温で加熱することにより達成される。

【 0 0 2 6 】

金属 - 炭素材料を生成するための前駆体ポリマーは、酸化的電気化学重合により支持体上で成長したポリマー膜の形態であることが好ましい。ポリマー膜の厚さは、構造要素 (スタック) の初期の制御可能な分布が保存される距離 (通常、最大で 5 0 マイクロメートル) によって制限される。

20

【 0 0 2 7 】

支持体は、ガラス状炭素、炭素繊維、炭素フィブリルおよび他の炭素材料を含む炭素、金属コーティングした炭素材料、ならびに金属、より好ましくは重合電位で電気化学的に不活性な金属などの電子伝導性材料からなる群から選択される。

【 0 0 2 8 】

金属 - 炭素材料を生成するための前駆体ポリマーは、MCM用途の要求に基づいて、要求された元素組成、および支持体表面上での構造要素 (スタック) の予め定められた分布を有する、分子レベルで構造化されたポリマーの形態であることが好ましい。

30

【 0 0 2 9 】

次いで、支持体に固定した前駆体ポリマーは、窒素、アルゴンまたはヘリウムを含む非酸化性雰囲気を充填した容器、好ましくは管状炉に移され、500 ~ 750、好ましくは550 ~ 650、より好ましくは580 ~ 620の範囲の高温に加熱される。要求される温度に達したら、前駆体ポリマーの炭化を完全に達成するのに十分な時間、典型的には1時間から4時間、好ましくは2時間から3時間、この温度で加熱が行われる。

【 0 0 3 0 】

「炭化」は、本明細書において、前駆体材料を非酸化性環境中で高温に加熱することにより前駆体材料中の炭素含有量を増加させることであり、その間に水素、酸素および窒素が発生するものと定義される。ポリマーシッフ塩基遷移金属錯体の炭化を完全に達成した後の反応生成物が、金属 - 炭素材料である。

40

【 0 0 3 1 】

得られた金属 - 炭素材料の幾何学的形状は、初期ポリマーの幾何学的形状に近似している。炭化のプロセスにおいて、ポリマースタックは炭素および金属原子からなる柱状要素になり、ポリマースタックに立体的および幾何学的に類似する構造要素から構成されるMCMが形成される。要素の直径は1 ~ 1.5ナノメートルであり、前駆体ポリマーのスタックの直径によって決まる。要素の長さは最大で50マイクロメートルであり、前駆体ポリマー膜の厚さによって決まる。要素は互いに0.2 ~ 1.0ナノメートルの距離で間隔を

50

あけており、これは支持体の表面に沿ったポリマースタックの初期分布に対応する。柱状要素間に規則的な間隔があくことによって、得られた金属 - 炭素材料はナノ細孔領域内に均一な細孔径分布を有する高度に多孔質なものとなる。得られたMCM内での初期ポリマーの幾何学的形状の保存は、支持体に固定したポリ[M(シッフ)]ポリマーの炭化の実施によってなされ、支持体はポリマーを成長させるために使用される支持体である。

【0032】

得られた金属 - 炭素材料は、前駆体ポリマーの化学組成によって決まる50～85重量パーセントの高炭素含有量および0.2～1.0の金属対炭素重量比を有する。金属原子は複合材料内で均一に分布され、化学式 $M C_n$ [式中、Mは金属原子であり、Cは炭素原子であり、(n)は0.5～6の数である]を有する金属クラスターの形態で存在する。MCMの構造中に分散した金属原子が存在する結果として、従来の多孔質CMの電子伝導性よりも高い金属 - 炭素材料の電子伝導性がもたらされる。

10

【0033】

得られた金属 - 炭素複合材料は、いかなる追加的な活性化もない $50\text{ m}^2/\text{g}$ から $2,500\text{ m}^2/\text{g}$ の間の電気化学活性比表面積を有し得る。「電気化学活性表面積(electrochemically-active surface area)」は、本明細書において、電気化学実験で支持電解質のイオンにアクセス可能な内部表面積と定義される。電気化学活性比表面積の値は、 0.1 mol/L のテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムを含有するアセトニトリル溶液中のMCM試料のサイクリックボルタメトリー研究により決定される比二重層容量の値を使用して算出される。

20

【0034】

本発明の金属 - 炭素材料を生成するプロセスのパラメーターは、最終生成物の特性に有意な影響を及ぼす。

【0035】

炭化温度は、MCMにおける炭素含有量および電気化学活性比表面積の値に影響を及ぼす。所与のポリマーの有効な炭化に要求される温度よりも低い温度でプロセスが実施される結果として、炭化が不十分なMCMが形成される。そのような炭化が不十分な材料は水素原子、酸素原子および窒素原子の一部を保持しており、それにより最終的な炭素収量が低下する。炭化が不十分な材料は、レドックス伝導性を既に失っているが電子伝導性を未だに獲得していない絶縁ポリマーの一部も保持している。結果として、最終のMCMは、比較的低い電子伝導性および減少した電気化学活性比表面積の値を有する。前駆体ポリマーを所与のポリマーの有効な炭化に要求される温度よりも高い温度に加熱する結果として、個々の構造要素が集塊し、その結果、最終の金属 - 炭素材料の多孔性は低くなる。

