

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7312397号
(P7312397)

(45)発行日 令和5年7月21日(2023.7.21)

(24)登録日 令和5年7月12日(2023.7.12)

(51)国際特許分類 F I
C 0 1 B 32/318 (2017.01) C 0 1 B 32/318

請求項の数 1 (全36頁)

(21)出願番号	特願2019-159164(P2019-159164)	(73)特許権者	318008886 ジカンテクノ株式会社 大阪府大阪市福島区福島6丁目12-16
(22)出願日	令和1年8月31日(2019.8.31)	(73)特許権者	518161318 坂本 秀男 愛知県名古屋市長久高社1丁目117番地
(65)公開番号	特開2021-38103(P2021-38103A)	(73)特許権者	518148294 木下 貴博 兵庫県神戸市長田区五位ノ池町2丁目2-5
(43)公開日	令和3年3月11日(2021.3.11)	(74)代理人	100167690 弁理士 横井 直
審査請求日	令和3年12月28日(2021.12.28)	(72)発明者	木下 貴博
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 炭化物及び炭素素材の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

昇温速度を100℃／分にし、植物性原料を500℃から800℃の温度帯により10分から30分で炭化し、1μm以下のケイ素成分及びカリウム成分を含んだ凹凸を備えた炭化物を生成する炭化工程を行い、
前記炭化工程で生成した前記炭化物のケイ素成分を除去する賦活工程と、
900℃から1300℃の温度帯により二回目の炭化工程と、
2500℃から3200℃の温度帯により三回目の炭化工程を含み、
炭素成分が97wt%以上であって、酸素成分を0.9wt%～1.24wt%を含むことを特徴とする炭素素材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、植物性原料を炭素源として、短時間により多くの炭素素材であるグラフェンを製造する製造装置を使用して得られたグラフェンに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来からナノカーボンを製造する方法には、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法(CVD法)等がある。その中でも量産化される方法として知られているのは化学気相成長法(CVD法)の一種であるスーパージョーズ法により、単層のカーボンナノチ

ューブが量産化されている。

【0003】

例えば、特許文献1には、有機物処理材料を熱分解してタール混入熱分解液を回収する熱分解液回収手段と、回収したタール混入熱分解液からタール分を除去する熱分解液タール分除去手段と、タール分を除去した熱分解液からナノカーボンを生成するナノカーボン生成手段とを有し、有機物処理材料からナノカーボンを製造することを特徴とするナノカーボン製造装置の発明が挙げられる。

【0004】

例えば、特許文献2には、中心部に貫通孔を有した仕切り板により仕切られた還元雰囲気熱分解室及びナノカーボン生成室を有する回転ドラムと、ナノカーボン生成室内に配置されたナノカーボン生成板と、回転ドラムの外周部に配置された電気ヒータと、熱分解室にバイオマス原料又は廃棄物を供給する原料供給手段と、ナノカーボン生成板に生成されたナノカーボンを掻き取る掻取り手段とを具備し、熱分解室でバイオマス原料又は廃棄物を熱分解し、炭化水素を含んだ熱分解ガスをナノカーボン生成室へ送り、このナノカーボン生成室内でナノカーボン生成板と熱分解ガスを還元雰囲気中で接触させてナノカーボン生成板にナノカーボンを生成して成長させることを特徴とするナノカーボン製造装置の発明が挙げられる。

【0005】

例えば、特許文献3には、カーボンナノホーンを含む焼結体の製造方法であって、流体中のアーク放電又はコロナ放電により製造されたカーボンナノホーンを含む予備成形体を、1000℃以上の温度に加熱し加圧して焼結する焼結工程、を備える製造方法の発明が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2009-242180号公報

特開2010-042935号公報

国際公開WO2013/058382号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献3のように化石由来の原料からグラフェンを製造する方法があるが、二酸化炭素低減の観点から、特許文献1及び2は、化石由来の原料を使用せずに、バイオマス材料を使用してグラフェンを得ることが可能である。

バイオマス材料は、グラファイトや炭化水素ガスに比較して低コストであり、安価に原料を調達することも可能である。

【0008】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、ナノカーボンの素材であるグラフェンの大量生産に適した製造装置を提供し、及びこの製造装置を使用し高純度なグラフェン等を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

不活性ガスを供給し、交流による磁場を生成した誘導加熱により加熱する誘導加熱装置と、誘導加熱により加熱可能な導電体により形成した前記収納容器と、水を循環することにより管内を冷却する二重管冷却装置と、を備えたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

以上の特徴により、本発明は、多量のグラフェンを安価に且つ短時間で効率よく製造することが可能であって、純度の高いグラフェンの製造が可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】実施形態の製造工程を示すプロセスフローを示す図である。

【図 2】実施形態のプラズマ装置の構成を示す概要図である。

【図 3】実施形態の他の形態のプラズマ装置の構成を示す概要図である。

【図 4】実施形態の賦活装置の構成を示す概要図である。

【図 5】実施形態の炭化炉装置の構成を示す概要図である。

【図 6】実施形態の製造工程における炭素源の温度とグラフェン 1 1 3 の理論収率との関係を示す図である。

【図 7】実施形態の高周波誘導加熱装置の構成を示すブロック図である。

【図 8】実施形態の高周波誘導加熱装置の構成を示す概要図である。

10

【図 9】実施形態の高周波誘導加熱装置の一部を現す断面図である。

【図 10】実施形態の高周波誘導加熱装置の一部を現す概要図である。

【図 11】実施形態の高周波誘導加熱装置の一部を現す概要図である。

【図 12】実施形態の他の形態のプラズマ装置の構成を示す概要図である。

【図 13】実施形態の他の高周波誘導加熱装置の一部を現す概要図である。

【図 14】実施形態の他のマイクロ波誘導加熱装置の一部を現す概要図である。

【図 15】実施形態の誘導加熱装置により炭素源を炭化させた様子を説明する説明図である。

【図 16】本発明の製造装置で得られた炭化物の構造を表す概念図である。

【図 17】本発明の製造装置で得られたグラフェンの構造を表す概念図である。

20

【図 18】本発明の製造装置で得られた炭化物の及びグラフェンのナロースペクトル測定による X P S スペクトル図である。

【図 19】本発明の製造装置で得られた炭化物の及びグラフェンのナロースペクトル測定による X P S スペクトル図である。

【図 20】本発明の製造装置で得られた炭化物の及びグラフェンの細孔径の分布図である。

【図 21】本発明の製造装置で得られたグラフェンのラマンスペクトルである。

【図 22】本発明の製造装置で得られた炭化物のラマンスペクトルである。

【図 23】従来の鉱物から得られたグラフェンのラマンスペクトルである。

【図 24】本発明の製造装置で得られたグラフェンの電子顕微鏡写真である。

【図 25】図 2 4 に示すグラフェンの元素分布図である。

30

【図 26】本発明の製造装置で得られた炭化物の電子顕微鏡写真である。

【図 27】図 2 6 に示す炭化物の元素分布図である。

【図 28】本発明の製造装置で得られた炭化物を走査透過電子顕微鏡により撮像した写真である。

【図 29】本発明の製造装置で得られた炭化物を走査透過電子顕微鏡により撮像した写真である。

【図 30】図 2 9 に示す炭化物を走査透過電子顕微鏡により透過して現した写真である。

【図 31】本発明の製造装置で得られた炭化物を走査透過電子顕微鏡により撮像した写真である。

【図 32】図 3 1 に示す炭化物を走査透過電子顕微鏡により透過して現した写真である。

40

【図 33】本発明の製造装置で得られたグラフェンを走査透過電子顕微鏡により撮像した写真である。

【図 34】図 3 3 に示すグラフェンを走査透過電子顕微鏡により透過して現した写真である。

【図 35】本発明の製造装置で得られた炭化物の電子顕微鏡写真である。

【図 36】鉱物から生成したグラフェンの電子顕微鏡写真である。

【図 37】鉱物から生成したグラフェンの電子顕微鏡写真である。

【図 38】グラフェンを製造する温度分布と黒鉛化度の関係を示した図である。

【図 39】本発明の製造装置で得られたグラフェンのラマンスペクトルである。

【図 40】本発明の製造装置で得られたグラフェンのラマンスペクトルである。

50

【図４１】本発明の製造装置で得られたグラフェンを走査透過電子顕微鏡により撮像した写真である。

【図４２】図４１に示すグラフェンを走査透過電子顕微鏡により透過して現した写真である。

【図４３】本発明の製造装置で得られたグラフェンを走査透過電子顕微鏡により撮像した写真である。

【図４４】図４１に示すグラフェンを走査透過電子顕微鏡により透過して現した写真である。

【図４５】本発明の製造装置で得られたグラフェンの電子顕微鏡写真である。

【図４６】本発明の製造装置で得られたグラフェンの電子顕微鏡写真である。

【図４７】本発明の製造装置で得られたグラフェンの電子顕微鏡写真である。

【図４８】本発明の製造装置で得られたグラフェンの電子顕微鏡写真である。

【図４９】本発明の製造装置で得られたグラフェンを走査透過電子顕微鏡により撮像した写真である。

【図５０】図４９に示すグラフェンを走査透過電子顕微鏡により透過して現した写真である。

【図５１】炭化物を生成する際の時間と温度の関係のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

本発明にかかるグラフェンの製造装置及びその製造装置により製造されたグラフェンについて、図面を参照しつつ詳細に説明する。尚、以下に説明する実施形態及び図面は、本発明の実施形態の一部を例示するものであり、これらの構成に限定する目的に使用されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更することができる。

【００１３】

<バイオマス材料>

実施例１から実施例６によりグラフェンを製造する植物性原料について説明する。本発明は、食物の残渣や廃棄される植物性原料を使用して最終生成物であるグラフェンを製造する。植物性原料は、植物や木材等を使用するが、特に植物を収穫した際の残渣等の廃棄される植物性原料をグラフェンを製造する原料として使用すれば安価に、原料を入手することが可能である。

【表１】

植物性原料の成分表	C	N	P	P ₂ O ₅	K	K ₂ O	Ca	Mg	Na
稲わら	37.4	0.53	0.06	0.14	1.75	2.11	0.05	0.19	0.11
小麦わら	40.3	0.67	0.08	0.18	1	1.21	0.21	0.11	0.06
大麦わら	41.8	0.58	0.08	0.18	1.4	1.69	0.29	0.1	—
米ぬか	40.2	1.18	0.9	2.06	1.1	1.33	0.01	0.7	0.07
もみ殻	34.6	0.32	0.03	0.05	0.31	0.37	0.01	0.07	0.13
そばわら	40.3	1.08	0.21	0.48	3.13	3.77	1.35	0.14	—
大豆わら	44.5	1.23	0.12	0.28	0.75	0.9	1.39	0.64	0.2
サツマイモのつる	42.7	3.74	0.22	0.5	3	3.62	1	0.17	0.12
カブの葉	39.8	3.33	0.27	0.62	4.35	5.24	1.7	0.8	0.49
ニンジン葉	41.4	2.63	0.25	0.57	4.2	5.06	0.56	0.19	0.51
トウモロコシの稈	43.8	0.92	0.09	0.21	1.32	1.59	0.24	0.12	—
サトウキビ梢頭部	46.1	0.99	0.1	0.23	1.2	1.45	0.37	0.12	0.18
ヤシ粕	46.2	3.86	0.69	1.58	2.69	3.24	0.21	0.3	0.04
ピーナツ殻	51.1	0.75	0.02	0.06	0.47	0.57	0.17	0.05	0.05
みかんの皮	44.5	0.76	0.05	0.11	0.58	0.7	0.4	0.06	0.07
レッド杉のおがくず	51.1	0.07	—	—	—	—	—	—	—
カラ松の樹皮	59.6	0.06	—	—	—	—	—	—	—
銀杏の落ち葉	50.3	0.71	0.06	0.15	0.29	0.35	1.5	0.23	0.06

【００１４】

表１は、植物性原料の成分表である。表１は、最も左に示す原料を構成する成分の割合を以下右に百分率で示している。例えば、稲わらは、炭素（Ｃ）が３７．４％、窒素（Ｎ）が０．５３％、リン（Ｐ）が０．０６％、リン酸（Ｐ_２Ｏ_５）が０．１４％、カリウム

(K) が 1.75%、カリ (K_2O) が 2.11%、カルシウム (Ca) が 0.05%、マグネシウム (Mg) が 0.19% 及びナトリウム (Na) が 0.11% となっている。

【0015】

ここで、植物由来のケイ素含有の多孔質の植物性原料は、低温 (300℃以上且つ1000℃以下) にて炭化しても実質的な変化がなく、ケイ素を除去することで細孔の配列を維持できる。植物性原料は、細胞が軸に沿って規則正しく配列し、細胞壁にケイ酸が沈積して肥厚している構造のものが多くある。そして、ケイ化細胞列の間には圧縮された狭い細胞列があり、炭素化後ケイ素等を除去することにより高い比表面積を有する炭素材料を得ることが可能である。上述したようにケイ酸が13%以上且つ35%以下と多くケイ酸が含まれるものが適している。ケイ酸が多すぎても得られるグラフェンが少なくなるため、20%程度の範囲の植物性原料が良い。

10

【0016】

炭素が多く含まれる植物性原料の例として表1に示しているが、稲わらの他に、小麦わら、大麦わら、米ぬか、もみ殻、そばわら、大豆わら、サツマイモのつる、カブの葉、ニンジン葉、トウモロコシの稈、サトウキビ梢頭部、ヤシ粕、ピーナッツ殻、みかんの皮、レッド杉のおがくず、カラ松の樹皮及び銀杏の落ち葉がある。その他、残渣ではなく植物そのものを使用しても良い。

【0017】

例えば、竹は、繊維素がセルロース、ヘミセルロース、リグニンで構成され、ミネラルが鉄、マグネシウム、カルシウム、マンガン、銅、ニッケル等から構成されている。また、竹の葉には焼成すると、シラノール基 ($Si-OH$) が抽出され、焼成の過程で SiO_4 となって抽出される。

20

【0018】

【表2】

植物性原料の成分組成表						
水分	灰分	脂質	リグニン	ヘミセルロース	セルロース	その他
8~10%	15~18%	0.1~0.5%	18~25%	16~20%	30~35%	5~10%

30

【表3】

植物性原料の無機質の化学成分表 (wt%)							
SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O
92.14	0.04	0.48	0.03	3.2	0.16	0.18	0.09

40

【0019】

表2、3は、本発明にて、上述した表1の植物性原料である炭素源9のうち、炭素材料を製造する方法で最も適している植物性原料のもみ殻の成分組成表である。表2は、原料を構成する成分の割合を百分率で示している。例えば、水分が8%~10%、灰分が10%~18%、脂質が0.1%~0.5%、リグニンが18%~25%、ヘミセルロースが16%~20%、セルロースが30%~35%及びその他が5%~10%である。このように、炭化物19となる主な成分は、リグニン、ヘミセルロース、セルロースである。

【0020】

50

表 3 は、表 2 に示す植物性原料である炭素源 9 の無機質の化学成分である。表 2 に示す植物性原料である炭素源 9 は、セルロース等の有機質が 80 wt % であり、無機質は 20 wt % である。表 3 の無機質の化学成分は、 SiO_2 が 92.14 wt %、 Al_2O_3 が 0.04 wt %、 CaO が 0.48 wt %、 Fe_2O_3 が 0.03 wt %、 K_2O が 3.2 wt %、 MgO が 0.16 wt %、 MnO が 0.18 wt %、 Na_2O が 0.09 wt % となっている。表 2 に示す植物性原料である炭素源 9 は、無機質に酸化ケイ素 (SiO_2) が多く含まれている。

【0021】

(グラフェン及び炭化物)

