

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6726254号
(P6726254)

(45) 発行日 令和2年7月22日 (2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年6月30日 (2020.6.30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 32/05 (2017.01)

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/88 (2006.01)

H O 1 M 4/86 (2006.01)

H O 1 M 4/96 (2006.01)

C O 1 B 32/05

H O 1 M 4/62 Z

H O 1 M 4/88 K

H O 1 M 4/86 M

H O 1 M 4/96 M

請求項の数 13 外国語出願 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-193711 (P2018-193711)

(22) 出願日 平成30年10月12日 (2018.10.12)

(65) 公開番号 特開2019-83189 (P2019-83189A)

(43) 公開日 令和1年5月30日 (2019.5.30)

審査請求日 平成30年12月28日 (2018.12.28)

(31) 優先権主張番号 17001782.6

(32) 優先日 平成29年10月27日 (2017.10.27)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 518364218

ヘレウス バッテリー テクノロジー ゲ

ーエムペーハー

ドイツ連邦共和国 63450 ハナウ

ヘレウスシュトラッセ 12-14

(74) 代理人 100120891

弁理士 林 一好

(72) 発明者 ホフマン アヒム

ドイツ国 60599 フランクフルト

アム マイン ヴェンデルスヴェグ 51

(72) 発明者 ヒューナーマン ミヒャエル

ドイツ国 63755 アルツェナウ ド

ロッセルヴェグ 19

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質炭素製品の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 基材表面を準備する工程と、
 b) 前記基材表面上に層として二酸化ケイ素を堆積させ、それにより多孔質二酸化ケイ素材料を得る工程と、
 c) 前記基材表面上の多孔質二酸化ケイ素材料を第1の炭素源と接触させ、それにより、前記多孔質二酸化ケイ素材料および前記第1の炭素源を含む第1の前駆体を得る工程と、
 d) 前記第1の前駆体を加熱し、それにより前記多孔質二酸化ケイ素材料および炭素を含む第2の前駆体を得る工程と、
 e) 前記第2の前駆体における二酸化ケイ素を少なくとも部分的に除去し、それにより多孔質炭素製品を得る工程と
 を含む、多孔質炭素製品を製造する方法。

【請求項 2】

以下の基準：

- a. 工程 b) における堆積が堆積位置で実施され、前記堆積位置および前記基材表面が互いに対して移動できる、
 b. 工程 c) における接触が接触位置で実施され、前記接触位置および前記基材表面が互いに対して移動できる、
 c. 工程 d) における加熱が加熱位置で実施され、前記加熱位置および前記基材表面が

互いに対して移動できる、

d. 工程 e) における少なくとも部分的な除去が除去位置で実施され、前記除去位置および前記基材表面が互いに対して移動できる、
 のうちの1つまたは複数が満たされる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記二酸化ケイ素の層が20以下の層で工程b)において堆積される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記方法が、連続工程である、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記基材表面が、

- a. ベルトの表面、
- b. 剛体の表面

から選択される一方または両方である、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

以下：

- a. 前記第1の前駆体、
- b. 前記第2の前駆体、
- c. 前記多孔質炭素製品

のうちの1つが分解される工程を含む、

請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

前記二酸化ケイ素が、2つ以上の別個の位置で堆積される、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

以下の基準：

A) $1.5 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ の範囲の材料密度、

B) $0.2 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲のかさ密度、

C) $20 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の BET - SSA に従った全比表面積、

D) $0 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の 2 nm 未満の細孔径を有する細孔の BET - BJH に
 よって決定される比表面積、

E) $50 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲の D_{50} を特徴とする、 $10 \sim 10000 \text{ nm}$ の水銀圧入ポロシメトリーによって決定される細孔径分布、

F) $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲の細孔径を有する細孔について $0.2 \sim 2.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲の累積細孔体積、および 100 nm 超から 1000 nm 以下の細孔径を有する細孔について $0.2 \sim 2.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲の累積細孔体積

を満たし、50重量ppm未満のFe含有量を有する多孔質炭素製品。

【請求項9】

以下の基準：

A) $1.5 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ の範囲の材料密度、

B) $0.2 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲のかさ密度、

C) $20 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の BET - SSA に従った全比表面積（この範囲はピッチについて50の好ましい値に基づくべきである）、

D) $0 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の 2 nm 未満の細孔径を有する細孔の BET - BJH に
 よって決定される比表面積、

E) $200 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲の D_{50} を特徴とする、 $10 \sim 10000 \text{ nm}$ の水銀圧入ポロシメトリーによって決定される細孔径分布、

F) $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲の細孔径を有する細孔について $0.20 \sim 0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲の累積細孔体積、および 100 nm 超から 1000 nm 以下の細孔径を有する細孔について $0.20 \sim 0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲の累積細孔体積

10

20

30

40

50

を満たし、50重量ppm未満のFe含有量を有する多孔質炭素製品。

【請求項10】

前記多孔質炭素製品が、

a. 水銀ポロシメトリーによって測定して、50nm超から1000nm以下の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_1 、

b. 水銀ポロシメトリーによって測定して、10～50nmの範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_2 、

c. BJH-BETによって測定して、0nm超から6nm以下の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_3 、

d. BJH-BETによって測定して、2nm以下の細孔径を有する細孔の体積 P_4 、

e. BJH-BETによって測定して、0nmから10nm未満の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_5 、

f. 全体積 $P_s = P_1 + P_2 + P_5$

を有する複数の細孔を含むモノリシック炭素体であり、

以下の基準：

i. P_1 は、 $0.1 \sim 2.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲であり、

ii. P_1 / P_s は、少なくとも0.1であり、

iii. P_2 は、 $0.01 \sim 1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲であり、

iv. P_4 は、 $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満であり、

v. P_3 は、 $0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ から $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下の範囲であり、

vi. P_2 / P_s は、 $0.01 \sim 0.5$ の範囲であり、

vii. P_1 / P_s は、少なくとも0.65であり、 P_2 / P_s は、 $0.02 \sim 0.25$ の範囲であり、 P_3 / P_s は、 0.10 未満であり、

viii. P_3 / P_2 は、 $0 \sim 0.2$ の範囲であり、

ix. P_3 / P_2 は、 $0.3 \sim 0.7$ の範囲である、

のうちの1つまたは複数を満たす、請求項8または9に記載の多孔質炭素製品。

【請求項11】

前記多孔質炭素製品が、

a. 水銀ポロシメトリーによって測定して、50nm超から1000nm以下の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_1 、

b. 水銀ポロシメトリーによって測定して、10～50nmの範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_2 、

c. BJH-BETによって測定して、0nm超から6nm以下の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_3 、

d. BJH-BETによって測定して、2nm以下の細孔径を有する細孔の体積 P_4 、

e. BJH-BETによって測定して、0nmから10nm未満の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_5 、

f. 全体積 $P_s = P_1 + P_2 + P_5$

を有する複数の細孔を含むモノリシック炭素体であり、

以下の基準：

i. P_1 は、 $0.1 \sim 10 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲であり、

ii. P_1 / P_s は、少なくとも0.1であり、

iii. P_2 は、 $0.01 \sim 1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲であり、

iv. P_4 は、 $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満であり、

v. P_3 は、 $0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ から $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下の範囲であり、

vi. P_2 / P_s は、 $0.01 \sim 0.5$ の範囲であり、

vii. P_1 / P_s は、少なくとも0.65であり、 P_2 / P_s は、 $0.02 \sim 0.25$ の範囲であり、 P_3 / P_s は、 0.10 未満であり、

viii. P_3 / P_2 は、 $0 \sim 0.2$ の範囲であり、

ix. P_3 / P_2 は、 $0.3 \sim 0.7$ の範囲である、

のうちの1つまたは複数を満たす、請求項8または9に記載の多孔質炭素製品。

【請求項12】

請求項8～11のいずれか一項に記載の多孔質炭素製品を含む装置であって、前記装置は、コンデンサ、電池または燃料電池である、装置。

【請求項13】

電極における請求項8～11のいずれか一項に記載の多孔質炭素製品の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は概して、多孔質炭素製品を製造する方法および多孔質炭素製品；装置および装置における多孔質炭素製品の使用に関する。

10

【背景技術】

【0002】

炭素を成形するためにネガとして作用するテンプレートを使用して多孔質炭素材料を製造する方法は従来技術において知られている。その従来技術において、炭素材料は、実質的にテンプレート材料の構造によって規定される細孔構造によって特徴付けられる。テンプレートは、例えば、酸化ケイ素から作ることができる。従来技術において知られている酸化ケイ素テンプレートを製造する方法は、いわゆるゾル-ゲル法である。酸化ケイ素を調製するためのゾル-ゲル手段は当業者に周知である。例えば、ゾルゲル法によるモノリシックシリカ体の製造は特許文献1に記載されている。

20

【0003】

さらに、従来技術において知られている多孔質炭素材料はカーボンブラックである。カーボンブラックは、FCCタール、コールタール、エチレンクラッキングタール、および植物油由来の少量物などの重質石油製品の不完全燃焼によって製造される。このようなカーボンブラックの製造方法は、例えば、特許文献2に開示されている。多孔質炭素の用途は、一般に、細孔構造の特性に基づく。公知の用途は、電極材料を通るイオンおよび電子の同時輸送が必要とされるリチウムイオン電池などの電極；高活性表面積および細孔アクセシビリティが必要とされる触媒；ならびに燃料の輸送および導電性が必要とされる燃料電池である。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第06514454 B1号

【特許文献2】米国特許第07655209 B2号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

概して、本発明の目的は、先行技術から生じる欠点を少なくとも部分的に克服することである。本発明の目的は、改良された多孔質炭素材料を提供することである。本発明の別の目的は、改良された炭素材料を製造するのに適したテンプレート材料を提供することである。本発明のさらに別の目的は、多孔質炭素材料の製造方法であって、多孔質炭素材料の細孔径分布を規定するための自由度が高い、製造方法を提供することである。本発明の目的は、実施することが容易である多孔質炭素製品を調製する方法を提供することである。

40

【0006】

本発明の目的は、より高いエネルギー効率を有する多孔質炭素製品の調製方法を提供することである。

【0007】

本発明の目的は、処理能力が高い多孔質炭素製品の調製方法を提供することである。

【0008】

50

本発明の目的は、増加した均質性を有する多孔質炭素製品の調製方法を提供することである。

【0009】

本発明の目的は、より均一な細孔径分布を有する多孔質炭素製品の調製方法を提供することである。

【0010】

本発明の目的は、より高度に制御可能な細孔径分布を有する多孔質炭素製品の調製方法を提供することである。

【0011】

本発明の目的は、より均一な粒径分布を有する多孔質炭素製品の調製方法を提供することである。

10

【0012】

本発明の目的は、より高度に制御可能な粒径分布を有する多孔質炭素製品の調製方法を提供することである。

【0013】

本発明の目的は、電気特性が改良された、電気化学電池、好ましくはリチウムイオン電池を提供することである。

【0014】

本発明の目的は、より高度に制御可能な電気特性を有する、電気化学電池、好ましくはリチウムイオン電池を提供することである。

20

【0015】

本発明の目的は、改良された電気特性を有する電極を提供することである。

【0016】

本発明の目的は、より高度に制御可能な電気特性を有する電極を提供することである。

【0017】

本発明の目的は、改良された触媒特性、特に活性部位への改良された接近性（アクセス）を有する多孔質触媒材料を提供することである。

【0018】

本発明の目的は、より高度に制御可能な触媒特性、特により高度に制御可能な触媒選択性を有する多孔質触媒材料を提供することである。

30

【0019】

本発明の目的は、より低い不純物濃度を有する多孔質炭素製品の調製方法を提供することである。

【0020】

本発明の目的は、カレンダー寿命がより高い、リチウムイオン電池を提供することである。

【0021】

本発明の目的は、サイクル寿命がより高い、リチウムイオン電池を提供することである。

【0022】

本発明の目的は、欠陥率が低い、リチウムイオン電池を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0023】

上記目的の少なくとも1つに対する寄与は独立請求項および以下の実施形態によってなされる。従属請求項は、上述の目的の少なくとも1つを解決するためにも役立つ本発明の好ましい実施形態を提供する。

【0024】

| 1 |

a) 基材表面を準備する工程と、

b) 前記基材表面上に層として二酸化ケイ素を堆積させ、それにより多孔質二酸化ケイ

50

素材料を得る工程と、

c) 前記基材表面上の多孔質二酸化ケイ素材料を第1の炭素源と接触させ、それにより、前記多孔質二酸化ケイ素材料および前記第1の炭素源を含む第1の前駆体を得る工程と、

d) 前記第1の前駆体を加熱し、それにより前記多孔質二酸化ケイ素材料および炭素を含む第2の前駆体を得る工程と、

e) 前記第2の前駆体における二酸化ケイ素を少なくとも部分的に除去し、それにより多孔質炭素製品を得る工程と

を含む、多孔質炭素製品を製造する方法。

【0025】

10

| 2 | 以下の基準：

a. 工程b)における堆積が堆積位置で実施され、前記堆積位置および前記基材表面が互いに対して移動できる、

b. 工程c)における接触が接触位置で実施され、前記接触位置および前記基材表面が互いに対して移動できる、

c. 工程d)における加熱が加熱位置で実施され、前記加熱位置および前記基材表面が互いに対して移動できる、

d. 工程e)における少なくとも部分的な除去が除去位置で実施され、前記除去位置および前記基材表面が互いに対して移動できる、

のうちの1つまたは複数が満たされる、実施形態| 1 |に記載の方法。

20

【0026】

上記の基準の各々を組み合わせ、この実施形態の1つの態様を形成することができる。以下の基準の組み合わせが、この実施形態の好ましい態様である：a、b、c、d、a b、a c、a d、b c、b d、c d、b c d、a c d、a b d、a b c、a b c d。この実施形態の好ましい態様において、基材表面は移動し、以下の1つまたは複数、好ましくは全ては固定位置（基材に対して移動する）において行われる：堆積、接触、加熱、少なくとも部分的な除去。

【0027】

| 3 |

a. 第1の前駆体は、工程c)とd)との間に基材から少なくとも部分的に除去され；
または

30

b. 第2の前駆体は、工程d)とe)との間に基材から少なくとも部分的に除去され；
または

c. 多孔質炭素製品は、工程e)の後、基材から少なくとも部分的に除去される、
実施形態| 1 |または| 2 |に記載の方法。

【0028】

基材からの少なくとも部分的な除去に続く工程は、連続工程またはバッチ工程として実施することができる。一態様において、基材からの部分的な除去に続く工程の全ては連続工程で実施される。別の態様において、基材からの部分的な除去に続く工程の全てはバッチ工程として実施される。別の態様において、基材からの部分的な除去に続く工程の少なくとも1つは連続工程で実施され、少なくとも1つはバッチ工程として実施される。この実施形態の一態様において、選択肢bは、好ましくは工程e)がバッチ工程として実施されることが好ましい。

40

【0029】

一実施形態において、加熱する工程d)は、加熱する工程d)と、二酸化ケイ素を少なくとも部分的に除去する工程e)との間に少なくとも1つのさらなる加熱する工程d^{*})を含み、基材からの前駆体の部分的な除去は、加熱する工程d)の後およびさらなる加熱する工程d^{*})の前に実施される。この実施形態の好ましい態様において、さらなる加熱する工程d^{*})は、好ましくは回転管炉内でバッチ式で実施される。この実施形態の別の態様において、さらなる加熱する工程d^{*})は、好ましくはさらなる加熱位置を通して前

50

駆体を運ぶことによって、連続的に実施される。この実施形態の好ましい態様において、前駆体のサイズを減少させる工程は、基材から前駆体を少なくとも部分的に除去した後およびさらなる加熱する工程 d *) の前に実施される。この実施形態の一態様において、工程 e) はバッチ工程として実施されることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

| 4 | 二酸化ケイ素の層が、20 層以下、好ましくは 10 層以下、より好ましくは 5 層以下、より好ましくは 3 層以下、より好ましくは 2 層以下、より好ましくは 1 層以下で工程 b) において堆積される、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。

【 0 0 3 1 】

| 5 | 接触させる工程 c) の前に二酸化ケイ素材料の処理をさらに含む、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。処理は、好ましくは熱処理もしくは化学処理またはその両方を含む。処理は、好ましくは熱処理を含む。

10

【 0 0 3 2 】

| 6 | 二酸化ケイ素の堆積が、
a . 供給位置における反応ゾーンに供給材料組成物を供給する工程と、
b . 反応ゾーンにおける供給材料組成物を、化学反応によって第 1 の複数の粒子に反応する工程と、
c . 基材表面上に第 1 の複数の粒子を堆積させ、それにより多孔質二酸化ケイ素材料を得る工程と
を含む、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。

20

【 0 0 3 3 】

この実施形態の一態様において、供給材料組成物は、液体もしくは気体、またはその両方である。この実施形態の一態様において、供給材料は、固体、好ましくは粉末をさらに含む液体または気体である。固体は、好ましくはシリカ、より好ましくはシリカすずである。

【 0 0 3 4 】

本発明の一実施形態において、二酸化ケイ素の堆積は、
a . 固体二酸化ケイ素粒子を準備する工程と、
b . 固体二酸化ケイ素粒子を加熱する工程と、
c . 基材上に二酸化ケイ素粒子を堆積させ、それにより多孔質二酸化ケイ素材料を得る工程と
を含む。