30

【0036】

炭化プロセスを、要求される温度で不十分な時間実施すること、より低い炭素含有量および減少した電気化学活性比表面積を有する炭化が不十分なMCMの形成につながる。

【0037】

最終の金属 - 炭素材料の多孔性は、前駆体ポリマーの特性にも左右される。上述のように、ポリ[M(シッフ)]ポリマーの特性は、モノマー構造、重合方式、支持電解質および溶媒などの重合の条件を変えることによって有効に制御することができる。

40

【0038】

本発明の金属 - 炭素材料は、制御された多孔性を有する高表面積を要する触媒および他の用途のためのベース材料または主材料として利用することができる。

【0039】

金属 - 炭素材料の用途の他の分野は、燃料電池、二重層コンデンサ、リチウムイオンおよびリチウムポリマーバッテリー用の電極など、エネルギー生成およびエネルギー貯蔵である。

【0040】

最終的に、本発明の金属 - 炭素材料の特性は、特定用途の要求に基づいて有効に制御することができる。

50

【 0 0 4 1 】

触媒用途における本発明の金属 - 炭素材料の選択性は、前駆体ポリマーの金属中心を変えることによってもたらされ得る。例えば、ニッケルを含有する M C M は水素化プロセスのための触媒として最も有効であり、一方、パラジウムを含有する M C M はメタノールの酸化に有効に触媒作用を及ぼす。固体触媒内での金属触媒中心の基質分子へのアクセス性ならびに基質および反応生成物の高い拡散速度は、大きな細孔および比較的低い電気化学活性比表面積を有する金属 - 炭素材料を使用することにより確保することができる。

【 0 0 4 2 】

高い電気化学活性比表面積を有する金属 - 炭素材料は、電極材料の高い多孔性および高い比表面積が通常要求されるエネルギー生成デバイスおよびエネルギー貯蔵デバイスにおける用途に最も有効である。

10

【 0 0 4 3 】

以下の実施例により本発明を説明するが、本発明を限定するものと解釈されるべきではない：

【 実施例 】

【 0 0 4 4 】

(実施例 1)

【 化 4 】

employed to prepare a metal-carbon
0.8 micrometers and mass of 2×10^{-5} g
having the dimensions of 1 centimeter
polymer occupied the area of 0.5
The polymerization was accomplished

20

式ポリ [C u (C H ₃ O - サレン)] および繰り返し単位を有するポリマー膜を用いて、金属 - 炭素材料を調製した。0.8 マイクロメートルの厚さおよび 2×10^{-5} g の質量を有するポリマー膜を、最初に、1 センチメートル × 0.5 センチメートル × 0.04 センチメートルの寸法を有するガラス状炭素板上に被着させて、ポリマーが板の一方の面上の 0.5 センチメートル × 0.5 センチメートルの面積を占有するようにした。重合は、+ 0.98 V の定電位 (標準的な銀 / 塩化銀参照電極に対して) を、0.1 mol / L のテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムおよび 0.001 mol / L のモノマー錯体 [C u (C H ₃ O - サレン)] を含有するアセトニトリル溶液中のガラス状炭素板に印加することにより達成した。ポリマー膜がのっている支持体をアセトニトリルで慎重にすすいで、モノマーおよび支持電解質の痕跡をすべて除去し、高純度窒素を充填した管状炉に入れた。ポリマーを 600 °C で 3 時間炭化した。最終の金属 - 炭素材料は 77 wt % の炭素を含有し、 $2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の電気化学活性比表面積を有していた。

30

【 0 0 4 5 】

(実施例 2)

実施例 1 における手順と同じ手順に従って合成したポリマーを用いて、金属 - 炭素材料を調製した。ポリマーを 500 °C で 3 時間炭化した。最終の金属 - 炭素材料は 64 wt % の炭素を含有し、 $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の電気化学活性比表面積を有していた。実施例 1 において用いた温度よりも低い温度での炭化の結果、不完全な炭化となった。結果として、ポリマーは、炭素マトリックスが完全に形成される前にレドックス伝導性を失い、その結果、最終の金属 - 炭素材料の電子伝導性は低くなった。

40

【 0 0 4 6 】

(実施例 3)

実施例 1 における手順と同じ手順に従って合成したポリマーを用いて、金属 - 炭素材料を調製した。ポリマーを 700 °C で 3 時間炭化した。最終の金属 - 炭素材料は 77 wt %

50

の炭素を含有し、 $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の電気化学活性比表面積を有していた。実施例1において用いた温度よりも高い温度での炭化は、個々の構造要素の集塊につながり、その結果、金属-炭素材料の多孔性は低くなった。

【0047】

(実施例4)

前駆体ポリマー膜が 0.4 マイクロメートル の厚さおよび $1 \times 10^{-5} \text{ g}$ の質量を有していたことを除いては、実施例1における手順と同じ手順に従った。ポリマーを600で3時間炭化した。炭化の後、金属-炭素材料は77wt%の炭素を含有し、 $2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の電気化学活性比表面積を有していた。これらの結果を実施例1の結果と比較することにより、金属-炭素材料の多孔性は前駆体ポリマー膜の厚さに左右されるのではなく、むしろポリマー内での構造要素(スタック)の初期分布によって定まることが実証される。

