

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-188163

(P2016-188163A)

(43) 公開日 平成28年11月4日(2016.11.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 31/12 (2006.01)	CO1B 31/12	4G146
HO1G 11/44 (2013.01)	HO1G 11/44	5E078
HO1G 11/24 (2013.01)	HO1G 11/24	
HO1G 11/34 (2013.01)	HO1G 11/34	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2015-69894 (P2015-69894)
 (22) 出願日 平成27年3月30日 (2015. 3. 30)

(71) 出願人 504180239
 国立大学法人信州大学
 長野県松本市旭三丁目1番1号
 (74) 代理人 100104709
 弁理士 松尾 誠剛
 (72) 発明者 金 翼水
 長野県上田市常田3-15-1 国立大学
 法人信州大学繊維学部内
 (72) 発明者 マヤクリシュナン ゴピラマン
 長野県上田市常田3-15-1 国立大学
 法人信州大学繊維学部内
 (72) 発明者 原 国豪
 長野県上田市常田3-15-1 国立大学
 法人信州大学繊維学部内

最終頁に続く

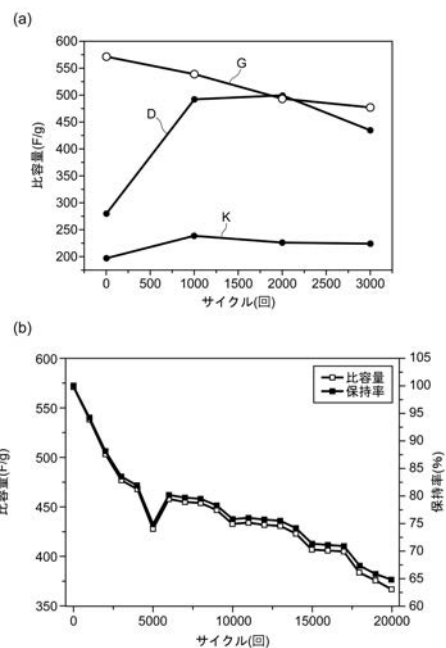
(54) 【発明の名称】 多孔質カーボンナノ構造物、多孔質カーボンナノ構造物の製造方法及び電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電気二重層キャパシタの電極としたときに良好な特性を得ることが可能となり、かつ、環境負荷を小さくすることが可能となる多孔質カーボンナノ構造物、当該多孔質カーボンナノ構造物の製造方法及び、当該多孔質カーボンナノ構造物を用いた電気二重層キャパシタの提供。

【解決手段】 トウモロコシのひげ、葉、穂軸、茎及び根のうち少なくとも1種類を含む構造物原料を炭化させて得られた比表面積が1400 m²/g以上で細孔容積が0.5 cm³/g以上である、多孔質カーボンナノ構造物。

【選択図】 図9



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トウモロコシのひげ、葉、穂軸、茎及び根のうち少なくとも 1 種類を含む構造物原料を炭化させて得られたものであることを特徴とする多孔質カーボンナノ構造物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の多孔質カーボンナノ構造物において、
比表面積が $1400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることを特徴とする多孔質カーボンナノ構造物。

【請求項 3】

請求項 1 及び 2 に記載の多孔質カーボンナノ構造物において、
細孔容積が $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であることを特徴とする多孔質カーボンナノ構造物。

10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の多孔質カーボンナノ構造物において、
比容量が $200 \text{ F} / \text{g}$ 以上であることを特徴とする多孔質カーボンナノ構造物。

【請求項 5】

トウモロコシのひげ、葉、穂軸、茎及び根のうち少なくとも 1 種類を含む構造物原料を準備する第 1 工程と、

前記構造物原料を炭化させる第 2 工程とをこの順序で含むことを特徴とする多孔質カーボンナノ構造物の製造方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法において、

前記第 2 工程は、前記構造物原料を熱処理する第 1 副工程と、前記第 1 副工程を経た前記構造物原料を活性化剤と混合し、その後、焼成により前記構造物原料を活性化処理する第 2 副工程とをこの順序で含むことを特徴とする多孔質カーボンナノ構造物の製造方法。

20

【請求項 7】

請求項 6 に記載の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法において、

前記熱処理は、室温から第 1 所定温度になるまでは所定の温度上昇率で徐熱し、前記第 1 所定温度となった後は前記第 1 所定温度を保ったまま所定時間加熱して行うことを特徴とする多孔質カーボンナノ構造物の製造方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法において、

前記第 1 所定温度は、 $200 \sim 400$ の範囲内にあることを特徴とする多孔質カーボンナノ構造物の製造方法。

30

【請求項 9】

請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法において、

前記第 2 副工程における前記活性化処理は、不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする多孔質カーボンナノ構造物の製造方法。

【請求項 10】

請求項 5 ~ 9 のいずれかに記載の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法において、

前記第 2 副工程における前記活性化処理は、 $450 \sim 850$ の範囲内で行うことを特徴とする多孔質カーボンナノ構造物の製造方法。

40

【請求項 11】

電極の電極成分として炭素系物質を用いた電気二重層キャパシタであって、

前記炭素系物質は、請求項 7 に記載の多孔質カーボンナノ構造物を含有することを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の電気二重層キャパシタにおいて、

前記炭素系物質が、実質的に請求項 7 に記載の多孔質カーボンナノ構造物のみからなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、多孔質カーボンナノ構造物、多孔質カーボンナノ構造物の製造方法及び電気二重層キャパシタに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、蓄電体として、電気二重層という現象を利用した電気二重層キャパシタ（EDLCや電気二重層コンデンサともいう。）が注目されている。電気二重層キャパシタは、他のキャパシタと比較して蓄電量が多く、蓄電池と比較して充放電にかかる時間が短く、かつ、製品寿命が長い（繰り返しの使用に強い）という特徴がある。