実施例 1 から実施例 10 により製造した炭化工程 S2 で得られた炭化物 19 及び賦活工程 S3 で得られた炭素素材であるグラフェン 113 を図 16 から図 34 に示す。図 24 は、賦活工程 S3 で得られた炭素素材であるグラフェン 113 の 50,000 倍の電子顕微鏡写真である。図 26 は、炭化工程 S2 で得られたケイ素 (Si) 24 wt % を含む炭化物 19 の 10,000 倍の電子顕微鏡写真である。

10

【0022】

図 28 は、炭化工程 S2 で得られたケイ素 (Si) 24 wt % を含む炭素素材の 30,000 倍の電子顕微鏡写真である。図 29 は、炭化工程 S2 で得られた炭化物 19 の 100,000 倍の電子顕微鏡写真である。図 35 は、炭化工程 S2 で得られた炭化物 19 の 2,200 倍の電子顕微鏡写真である。

20

【0023】

図 30 は、本発明の製造装置で得られた炭化物 19 の図 29 に示す走査透過電子顕微鏡で撮影し、透過した 100,000 倍の画像である。図 31 は、本発明の製造装置で得られた炭化物 19 の走査透過電子顕微鏡で撮影した 80,000 倍の画像である。図 32 は、本発明の製造装置で得られた炭化物 19 の図 31 に示す走査透過電子顕微鏡で撮影し、透過した 80,000 倍の画像である。

【0024】

図 33 は、本発明の製造装置で得られたグラフェン 113 の走査透過電子顕微鏡で撮影した 100,000 倍の画像である。図 34 は、本発明の製造装置で得られたグラフェン 113 の図 33 に示す走査透過電子顕微鏡で撮影し、透過した 100,000 倍の画像である。

30

【0025】

図 36 は、従来の方法により鉱物から生成したグラフェン C の 10,000 倍の電子顕微鏡写真である。図 37 は、従来の方法により鉱物から生成したグラフェン C の 100,000 倍の電子顕微鏡写真である。

【0026】

後述する炭化工程 S2 で得られた炭化物 19 は、炭素を除いた灰分が、熱重量測定によると 37.1 wt % と多くなっており、その灰分のうちケイ素 (Si) は炭化物 19 全体の 24 wt % から 30 wt % となっている。その他に、 K が 0.51 wt % から 7 wt %、 Al が 0.1 wt % から 1.6 wt %、 Ca が 0.17 wt % から 0.5 wt %、 Fe が 0.4 wt % となっており、 Cr 、 Ni 、 Mn 、 Mg 、 P 、 S 、 Na が 0.1 wt % 以下となっている。

40

【0027】

所謂賦活処理である賦活工程 S3 を行っていない炭化工程 S2 で得られた炭化物 19 は、ケイ素を多く含み、不活性ガス中で炭化される場合には、強還元されず、 SiO_{2-x} となり、芳香族の $-\text{OH}$ 基などと $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ の形で結合し、リグニン多糖複合体になり、 C/SiO_x の形になりやすいと考えられる。

【0028】

また、後述する賦活工程 S3 で得られたグラフェン 113 は、炭素を除いた灰分が、熱重量測定によると 26.7 wt % と多くなっており、そのうちケイ素 (Si) はグラフェン 113 全体の 14 wt % から 19 wt % となっている。その他に、 K が 4.3 wt %、 A

50

l が 1.5 wt %、Ca が 1.3 wt %、Fe が 0.4 wt % となっており、P、Mn、Cl、S、Mg が 0.1 wt % 以下となっている。

【0029】

以上のように、グラフェン 113 及び炭化物 19 のケイ素は、1.4 wt % から 3.0 wt % とケイ素の量が多くなっている。

そのため、炭化工程 S2 で得られた炭化物 19 は、電池材料の負極材に使用した場合には、サイクル容量が向上するという効果がある。

【0030】

【表 4】

表4	グラフェン	炭化物
メソ孔容積 (ml/g)	0.487	0.259
ミクロ孔容積 (ml/g)	0.46	0.27
比表面積 (m^2/g)	1780	726.4
粉体抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	3.8×10^{-2}	$4.83 \times 10^{2 \sim 5}$
真密度 (g/cm^3)	2.56	2.27
IG/ID	1.68	1.37

表 4 及び図 20 に示すように CO_2 吸脱着測定の結果においてグラフェン 113 及び炭化物 19 は、細孔径が主に 0.8 nm から 2 nm の微細な細孔が形成されていることが確認できた。

【0031】

そのため、金属イオン等を吸着しやすくと考えられる。また表 4 に示すようにガス吸着測定及び水蒸気吸着測定により測定されたメソ孔の容積は、グラフェン 113 が、0.487 ml/g であり、炭化物 19 が、0.259 ml/g であった。また、ミクロ孔容積は、グラフェン 113 が、0.46 ml/g であり、炭化物 19 が、0.27 ml/g であった。

【0032】

グラフェン 113 又は炭化物 19 の粒子は、1.5 μm から 2.29 μm の分布の径を示し、分布の積算値の中央値で示すメジアン径で約 1.10 μm である。

【0033】

このように、0.2 ml/g から 0.6 ml/g のメソ孔容積を形成している。特に後述する不純物を除去する賦活処理を行った後のグラフェン 113 の方が高い値を示しており、ケイ素の除去によりメソ孔やミクロ孔が成長していると考えられる。

【0034】

また、表 4 に示すように水蒸気吸着測定法により測定され、BET 式による比表面積は、グラフェン 113 が、1792 m^2/g を示し、この幅は 890 $\text{m}^2/\text{g} \sim 2000 \text{m}^2/\text{g}$ の幅がある。炭化物 19 が、726.4 m^2/g を示し、この幅は 890 $\text{m}^2/\text{g} \sim 1500 \text{m}^2/\text{g}$ の幅がある。何れも比表面積が大きくケイ素成分 (Si) を取り除いた後のグラフェン 113 は、より比表面積が大きくなっている。そのため、グラフェン 113 は、吸着する作用が高くなっている。また、電池材料では電荷を多く貯めることが可能である。

【0035】

また、図 35 に示すように炭化物 19 は、細孔 97 よりも 1000 倍から 10000 倍

の大きな $2\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の径の孔 96 も設けられている。このように、大きな孔だけではなく、細孔径が 0.8 から 2nm の細孔 97 もあり多孔性の性質を備えている。また、図 28 から図 32 に示すように細孔 97 だけでなく表面に 50nm から 100nm 前後の凹凸が形成されている。図 28 から図 32 に示すように、炭化物 19 は、二酸化ケイ素(SiO_2)、過酸化カリウム(K_2O_2)、カリウム(K)等からなる球状に凝集した凝集体 98 により形成されている。

【0036】

図 27 は、図 26 で撮像した炭化物 19 の元素分布を示し、 C 、 O 、 Al 、 Si 、 K の元素が確認できる。図 26 及び図 27 に示すように炭化物 19 は、炭素を含み表面に四角形状や略球状の二酸化ケイ素(SiO_2)や酸化カリウム(K_2O)等からなる 500nm から $1\mu\text{m}$ の凝集体 98 によって形成される凹凸が設けられている。図 27 に示すように炭化物 19 は、全体に微小な二酸化ケイ素や酸化カリウムが形成されている。炭素源 9 に含まれる酸化カリウム(K_2O)は、 390°C で過酸化カリウムとカリウムに分解されることから、炭化物 19 は過酸化カリウム(K_2O_2)、カリウム(K)からなる球状に凝集した凝集体 98 が形成される。 0

【0037】

図 25 は、図 24 で撮像したグラフェン 113 の元素分布を示し、 C 、 O 、 Al 、 Si 、 K の元素が確認できる。図 25 、図 27 、図 33 及び図 34 に示すように、グラフェン 113 及び炭化物 19 の縦方向や横方向に伸びている大小からなる多孔は、植物性原料の成長過程で形成された多孔及び凹凸があり、図 24 、図 33 及び図 34 に示すように、不純物の除去となる賦活工程 $S3$ によりケイ素(又は二酸化ケイ素)等を含む炭素以外の不純物の除去や有機物の炭化の際に形成される多孔もある。 10

【0038】

図 25 及び図 27 に示すように、炭化物 19 及びグラフェン 113 は、二酸化ケイ素(SiO_2)や酸化カリウム(K_2O)等が炭化物が微小な状態で全体に付着している。そのため、これら不純物を除去することにより比表面積が増大する。 20

【0039】

また、グラフェン 113 の表面に凹凸や細孔 97 が形成されている。特に、炭化物 19 は、元素成分の K (カリウム)が、 K (カリウム)又は酸化カリウム(K_2O)の状態炭化物 19 の表面や内部に微小となって含有している状態と、 K (カリウム)又は酸化カリウム(K_2O)の状態炭化物 19 の表面や内部に凝集して形成される状態とがある。 30

【0040】

また、炭化物 19 は、同様に元素成分の Si (ケイ素)が、 Si (シリコン)又は二酸化ケイ素(SiO_2)の状態炭化物 19 の表面や内部に微小となって含有している状態と、 Si (シリコン)又は二酸化ケイ素(SiO_2)の状態炭化物 19 の表面や内部に凝集して形成される状態とがある。そして、炭化物 19 は、賦活処理を施すことによって、炭素の純度が上がっていくと同時に、比表面積が向上していく。 40

【0041】

表 4 に示すように、ガス置換密度測定装置により測定した真密度は、グラフェン 113 が $2.56\text{g}/\text{cm}^3$ 及び炭化物 19 が $2.27\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、グラフェン 113 の嵩密度は、 0.21 から $0.29\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、二重リング法及び四端子法による測定した粉体抵抗値は、炭化物 19 が $4.83 \times 10^2 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ となり、ケイ素を除くことによりグラフェン 113 が、 $3.8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ となり導電性が向上する。また、炭化物 19 は、ケイ素を多く残すことにより、ケイ素に吸着しやすい物質に溶解しやすくなると、同時に絶縁性能が向上する。また、グラフェン 113 の電量滴定法により測定した含有水分量は、 0.565% であった。 50

【0042】

図 21 は、本発明の製造装置で得られたグラフェン 113 のラマンスペクトルである。図 22 は、本発明の製造装置で得られた炭化物 19 のラマンスペクトルである。図 23 は、従来の鉱物から得られたグラフェンのラマンスペクトルである。これら図は、ラマン分

光装置により解析し、得られたデータは、横軸を波長（波数（ $\text{Raman shift (cm}^{-1}\text{)}$ ））、縦軸を強度とするラマンスペクトルである。

【0043】

また、表4に示すように、ラマンスペクトル法による波長のピークとなるGバンド（ 1590 cm^{-1} ）のピーク値IG及びDバンド（ 1350 cm^{-1} ）のピーク値IDである。

グラフェンCは、炭素原子がsp²混成軌道によるπ結合で、一平面上に六角形状に並ぶシート状の単原子膜である。図23、図36及び図37は、鉱物から生成されたグラフェンCは多層で結晶性が高いグラフェンである。それに対し、図21から図35に示す本発明で生成された炭化物19及びグラフェン113は、非結晶性であることが確認できる。

【0044】

そして、表4に示すようにIGをIDで割った値は、グラフェン113が、1.68となり、炭化物19が、1.37であり、植物性原料の中でも結晶性が高いことを示している。特に炭化物19は、ケイ素が多く含んでおりグラフェン113よりも結晶性が高く、このケイ素を取り除いても、グラフェン113は、結晶性が高いままである。このように、ケイ素を除去する前の炭化物19が結晶性が高いため、グラフェン113はケイ素を除去しても高いままである。

【0045】

炭化物19又はグラフェン113のIGをIDで割った値は、好ましいのは0.9以上であって0.9から2.0程度の値を示している。

グラフェン113は、後述する賦活工程（S3）の調整により10wt%から30wt%とケイ素成分の量を残すことも可能である。

【0046】

図18に示すように、X線電子分光法（XPS）により、X線源としてMgKa線を用い、炭化物19及びグラフェン113に含まれる元素の種類とピーク強度をワイドスペクトル測定を行った結果を示している。750eV附近にCa、PあるいはSのピークがあり530eV附近にOのピークがみられ、280eV附近にCのピークがみられ、160eV附近にSiのピークがみられる。

【0047】

また、図19は、Cのピークを示すXPSスペクトルの図である。グラフェン113は、のピークは全体的にブロードとなる傾向が確認されており、後述する賦活工程S3により構造が乱れ、-OH、-CHO、-COOHなどの含酸素官能基が生成されていることが確認できた。電気二重層キャパシタ等においては官能基の付与量に対して静電容量が増加する傾向にあるため、賦活工程S3の工程によりグラフェン113は、含酸素官能基が増加するため、静電容量も炭化物19に比較し増加する傾向にある。

特に、透過法によるフーリエ変換赤外線分光分析を行った結果では、炭化物19及びグラフェン113は、 3402 から 3424 cm^{-1} 付近にピークを持ち及び 1018 から 1094 cm^{-1} 付近にピークを持つことが確認されている。

【0048】

（実施例1）

本実施例のプラズマ装置10について図2を参照し説明する。図2は、本実施例のプラズマ装置10の構成を示す概要図である。プラズマ装置10は、主に、不活性ガス6、コントロール装置20、チャンバー1、真空ポンプ30から構成されている。

【0049】

ガスボンベに収められる不活性ガス6は、主にアルゴンを使用したか、その他にヘリウム、ネオン、窒素等が挙げられる。不活性ガス6は、導入管7からガス量コントロール装置21を経由し、チャンバー1に充填が可能である。ガス量コントロール装置21は、不活性ガス6の流量を調整することが可能である。

【0050】

チャンバー1は、制御弁22と接続され、真空ポンプ30によりチャンバー1内を真空

10

20

30

40

50

状態に減圧が可能である。チャンバー 1 に接続され、チャンバー 1 内に不活性ガス 6 を導入している。制御弁 2 2 とチャンバー 1 との間には、チャンバー 1 内の真空状態を大気圧に開放するリーク弁 2 3 が設けられている。また、チャンバー 1 内の空気を導入する導出管 8 と真空ポンプ 3 0 との間にも制御弁 1 4 と、チャンバー 1 内の真空状態を大気圧に開放するリーク弁 1 5 とが設けられている。

【0051】

また、温度制御装置 2 4 は、高周波電源 4 を制御し、チャンバー 1 内の温度保持や保持時間等を管理している。本実施例のプラズマ装置 1 0 は、真空状態に近い低圧下に、作動ガスとして、不活性ガス 6 であるアルゴンガスを流し、電極間であるカソード 2 及びアノード 3 間に高電流を流し、アーク放電により熱プラズマを得る方法である。このカソード 2 及びアノード 3 間には、カーボン製のるつぼ 5 が設置され、そのるつぼ 5 には後述する炭素源 9 が入っている。炭素源 9 は、アーク放電による熱プラズマにより 3 0 0 °C から 1 0 0 0 °C の温度帯の加熱により、1 0 ~ 3 0 分程度で炭化される。尚、上述したプラズマ装置の他にバリヤ放電、コロナ放電、パルス放電、直流放電型により熱プラズマを得る方法がある。

【0052】

(実施例 2)

実施例 2 のプラズマ装置 1 0 0 について図 3 を参照し説明する。プラズマ装置 1 0 と同じ構成を示す箇所には同じ符号を付し、同じ構成の箇所は説明を省略する。プラズマ装置 1 0 0 は、主に、不活性ガス 6、コントロール装置 2 0、チャンバー 1、真空ポンプ 3 0 から構成されている。主にプラズマ装置 1 0 と異なる箇所は、高周波誘導加熱にて炭素素材を得る方法として、酸化させないように不活性ガス 6 を流し、3 ~ 4 MHz の高周波磁場を高周波電源 3 2 から高周波コイル 3 1 に印加することにより、高周波の交流の誘導加熱による炭化を行っている点である。炭素源 9 は、誘導加熱により 3 0 0 °C から 1 0 0 0 °C の温度帯の加熱により、1 0 ~ 3 0 分程度で炭化される。