30

【 0 0 3 5 】

| 7 | 多孔質二酸化ケイ素材料が、以下：
a . 液相炭素源、
b . 気相炭素源、
c . 固相炭素源
のうちの 1 つまたは組み合わせと接触する、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。

【 0 0 3 6 】

この実施形態の一態様において、多孔質二酸化ケイ素材料は、固体粒子を含む液相である炭素源と接触する。粒子は、好ましくは液体中に懸濁または分散される。

40

【 0 0 3 7 】

本発明の一実施形態において、多孔質二酸化ケイ素材料は、溶融炭素源、すなわち、周囲温度および周囲圧では固形であるが、接触温度で溶融する炭素源と接触する。この文脈における溶融材料は、好ましくは軟化した固体または粘性液体または液体である。この実施形態の一態様において、溶融炭素源はコールタールピッチである。この実施形態の一態様において、溶融炭素源は 20 の温度および 1 パールの圧力で固体である。この実施形態の一態様において、溶融炭素源は周囲温度にて高粘性液体であるものである。この実施形態の炭素源は、周囲温度にて多孔質材料に導入することができないか、または少なくとも周囲温度にて多孔質材料に容易かつ効果的に導入することができない。加熱すると、炭

50

素源は、軟化および／または溶融に起因して多孔質材料に導入することができる。この実施形態の一態様において、炭素源を溶融するための熱は、テンプレート内の残留熱として提供される。この残留熱は、二酸化ケイ素堆積工程、もしくは多孔質二酸化ケイ素材料を加熱する工程またはその両方に由来し得る。この実施形態の一態様において、炭素源は、280 ~ 420 の範囲、好ましくは300 ~ 400 の範囲、より好ましくは320 ~ 380 の範囲の温度で溶融される。

【0038】

一実施形態において、二酸化ケイ素材料は、溶媒に溶解した炭素源と接触する。この文脈において言及されるいくつかの溶媒は水および有機溶媒である。この実施形態の一態様において、炭素源は水中に溶解した糖である。この実施形態の別の態様において、炭素源は有機溶媒に溶解される。この実施形態の一態様において、溶媒は揮発性であり、炭化工程に利用される温度よりも低い蒸発温度を有する。

10

【0039】

炭素源が溶媒に溶解しない実施形態は、炭素源が溶媒に溶解する実施形態よりも好ましい。特に、炭素源が有機溶媒に溶解される実施形態は、あまり好ましくない。

【0040】

| 8 | 多孔質二酸化ケイ素材料をさらなる炭素源と接触させる工程を含み、さらなる炭素源および第1の炭素源は異なる、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。

【0041】

| 9 | 前記方法は連続工程である、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。一実施形態において、方法の一部は連続であり、方法の一部はバッチ式で実施される。

20

【0042】

| 10 | 前記基材表面が、

a. ベルトの表面、

b. 剛体の表面、好ましくはドラムの表面

から選択される一方または両方である、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。

【0043】

この実施形態の一態様において、基材表面は直円柱である。

【0044】

| 11 | 以下：

a. 前記第1の前駆体、

b. 前記第2の前駆体、

c. 前記多孔質炭素製品

のうちの1つが分解される工程を含む、先行する実施形態のいずれかに記載の方法(100)。

30

【0045】

この実施形態の好ましい態様において、分解は、破碎、粉碎、フライス加工、空気ブレード切断、および電気力学的破碎、好ましくは破碎からなる群から選択される1つまたは複数を含む。分解するためのエネルギーは、例えば、超音波源から、機械的にまたは他の方法で提供され得る。

40

【0046】

この実施形態の好ましい態様において、分解される物品は、少なくとも10倍、好ましくは少なくとも20倍、より好ましくは少なくとも30倍減少する、その最大の空間寸法を有する。

【0047】

好ましい態様において、分解後の最大の空間寸法は、1 ~ 50, 000 μm、好ましくは100 ~ 10, 000 μm、より好ましくは1, 000 ~ 5, 000 μmの範囲である。

【0048】

| 12 | 多孔質二酸化ケイ素材料が、以下の基準：

50

a) $10 \sim 10000 \text{ nm}$ の範囲の直径を有する細孔について、 $0.5 \sim 5.9 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0.8 \sim 5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $1 \sim 4 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲の累積細孔体積、

b) $2 \sim 2.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、好ましくは $2.05 \sim 2.25 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、より好ましくは $2.1 \sim 2.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の材料密度、

c) $0.4 \sim 1.7 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、より好ましくは $0.5 \sim 1.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、より好ましくは $0.5 \sim 1.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、より好ましくは $0.6 \sim 0.85 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲のかさ密度、

d) $0.2 \sim 0.9$ の範囲、好ましくは $0.3 \sim 0.8$ の範囲、より好ましくは $0.4 \sim 0.7$ の範囲の多孔率、

e) $5 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $10 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $20 \sim 110 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の BET - SSA に従う全比表面積、

f) $0 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0 \sim 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の 2 nm 未満の細孔径を有する細孔の BET - BJH によって決定される比表面積

g)

i) $20 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $30 \sim 90 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは $40 \sim 80 \text{ nm}$ の範囲の D_{10} 、

ii) $150 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $200 \sim 900 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは $300 \sim 800 \text{ nm}$ の範囲の D_{50} 、および

iii) $2000 \sim 5000 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $2300 \sim 4700 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは $2600 \sim 4300 \text{ nm}$ の範囲の D_{90}

を特徴とする、 $10 \sim 10000 \text{ nm}$ の範囲の水銀圧入ポロシメトリーによって決定される細孔径分布、

h) $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲の細孔径を有する細孔について、 $0.04 \sim 1.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0.1 \sim 1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.15 \sim 0.9 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲の累積細孔体積、

i) 100 nm 超から 1000 nm 以下の範囲の細孔径を有する細孔について、 $0.02 \sim 1.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0.05 \sim 1.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.1 \sim 0.9 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲の累積細孔体積、および

j) 1000 nm 超から 10000 nm 以下の細孔径を有する細孔について、 $0.01 \sim 2.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0.05 \sim 1.8 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.1 \sim 1.6 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲の累積細孔体積、

のうちの1つまたは複数を満たす、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。

【0049】

| 13 | 二酸化ケイ素が2つ以上の別個の位置に堆積される、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。

【0050】

| 14 | 先行する実施形態のいずれか1つに記載の方法によって得られる多孔質炭素製品。好ましくは、この多孔質炭素製品は、実施形態 | 15 | ~ | 21 | に導入される特徴のうちの1つ以上を満たす。

【0051】

| 15 | 以下の基準：

A) $1.5 \sim 2.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、好ましくは $1.6 \sim 2.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、より好ましくは $1.7 \sim 2.1 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の材料密度、

B) $0.2 \sim 1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、好ましくは $0.3 \sim 1.1 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、より好ましくは $0.4 \sim 1.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲のかさ密度、

C) $0.4 \sim 0.9$ の範囲、好ましくは $0.45 \sim 0.85$ の範囲、より好ましくは $0.5 \sim 0.8$ の多孔率、

D) $20 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $30 \sim 750 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ま

10

20

30

40

50

しくは $40 \sim 700 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の BET - SSA に従った全比表面積、

E) $0 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $1 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の 2 nm 未満の細孔径を有する細孔の BET - BJH によって決定される比表面積、

F)

a. $20 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $30 \sim 90 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは $40 \sim 80 \text{ nm}$ の範囲の D_{10} 、

b. $50 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $60 \sim 900 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは $70 \sim 800 \text{ nm}$ の範囲の D_{50} 、および

c. $2000 \sim 9000 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $2500 \sim 8500 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは $3000 \sim 8000 \text{ nm}$ の範囲の D_{90} を特徴とする、 $10 \sim 10000 \text{ nm}$ の水銀圧入ポロシメトリーによって決定される細孔径分布、 10

G) $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲の細孔径を有する細孔について $0.20 \sim 2.50 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0.3 \sim 2.4 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.4 \sim 2.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲の累積細孔体積、

H) 100 nm 超から 1000 nm 以下の細孔径を有する細孔について $0.20 \sim 2.50 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0.3 \sim 2.4 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.4 \sim 2.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲の累積細孔体積、

I) 1000 nm 超から 10000 nm 以下の細孔径を有する細孔について $0.01 \sim 1.00 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0.05 \sim 0.9 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.1 \sim 0.8 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲の累積細孔体積のうちの一つまたは複数を満たす多孔質炭素製品。 20

【0052】

| 16 | 以下の基準：

A) $1.5 \sim 2.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、好ましくは $1.6 \sim 2.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、より好ましくは $1.7 \sim 2.1 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の材料密度、

B) $0.2 \sim 1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、好ましくは $0.3 \sim 1.1 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、より好ましくは $0.4 \sim 1 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲のかさ密度、

C) $0.4 \sim 0.9$ の範囲、好ましくは $0.45 \sim 0.85$ の範囲、より好ましくは $0.5 \sim 0.8$ の範囲の多孔率、 30

D) $20 \sim 120 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $25 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $30 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の BET - SSA に従った全比表面積、

E) $0 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0 \sim 40 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $1 \sim 35 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の 2 nm 未満の細孔径を有する細孔の BET - BJH によって決定される比表面積、

F)

a. $20 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $30 \sim 90 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは $40 \sim 80 \text{ nm}$ の範囲の D_{10} 、

b. $200 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $250 \sim 900 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは $300 \sim 800 \text{ nm}$ の範囲の D_{50} 、および 40

c. $2000 \sim 9000 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $2500 \sim 8500 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは $3000 \sim 8000 \text{ nm}$ の範囲の D_{90}

を特徴とする、 $10 \sim 10000 \text{ nm}$ の水銀圧入ポロシメトリーによって決定される細孔径分布、

G) $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲の細孔径を有する細孔について $0.20 \sim 0.40 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0.22 \sim 0.38 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.24 \sim 0.36 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲の累積細孔体積、

H) 100 nm 超から 1000 nm 以下の細孔径を有する細孔について $0.20 \sim 0.50 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0.23 \sim 0.47 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、より好ましく 50

は $0.26 \sim 0.44 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲の累積細孔体積、

I) 1000 nm 超から 10000 nm 以下の細孔径を有する細孔について $0.01 \sim 1.00 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0.05 \sim 0.9 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.1 \sim 0.8 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲の累積細孔体積

のうちの1つまたは複数を満たす多孔質炭素製品。

この実施形態は、好ましくは、ピッチが炭素源として利用される場合の炭素製品の特性を開示する。

【0053】

| 17 | 以下の基準：

A) $1.5 \sim 2.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、好ましくは $1.6 \sim 2.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、
より好ましくは $1.7 \sim 2.1 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の材料密度、

B) $0.2 \sim 1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、好ましくは $0.3 \sim 1.1 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲、
より好ましくは $0.4 \sim 1.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲のかさ密度、

C) $0.4 \sim 0.9$ の範囲、好ましくは $0.45 \sim 0.85$ の範囲、より好ましくは $0.5 \sim 0.8$ の範囲の多孔率、

D) $300 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $350 \sim 750 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $400 \sim 700 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の BET - SSA に従った全比表面積、

E) $100 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $125 \sim 375 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $150 \sim 350 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の 2 nm 未満の細孔径を有する細孔の BET - BJH によって決定される比表面積、

F)

a. $20 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $30 \sim 90 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは $40 \sim 80 \text{ nm}$ の範囲の D_{10} 、

b. $50 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $60 \sim 460 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは $70 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲の D_{50} 、および

c. $200 \sim 5000 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $250 \sim 4500 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは $300 \sim 4000 \text{ nm}$ の範囲の D_{90}

を特徴とする、 $10 \sim 10000 \text{ nm}$ の水銀圧入ポロシメトリーによって決定される細孔径分布、

G) $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲の細孔径を有する細孔について $0.50 \sim 2.50 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、 $0.60 \sim 2.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.7 \sim 2.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲の累積細孔体積、

H) 100 nm 超から 1000 nm 以下の細孔径を有する細孔について $0.50 \sim 2.50 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0.60 \sim 2.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.7 \sim 2.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲の累積細孔体積、

I) 1000 nm 超から 10000 nm 以下の細孔径を有する細孔について $0.01 \sim 1.00 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、好ましくは $0.05 \sim 0.9 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.1 \sim 0.8 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲の累積細孔体積

のうちの1つまたは複数を満たす多孔質炭素製品。

この実施形態は、好ましくは、糖が炭素源として利用される場合の炭素製品の特性を開示する。

【0054】

| 18 | 前記多孔質炭素製品が、

a. 水銀ポロシメトリーによって測定して、 50 nm 超から 1000 nm 以下の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_1 、

b. 水銀ポロシメトリーによって測定して、 $10 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_2 、

c. BJH - BET によって測定して、 0 nm 超から 6 nm 以下の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_3 、

d. BJH - BET によって測定して、 2 nm 以下の細孔径を有する細孔の体積 P_4 、

e. B J H - B E T によって測定して、0 nm から 1 0 nm 未満の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_5 、

f. 全体積 $P_s = P_1 + P_2 + P_5$

を有する複数の細孔を含むモノリシック炭素体であり、

以下の基準：

i. P_1 は、0.1 ~ 2.5 cm^3 / g の範囲、好ましくは 0.2 ~ 2.4 cm^3 / g の範囲、より好ましくは 0.3 ~ 2.3 cm^3 / g の範囲であり、

ii. P_1 / P_s は、少なくとも 0.1、好ましくは少なくとも 0.15、より好ましくは少なくとも 0.2 であり、

iii. P_2 は、0.01 ~ 1 cm^3 / g の範囲、好ましくは 0.15 ~ 0.9 cm^3 / g の範囲、より好ましくは 0.1 ~ 0.8 cm^3 / g の範囲であり、

iv. P_4 は、0.1 cm^3 / g 未満、好ましくは 0.08 cm^3 / g 未満、より好ましくは 0.6 cm^3 / g 未満であり、

v. P_3 は、0 cm^3 / g から 0.5 cm^3 / g 以下の範囲、好ましくは 0 ~ 0.45 cm^3 / g 、より好ましくは 0.01 ~ 0.4 cm^3 / g であり、

vi. P_2 / P_s は、0.01 ~ 0.5 の範囲、好ましくは 0.02 ~ 0.45、より好ましくは 0.05 ~ 0.4 であり、

vii. P_1 / P_s は、少なくとも 0.65、好ましくは少なくとも 0.67、より好ましくは少なくとも 0.7 であり、 P_2 / P_s は、0.02 ~ 0.25 の範囲、好ましくは 0.04 ~ 0.22、より好ましくは 0.1 ~ 0.2 であり、 P_3 / P_s は、0.10 未満、好ましくは 0.8 未満、より好ましくは 0.7 未満であり、

viii. P_3 / P_2 は、0 ~ 0.2 の範囲、好ましくは 0 ~ 0.15、より好ましくは 0.01 ~ 0.12 であり、

ix. P_3 / P_2 は、0.3 ~ 0.7 の範囲、好ましくは 0.33 ~ 0.67、より好ましくは 0.35 ~ 0.65 である、

のうちの1つまたは複数を満たす、実施形態 | 14 | ~ | 17 | のいずれかに記載の多孔質炭素製品。

【0055】

モノリシックという用語は、本文書の文脈において、全体が切れ目なく存在する本体の特性の記述に使用される。モノリシック体は、材料の部分が互いに対して動くことができない材料の固定された体積である。分離した本体の集合物を含む製品がモノリシック体であるか、モノリシック体を含むと記載される場合、これは、集合物から選択される個々の本体を指す。例えば、モノリシック体について与えられる細孔径とは、集合物における別個の本体の間の間隙として形成される細孔ではなく、個々の本体内の細孔を指す。

【0056】

| 19 | 前記多孔質炭素製品が、

a. 水銀ポロシメトリーによって測定して、50 nm 超から 1000 nm 以下の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_1 、

b. 水銀ポロシメトリーによって測定して、10 ~ 50 nm の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_2 、

c. B J H - B E T によって測定して、0 nm 超から 6 nm 以下の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_3 、

d. B J H - B E T によって測定して、2 nm 以下の細孔径を有する細孔の体積 P_4 、

e. B J H - B E T によって測定して、0 nm から 10 nm 未満の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_5 、

f. 全体積 $P_s = P_1 + P_2 + P_5$

を有する複数の細孔を含むモノリシック炭素体であり、

以下の基準：

i. P_1 は、0.1 ~ 10 cm^3 / g の範囲、好ましくは 0.15 ~ 8 cm^3 / g の範囲、より好ましくは 0.2 ~ 7 cm^3 / g の範囲であり、

i i . P_1 / P_s は、少なくとも 0 . 1、好ましくは少なくとも 0 . 15、より好ましくは少なくとも 0 . 2 であり、

i i i . P_2 は、0 . 01 ~ 1 cm^3 / g の範囲、好ましくは 0 . 05 ~ 0 . 9 cm^3 / g の範囲、より好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 8 cm^3 / g の範囲であり、

i v . P_4 は、0 . 1 cm^3 / g 未満、好ましくは 0 . 9 cm^3 / g 未満、より好ましくは 0 . 8 cm^3 / g 未満であり、

v . P_3 は、0 cm^3 / g から 0 . 5 cm^3 / g 以下の範囲、好ましくは 0 ~ 0 . 45 cm^3 / g 、より好ましくは 0 . 01 ~ 0 . 4 cm^3 / g であり、

v i . P_2 / P_s は、0 . 01 ~ 0 . 5 の範囲、好ましくは 0 . 05 ~ 0 . 45、より好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 4 であり、

v i i . P_1 / P_s は、少なくとも 0 . 65、好ましくは少なくとも 0 . 67、より好ましくは少なくとも 0 . 7 であり、 P_2 / P_s は、0 . 02 ~ 0 . 25 の範囲、好ましくは 0 . 04 ~ 0 . 22、より好ましくは 0 . 05 ~ 0 . 20 であり、 P_3 / P_s は、0 . 10 未満、好ましくは 0 . 09 未満、より好ましくは 0 . 08 未満であり、

v i i i . P_3 / P_2 は、0 ~ 0 . 2 の範囲、好ましくは 0 ~ 0 . 19、より好ましくは 0 . 01 ~ 0 . 18 であり、

i x . P_3 / P_2 は、0 . 3 ~ 0 . 7 の範囲、好ましくは 0 . 33 ~ 0 . 67、より好ましくは 0 . 35 ~ 0 . 65 である、