10

【0048】

(実施例5)

重合溶液がアセトニトリルの代わりに炭酸プロピレンを含有し、形成された 0.8 マイクロメートル の前駆体ポリマー膜の質量が $7.5 \times 10^{-6} \text{ g}$ であったことを除いては、実施例1における手順と同じ手順に従った。炭化の後、金属-炭素材料は77wt%の炭素を含有し、 $750 \text{ m}^2 / \text{g}$ の電気化学活性比表面積を有していた。実施例1において用いた溶媒(アセトニトリル)と比較してより大きな重合溶液中の溶媒分子(炭酸プロピレン)によって、前駆体ポリマーの構造要素(スタック)間の距離はより大きくなる。この結果、最終の金属-炭素材料中の細孔径は増大するが、支持体の平方センチメートル当たりの電気活性材料の量は減少し、このことは複合体の電気化学活性比表面積の低い値に反映されている。

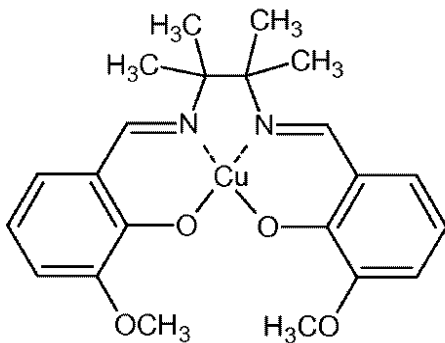
20

【0049】

(実施例6)

ポリマー膜は式ポリ[Cu(CH₃O-サルトメン)]を有し、繰り返し単位

【化5】



30

を用いて金属-炭素材料を調製した。 0.8 マイクロメートル の厚さおよび $2.2 \times 10^{-5} \text{ g}$ の質量を有するポリマー膜を、予備的に、 $1 \text{ センチメートル} \times 0.5 \text{ センチメートル} \times 0.04 \text{ センチメートル}$ の寸法を有するガラス状炭素板上に被着させて、ポリマーが板の一方の面上の $0.5 \text{ センチメートル} \times 0.5 \text{ センチメートル}$ の面積を占有するようにした。重合は、+1.00Vの定電位(標準的な銀/塩化銀参照電極に対して)を、 0.1 mol/L のテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムおよび 0.001 mol/L のモノマー錯体[Cu(CH₃O-サルトメン)]を含有するアセトニトリル溶液中のガラス状炭素板に印加することにより達成した。ポリマー膜がのっている支持体をアセトニトリルで慎重にすすいで、モノマーおよび支持電解質の痕跡をすべて除去し、高純度窒素を充填した管状炉に入れた。ポリマーを600で3時間炭化した。最終の金属-炭素材料は81wt%の炭素を含有し、 $1200 \text{ m}^2 / \text{g}$ の電気化学活性比表面積を有していた。モノマーの配位子部分に4個の追加のメチル基が存在することにより引き起こされるモノマーフラグメント間の反発相互作用によって、式ポリ[Cu(CH₃O-サルトメ

40

50

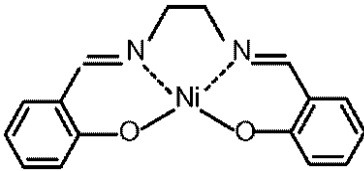
ン)] を有する前駆体ポリマー内での構造要素 (スタック) 間の距離は、実施例 1 において金属 - 炭素材料の合成に用いた式ポリ [Cu (C H ₃ O - サレン)] を有する前駆体ポリマーと比較してより大きくなる。この結果、最終の金属 - 炭素材料中の細孔径は増大するが、支持体の平方センチメートル当たりの電気活性材料の量は減少し、このことは複合体の電気化学活性比表面積の低い値に反映されている。

【 0 0 5 0 】

(実施例 7)

式ポリ [Ni (サレン)] 、および

【 化 6 】



の繰り返し単位を有するポリマー膜を用いて、金属 - 炭素材料を調製した。0.8 マイクロメートルの厚さおよび 1.7×10^{-5} g の質量を有するポリマー膜を、最初に、1 センチメートル × 0.5 センチメートル × 0.04 センチメートルの寸法を有するガラス状炭素板上に被着させて、ポリマーが板の一方の面上の 0.5 センチメートル × 0.5 センチメートルの面積を占有するようにした。重合は、+ 1.00 V の定電位 (標準的な銀 / 塩化銀参照電極に対して) を、0.1 mol / L のテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムおよび 0.001 mol / L のモノマー錯体 [Ni (サレン)] を含有するアセトニトリル溶液中のガラス状炭素板に印加することにより達成した。ポリマー膜がのっている支持体をアセトニトリルで慎重にすすいで、モノマーおよび支持電解質の痕跡をすべて除去し、高純度窒素を充填した管状炉に入れた。ポリマーを 600 で 3 時間炭化した。最終の金属 - 炭素材料は 77 wt % の炭素を含有し、 $2500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の電気化学活性比表面積を有していた。

【 0 0 5 1 】

(実施例 8)