【0053】

(実施例 3)

実施例 3 のプラズマ装置 1 0 0 A について図 1 2 を参照し説明する。図 1 2 は、プラズマ装置 1 0 及びプラズマ装置 1 0 0 と同じ構成を示す箇所には同じ符号を付し、同じ構成の箇所は説明を省略する。

【0054】

プラズマ装置 1 0 0 A は、実施例 2 と同様な誘導結合型プラズマトーチによる熱プラズマである。プラズマ装置 1 0 0 A は、高周波誘導加熱にて炭素素材を得る方法として、酸化させないように不活性ガス 6 を流し、3 MHz の高周波磁場を高周波電源 3 2 から高周波コイル 3 1 に印加することにより、高周波の交流の誘導加熱による炭化を行っている点である。炭素源 9 は、誘導加熱により 5 0 0 °C から 8 0 0 °C の温度帯の加熱により、1 0 ~ 3 0 分程度で炭化される。

【0055】

移動ロッド 1 2 5 は、上下に移動が可能である。図 1 2 に示すように、アルゴンガスと水素ガスを混合した不活性ガス 6 又は窒素ガスを使用した不活性ガス 6 は、誘導加熱により、約 1 万 °C まで昇温され、数 1 0 m / s 以下の流速にて噴射し、導出管 8 からガスを導出している。また、導出管 8 の他に急冷するための急冷ガスを導出管 8 附近から噴出させてから導出管 8 から導出させても良い。

【0056】

また、プラズマ装置 1 0 0 A は、内部の温度が高いため、水冷装置として水冷 2 重管 1 2 1 が採用されている。プラズマ装置 1 0 0 A は、冷たい不導体水を給水管 1 2 3 a から供給し、高温の不導体水を排水管 1 2 3 b により回収して内部の温度上昇を抑えている。

【0057】

主にプラズマ装置 1 0 0 と高周波誘導加熱にて炭素素材を得る方法は同じであるが、異なる箇所は、上昇ロッド 1 2 5 を備えている点が異なっている。図 1 2 に示すように、ト

ーチは、炎型の温度分布（ T_a 、 T_b 、 T_c ）を示している。例えば、後述する炭化工程 S 2 の 500°C から 800°C に必要な領域は、 T_c を示し、移動ロッド 125 は P_c の位置に到達すると、 500°C から 800°C の温度で炭化工程 S 2 が可能である。

【0058】

また、後述する賦活工程 S 3 の 800°C から 1000°C に必要な領域は、 T_b を示し、移動ロッド 125 は P_b の位置に到達すると、 800°C から 1000°C の温度で賦活工程 S 3 が可能である。更に、 1000°C 以上の黒鉛化度を向上させる場合又は二酸化ケイ素の分解が必要な場合等の炭化工程 S 2 又は賦活工程 S 3 が必要な領域は、 T_c を示し、移動ロッド 125 は P_c の位置に到達すると、 1000°C 以上の温度で炭化工程 S 2 又は賦活工程 S 3 が可能である。このように、プラズマ装置 100A は、移動ロッド 125 の設置の位置により温度の調整が可能であるため、一台の装置で様々な製造工程に対応となる。

【0059】

また、プラズマ装置 10、100、100A の装置における熱プラズマにより加熱された不活性ガス 6、217 が流れており、植物性原料や炭化する対象は瞬時に蒸発・ガス化される。炭素源 9 や炭化物 19 等の炭化する対象は、核生成及び凝縮が行われ、急激な急冷の工程によりナノ粒子における化学反応が行われる。そのため、ナノ粒子化や化学反応を短時間で行うことができるため量産化に優れている。

以上のようなプラズマ装置 10、100、100A を使用することにより熱分解が困難なリグニン又はその他の不純物等であっても分解が可能である。

【0060】

上述したプラズマ装置 10、100、100A は、高周波誘導結合型プラズマトーチであり、酸化雰囲気や還元雰囲気を自由に選択可能である。

上述したプラズマ装置 10、100、100A は、交流の高周波高電圧を印加すると、ケイ素等の絶縁体を通すことで電極間にフィラメント状のプラズマが時間的、空間的にランダムに発生する。また、コロナ放電により電極から放出される電子は、チャンバー 1 内や植物性原料の電子や分子に衝突することで、励起や解離やイオン化が起こる。

【0061】

このような高エネルギーの空間では、気相反応が起こり、特に不活性ガス 6、217 に、若干量の反応性ガスを混ぜることにより、 $-\text{OH}$ （ヒドロキシル基）、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ （カルボニル基）、 $-\text{COOH}$ （カルボキシル基）などの官能基が生成され、親水性が付与される。

【0062】

（実施例 4）

本実施例は、図 7 から図 11 を参照し、上述した炭化物 19 等を製造する高周波誘導加熱装置 200 について説明する。高周波誘導加熱装置 200 は、磁場を生成し交流の高周波の誘導加熱により、導体である被加熱対象を加熱する装置である。被加熱対象は、後述するカーボンで形成した収納箱 205 である。

【0063】

高周波誘導加熱装置 200 は、主に量産が可能のように、透視可能な石英管 203 の内部に植物性原料である炭素源 9 を収容するカーボン又はカーボンの複合材料により形成した複数の収納箱 205 を設けている。この高周波誘導加熱装置 200 は、コイル 243 に交流の高周波電流を流すと、交番磁束が導体を貫通し、高密度の渦電流が流れ、そのジュール熱で導体が急速に加熱される。

【0064】

そのため、炭素源 9 の中に二酸化ケイ素（ SiO_2 ）等の絶縁物があっても磁束が透過し炭素源 9 が導電し、炭素源 9 自体も加熱され、また加熱が加速し短時間で炭化することができる。また、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）等の絶縁物自体は、交番磁束を貫通させるため二酸化ケイ素（ SiO_2 ）自体は、収納箱 205 からの加熱のみであり、また熔融する温度ではないため、そのまま残り、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）等の多くの絶縁物が残る。

【0065】

先ず、図 7 及び図 8 を参照し、高周波誘導加熱装置 200 について説明する。左フランジ 231 と右フランジ 232 の間に透明な円柱状の石英管 203 を設けている。左右のフランジ 231、232 により、石英管 203 の内部を真空状態や低圧状態に保つことが可能のように密封及び開放が可能である。

【0066】

また、石英管 203 は、左右のフランジ 231、232 の開放された一方から脱着可能である。左右のフランジ 231、232 は、水冷式の冷却機能を備えている。

尚、石英管 203 は、左右のフランジ 231、232 の両側から挟み込むように脱着及び固定する方法であっても良い。

【0067】

図 8 に示すように右フランジ 232 は、不活性ガス 217 や燃焼用ガス 218 の流量を制御する制御弁 224 と接続される配管と接続され、不活性ガス 217 又は燃焼用ガス 218 を石英管 203 の内部に満たすことが可能である。また、右フランジ 232 は、低真空圧力計 219 と接続し、左フランジ 231 は、フィルタ 221 を経由し、圧力制御バルブ 222 や制御弁 224 と接続している。

【0068】

また、制御弁 224 は、工程に応じ温度条件や燃焼時間に応じて不活性ガス 217 又は燃焼用ガス 218 を切り替えて石英管 203 内に流入することが可能である。

制御装置 210 は、圧力制御バルブ 222 や制御弁 224 と接続したドライポンプ 223 により、石英管 203 の内部の圧力を制御している。

【0069】

図 8 から図 10 に示すように、高周波誘導加熱装置 200 は、石英管 203 を通して様々な温度を作り上げることが可能であり、植物性原料である炭素源 9 から炭素だけでなくケイ素を含むシリカの抽出や上述した賦活工程でも使用できるように高周波コイル 240 及び電気炉 250 を備えている。

【0070】

高周波コイル 240 は石英管 203 の周囲を取り囲むように形成され、コイル 243 が支持されるコイル支持具 242 が駆動装置 1 (214) に固定されている。その駆動装置 1 (214) は、レール 236 に沿って、X、-X 方向へ移動を行う。駆動装置 1 (214) は、モータが使用されている。尚、モータの代わりにリニヤ駆動等であっても良い。

【0071】

高周波コイル 240 は、X、-X 方向への移動が可能である点が異なり、一度設置すれば炭素源 9 を収容する複数の収納箱 205 を順次炭化させることが可能であるため、一度に多くの炭素源 9 を炭化させることが可能である。主に、製造工程では後述する図 1 の S2 の炭化工程で活用が可能である。

また、高周波コイル 240 は、コイル 243 の近傍にコイル 243 から発する電磁波の影響を少なくするため遮蔽板 241 を備えている。

【0072】

高周波誘導加熱装置 200 は、不活性ガス 217 を流し、20 KHz の高周波磁場を高周波電源 212 から高周波コイル 240 に印加することにより、図 6 に示すように高周波誘導加熱により、300℃以上且つ1000℃以下で比較的大きな収率が得られた。不活性ガス 217 は、炭化時に直物性原料から発生するガスが石英管 203 内に留まらないように不活性ガス 217 を流して、発生したガスを収集する役割と酸化させないようにする役割とを有している。

【0073】

以上のような高周波誘導加熱装置 200 は、高周波コイル 240 と不活性ガス 217 を使用することにより熱分解が困難なリグニンであっても炭化時において導電性が付与されてきた場合に、自身も発熱するため速く分解が可能である。また、高周波誘導加熱装置 200 は、製造工程においてガス等の燃焼とは異なり、温度管理が簡単であると同時に、毒性のある物質等が発生しない点、また急速加熱（昇温速度10℃／分から100℃／分程

10

20

30

40

50

度まで調整可能である)が可能である点、短時間で温度を上げて均一に炭化させることができる点等により、短時間で多量に量産化するには最適である。

【0074】

高周波電源212は、コイル243や電源を冷却するための水冷の冷却装置213が設けられている。また、石英管203内にて燃焼時に発生するタール成分等がドライポンプ223に影響を及ぼさないために、不織布、綿、紙等で形成したフィルタ221を設けている。

【0075】

また、図7に示す温度制御装置211は、図8に示すように熱電対235が各々の収納箱205に近接して設けられている。従って、これら温度制御装置211から得られた情報により制御装置210は、所望する温度により炭化させることが可能である。特に温度により収率が異なるために温度管理が重要である。高周波誘導加熱装置200は、温度を制御することにより植物性原料から炭化物19の抽出だけでなく、ケイ素を含むシリカ等を抽出することも可能である。

【0076】

電気炉250は、石英管203の周囲を取り囲むように形成され、駆動装置2(216)に固定されている。その駆動装置2(216)は、レール236に沿って、X、-X方向へ移動を行う。駆動装置2(216)は、モータが使用されている。尚、モータの替わりにリニヤ駆動等であっても良い。

【0077】

電気炉250は、ジュール熱を利用するような、備えられる発熱体からの熱により1000℃近くまで温度を上げることが可能であり、燃焼用ガス218を供給しながら石英管203内を清掃することが可能である。また、電気炉250は、炭化物19を賦活させる際に燃焼させることが可能である。

また、燃焼用ガス218は燃焼の支援用として用いられ、燃焼用ガス218は酸素等が考えられる。主に図22に示す賦活工程S3での工程で使用され、1000℃近くでの燃焼時に使用される。

【0078】

尚、電気炉250は、電磁誘導電流を利用する低周波誘導炉、渦電流を利用する高周波誘導炉、孤高の高熱を利用するアーク炉等でも良い。また、電気炉250は、燃焼用ガス218である酸素を供給し、燃焼することによりCO₂として除去し、本来透明である石英管203に付いた炭化物を除去し清掃することが可能である。そうすることにより、高周波コイル240による、石英管203の内部の表面に付いた炭化した燃えカスを除き、磁場が透過しやすくすることが可能である。

【0079】

次に、図9から図11を参照し、石英管203及び収納箱205について説明する。図10及び図11に示すように、収納箱205は、炭素源9や炭化物19を収納するように上端が開放した箱状に炭素材料により形成されている。特に、高周波誘導加熱装置200は、上述したプラズマ装置10、100と比較して多くの量を炭化できるように収納箱205を複数個設けている。

【0080】

また、図11(B)、(C)に示すように、収納箱205は筐体257と同じカーボン製の蓋255が設けられている。蓋255は、炭化時に炭素源9の有機物から発生するガスや水蒸気による突沸等による炭素源9の飛散を防ぐためである。蓋255は、ガスや水蒸気等を逃がすためにガス抜き孔256が4隅に設けられている。

【0081】

収納箱205は、蓋255の下方に、ステンレス製の網258を更に設けても良い。網258は、炭素源9の周囲を覆うように設けても良く、また炭素源9の上方だけ覆うようにしても良い。網258は、飛散を抑え、更にガスが通過すると共に誘導加熱による熱を上方から伝えやすくする効果もある。

10

20

30

40

50

【0082】

図11(A)に示すように、収納箱205は、近傍に複数設けることにより不活性ガス217が流れる方向から順番に加熱すると、加熱された不活性ガス217が隣の収納箱205に収められた炭素源9を温め、炭素源9が予め乾燥される。そのため、収納箱205の2個目以降は炭化時間が1個目よりも短くすることができる。また、炭素源9から発生するガスによって突沸するようなことはない。

【0083】

表面に4隅に棒状の片が突出した上端片部208と、裏面に両端の上方に突出した片状の下端片部207を複数設けた載置台206に、収納箱205は固定される。収納箱205は、下方の上端片部208と同じ位置に、上端片部208の片が挿入することが可能な穴が設けられ、その穴に上端片部208が嵌合し、収納箱205は載置台206に固定される。

10

【0084】

収納箱205を固定した載置台206は、土台202に設けられた溝である土台溝204に沿って下端片部207を嵌合させ土台202に載置される。土台溝204は、収納箱205をずらして設置できるように、幅方向にY1分ずらして複数本設けられている。また、収納箱205は、幅方向だけでなく、図8に示すようにX方向に所定間隔X1離間させて設けられている。

【0085】

図9及び図10に示すようにY1方向又はX方向に収納箱205を離間させることにより、加熱による炭化の際に、炭化する目標以外の収納箱205が影響を受けることを極力防ぐようにしている。また、土台202は、温度制御を可能にするため、土台溝204の近傍に熱電対が固定できる空間となる熱電対収納スペース209を確保している。

20

【0086】

図10に示すように、石英管203は、透明な石英で形成した外径が125mm程度の円形の筒状に設けている。また、載置台206は、石英管203の内部の中心より下方に収納箱205を設置できる幅に形成されている。

【0087】

高周波誘導加熱装置200は、炭素を得るように構成されているが、温度条件によりバイオマス材料からケイ素を含むシリカの抽出を行うことも可能であり、特に非結晶シリカを製造することも可能である。また、上述した炭化工程S2だけでなく賦活工程S3も電気炉250により可能である。そのため、同一の装置で様々な工程を温度管理しながら行うことが可能である。高周波誘導加熱装置200は、温度速度勾配や温度を高周波の出力を変えることにより自由に可変することが可能であるため、様々な原料に対応可能である。

30

【0088】

以上の高周波誘導加熱装置200は、熱を与える部分である高周波コイル240又は電気炉250が移動し、収納箱205に収められる炭素源9に熱を与えるため、原料が移動するコンベア式と比較し、圧力制御が可能な空間内を容易に作り上げることができる。また、コンベア式は、コンベア等に必要な油分との化学反応が懸念され、不純物が混ざる要因ともなる。また、コンベア式と比較し、高周波誘導加熱装置200は、不活性ガスの混入等の装置が複雑になる等のコストが掛かる心配もない。高周波誘導加熱装置200は、石英管203の外部に設けられているため、外からの点検、整備作業も容易である。

