

博士論文（要約）

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

菊池 圭祐

目次

第1章 序論	1
1.1. 未利用植物バイオマス	1
1.1.1. コーヒーかす (Spent Coffee Grounds, SCG)	1
1.1.1.1. SCG の排出量	1
1.1.1.2. SCG の特徴	1
1.1.2. 竹	2
1.1.2.1. 放置竹林	2
1.1.2.2. 竹の特徴	2
1.2. 活性炭	3
1.2.1. 構造	3
1.2.2. 原料	3
1.2.3. 製造方法	4
1.2.3.1. 炭化	4
1.2.3.2. 賦活	4
(a) ガス賦活：水蒸気賦活	5
(b) 薬品賦活：KOH 賦活	5
1.2.4. 活性炭の市場規模	6
1.2.5. バイオマスを原料とした活性炭の既往研究	6
1.2.6. 電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor, EDLC)	7
1.2.6.1. EDLC の特徴と用途	7
1.2.6.2. EDLC の構造と蓄電原理	8
1.2.6.3. EDLC 用活性炭	8
1.2.7. バイオマス由来活性炭を用いた EDLC の既往研究	8
1.3. 本研究の目的と構成	9
本項の内容は、活性炭の製造方法に関する特許申請に関わるため公表できない。5年以内に特許取得予定。	
図表	10
第2章 活性炭・EDLC の評価方法	27
2.1. 活性炭の細孔構造	27
2.1.1. 窒素吸着等温線	27
2.1.2. BET 比表面積	27
2.1.3. ミクロ孔分布：HK 法	28
2.1.4. メソ孔分布：BJH 法	29
2.2. EDLC 特性	29

2.2.1. 充放電特性（容量と抵抗）	29
2.2.2. インピーダンス	30
図表	31
第3章 SCG の炭化挙動と細孔構造	40
3.1. 緒言	40
3.2. 実験方法	40
3.2.1. SCG 炭の作製	40
3.2.2. SCG 炭のマクロ構造と細孔構造評価	40
3.3. 結果と考察	41
3.4. 結言	42
図表	43
第4章 賦活処理による SCG の活性炭化	50
4.1. 緒言	50
4.2. 実験方法	50
4.2.1. 水蒸気賦活	50
4.2.2. KOH 賦活	51
4.2.3. 活性炭のマクロ構造観察と細孔構造評価	51
4.3. 結果と考察	51
4.4. 結言	53
図表	54
第5章 SCG 活性炭の EDLC 特性	61
5.1. 緒言	61
5.2. 実験方法	61
5.2.1. 水蒸気賦活	61
5.2.2. KOH 賦活	61
5.2.3. 活性炭の粉碎と粒度分布測定	62
5.2.4. 細孔構造評価	62
5.2.5. EDLC 電極の作製	62
5.2.6. EDLC 特性の評価	62
5.3. 結果と考察	63
5.4. 結言	65
図表	66

第 6 章 スケールアップした水蒸気賦活と積層ラミネート型 EDLC の試作	74
6.1. 緒言	74
6.2. 実験方法	74
6.2.1. 活性炭の作製	74
6.2.2. 積層ラミネート型 EDLC の作製	74
6.3. 結果と考察	75
6.4. 結言	75
図表	76
第 7 章 堆肥化 SCG 水蒸気賦活活性炭の化学組成と細孔構造	83
7.1. 緒言	83
7.2. 実験方法	83
7.2.1. SCG の堆肥化と成分分析	83
7.2.2. CGC の熱処理	83
7.2.3. CGC の炭化及び水蒸気賦活	84
7.2.4. 活性炭中の炭素・窒素量測定	84
7.2.5. 細孔構造評価	84
7.3. 結果と考察	84
7.3.1. 堆肥化を経た SCG の成分変化	84
7.3.2. 熱処理前後での窒素量の変化	85
7.3.3. SCGAC 及び CGCAC の化学組成と細孔構造	85
7.4. 結言	86
図表	87
第 8 章 酸処理 SCG 水蒸気賦活活性炭の細孔構造	98
8.1. 緒言	98
8.2. 実験方法	98
8.2.1. SCG の酸処理	98
8.2.2. 酸処理 SCG の炭化	98
8.2.3. 酸処理 SCG 炭の水蒸気賦活	99
8.2.4. 酸処理 SCG の熱重量測定	99
8.2.5. 窒素吸着による細孔構造解析	99
8.2.6. ラマン分光測定	99
8.2.7. エックス線回折測定	99
8.2.8. 走査電子顕微鏡観察	100
8.2.9. 活性炭中の灰分量	100

8.3. 結果と考察	100
8.3.1. 炭化収率への酸処理の効果	100
8.3.2 .酸処理 SCG 炭への水蒸気賦活と細孔構造	101
8.4. 結言	102
図表	103
第 9 章	113
本章の内容は、学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。2 年以内に出版予定。	
第 10 章	114
本章の内容は、活性炭の製造方法に関する特許申請に関わるため公表できない。5 年以内に特許取得予定。	
第 11 章 総括	115
本章の内容は、活性炭の製造方法に関する特許申請に関わるため公表できない。5 年以内に特許取得予定。	
参考文献	116
発表論文	126
謝辞	127

第1章 序論

1.1. 未利用植物バイオマス

植物は、光合成によって大気中の二酸化炭素から有機物を作り出し、固定化している。これらは、建材、製紙、食用をはじめ様々な目的で植物バイオマスとして利用されている。植物バイオマスの内、農林地における残材、加工過程での絞りかす、役目を終えた製品などの有効利用されていない植物バイオマスを未利用植物バイオマスと呼んでいる。未利用植物バイオマスには紙くず、木くず、竹、もみ殻、稲わら、コーヒー滓、おからなど色々なものが挙げられる (図 1-1)。これらの一部は、燃料や飼肥料として活用されているが、その需要には限界があり、価格も安いいため経済的に成り立たず、ほとんどが廃棄処分されている [迫田ら、2001]。しかし、今後は環境保護の観点から、これら廃棄物を有効に再利用する技術が求められる。バイオマス白書 2009 では、バイオマス有効利用のピラミッド (図 1-2) を掲げており、単価が高い、材料・食用・薬用といった製品として利活用する技術の開発が求められている [バイオマス白書 2009]。

本研究では、未利用植物バイオマスの中から、コーヒーかすと竹に着目し、高度な有効利用に向けた技術開発を行った。

1.1.1. コーヒーかす (Spent Coffee Grounds, SCG)

1.1.1.1. SCG の排出量

SCG は、焙煎・粉碎したコーヒー豆からコーヒー飲料を抽出した後に残った残さである。コーヒー豆は国内ではほとんど生産されておらず、大部分がブラジルやベトナムといった国から生豆として輸入されている。2016年財務省「通関統計」によると、約43万トンの生豆が輸入されている。SCGの排出量は、コーヒー製造時の焙煎度や抽出条件、最終的な含水率によって異なるが、平均的に生豆生産量の2倍程度とされており [藤原ら、2007]、SCGとしては約86万トンもの量が排出されていると推定される。SCGは、そのまま肥料として施用すると強い作物生育阻害が生じることが知られており [若澤ら、1998a、若澤ら、1998b]、また飼料としてもカフェインなどの苦み成分が含まれるため適さない。このため、SCGの大半が廃棄物として埋め立てるか、焼却処分されているのが現状である。