【0003】

電気二重層キャパシタの電極を構成する材料としては、比表面積が大きいものを用いることが好ましく、活性炭が一般的に用いられている（例えば、特許文献1参照。）。また、当該材料としては、活性炭の他にカーボンナノチューブ等の微細炭素構造物を含むものを用いる場合もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-231336号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、電気二重層キャパシタの電極は、電気二重層キャパシタの容量やサイクル特性等に大きく関係する重要な構成要素であるため、その材料次第で電気二重層キャパシタの性質が決定される。また、地球環境に関する懸念から、電気二重層キャパシタを構成する材料にも、環境負荷が小さいことが求められている。

【0006】

このため、電気二重層キャパシタの技術分野においては、電気二重層キャパシタの電極としたときに良好な特性を得ることが可能となり、かつ、環境負荷を小さくすることが可能となる電極材料が希求されている。

【0007】

そこで、本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、電気二重層キャパシタの電極としたときに良好な特性を得ることが可能となり、かつ、環境負荷を小さくすることが可能となる多孔質カーボンナノ構造物を提供することを目的とする。また、本発明の多孔質カーボンナノ構造物を製造するための多孔質カーボンナノ構造物の製造方法を提供することも目的とする。さらに、本発明のカーボンナノ構造物を用いた電気二重層キャパシタを提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の発明者らは、鋭意研究の結果、トウモロコシの可食部以外の部分、つまり、ひげ、葉、穂軸、茎及び根から製造した多孔質カーボンナノ構造物が電気二重層キャパシタの電極材料として好適に用いることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

[1] 本発明の多孔質カーボンナノ構造物は、トウモロコシのひげ、葉、穂軸、茎及び根のうち少なくとも1種類を含む構造物原料を炭化させて得られたものであることを特徴とする。

【0010】

[2] 本発明の多孔質カーボンナノ構造物においては、比表面積が $1400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0011】

10

20

30

40

50

[3] 本発明の多孔質カーボンナノ構造物においては、細孔容積が $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

[4] 本発明の多孔質カーボンナノ構造物においては、比容量が $200 \text{ F} / \text{g}$ 以上であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

[5] 本発明の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法は、トウモロコシのひげ、葉、穂軸、茎及び根のうち少なくとも1種類を含む構造物原料を準備する第1工程と、前記構造物原料を炭化させる第2工程とをこの順序で含むことを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

[6] 本発明の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法においては、前記第2工程は、前記構造物原料を熱処理する第1副工程と、前記第1副工程を経た前記構造物原料を活性化剤と混合し、その後、焼成により前記構造物原料を活性化処理する第2副工程とをこの順序で含むことが好ましい。

【 0 0 1 5 】

[7] 本発明の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法においては、前記熱処理は、室温から第1所定温度になるまでは所定の温度上昇率で徐熱し、前記第1所定温度となった後は前記第1所定温度を保ったまま所定時間加熱して行うことが好ましい。

【 0 0 1 6 】

[8] 本発明の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法においては、前記第1所定温度は、 $200 \sim 400$ の範囲内にあることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

[9] 本発明の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法においては、前記第2副工程における前記活性化処理は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【 0 0 1 8 】

[10] 本発明の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法においては、前記第2副工程における前記活性化処理は、 $450 \sim 850$ の範囲内で行うことが好ましい。

【 0 0 1 9 】

[11] 本発明の電気二重層キャパシタは、電極の電極成分として炭素系物質を用いた電気二重層キャパシタであって、前記炭素系物質は、請求項7に記載の多孔質カーボンナノ構造物を含有することが好ましい。

【 0 0 2 0 】

[12] 本発明の電気二重層キャパシタにおいては、前記炭素系物質が、実質的に請求項7に記載の多孔質カーボンナノ構造物のみからなることが好ましい。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 1 】

本発明の多孔質カーボンナノ構造物によれば、後述する実験例に示すように、電気二重層キャパシタの電極としたときに良好な特性を得ることが可能となる。

【 0 0 2 2 】

また、本発明の多孔質カーボンナノ構造物によれば、植物体であり、かつ、農業廃棄物である、トウモロコシのひげ、葉、穂軸、茎及び根を原料として用いるため、環境負荷を小さくすることが可能となる。

【 0 0 2 3 】

このため、本発明の多孔質カーボンナノ構造物は、電気二重層キャパシタの電極としたときに良好な特性を得ることが可能となり、かつ、環境負荷を小さくすることが可能となる多孔質カーボンナノ構造物となる。

【 0 0 2 4 】

本発明の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法によれば、後述する実験例に示すように、電気二重層キャパシタの電極としたときに良好な特性を得ることが可能な多孔質カーボンナノ構造物を製造することが可能となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

また、本発明の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法によれば、植物体であり、かつ、農業廃棄物である、トウモロコシのひげ、葉、穂軸、茎及び根を原料として用いるため、環境負荷を小さくすることが可能な多孔質カーボンナノ構造物を製造することが可能となる。

【 0 0 2 6 】

このため、本発明の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法は、電気二重層キャパシタの電極としたときに良好な特性を得ることが可能となり、かつ、環境負荷を小さくすることが可能となる多孔質カーボンナノ構造物を製造するための多孔質カーボンナノ構造物の製造方法となる。

10

【 0 0 2 7 】

本発明の電気二重層キャパシタは、本発明の多孔質カーボンナノ構造物を用いたものであるため、良好な特性を得ることが可能となり、かつ、環境負荷を小さくすることが可能な電気二重層キャパシタとなる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 8 】

【 図 1 】 実施形態に係る電気二重層キャパシタ（全体を図示せず。）における基本単位 1 の構造を示す断面図。

【 図 2 】 実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法のフローチャートである。

【 図 3 】 実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物の SEM 写真である。

20

【 図 4 】 実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物の BET 法による分析結果を示す表である。

【 図 5 】 実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物のラマン分光法による分析結果を示すグラフである。

【 図 6 】 実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物を X 線光電子分光法による分析結果を示すグラフである。

【 図 7 】 実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物の X 線回折法による分析結果を示すグラフである。

【 図 8 】 実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物のサイクリックボルタンメトリーの結果を示すグラフである。

30

【 図 9 】 実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物について、電流密度 1 A / g かつ電流一定で充放電を繰り返した結果を示すグラフである。