40

【0089】

また、1つの装置で、後述する炭化工程S2又は賦活工程S3の工程に使用することも可能である。更に、高周波誘導加熱装置200は、温度条件を変えれば、他の物質も製造することも可能である。以上のように高周波誘導加熱装置200は、多機能な装置であるために生産効率だけでなく多用途にも応用が可能である。

【0090】

尚、高周波誘導加熱装置200は、載置台206を一台にし、石英管203の長さも一台にしたコンパクトな高周波誘導加熱装置200であっても良い。これにより一台10分

50

で炭化工程 S 2 は完了するので、台数を多くすることにより大量生産が可能である。

【0091】

(実施例 5)

実施例 5 の高周波誘導加熱装置 200 A について図 13 を参照し説明する。図 13 は、実施例 4 の高周波誘導加熱装置 200 と同じ構成を示す箇所には同じ符号を付し、同じ構成の箇所は説明を省略する。

【0092】

高周波誘導加熱装置 200 A は、3000℃以上の加熱が可能のように、水冷装置として水冷 2 重管 263 が採用されている。高周波誘導加熱装置 200 A は、冷たい不導体水を給水管 262 a から供給し、高温になった不導体水を排水管 262 b により回収して内部の温度上昇を抑えている。また不活性ガス 217 a は、カーボン製の収納るつぼ 265 に載置された炭素源 9 の上方に孔の空いた蓋 267 から排出される有機物の炭化の際に発生するガスを含んだ排気ガス 217 b 等を回収する排出管が設けられている。

【0093】

(実施例 6)

実施例 6 のマイクロ波誘導加熱装置 200 B について図 14 を参照し説明する。マイクロ波誘導加熱装置 200 B は、300MHz～300GHz の周波数の電磁波 273 を照射するマイクロ波発生装置 272 を設け、マイクロ波を遮蔽する筐体内に、セラミック収納箱 274 に炭素源 9 を収納する。マイクロ波誘導加熱装置 200 B は、炭素源 9 に含まれる水分及び誘導体をマイクロ波によって振動させる誘導加熱により加熱する。

【0094】

特に、図 15 (A)～(D) に示すように、マイクロ波誘導加熱装置 200 B は、H₂O 等の水分 26 を含んだ炭素源 9 が炭化物 19 となる場合に、自己が発熱するために、熱効率が良く、水分を含んだ有機物は徐々に小さくなり炭化させる。また、直物性原料は、空気孔や水分を運ぶ基幹あるため、特に水を多く含んだ炭素源 9 は、マイクロ波誘導加熱装置 200 B による加熱・分解に最適である。

【0095】

高周波誘導加熱装置 200、200 A、200 B による効果は、自己又は誘導体や導体が発熱するため、熱効率が良く、昇温速度が速い点が挙げられる。また、高周波誘導加熱装置 200、200 A、200 B は温度管理が容易である。また、絶縁物のケイ素又は二酸化ケイ素等の不純物を取り除くことにより、炭化物 19 やグラフェン 113 の表面に凹凸を形成することや、図 15 (D) に示すように細孔 97 を形成することが可能である。

【0096】

(実施例 7)

<賦活装置>

図 4 は、上述したプラズマ装置 10、100 により炭素源 9 を炭化した炭化物 19 から酸化ケイ素（ケイ素）等の不純物を除去する賦活装置 40 の例である。

加熱炉 41 は、炉 42 を 2000℃近くまで加熱することが可能である。大型るつぼ 50 には、蓋 51 が付いており、壺 52 の内部に小型るつぼ 60 と活性炭 53 が入っている。小型るつぼ 60 は、壺 62 中に炭化物 19 の上方に水酸化カリウム（KOH）18 が混入させ、蓋 61 が設けてある。小型るつぼ 60 及び大型るつぼ 50 は、安定したファインセラミック材料等が考えられ、酸化アルミニウム Al₂O₃ 等が使用される。

【0097】

(実施例 8)

実施例 1 と同じ構成については同様の符号を付して説明を省略する。図 5 に実施例 1 で説明したとおり前処理工程 S 1 にて植物性原料から生成した炭素源 9 及び酸化抑制物質 70 を釜 83 に入れる。ここで、炭素源 9 は釜 83 の容量の 1/10～2/3 程度の容量を入れるのが好ましい。前処理工程 S 1 は、造粒剤を使用せず、ミル等で粉碎するだけでも良い。

【0098】

(実施例 8)

ここで、酸化抑制物質 70 は、燃焼時に酸化を防ぐため酸素濃度を抑えながら燃焼させる物質であれば良く、ハロゲン化物（ハロン 2402、ハロン 1211、ハロン 1301）のガスや液体を混入させ燃焼させても良い。

その後、燃焼炉 80 の炉 81 内の雰囲気 を 800℃ 以上にし、炭素源 9 を 20 気圧及び 400℃ 以上及び 900℃ 以下の条件で 3 時間燃焼させる。

【0099】

(実施例 9)

<プロセスフロー 1>

図 1 を参照し、上述した実施例 2 を中心にグラフェンを製造する方法について製造工程を説明する。図 1 は、実施形態の製造工程を示すプロセスフローを示す図である。

まず、前処理工程 S1 は、上述のように植物性原料を乾燥した後、植物性原料を粉砕し、その粉砕した植物性原料と PVA 等の造粒剤を 10 対 1 の割合に、水を混ぜ合わせて植物性原料を適度な大きさにして練り合わせ、ホットプレート等の乾燥装置の上で 100℃ 近くに加熱し水分を蒸発させて炭素源 9 を生成する。ここで、粉砕方法は、ミル、ミキサー、グラインダー等が挙げられる。特に、造粒剤は、誘導加熱の際に、炭素源 9 の蒸気による突沸を防ぐことができる。

【0100】

次に、炭化工程 S2 を説明する。前処理工程 S1 で炭素源 9 を 0.8 g 程度、るつぼ 5 に入れて金属の網等で覆う。上述したプラズマ装置 10、100、100A の所定の加熱する位置にるつぼ 5 を配置する。チャンバー 1 内の圧を真空ポンプ 30 により 80 Pa まで減圧を行い、不活性ガス 6 をチャンバー 1 内に 8 から 10 ml / 分の流量により注入し、チャンバー 1 内は、1300 から 1500 Pa の圧力に保たれている。尚、炭化工程 S2 は、実施例 1 及び実施例 3 を使用しても同様のグラフェンが製造可能である。

【0101】

出願人は、図 6 に示すように、熱プラズマにより 200℃ から 1100℃ の温度の間を 100℃ 刻みにより炭化工程 S2 を行い、炭素源 9 を炭化する際の温度と収率を求めた。0.8 g の炭素源 9 から得られた最終生成物であるグラフェン 113 の重量を割り得られた値を図 6 に示している。

【0102】

500℃ から 800℃ にて 36% と最も大きな収率が測定され、300℃ 以上且つ 1000℃ 以下で比較的大きな収率が得られた。本測定では、稲わら、ぬか、ヤシ殻、もみ殻及びピーナツ殻等を行ったが、同様の結果が得られた。炭化工程 S2 において、炭素源 9 は、不活性ガス 6 を流入しながらアーク放電による熱プラズマにより 300℃ から 1000℃ の温度帯の加熱により、10～30 分程度で炭化される。

【0103】

次に、賦活工程 S3 を説明する。上記で得られた炭化物 19 を 1 に対し、水酸化カリウム (KOH) 18 を 5 の比率の重量で混合し、図 4 に示す小型るつぼ 60 の壺 62 中に入れて蓋 61 をする。また小型るつぼ 60 は、大型るつぼ 50 の中に収容し、周りに活性炭 53 を埋設する。小型るつぼ 60 内への酸素の侵入を防ぐために活性炭 53 が埋設されている。加熱炉 41 は、炉 42 を 950℃ 近くまでの温度にし、2～3 時間程度焼成を行った。

【0104】

ここで水酸化カリウム 18 は、ケイ素の除去を促進させるため、最終生成物であるグラフェン 113 の収率向上を挙げる観点から使用される。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、酸化ナトリウム、酸化カリウム等のアルカリ金属酸化物、酸化マグネシウム、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、硫化ナトリウム、硫化カリウムなどのアルカリ金属硫化物、硫化マグネシウム、硫化カルシウム等のアルカリ土類金属硫化物などが挙げられる。その他に、炭化しきれなかったリグニンは酸により

10

20

30

40

50

塩酸、硫酸、PTSA、及び塩化アルミニウムからなる群から選ばれる１種又は２種以上の酸により除去することも考えられる。

【０１０５】

水酸化カリウムと反応させた炭化物１９のうち、ケイ酸は水酸化カリウム１８と反応し、ケイ酸カリウムとなり、水溶性である残った水酸化カリウム（ＫＯＨ）１８（図４）やケイ酸カリウムを水に溶かし、この混合液を濾紙セットし、真空や減圧した濾過器に通すことにより酸化ケイ素（ケイ素）を除去する。そして、乾燥させた賦活工程Ｓ３では、最初の植物性原料を造粒したときと比較して約１／８～１／１０の重量の最終生成物となるグラフェン１１３の生成が可能であった。

【０１０６】

（実施例１０）

<プロセスフロー２>

図１を参照し、実施例５の高周波誘導加熱装置２００、２００Ａ、２００Ｂを使用してグラフェンを製造する方法について製造工程を説明する。尚、上述した実施例４のプロセスフロー１内、前処理工程Ｓ１は、同じであるため省略する。

【０１０７】

本実施例の図７から図１１に示す高周波誘導加熱装置２００を使用した場合の炭化工程Ｓ２を説明する。前処理工程Ｓ１で炭素源９を収納箱２０５内に敷き詰め、ステンレス等の金属の網等で覆う。上述した高周波誘導加熱装置２００の所定の加熱する位置に複数の収納箱２０５をずらして配置する。石英管２０３内の圧をドライポンプ２２３により８０Paまで減圧を行い、不活性ガス２１７を石英管２０３内に８から１０ml／分の流量により注入し、石英管２０３内は、１３００から１５００Paの圧力に保たれている。

【０１０８】

出願人は、図６に示すように、加熱により２００℃から１１００℃の温度の間を１００℃刻みにより炭化工程Ｓ２を行い、炭素源９を炭化する際の温度と収率を求めた。０．８gの炭素源９から得られた最終生成物であるグラフェン１１３の重量を割り得られた値を図６に示している。５００℃から８００℃にて３６％と最も大きな収率が測定され、３００℃以上且つ１０００℃以下で比較的大きな収率が得られた。

【０１０９】

本測定では、稲わら、ぬか、ヤシ殻、もみ殻及びピーナッツ殻等を行ったが、同様の結果が得られた。炭化工程Ｓ２において、炭素源９は、不活性ガス２１７を流入しながら高周波誘導加熱により、３００℃から１０００℃の温度帯で、１０～３０分程度で炭化される。

【０１１０】

次に、賦活工程Ｓ３を説明する。上記で得られた炭化物１９を１に対し、水酸化カリウム（ＫＯＨ）１８を５の比率の重量で混合し、図４に示す小型るつぼ６０の壺６２中に入れて蓋６１をする。また小型るつぼ６０は、図１１に示す収納箱２０５の中に収容し、周りに活性炭５３を埋設する。小型るつぼ６０内への酸素の侵入を防ぐために活性炭５３が埋設されている。電気炉２５０は、石英管２０３内を９５０℃近くまで高温にし、２～３時間程度焼成を行った。

【０１１１】

ここで水酸化カリウム１８は、ケイ素の除去を促進させるため、グラフェン１１３の収率向上を挙げる観点から使用される。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、酸化ナトリウム、酸化カリウム等のアルカリ金属酸化物、酸化マグネシウム、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、硫化ナトリウム、硫化カリウムなどのアルカリ金属硫化物、硫化マグネシウム、硫化カルシウム等のアルカリ土類金属硫化物などが挙げられる。その他に、炭化しきれなかったリグニンが酸により塩酸、硫酸、PTSA、及び塩化アルミニウムからなる群から選ばれる１種又は２種以上の酸により除去することも考えられる。

10

20

30

40

50

【0112】

水酸化カリウムと反応させた炭化物19のうち、ケイ酸は水酸化カリウム18と反応し、ケイ酸カリウムとなり、水溶性である残った水酸化カリウム(KOH)18(図4)やケイ酸カリウムを水に溶かし、この混合液を濾紙セットし、真空や減圧した濾過器に通すことにより酸化ケイ素(ケイ素)を除去する。そして、乾燥させた賦活工程S3では、最初の植物性原料を造粒したときと比較して約1/8~1/10の重量の最終生成物となるグラフェン113の生成が可能であった。

【0113】

(実施例11)

上述した実施形態の前処理工程(S1)について、更に以下に示す処理を行うことにより、ケイ素の除去の作業工程を削減しやすくなり、炭素の純度の高い最終生成物であるグラフェン113を製造することができる。ケイ素を予め除去することにより、ケイ素の燃焼により炉やチャンバー内を汚すことが少なくなる。

10

【0114】

前処理工程(S1)として、植物性原料である炭素原9を粉砕するか若しくは粉砕する前に無機酸を使用し、炭素原9のケイ素を減らすか若しくは除去をすることが可能である。このような前処理工程(S1)を行うことにより賦活工程(S3)を省くことが可能であり、特に実施例7のように黒鉛化度を上げるための3000℃前後の炭化工程(S2)を行うことにより炭素が98%以上であって不純物に金属の含まない高純度の結晶性の高いグラフェン113の製造可能である。

20

【0115】

無機酸には、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、ホウ酸及びフッ化水素酸があり、これらのうち二酸化ケイ素(SiO_2)とフッ化水素酸(6HF)による反応により、水(H_2O)と四フッ化ケイ素(SiF_4)を生成し、ケイ素を除くことが可能である。

【0116】

(実施例12)

上述した炭化装置(10、100、100A、200、200A、200B)を使用し、1000℃以上に温度条件を変化させることにより、良質のグラフェン113を作成することが可能である。また、図38のAの300℃から900℃附近までは低温領域71にて、前処理工程(S1)を行わず、ケイ素(Si)を多く含む炭化物19を製造した後(炭化工程S2)、アルゴンガス等の不活性ガス6、217の雰囲気において図38のBの1700℃から2500℃附近の温度で加熱すると炭化ケイ素(SiC)が形成される。

30

【0117】

(実施例13)

他の実施形態のグラフェンPの製造方法を、図1及び図38を参照し説明する。この製造方法は、上述した製造装置(10、100、200)を使用し、温度条件を変えることにより黒鉛化度が向上しているグラフェンPの製造も可能である。特に、実施例5の高周波誘導加熱装置200Aは3000℃以上の高温に炭化できる装置であるため、実施例5を例に説明する。

【0118】

グラフェンPは、製造する方法のルートが2つあり、先ず図1を参照し、ルート1について説明する。ルート1は、上述した前処理工程S1を行い、上述の温度71の300℃から900℃の温度帯Aにより炭化工程S2を行う。次に、上述した賦活工程S3を行いグラフェン113を作成する。次に、グラフェン113を温度74の900℃から1300℃の温度帯Dにより二回目の炭化工程S4を行いグラフェン114を作成する。

40

【0119】

次に、グラフェン114を上述したHF処理(S5)を行い、温度73の2500℃から3200℃の温度帯Cにより三回目の炭化工程S6を行うことにより、黒鉛化度が上昇し、鉍物と比較して金属性の不純物が少ない純度の高いグラフェンPが生成される。

【0120】

50

また、この工程だけでなく、ルート2の工程により純度の高いグラフェンPの製造が可能である。ルート2は、グラフェン113を生成した後、HF処理(S5)を行い、温度73の2500℃から3200℃の温度帯Cにより三回目の炭化工程S6を行うことにより、黒鉛化度が上昇し、鉱物と比較して金属性の不純物が少ない純度の高いグラフェンPが生成される。