1.1.1.2. SCG の特徴

コーヒー豆は、コーヒー果実の中心に2粒入っており、銀皮、内果皮、果肉、外皮の順に囲まれている (図 1-3)。コーヒーの果実から外皮、果肉、内果皮を除去することでコーヒー豆に加工する。その後、コーヒー豆は焙煎されるが、その条件によって味や香りが豊かに変化する。ここでは銀皮が除去され、得られた焙煎コーヒー豆は粉碎、粒度調整を経て抽出工程に送られる。コーヒー飲料を抽出した後、SCGが発生する。図 1-4 に生豆、焙煎豆、SCGの成分をまとめた [西澤ら、2006、Mussatto, I. S. *et al.*, 2011]。セルロースやヘミセルロースなどの多糖類、脂質、タンパク質、灰分が主な構成成分である。コーヒー豆の組織構造を構成する多糖類の内、セルロースは20 wt%弱と少なく、約80 wt%がヘミセル

ロース（主にガラクトース、マンノース）から成る。脂質を多く含むため、カロリーが 5,565 kcal/kg と高く、燃料としての利用は有望である [櫻川ら、2014]。SCG は 99 wt% 近くが有機物で構成されているため、炭素を多く含んでいる（約 55 wt%）。また、その組織構造は多孔質であり、表面積が大きい（図 1-5）。炭素分が多く、元々多孔質という点を考えると、さらに細孔を発達させることで、高比表面積の活性炭を作製できると考える。灰分は主にカリウムなどのアルカリ金属、マグネシウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属から構成されており、それらの酸化物、炭酸塩、その他の塩類によって賦活反応を触媒する効果が期待できる [西野、1992]。また SCG には様々な有用成分が残存している [山下ら、2012]。SCG 中に多量に含まれるマンナンを加水分解することで、整腸、体脂肪低減および血圧上昇抑制などの作用を持つ β マンノオリゴ糖が得られる [藤井ら、2007]。また、クロロゲン酸を加水分解することで、抗インフルエンザウイルス剤の原料であるシキミ酸が得られる [松下ら、2009]。その他抗酸化性物質や抗菌活性を有する多くの物質が見出されている [Yen, J. W. *et al.*, 2005、Nishina, A. *et al.*, 1994]。SCG は、飲料工場からまとまった量で排出されており、収集・運搬といった面で有利である。また、SCG の粒度（数 mm 程度）や含水率（60～70 wt%）は比較的安定している。これらの特徴は、SCG を材料資源として利用するという視点から考えると優れた長所となる。

1.1.2. 竹

1.1.2.1. 放置竹林

竹は、農業、生活用品、建築用に使用される竹材やタケノコを生産するため植栽されてきたが [鳥居ら、2003]、近年は樹脂など竹材の代替資材の普及やタケノコ輸入の増加のため、放置された竹林が拡大している。全国の放置竹林面積は約 10 万 ha と推定され [柴田、2010]、1,000～1,400 万トンもの量が賦存しているとされている。竹は、根が深く入り込まないため、大雨が降った時には地すべりを起こす原因となる。また、竹は成長力が強いいため、周りの森林を覆ってしまい、もともとの樹木が成長できなくなる。土砂災害や植生の破壊の危険性の高まりを背景に竹の有効利用が急務となっている。

1.1.2.2. 竹の特徴

竹は常緑性の多年生植物であり、毎年地下茎から新しい芽が出て数ヶ月の内に立派な竹に成長する。一日に 1 m 以上成長することもあり、安定的に原料の供給ができる持続可能な資源であるといえる [佐久間ら、2011]。竹の構造は、根・地下茎、竹皮・竹稈、枝・葉に分けられるが、大部分を占める竹稈については従来から食品、工芸、土木分野で利用されてきた。近年は竹炭、竹酢液、竹繊維など新しい製品や研究開発が進んでいる [徳永ら、2007]。竹炭は、他の原料から作製した炭より比表面積が大きく、備長炭の 2 倍以上とされている。このため、比表面積の大きさに起因した高い吸着力を有している。また竹の組織構造を反映して、炭化後の竹炭もハニカム管状構造を有しており（図 1-6）、賦活時にはこのハニカム壁にミクロ孔が形成される。これら複合的多孔質構造により、物質輸送と吸着

力の両方が兼備される。一方、竹酢液は竹炭を製造する時に生成する赤褐色の液体である。竹酢液には酢酸、ギ酸、フェノール類、アルコール類が含まれ、殺虫・殺菌、土壌改良などに使用される。竹繊維を樹脂と複合化することで繊維強化プラスチックの開発が試みられている [蔣ら、1999、池田、2009]。竹の成分は種類や産地によって多少異なるが、最も賦存量が多いとされるモウソウチクについては、セルロース (40.1 wt%)、ヘミセルロース (22.3 wt%)、リグニン (22.1 wt%)、灰分 (0.9 wt%) と報告されている [脇坂ら、2006]。灰分については、カリウムが 80 wt% 程度を占め、次いでカルシウムが多い。SCG と同様に、これら灰分の構成元素には賦活触媒作用が期待できる。竹の成分をマイクロ波や水酸化ナトリウムを用いて分離抽出し、様々な用途に展開する研究も行われている [森林総合研究所、2014]。竹は独特の組織構造や有用成分を有しており、今後もさらに研究開発が進むと思われる。工業的な視点から見ても、竹の成長スピード、繁殖力を考えれば、供給安定性の高い国内資源といえる。

1.2. 活性炭

1.2.1. 構造

活性炭は、ナノオーダーの微小な細孔が無数に存在する多孔質炭素材料である。微小な細孔が多く存在していることで、表面積が大きく、様々な物質を活性炭表面に吸着させることが可能である。活性炭の高い吸着性能は、空気清浄、水浄化、触媒材料、電極材料といった幅広い分野で必要不可欠なものとなっている (図 1-7)。活性炭の性能を評価する上で重要な指標に、比表面積 (活性炭 1 g あたりの表面積) と細孔分布がある。比表面積が大きいほど、より多くの物質を表面に吸着することができる。また細孔は、その直径に応じて、IUPAC により国際的に図 1-8 のような分類がなされており、直径 < 2 nm がマイクロ孔、2 ~ 50 nm がメソ孔、> 50 nm がマクロ孔と定められている。マイクロ孔はガス分子など小さな物質の吸着、メソ孔は溶液中の色素など大きな分子の吸着を担う。メソ孔およびマクロ孔は吸着物質が細孔内部へ拡散するための通路にもなる。

活性炭の比表面積を増大させるには、なるべく小さな細孔、すなわちマイクロ孔を多く形成することが重要である。しかし、吸着する物質によっては、その小さな細孔に入っていくことができず、むしろ吸着量が少なくなることがある。したがって、吸着する物質に応じた細孔径の設計が、比表面積の増大と併せて必要な技術開発となる。

1.2.2. 原料

活性炭の原料としては、石炭・石油などの化石資源や多くの植物体が考えられる。これら原料に共通するのは炭素が含まれていることである。基本的に炭素を含む原料であれば炭を得ることができ、それを加工することで活性炭を作製することができる。しかし、工業的に利用するといった観点から考えると、炭素を含んでさえいれば良いというものではない。原料の種類によって炭の性質 (結晶性、密度など) は異なり、その後の細孔発達の