【 0 0 2 9 】

以下、本発明に係る多孔質カーボンナノ構造物、多孔質カーボンナノ構造物の製造方法及び電気二重層キャパシタの実施形態について説明する。

【 0 0 3 0 】

[実施形態]

まず、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物及び電気二重層キャパシタについて説明する。

図 1 は、実施形態に係る電気二重層キャパシタ（全体を図示せず。）における基本単位 1 の構造を示す断面図である。

40

【 0 0 3 1 】

実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物（図示せず。）は、トウモロコシのひげ、葉、穂軸、茎及び根のうち少なくとも 1 種類を含む構造物原料を炭化させて得られたものである。

【 0 0 3 2 】

実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物は、比表面積が $1400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましい。後述する実験例においては、CL - 700、CL - 800、CC - 700、CC - 800、CF - 700 及び CF - 800 が上記条件に当てはまる。

50

【0033】

なお、好ましい比表面積を $1400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上としたのは、比表面積が $1400 \text{ m}^2 / \text{g}$ より小さい場合には、一般的な活性炭の比表面積 ($1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度) よりも十分に大きい比表面積を得ることができず、電気二重層キャパシタの電極としたときに十分に良好な特性 (特に大きい電気容量) を得ることができない可能性があるためである。上記観点からは、比表面積が $2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが一層好ましい。

【0034】

実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物は、細孔容積が $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であることが好ましい。後述する実験例においては、CL-700、CL-800、CC-600、CC-700、CC-800、CF-700 及び CF-800 が上記条件に当てはまる。

10

【0035】

なお、好ましい細孔容積を $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上としたのは、細孔容積が $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ より小さい場合には、十分に大きい細孔容積を得ることができず、電気二重層キャパシタの電極としたときに十分に良好な特性 (特に大きい電気容量) を得ることができない可能性があるためである。上記観点からは、細孔容積が $0.7 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であることが一層好ましい。

【0036】

実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物は、比容量が $200 \text{ F} / \text{g}$ 以上であることが好ましい。後述する実験例においては、CL-800、CC-700 及び CF-700 が上記条件に当てはまり、算出はしていないものの、CF-700 よりも比表面積が大きい CF-800 についても上記条件に当てはまるものと考えられる。

20

【0037】

なお、好ましい比容量を $200 \text{ F} / \text{g}$ 以上としたのは、比容量が $200 \text{ F} / \text{g}$ より小さい場合には、一般的な活性炭の比容量 (高くても $200 \text{ F} / \text{g}$ 未満) よりも大きい比容量を得ることができず、電気二重層キャパシタの電極としたときに十分に良好な特性 (特に大きい電気容量) を得ることができない可能性があるためである。

【0038】

実施形態に係る電気二重層キャパシタ (全体を図示せず。) は、電極3 (後述) の電極成分として炭素系物質を用いた電気二重層キャパシタであって、図1に示すような基本単位1を基本構成単位として備える。なお、基本単位1はあくまでも説明のための例示であり、本発明は、炭素系物質を電極として用いることが可能な電気二重層キャパシタ全てに適用することが可能である。

30

【0039】

基本単位1は、図1に示すように、集電体2、電極3、セパレーター4及びシール材5を備える。集電体2は、電極3と電荷のやり取りをする導電体である。電極3は、分極性電極ともいい、電極成分として炭素系物質を用いている。セパレーター4は、陰極側と陽極側とを分離するイオン透過性の多孔質物質である。シール材5は、非導電性の物質 (例えば樹脂) からなる。

本明細書において「電極成分」とは、電極 (分極性電極) を構成する成分のうち、電極としての働きを担う固体成分のことをいう。このため電極内に含まれる成分であっても、もっぱら電極の形状を固定する働きを担う成分 (いわゆるバインダー) や、電極に入り込んだ電解質溶液等は、本明細書でいう電極成分ではない。

40

炭素系物質は、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物を含有する。さらにいえば、実施形態における炭素系物質は、実質的に実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物のみからなる。

【0040】

次に、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法について説明する。

図2は、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法のフローチャートである。

50

実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法は、図2に示すように、第1工程S1と第2工程S2とをこの順序で含む。また、第2工程S2は、第1副工程S2-1と、第2副工程S2-2と、第3副工程S2-3とをこの順序で含む。

以下、各工程について詳細に説明する。

【0041】

第1工程S1は、トウモロコシのひげ、葉、穂軸、茎及び根のうち少なくとも1種類を含む構造物原料を準備する工程である。

第1工程S1においては、構造物原料を十分に乾燥させることが好ましい。構造物原料を乾燥させるための方法としては、オープン等による加熱乾燥を例示することができる。

【0042】

第2工程S2は、構造物原料を炭化させる工程である。

第1副工程S2-1は、構造物原料を熱処理する（炭化のための前処理をする）工程である。

熱処理は、室温から第1所定温度になるまでは所定の温度上昇率で徐熱し、第1所定温度となった後は第1所定温度を保ったまま所定時間加熱して行う。第1所定温度は、200～400の範囲内にあり、例えば、300とすることができる。

なお、第1所定温度を200～400の範囲内としたのは、以下の理由による。すなわち、第1所定温度が200より低い場合には、水分その他の成分の除去が不十分となる可能性がある。また、第1所定温度が400より高い場合には、構造物原料に好ましくない反応（特に過剰な酸化）が発生してしまう可能性がある。

所定の温度上昇率は、例えば、1/minとすることができる。熱処理における所定時間は、例えば、1時間とすることができる。

【0043】

熱処理は種々の方法・装置を用いて行うことが可能であるが、マッフル炉を用いて行うことが好ましい。

熱処理は、空気雰囲気下で行うことができる。

【0044】

第2副工程S2-2は、第1副工程S2-1を経た構造物原料を活性化剤と混合し、その後、焼成により構造物原料を活性化処理する工程である。

活性化剤は、活性炭の製造に用いるようなものであれば用いることができるが、本発明においては、強アルカリ性の活性化剤（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）を用いることが好ましい。