重合溶液が 0.1 mol / L のテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムの代わりに 0.1 mol / L のヘキサフルオロリン酸テトラエチルアンモニウムを含有し、形成された 0.8 マイクロメートルの前駆体ポリマー膜の質量が 1.2×10^{-5} g であったことを除いては、実施例 7 における手順と同じ手順に従った。炭化の後、金属 - 炭素材料は 77 wt % の炭素を含有し、 $1700 \text{ m}^2 / \text{g}$ の電気化学活性比表面積を有していた。実施例 7 において用いた電解質のアニオン (テトラフルオロホウ酸イオン) と比較してより大きな重合溶液中の支持電解質のアニオン (ヘキサフルオロリン酸イオン) によって、前駆体ポリマーの構造要素 (スタック) 間の距離はより大きくなる。この結果、最終の金属 - 炭素材料中の細孔径は増大するが、支持体の平方センチメートル当たりの電気活性材料の量は減少し、このことは複合体の電気化学活性比表面積の低い値に反映されている。

【 0 0 5 2 】

別段の指示がない限り、本明細書および特許請求の範囲において使用される長さ、幅、奥行きまたは他の寸法などを表すすべての数字は、すべての場合において、示されている通りの正確な値および「約」という用語によって修飾される正確な値の両方を示すものと理解されるべきである。したがって、反対の指示がない限り、本明細書および添付の特許請求の範囲に記載されている数値パラメータは、得ようとする所望の特性に応じて変動し得る近似値である。少なくとも、均等論の適用を請求項の範囲に制限する試みとしてではなく、各数値パラメータは、少なくとも、報告されている有効桁数を考慮して、および通常の丸め技法を適用することにより解釈されるべきである。任意の特定値は 20 % 変動し得る。

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

50

本発明を説明する文脈において（特に、添付の特許請求の範囲の文脈において）使用される「１つの（a）」、「１つの（an）」、「その（the）」という用語および同様の指示物は、本明細書において別段の指示がない限り、または文脈により明確に否定されない限り、単数および複数の両方を網羅すると解釈されるべきである。本明細書に記載の方法はすべて、本明細書において別段の指示がない限り、または別段文脈により明確に否定されない限り、任意の適切な順序で実施することができる。本明細書で提供される任意かつすべての例または例示的な言い回し（例えば、「など（such as）」）の使用は、本発明をよりよく説明することを意図しているものに過ぎず、いずれの請求項にも限定を課すものではない。本明細書中のいかなる言い回しも、任意の特許請求されていない要素が本発明の実施に不可欠であることを示すものと解釈されるべきではない。

10

【0054】

本明細書において開示される代替の要素または実施形態の分類は、限定として解釈されるべきではない。各群のメンバーは、個々に、または群の他のメンバーもしくは本明細書で見出される他の要素と任意に組み合わせ、言及および特許請求され得る。群の１つまたは複数のメンバーは、利便性および／または特許性の理由から、群に含まれ得るか、または群から削除され得ることが予想される。そのような包含または削除のいずれかが行われる場合、本明細書は、添付の特許請求の範囲において使用されるすべてのマーカッシュ群の記載された説明を満たすように改変された群を含むものとみなされる。

【0055】

ある特定の実施形態は、本開示の趣旨を実行するために本発明者に公知の最良の形態を含めて本明細書に記載される。当然ながら、これらの記載された実施形態の変形物は、前述の記載を読めば、当業者には明らかになる。本発明者は、当業者が必要に応じてそのような変形物を用いることを期待し、本発明者は、本明細書に具体的に記載されている以外の方法で本発明が実施されることを意図している。したがって、特許請求の範囲は、準拠法によって許容されるように、特許請求の範囲に記載された主題の改変および均等物をすべて含む。さらに、本明細書において別段の指示がない限り、または別段文脈により明確に否定されない限り、そのすべての可能な変形物における上記要素の任意の組合せが企図されている。

20

【0056】

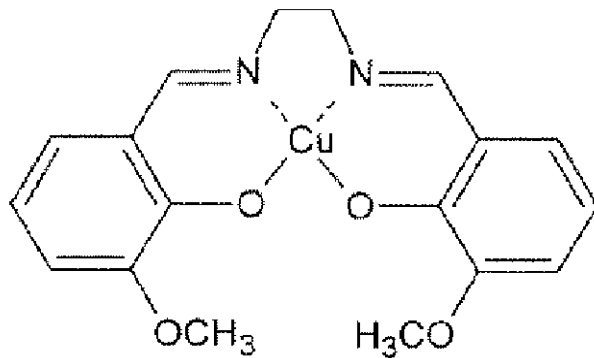
締めくくりに、本明細書に開示される実施形態は、特許請求の範囲の原理を例示するものであることを理解されたい。用いられ得る他の改変は、特許請求の範囲内である。したがって、限定ではなく、例として、代替実施形態が本明細書の教示に従って利用され得る。したがって、特許請求の範囲は、示され記載された通り正確に実施形態に限定されるわけではない。

30

【手続補正書】**【提出日】**平成27年12月16日(2015.12.16)**【手続補正１】****【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0044**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0044】**

(実施例１)