難易に差が生じる。異なる原料から作製した活性炭は、異なる細孔構造を有するため、製品用途によっては、原料の選定が非常に重要となる。また、原料の入手しやすさ、利用可能な量、品質の安定性も活性炭性能以上に大事な要素となる。現在用いられている原料としては、化石資源由来の樹脂、ピッチまたは植物由来の木材、ヤシ殻などがある。しかし、近年は地球温暖化や資源枯渇への危惧から、化石資源からバイオマス資源への転換が求められている。しかしながら、従来バイオマス資源として用いられてきた木材やヤシ殻は、燃料や建築資材としての用途と度々競合し、価格が不安定となることがあり、問題となる。さらにヤシ殻に関しては、ヤシ栽培のために熱帯雨林を焼き払い、森林破壊につながるといった問題も懸念されている。これらを背景として、将来的な活性炭の安定供給を確保するため、国内の未利用資源を用いた活性炭開発が盛んに行われている。

1.2.3. 製造方法

活性炭を製造する工程は、酸素が極力少ない雰囲気中で高温に加熱することで、原料を熱分解させて炭を得る炭化工程、その後の高温で炭に無数の細孔を形成させる賦活工程に分けられる。

1.2.3.1. 炭化

炭化とは、“有機物の加熱変化によって起こる結合の解裂と、より安定な結合への組み換えをもたらす分解、重縮合、芳香族環化など炭素が濃縮される一連の多種多様の化学反応の総称”である [真田、1992]。炭素を濃縮させる炭化反応を起こすためには、酸素を遮断して不活性な雰囲気中で加熱する必要がある。さもなければ、原料は酸素と燃焼反応を起こし、後には灰が残るだけである。

炭化過程では、原料の熱分解によって、水、CO、CO₂、低分子の炭化水素およびタールが発生し、炭（灰分も含む）が反応残さとして残る。炭化温度が低いと熱分解は十分に進まず、C以外のH、O、N、Sなどの元素が炭中に多く残る。炭化温度が高くなるにつれて、炭化収率は低下するが炭素の純度は上がっていく。活性炭製造を企図した炭の製造は、炭化温度 600~800 °Cの範囲で行われることが多い。この温度範囲で炭化したスギおよびヒノキの固定炭素量は、それぞれ 84.4~92.6 wt%、83.3~95.3 wt%に達することが報告されている [人見ら、1993]。

1.2.3.2. 賦活

賦活は、炭の表面に多数の細孔を形成する処理である。炭を構成する炭素を抜き取ることで、細孔が発達し、表面積が増大する (図 1-9)。炭素を抜き取る反応であるため、炭の質量は賦活を進めるほど小さくなる (収率が低下する)。表面積増大と収率維持との兼ね合いで最適な賦活条件が設定される。原料から賦活までの組成変化を図 1-10 に示す [安部、2009]。

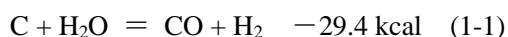
賦活方法には、ガス賦活と薬品賦活がある。それぞれの賦活方法の種類を表 1-1 にまとめた。ガス賦活は賦活炉に賦活剤となるガスを導入するだけで賦活が可能であるため、工程

が簡易である。一方、薬品賦活は原料もしくは炭と薬品を所定の割合で混合したうえで、賦活炉で加熱するので、得られる活性炭には大量の薬品が残存する。そのため、酸やアルカリを用いた洗浄および中和が必要となり、ガス賦活より工程が複雑になる。水蒸気賦活では、賦活剤に水のみを使用し、低コストで比較的比表面積の高い活性炭が製造できる。日本では水蒸気を用いるガス賦活が主流となっているが、高比表面積を達成するために KOH 賦活などの薬品賦活を採用している場合もある。

(a) ガス賦活：水蒸気賦活

ガス賦活は、高温で炭を賦活ガスと反応させて、微細な細孔を形成する方法である。賦活に用いられるのは、炭素を CO あるいは CO₂ として抜き取る酸化作用をもったガスで、主に水蒸気、二酸化炭素、酸素などが用いられる。特に水蒸気が低コストで細孔が発達しやすいため主流となっている。以下、水蒸気賦活について述べる。

炭と水蒸気との賦活反応は水素の発生を伴った複数の反応であり、いずれも吸熱反応であるため、反応を制御することが容易である（一方、酸素賦活は発熱反応のため、局所的に高温になり、反応を制御することが難しい）。水蒸気賦活は 750 °C 以上で次のような反応により進行するとされているが [西野、1992]、高温では炭と水蒸気の反応速度が増し、製造制御が難しくなるため、800~900 °C 程度が適すと考えられる。



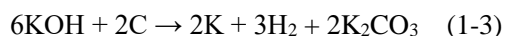
これは、炭素と水蒸気の反応ではあるが、炭に含まれる灰分（アルカリ金属、アルカリ土類金属ほか金属元素）の触媒的な作用や炭の細孔構造により反応速度が変わってくる。例えば、W. M. Tuddenham らは、黒鉛に Fe(NO₂)₃ を含浸し、灰分を 0.14 wt% とした時に、無含浸に比べて炭素と水蒸気の反応速度が 32 倍にもなることを報告している [Tuddenham, M. W. *et al.*, 1955]。このような触媒が炭中に存在すると、触媒表面で水蒸気の酸素が解離し、酸素原子が触媒と炭の界面まで移動し、炭素と反応して CO や CO₂ となってガス化する (図 1-11)。これによって水蒸気賦活の反応速度が上昇することになる。また、炭中に含まれる灰分は、賦活中に細孔の拡大にも寄与するとされている [Marsh, H. *et al.*, 2011b]。植物由来の炭の場合、灰分は様々な無機化合物の混合物となるが、その効果について体系的な研究はなされていない。水蒸気賦活の触媒効果には、触媒濃度、触媒粒子の大きさや炭中での分布状態が大きく影響していると思われる。

(b) 薬品賦活：KOH 賦活

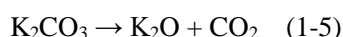
薬品賦活は、原料もしくは原料を炭化したものと薬品を混合し、不活性ガス雰囲気中で加熱することで、薬品と炭（原料はこの段階で炭化している）を反応させ、細孔を形成させる方法である。薬品賦活では、混合する薬品との質量比が重要な要素であり、混合比が小さい場合は微細な細孔を形成し、混合比が大きくなるにつれ、孔径の大きな細孔が発達するようになる。また、賦活温度や賦活時間も細孔構造に大きく影響し、最適な賦活条件を原料や薬品の種類に応じて設定する必要がある。薬品賦活の中で、最も顕著に細孔を発

達させる方法が KOH 賦活である。以下、KOH 賦活について述べる。

KOH 賦活については、様々な反応機構が提唱されている [Lillo-Rodenas, A. M. *et al.*, 2003、Raymundo-Pinero, E. *et al.*, 2005、El Qada, N. E. *et al.*, 2008、Tseng, L. R. *et al.*, 2008、Alcainz-Monge, J. *et al.*, 2008]。坂崎らは、これら論文に共通する要素から以下の反応式を導いた [坂崎ら、2010]。まず 630 °Cにおいて反応(1-3)が進行し、 K_2CO_3 が生成する。