【0121】

さらに、Cの2500℃から3500℃附近までは高温73は、黒鉛化を行う場合の温度管理であり、黒鉛化度がすぐれ、さらに電気伝導度が優れたグラフェンPが形成される。特に、2800℃から3000℃附近が最も良い。

【0122】

尚、図38に示すように、窒素やアルゴン等の不活性ガスを充填した雰囲気において、温度74に示す温度帯Dの900℃から1450℃以下の温度帯では、二酸化ケイ素が溶融しないが、酸処理やアルカリ処理により炭素の純度を高めるためにも良い温度帯である。また、温度帯B又は温度帯Cは、1650℃以上で二酸化ケイ素は溶融するため、二酸化ケイ素を除くことにより比表面積の数値を上げることができる温度帯である。

【0123】

(グラフェン2)

図39から図50に示すように、本実施形態により生成された黒鉛化度が向上したグラフェンPについて説明する。図39は、本発明の製造装置で得られたグラフェン114のラマンスペクトルである。図40は、本発明の製造装置で得られたグラフェンPのラマン

【0124】

図41は、本発明の製造装置で得られたグラフェン114の15,000倍の電子顕微鏡写真である。図42は、本発明の製造装置で得られたグラフェン114の図41に示す走査透過電子顕微鏡で撮影し、透過した15,000倍の画像である。

図43は、本発明の製造装置で得られたグラフェン114の200,000倍の電子顕微鏡写真である。図44は、本発明の製造装置で得られたグラフェン114の図43に示す走査透過電子顕微鏡で撮影し、透過した200,000倍の画像である。

【0125】

図45は、本発明の製造装置で得られたグラフェンPの1,000倍の電子顕微鏡写真である。図46は、本発明の製造装置で得られたグラフェンPの5,000倍の電子顕微鏡写真である。図47は、本発明の製造装置で得られたグラフェンPの10,000倍の電子顕微鏡写真である。図48は、本発明の製造装置で得られたグラフェンPの100,000倍の電子顕微鏡写真である。図49は、本発明の製造装置で得られたグラフェンPの40,000倍の電子顕微鏡写真である。図50は、本発明の製造装置で得られたグラフェンPの図49に示す走査透過電子顕微鏡で撮影し、透過した40,000倍の画像である。

【0126】

グラフェンPは、図45から図50に示すように、細孔97よりも1000倍から10000倍の大きな2μmから10μmの径の孔96も設けられている。このように、大きな孔だけでなく、細孔径が0.8から2nmの細孔97もあり多孔性の性質を備えている。図16及び図17に示すように、これらの縦方向や横方向に伸びている大小からなる多孔は、植物性原料の成長過程で形成された多孔があり、細胞壁の近傍にあるケイ素91の除去や有機物の炭化の際に形成される多孔もある。図42及び図44は、ケイ素成分を含む15nmから50nm前後の球状の二酸化ケイ素91が、微小の凹凸となって形成されている。

【0127】

グラフェンPの元素数濃度は、不純物に金属成分は少なくAlが僅かばかり含み0.12wt%となっており、その他酸素(O)が0.9wt%~1.24wt%と、炭素が98.6wt%となっており、炭素が約98%の純度となっている。このように金属成分が

10

20

30

40

50

1 w t %未満であるために、炭素の純度が高いものとなっている。

【0128】

図40は、レーザーラマン分光光度計を用いて測定されたグラフェンPのラマンスペクトル法による波長のピークを示しており、結晶性が高いことを示している。ラマンスペクトル法による波長のピークとなるGバンド (1590 cm^{-1}) のピーク値IG及びDバンド (1350 cm^{-1}) のピーク値IDである。

【0129】

【表5】

	粉体抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	IG/ID
グラフェンP	1.6×10^{-3}	8.67
グラフェン114	3.8×10^{-2}	1.68

そして、表5及び図40に示すようにIGをID割った値は、約8.67となり、グラフェンPにおいては非常に高い値を示し、結晶性が高いことを示している

【0130】

図39は、レーザーラマン分光光度計を用いて測定されたグラフェン114のラマンスペクトル法による波長のピークを示している。グラフェン114は、図39及び表5に示すようにIGをIDで割った値が1.68であり、炭素(C)が79.82wt%、ケイ素(Si)が、15.5wt%、カリウム(K)が2.13wt%と構成されている。これにより、優れた炭素材料が形成される。

【0131】

また、水蒸気吸着測定法により測定され、BET式による比表面積は、グラフェン114が、 $1780\text{ m}^2/\text{g}$ を示している。また、グラフェンPの電量滴定法により測定した含有水分量は、0.01%であり、1%未満が最適である。

【0132】

また、上述した測定方法により測定された粉体抵抗値は、グラフェン114が $3.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ となり、ケイ素を除くことによりグラフェンPが、 $1.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ となり導電性が向上する。

【0133】

(炭化温度と時間の関係)

上述したグラフェン製造装置(10、100、100A、200、200A、200B)を使用し、図1に示す炭化工程(S2)際の時間との関係を表5及び図38に示す。図38は、炭化する際の加熱温度と時間の関係を示した図である。

【表6】

加熱表面積S(cm^2)	加熱体積V(cm^3)	S/V=H	時間(h)×加熱温度($^{\circ}\text{C}$)=ht	H×ht=加熱係数(K)
376	368	1.02	229.16	234.14

【0134】

高周波誘導加熱装置200により500 $^{\circ}\text{C}$ の温度で炭素源9を炭化する際を例にして説明する。表5に示す加熱表面積Sは収納箱205の蓋255を含めた内側の表面積(cm^2)を示している。そして、加熱体積V(cm^3)は、収納箱205に収められる炭素源9の体積を示している。そして、炭素源9の1 cm^3 当たりの加熱する面積を表しており、加熱面積Hの値が大きければ、加熱される面積は大きくなり、熱量が多くなると考えられる。

【0135】

図38は、熱量面積 h_t は、室温から昇温速度を $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で温度を上げていき、 500°C で25分保持し炭素源9を炭化させた場合の時間 h (h)と加熱温度の関係を斜線で示した面積で現した値である。加熱係数 K は、加熱面積 H と熱量面積 h_t の積で現した数値である。加熱係数 K は、 $130\sim 280$ の範囲がよく、特に、収率を考慮すると保持温度が 500°C 以上であって、加熱係数 K は、 $150\sim 260$ が最も良い。

尚、高周波誘導加熱装置200を例に示したが、グラフェン製造装置(10、100、100A、200A、200B)を使用してもよい。また、加熱を止めて(D点)から冷却までの時間(D-E間の時間)も熱量面積 h_t に加えて計算しても良い。また、加熱係数 K は、 $130\sim 300$ の範囲がよく、特に、収率を考慮すると保持温度が 500°C 以上であって、加熱係数 K は、 $150\sim 280$ が最も良い。

10

【0136】

上記実施形態から考えられる他の技術的特徴は、炭素素材(炭化物19)を製造する製造方法であって、収納部により加熱する際の面積を示す加熱表面積(S)を炭素源(9)を加熱する際の体積を表した体積を示す加熱体積(V)で割った値を加熱面積(H)とし、前記炭化源を加熱する時間(h)と前記炭化源を加熱する温度の関係を面積で現した値を熱量面積(h_t)とし、前記加熱面積(H)と前記熱量面積(h_t)の積を加熱係数(K)として表し、前記加熱係数(K)の値が 130 から 280 の値を示す範囲で、前記炭素源を加熱して前記、炭素素材を生成することを特徴とする炭素材料の製造方法。

【0137】

20

上記の方法によれば、短時間で収率もよく炭素素材を製造することが可能であるとともにグラフェンを製造する際の前筐体として比表面積が大きく、金属残留物の少ないグラフェンが製造することが可能である。特に、高周波誘導加熱によるプラズマ装置や炭化装置等の装置では、加熱係数(K)の値が 130 から 280 の値を示す範囲であれば短時間に多くの量の炭素素材を製造することが可能である。

【産業上の利用可能性】

【0138】

本発明の炭素材料であるグラフェンの産業上の利用に関して、電池材料、半導体、放熱材料、透明導電膜、フレキシブル薄膜、フィルター、軽量・高強度複合部材(ゴム等を含む)、トナー及びインク材料等に利用が可能である。

30

【符号の説明】

【0139】

- 1 チャンバー
- 2 カソード
- 3 アノード
- 4、32 高周波電源
- 5 るつぼ
- 6、217 不活性ガス
- 7 導入管
- 8 導出管
- 9 炭素源
- 10、100、100A プラズマ装置
- 14、22、224 制御弁
- 15、23 リーク弁
- 19 炭化物
- 20 コントロール装置
- 21 ガス量コントロール装置
- 30 真空ポンプ
- 31、240 高周波コイル
- 40 賦活装置

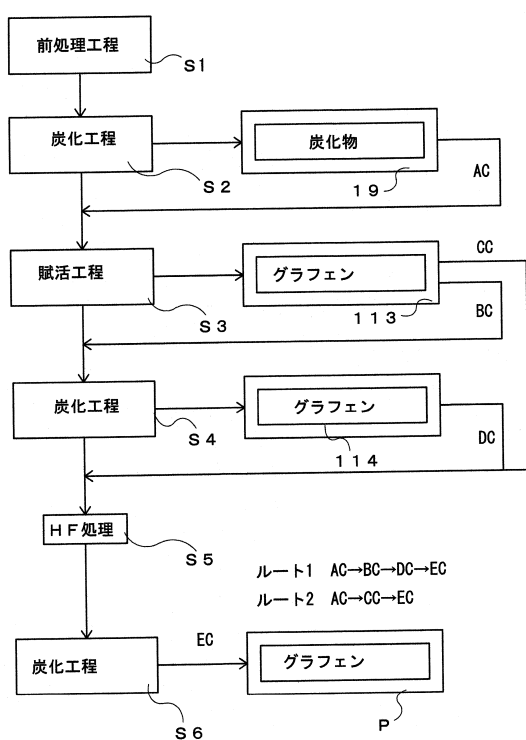
40

50

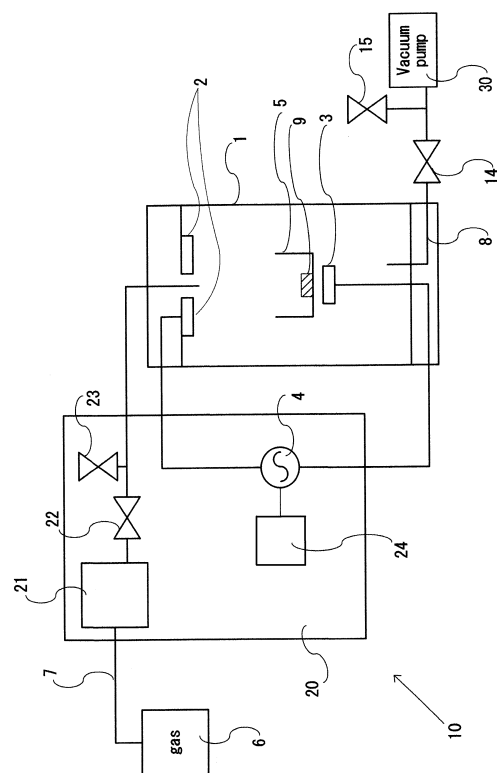
4 1	加熱炉	
4 2、8 1	炉	
5 0	大型るつぼ	
5 1、6 1	蓋	
5 2、6 2	壺	
5 3	活性炭	
6 0	小型るつぼ	
7 0	酸化抑制物質	
7 1	低温領域	
7 2	中温領域	10
7 3	高温領域	
8 0	燃焼炉	
8 3	釜	
9 6	孔	
9 7	細孔	
9 8	ケイ素	
1 1 3、1 1 4、P	グラフェン	
2 0 0、2 0 0 A	高周波誘導加熱装置	
2 0 0 B	マイクロ波誘導加熱装置	
2 0 2	土台	20
2 0 3	石英管	
2 0 4	土台溝	
2 0 5	収納箱	
2 0 6	載置台	
2 0 7	下端片部	
2 0 8	上端片部	
2 0 9	収納スペース	
2 1 0	制御装置	
2 1 1	温度制御装置	
2 1 2	高周波電源	30
2 1 3	冷却装置	
2 1 4	駆動装置 1	
2 1 5	電源制御装置	
2 1 6	駆動装置 2	
2 1 8	燃焼用ガス	
2 1 9	真空圧力計	
2 2 1	フィルタ	
2 2 3	ドライポンプ	
2 3 1	左フランジ	
2 3 2	右フランジ	40
2 3 5	熱電対	
2 3 6	レール	
2 4 1	遮蔽板	
2 4 2	コイル支持具	
2 4 3	コイル	
2 5 0	電気炉	
S 1	前処理工程	
S 2、S 4、S 6	炭化工程	
S 5	H F 処理	
S 3	賦活工程。	50