【化 4】



式ポリ[$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{O}-\text{サレン})$]および繰り返し単位を有するポリマー膜を用いて、金属-炭素材料を調製した。0.8マイクロメートルの厚さおよび 2×10^{-5} gの質量を有するポリマー膜を、最初に、1センチメートル×0.5センチメートル×0.04センチメートルの寸法を有するガラス状炭素板上に被着させて、ポリマーが板の一方の面上の0.5センチメートル×0.5センチメートルの面積を占有するようにした。重合は、+0.98 Vの定電位（標準的な銀/塩化銀参照電極に対して）を、0.1 mol/Lのテトラフルオロボウ酸テトラエチルアンモニウムおよび0.001 mol/Lのモノマー錯体[$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{O}-\text{サレン})$]を含有するアセトニトリル溶液中のガラス状炭素板に印加することにより達成した。ポリマー膜がのっている支持体をアセトニトリルで慎重にすすいで、モノマーおよび支持電解質の痕跡をすべて除去し、高純度窒素を充填した管状炉に入れた。ポリマーを600℃で3時間炭化した。最終の金属-炭素材料は77 wt %の炭素を含有し、 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ の電気化学活性比表面積を有していた。

【手続補正書】

【提出日】平成29年10月10日(2017.10.10)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

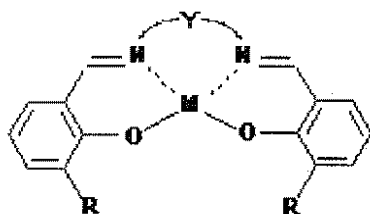
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属-炭素複合体を作る方法であって、

a. 式[$\text{M}(\text{シッフ})$] $_n$ および以下の構造：

【化 7】



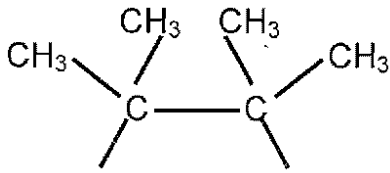
〔式中、 n は、2から50,000の間の整数であり； M は、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、銅、鉄からなる群から選択される遷移金属であり；シッフは、サレン（ビス（サリチルアルデヒド）-エチレンジアミンの残基）、サルトメン（ビス（サリチルアルデヒド）-テトラメチルエチレンジアミンの残基）、サルフェン（ビス（サリチルアルデヒド）-*o*-フェニレンジアミンの残基）からなる群から選択される四座シッフ塩基配位子であり、 R は、 H -および炭素を含有する置換基、好ましくは CH_3 -、 C_2H_5 -、 CH_3O -、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -からなる群から選択される、シッフ塩基における置換基で

あり、Yは、シッフ塩基におけるブリッジであり、以下の構造：

サレンにおいて、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、

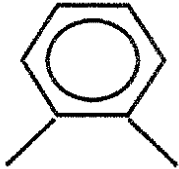
サルトメンにおいて、

【化8】



サルフェンにおいて、

【化9】



を有する]

の繰り返し単位の化学構造を有するポリマーシッフ塩基遷移金属錯体前駆体膜を用意するステップと、

b．前記ポリマーシッフ塩基遷移金属錯体前駆体膜を支持基材上に被着させるステップと、

c．前記ポリマーシッフ塩基遷移金属錯体前駆体膜および支持基材を、不活性雰囲気中、炉内で加熱するステップとを含む方法。

【請求項2】

前記基材が、ガラス状炭素板である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記不活性雰囲気が、窒素、アルゴンおよびヘリウムの1種または複数から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記ポリマーシッフ塩基遷移金属錯体前駆体膜および支持基材が、500～750で1～4時間加熱される、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記ポリマーシッフ塩基遷移金属錯体前駆体膜および支持基材が、好ましくは550～650で加熱される、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

前記ポリマーシッフ塩基遷移金属錯体前駆体膜および支持基材が、より好ましくは580～620で加熱される、請求項4に記載の方法。

【請求項7】

前記ポリマーシッフ塩基遷移金属錯体前駆体膜および支持基材が、好ましくは2～3時間加熱される、請求項4に記載の方法。

【請求項8】

支持基材上への前記ポリマーシッフ塩基遷移金属錯体前駆体膜の前記被着が、前記基材への定電位の印加による重合を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記基材が、ガラス状炭素板である、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記定電位が、標準的な銀/塩化銀参照電極に対して測定して+0.98Vであり、前記基材に印加される、請求項8に記載の方法。

【請求項11】

ポリマー錯体膜の前記重合が、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムおよびシッフ塩基モノマー錯体を含有する溶液中に配置された前記基材で起こる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記溶液の溶媒が、アセトニトリルである、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記溶液の溶媒が、炭酸プロピレンである、請求項 1 1 に記載の方法。

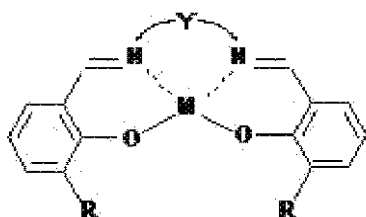
【請求項 1 4】

前記ポリマー錯体膜がのっている前記支持体が、前記炉に入れられる前にアセトニトリルですすがれる、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 5】