生成した K_2CO_3 は反応(1-4), (1-5)により炭素と反応し、 K_2O を生成する。また反応(1-6)により K から K_2O が生成する。



最終的に生成した K_2O は 800 °C付近で反応(1-7)により炭素と反応する。



上記の反応により炭中の炭素が消費され、細孔が形成されていく。

1.2.4. 活性炭の市場規模

活性炭の市場規模は、2015 年時点では世界で 47 億 4000 万ドル (274.3 万トン) と推計されている [ResearchStation, LLC HP]。環境意識の高まりを背景に、活性炭の需要は増加しており、年平均 12 % で市場が拡大している [Global Information, Inc. HP]。活性炭の主要な市場としては、水処理、脱色、化学プロセス、製薬プロセス、食品プロセス、空気やガスの浄化、溶媒蒸気の回収などが挙げられる。現在もっとも大きな市場は飲料水、次いで排水処理となっており、活性炭の大部分は水処理に使用されていることが分かる [Marsh, H. *et al.*, 2011c]。近年は、活性炭の応用分野として電気二重層キャパシタ用電極が注目されている。電気二重層キャパシタ用活性炭の需要量は、2008 年では世界で年間 250 トン程度であったが [経済産業省「活性炭の高性能化技術開発」評価用資料]、自動車への採用が増え市場は年々拡大している。

1.2.5. バイオマスを原料とした活性炭の既往研究

バイオマスを原料とした活性炭に関する研究は数多く報告されており、様々なバイオマスから高比表面積を有する活性炭が作られている。小島らは、繭を原料として水蒸気賦活、二酸化炭素賦活、塩化亜鉛賦活、炭酸カリウム賦活など種々の賦活方法により 2,000~5,000 m^2/g の高比表面積を有する繭活性炭の作製に成功している [小島ら、2007a, 小島ら、2007b]。炭素六角網平面単独(グラフェン)の比表面積の理論値は 2,630 m^2/g とされており [北浦ら、2007]、これを鑑みて比表面積が 5,000 m^2/g というのは理論的に可能かという議論はあるが、少なくとも 2,000 m^2/g 以上の活性炭が作製できている。大島らは、廃木材を利用し二酸化炭素を含ませた窒素雰囲気中で 900 °C に加熱することで 1,124 m^2/g の活性炭を作製している

[大島ら、2009]。また廣瀬らは、リンゴ剪定枝を用いて空気賦活により 1,400 m²/g 以上の活性炭を得ており、リンゴ剪定枝に含まれる Ca などの微量元素が賦活を触媒する作用によって、高比表面積が得られた事例として紹介されている [廣瀬ら、2011]。脇坂らは、ビールかすからタンパク質を除去することで二酸化炭素による賦活を容易にし、2,238 m²/g の比表面積を達成している [脇坂ら、2005]。SCG を原料とした活性炭については、V. Boonamnuayvitaya らが塩化亜鉛と二酸化炭素を用いて 600 °C の低温で 900 m²/g 以上の活性炭を作製している [Boonamnuayvitaya, V. *et al.*, 2004]。また、SCG 原料の KOH 賦活により 2,030 m²/g [Evans, B. J. M. *et al.*, 1999]、水蒸気賦活により 1,000 m²/g 以上 [Nakagawa, K. *et al.*, 2001]、リン酸賦活により 1,400 m²/g [Baquero, C. M. *et al.*, 2003] の高い比表面積が得られることが分かっている。竹に関しては、水蒸気、二酸化炭素、空気のいずれの賦活方法においても 1,000 m²/g 以上の比表面積が報告されている [安部ら、2003]。また、竹の形状やサイズが収率や吸着性能に与える影響についても報告されている [岩崎ら、2005]。

1.2.6. 電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor, EDLC)

活性炭は、空気清浄、水処理、触媒担持など幅広い分野に使用されているが、近年はエネルギー問題への注目の高まりから蓄電分野への応用が盛んに研究されている。ここでは、活性炭電極が一般的に使用される EDLC について記述する。

1.2.6.1. EDLC の特徴と用途

EDLC はイオンの吸脱着によって電気を蓄える装置で、化学反応を用いる一般的な電池とは蓄電原理が異なる。化学反応を用いないことから、**表 1-2** に示すような長所・短所を有している。EDLC は出力が高く、急速な充放電が可能である。また電極が反応することがないため、変形や発熱が少なく、長寿命で安全性が高い。一方、蓄電量は電池に比べて低い値となる。蓄電性能における EDLC の位置付けを **図 1-12** に示した。EDLC は、リチウムイオン電池とアルミ電解コンデンサのちょうど中間に位置する蓄電性能を有している。

以上のような特徴を活かして、EDLC には様々な用途が開発されている。パソコンや家電などのバックアップ電源、コピー機の急速立上げ用電源、半導体工場の瞬時電圧低下対応のための無停電電源、エレベータのエネルギー回生、クレーンやフォークリフトなどのハイパワー用電源として実用化されている [西野、2004a、西野、2004b、齋藤ら 2004]。最近では、ブレーキエネルギーを回収し、電装部品の電力として活用するため、EDLC を搭載した自動車が開発されている [高橋ら、2012]。EDLC は、リチウムイオン電池などに比べてエネルギー回収効率がよく、また長寿命で使用温度範囲も広いことが利点となっている。電気自動車化に伴い、走行可能距離を伸ばすために、今まで無駄に捨てていたブレーキエネルギーを有効利用することは非常に有益である。今後は、太陽光発電や風力発電など変動的な自然エネルギーの平準化のため、大電力に対応した EDLC の開発が期待されている (**図 1-13**)。

1.2.6.2. EDLC の構造と蓄電原理

EDLC の基本的な構造は、電極、電解液、セパレータである。電極に電圧を印加し、正負に分極させると、電解液中のイオンが電極表面に引き寄せられ、正極・負極上で電気二重層が形成され、充電状態となる (図 1-14(b)の状態)。この状態から負荷に接続すると、電極に配向していた電子およびイオンが拡散し、電気が流れる。図 1-14 から分かるように、電極の表面積が大きいほど、多くの電気二重層が形成され、蓄電量が増加する。電気二重層の蓄電性能の指標として、容量 C (単位はファラッド:F) があり、次式で表される。

$$C = \int \frac{\epsilon}{l} dS \quad (1-8)$$

ここで、 ϵ は電解液の誘電率、 l は電気二重層の厚さ、 S は電極表面積である。この式は、容量を増加させるには比表面積の大きな電極材料を用いる必要があることを示している。