【図面】

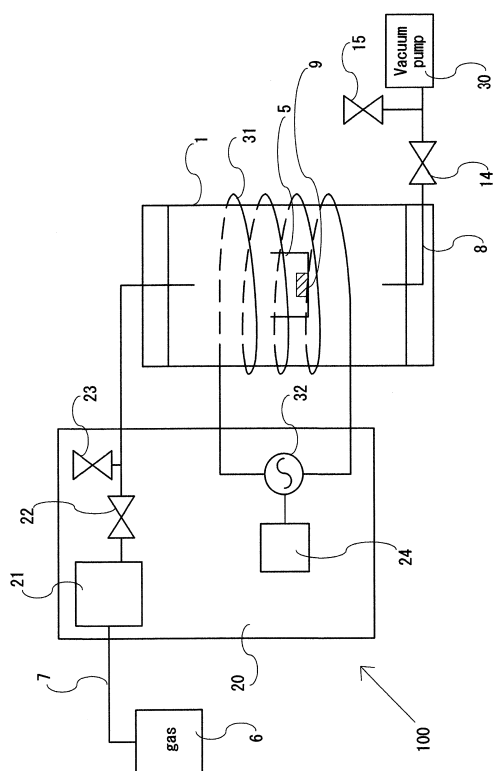
【図 1】



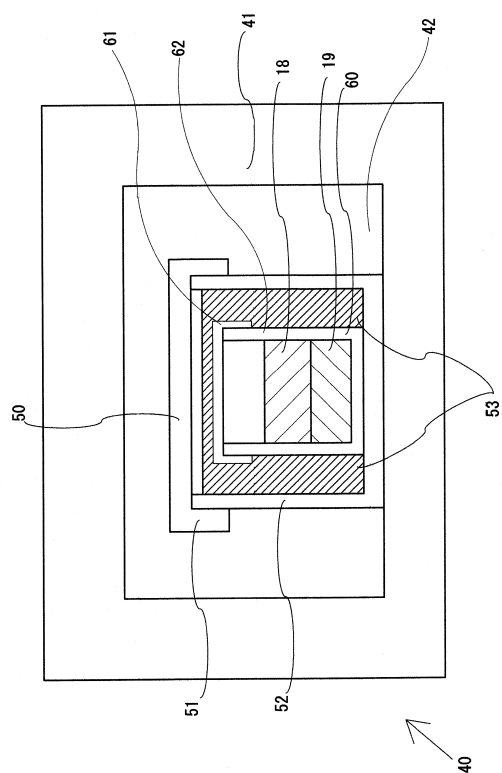
【図 2】



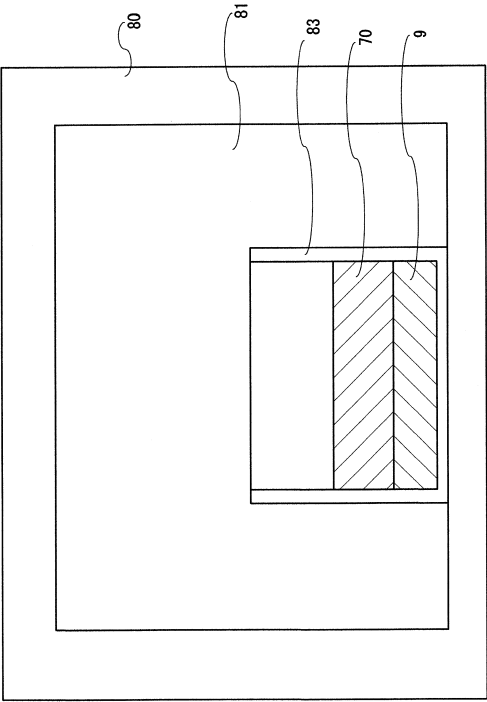
【図 3】



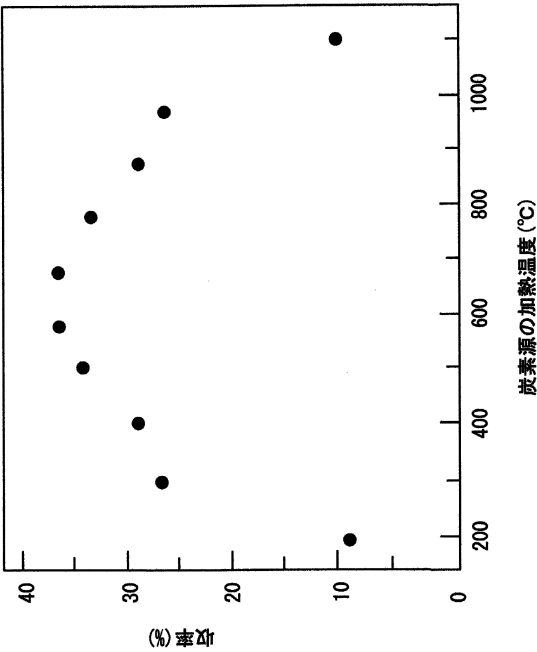
【図 4】



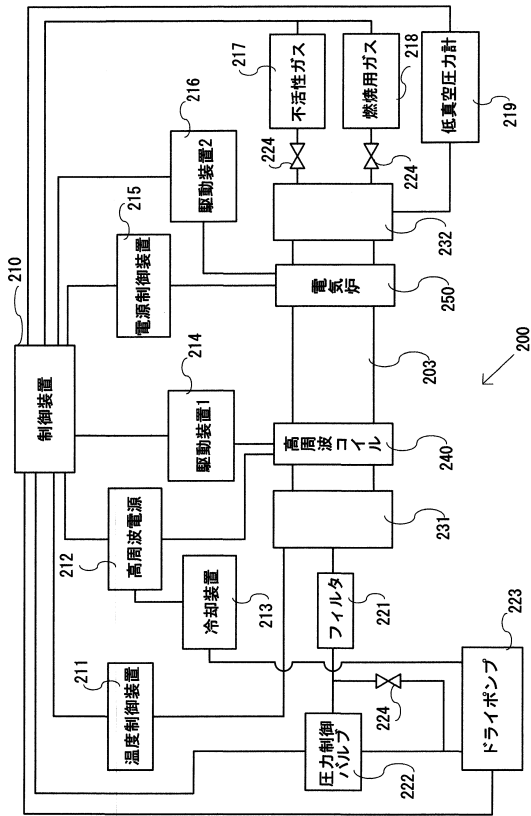
【図 5】



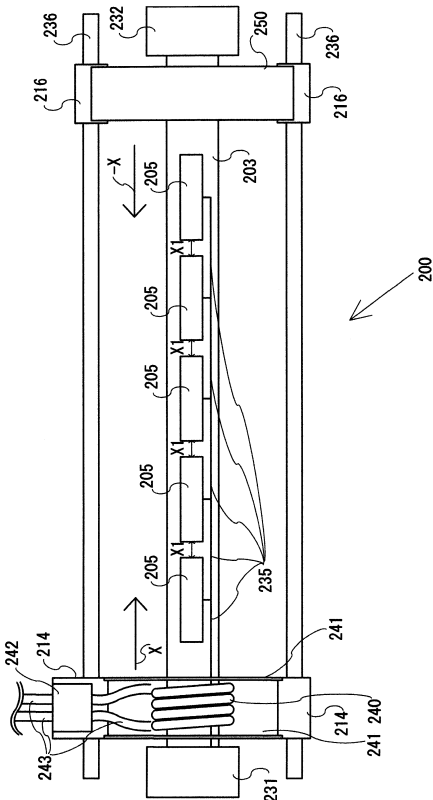
【図 6】



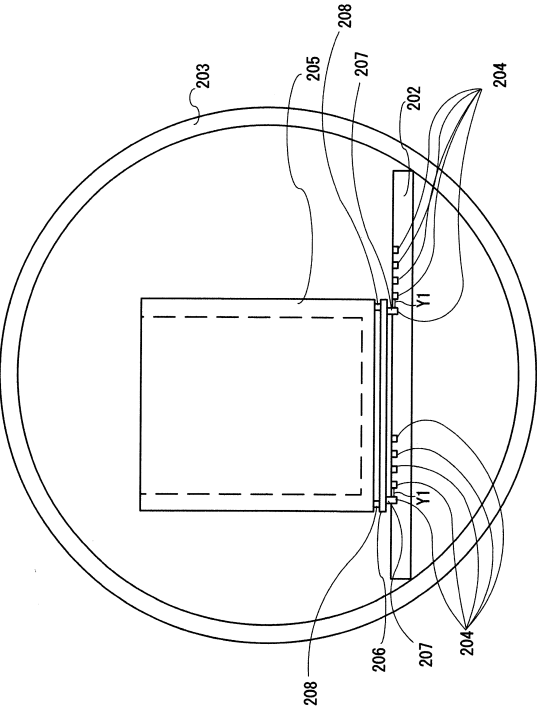
【図 7】



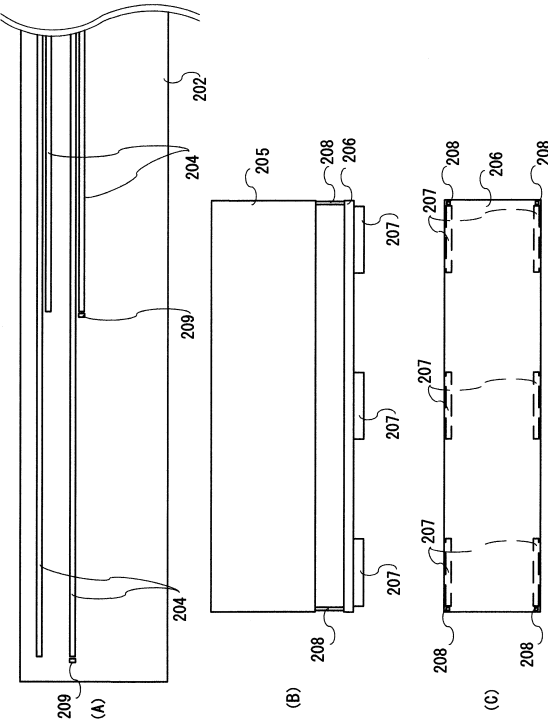
【図 8】



【図 9】



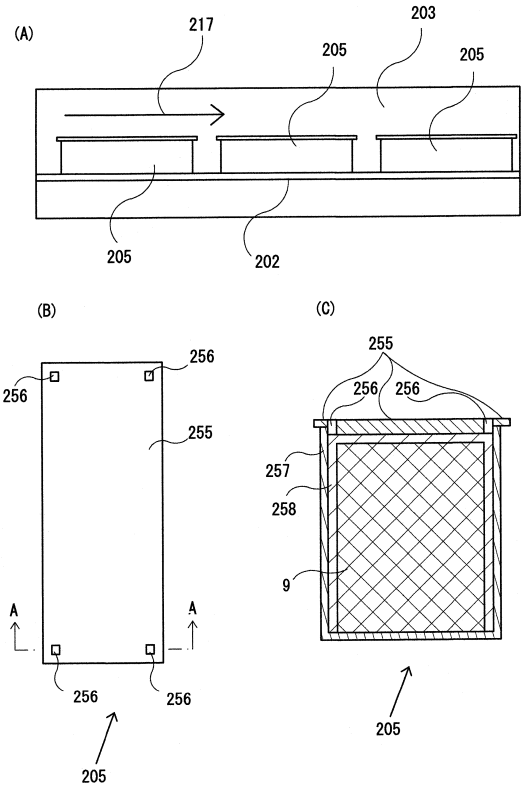
【図 10】



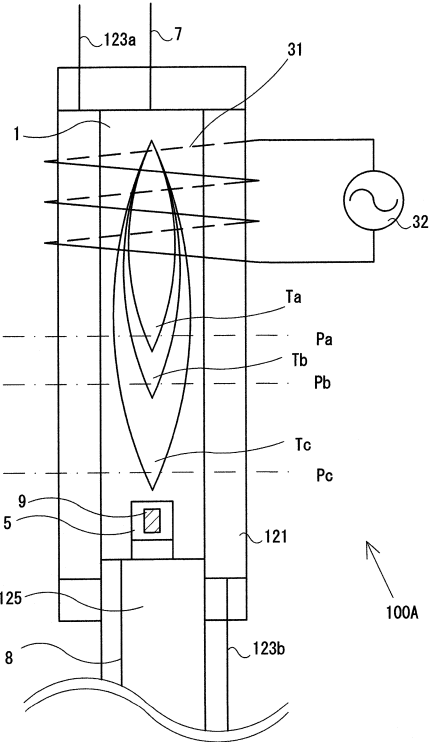
10

20

【図 11】



【図 12】

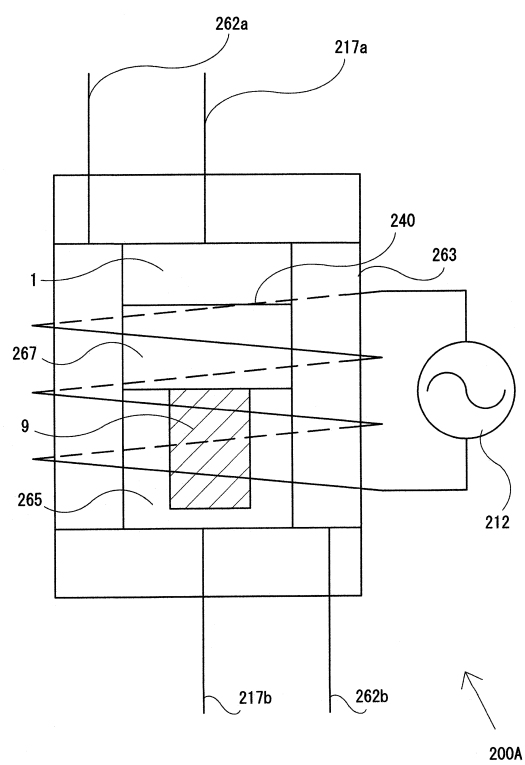


30

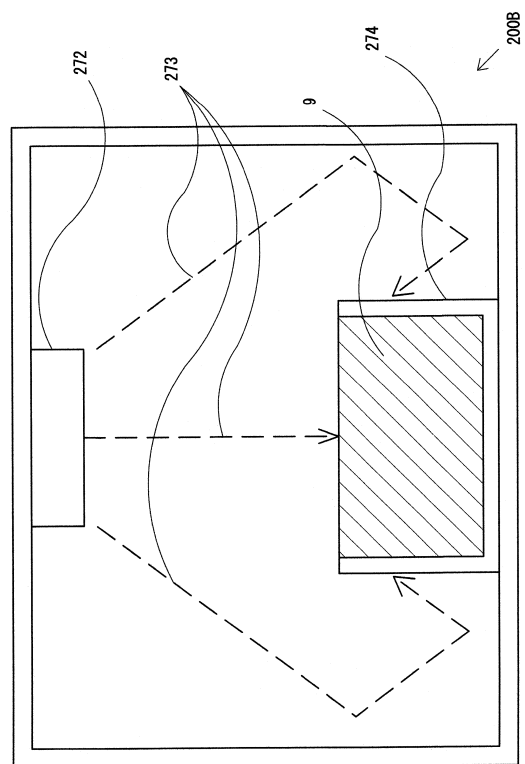
40

50

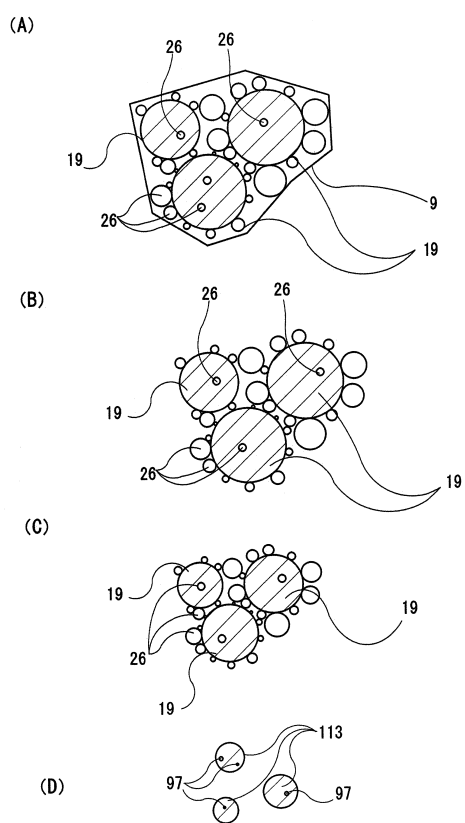
【図 13】



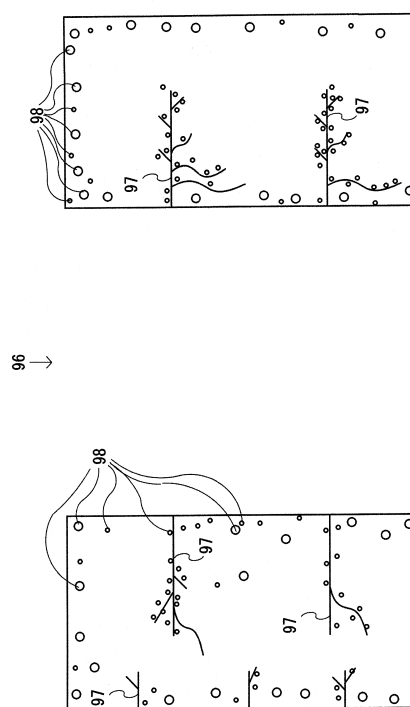
【図 14】



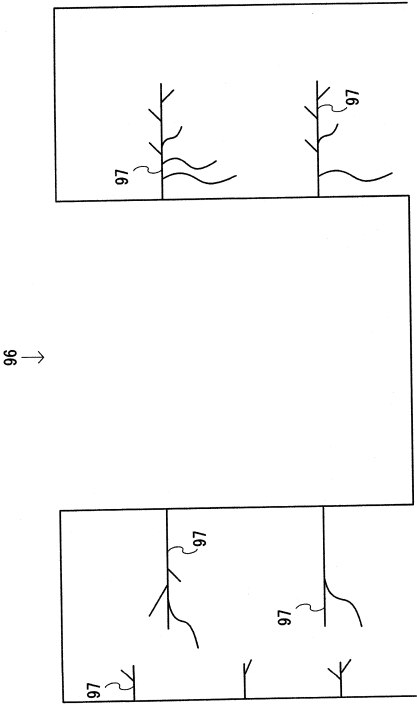
【図 15】



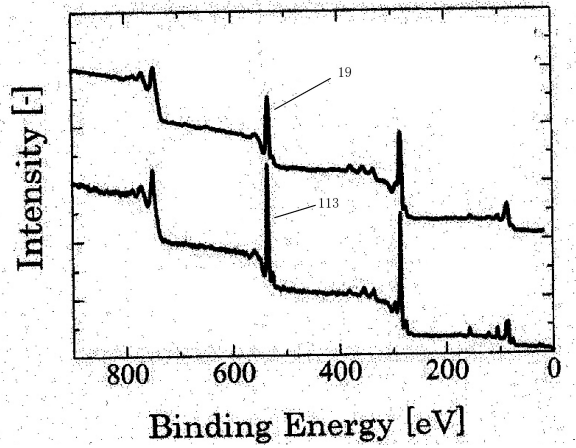
【図 16】



【図 17】



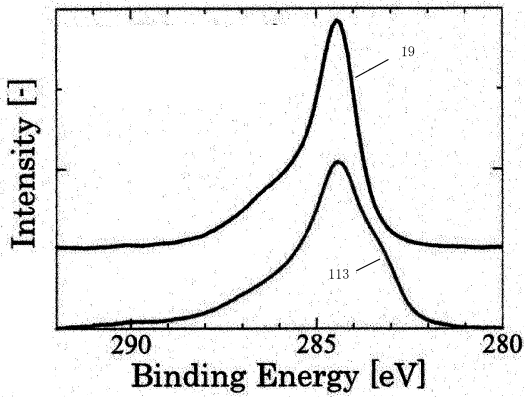
【図 18】



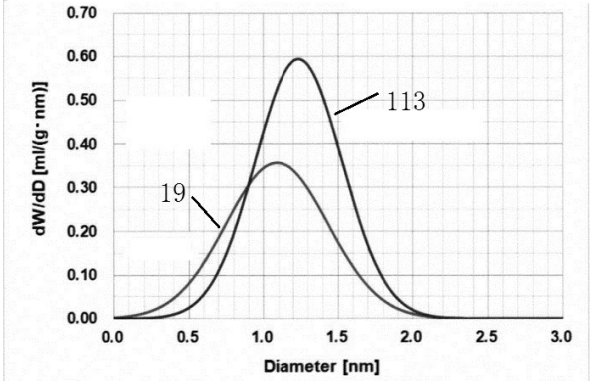
10

20

【図 19】



【図 20】

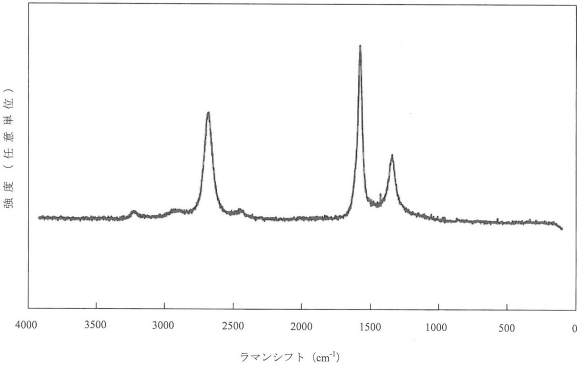