支持体上の金属 - 炭素材料であって、金属 - 炭素複合体が、式 [M (シッフ)] _n および以下の構造：

【化 1 0】

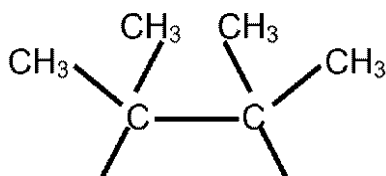


[式中、n は、2 から 50 , 0 0 0 の間の整数であり；M は、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、銅、鉄からなる群から選択される遷移金属であり；シッフは、サレン（ビス（サリチルアルデヒド） - エチレンジアミンの残基）、サルトメン（ビス（サリチルアルデヒド） - テトラメチルエチレンジアミンの残基）、サルフェン（ビス - （サリチルアルデヒド） - o - フェニレンジアミンの残基）からなる群から選択される四座シッフ塩基配位子であり、R は、H - および炭素を含有する置換基、好ましくは C H ₃ - 、C ₂ H ₅ - 、C H ₃ O - 、C ₂ H ₅ O - からなる群から選択される、シッフ塩基における置換基であり、Y は、シッフ塩基におけるブリッジであり、以下の構造：

サレンにおいて、 - C H ₂ - C H ₂ - 、

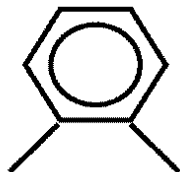
サルトメンにおいて、

【化 1 1】



サルフェンにおいて、

【化 1 2】



を有する]

の繰り返し単位の化学構造を有するポリマーシッフ塩基遷移金属錯体前駆体膜を用意するステップと、

d . 前記ポリマーシッフ塩基遷移金属錯体前駆体膜を支持基材上に被着させるステップと、

e. 前記ポリマーシッフ塩基遷移金属錯体前駆体膜および支持基材を、不活性雰囲気中、炉内で加熱するステップと

によって製作され、

形成される前記金属 - 炭素材料が、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $2,500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の間の電気化学活性比表面積； $50 \sim 85$ 重量パーセントの炭素含有量； $0.2 \sim 1.0$ の金属対炭素重量比；前記支持体の表面に沿って互いに $0.2 \sim 10$ ナノメートルの距離で配置された、 $1 \sim 1.5$ ナノメートルの直径、最大で 50 マイクロメートルの長さを有する柱状要素から成る制御可能な規則的構造；および前記金属 - 炭素材料内での化学式 MC_n [式中、M は金属原子であり、C は炭素原子であり、(n) は $0.5 \sim 6$ の数である] を有する金属クラスターの均一な分布を有する、金属 - 炭素材料。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

本発明のこれらおよび他の目的および特徴は、以下の詳細な説明からより明らかである。

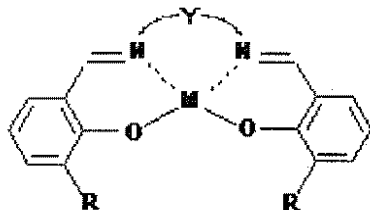
一実施形態において、例えば、以下の項目が提供される。

(項目 1)

金属 - 炭素複合体を作る方法であって、

a. 式 $[\text{M}(\text{シッフ})]_n$ および以下の構造：

【化 7】

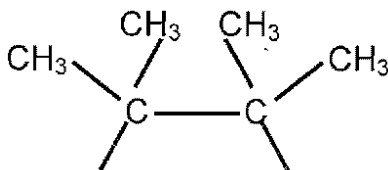


[式中、n は、2 から 50,000 の間の整数であり；M は、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、銅、鉄からなる群から選択される遷移金属であり；シッフは、サレン（ビス（サリチルアルデヒド） - エチレンジアミンの残基）、サルトメン（ビス（サリチルアルデヒド） - テトラメチルエチレンジアミンの残基）、サルフェン（ビス - （サリチルアルデヒド） - o - フェニレンジアミンの残基）からなる群から選択される四座シッフ塩基配位子であり、R は、H - および炭素を含有する置換基、好ましくは CH_3 -、 C_2H_5 -、 CH_3O -、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ - からなる群から選択される、シッフ塩基における置換基であり、Y は、シッフ塩基におけるブリッジであり、以下の構造：

サレンにおいて、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、

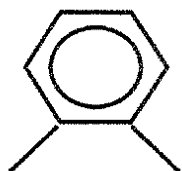
サルトメンにおいて、

【化 8】



サルフェンにおいて、

【化 9】



を有する]

の繰り返し単位の化学構造を有するポリマーシッフ塩基遷移金属膜前駆体を用意するステップと、

b . 前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜を支持基材上に被着させるステップと、

c . 前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜および支持基材を、不活性雰囲気中、炉内で加熱するステップと

を含む方法。

(項目 2)

前記基材が、ガラス状炭素板である、項目 1 に記載の方法。

(項目 3)

前記不活性雰囲気が、窒素、アルゴンおよびヘリウムの 1 種または複数から選択される、項目 1 に記載の方法。

(項目 4)

前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜および支持基材が、500 ～ 750 で 1 ～ 4 時間加熱される、項目 1 に記載の方法。

(項目 5)

前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜および支持基材が、好ましくは 550 ～ 650 で加熱される、項目 4 に記載の方法。