1.2.6.3. EDLC 用活性炭

EDLC の容量は、活性炭の比表面積に比例するので、大きな比表面積が求められる。通常、1,600~2,000 m^2/g 程度のものが多く使用されている。比表面積を 2,300 m^2/g 以上にすると、嵩高い活性炭となり、電極としても体積比容量が低下してしまう。比表面積のほかに、細孔の大きさも重要な要素となる。細孔径がイオンの大きさより小さいと、イオンは細孔内へ入ることができず、その面積は有効に使われない。イオンの大きさと同程度の細孔径でも、細孔内への出入りがスムーズに行えず、急速な充放電に追従できない。このため、活性炭はイオンの大きさに適した細孔分布に調整する必要がある。EDLC 用の活性炭については、細孔径は 2~5 nm が好ましいとされている [西野、2009]。本田らは、EDLC 電極として多層カーボンナノチューブを規則正しく配列し、充放電試験を行ったところ、大電流の急速充放電を行っても容量の低下がほとんど見られなかったことを報告している [本田ら、2007]。これは、イオン径に適した数 nm の細孔径を有するカーボンナノチューブが規則正しく配列されて、電解液中のイオンが非常に出入りしやすい構造になっているためと説明されている (図 1-15)。

1.2.7. バイオマス由来活性炭を用いた EDLC の既往研究

活性炭原料のバイオマスへの転換の傾向は、EDLC 用活性炭についても同様であり、様々なバイオマスから EDLC 用活性炭の作製が試みられている。武藤らは、使用済み木製割り箸から作製した二酸化炭素賦活活性炭を用いて水系 EDLC を作製し、活性炭収率と EDLC 性能が両立可能な条件を見出している [武藤ら、2003]。今野らは、水酸化ナトリウムを用いた賦活によりサトウキビバガス、稲わら、竹から活性炭を作製し、硫酸水溶液中での EDLC 容量を測定し、比表面積と容量の関係性を報告している [今野ら、2008]。有機系電解液を用いた研究では、二酸化炭素賦活により作製した使用済みコットンタオルの活性炭を電極として、プロピレンカーボネートに 1 M の LiClO_4 を溶解した電解液中で EDLC 容量を測定している例がある [Suzuki, J. *et al.*, 2012]。電極質量当たり 100 F の容量が得られており、市

販品と同等レベルの性能を示している。SCG については、塩化亜鉛賦活により作製した活性炭を水系および有機系 EDLC の電極に用いた報告があり、SCG 活性炭の細孔構造が EDLC に適していることを示している [Rufford, E. T. et al., 2008、Rufford, E. T. et al., 2009]。竹に関しては、多糖類を硫酸によって除去した後に残るリグニン組織構造を利用した炭を EDLC 電極として用いた例が報告されている [Tsubota, T. et al., 2016]。

1.3. 本研究の目的と構成

本章の内容は、活性炭の製造方法に関する特許申請に関わるため公表できない。5 年以内に特許取得予定。

表 1-1 賦活の種類

賦活方法	賦活剤
ガス賦活	水蒸気、炭酸ガス、酸素、塩素、二酸化硫黄など
薬品賦活	水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、塩化亜鉛、リン酸など

表 1-2 EDLC と電池の性能比較

項目	EDLC	電池
蓄電原理	イオンの吸脱着	化学反応
電極	活性炭	金属など
蓄電能力	低い (10 Wh/kg)	高い (200 Wh/kg)
出力能力	高い (10 kW/kg)	低い (0.25 kW/kg)
寿命	長い (100万回以上)	短い (1000回)
安全性	高い	低い (火災事故)
環境性	炭素	重金属、レアメタル

樹木、野菜、穀物（植物由来）

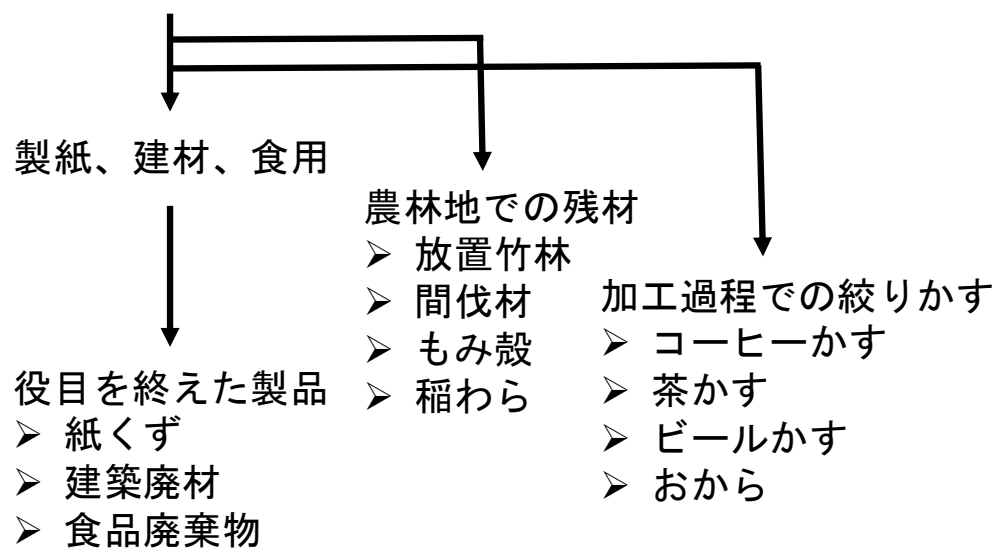


図 1-1 未利用植物バイオマスの種類 [迫田ら、2001 を著者改変]

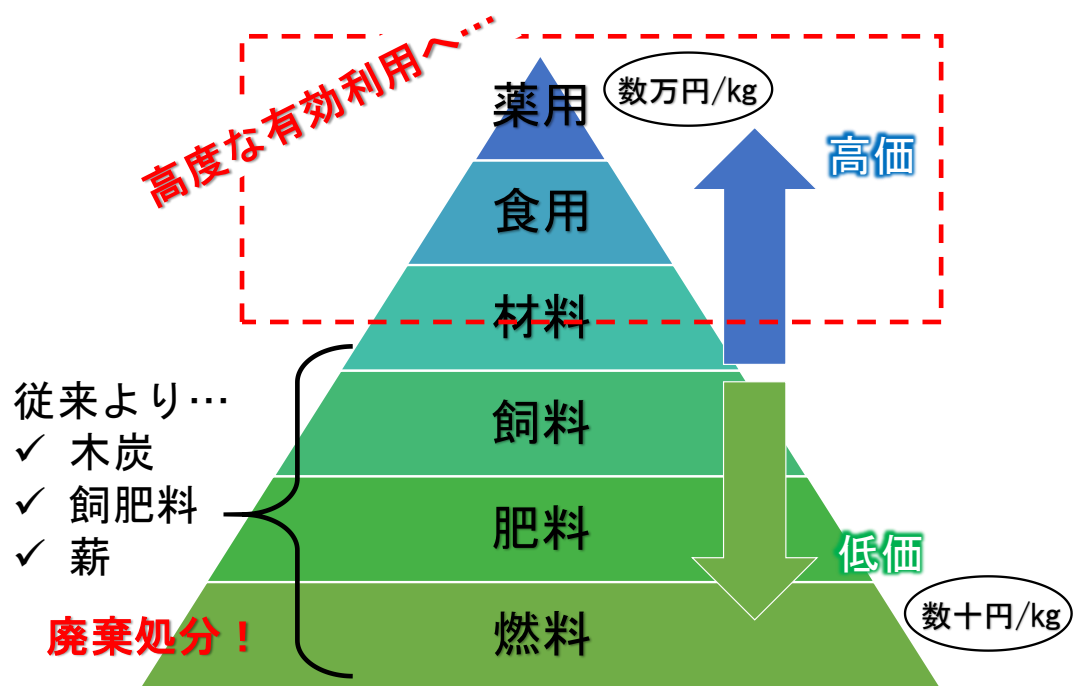


図 1-2 バイオマス有効利用のピラミッド [バイオマス白書 2009 を著者改変]