第2副工程S2-2においては、活性化剤と混合した構造物原料を、活性化剤とともに破砕することも好ましい。

【0045】

第2副工程S2-2における活性化処理は、不活性ガス雰囲気下で行う。不活性ガスとしては、例えば、窒素ガス、アルゴンガスを用いることができる。

第2副工程S2-2における活性化処理は、450～850の範囲内で行う。後述する実験例の結果から考えると、活性化処理は、700～800の範囲内で行うことが一層好ましい。

なお、活性化処理を450～850の範囲内で行うこととしたのは、以下の理由による。すなわち、活性化処理を450より低い温度で行うと、活性化が不十分となる可能性がある。また、活性化処理を850より高い温度で行うと、構造物原料の一部が好ましくないガス化を起し、製造物の微細構造が損なわれる可能性がある。

【0046】

第3副工程S2-3は、第2副工程S2-2を経た構造物原料を、酸性溶液で処理（洗浄）する工程である。

酸性溶液とは、酸性を示す溶液のことであり、酸性を示す水溶液、特に塩酸の水溶液を好適に用いることができる。

【0047】

10

20

30

40

50

実施形態においては、第2工程S2を実施することで実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物を得ることができる。

【0048】

以下、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物、多孔質カーボンナノ構造物の製造方法及び電気二重層キャパシタの効果について記載する。

【0049】

実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物によれば、後述する実験例に示すように、電気二重層キャパシタの電極としたときに良好な特性を得ることが可能となる。

【0050】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物によれば、植物体であり、かつ、農業廃棄物である、トウモロコシのひげ、葉、穂軸、茎及び根を原料として用いるため、環境負荷を小さくすることが可能となる。

10

【0051】

このため、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物は、電気二重層キャパシタの電極としたときに良好な特性を得ることが可能となり、かつ、環境負荷を小さくすることが可能な多孔質カーボンナノ構造物となる。

【0052】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物によれば、農業廃棄物であるトウモロコシのひげ、葉、穂軸、茎及び根を原料として用い、かつ、比較的簡単な手順で製造することが可能であるため、性能の高さに比してコストを低くすることが可能となる。

20

【0053】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物によれば、比表面積が $1400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である場合には、電気二重層キャパシタの電極としたときに十分に良好な特性（特に大きい電気容量）を得ることが可能となる。

【0054】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物によれば、比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である場合には、電気二重層キャパシタの電極としたときに一層良好な特性（特に大きい電気容量）を得ることが可能となる。

【0055】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物によれば、細孔容積が $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である場合には、電気二重層キャパシタの電極としたときに十分に良好な特性（特に大きい電気容量）を得ることが可能となる。

30

【0056】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物によれば、細孔容積が $0.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である場合には、電気二重層キャパシタの電極としたときに一層良好な特性（特に大きい電気容量）を得ることが可能となる。

【0057】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物によれば、比容量が $200\text{ F}/\text{g}$ 以上である場合には、電気二重層キャパシタの電極としたときに十分に良好な特性（特に大きい電気容量）を得ることが可能となる。

40

【0058】

実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法によれば、後述する実験例に示すように、電気二重層キャパシタの電極としたときに良好な特性を得ることが可能な多孔質カーボンナノ構造物を製造することが可能となる。

【0059】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法によれば、植物体であり、かつ、農業廃棄物である、トウモロコシのひげ、葉、穂軸、茎及び根を原料として用いるため、環境負荷を小さくすることが可能な多孔質カーボンナノ構造物を製造することが可能となる。

【0060】

50

このため、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法は、電気二重層キャパシタの電極としたときに良好な特性を得ることが可能となり、かつ、環境負荷を小さくすることが可能となる多孔質カーボンナノ構造物を製造するための多孔質カーボンナノ構造物の製造方法となる。

【0061】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法によれば、農業廃棄物であるトウモロコシのひげ、葉、穂軸、茎及び根を原料として用い、かつ、比較的簡単な手順で多孔質カーボンナノ構造物を製造することが可能であるため、性能の高さに比してコストが低い多孔質カーボンナノ構造物を製造することが可能となる。

【0062】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法によれば、トウモロコシのひげ、葉、穂軸、茎及び根のうち少なくとも1種類を含む構造物原料を準備する第1工程S1と、構造物原料を炭化させる第2工程S2とをこの順序で含むため、比較的簡単な手順で多孔質カーボンナノ構造物を製造することが可能となる。

【0063】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法によれば、構造物原料を熱処理する第1副工程S2-1と、第1副工程S2-1を経た構造物原料を活性化剤と混合し、その後、焼成により構造物原料を活性化処理する第2副工程S2-2とをこの順序で含むため、焼成（炭化）の前に熱処理を行うことで、高品質の多孔質カーボンナノ構造物を製造することが可能となる。

【0064】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法によれば、熱処理は、室温から第1所定温度まで、所定の温度上昇率で徐熱して行うため、構造物原料が有する微細構造が破壊されることを抑制することが可能となる。

【0065】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法によれば、第1所定温度は、200～400の範囲内にあるため、水分その他の成分の除去を十分なものとすることが可能となり、かつ、構造物原料に好ましくない反応（特に過剰な酸化）が発生してしまふのを抑制することが可能性となる。

【0066】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法によれば、第2副工程S2-2における活性化処理は、不活性ガス雰囲気下で行うため、構造物原料の酸化を抑制しつつ活性化させることが可能となる。

【0067】

また、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法によれば、第2副工程S2-2における活性化処理は、450～850の範囲内で行うため、活性化を十分なものとすることが可能となり、かつ、構造物原料の一部が好ましくないガス化を起こすのを抑制し、製造物の微細構造が損なわれることを抑制することが可能となる。

【0068】

実施形態に係る電気二重層キャパシタによれば、実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物を用いたものであるため、良好な特性を得ることが可能となり、かつ、環境負荷を小さくすることが可能となる。