のうちの 1 つまたは複数を満たす、実施形態 | 14 | ~ | 17 | のいずれかに記載の多孔質炭素製品。

【 0057 】

| 20 | 前記多孔質炭素製品が、

a . 水銀ポロシメトリーによって測定して、50 nm 超から 1000 nm 以下の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_1 、

b . 水銀ポロシメトリーによって測定して、10 ~ 50 nm の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_2 、

c . B J H - B E T によって測定して、0 nm 超から 6 nm 以下の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_3 、

d . B J H - B E T によって測定して、2 nm 以下の細孔径を有する細孔の体積 P_4 、

e . B J H - B E T によって測定して、0 nm から 10 nm 未満の範囲の細孔径を有する細孔の体積 P_5 、

f . 全体積 $P_s = P_1 + P_2 + P_5$
を有する複数の細孔を含むモノリシック炭素体であり、

以下の基準：

i . P_1 は、0 . 1 ~ 10 cm^3 / g の範囲、好ましくは 0 . 15 ~ 8 cm^3 / g の範囲、より好ましくは 0 . 2 ~ 7 cm^3 / g の範囲であり、

i i . P_1 / P_s は、少なくとも 0 . 1、好ましくは少なくとも 0 . 15、より好ましくは少なくとも 0 . 2 であり、

i i i . P_2 は、0 . 01 ~ 1 cm^3 / g の範囲、好ましくは 0 . 05 ~ 0 . 9 cm^3 / g の範囲、より好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 8 cm^3 / g の範囲であり、

i v . P_4 は、0 . 1 cm^3 / g 未満、好ましくは 0 . 9 cm^3 / g 未満、より好ましくは 0 . 8 cm^3 / g 未満であり、

v . P_3 は、0 cm^3 / g から 0 . 5 cm^3 / g 以下の範囲、好ましくは 0 ~ 0 . 45 cm^3 / g 、より好ましくは 0 . 01 ~ 0 . 4 cm^3 / g であり、

v i . P_2 / P_s は、0 . 01 ~ 0 . 5 の範囲、好ましくは 0 . 05 ~ 0 . 45、より好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 4 であり、

v i i . P_1 / P_s は、少なくとも 0 . 65、好ましくは少なくとも 0 . 67、より好ましくは少なくとも 0 . 7 であり、 P_2 / P_s は、0 . 02 ~ 0 . 25 の範囲、好ましくは 0 . 04 ~ 0 . 22、より好ましくは 0 . 05 ~ 0 . 20 であり、 P_3 / P_s は、0 . 10 未満、好ましくは 0 . 09 未満、より好ましくは 0 . 08 未満であり、

$viii. P_3 / P_2$ は、 $0 \sim 0.2$ の範囲、好ましくは $0 \sim 0.19$ 、より好ましくは $0.01 \sim 0.18$ であり、

$ix. P_3 / P_2$ は、 $0.3 \sim 0.7$ の範囲、好ましくは $0.33 \sim 0.67$ 、より好ましくは $0.35 \sim 0.65$ である、

のうちの1つまたは複数を満たす、実施形態 | 14 | ~ | 17 | のいずれかに記載の多孔質炭素製品。

【0058】

一実施形態において、多孔質炭素製品は、層状幾何学形状、好ましくはフレークまたはシート幾何学形状を有する。層状幾何学形状の好ましい多孔質炭素製品は、層状平面を有し、層状平面に直接垂直な厚さは比較的小さく、平面内の線形延長は比較的大きい。この実施形態の一態様において、多孔質炭素製品は、空間における最大線形延長である第1の空間延長、第1の空間延長に垂直な最大線形延長である第2の空間延長ならびに第1の空間延長および第2の空間延長の両方に垂直である第3の空間延長を有する。第3の空間延長と第2の空間延長との比は、好ましくは $1:5 \sim 1:100$ の範囲、より好ましくは $1:8 \sim 1:50$ の範囲、より好ましくは $1:10 \sim 1:20$ の範囲である。第3の空間延長に沿った延長は、好ましくは $10 \sim 200 \mu m$ の範囲、好ましくは $15 \sim 100 \mu m$ の範囲、より好ましくは $20 \sim 50 \mu m$ の範囲である。

【0059】

| 21 | 50重量ppm未満、好ましくは40重量ppm未満、より好ましくは30重量ppm未満、最も好ましくは20重量ppm未満のFe含有量を有する、実施形態 | 14 | ~ | 20 | のいずれかに記載の多孔質炭素製品。いくつかの場合、Fe含有量は、試験装置の検出閾値未満であり得る。

【0060】

| 22 | 実施形態 | 14 | ~ | 21 | のいずれか1つに記載の多孔質炭素製品を含む装置。

【0061】

| 23 | 電極の総重量に基づいて、 $0.1 \sim 10 wt\%$ 、好ましくは $0.3 \sim 8 wt\%$ 、より好ましくは $0.5 \sim 6 wt\%$ の範囲の多孔質炭素製品を備える電極を含む、実施形態 | 22 | に記載の装置。

【0062】

| 24 | 装置が電気化学的装置である、実施形態 | 22 | または | 23 | に記載の装置。

【0063】

| 25 | 電極における実施形態 | 14 | ~ | 21 | のいずれか1つに記載の多孔質炭素製品の使用。

【0064】

| 26 | 多孔質炭素製品が、電極の総重量に基づいて、 $0.1 \sim 10 wt\%$ の範囲、好ましくは $0.3 \sim 8 wt\%$ の範囲、より好ましくは $0.5 \sim 6 wt\%$ の範囲で電極に存在する、実施形態 | 25 | に記載の使用。

【0065】

一実施形態において、方法の工程b)において、以下の1つまたは複数が満たされる：
a. 基材(301)は、 $0.1 \sim 10.0 m/分$ の範囲、好ましくは $0.5 \sim 8.0 m/分$ の範囲、より好ましくは $1.0 \sim 6 m/分$ の範囲の接線速度で回転する；
b. 供給位置から基材表面(302)までの距離は、 $1 \sim 300 cm$ の範囲、好ましくは $5 \sim 250 cm$ の範囲、より好ましくは $10 \sim 200 cm$ の範囲である。

【0066】

一実施形態において、方法は、二酸化ケイ素材料の熱処理を含み、以下：
a. 前記熱処理における最大温度が、工程b)において達する前記基材表面の最大温度より高い、好ましくは少なくとも10 高い、より好ましくは少なくとも20 高い、より好ましくは少なくとも30 高い、

b. 前記熱処理が、

i) 多孔質二酸化ケイ素材料(309)の温度を1000~1400 の範囲、または1000~1100 の範囲、または1100~1200 の範囲、または1200~1300 の範囲、または1300~1400 の範囲の温度まで増加させる工程、

ii) 多孔質二酸化ケイ素材料(309)の温度を、100~1000分、または100~300分、または300~500分、または500~600分、または600~800分、または800~1000分の範囲の時間、1000~1400 の範囲、または1000~1100 の範囲、または1100~1200 の範囲、または1200~1300 の範囲、または1300~1400 の範囲の温度に保持する工程、および

iii) 多孔質二酸化ケイ素材料(309)の温度を1000 未満、好ましくは900 未満、より好ましくは800 未満に減少させる工程を含む、

c. 除去した多孔質二酸化ケイ素材料の温度が、前記熱処理において2~10 /分の範囲、好ましくは3~8 /分の範囲、より好ましくは4~7 /分の範囲の速度で増加する、

のうちの1つ以上を満たす。

【0067】

上記の基準の各々を組み合わせ、この実施形態の1つの態様を形成することができる。以下の基準の組み合わせがこの実施形態の好ましい態様である：a、b、c、ab、ac、bc、abc。この実施形態の好ましい態様において、b.i)における温度範囲は、b.ii)における温度範囲と同じである。

【0068】

この実施形態の好ましい態様において、温度範囲および時間の以下の組み合わせが選択肢bにおいて利用される：100~1000分の間、1000~1400 、100~3000分の間、1000~1400 、300~5000分の間、1000~1400 、500~6000分の間、1000~1400 、600~8000分の間、1000~1400 、800~10000分の間、1000~1400 、100~10000分の間、1000~1100 、100~3000分の間、1000~1100 、300~5000分の間、1000~1100 、500~6000分の間、1000~1100 、600~8000分の間、1000~1100 、800~10000分の間、1000~1100 、100~10000分の間、1100~1200 、100~3000分の間、1100~1200 、300~5000分の間、1100~1200 、500~6000分の間、1100~1200 、600~8000分の間、1100~1200 、800~10000分の間、1100~1200 、100~10000分の間、1200~1300 、100~3000分の間、1200~1300 、300~5000分の間、1200~1300 、500~6000分の間、1200~1300 、600~8000分の間、1200~1300 、800~10000分の間、1200~1300 、100~10000分の間、1300~1400 、100~3000分の間、1300~1400 、300~5000分の間、1300~1400 、500~6000分の間、1300~1400 、600~8000分の間、1300~1400 、800~10000分の間、1300~1400 。

【0069】

さらに好ましい組み合わせは以下から選択される：800~10000分の間、1000~1100 、600~8000分の間、1100~1200 、400~6000分の間、1100~1200 、400~6000分の間、1200~1300 、600~8000分の間、1200~1300 、800~10000分の間、1300~1400 。

【0070】

この実施形態の一態様において、工程iii)における冷却は、受動冷却のみによって、好ましくは周囲温度での静置によって実施される。

【0071】

一実施形態において、方法は、以下の1つ以上を含む多孔質二酸化ケイ素材料の細孔構

10

20

30

40

50

造の修飾を含む：

- a．多孔質二酸化ケイ素材料（309）の細孔径分布の幅の減少、
- b．多孔質二酸化ケイ素材料（309）の多孔率の減少もしくは多孔質二酸化ケイ素材料（309）の全細孔体積の減少またはその両方、
- c．多孔質二酸化ケイ素材料（309）の多峰性細孔径分布のモードの数の少なくとも1つのモードの減少。

【0072】

上記の基準の各々を組み合わせ、この実施形態の1つの態様を形成することができる。以下の基準の組み合わせが、この実施形態の好ましい態様である：a、b、c、ab、ac、bc、abc。さらなる実施形態において、方法は、ピークをより狭くすることによって、もしくはピーク値を変化させることによって、またはその両方によって、細孔径分布におけるピークを修飾することを含む細孔構造の修飾を含む。この実施形態の一態様において、ピークは同時に狭められ、そのピーク値が移動される。

【0073】

一実施形態において、堆積される二酸化ケイ素材料（309）の厚さは10～500 μmの範囲である。さらなる実施形態において、二酸化ケイ素は1つまたは複数の層で堆積され、1つまたは複数の、好ましくは全ての層の各々は、5～20 μmの範囲、好ましくは7～18 μmの範囲、より好ましくは10～15 μmの範囲の厚さを有する。一部の層は約200 μm以下の厚さを有してもよい。

【0074】

一実施形態において、方法b)において、化学反応は熱分解もしくは加水分解またはその両方である。

【0075】

好ましくは、実施形態|6|による方法において、供給材料組成物は、ある供給速度(kg/分)で反応ゾーンに供給される。供給速度は、好ましくは、機器の設定の規模に合わせて当業者によって選択される。さらに好ましくは、工程c)において、第1の複数の粒子の0.5～0.95、好ましくは0.6～0.9、より好ましくは0.7～0.85の割合が基材表面上に堆積され、それによって多孔質二酸化ケイ素材料が得られる。

【0076】

好ましくは、工程b)において、多孔質二酸化ケイ素材料は、ある堆積速度(kg/分)で得られ、ここで、堆積速度と供給速度との比は、0.02～0.2、好ましくは0.1～0.2、より好ましくは0.17～0.19の範囲である。

【0077】

以下において、「テンプレート」という用語は、特に炭素源を含浸している時点における多孔質二酸化ケイ素材料を指すために使用される。

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図1】多孔質炭素製品を製造するための本発明による方法のフローチャート図である。

【図2】二酸化ケイ素の堆積を実施するための設定の断面スキームである。

【図3】本発明による方法を実施するための設定の断面スキームである。

【図4】図4a)は、本発明による多孔質二酸化ケイ素材料の断面の概略図であり、図4b)は、多孔質二酸化ケイ素材料および炭素源を含む前駆体の断面の概略図である。

【図5】工程c)およびd)に適用される加熱プロファイルを示す図である。

【図6】本発明による多孔質炭素材料のSEM記録である。

【図7】図7a)は、本発明の方法による多孔質二酸化ケイ素材料の細孔構造を示す図である。図7b)は、図7a)の多孔質二酸化ケイ素材料の細孔構造を示す図である。

【図8】さらに本発明による方法を示すフローチャート図である。

【図9】多孔質炭素製品の調製のための連続ベルト工程についての概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0079】

供給材料組成物 / 出発材料の化学反応

反応ゾーンは、好ましくは、基材表面に向けられている、少なくとも 1 個の反応バーナー、好ましくは少なくとも 2 個の反応バーナー、より好ましくは少なくとも 3 個の反応バーナー、より好ましくは少なくとも 5 個の反応バーナー、最も好ましくは少なくとも 10 個の反応バーナーの火炎から好ましくは形成される。好ましくは、反応ゾーンは、少なくとも 1 列、好ましくは少なくとも 2 列、より好ましくは少なくとも 3 列に配置された複数の反応バーナーから形成される。この場合、異なる列の反応バーナーは、互いにオフセットして配置されることが好ましい。別の好ましい実施形態では、反応ゾーンは、少なくとも 1 つの直線状バーナー、好ましくは少なくとも 2 つの直線状バーナー、より好ましくは少なくとも 3 つの直線状バーナーから形成される。この場合、各直線状バーナーは複数の火炎を一系列で提供する。好ましい反応バーナーは前後に移動し、好ましくは基材表面までの距離を一定に保つ。好ましくは、複数の反応バーナーは単一のバーナー供給口に配置され、バーナー供給口は前後に移動する。

10

【0080】

二酸化ケイ素の 1 つより多い層が基材表面上に堆積される一実施形態では、二酸化ケイ素は、好ましくは 2 列以上のバーナーによって、2 つ以上の位置で基材表面上に堆積される。この実施形態の特定の態様では、二酸化ケイ素は 2 つ以上の位置に堆積され、単一の層がそれぞれの位置に堆積される。

【0081】

テンプレートの調製方法は、好ましくは、中間粒子またはいわゆる一次粒子を得るために、1 つまたは複数の熱分解および / または加水分解工程を含む。これらの一次粒子、またはそれらの凝集によって形成されるいわゆる二次粒子は、基板表面上への堆積に適合されなければならない。第 1 の複数の粒子は、一次粒子もしくは二次粒子、または両方の混合物であってもよい。

20

【0082】

熱分解および / または加水分解は、高温で、好ましくは出発材料中の化学結合を切断するように適合された温度で実施されることが好ましい。一実施形態において、熱分解および / または加水分解は、約 250 より高い温度、好ましくは約 300 より高い温度、より好ましくは約 400 より高い温度、さらにより好ましくは約 600 より高い温度、最も好ましくは約 700 より高い温度で実施される。通常、熱分解および / または加水分解は断熱火炎温度まで行われる。この温度は供給材料組成物に依存し、通常 3100 未満である。

30

【0083】

供給材料組成物と同義語として称される出発材料は、好ましくは液相もしくは気相またはその両方である。供給材料組成物は、好ましくは、一次粒子を含むケイ素を提供するのに適している、1 つ以上のケイ素源を含むことが好ましい。一次粒子を含む好ましいケイ素は、中性一次粒子または荷電一次粒子、好ましくは中性一次粒子からなる群から選択される 1 種以上である。この文脈における好ましい中性一次粒子は、ケイ素原子および酸化ケイ素からなる群から選択される 1 種以上であり、好ましくは酸化ケイ素、より好ましくは SiO_2 である。好ましいケイ素源は有機または無機である。好ましい無機ケイ素源は、シロキサン、ハロゲン化ケイ素、シランおよびケイ酸からなる群から選択される 1 種以上である。好ましい有機ケイ素源は、有機シラン、好ましくはアルキルシラン；シラノール；シロキシド；シロキサン；シリルエーテル；シラニリデン (silanylidene)；シレンおよびシロールからなる群から選択される 1 種以上；好ましくはアルキルシラン、シリルエーテルおよびシリルエステルからなる群から選択される 1 種以上；より好ましくはアルキルシランである。

