

論文の内容の要旨

論文題目 EDLC 用電極へ向けた未利用植物バイオマス由来活性炭の
細孔構造制御に関する研究

氏 名 菊池圭祐

1. 研究の背景と目的

植物バイオマスは、建材、製紙、食用をはじめ様々な目的で利用されている。しかし、農林地における残材、加工過程での絞りかす、役目を終えた製品の多くは産業廃棄物として捨てられている。今後は環境保全や資源利用の観点から、これら未利用植物バイオマスを有効利用する技術が求められる。

未利用植物バイオマスのうち、コーヒーかす (Spent Coffee Grounds, SCG) と竹に着目した。SCG は、国内で年間約 86 万トンもの量が排出されている。SCG は、苦み成分を有するため飼料に向かず、作物に対して生育阻害を示すため肥料にも向かない。このため、大部分が焼却処分や埋立てされているのが現状である。SCG は飲料工場からまとまった量で排出され、粒度や含水率なども安定している。収集・運搬および品質の面から資源化しやすい特徴を備えているため、利用方法が開発されれば、SCG は有用な資源になり得る。竹に関しては、これまでの資材用途や食用タケノコとしての需要が減り、全国的に放置された竹林が拡大し、土砂災害や植生の破壊が問題となっている。竹は成長が早いいため、安定供給が可能な資源としての潜在性を有していると考えられる。SCG も竹も、絶乾重量にして約半分が炭素から構成されており、これに細孔を形成させることで多孔質炭素材料を作製できると考えられる。

そこで本研究では、未利用植物バイオマスである SCG および竹に着目し、活性炭の原料として利活用することを検討した。活性炭は、炭化試料にガスや薬品を高温で作用させ、燃焼損失により細孔を付加 (賦活) することで得る。空気浄化、水処理など各分野に活性炭を応用するためには、それぞれの分野に適した細孔構造 (比表面積、細孔分布) が要求される。活性炭の細孔構造は原料の種類に大きく依存するが、炭化や賦活の条件によっても制御が可能である。そこで用途に適した活性炭性能を引き出すため、原料の特徴をふまえたうえでの条件を検討し、技術開発につなげることを企図した。活性炭は、付加価値が高く今後ますます用途拡大が期待される電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor, EDLC) 用電極への展開も可能であり、特に EDLC への応用を目指したバイオマス由来活性炭の細孔構造制御を検討した。

2. 各章の研究で得られた知見

第 1 章では、SCG と竹について、植物体としての特徴、資源としての利用可能性、有用

成分の活用方法に関する研究事例を記した。また活性炭について基本構造や製造方法、EDLCについて蓄電原理と期待される用途についても述べた。さらにバイオマス原料から得た活性炭や、EDLCの蓄電性能に関する既往研究についても紹介した。

第2章では、活性炭の細孔構造を評価する手法として、窒素吸着等温線による比表面積や細孔分布の解析について記した。EDLCの特性の評価方法として、充放電試験による容量と抵抗、インピーダンス測定によるEDLC内の各抵抗成分の算出について述べた。

第3章では、SCGの炭化挙動と、その細孔構造の特徴を明らかにした。炭化温度が700℃を超えると窒素吸着が可能な細孔が発達し、温度が上がるにつれ比表面積が上昇した。しかしながら活性炭レベルの比表面積(>1000 m²/g)にまでは達することがなく、比表面積を増加させるには賦活が必要であると判断した。

第4章では、SCGに賦活を適用した。それによって比表面積が大幅に上昇し、水蒸気賦活の場合で1,395 m²/g、KOH賦活の場合で2,549 m²/gにまで達した。水蒸気賦活ではマイクロ孔とメソ孔、KOH賦活ではマイクロ孔が特に豊富に発達した細孔構造を示した。これら活性炭はEDLC用電極として十分に利用できると考えられた。