【0069】

また、実施形態に係る電気二重層キャパシタによれば、炭素系物質が実質的に実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物のみからなるため、良好な特性を得ることが可能となり、環境負荷を小さくすることが可能となり、かつ、性能の高さに比してコストが低いという実施形態に係る（本発明の）多孔質カーボンナノ構造物の特性を最大限に活かすことが可能となる。

【0070】

[実験例]

10

20

30

40

50

実験例においては、実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物を実際に製造し、観察及び分析を行った。

【0071】

まず、実験例で用いた原料、試薬、装置及び測定条件について説明する。

実験例においては、構造物原料としてトウモロコシのひげ、葉及び穂軸を用いた。トウモロコシのひげ、トウモロコシの葉及びトウモロコシの穂軸は、いずれも南インドで採取されたものを用いた。

水酸化ナトリウム、塩酸及び硫酸については、和光純薬工業株式会社を通じて購入したものをそのまま用いた。

ナフィオン (Nafion はデュポン株式会社の登録商標。) の分散液については、シグマアルドリッチ社を通じて購入したものをそのまま用いた。

10

【0072】

走査型電子顕微鏡 (SEM - EDS) としては、日立製作所の 3000H SEM を用いた。

X線回折装置としては、リガク株式会社の Rotaflex RTP300 を用いた。

X線光電子分光装置としては、クラトス・アナリティカルリミテッド (販売は株式会社島津製作所) の Kratos Axis-Ultra DLD を用いた。X線光電子分光法による測定においては、Mg K 線を励起光源とした。また、回折パターンは、10° から 80° までの範囲で、スキャン速度 2° / min として、40 kV、150 mA の条件で行った。

20

ラマン分光光度計としては、カイザーオプティカルシステムズ社の Hololab 5000 を用いた。

高精度ガス / 蒸気吸着量測定装置としては、日本ベル株式会社の BELSORP-max を用いた。比表面積の算出には、Brunauer - Emmett - Teller (BET) 法を用いた。

【0073】

ポテンショ / ガルバノスタットとしては、株式会社東陽テクニカの VersaSTAT 4 を用いた。スキャンは 5 mV / s から 100 mV / s の範囲内で行った。

サイクリックボルタンメトリーは、1.0 M の硫酸水溶液を用い、電位の掃引 (スイープ) を -1.0 V から 1.0 V (電圧は銀 / 塩化銀電極 (Ag / AgCl) との比較。) まで行った。電極系としては 3 電極系を用い、白金ワイヤをカウンター電極とし、銀 / 塩化銀電極を参照電極とし、成形した多孔質カーボンナノ構造物 (後述。) を作用電極とした。当該システムの制御には上記の VersaSTAT 4 を用いた。

30

作用電極である成形した多孔質カーボンナノ構造物は、多孔質カーボンナノ構造物 2 mg、5 wt % のナフィオン分散液 20 µL 及びイソプロパノール 400 µL を混合して室温で 2 時間超音波処理し、そのうち 45 µL をガラス状炭素からなる電極の上に注ぎ、その後 80 °C で 30 分間乾燥させることで形成した。

【0074】

次に、実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法について説明する。

実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法は、基本的に実施形態に係る多孔質カーボンナノ構造物の製造方法と同様であり、第 1 工程 S 1 と第 2 工程 S 2 とをこの順序で含む。また、第 2 工程 S 2 は、第 1 副工程 S 2 - 1 と、第 2 副工程 S 2 - 2 と、第 3 副工程 S 2 - 3 とをこの順序で含む。

40

以下、各工程について説明する。

【0075】

実験例における第 1 工程 S 1 では、トウモロコシのひげ、葉及び穂軸を構造物原料として準備した。

第 1 工程 S 1 においては、構造物原料をオープンによって加熱乾燥した。

【0076】

第 2 工程 S 2 では、以下のようにして構造物原料を炭化させた。

50

まず、第1副工程S2-1における熱処理は、室温から第1所定温度である300 になるまでは1 /minの温度上昇率で徐熱し、300 となった後はそのまま1時間温度を保持することで行った。

熱処理は、マッフル炉を用いて空気雰囲気下で行った。

【0077】

第2副工程S2-2では、まず、第1副工程S2-1を経た構造物原料をアルカリ性活性剤と混合した状態で破碎した。実験例では、アルカリ性活性剤として水酸化ナトリウムを用いた。水酸化ナトリウムと構造物原料との重量比は2:1とした。破碎は乳鉢を用いて手動で行った。

【0078】

第2副工程S2-2における活性化処理は、窒素ガス雰囲気下で行った。

第2副工程S2-2における活性化処理は、トウモロコシのひげ、葉及び穂軸ごとに、それぞれ500、600、700及び800で行った。活性化処理の時間は2時間とした。

【0079】

第3副工程S2-3では、第2副工程S2-2を経た構造物原料を0.5Mの塩酸水溶液で処理(洗浄)した。

このようにして、実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物を製造した。

【0080】

上記のようにして製造した多孔質カーボンナノ構造物は、原料の種類と活性化処理の温度とで、以下のように記載して区別する。

すなわち、トウモロコシのひげを原料とするものをCF(Corn Fibersの略)とし、トウモロコシの葉を原料とする物をCL(Corn Leavesの略)とし、トウモロコシの穂軸を原料とする物をCC(Corn Cobsの略)とし、その後活性化処理の温度をハイフンでつなげて記載する。つまり、トウモロコシのひげを原料とし、活性化処理の温度が500であったものであれば、「CF-500」ということになる。実験例で製造した多孔質カーボンナノ構造物は、構造物原料が3種類、活性化処理の温度が4段階であるため、全部で12種類ということになる。

【0081】

次に、実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物の観察及び分析の結果を説明する。

実験例では、代表例として選んだCL-800、CC-700及びCF-700についてSEM写真を撮影した。なお、上記3つの多孔質カーボンナノ構造物は、優れた比表面積を有するものである(図4参照)。