40

【0084】

この文脈における好ましいシロキサンは、線状シロキサンおよび環状シロキサンからなる群から選択される 1 種以上である。この文脈における好ましい線状シロキサンは、シリコンまたはその誘導体、ジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ポリジメチルシロ

50

キサン、ポリメチルヒドロシロキサン、およびポリシリコーン - 15 からなる群から選択される 1 種以上である。この文脈における好ましい環状シロキサンは、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、およびドデカメチルシクロヘキサシロキサン、好ましくはオクタメチルシクロテトラシロキサンからなる群から選択される 1 種以上である。

【0085】

この文脈における好ましいハロゲン化ケイ素は、 SiF_4 、 SiCl_4 、および SiBr_4 からなる群から選択される 1 種以上であり；好ましくは SiCl_4 および SiBr_4 からなる群から選択される 1 種以上であり；より好ましくは SiCl_4 である。一実施形態において、供給材料は、好ましくは一般形態 $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ の高次ハロゲン化ケイ素を含み、式中、 n は 1 より大きい整数であり、好ましくは 2 ~ 20 の範囲、より好ましくは 3 ~ 15 の範囲、最も好ましくは 4 ~ 10 の範囲であり、 X はハロゲン化物、好ましくは F 、 Cl および Br から選択される 1 種以上であり、より好ましくは Cl および Br から選択される 1 種以上であり、最も好ましくは Cl である。この文脈における好ましい高次ハロゲン化ケイ素は、 Si_2Cl_6 、 Si_3Cl_8 、 $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ 、 $\text{Si}_7\text{Cl}_{16}$ および $\text{Si}_8\text{Cl}_{18}$ からなる群から選択される 1 種以上、好ましくは Si_2Cl_6 である。好ましいアルキルハロゲン化ケイ素は、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチルおよびペンチルからなる群から選択されるアルキル基、好ましくはメチルおよびエチルからなる群から選択される 1 つまたは複数、より好ましくはメチルと置換される 1 つまたは複数のハロゲン原子を有する。

【0086】

この文脈における好ましいアルキルシランは、一般式 $\text{SiH}_x\text{R}_{4-x}$ (式中、 x は 0 ~ 3 の範囲の数であり； R はアルキル基であり、分子中の R は互いに同一であっても異なってもよい) を有する 1 種以上の化合物である。この文脈における好ましいアルキル基 R は、メチル、エチル、プロピル、ブチルおよびペンチルからなる群から選択される 1 つまたは複数であり、好ましくはメチルおよびエチルからなる群から選択される 1 つまたは複数であり、より好ましくはメチルである。この文脈における好ましいアルキルシランは、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ 、 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{SiH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{SiH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{SiH}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{SiH}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{SiH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)$ 、 $\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{SiH}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{SiH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{SiH}_3(\text{C}_4\text{H}_9)$ からなる群から選択される 1 つまたは複数；好ましくは、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ および $\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ からなる群から選択される 1 つまたは複数である。一実施形態において、供給原料は、好ましくは、式 $\text{Si}_n\text{H}_y\text{R}_z$ を有する高次アルキルシランを含み、式中、 n は 1 より大きい整数、好ましくは 2 ~ 20 の範囲、より好ましくは 3 ~ 15 の範囲、最も好ましくは 4 ~ 10 の範囲であり、 y および z の和は $2 * n + 2$ であり、 z は 1 以上である。

【0087】

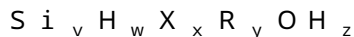
好ましいシリルエーテルは、一般式 $\text{SiH}_x\text{R}_y(\text{OR})_z$ を有する 1 種以上の化合物であり、式中、 x および y は 0 ~ 3 の範囲の数であり； z は 1 ~ 4 の範囲の数であり； x 、 y および z の和は 4 であり； R はアルキル基であり、ここで、分子中の R は互いに同一であっても異なってもよい。この文脈における好ましいアルキル基 R は、メチル、エチル、プロピル、ブチルおよびペンチルからなる群から選択される 1 つまたは複数であり；好ましくはメチルおよびエチルからなる群から選択される 1 つまたは複数であり；より好ましくはメチルである。この文脈における好ましいシリルエーテルは、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{SiH}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{SiH}_2(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{SiH}_3(\text{OCH}_3)$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{SiH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{SiH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{SiH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{SiH}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{SiH}_3(\text{OC}_3\text{H}_7)$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{SiH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{SiH}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{SiH}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{O}$

$\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OC}_3\text{H}_7)$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$ からなる群から選択される 1 つまたは複数；好ましくは $\text{SiH}_3(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{SiH}_2(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{SiH}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_3$ からなる群から選択される 1 つまたは複数であり；好ましくは $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ または $\text{SiH}_2(\text{OCH}_3)_2$ である。一実施形態では、供給材料は、好ましくは式 $\text{Si}_n\text{H}_x\text{R}_y(\text{OR})_z$ (式中、 n は 1 より大きい整数であり、好ましくは 2 ~ 20 の範囲であり、より好ましくは 3 ~ 15 の範囲であり、最も好ましくは 4 ~ 10 の範囲であり、 z は 1 つまたは複数であり、 x 、 y および z の和は $2 \cdot n + 2$ である) を有する高次シリルエーテルを含む。

10

【0088】

本発明の一実施形態では、出発材料は、一般化学式：



を有するケイ素源を含み、

式中、 v 、 w 、 x 、 y および z は正の整数であり；

v は正の整数、好ましくは 1 ~ 20 の範囲、より好ましくは 1 ~ 15 の範囲、さらにより好ましくは 1 ~ 10 の範囲、最も好ましくは 1 であり；

20

w 、 x 、 y および z の和は $2 \cdot x + 2$ であり；

R は、好ましくは、アルキル、アルケニル、エステルおよびアルコキシ；好ましくはアルキルまたはアルコキシからなる群から選択される有機部分であり；ここで、分子中の R は互いに同一であっても異なってもよく；

X は、ハロゲン；好ましくは F 、 Cl 、 Br または I ；より好ましくは Cl 、 Br または I ；最も好ましくは Cl であり；ここで、分子中の X は互いに同一であっても異なってもよい。

【0089】

一実施形態では、出発材料は、熱分解および/または加水分解のためのエネルギーを提供するための燃料を含む。好ましい燃料は、水素および有機化合物からなる群から選択される 1 つまたは複数であり；好ましくは水素である。この文脈における好ましい有機化合物は、アルカン、アルケン、アルキン、ケトン、アルデヒドおよびエステルからなる群から選択される 1 つまたは複数であり；好ましくはアルカンまたはアルケンであり；より好ましくはアルカンである。この文脈における好ましいアルkanは、メタン、エタン、プロパン、ブタンおよびペンタンからなる群から選択される 1 つまたは複数であり、好ましくはメタンである。この文脈における好ましいアルケン、エテン、プロペン、ブテンおよびペンテンからなる群より選択される 1 つまたは複数である。好ましいアルキンは、アセチレンとも称されるエチンである。

30

【0090】

出発材料は、燃料からエネルギーを解放し、 SiO_2 種の生成を可能にする両方のために、酸素を含むことが好ましい。出発材料の相対量、出発材料の圧力、ならびに熱分解および/または加水分解の温度は、本発明の有益な特性を促進するために、当業者によって選択することができる。

40

【0091】

堆積プロセス

本発明による方法の工程 b) において、二酸化ケイ素は基材表面上に堆積される。好ましくは、第 1 の複数の粒子は、供給組成物を反応させ、第 1 の複数の粒子を基材表面上に堆積させることによって得られる。第 1 の複数の粒子の粒子は、反応ゾーンにおいて上記の化学反応から得られる。好ましくは、第 1 の複数の粒子は複数の無機粒子である。好ま

50

しい無機粒子は酸化ケイ素粒子である。好ましい酸化ケイ素は SiO_2 である。本明細書全体を通して、第1の複数の粒子は、すすまたはすす粒子とも呼ばれる。ここで、「すす」という用語は、加水分解、熱分解、またはその両方から得られる微細粒子に関する。しかしながら、すすという用語は、必ずしも炭素粒子を指すとは限らない。代わりに、好ましいすす粒子は酸化ケイ素粒子である。

【0092】

好ましくは、一次粒子は、核形成及びその後の成長プロセスを介して、反応ゾーン内の気相から得られる。好ましくは、一次粒子は、 $5 \sim 500 \text{ nm}$ 、好ましくは $20 \sim 400 \text{ nm}$ 、より好ましくは $50 \sim 250 \text{ nm}$ の範囲の平均粒径を特徴とする。

【0093】

基板表面上に堆積させるために、一次粒子は、一次粒子が生成される位置から基材表面までの反応ゾーンを横切る距離を覆わなければならない。一次粒子は、基材表面へ向かう途中で、反応ゾーンと相互作用する。このために、および相互作用の程度に応じて、一次粒子は好ましくは凝集して二次粒子を形成する。そのときに、一次粒子の凝集物としての二次粒子は異なる数の一次粒子を含む。したがって、二次粒子は約 $5 \sim$ 約 5000 nm の範囲の粒径を含むかなり広い粒径分布を特徴とする。二次粒子は多孔質である。ここで、二次粒子は、凝集した一次粒子の間にメソ細孔を含む。メソ細孔は、 $2 \sim 100 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \sim 80 \text{ nm}$ 、より好ましくは $30 \sim 70 \text{ nm}$ の範囲の平均細孔サイズを特徴とする。

【0094】

さらに、好ましい二次粒子は、BET-SSAによる比表面積が $5 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $6 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $7 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする。

【0095】

二次粒子は基材表面上に堆積される。ここで、基材表面は、好ましくは、容器の表面、ドームの表面、幾何学的本体の側面、プレートの表面およびフィルタの表面、またはそれらの少なくとも2つの組み合わせからなる群から選択されるものである。容器の好ましい表面は、容器の内面もしくは外面またはその両方である。好ましい幾何学的本体はプリズムである。好ましいプリズムは円柱である。

【0096】

好ましくは、多孔質二酸化ケイ素材料は、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲の多孔質二酸化ケイ素材料の全厚さまで基板表面上に形成される。

【0097】

基材表面の温度は好ましくは制御される。基材表面の温度を制御することは、基材表面の温度を測定すること、基材表面を加熱すること、および基材表面を冷却すること、またはそれらの少なくとも2つの組み合わせからなる群から選択されるものを含む。好ましくは、基材表面の温度を制御することにより、多孔質二酸化ケイ素材料がその全体積にわたって焼結されることが防がれる。基材表面上の第1の複数の粒子を部分的に焼結するために、第1の複数の粒子は、好ましくは反応バーナーによって加熱される。しかしながら、好ましい実施形態において、基材表面上の第1の複数の粒子はさらなる加熱源によって加熱される。好ましいさらなる加熱源は少なくとも1つのさらなるバーナーを含む。別の好ましいさらなる加熱源は基材表面の裏側に配置される。好ましくは、基材は、さらなる加熱源を含む、中空体、好ましくは中空円柱である。別の好ましいさらなる加熱源は赤外線エミッタである。好ましくは、基材は、 $500 \sim 1200$ 、より好ましくは $500 \sim 750$ 、最も好ましくは $550 \sim 650$ の範囲の温度を有する。上記段落で提供される技術的特徴は、第1の複数の粒子の粒子が基材表面上に多孔質二酸化ケイ素材料の正確に1つの層を形成する実施形態に関して特に好ましい。

【0098】

好ましくは、基材表面上の多孔質二酸化ケイ素材料の表面は、 $800 \sim 1500$ 、好

10

20

30

40

50

ましくは900～1400、より好ましくは1000～1300の範囲の温度を有し、多孔質二酸化ケイ素材料の表面は反応ゾーンに面する。

【0099】

基材表面上に形成される多孔質二酸化ケイ素材料は、凝集物の形態の第1の複数の粒子の粒子を含む。ここで、凝集物は上記のメソ細孔を含む。凝集物の間に、多孔質二酸化ケイ素材料はマクロ細孔を含む。マクロ細孔は、好ましくは0.1～1.0 μm、好ましくは0.2～0.9 μm、より好ましくは0.4～0.6 μmの範囲の平均細孔径を特徴とする。

【0100】

本発明の一実施形態において、二酸化ケイ素材料は、二酸化ケイ素粒子を提供し、それら

10

らを熱処理し、それらを基材上に堆積させることによって堆積される。堆積はまた、加熱された二酸化ケイ素粒子および原材料を反応させることによって生成された二酸化ケイ素粒子の両方の堆積を含んでもよい。加熱および堆積のための二酸化ケイ素粒子は、好ましくは、粒子、好ましくはシリカすすの形態である。堆積物を加熱するための二酸化ケイ素粒子は、好ましくは、別のプロセスの生成物によるものとして提供される。

【0101】

好ましくは、多孔質二酸化ケイ素材料は、多孔質二酸化ケイ素材料の材料密度の10～40%、好ましくは20～35%、より好ましくは22～30%の範囲の相対密度を有する。前述の相対密度を有する多孔質二酸化ケイ素材料は、第1の複数の粒子の粒子が基材表面上に多孔質二酸化ケイ素材料の正確に1つの層を形成する実施形態に関して特に好ましい。

20

【0102】

ここで、材料密度は細孔を除く多孔質二酸化ケイ素材料の密度である。多孔質二酸化ケイ素材料の相対密度は、好ましくは、基材表面の温度、基材表面上のさらなる熱処理の間の多孔質二酸化ケイ素材料の温度、および基材表面上の多孔質二酸化ケイ素材料に作用する機械的圧、またはそれらの少なくとも2つの組み合わせからなる群から選択されるものによって調節される。メソ細孔および異なるレベルのマクロ細孔を含む多孔質二酸化ケイ素材料はまた、階層的多孔性もしくは階層的細孔径分布、またはその両方を有するとも称される。ここで、マクロ細孔は、好ましくは、多孔質二酸化ケイ素材料に開放細孔率を提供する。したがって、マクロ細孔は、好ましくは、多孔質二酸化ケイ素材料全体にわたって相互接続されたチャネルの系を提供する。本発明による方法の工程b)で得られる好ましい多孔質二酸化ケイ素材料は、多峰性細孔径分布を特徴とする。好ましい多峰性細孔径分布は、2～10モード、好ましくは2～8モード、より好ましくは2～6モード、最も好ましくは2～4モードを含む。

30

【0103】

特に好ましい実施形態において、多孔質二酸化ケイ素材料は、基材表面上に、基材表面と重なる正確に1つの層の形態で得られる。多孔質二酸化ケイ素材料の層、好ましくは多孔質二酸化ケイ素材料の各層は、好ましくは10～500 μm、好ましくは20～100 μm、より好ましくは20～50 μmの範囲の層厚さを特徴とする。多孔質二酸化ケイ素材料の好ましい層は、0.3～1.25 g/cm³、好ましくは0.4～1.2 g/cm³、より好ましくは0.5～1.1 g/cm³、最も好ましくは0.5～0.7 g/cm³の範囲のかさ密度を有する。ここで、かさ密度は、多孔質二酸化ケイ素材料の材料および細孔を含む多孔質二酸化ケイ素材料の密度である。さらに好ましい実施形態において、多孔質二酸化ケイ素材料の層、好ましくは多孔質二酸化ケイ素材料の各層は、1～10 μm、より好ましくは3～5 μmの範囲の層厚さを特徴とする。

40

【0104】

炭素源を有するテンプレートの含浸後、任意選択で炭素源の炭化後、得られた材料は基材表面から少なくとも部分的に除去される。好ましくは、材料はガス流によって基材表面から除去される。ここで、ガス流は、好ましくは、材料の裏側に方向付けられ、裏側は基材表面に面する。好ましいガス流は空気流である。このような空気流は、エアナイフまた

50

はエアブレードとしても知られている。別の好ましい実施形態によれば、材料はソリッドブレードまたはソリッドエッジによって基材表面から除去される。好ましいソリッドブレード/エッジは、金属もしくはセラミック、またはその両方から作られる。ここで、好ましい金属はステンレス鋼である。

【0105】

特定の実施形態において、多孔質材料のサイズを減少することが好ましい。サイズを減少させるための多孔質材料は、炭素源が含浸したテンプレート、炭化した炭素を含むテンプレート、または多孔質炭素製品からなる群から選択される1つまたは複数であってもよい。減少は第2の複数の粒子を提供する。好ましくは、多孔質材料はサイズ減少ゾーンにおいてサイズが減少され、サイズ減少ゾーンは基材表面から少なくとも部分的に空間的に分離される。好ましくは、サイズ減少ゾーンは、サイズ減少ゾーンと基材表面との間のシールドによって基材表面から少なくとも部分的に分離される。好ましくは、サイズ減少ゾーンを基材表面から空間的に分離することにより、サイズ減少ゾーンからのダストによる反応ゾーンの汚染が軽減される。好ましくは、多孔質材料は、切断、分解および破碎、またはそれらの少なくとも2つの組み合わせからなる群から選択されるものによってサイズが減少される。好ましくは、多孔質材料は、サイズ減少装置においてサイズが減少され、サイズ減少装置は、好ましくは、少なくとも2つの回転ローラーを含み、それらの間に多孔質材料が供給される。好ましくは、ローラーは特徴付けられた表面を含む。好ましくは、サイズ減少装置は、サイズ減少装置において多孔質二酸化ケイ素材料のサイズを減少させることによって得られる第2の複数の粒子が可能な限り狭い粒径分布を特徴とするように設計される。