(項目 6)

前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜および支持基材が、より好ましくは 580 ～ 620 で加熱される、項目 4 に記載の方法。

(項目 7)

前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜および支持基材が、好ましくは 2 ～ 3 時間加熱される、項目 4 に記載の方法。

(項目 8)

支持基材上への前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜の前記被着が、前記基材への定電位の印加による重合を含む、項目 1 に記載の方法。

(項目 9)

前記基材が、ガラス状炭素板である、項目 8 に記載の方法。

(項目 10)

前記定電位が、標準的な銀 / 塩化銀参照電極に対して測定して + 0 . 98 V であり、前記基材に印加される、項目 8 に記載の方法。

(項目 11)

ポリマー膜の前記重合が、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムおよびシッフ塩基モノマー錯体を含む溶液中に配置された前記基材で起こる、項目 8 に記載の方法。

(項目 12)

前記溶液の溶媒が、アセトニトリルである、項目 11 に記載の方法。

(項目 13)

前記溶液の溶媒が、炭酸プロピレンである、項目 11 に記載の方法。

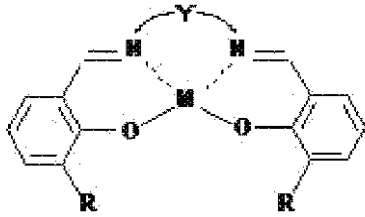
(項目 14)

前記ポリマー膜がのっている前記支持体が、前記炉に入れられる前にアセトニトリルですすがれる、項目 12 に記載の方法。

(項目15)

支持体上の金属 - 炭素材料であって、金属 - 炭素複合体が、式 $[M(\text{シッフ})]_n$ および以下の構造：

【化10】

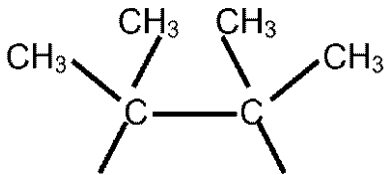


[式中、 n は、2から50、000の間の整数であり； M は、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、銅、鉄からなる群から選択される遷移金属であり；シッフは、サレン（ビス（サリチルアルデヒド）-エチレンジアミンの残基）、サルトメン（ビス（サリチルアルデヒド）-テトラメチルエチレンジアミンの残基）、サルフェン（ビス-（サリチルアルデヒド）-*o*-フェニレンジアミンの残基）からなる群から選択される四座シッフ塩基配位子であり、 R は、 H -および炭素を含有する置換基、好ましくは CH_3 -、 C_2H_5 -、 CH_3O -、 C_2H_5O - からなる群から選択される、シッフ塩基における置換基であり、 Y は、シッフ塩基におけるブリッジであり、以下の構造：

サレンにおいて、 $-CH_2-CH_2-$ 、

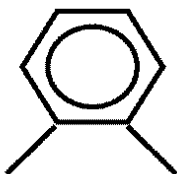
サルトメンにおいて、

【化11】



サルフェンにおいて、

【化12】



を有する]

の繰り返し単位の化学構造を有するポリマーシッフ塩基遷移金属膜前駆体を用意するステップと、

d. 前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜を支持基材上に被着させるステップと、

e. 前記ポリマーシッフ塩基遷移金属前駆体膜および支持基材を、不活性雰囲気中、炉内で加熱するステップと

によって製作され、

形成される前記金属 - 炭素材料が、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ から $2,500\text{ m}^2/\text{g}$ の間の電気化学活性比表面積；50～85重量パーセントの炭素含有量；0.2～1.0の金属対炭素重量比；前記支持体の表面に沿って互いに0.2～1.0ナノメートルの距離で配置された、1～1.5ナノメートルの直径、最大で50マイクロメートルの長さを有する柱状要素から成る制御可能な規則的構造；および前記金属 - 炭素材料内の化学式 MC_n [式中、 M

は金属原子であり、Cは炭素原子であり、(n)は0.5～6の数である]を有する金属
クラスターの均一な分布を有する、金属-炭素材料。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/044997

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07F15/04 C01B31/02 C07F1/08 C08G83/00 C08J9/36 C09D201/00 C25B11/14 C08L101/00 C25B3/02 H01M4/00 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) C07F C01B C08G C08J C09D C25B C08L H01M 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KARUSHEV M P ET AL: "Adsorption-electrochemical modification of nanoporous carbon materials by nickel complexes with Schiff bases", RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY, NAUKA/INTERPERIODICA, MO, vol. 85, no. 6, 19 July 2012 (2012-07-19), pages 914-920, XP035087122, ISSN: 1608-3296, DOI: 10.1134/S1070427212050134 A method for creating a metal-carbon composite material (see page 919-920, conclusions, point 1 and figures 4-5) comprising the steps of a) providing a Schiff-base polymeric precursor able to deliver a polymer of formula $[M(\text{Schiff})]_n$ (see page 915, right column, 2nd paragraph) b) depositing the Schiff-base transition -/--	1-15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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		Date of mailing of the international search report
6 November 2015		18/11/2015
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 Lange, Tim