図3は、実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物のSEM写真である。図3(a),(b)は、CL-800のSEM写真であり、図3(c),(d)はCC-700のSEM写真であり、図3(e),(f)はCF-700のSEM写真である。図3(a),(b)はそれぞれ同じ多孔質カーボン難構造物(CL-800)のSEM写真であるが、それぞれ撮影位置及び拡大率が異なる。図3(c),(d)及び図3(e),(f)も、図3(a),(b)と同様の関係である。なお、各SEM写真の撮影位置及び拡大率は、それぞれに特徴的な構造を見やすいことを意図して設定した。

【0082】

図3に示すように、いずれの多孔質カーボンナノ構造物においても、多数の細孔を確認することができた。発明者らが知る限り、このような多孔質構造が自然に形成されることは、有機廃棄物を原料とする炭化物の技術分野では知られていなかった。

【0083】

次に、比表面積の算出及び評価を行った。

図4は、実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物のBET法による分析結果を示す表である。図4の表では、多孔質カーボンナノ構造物の名称を「サンプル」として表示している。

比表面積は上記したようにBET法で算出した。BET法とは、粉体試料の表面に吸着

10

20

30

40

50

占有面積が判明しているガスを吸着させ、その結果から比表面積、細孔容積、細孔の平均サイズを求める方法である。

【0084】

図4に示すように、実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物は、適切な細孔容積及び細孔のサイズを有することに起因して、全体的に高い比表面積を有することが確認できた。特に、CL-700、CL-800、CC-700、CC-800、CF-700及びCF-800については、比表面積が $1400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが確認できた。その中でも、CC-700については、比表面積が $3475.2\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $1.8359\text{ cm}^3/\text{g}$ 、細孔のサイズが 2.1132 nm で、最もよい結果となった。

10

【0085】

次にラマン分光法及びX線光電子分光法による分析を行った。

図5は、実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物のラマン分光法による分析結果を示すグラフである。図5(a)はトウモロコシの葉を原料とする多孔質カーボンナノ構造物のグラフであり、図5(b)はトウモロコシの穂軸を原料とする多孔質カーボンナノ構造物のグラフであり、図5(c)はトウモロコシのひげを原料とする多孔質カーボンナノ構造物のグラフである。図5のグラフの縦軸は相対強度(単位は任意単位。以下、任意単位についてa.u.と記載する。)を示し、横軸はラマンシフト(単位は cm^{-1})を示している。

20

【0086】

なお、図5における符号AはCL-500を、符号BはCL-600を、符号CはCL-700を、符号DはCL-800を、符号EはCC-500を、符号FはCC-600を、符号GはCC-700を、符号HはCC-800を、符号IはCF-500を、符号JはCF-600を、符号KはCF-700を、符号LはCF-800を、それぞれ表す。図5より後の図面においても同様である。

【0087】

図6は、実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物をX線光電子分光法(XPS)による分析結果を示すグラフである。図6(a)はトウモロコシの葉を原料とする多孔質カーボンナノ構造物のグラフであり、図6(b)はトウモロコシの穂軸を原料とする多孔質カーボンナノ構造物のグラフであり、図6(c)はトウモロコシのひげを原料とする多孔質カーボンナノ構造物のグラフである。図6のグラフの縦軸は相対強度(単位はa.u.)を示し、横軸は結合エネルギー(単位はeV)を示している。

30

【0088】

まず、ラマン分光法による分析の結果、図5に示すように、全ての多孔質カーボンナノ構造物において、 1350 cm^{-1} 付近及び 1580 cm^{-1} 付近に基本振動によるピークが確認できた。これらはそれぞれ、いわゆるDバンド及びGバンドに関連するものと考えられる。Gバンドはグラファイトの格子構造の格子内振動に起因し、Dバンドは構造欠陥やアモルファス炭素の振動に起因するものであるため、実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物にナノレベルの炭素構造が存在することが確認できた。

【0089】

また、X線光電子分光法による分析の結果、図6に示すように、全ての多孔質カーボンナノ構造物において、炭素に起因するピーク(284 eV 付近のピーク)及び酸素に起因するピーク(532 eV 付近のピーク)が確認できた。このため、実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物には、炭素及び酸素が含まれていることが確認できた。なお、図6(a)に示すように、トウモロコシのひげを原料とする多孔質カーボンナノ構造物(CF)には、窒素に起因する微小なピーク(401 eV 付近のピーク)も確認できた。

40

【0090】

次に、X線回折法(XRD)による分析を行った。

図7は、実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物のX線回折法による分析結果を示すグラフである。図7(a)はトウモロコシの葉を原料とする多孔質カーボンナノ構造物のグ

50

ラフであり、図7(b)はトウモロコシの穂軸を原料とする多孔質カーボンナノ構造物のグラフであり、図7(c)はトウモロコシのひげを原料とする多孔質カーボンナノ構造物のグラフである。図7のグラフの縦軸は相対強度(単位はa.u.)を示し、横軸は2θ(単位は°)を示している。

【0091】

図7に示すように、全ての多孔質カーボンナノ構造物について、24°~26°付近にピークが存在することが確認できた。これは不規則グラフアイトの(002)結晶面による反射に起因するピークであり、多孔質カーボンナノ構造物がアモルファス的な性質を有することが確認できた。

【0092】

次に、電気化学的特性についての実験を行った。

図8は、実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物のサイクリックボルタンメトリーの結果を示すグラフである。図8(a)は5mV/sでスキャンしたときのグラフであり、図8(b)は20mV/sでスキャンしたときのグラフであり、図8(c)は50mV/sでスキャンしたときのグラフであり、図8(d)は100mV/sでスキャンしたときのグラフである。図8においては、CL-800(符号D)、CC-700(符号G)及びCF-700(符号K)についての結果を表示している。図8のグラフの縦軸は電流密度(単位はA/g)を示し、横軸は電位(単位はV)を示している。

【0093】

図8に示すように、低いレートでスキャンしたときは右上がりにゆがんだ形状のグラフ(サイクリックボルタモグラム)となり、レートを高くするにつれてグラフ形状が長方形に近づいていくことが確認できた。これは、測定対象となった物質、つまり、多孔質カーボンナノ構造物が、電気二重層キャパシタに非常に適していること、及び、素早い充放電に適していることを示唆している。