【0106】

好ましくは、1つの多孔質二酸化ケイ素材料または複数の多孔質二酸化ケイ素材料の場合、第2の複数の粒子の粒子は、第1の複数の粒子の粒子の粒径より大きい、好ましくは二次粒子の粒径より大きい粒径を特徴とする。好ましくは、第2の複数の粒子の粒子は非球形である。好ましい非球形粒子は、ロッドもしくはフレークまたはその両方である。好ましくは、第2の複数の粒子の粒子の厚さは、基材表面上の多孔質二酸化ケイ素材料の厚さ以下である。さらに、第2の複数の粒子の好ましい粒子は、少なくとも5、好ましくは少なくとも10の寸法比を特徴とする。第2の複数の粒子の好ましい粒子は、10~500 μm 、好ましくは20~100 μm 、より好ましくは20~50 μm の範囲の厚さを特徴とする。好ましくは、第2の複数の粒子の粒子は、可能な限り高い表面積対体積比を特徴とする。好ましくは、第2の複数の粒子の粒子は、開放細孔を示す切断表面もしくは破壊表面またはその両方を含む。

【0107】

好ましくは、本発明による方法の少なくとも工程b)およびc)は、連続的に、好ましくは少なくともb)、c)およびd)で実施される。ここで、好ましい基材表面は回転している。好ましい回転基材表面は、回転体の表面、もしくはコンベアベルトの表面、またはその両方である。好ましい回転体は直円柱である。好ましくは、直円柱の基材は、その長手方向軸の周りを回転する。その場合、基材表面は、好ましくは、直円柱の基材の外側面である。好ましい直円柱の基材は円筒形である。基材表面は、好ましくは、基材表面から多孔質二酸化ケイ素材料を容易に除去できる材料から作られる。好ましくは、基材表面の材料は、多孔質二酸化ケイ素材料が基材表面上で受ける温度では、多孔質二酸化ケイ素材料に接合しない。好ましい基材は、内側材料で作られた内側部分と、外側材料で作られた外側部分とを含む。ここで、基材表面は外側部分の表面である。好ましい内側材料は金属である。好ましい金属は鋼である。好ましい鋼はステンレス鋼である。好ましい外側材料はセラミックである。好ましいセラミック外側材料は炭化ケイ素である。特に好ましい実施態様において、基材は回転円柱である。円柱は、その長手方向軸の周りを回転する。ここで、基材表面は回転円柱の外側面である。好ましい回転円柱は中空円柱である。

【0108】

本発明の好ましい実施形態において、分解工程により、非球形粒子が生じる。この実施

形態の一態様において、非球形粒子はフレークもしくはロッドまたはその両方である。好ましい非球形粒子は、少なくとも5、好ましくは少なくとも10の寸法比を特徴とする。好ましい非球形粒子は、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲の厚さによって特徴付けられる。

【0109】

本発明による方法1の好ましい実施形態10において、その方法は、その先行する実施形態のいずれかに従って設計され、二酸化ケイ素材料は、好ましくは、炭素源による含浸の前に熱処理される。好ましい熱処理は焼結である。

【0110】

本発明の好ましい実施形態において、方法の工程b)において、基材は、 $0.1 \sim 10$ 10
 $.0 \text{ m/分}$ 、好ましくは $0.5 \sim 9.5 \text{ m/分}$ 、より好ましくは $1.0 \sim 8.5 \text{ m/分}$ 、最も好ましくは $2.0 \sim 7.0 \text{ m/分}$ の範囲の接線速度で回転する。好ましい基材表面は円柱の外側面である。したがって、好ましい基材は円柱である。別の好ましい実施形態において、方法の工程b)において、基材の接線速度は、基材表面上に1つより多い層の形態の多孔質二酸化ケイ素材料を得るように調整され、層は一定の厚さによって特徴付けられる。したがって、好ましくは、基材の接線速度は、方法の工程b)において、好ましくは $0.1 \sim 10.0 \text{ m/分}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 9.5 \text{ m/分}$ 、より好ましくは $1.0 \sim 8.5 \text{ m/分}$ 、最も好ましくは $2.0 \sim 7.0 \text{ m/分}$ の範囲内で減少する。

【0111】

本発明の好ましい実施形態において、供給位置から基材表面までの距離は、 $1 \sim 300$ 20
 cm 、好ましくは $5 \sim 250 \text{ cm}$ 、より好ましくは $10 \sim 200 \text{ cm}$ 、より好ましくは $10 \sim 150 \text{ cm}$ 、最も好ましくは $30 \sim 100 \text{ cm}$ の範囲である。

【0112】

本発明の好ましい実施形態において、基材は、内部体積を囲む中空体である。

【0113】

本発明の好ましい実施形態において、方法の工程b)において、基材の温度は内部体積内から制御される。基材の温度の好ましい制御は加熱もしくは冷却またはその両方である。好ましくは、基材は、基材表面からの材料の除去を容易にするために冷却される。基材の好ましい冷却は空気流による冷却である。

【0114】

本発明の好ましい実施形態において、基材は第1の線熱膨張率を特徴とし、多孔質二酸化ケイ素材料はさらなる線熱膨張率を特徴とし、第1の線熱膨張率とさらなる線熱膨張率との差の絶対値は、 $1.90 \cdot 10^{-5}$ から $2.00 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$ 、好ましくは $1.93 \cdot 10^{-5}$ から $1.97 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$ 、より好ましくは $1.94 \cdot 10^{-5}$ から $1.96 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$ の範囲である。好ましくは、第1の線熱膨張率は、さらなる線熱膨張率よりも大きい。

【0115】

本発明の好ましい実施形態において、基材表面からの材料の少なくとも部分的な除去は、材料を気体流もしくはエッジまたはその両方と接触させることを含む。好ましくは、材料は、エアナイフもしくはエアブレードまたはその両方を使用して基材表面から除去される。好ましいエッジは、ナイフ、ブレード、およびスクレーパのエッジ、またはそれらの少なくとも2つの組み合わせからなる群から選択されるものであり、それらは、好ましくは、金属もしくはセラミックまたはその両方から作製される。好ましい金属はステンレス鋼である。

【0116】

テンプレートの活性化

任意選択で、テンプレートは、テンプレートの表面に化学官能性を導入するために、特に炭素源を含浸させる前に処理されてもよい。好ましくは、適合された多孔質二酸化ケイ素材料はこのように処理される。

【0117】

一実施形態において、テンプレートは、その表面の疎水性を増加させるためにシランで処理される。この文脈において好ましいシランは、一般式 $\text{SiH}_x\text{R}_{4-x}$ を有する化合物である（式中、 x は 0 ~ 4 の範囲の整数であり； R はアルキル基であり、分子中の R は互いに同じであっても異なってもよい）。この文脈における好ましいアルキル基 R は、メチル、エチル、プロピル、ブチルおよびペンチルからなる群から選択される 1 つまたは複数であり、好ましくはメチルおよびエチルからなる群から選択される 1 つまたは複数であり；より好ましくはメチルである。

【0118】

別の実施形態において、テンプレートは、シロキサン、シラザン、および任意の他の有機材料からなる群から選択される 1 つまたは複数で処理される。

10

【0119】

炭素源

炭素源は、テンプレートを接触させ、好ましくは含浸させ、炭化時に炭素体を形成するのに適している。好ましい炭素源は、炭素、炭化で少なくとも部分的に除去されるさらなる元素、および任意選択でヘテロ中心として炭化で炭素体に少なくとも部分的に残るさらなる元素を含む。

【0120】

一実施形態において、炭素源は、炭素源を含む 1 つまたは複数の芳香族系を含む。好ましい芳香族系は、方法の工程 h) で得られる多孔質炭素製品における炭素シートの形成に寄与する。好ましい芳香族系は、1 つもしくは複数の芳香族環および / または 1 つもしくは複数の二重芳香族環および / または 1 つもしくは複数の三重芳香族環および / または 4 つ以上の芳香族環から形成される 1 つもしくは複数の構造単位を含む。好ましい芳香族系は、ピッチ、ナフトール、またはそれらの少なくとも 2 つの組み合わせからなる群から選択される。好ましいピッチは、石油ピッチもしくは中間相ピッチまたはその両方である。好ましいフェノール樹脂はフェノールプラスチックである。この実施形態の一態様において、芳香族系は、液体、固体であるか、または溶液中に存在する。この文脈における好ましい溶媒は、クロロホルムおよび / または THF である。

20

【0121】

一実施形態では、炭素源は 1 種以上の非芳香族炭素源を含む。好ましい非芳香族炭素源は、糖、好ましくは、サッカロース、グルコースおよびフルクトースからなる群から選択される 1 種以上である。この実施形態の一態様において、非芳香族炭素源は、液体、固体であるか、または溶液中に存在する。この文脈における好ましい溶媒は水である。

30

【0122】

一実施形態において、炭素源は、1 種以上の芳香族系および 1 種以上の非芳香族炭素源を含む。

【0123】

好ましい実施形態において、炭素源は複数の炭素源粒子である。好ましい複数の炭素源粒子は、 $0.5 \sim 12 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 12 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 9 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲の D_{50} ； $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $11 \sim 25 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $12 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $12 \sim 17 \mu\text{m}$ の範囲の D_{50} ；および $5 \sim 80 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 80 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $55 \sim 75 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $57 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲の D_{95} ；または少なくとも 2 つのそれらの組み合わせからなる群から選択されるものを有する粒径分布を特徴とする。別の好ましい複数の炭素源粒子は、 $0.5 \sim 12 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 6 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の範囲の D_{50} ； $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 12 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲の D_{50} ；および $5 \sim 80 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 25 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $8 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲の D_{95} ；またはそれらの少なくとも 2 つの組み合わせからなる群から選択されるものを有する粒径分布を特徴とする。

40

【0124】

50

接触 / 含浸

炭素源は、好ましくは液体流によって、テンプレートの細孔を少なくとも部分的に占めるように、テンプレート、好ましくは多孔質二酸化ケイ素材料と接触する。この工程は含浸とも称される。

【0125】

本発明の実施形態において、炭素源が、好ましくは、液体、溶液、または溶融物の形態で、炭素源の液体流によってテンプレートの未占有体積の少なくとも一部に導入されることが好ましい。

【0126】

一実施形態において、炭素源は溶融物としてテンプレートに導入される。炭素源は、好ましくは、粒子の形態でテンプレートと混合され、炭素源を溶融するために加熱される。加熱の温度は、炭素源の融点によって決定されるべきである。

【0127】

含浸は、好ましくは、浸漬、スピニング、およびポンピングからなる群から選択される1つまたは複数の工程を含む。

【0128】

一実施形態において、2つ以上、好ましくは3つ以上、より好ましくは4つ以上の含浸工程が実施され、好ましくは1つ以上の炭化工程が組み入れられる。

【0129】

炭化

炭素源は、少なくとも部分的に炭化される。炭素源を炭化することにより、グラファイト系炭素、グラファイト様炭素および非グラファイト系炭素、またはそれらの少なくとも2つの組み合わせからなる群から選択されるものが得られる。ここで、好ましい非グラファイト炭素はターボストラティック炭素である。非グラファイト系炭素は、グラファイトとは異なる炭素の修飾体である。

【0130】

本発明による方法の好ましい実施形態において、炭化は、炭素源から非グラファイト炭素を得ることを含み、後続の方法の工程において、グラファイトは、グラファイト化によって非グラファイト炭素から得られる。

【0131】

テンプレートを炭素源と接触させている間、炭素源は好ましくは温度 T_a を有する。好ましくは、 T_a は、10 ~ 500、より好ましくは15 ~ 400、最も好ましくは100 ~ 370 の範囲である。

【0132】

炭化は、好ましくは、炭素源を温度 T_c まで加熱することを含み、ここで $T_c > T_a$ である。好ましくは、 T_c は、400 より高く、好ましくは450 より高く、最も好ましくは500 より高い。

【0133】

上記の所与の温度 T_a および T_c は、一定の温度値または適切な温度範囲であり得る。例えば、 T_c は、好ましくは、300 より高い一定の温度であり得る。しかしながら、 T_c はある温度範囲としてもよく、前記温度範囲の温度はそれぞれ300 より高いことが好ましい。その場合、温度範囲 T_c の温度は、炭素源を炭化するのに適切でなければならない。炭素源および/または炭素源から得られる炭素の温度を T_c に保持することは、前記温度を特定の値 T_c に一定に維持すること、または温度を温度範囲 T_c に保持することを意味し得る。これは、 T_a にも同様に当てはまる。ここで、 T_a は、炭素源をテンプレートと接触させるのに適した特定の温度または温度範囲である。

【0134】

適合したテンプレート / エッチングの除去

テンプレートは、多孔質炭素製品を得るために、好ましくはエッチングによって、テンプレートおよび炭化から得られた炭素の両方を含む固体（前駆体）から少なくとも部分的

10

20

30

40

50

に、好ましくは実質的に除去される。

【0135】

一実施形態において、テンプレートおよび炭素を含む固体中のテンプレート材料の総重量に基づいて、テンプレート材料の少なくとも約50重量%、好ましくは少なくとも約80重量%、より好ましくは少なくとも約95重量%、最も好ましくは少なくとも約99重量%が、エッチング工程において除去される。

【0136】

エッチングは、好ましくは、酸または塩基で化学的に溶解する工程を含むことが好ましい。好ましい酸は、ブレンステッド酸、好ましくは無機ブレンステッド酸である。好ましい塩基は、ブレンステッド塩基、好ましくは無機ブレンステッド塩基である。好ましい無機ブレンステッド酸はHFである。好ましい無機ブレンステッド塩基はNaOHである。

10

【0137】

エッチングに続いて、得られた多孔質炭素製品は、好ましくはリンスされ、好ましくは乾燥される。リンスは好ましくは水で行われる。

【0138】

グラファイト化

本発明の方法は、任意選択で、好ましくは、多孔質炭素体の面において、好ましくは多孔質炭素製品の構造変化を引き起こす1つ以上のグラファイト化工程を含む。グラファイト化は、好ましくはテンプレートの除去後に実施される。

【0139】

20

グラファイト化工程についての好ましい温度は、約500～約3000の範囲、より好ましくは約1000～約2500の範囲、最も好ましくは約1300～約2300の範囲である。グラファイト化可能な炭素源が存在する場合、グラファイト化は、好ましくは、多孔質炭素体中のグラファイト様2Dシートの含有量を増加させる。グラファイト化できない炭素源が存在する場合、グラファイト化は、好ましくは、多孔質炭素製品の表面上のいくつかのミクロポアをターボストラティック炭素に変換する。

【0140】

多孔質炭素製品の活性化

一実施形態において、多孔質炭素製品は化学的に活性化される。一実施形態において、多孔質炭素製品は、炭素表面の酸化、好ましくは非グラファイト炭素部位の選択的酸化をもたらすために、酸素の存在下で、好ましくは約200～約700の範囲、より好ましくは約300～約600の範囲、最も好ましくは約400～約500の範囲の温度で加熱される。

30

【0141】

サイジング

本明細書全体にわたる使用に関して、サイジングは前駆体または製品のサイズを決定する任意の手段を意味する。サイズは、サイズを減少させることによって、または分類することによって、またはその両方によって決定することができる。サイズを減少させる例はフライス加工である。分類の例はふるい分けである。本発明による方法は、いくつかのサイジング工程を含むことができる。

40

【0142】

本発明による方法の好ましい実施形態において、テンプレートおよび炭素源の炭化から得られた炭素を含む前駆体は、第1のサイズ減少工程においてサイズが減少される。ここで、前駆体はフライス加工によってサイズが減少されることが好ましい。フライス加工は、好ましくは、衝撃式粉碎機、ジェットミル、ボールミル、およびローラーミルまたはそれらの少なくとも2つの組み合わせからなる群から選択されるもので実施される。上記前駆体のサイズを減少させることにより、好ましくは複数の前駆体粒子が得られる。

【0143】

本発明による別の好ましい実施形態において、第1のサイズ減少工程は、流動床もしくはミキサーまたはその両方で実施される。ここで、好ましいミキサーはパドルミキサーで

50

ある。

【0144】

本発明の多孔質炭素製品は、好ましくは、第2のサイズ減少工程においてサイズが減少される。第2のサイズ減少工程は、好ましくは、多孔質炭素製品を乾燥させた後、もしくは多孔質炭素製品を乾燥させる前に、またはその両方で実施される。

【0145】

第2のサイズ減少工程が乾燥の前に実施される場合、第4のサイズ減少工程は、多孔質炭素製品を湿式粉碎することを含むことが好ましい。好ましい湿式粉碎はボールミルで実施される。好ましい実施形態において、湿式粉碎の後、多孔質炭素製品は湿潤状態に分類される。湿潤状態における好ましい分類は、遠心分離もしくはデカンテーションまたはその両方である。別の好ましい実施形態において、多孔質炭素製品は、湿式粉碎の後、分類の前に乾燥される。