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/044997

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	metal complex onto a support structure by electropolymerization, thereby forming a film (see page 915) c) heating the film in a furnace (page 916, left column, but last paragraph) Metal-carbon material on a support, fabricated by providing a Schiff-base, depositing it on a support structure by electropolymerizing into a film, and heating the film in a furnace: the whole document ----- US 2007/082805 A1 (OHYA SHYUSEI [JP] ET AL) 12 April 2007 (2007-04-12) Method for creating a metal-carbon composite material (page 5, last line) comprising the steps of a) depositing a polymer film onto a substrate (see [73]) b) heating the film in a furnace to provide a porous carbon membraneous structure (see [75]) c) loading the porous material with a transition metal complex (see [76-77]) to obtain a metal-carbon composite material	1-15
X	----- C. S. MARVEL ET AL: "Quadridentate and Sexadentate Chelates. Some Preliminary Studies in their Preparation and Thermal Stability 1", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 78, no. 19, 1956, pages 4905-4909, XP055226164, US ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja01600a025 Schiff base transition metal complexes of Ni, Cu, Fe (see table I, entries I-V) were heated in a furnace in inert atmosphere to 250°C to form carbonized material (see table IV and table V)	15
T	----- WO 2005/036572 A1 (GEN3 PARTNERS INC [US]; TIMONOV ALEXANDER [RU]; LOGVINOV SERGEY [RU];) 21 April 2005 (2005-04-21) Salen, Saltmen and Salphen Schiff-base transition metal complexes form polymeric material in solid state by way of donor-acceptor intermolecular interaction between a ligand of one molecule and a metal center of another molecule (see page 7, first two lines). -----	

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/044997

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007082805	A1	12-04-2007	AU 784328 B2	09-03-2006
			AU 2616802 A	26-09-2002
			CN 1375886 A	23-10-2002
			EP 1244165 A2	25-09-2002
			KR 20020074422 A	30-09-2002
			US 2002132159 A1	19-09-2002
			US 2007082805 A1	12-04-2007

WO 2005036572	A1	21-04-2005	AT 440372 T	15-09-2009
			DK 1678728 T3	14-12-2009
			EP 1678728 A1	12-07-2006
			ES 2332138 T3	27-01-2010
			HK 1097952 A1	20-05-2010
			JP 4551897 B2	29-09-2010
			JP 2007508709 A	05-04-2007
			KR 20070022630 A	27-02-2007
			PT 1678728 E	24-11-2009
			US 2007065719 A1	22-03-2007
			WO 2005036572 A1	21-04-2005

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/90 (2006.01) H 0 1 M 4/90 Y

(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

(74)代理人 230113332

弁護士 山本 健策

(72)発明者 コーガン, セミヨン

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02459, ニュートン, フィルブリック ロード 15

(72)発明者 ベロウス, スペトラナ エー.

ロシア国 198332 サンクトペテルブルク, レニンスキ ピーアール., ビー. 92 / 3 エーピー. 535

(72)発明者 ラブロワ, タチアナ エス.

ロシア国 197374 サンクトペテルブルク, ユーエル.サブシュキナ, ビー. 137 / 1, エーピー. 61

(72)発明者 チェブルナヤ, イリーナ エー.

ロシア国 192148 サンクトペテルブルク, ユーエル.ネフゾローワ, ビー. 3, エーピー. 94

(72)発明者 テモノフ, アレクサンドル エム.

ロシア国 191028 サンクトペテルブルク, リチェイニ ピーアール., ビー. 16 エーピー. 12

(72)発明者 カルシェフ, ミハイル ビー.

ロシア国 191167 サンクトペテルブルク, ユーエル.イスボルコムスカヤ, ビー. 9 / 11, エーピー. 21

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA16 AB07 AC07A AC07B AC08A AC08B AC09A AC10A AC27B

AD11 AD17 AD23 AD24 AD25 AD31 BA15 BA20 BA42 BB04

BB11 BB23 BC03 BC23 BC33A BC33B BC43

5E078 AA03 BA19 BA62 BA67 BA71 BA73 BB02 ZA02 ZA06

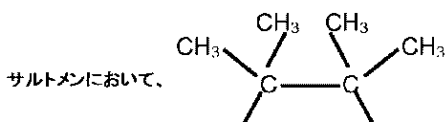
5G307 GA01 GC02

5H018 AA01 BB01 BB08 BB17 EE05 EE16 HH08 HH10

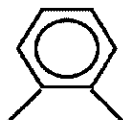
5H050 AA19 BA17 CA14 CB07 HA01 HA02 HA04 HA05 HA07

【要約の続き】

サレンにおいて、 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$



サルフェンにおいて、



を有し、Rは、H - および炭素を含有する置換基、好ましくは CH_3 - 、 C_2H_5 - 、 CH_3O - 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ - からなる群から選択される。シッフ塩基遷移金属を支持基材上に被着させ、材料を膜に電解重合させ、続いて、支持基材上のポリマーシッフ塩基遷移金属膜を、不活性雰囲気下、炉内で加熱して、燃料電池、二重層コンデンサ、リチウムイオンおよびリチウムポリマーバッテリーなどのデバイスにおける電極材料としての使用に好都合な特性を有する多孔質金属 - 炭素材料を得る方法が開示される。