30

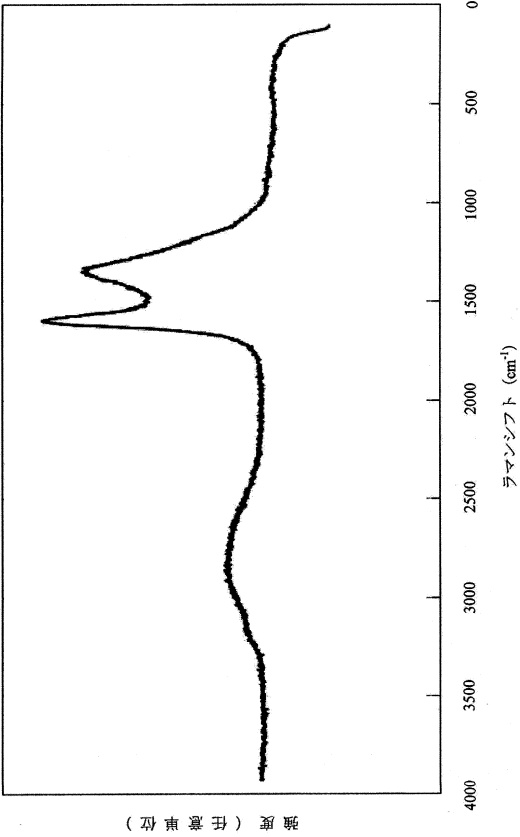
40

50

【図 2 1】



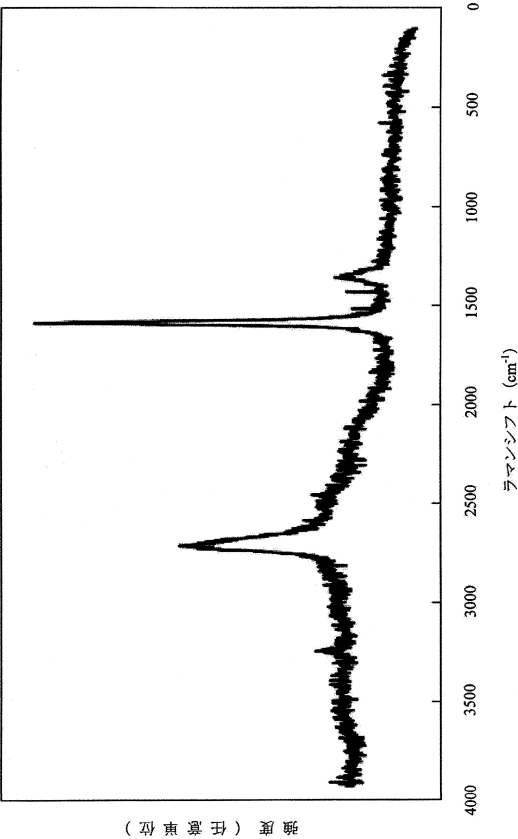
【図 2 2】



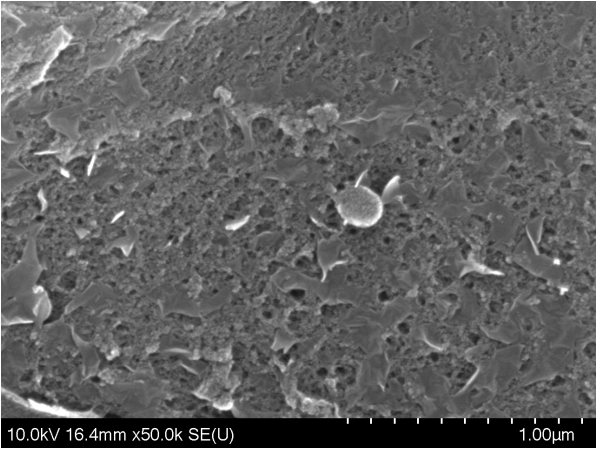
10

20

【図 2 3】



【図 2 4】

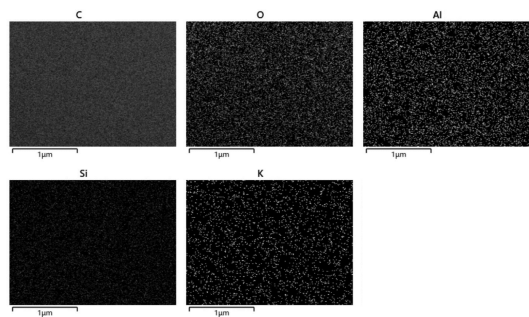


30

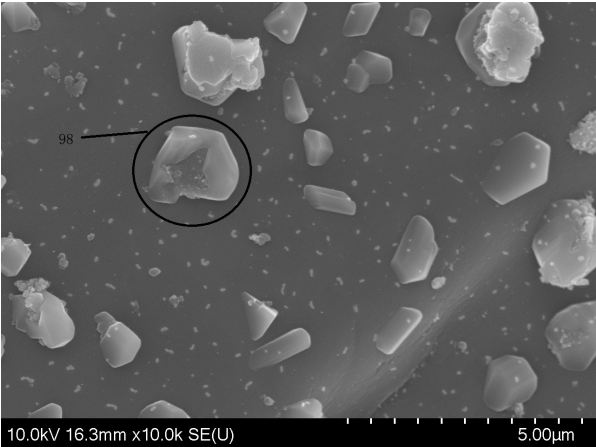
40

50

【図 2 5】

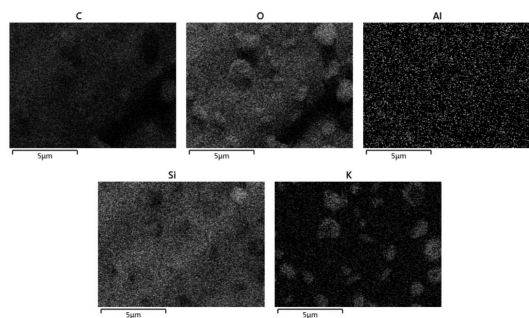


【図 2 6】

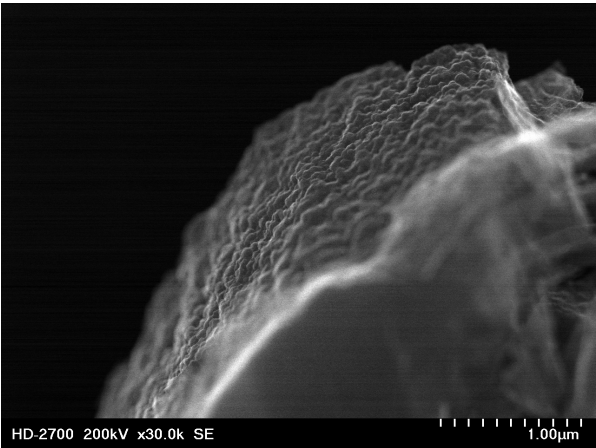


10

【図 2 7】



【図 2 8】



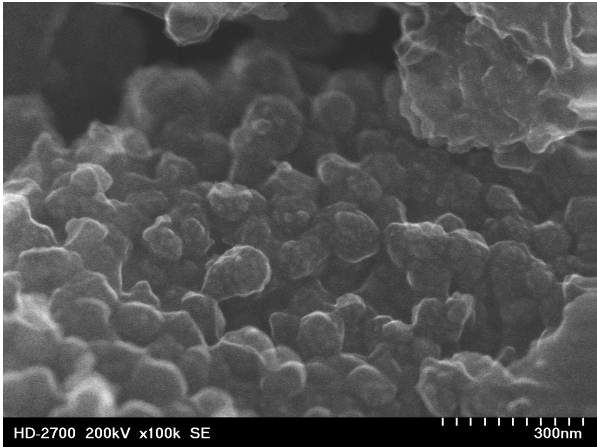
20

30

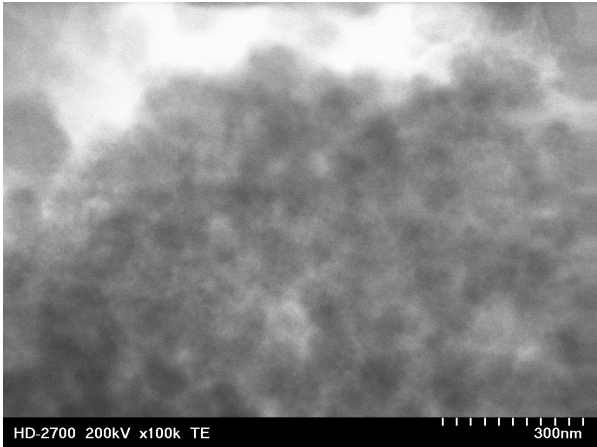
40

50

【図 29】

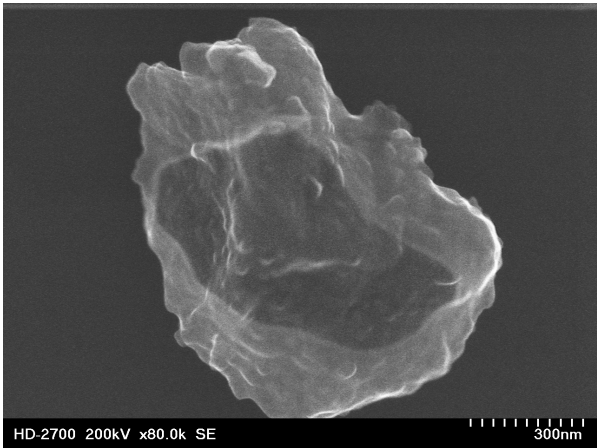


【図 30】

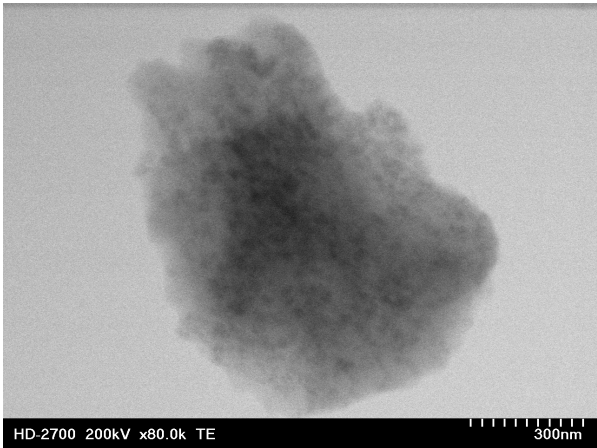


10

【図 31】



【図 32】



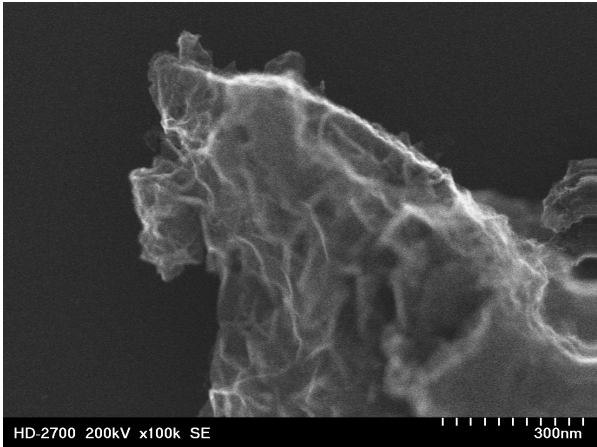
20

30

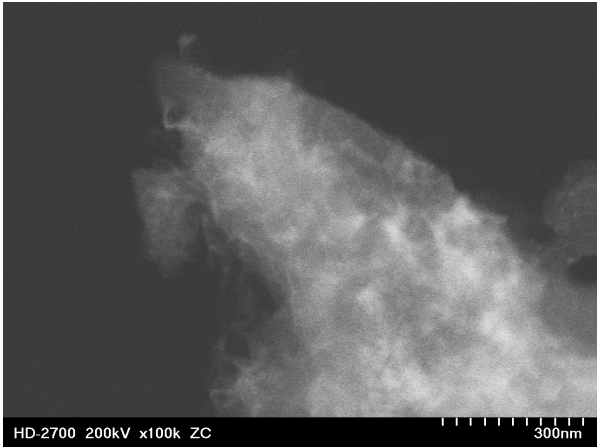
40

50

【図 3 3】

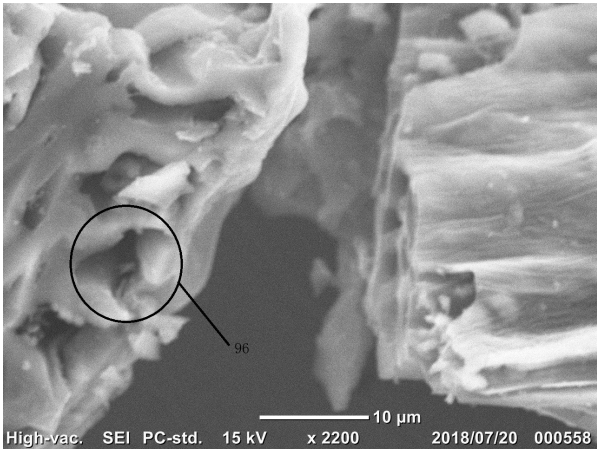


【図 3 4】

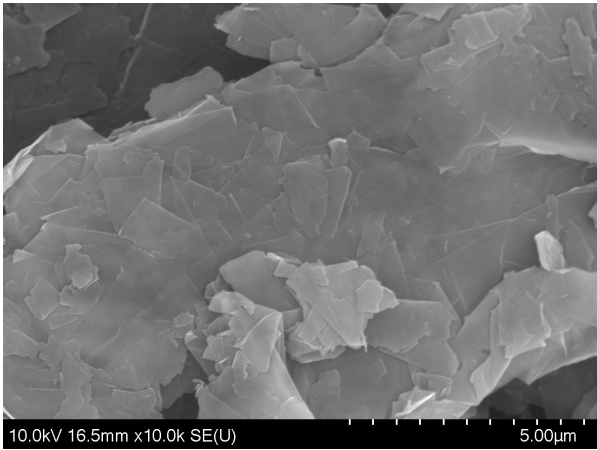


10

【図 3 5】



【図 3 6】



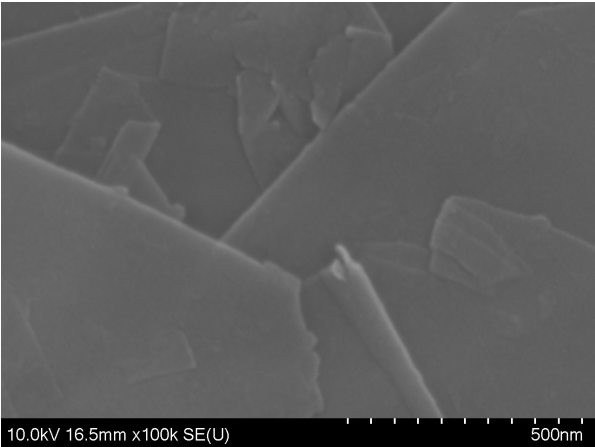
20

30

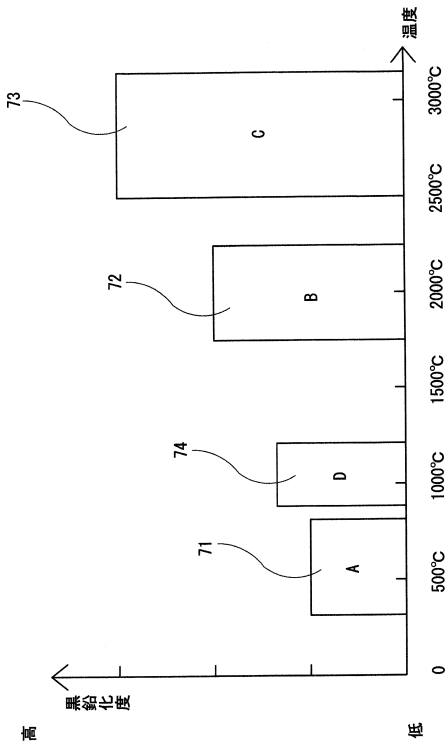
40

50

【図 3 7】



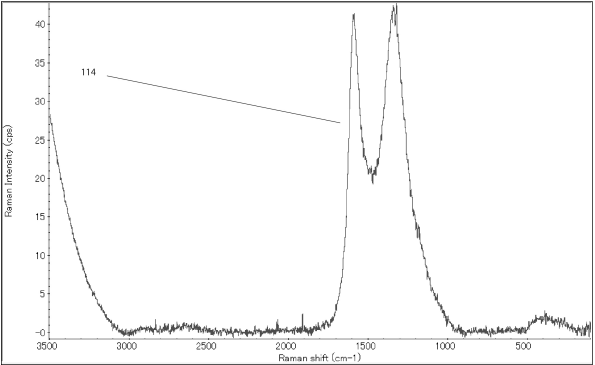