10

【0146】

第2のサイズ減少工程が乾燥後に実施される場合、第2のサイズ減少工程は、好ましくは、ジェットミルもしくはローラーミルまたはその両方を使用して実施される。好ましいジェットミルはエアジェットミルである。好ましいジェットミルは圧縮ガスを含み、圧縮ガスは、10バール未満、好ましくは5バール未満、より好ましくは3バール未満の範囲の圧力を特徴とする。好ましくは、ジェットミルは、少なくとも2つの対向するジェットを含む。別の好ましいジェットミルは分類ローターを含む。

【0147】

20

乾燥した多孔質炭素製品の分類は、好ましくは、ふるいもしくは分類ローター、またはその両方を使用して実施される。最も好ましいのは、分類ローターである。好ましい分類ローターはシフターである。ふるい分けによって、乾燥した多孔質炭素製品は、好ましくは、より短い時間で、もしくは多孔質炭素製品への損傷が少ない状態で、またはその両方で分類することができる。多孔質炭素製品のふるい分けについて、超音波発生器を含まないふるいが好ましい。

【0148】

第2のサイズ減少工程の前に多孔質炭素製品の乾燥は、好ましくは、パドル乾燥機、ローラー乾燥機、ベルト乾燥機、またはそれらの少なくとも2つの組み合わせを使用して実施される。第2のサイズ減少工程の後の多孔質炭素製品の乾燥は、好ましくは、噴霧乾燥機、パドル乾燥機、ローラードライヤー、およびベルト乾燥機、またはそれらの少なくとも2つの組み合わせからなる群から選択されるものを使用して実施される。

30

【0149】

多孔質炭素製品を分類することによって、好ましくは、多孔質炭素製品の大型の粒子が、多孔質炭素製品の残りから分離される。好ましい大型の粒子は、300 μm 超、好ましくは200 μm 超、より好ましくは100 μm 超の粒径を特徴とする。

【0150】

さらに、多孔質炭素製品を分類することによって、好ましくは、多孔質炭素製品の多峰性粒径分布の少なくとも1つのモードが多孔質炭素製品から分離される。分類後、多孔質炭素製品の粒径分布の D_{50} は、好ましくは、30 ~ 50 μm 、好ましくは32 ~ 48 μm 、より好ましくは35 ~ 45 μm の範囲である。

40

【0151】

上記目的の少なくとも1つの解決策への寄与は、複数の炭素粒子である多孔質炭素製品であって、炭素粒子の少なくとも40重量%、好ましくは少なくとも60重量%、より好ましくは少なくとも90重量%がモノリシック炭素体である、多孔質炭素製品を作製することである。好ましくは、複数の炭素粒子の炭素粒子は非球形である。好ましい非球形炭素粒子は、フレークもしくはロッドまたはその両方である。さらに好ましい非球形炭素粒子は、少なくとも5、好ましくは少なくとも10の寸法比を特徴とする。好ましい非球形炭素粒子は、10 ~ 500 μm 、好ましくは20 ~ 100 μm 、より好ましくは20 ~ 50 μm の範囲の厚さによって特徴付けられる。

50

【 0 1 5 2 】

連続工程

多孔質二酸化ケイ素材料および関連する場合には含まれる炭素源 / 多孔質材料が基板表面上に存在する間に、複数の工程が実施される。基板表面は、ドラム表面またはベルト表面などであることが好ましく、基材表面、好ましくはベルトが、実施される工程についての適切な位置を通過すると、複数の工程が実施され得る。

【 0 1 5 3 】

適用

上記の目的の少なくとも 1 つを達成することに寄与するのは、本発明による多孔質炭素製品を含む物品である。本発明による多孔質炭素製品の好ましい適用は、多孔質炭素製品の 1 つ以上の有益な特性を利用するものであり、好ましくは、改良された純度、改良された導電率、改良されたイオン導電率、改良された気体誘電率、改良された吸着および / または吸収、改良された吸着容量および / または吸収容量、増大された比表面積、細孔階層、およびそれらのいずれかの改良された調整可能性からなる群から選択される 1 つ以上のものである。

10

【 0 1 5 4 】

上記の目的の少なくとも 1 つを達成することに寄与するのは、本発明による多孔質炭素製品に担持された活性材料、好ましくは触媒である。この実施形態の一態様において、触媒は気相触媒に適している。この実施形態の別の態様において、触媒は液相触媒に適している。

20

【 0 1 5 5 】

上記の目的の少なくとも 1 つを達成することに寄与するのは、燃料電池、好ましくは液体燃料電池または気体燃料電池、より好ましくは気体燃料電池である。好ましい燃料電池は、水素、炭化水素、アルコール、ケトンおよびアルデヒドからなる群から選択される 1 つまたは複数の燃料、より好ましくは水素、アルコールおよび炭化水素からなる群から選択される 1 つまたは複数の、最も好ましくは水素と共に使用するのに適している。この文脈において好ましい炭化水素は、アルケンおよびアルカンであり、好ましくはアルカンである。この文脈において好ましいアルケンは、エテン、プロペンおよびブテンからなる群から選択される 1 つまたは複数であり、より好ましくはエテンおよびプロペンからなる群から選択される 1 つまたは複数であり、最も好ましくはエテンである。この文脈において好ましいアルカンは、メタン、エタン、プロパンおよびブタンからなる群から選択される 1 つまたは複数であり、より好ましくはメタンおよびエタンからなる群から選択される 1 つまたは複数であり、最も好ましくはメタンである。

30

【 0 1 5 6 】

上記の目的の少なくとも 1 つを達成することに寄与するのは、本発明による多孔質炭素製品を含む電池によってなされる。この実施形態の一態様において、本発明の多孔質炭素材料は、1 つ以上の電極もしくは電解質、または 1 つ以上の電極および電解質の両方に少なくとも部分的に含まれる。多孔質炭素製品がカソード中またはカソード上に存在することが特に好ましい。この文脈における好ましい電池は、二次電池または一次電池、好ましくは二次電池である。好ましい一次電池は、アルカリ電池、アルミニウムイオン電池、リチウム電池、オキシ水酸化ニッケル電池、および亜鉛炭素電池からなる群から選択される 1 つまたは複数である。好ましい二次電池は、鉛酸電池、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池、チタン酸リチウム電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、ニッケル金属水素化物電池、およびニッケル亜鉛電池からなる群から選択される 1 つまたは複数であり、好ましくはリチウムイオン電池である。

40

【 0 1 5 7 】

上記の目的の少なくとも 1 つを達成することにさらに寄与するのは、本発明の多孔性炭素製品を含む装置によってなされ、この装置は、コンデンサ、好ましくはスーパーコンデンサ、液体のための吸収および / または貯蔵材料、気体のための吸収および / または貯蔵材料、クロマトグラフィに使用するための担体材料、ならびに工学および / または医学用

50

途のための原料からなる群から選択される１つまたは複数である。

【０１５８】

本発明によるカテゴリーの実施形態による好ましい特徴、特に方法、多孔質炭素材料、装置および使用は、前記他のカテゴリーが同じまたは類似の事柄または実体に関連する場合、それぞれ他のカテゴリーの実施形態にも好ましい。

【０１５９】

細孔構造

好ましい細孔構造は、多孔性、細孔径分布、総細孔体積、および幾何学的細孔構造、またはそれらの少なくとも２つの組み合わせからなる群から選択されるものである。

【０１６０】

反応ゾーン

好ましい反応ゾーンは少なくとも１つの火炎である。好ましい火炎はバーナーの火炎である。

【０１６１】

凝集

好ましくは、本発明による方法の工程ｂ）は、第１の複数の粒子の粒子の凝集をさらに含み、それによって一次粒子の凝集物として二次粒子を得る。第１の複数の粒子という用語は、本明細書では一次粒子、ならびに好ましくは凝集によって形成される二次粒子に対して使用される。

【０１６２】

焼結

テンプレートは好ましくは部分的に焼結され、このことは、テンプレートが全体を通して焼結されないことを意味する。したがって、可能な限り低い多孔性を有する小型の材料は、好ましくは得られない。

【０１６３】

寸法比

粒子の寸法比は、その厚さに対する粒子の長さの比である。粒子の長さは、粒子の最長範囲の長さである。粒子の長さは、第１のデカルト方向に沿って延びる。粒子の幅は第２のデカルト方向に沿って延び、幅は、長さに垂直な粒子の最長範囲の長さである。したがって、幅は粒子の長さ以下である。粒子の厚さは第３のデカルト方向に沿って延び、厚さは粒子の幅以下である。したがって、長さ、幅、および厚さは互いに垂直な方向に測定され、長さは、幅に等しいかまたはそれ以上であり、幅は、厚さに等しいかまたはそれ以上である。粒子の幅および厚さが、粒子の長さから２０％を超えて、好ましくは１０％を超えて、より好ましくは５％を超えて異なる場合、粒子は球状と称される。粒子の長さが粒子の幅の少なくとも２倍、好ましくは少なくとも３倍であり、粒子の厚さの少なくとも２倍、好ましくは少なくとも３倍である場合、粒子はロッドと称される。粒子の厚さが粒子の長さの６０％以下、好ましくは５０％以下、より好ましくは３０％以下、および粒子の幅の６０％以下、好ましくは５０％以下、より好ましくは３０％以下である場合、粒子はフレークと称される。

【０１６４】

電気化学的装置

好ましい電気化学的装置は、電池もしくは燃料電池、またはその両方である。好ましい電池は、再充電可能な電池もしくは二次電池またはその両方である。好ましい二次電池はリチウムイオン電池である。好ましいリチウムイオン電池は、リチウムポリマー電池、チタン酸リチウム電池、リチウムマンガン電池、リン酸鉄リチウム電池、酸化リチウムコバルト電池、酸化リチウムコバルトニッケルマンガン電池、酸化リチウムコバルトマンガンニッケルアルミニウム電池（全ての組み合わせNi、Al、Co、Mn）、リチウム硫黄電池、およびリチウム空気電池、またはそれらの少なくとも２つの組み合わせからなる群から選択されるものである。別の好ましいリチウムイオン電池は、Li含有電極中に、Ni、Al、CoおよびMn、またはそれらの少なくとも２つの組み合わせからなる群から

10

20

30

40

50

選択されるものを含む。

【0165】

試験方法

以下の試験方法を本発明に使用する。試験方法がない場合、本出願の最も早い出願日に最も近い測定対象の特徴に関するISO試験方法が適用される。明確な測定条件がない場合、298.15 K (25、77 °F) の温度および100 kPa (14.504 psi、0.986 atm) の絶対圧力としての標準周囲温度および圧力 (SATP) が適用される。

【0166】

かさ密度

かさ密度測定は、DIN ISO 697 (1984) に従って実施した。

【0167】

骨格密度 (材料密度またはバックボーン密度とも呼ばれる)

骨格密度測定は、DIN 66137-2 に従って実施した。0.49 g ~ 0.51 g の粉末試料を試料セルで秤量し、200 にて1時間減圧乾燥してから測定した。乾燥後の質量を計算のために使用した。「小さい」試料体積および「小さい」参照体積を利用して、Thermo Fisher Scientific, Inc. 製の Pycnomatic ATC Helium Pycnometer を測定のために使用した。比重瓶は、約 3 cm³ の周知の体積を有する「余分な小さい」球を用いて毎月校正する。測定は、純度 4.6 のヘリウムを使用して、20.00 の温度および約 2 bar のガス圧で、DIN 標準および装置の SOP に従って実施した。

【0168】

水銀ポロシメトリー (細孔径および細孔体積)

異なる細孔径についての比細孔体積、累積細孔体積、および多孔率を水銀ポロシメトリーによって測定した。水銀ポロシメトリー分析は ISO 15901-1 (2005) に従って実施した。Thermo Fisher Scientific PASCAL 140 (4 bar までの低圧) および PASCAL 440 (4000 bar までの高圧) および SOLID Version 1.6.3 (26.11.2015) ソフトウェア (全て Thermo Fisher Scientific, Inc. 製) を、モード細孔径 140.2 nm および細孔体積 924.4 mm³ / g (BAM 製 ERM-FD122 基準物質) を有する多孔質ガラス球で校正した。測定中、圧力は、連続的に増加または減少し、PASCAL モードで作動する機器によって自動的に制御され、速度は侵入に対して 8 および押出に対して 9 に設定された。評価には Washburn 法を利用し、実際の温度に対して Hg の密度を補正した。表面張力についての値は 0.48 N / m であり、接触角は 140 ° であった。試料サイズは約 25 ~ 80 mg であった。測定を開始する前に、試料を減圧下で 150 に 1 時間加熱した。

【0169】

BET - SSA / 比表面積および BJH - BET (細孔径、細孔体積)

粒子の比表面積 (BET - SSA) を決定するための BET 測定は、DIN ISO 9277:2010 に従って行う。SMART 法 (Sorption Method with Adaptive dosing Rate: 適応投与速度による吸着法) に従って作動する NOVA 3000 (Quantachrome 製) を測定のために使用する。基準物質として、Quantachrome から入手可能な Quantachrome Alumina SARM カタログ番号 2001 (多点 BET 法で 13.92 m² / g) および SARM カタログ番号 2004 (多点 BET 法で 214.15 m² / g) を使用する。死容積を減少させるために、基準および試料キュベットに充填ロッドを加える。キュベットを BET 装置にマウントする。窒素ガス (N₂ 4.0) の飽和蒸気圧を測定する。充填ロッドを有するキュベットが完全に充填され、最小限の死容積が形成されるような量で試料をガラスキュベット内で秤量する。試料を減圧下、200 で 1 時間保持し、乾燥させる。冷却後、試料の重量を記録する。試料を含有するガラスキュベットを測定

10

20

30

40

50

装置にマウントする。試料を脱気するために、10ミリバールの最終圧まで材料がポンプに吸い込まれないように選択されたポンプ速度で試料を排気する。

【0170】

脱気後の試料の質量を計算に使用する。データ分析には、NovaWin 11.04ソフトウェアを使用する。5つの測定点による多点分析を実施し、得られた比表面積(BET-SSA)を m^2/g で与える。ヘリウムガス(He 4.6、湿度30ppmv)を使用して、事前に測定した後、各々の試料セルの死容積を測定する。ガラスキュベットを、液体窒素浴を使用して77Kに冷却する。吸着剤としては、77Kにおいて分子断面積が 0.162nm^2 の N_2 4.0を計算に使用する。

【0171】

メソ細孔径分布およびメソ細孔体積(BET-BJH)は、0.35を超える相対圧力でのISO15901-2によるBJH細孔径モデルによって脱着等温線から導かれる。

【0172】

ISO15901-3:2007に従って経験的t-プロット法を使用して、0.1より大きい相対圧力で、微細孔と残存する多孔率からの寄与(すなわち、メソ多孔性、マクロ多孔性および外部表面積寄与)を識別し、微細孔表面および微細孔体積を計算する。カットオフ p/p_0 、典型的には $0.1p/p_0$ までの低圧等温線データ点を選択して、t-プロットの直線部分を決定する。データ点選択を、正のC定数を得ることによって検証する。微細孔体積を縦軸切片から決定する。微細孔比表面積は、t-プロットの勾配から計算することができる。

【0173】

タップ密度

タップ密度は、DIN EN ISO 787-11(1995)に従って測定した。

【0174】

アスペクト比/粒子寸法

ISO 9276-1、ISO 9276-6およびISO 13320に従って、粒子の形態および形成を、QICPIC画像分析システム(Sympatec GmbH System-Partikel-Technik Germany)を使用して分析した。粒子の乾燥分散を、QICPICに取り付けたRODOS/L(0.50-63.0mm)ユニットにより加圧空気を使用して実施した。測定領域を、約5~1705 μm の直径を有する粒子を覆うM6に設定した。さらなるパラメータは以下の通りであった：画像周波数=450Hz、搬送速度VIBRI=20%、漏斗高さ=2mm、分散管の内径=4mm、圧力1bar。EQPC(粒子の投影面積と同じ面積を有する円の直径)、FERET_MIN(粒子の最小直径または幅)およびFERET_MAX(粒子の最大直径または幅)を決定した。アスペクト比は、式 $\text{FERET_MIN}/\text{FERET_MAX}$ に従って計算した。アスペクト比は、試料のFERET_MAXおよびFERET_MIN分布の $\times 50$ 値を使用することによって計算する。

【0175】

粒径分布

レーザー回折(D₁₀、D₅₀、D₉₀)

粒子の粒径測定のために、レーザー回折法をISO規格13320に従って使用した。He-Neレーザー(波長632.8nm、最大出力4mW)および青色LED(波長470nm、最大出力10mW)および湿式分散ユニット(Hydro MV)を備えたMalvern製のMastersizer 3000を、23の周囲温度で実施される測定のために利用した。イソプロパノールおよび脱イオン水の混合物(50%/50%)を測定媒体として使用した。内蔵攪拌機を3500rpmで使用し、最大出力で10秒間超音波処理することにより、混合物を分散ユニット中で脱気した。試料物質を、100%イソプロパノール(40mL)中の濃縮分散液として調製する。物質の量は、30秒間の超音波フィンガー混合後に均質な混合物を生成するのに十分である。試料を、不明瞭値が3~7%になるまで、ピペットを用いて分散ユニットに滴下して加える。D₁₀、D₅₀