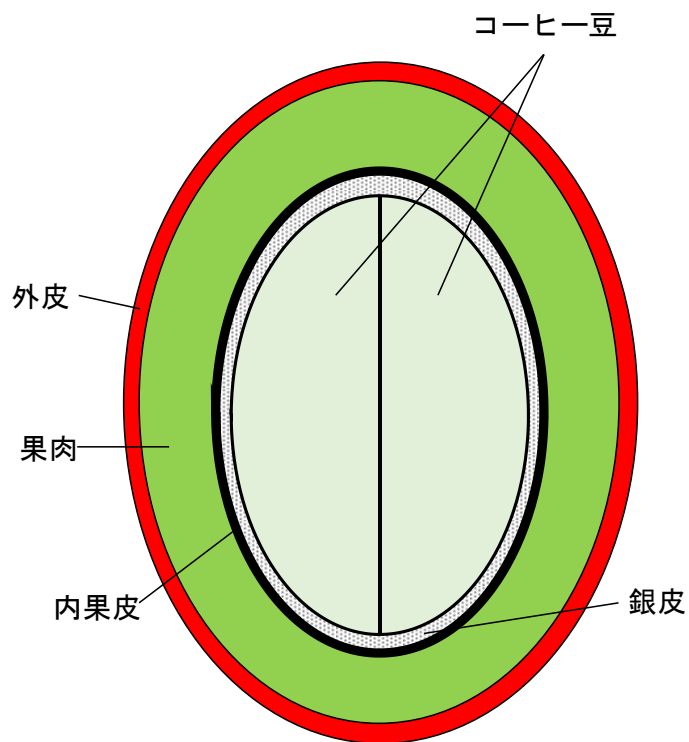


図 1-3 コーヒー果実の内部構造

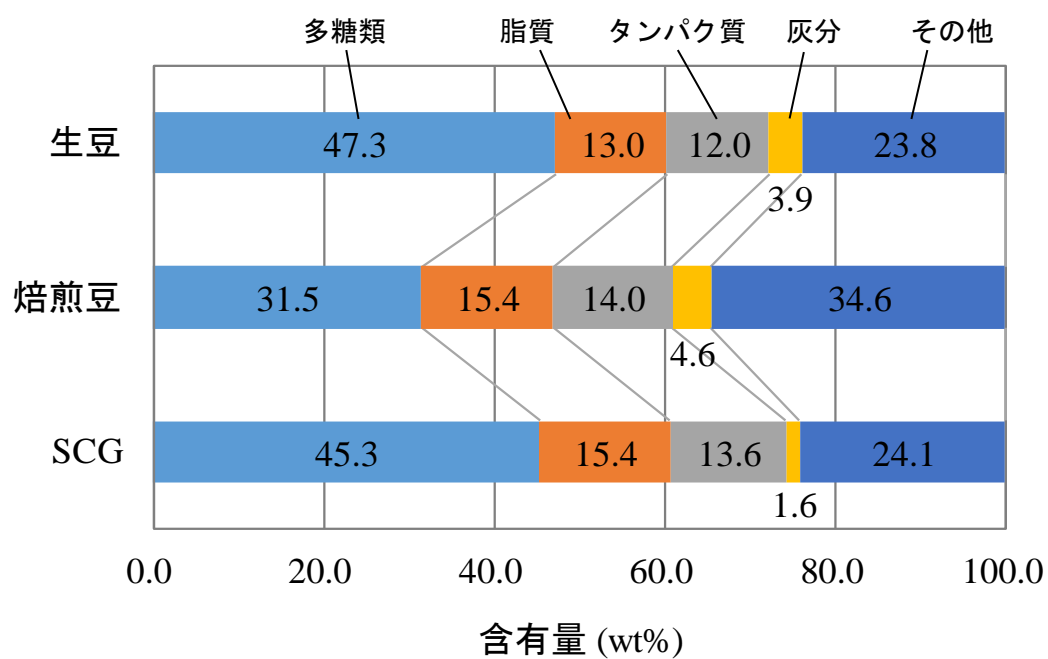


図 1-4 生豆、焙煎豆、SCG の成分組成
 [西澤ら、2006, Mussatto, I. S. et al., 2011 を著者改変]