また、実験結果から各多孔質カーボンナノ構造物の比容量を求めたところ、CL-800が280F/g、CC-700が575F/g、CF-700が220F/gとなった。

【0094】

次に、サイクル特性についての実験を行った。

図9は、実験例に係る多孔質カーボンナノ構造物について、電流密度1A/gかつ電流一定で充放電を繰り返した結果を示すグラフである。図9(a)は、CL-800(符号D)、CC-700(符号G)及びCF-700(符号K)について3000回の繰り返しを行ったときのグラフであり、図9(b)はCC-700について20000回の繰り返しを行ったときのグラフである。図9(a)のグラフの縦軸は比容量(単位はF/g)を示し、横軸はサイクル(単位は回)を示している。また、図9(b)のグラフの縦軸は比容量(単位はF/g)又は保持率(単位は%)を示し、横軸はサイクル(単位は回)を示している。

【0095】

まず、図9(a)に示すように3000サイクル後の比容量は、CL-800が280F/gから450F/gに、CC-700が575F/gから475F/gに、CF-700が220F/gから225F/gになった。

また、図9(b)に示すように、CC-700は20000サイクル後にも375F/gの比容量を保持しており、一般的な活性炭では10000サイクル程度が使用限度となることを考えれば、特に優れた電気化学的特性を有することが確認できた。

【0096】

以上の実験例により、本発明の多孔質カーボンナノ構造物の製造方法により本発明の多孔質カーボンナノ構造物が製造できていること、及び、本発明の多孔質カーボンナノ構造物が電気二重層キャパシタの電極に好適に使用可能であることが確認できた。

【0097】

以上、本発明を上記の各実施形態に基づいて説明したが、本発明は上記の実施形態に限

10

20

30

40

50

定されるものではない。その趣旨を逸脱しない範囲において種々の様態において実施することが可能であり、例えば、次のような変形も可能である。

【0098】

(1) 上記実施形態及び実験例において記載した構成要素等の大きさ及び形状、用いる試薬、用いる溶媒等は例示又は具体例であり、本発明の効果を損なわない範囲において変更することが可能である。

【0099】

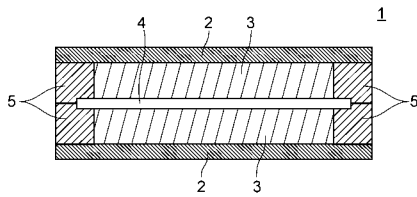
(2) 本発明の多孔質カーボンナノ構造物は、電気二重層キャパシタの電極以外の用途にも用いることができる。

【符号の説明】

【0100】

1 ... 基本単位、 2 ... 集電体、 3 ... 電極、 4 ... セパレーター、 5 ... シール材

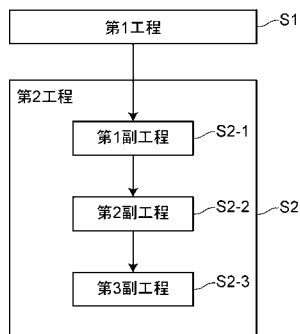
【図1】



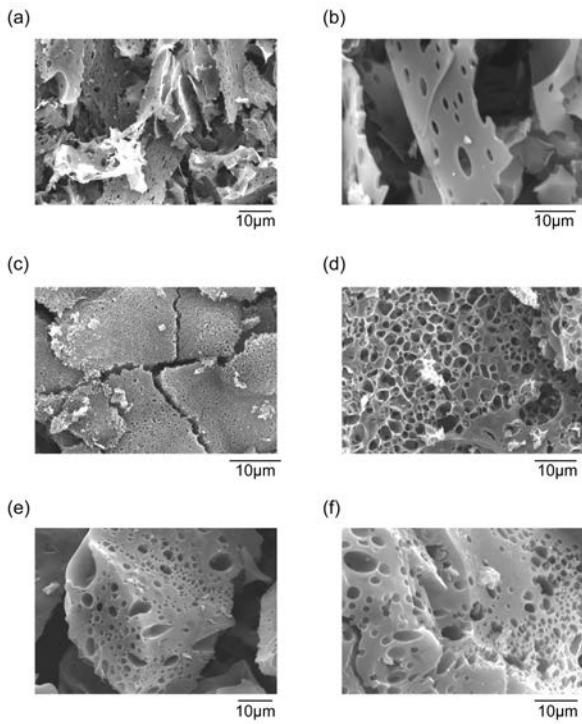
【図4】

サンプル	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)	細孔サイズ (nm)
CL-500°C	655.43	0.2638	1.61
CL-600°C	900.42	0.4313	1.9158
CL-700°C	2026.5	1.2499	2.4671
CL-800°C	2792.9	1.2393	1.775
CC-500°C	110	0.08041	2.9212
CC-600°C	1084.8	0.5169	1.9058
CC-700°C	3475.2	1.8359	2.1132
CC-800°C	1459.5	0.701	1.9211
CF-500°C	618.17	0.2675	1.7308
CF-600°C	868.87	0.3561	1.6392
CF-700°C	1560.9	0.9189	2.3546
CF-800°C	2394.1	1.0954	1.832