10

20

30

40

50

および D_{90} (体積ベース) の値を、Malvern software Master sizer 3000 Software 3.30 および 1 のフォームファクタを使用して決定した。フラウンホーファー理論を粒子が $10\text{ }\mu\text{m}$ 超である試料について使用し、ミー理論を粒子が $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満である物質に適用する。

【0176】

ふるい分け ($315\text{ }\mu\text{m}$ 超の粒径を有する重量分率)

Haver und Bocker (HAVER & BOECKER OHG) 製の $315\text{ }\mu\text{m}$ の開口を有するふるいを備えた Air Jet RHEWUM LPS 200 MC ふるい機 (RHEWUM GmbH) によるふるいをういて、 $315\text{ }\mu\text{m}$ より大きいサイズを有する粒子を有する重量画分のふるい分けを注意深く実施した。

10

【0177】

不純物含有量

多孔質炭素材料の不純物含有量は、DIN EN ISO 11885 と類似した誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-OES: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) によって実施する。測定前に、多孔質炭素試料を灰化し、灰の消化後に固形残渣が残らないように消化する。この灰化および消化処理は、2015年4月22日付けの「Totalaufschluss-Veraschung」として記録された試験方法に従って、分析サービスプロバイダ Wolfener Analytik GmbH、Bitterfeld-Wolfen、Germany から商業的に利用可能である。1回の分析につき約 50 g の多孔質炭素材料を使用する。3回の分析の平均不純物値を重量 ppm (mg/kg) で報告する。

20

【実施例】

【0178】

以下、本発明を実施例および図面によってより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。これらの図面は、例えば尺度を提供することにより、別段の記載がなければ、縮尺通りではない。

【0179】

本発明の多孔質炭素製品の製造

多孔質炭素製品は図9に示される設定において得られる。堆積および除去工程は以下の図3の状況において記載される。そこで、酸素、水素、窒素およびオクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS) は、明るい光の白色火炎を得るためにバーナーに供給される。

30

1. 二酸化ケイ素の層の堆積および二酸化ケイ素材料の高密度化のための任意選択の熱処理、

2. 炭素源の含浸、

3. 炭化、および

4. サイズの減少、

5. テンプレートの除去

の工程が以下に記載される。

40

【0180】

1. 二酸化ケイ素の層の堆積および任意選択の熱処理

本発明の方法の第1の工程の第1の例において、二酸化ケイ素材料は、水素、酸素、窒素およびOMCTSを含む供給原料を、基材表面に垂直な明るい白色火炎が得られるバーナーで燃焼させることによってステンレス鋼ドラム上に堆積される。 1.5 m/分 のドラムの接線速度で、 $45\text{ }\mu\text{m}$ の初期多孔質二酸化ケイ素層の層厚が達成される。初期層の BET SSA は $50\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0181】

基材表面の移動方向に対して方向付けられ、 30 mm のバーナー - 基材距離にてドラム

50

の回転方向における最初の火炎後、ドラム回転の4分の1に位置するように基材表面に対して垂直から20°の角度の酸素-水素火炎を利用して、堆積した二酸化ケイ素層を、33 m²/gのBET-SSAにより25 μmの最終的な層厚さに圧縮し、焼結する。

【0182】

圧縮した二酸化ケイ素層を、アルミナブレードによってドラムから持ち上げ、続いてステンレス鋼コンベヤベルトに移し、ドラムの接線速度と同じ速度で移動させる。ステンレス鋼ベルトとの熱平衡後、層およびベルトの温度が約400°に達し、二酸化ケイ素堆積およびアニールからのプロセス熱を次の方法の工程のために再利用する。

【0183】

本発明の方法の第1の工程の第2の例において、二酸化ケイ素材料を、高温オーステナイトステンレス鋼ベルト上に堆積させ、それをステンレス鋼の水冷ドラム周囲に巻く。水素、酸素、窒素およびOMCTSを含む供給材料をバーナーで燃焼させることにより、基材表面に垂直な明るい白色火炎が得られる。1.5 m/分のベルトの線速度で、45 μmの初期の多孔質二酸化ケイ素層の層厚が達成される。初期の層のBET-SSAは101 m²/gである。

【0184】

堆積後すぐに、二酸化ケイ素層を有するベルトをコンベヤベルトオープンに供給し、ここで、層は1150°の温度で60分間のアニールによって圧縮され、62 m²/gのBET-SSAを生じる。続いて、オープンを出た後、層をベルト上で約400°に冷却し、ベルトを次の方法の工程に供給する。

【0185】

本発明の方法の第1の工程の第3の例において、二酸化ケイ素材料を、研磨したAl₂O₃ドラム上に堆積させる。水素、酸素、窒素およびOMCTSを含む供給材料をバーナーで燃焼させることにより、基材表面に垂直な明るい白色火炎が得られる。ドラムは火炎によって1300°の基材温度まで加熱される。これにより、厚さ22 μm、およびBET-SSA 35 m²/gの二酸化ケイ素層が得られる。

【0186】

二酸化ケイ素層をアルミナブレードによってドラムから持ち上げ、続いてステンレス鋼コンベヤベルト上に移し、ドラムの接線速度と同じ速度で移動させる。ステンレス鋼ベルトとの熱平衡後、層およびベルトの温度が450°に達し、二酸化ケイ素の堆積およびアニールからのプロセス熱を次の方法の工程のために再利用する。

【0187】

比較二酸化ケイ素生成物の製造

多孔質二酸化ケイ素生成物を、多孔質二酸化ケイ素材料を堆積直後に基材表面から除去し、全てのさらなる工程をバッチ式で実施することを除いて、本発明の実施例に関する方法によって得る。除去した二酸化ケイ素を、1200°の温度で60分間熱処理して、細孔構造に適合させる。その後、適合した二酸化ケイ素はその最大寸法の平均値が5 mmであり、その最小寸法の平均値が35 μmであるフレークにサイズが減少される。これは最小寸法に対して1~3層の厚さに相当する。

【0188】

2. 炭素源の含浸

本発明の実施例において、コールタールピッチ(Carborese P15、Rutgersから入手可能、320~350°の範囲の軟化点を有する)を、多孔質二酸化ケイ素材料の表面に均質に適用するが、それは依然として基材表面上にある。基材表面の単位面積当たりのコールタールピッチの量は、コールタールピッチ:多孔質酸化ケイ素の重量比が1:2であるように選択される。多孔質二酸化ケイ素材料の温度は、コールタールピッチが溶融し、多孔質二酸化ケイ素材料の細孔に含浸できるように350°の温度に維持される。

【0189】

比較例において、除去された多孔質二酸化ケイ素材料は最初にフライス加工によってサ

10

20

30

40

50

イズが減少され、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ 、および平面内での延長が $500\text{ }\mu\text{m}$ のフレーク（薄片）が得られる。次いで、テンプレートのフレークを、2重量部の二酸化ケイ素対1重量部の P15 粉末の比で P15 粉末と混合する。混合物の温度は、コールタールピッチが溶融し、多孔質ケイ素材料の細孔を含浸することができるように 350 まで増加させる。

【0190】

含浸はまた、上述のピッチを、 80 にて調製した $66\text{ wt}\%$ のサッカロース含有量のサッカロース水溶液に置き換えることによって実施することもできる。

【0191】

3. 炭化

浸潤プロセスに続いて、温度を 700 にさらに上昇させる。炭化を終えると、多孔質炭素で被覆された多孔質 SiO_2 粒子を内側（細孔内）および外側に含有する複合体が得られる。炭素の細孔の少なくとも $70\text{ vol}\%$ は、 $10\sim 150\text{ nm}$ の範囲の細孔径を有するメソ細孔である。浸透/含浸および炭化のために実施される加熱の図を図5に示す。

10

【0192】

4. 複合体/前駆体のサイズの減少

本発明の実施例において、複合体はアルミナブレードによって基材から持ち上げられる。層の形状に起因して、ステンレス鋼ドラムの中の圧縮によるわずかな粉碎のみが、 $25\text{ }\mu\text{m}$ の d_{10} および $500\text{ }\mu\text{m}$ の d_{90} の粒径を有する所望の複合体粒子を形成するのに必要とされる。

20

【0193】

比較例において、複合体は、最初に、ロール粉碎器によって、より小さな部分に分解することを必要とする強く凝集した三次元塊であり、 1 mm の d_{10} および 20 mm の d_{90} の粒径を生じる。その後、ハンマーミル（Alpine Type 63/50HA、ふるい 6 mm の丸孔、回転数 12% 、スループット 100 kg/h 、PEK フィルタ 20 m^2 、ニードルフェルト、ファン 90% ）によってサイズをさらに減少させる。このように得られた複合体粒子は $25\text{ }\mu\text{m}$ の d_{10} および $350\text{ }\mu\text{m}$ の d_{90} の粒径を特徴とする。

【0194】

5. テンプレートの除去

SiO_2 テンプレート材料を、複合体を HF 槽に導入することによって複合体粒子から除去する。 SiO_2 粒子をエッチングにより除去した後、多孔質炭素のフレークを得るために、残りの材料を水ですすぎ、乾燥し、サイズを減少させる。多孔質炭素の構造は、実質的に元のテンプレート材料のネガである。炭素材料は、テンプレート材料の除去から生じる細孔、ならびにテンプレートの二次凝集物構造から生じる細孔を含む。テンプレートの一次粒子が前にあった場合、炭素材料中にメソ細孔が存在し、二次テンプレート粒子間の焼結ネックが前にあった場合、マクロ細孔チャネルは炭素材料のメソ細孔領域を相互接続する。炭素材料は、階層細孔構造を有すると称される。相互接続されたチャネル（マクロ細孔）のネットワークは、炭素材料を含むメソ細孔を通して延びる。

30

【0195】

粒径分布および細孔径分布の幅

本発明の実施例および比較例からの多孔質炭素製品の粒径分布および細孔径分布を、試験法（細孔径が $10\sim 10000\text{ nm}$ の範囲である細孔について）を使用して決定した。各場合における分布の幅は2つの尺度によって決定した。最初に、幅は d_{10} と d_{90} との間の差として決定した。第2に、幅は、主要ピークにおける体積寄与周波数の少なくとも 10% を表す主要ピーク周囲の範囲の幅として決定した。結果を表1および表2に示す。

40

【0196】

【表 1】

表 1—粒径分布

実施例	工程タイプ	d_{90} と d_{10} の差[μm]	>10% 主要ピーク周囲の周波数幅 [μm]
発明(第1の実施例)	連続	6	5
比較	バッチ	14	12

【0197】

【表 2】

表 2—細孔径分布

実施例	工程タイプ	d_{90} と d_{10} の差[μm]	>10% 主要ピーク周囲の周波数幅 [nm]
発明(第1の実施例)	連続	900	800
比較	バッチ	5100	4600

10

【0198】

表において見られ得るように、本発明の設定は、粒径分布および細孔径分布のより広範な調整を容易にし、それぞれの場合において達成される分布を可能にした。

【0199】

不純物含有量

20

本発明の実施例および比較例からの多孔質炭素製品の金属ベースの鉄、クロム、マンガ、ン、コバルト、およびニッケル不純物含有量を、試験法を使用して決定した。

【0200】

【表 3】

表 3—不純物含有量(金属ベース)

実施例	工程タイプ	Fe [ppm]	Cr [ppm]	Mn [ppm]	Cu [ppm]	Ni [ppm]	Zn [ppm]
発明(第1の実施例)	連続	28	<5	<5	<5	11	<5
発明(第2の実施例)	連続	39	7	<5	<5	15	<5
発明(第3の実施例)	連続	16	<5	<5	<5	8	<5
比較	バッチ	160	28	<5	10	86	27

30

【0201】

表において見られ得るように、本発明の設定は、多孔質炭素製品において、より低い不純物含有量を容易にした。

【0202】

本発明の連続的な設定によって、不純物(例えば、フライス加工/分解/破砕手段からの鉄)を導入する複数の機械的処理工程を低減することができた。比較バッチ工程において、最大4回の粉砕工程が必要であるが、連続工程では粉砕工程の数を2回に減らすことができる。不純物濃度が低下すると、例えばLiイオン電池に製品を適用する場合に、サイクルおよびカレンダー寿命が長くなり、欠陥率が低下する。

40

【0203】

図1は、多孔質炭素材料の製造のための本発明による方法100のフローチャート図を示す。方法100は、酸素、水素およびオクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)の供給材料組成物を、火炎加水分解バーナー304の火炎305に供給する工程101を含む。工程102において、火炎305における供給材料組成物は、加水分解反応によって SiO_2 の複数の一次粒子601に反応される。前記一次粒子601は凝集して二次粒子602を形成する。これらの二次粒子602は、工程103において基材301の基材表面302上に堆積される。これにより、1つの層の形態の多孔質二酸化ケイ素材料309が得られる。900で加熱することによって多孔質二酸化ケイ素材料の細孔構造

50

を適合させることは、方法 100 の工程 104 を表す。900 に加熱した後、多孔質二酸化ケイ素材料を 350 の温度に冷却する。

【0204】

工程 105 において、テンプレートを、中間相ピッチである炭素源 606 に含浸する。ここで、中間相ピッチ粒子は、基材表面上に依然としてある間に、テンプレートの表面に適用される。中間相ピッチは、多孔質二酸化ケイ素材料に存在する残留熱により溶融する。溶融ピッチはテンプレートの細孔に浸透する。工程 106 において、ピッチを炭化するために、混合物を約 650 のより高い温度に加熱する。これにより、炭素およびテンプレートを含む前駆体を得られる。工程 107 において、前駆体は、基材表面 302 から取り外され、除去される。工程 108 において、HF 槽中でのエッチングによってテンプレートを前駆体から除去する。その結果、多孔質炭素製品を得られる。

10

【0205】

基材表面から材料を除去する工程は、より早い段階、例えば、工程 105 における炭素源による含浸の後、または工程 108 におけるテンプレートの除去の後でさえ、実施してもよい。

【0206】

図 2 は、多孔質二酸化ケイ素材料 309 の製造のための本発明による方法 100 の工程 (101) ~ (103) を実施するための設定の断面スキームを示す。この設定は酸化アルミニウム製の管 301 である基材 301 を備える。管 301 に沿って、火炎加水分解バーナー 304 の列が配置される。前記火炎加水分解バーナー 304 は、単一のバーナー供給ブロック 306 上に配置されている。前記バーナー供給ブロック 306 は、管 301 の長手方向軸 303 に平行な方向 308 における 2 つの転換点の間を周期的に前後に移動する。さらに、バーナー供給ブロック 306 は、長手方向軸 303 に垂直な方向 307 において移動できる。火炎加水分解バーナー 304 は石英ガラス製である。2 つの隣接する火炎加水分解バーナー 304 間の距離は 15 cm である。各火炎加水分解バーナー 304 は、基材表面 302 に向かって火炎 305 を生じさせる。前記火炎 305 は、加水分解反応のための反応ゾーン 305 を形成する。火炎加水分解バーナー 304 により、 SiO_2 -すす粒子が基材表面 302 上に堆積される。ここで、nm スケールの直径の一次粒子 601 が火炎 305 に形成される。前記一次粒子 601 は基材表面 302 に向かって移動し、一次粒子 601 は凝集してほぼ球形の二次粒子 602 を形成する。凝集のランダムな性質のために、二次粒子 602 は異なる数の一次粒子 601 を含み、したがって、かなり広い二次粒径分布を示す。二次粒子 602 内には、一次粒子 601 の間に、かなり小さな空洞および細孔が存在する (nm スケール)。前記空洞および細孔はメソ細孔と呼ばれる。二次粒子 602 の間には、約 400 ~ 1000 nm の間隙を有するマクロ細孔が存在する。堆積プロセスの間、管 301 は図 2 の矢印によって示されるように、その長手方向軸 303 の周りを回転する。火炎加水分解バーナー 304 に供給される供給組成物は、酸素、水素およびオクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS) を含む。バーナー供給ブロック 306 の周期的な前後運動の振幅は、火炎加水分解バーナー 304 の 2 つの距離 (30 cm) である。 SiO_2 -すす粒子が基材表面 302 上に堆積されるが、基材表面 302 は約 1200 の温度を有する。上記のすす堆積プロセスにより、多孔質二酸化ケイ素材料 309 の管 (すす管) が得られる。前記すす管は、長さが 3 m、外径が 400 mm、内径が 50 mm である。すす管の生成中は比較的低温に保たれるので、多孔質二酸化ケイ素材料 309 は、石英ガラスの密度 (2.21 g/cm_3) を基準として 22 % の平均相対密度を特徴とする。

20

30

40

【0207】

図 3 は、本発明による方法 100 を実施するための設定の断面スキームを示す。この設定は、その長手方向軸 303 の周りを回転するドラム 301 の形態の基材 301 を含む。ドラム 301 はステンレス鋼製の本体からなる。ドラム 301 の外径は 30 cm、長さは