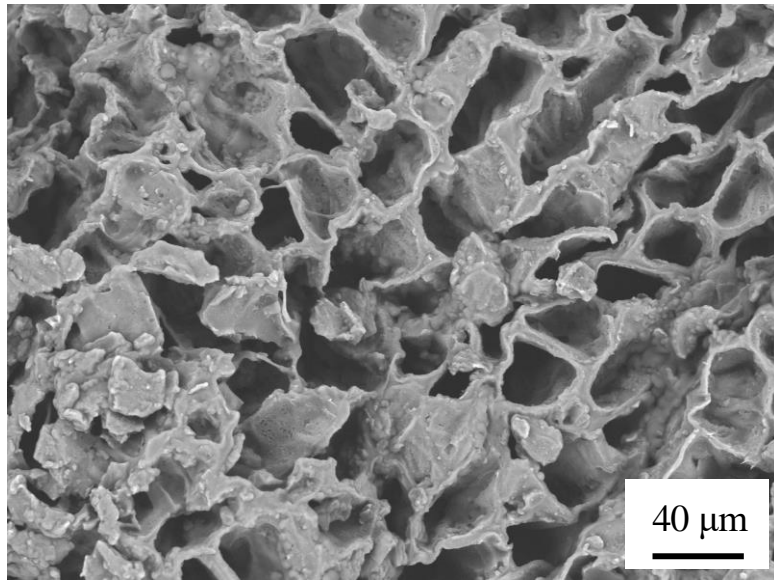


図 1-5 SCG の SEM 画像

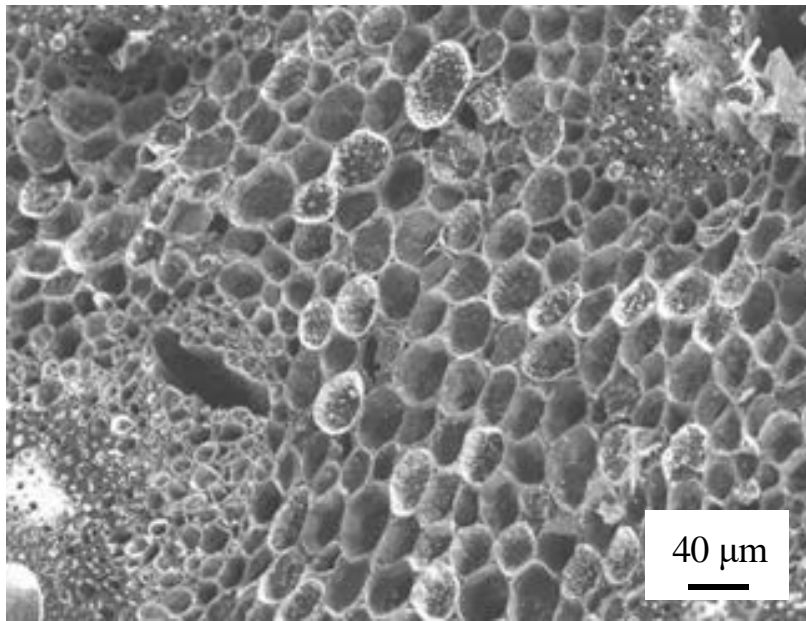


図 1-6 竹炭の SEM 画像

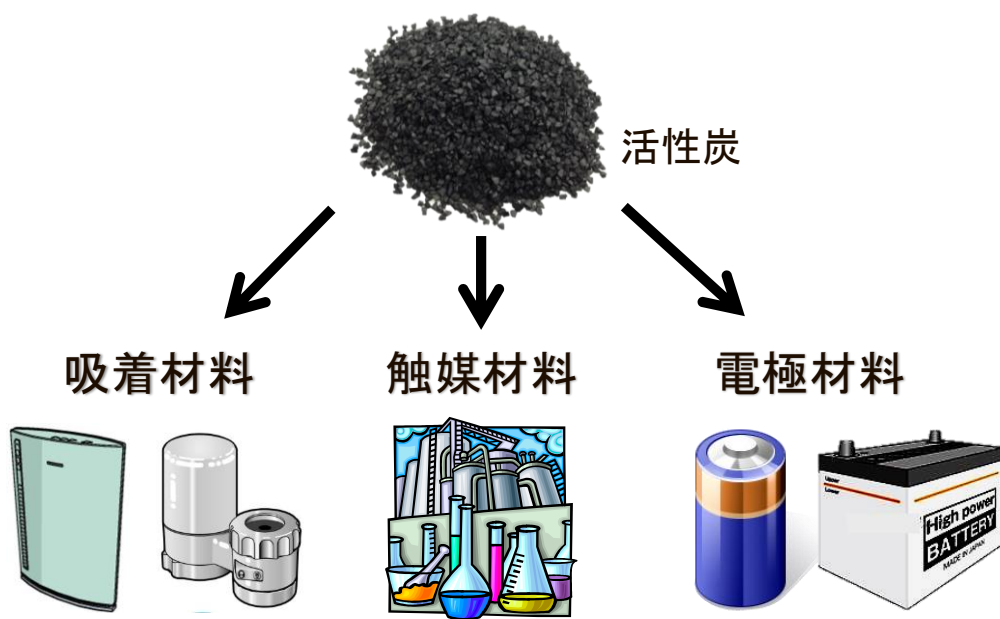
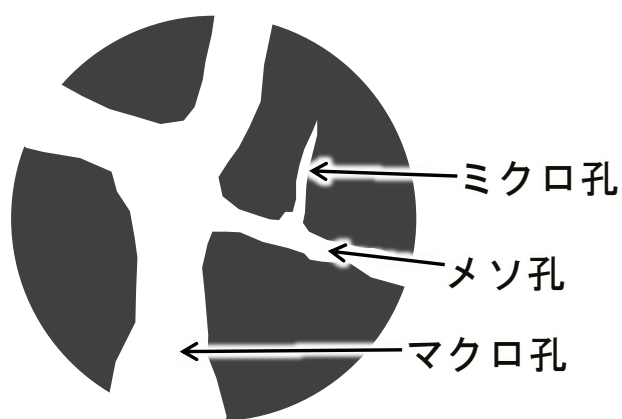


図 1-7 活性炭の用途



分類	細孔直径 D (nm)
マイクロ孔	$D < 2$
メソ孔	$2 < D < 50$
マクロ孔	$50 < D$

図 1-8 活性炭細孔の構造模式図と IUPAC による細孔の分類

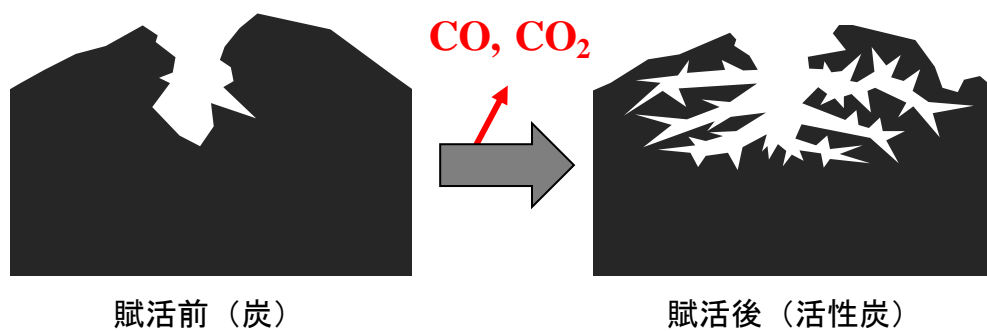


図 1-9 賦活前後の表面状態の変化

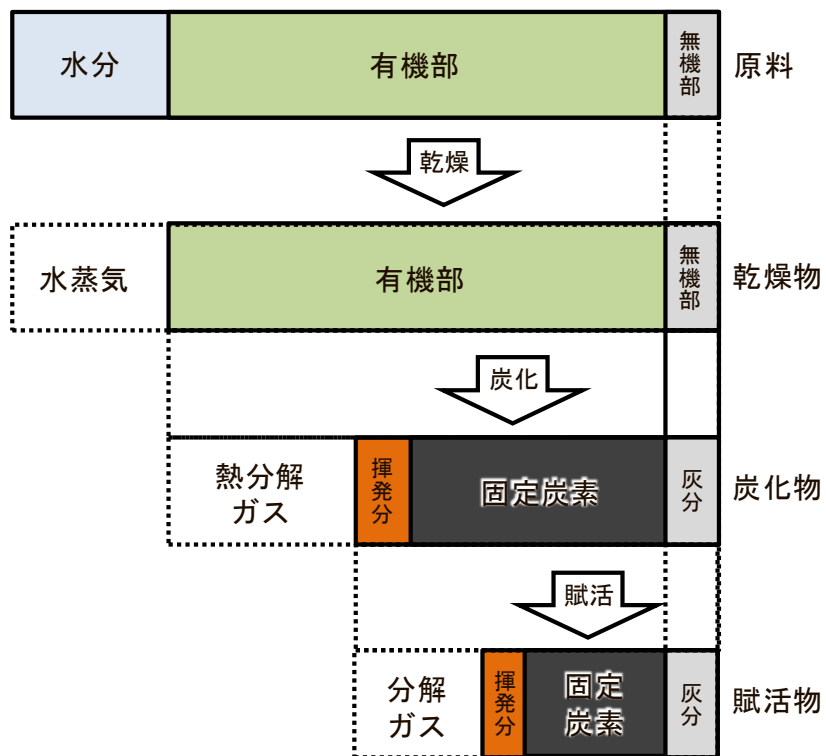


図 1-10 原料から活性炭までの組成の変化 [安部、2009 を著者改変]