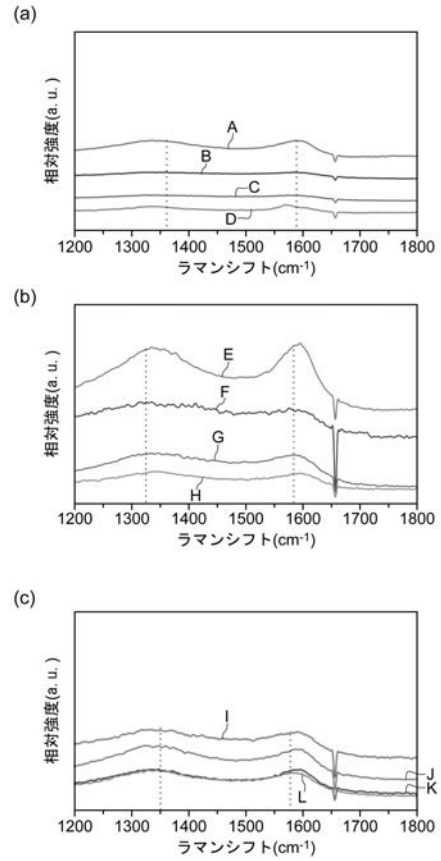
【図2】



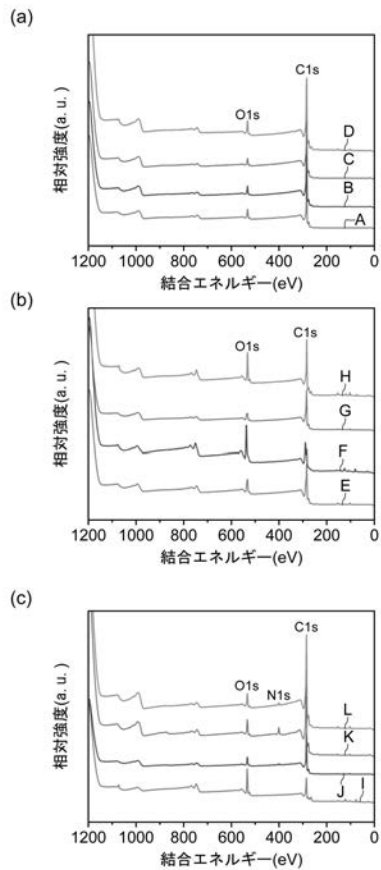
【 図 3 】



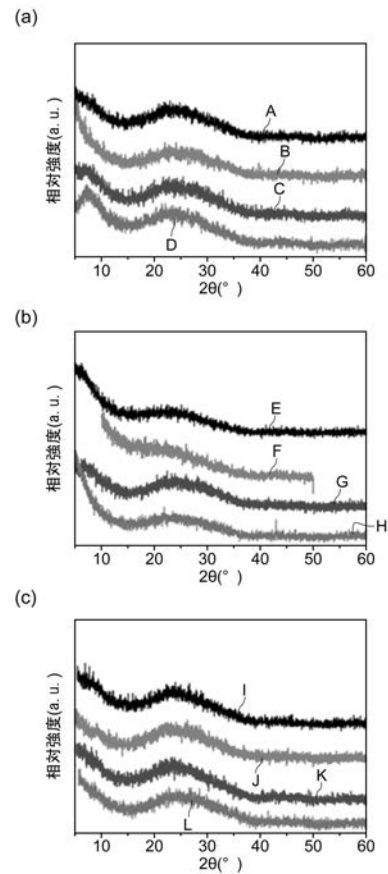
【 図 5 】



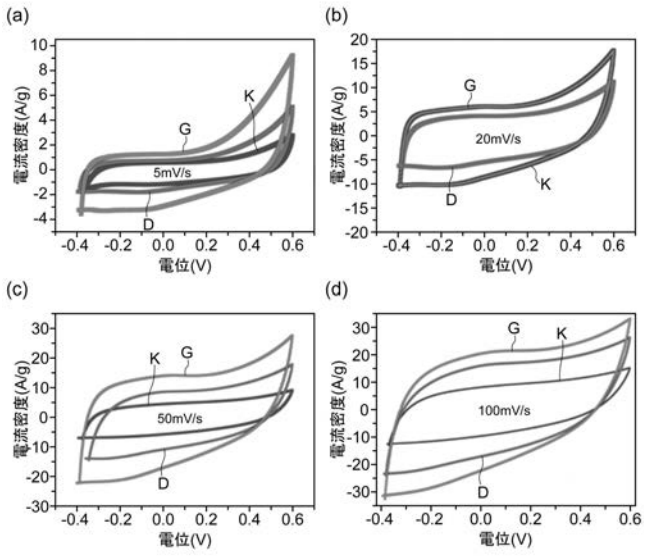
【 図 6 】



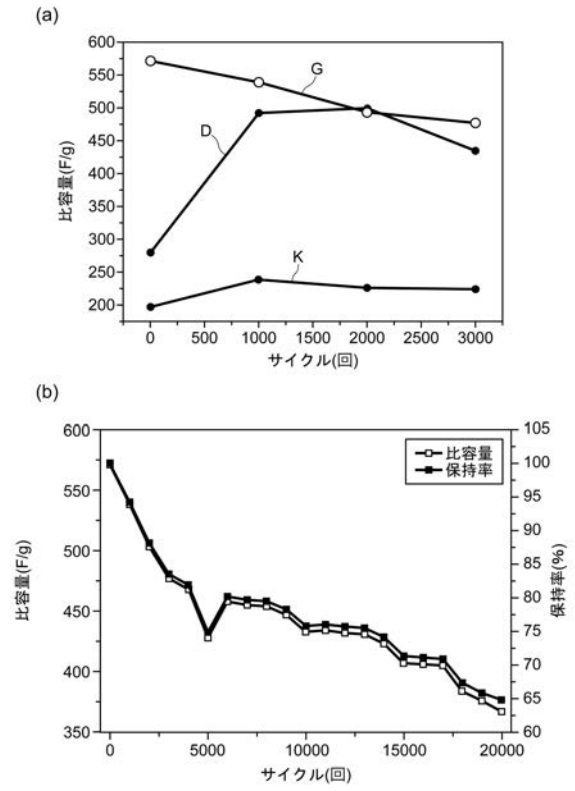
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 ドウン 典

長野県上田市常田 3 - 1 5 - 1 国立大学法人信州大学繊維学部内

Fターム(参考) 4G146 AA01 AB01 AC04A AC04B AC05B AC06B AC07B AC08B AC09A AC09B
AC10A AC10B AC16B AC17B AC19A AC19B AD11 AD23 BA31 BA41
BB07 BC03 BC24 BC32A BC32B BC37B BD10 BD18 CA02 CA16
DA02 DA05 DA12
5E078 AA01 AA02 AA05 AA11 AA15 BA15 BA22 BA23 BA70 BB02
BB05 BB06 BB07 ZA04