50

50 cmである。ドラム301の側面である基材表面302上に、 SiO_2 の多孔質二酸化ケイ素材料309の1つの層が堆積される。多孔質二酸化ケイ素材料309を得るために、火炎加水分解バーナー304が適用される。前記火炎加水分解バーナー304は、ドラム301の長手方向軸303に平行な方向に沿って列に配置されている。火炎加水分解バーナー304は単一のバーナー供給ブロック306上に配置されている。前記バーナー供給ブロック306は長手方向軸303に平行な周期的な前後運動を実施する。火炎加水分解バーナー304に供給される供給組成物は、酸素、水素およびオクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)を含む。加水分解反応により、一次粒子601は、基材表面302に向けられた火炎加水分解バーナー304の火炎から形成された反応ゾーンに形成される。nm範囲の直径の前記一次粒子601は基材表面302に向かって移動し、一次粒子601は凝集してほぼ球形の二次粒子602を形成する。凝集のランダムな性質のために、二次粒子602は異なる数の一次粒子601を含み、したがって、かなり広い二次粒径分布を示す。二次粒子602内には、一次粒子601の間に、かなり小さな空洞および細孔が存在する(nmスケール)。前記空洞および細孔は、いわゆるメソ細孔と呼ばれる。二次粒子602の間には、約400~1000 nmの間隙を有するマクロ細孔が存在する。基材表面309上に二次 SiO_2 粒子を堆積させることによって形成される多孔質二酸化ケイ素材料309は、約100 m²/gのBETによる比表面積を特徴とする。前記多孔質二酸化ケイ素材料309は基材表面302上に一定の厚さの平滑な層を形成する。ドラム301の接線速度および堆積速度は、多孔質二酸化ケイ素材料309の層が40 cmの長さおよび約35 μmの厚さを有するように調整される。前記厚さは図3に誇張して示される。基材301に向けられた火炎加水分解バーナー304は、多孔質二酸化ケイ素材料層の外面を上記のすす堆積プロセスの間に約1200 °Cの温度にさせる。火炎加水分解バーナー304のこの加熱作用は、基材表面302上の二次粒子602の部分的な予備焼結をもたらす。それにより、二次粒子602は、各二次粒子を他の二次粒子に相互接続する焼結ネック603を形成し、それによって多孔質二酸化ケイ素材料層を形成する。多孔質二酸化ケイ素材料層は、石英ガラスの密度(2.21 g/cm³)を基準として22%の平均相対密度を特徴とする。続いて、炭素源は、点1203において多孔質二酸化ケイ素材料と接触し、次いで含浸した多孔質二酸化ケイ素材料層(前駆体)は送風機401の作用を受ける。送風機401は、基材表面302に面する前駆体層の側に空気流402を方向付ける。エアナイフ402としても知られる空気流402により、前駆体309は基材表面302から取り外され、除去される。続いて、除去された前駆体403は、搬送ローラーを介してサイズ減少ゾーンに搬送される。前記サイズ減少ゾーンは、シールド405によって上記の設定から分離されている。前記シールド405は、除去された前駆体材料403が輸送される開口部を有する壁である。サイズ減少ゾーンにおいて、除去された多孔質二酸化ケイ素材料403は、反対方向に回転する2つの回転ローラー406の間で破碎される。そのために、除去された層の形態の除去された前駆体材料403は、回転ローラー406の間の間隙に供給される。前記間隙の幅は、除去された多孔質二酸化ケイ素材料層の厚さに等しい。回転ローラーの表面は、それぞれ回転ローラー406の長手方向に配向されるプロファイル(輪郭、外形)を備える。回転ローラー406の作用により、前駆体403は、ほぼ同じサイズの非球形粒子にサイズが減少される。非球形粒子、好ましくはフレークの厚さは、約45 μmである。粒子は炭素源を炭化するために炉室407に供給され、続いてテンプレートはエッチングによって除去されて多孔質炭素製品が得られる。

【0208】

他の変形例において、多孔質二酸化ケイ素は、さらに処理されてもよく、好ましくは炭素源の含浸の前に熱処理されてもよい。

【0209】

図4a)は、本発明による多孔質二酸化ケイ素材料309の断面の概略図を示す。多孔質二酸化ケイ素材料は、凝集して二次粒子602となる一次粒子601を含む。前記二次

10

20

30

40

50

粒子 602 は、焼結ネック 603 によって互いに接続される。前記多孔質材料 309 は、上記のように、図 3 の基材表面 302 上に得られる。図 4 b) は、テンプレート 309 および炭素源 606 を含む前駆体の断面の概略図を示す。

【0210】

図 5 は、コールタールピッチ炭素源を使用して多孔質製品を製造するための本発明による別の方法 100 の工程 c) および d) において適用される加熱プロファイルを示す図である。ここで、温度 T は、時間 t (分) と共に示される。300 ~ 400 の温度 T_a を保持して、熔融コールタールピッチが多孔質二酸化ケイ素材料に含浸できるようにする。約 600 の温度を保持して、炭素源の炭化を可能にする。

10

【0211】

図 6 は、本発明による多孔質炭素材料 800 の SEM 記録を示す。多孔質炭素材料 800 の内部構造を見ることができる。前記内部構造は、異なるサイズの複数の相互接続された細孔および空洞を含む。スポンジ様炭素体は、かなり微細なメソ細孔 801 を示す。前記スポンジ様体は、異なるメソ細孔含有領域の間にチャンネルを形成する、より大きなマクロ細孔 802 によって貫通される。BET による比表面積は約 $450 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【0212】

図 7 a) は、本発明による方法 100 による多孔質二酸化ケイ素材料 403 の細孔構造を示す図である。図の左側は、除去された多孔質二酸化ケイ素材料 403 の全体の細孔体積に基づいた細孔体積 (%) を提供する。図中の棒は、異なる細孔径についての細孔体積を示す。図の右側は、除去された多孔質二酸化ケイ素材料 403 における累積細孔体積 (cm^3 / g) を示す。グラフは、異なる細孔径に対する累積細孔体積の値を示す。

20

【0213】

図 7 b) は、熱処理後に得られた多孔質二酸化ケイ素材料の細孔構造を示す図である。図の左側は、多孔質二酸化ケイ素材料の全細孔体積を基準とした細孔体積を % で示している。図中の棒は、異なる細孔径についての細孔体積を示す。図の右側は、適合多孔質二酸化ケイ素材料における累積細孔体積 (cm^3 / g) を示す。グラフは、異なる細孔径についての累積細孔体積の値を示す。図 7 a) と 7 b) を比較すると、多孔質二酸化ケイ素材料は、除去された多孔質二酸化ケイ素材料 403 よりも狭い細孔径分布を有することが分かり得る。さらに、多孔質二酸化ケイ素材料の細孔径分布は 1 つのモードのみを含み、それによって、除去された多孔質二酸化ケイ素材料の細孔径分布は、少なくとも 3 つのモードを含む。

30

【0214】

図 8 は、本発明による方法 100 をさらに示すフローチャート図を示す。前駆体 1001 は、方法 100 の工程 a) 101 において反応ゾーン 305 に供給される供給材料組成物によって構成される。前駆体 1001 は OMC TS であり、供給材料組成物は酸素および水素をさらに含む。この場合、加水分解反応である前駆体 1001 の熱分解 1002 によって、複数の一次粒子 601 が工程 b) 102 で得られる。前記一次粒子 601 は酸化ケイ素粒子である。さらに、前記一次粒子 601 は凝集し (凝集 1003)、それによって、凝集物 602 とも呼ばれる二次粒子 602 を形成する。第 1 の複数の粒子という用語は、本発明の文脈において一次粒子 601 および二次粒子 602 を含む総称として使用される。二次粒子 602 は、工程 c) 103 において、基材 301 の基材表面 302 上に堆積される。基材表面 302 上で、二次粒子 602 は部分的に焼結される (焼結 1004)。これにより、二次粒子 602 を互いに接続する焼結ネック 603 が形成される。続いて、または時間的に重複して、 SiO_2 の多孔質二酸化ケイ素材料 309 が、基材表面 302 上に 1 つの層として形成される (層形成 1005)。さらなる工程は図 1 および 3 の文

40

50

脈に記載される。

【 0 2 1 5 】

図9は、多孔質炭素製品を調製するためのベルトの設定を示す。二酸化ケイ素粒子は、位置1202でベルト上に堆積され、ベルト上に多孔質二酸化ケイ素材料が得られる。次いで、テンプレートがまだベルト上にある間に、位置1203で多孔質二酸化ケイ素材料（テンプレート）に炭素源を含浸させて、前駆体を得る。次いで、前駆体は炭素源を炭化するために、まだベルト上にある間、位置1204で加熱される。位置1206において、テンプレートを前駆体から除去して、多孔質炭素材料を残す。最後に、位置1205において、多孔質炭素製品は、エアブレードによってベルトから取り除かれる。他の変形例では、多孔質二酸化ケイ素材料または多孔質炭素材料のさらなる熱処理などの、さらなる工程を含めることができ、より多くのまたはより少ない工程をベルト上で実施することができる。例えば、テンプレートを前駆体から除去して多孔質炭素製品を得る工程は、ベルトから外して実施することができる。多孔質二酸化ケイ素材料の熱処理は、堆積1202および炭素源による含浸1203の後に実施することもできる。

10

【 符号の説明 】

【 0 2 1 6 】

- 100 多孔質製品を製造するための本発明による方法
- 101 工程101
- 102 工程102
- 103 工程103
- 104 工程104
- 105 工程105
- 106 工程106
- 107 工程107
- 108 工程108
- 301 基材／管／ドラム
- 302 基材表面
- 303 長手方向軸
- 304 反応バーナー／火炎加水分解バーナー
- 305 反応ゾーン／火炎
- 306 バーナー供給ブロック
- 307 長手方向軸に垂直な方向
- 308 長手方向軸に平行な方向
- 309 多孔質二酸化ケイ素材料／テンプレート
- 401 送風機
- 402 気流／エアナイフ
- 403 除去された前駆体
- 404 輸送ローラー
- 405 シールド
- 406 回転ローラー
- 407 炉室
- 601 一次粒子
- 602 二次粒子／凝集物
- 603 焼結ネック
- 604 テンプレートのマクロ細孔
- 605 炭素源およびテンプレートを有する前駆体
- 606 炭素源
- 800 多孔質炭素材料

20

30

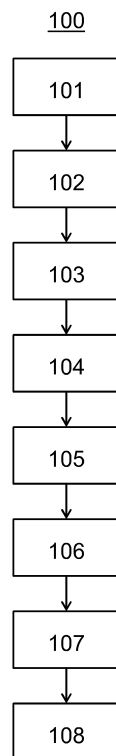
40

50

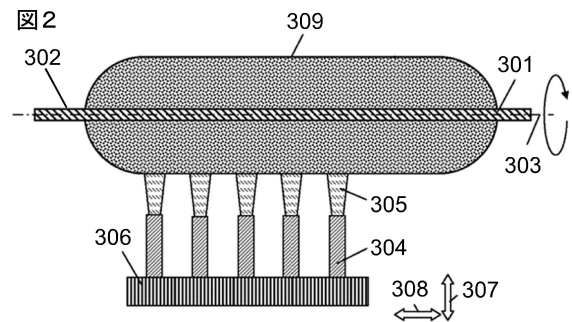
8 0 1 メソ細孔
 8 0 2 多孔質炭素製品のマクロ細孔
 1 0 0 1 前駆体
 1 0 0 2 熱分解
 1 0 0 3 凝集
 1 0 0 4 焼結
 1 0 0 5 層形成

【図 1】

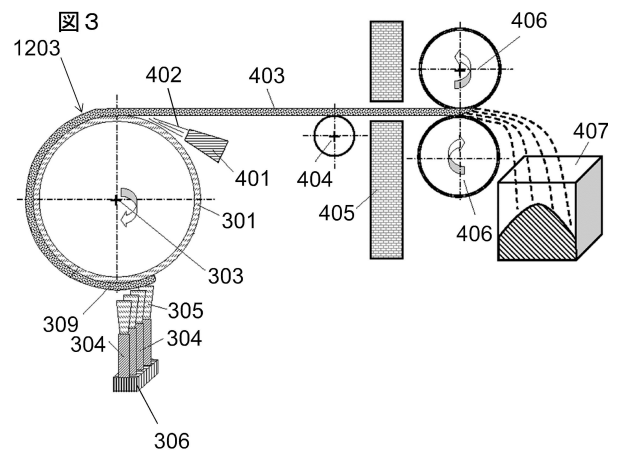
図 1



【図 2】

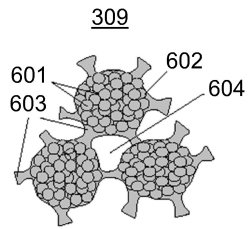


【図 3】

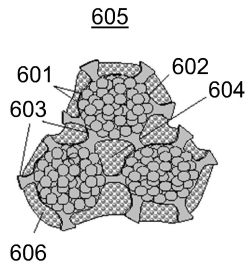


【図 4】

図 4 a)



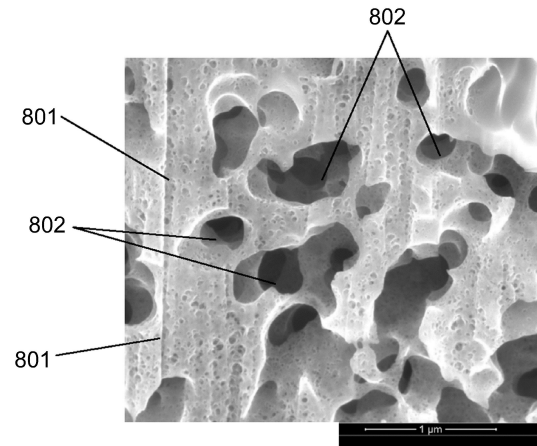
b)



【図 6】

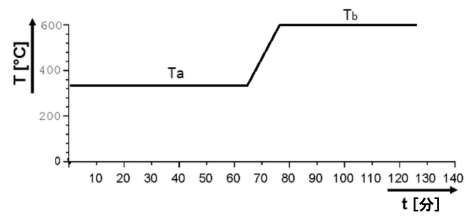
図 6

800



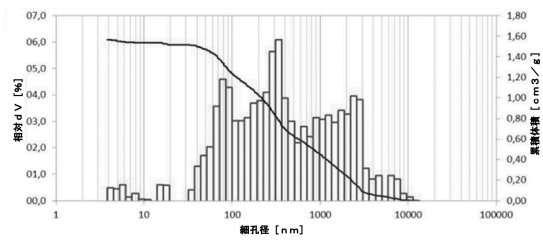
【図 5】

図 5

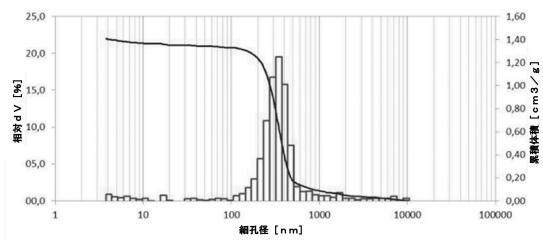


【図 7】

図 7 a)

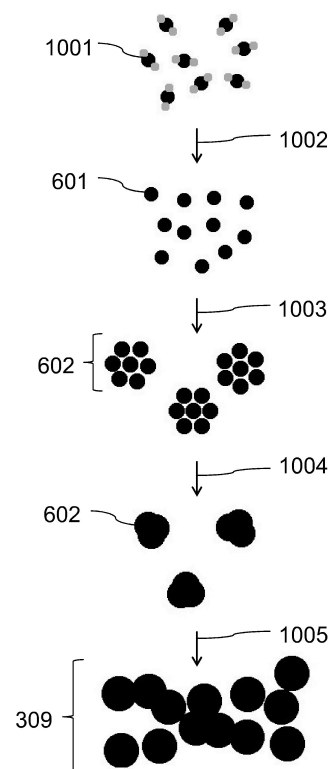


b)



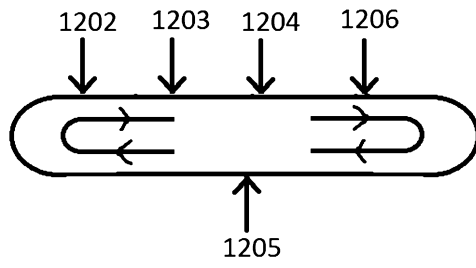
【図 8】

図 8



【図 9】

図 9



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	4/90	(2006.01)	H 0 1 M	4/90	X
			H 0 1 M	4/86	B

(72)発明者 ザームエリス ドミニク
 ドイツ国 6 3 4 8 6 ブルーフケーベル シースシュトラッセ 4 9

(72)発明者 トロマー マルティン
 ドイツ国 0 6 7 4 9 ビッターフェルト - ヴォルフエン ベルンシュタインリング 4 6

(72)発明者 ヴェッセリー フランク
 ドイツ国 6 4 8 0 7 ディーブルク アム フォルスト 2 7

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特表2014 - 518534 (JP, A)
 特表2013 - 518022 (JP, A)
 特表2016 - 531818 (JP, A)
 米国特許出願公開第2013 / 0209891 (US, A1)
 特表2014 - 511816 (JP, A)
 特開2017 - 107856 (JP, A)
 特表2014 - 511322 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B	3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1
H 0 1 M	4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M	4 / 8 6 - 4 / 9 8
H 0 1 G	1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6