【図 3 8】



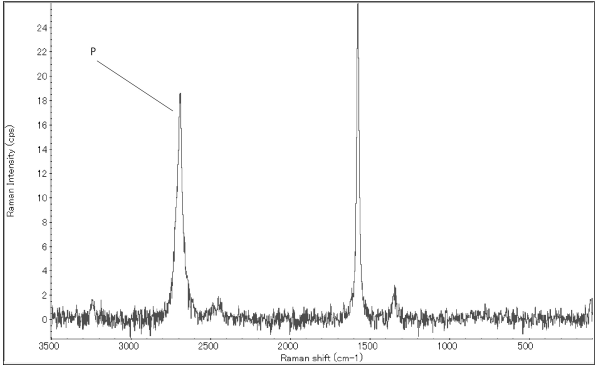
10

20

【図 3 9】



【図 4 0】

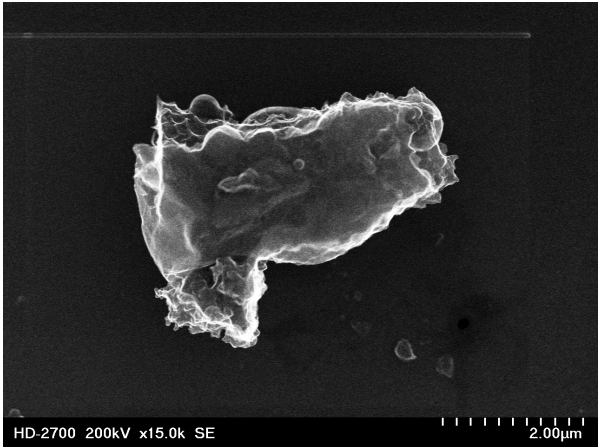


30

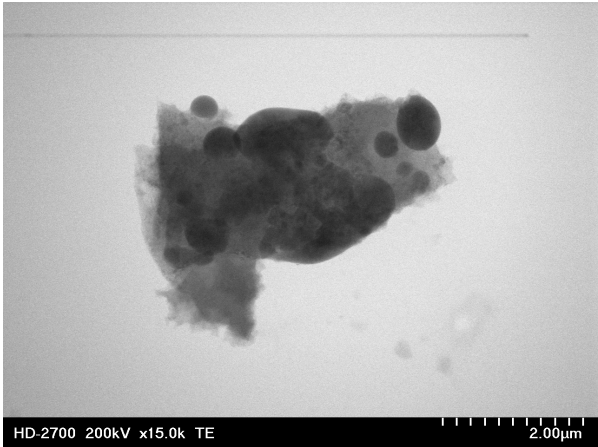
40

50

【図 4 1】

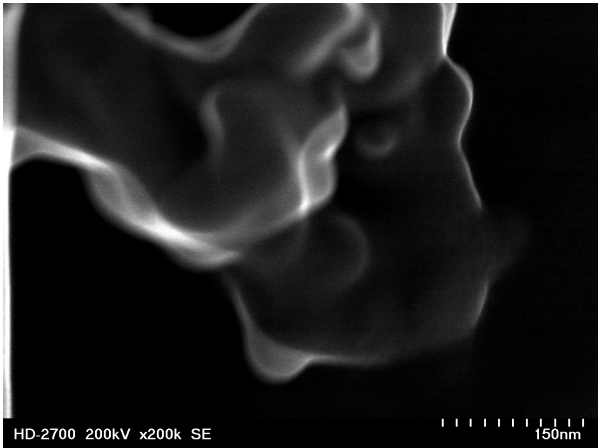


【図 4 2】

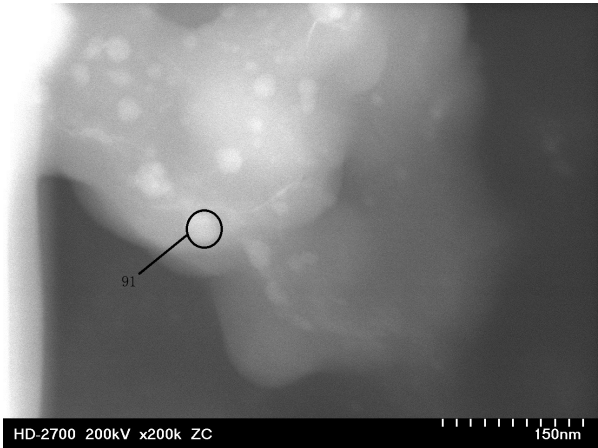


10

【図 4 3】



【図 4 4】



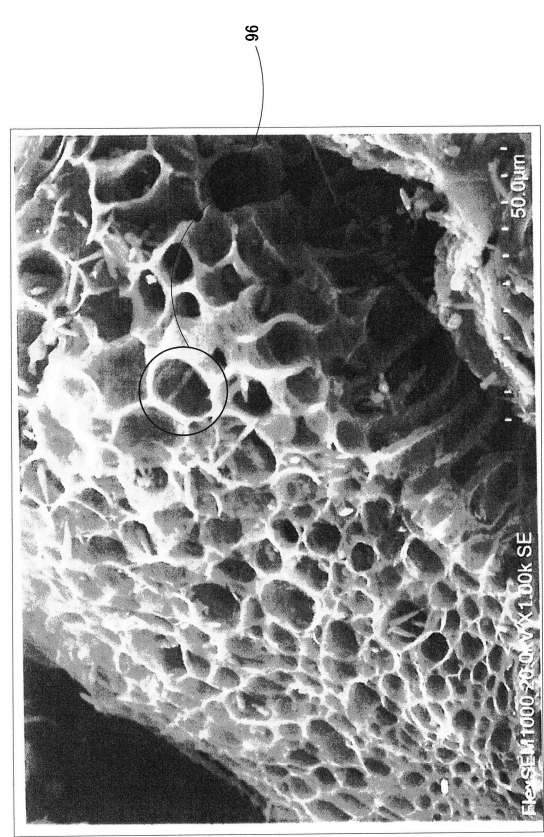
20

30

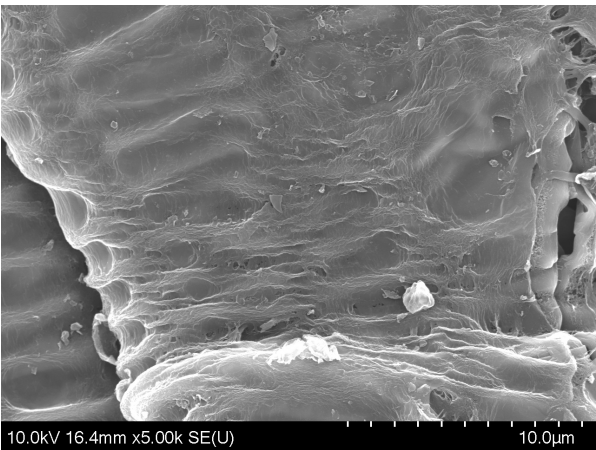
40

50

【図 4 5】



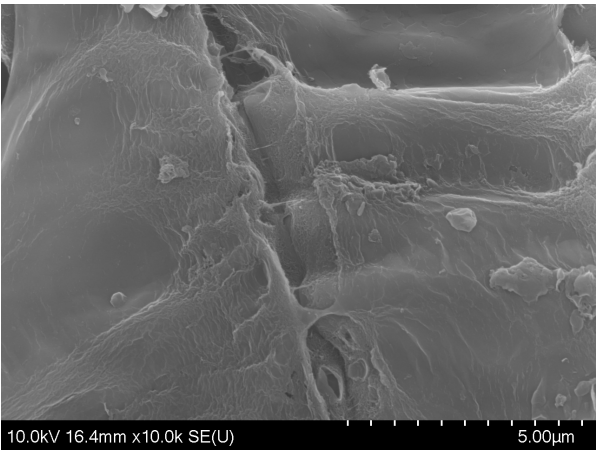
【図 4 6】



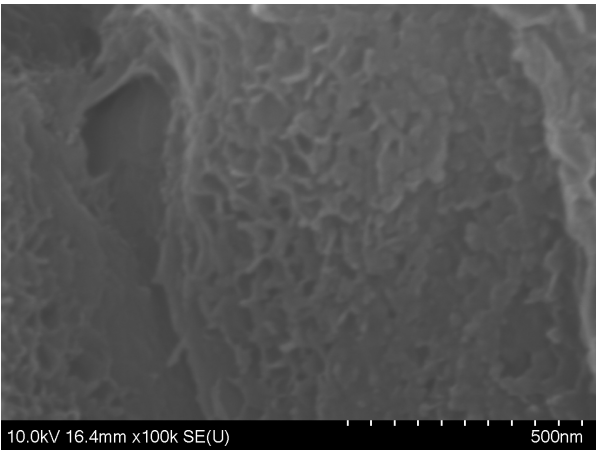
10

20

【図 4 7】



【図 4 8】

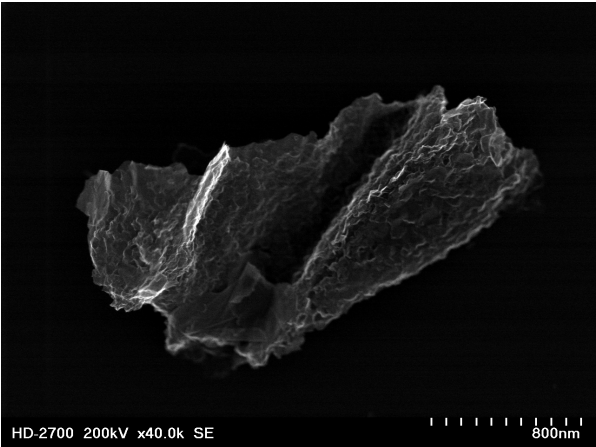


30

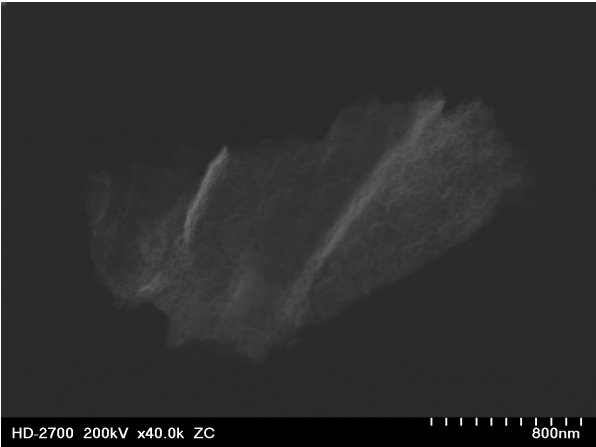
40

50

【図 4 9】

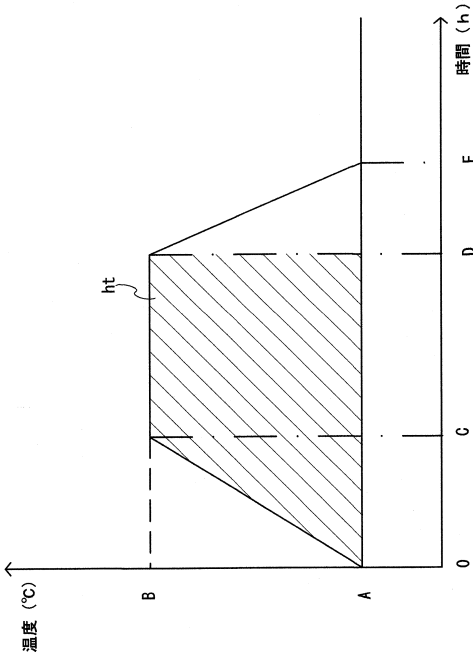


【図 5 0】



10

【図 5 1】



20

30

40

50

フロントページの続き

大阪府大阪市福島区吉野1-20-30 ジカンテクノ株式会社内

(72)発明者 増田 千利

愛知県一宮市丹陽町外崎字郷東302

審査官 磯部 香

(56)参考文献 特開2017-222547 (JP, A)

特開2013-100212 (JP, A)

特開2001-122692 (JP, A)

特開平01-126213 (JP, A)

国際公開第2016/117616 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C01B 32/318