第5章では、水蒸気賦活およびKOH賦活により作製したSCG活性炭のEDLC特性を評価した。両SCG活性炭ともに、大電流における急速充放電に優れていた。この要因として、径の比較的大きな細孔がバランスよく発達した細孔構造を有しており、電解液イオンが吸脱着しやすいことが考えられた。SCG活性炭は一般的なEDLC用の市販活性炭MSP-20と比較しても相応の性能を示した。水蒸気賦活SCG活性炭の性能はKOH賦活品にやや劣るものの、工程の生産性・安全性を考慮すると水蒸気賦活に利があると考えられた。

第6章では、水蒸気賦活をスケールアップし、kg単位のSCG活性炭製造を検討した。スケールアップした水蒸気賦活においても実験スケールと同等の比表面積(1,313 m²/g)を得ることができた。本活性炭を用いた積層ラミネート型EDLCの試作において、集電極への塗工性や密着性に問題がなく、75 F/g以上の容量をもつEDLCが安定して作製された。インピーダンス測定では、充放電の際に活性炭表面が均一に利用できていることが示唆された。

水蒸気賦活SCG活性炭の比表面積をさらに増加させるため、第7章ではSCGの改質処理として堆肥化を検討した。堆肥化されたSCG(以降CGCと呼ぶ)から製造された活性炭では、メソ孔に顕著な拡大が見られた。これは、堆肥化過程において一部の有機物が分解して気中へ放散された結果、SCGに含まれる灰分が濃縮され、この灰分が水蒸気賦活を触媒したためと推論された。ただし、比表面積に関して顕著な上昇は確認されなかった。また原料CGCの窒素含有量は堆肥化を経て上昇していたため、EDLC特性の向上に寄与するといわれる窒素ドープ率の向上が期待されたが、得られたCGC活性炭の窒素量の改善はみられなかった。

第8章では、SCGの改質方法として酸処理を適用した。その結果、炭化収率が増大した。炭化収率が増大したことにより、比表面積を増大させるための水蒸気賦活を長時間にわたり施すことが可能となった。また、酸処理によって径の比較的大きいメソ孔が発達し、そ

の細孔径は用いる酸の種類によって変化した。これらのメソ孔について、酸処理の過程で凝集し、サイズが拡大した灰分が鋳型として作用したことで形成された可能性が考えられるが、機構を明らかにするにはさらなる検証が必要である。SCG への酸処理の適用は、高比表面積・高収率という一見相容れない好ましい結果をもたらし、さらに EDLC 用途に適したメソ孔も付与することが明らかとなった。

第9章および第10章では、水蒸気賦活により竹活性炭を作製し、細孔構造と EDLC 特性を評価した。竹活性炭は、一般的な EDLC 用市販活性炭 MSP-20 よりもメソ孔が多い細孔構造を有していた。竹に含まれる灰分の賦活触媒作用によってメソ孔が発達したと考えられた。竹活性炭から作製した EDLC は、MSP-20 より急速充放電に優れていた。発達したメソ孔により、電解液イオンの吸脱着性が上がったためと考えられる。灰分の役割を解明するため、数種の条件設定により活性炭を製造し、細孔構造の解析から、竹の賦活工程における灰分の作用機構について考察した。

3. 研究総括

EDLC 用電極に必要とされる細孔構造を有する活性炭を、未利用植物バイオマスから作製するための研究を行った。SCG、竹を原料とし、活性炭作製のための種々の賦活法のうちでも特に実用化しやすい水蒸気賦活を主として扱った。SCG に関しては、原料の堆肥化による灰分濃縮が比較的大径のメソ孔の発達に寄与すること、原料の酸処理が炭化収率と比表面積の上昇と大径のメソ孔の形成に有効であることが明らかとなった。竹に関しては、原料にもともと含まれる灰分が賦活触媒となって径の比較的大きなメソ孔が形成されることが示唆された。本研究では、原料の改質や賦活条件の検討により、SCG や竹由来の活性炭の細孔構造を制御することができることが示された。これらの知見は、他の未利用植物バイオマス活性炭の細孔構造設計にも応用可能であると思われる。