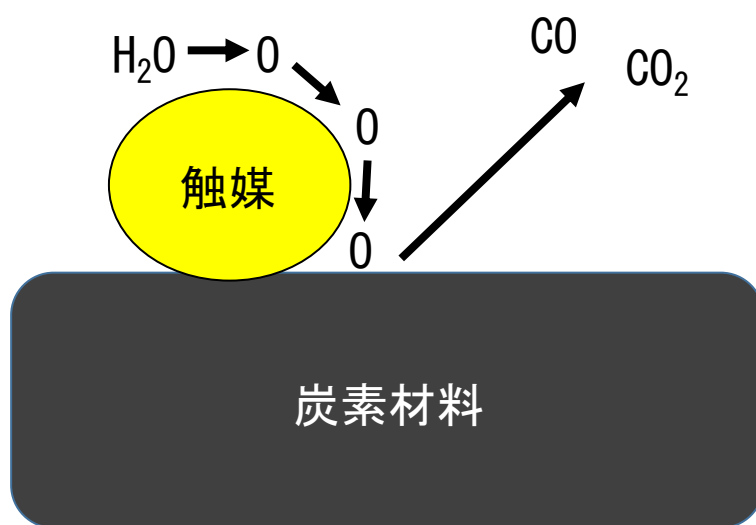


図 1-11 水蒸気賦活の触媒機構 [Marsh, H. *et al.*, 2011b を著者改変]

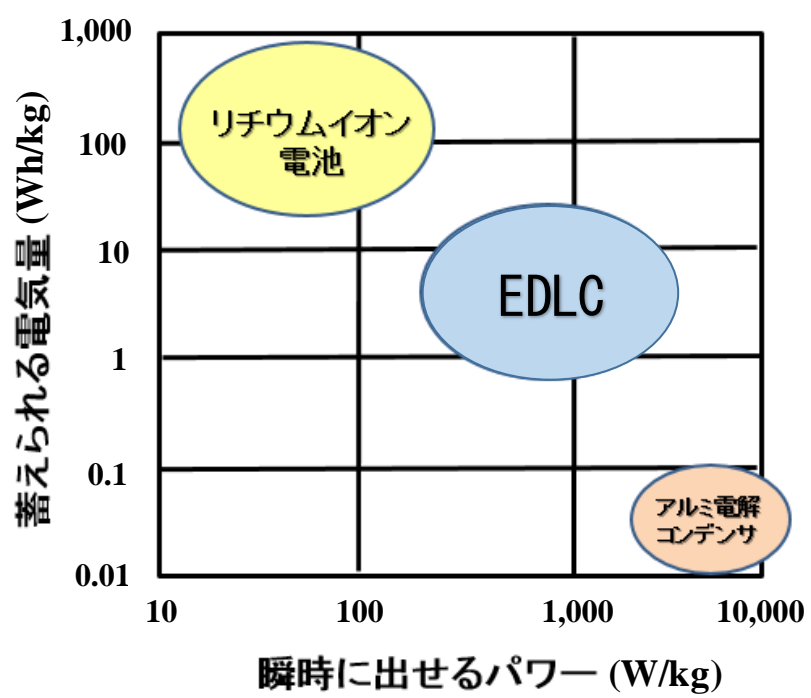


図 1-12 蓄電性能における EDLC の位置付け

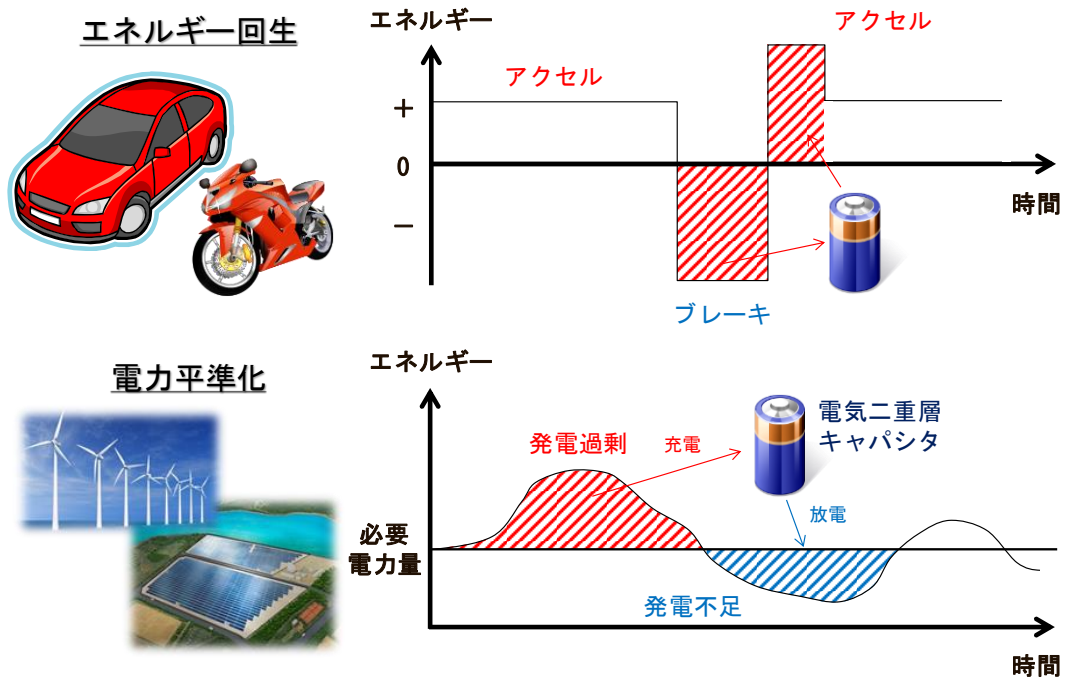


図 1-13 EDLC の新しい用途

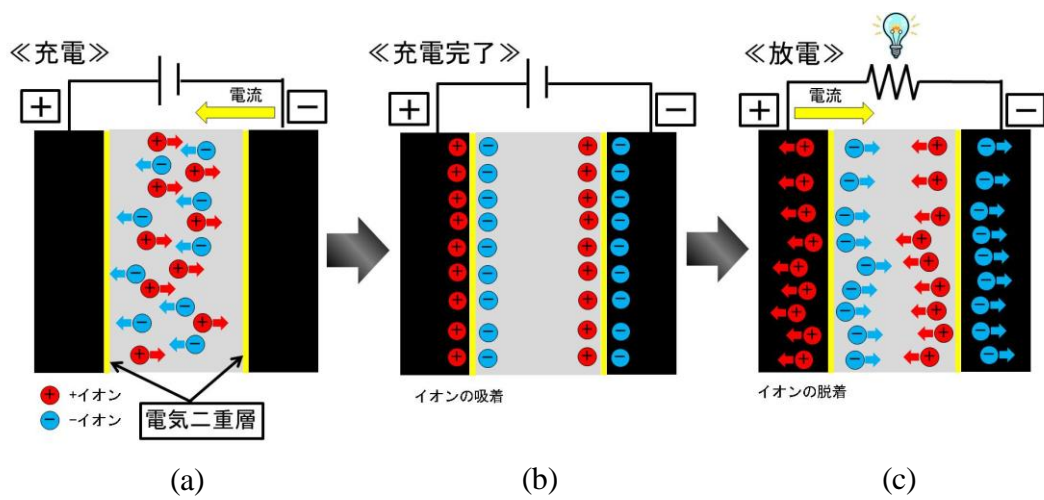


図 1-14 EDLC の構造と蓄電原理

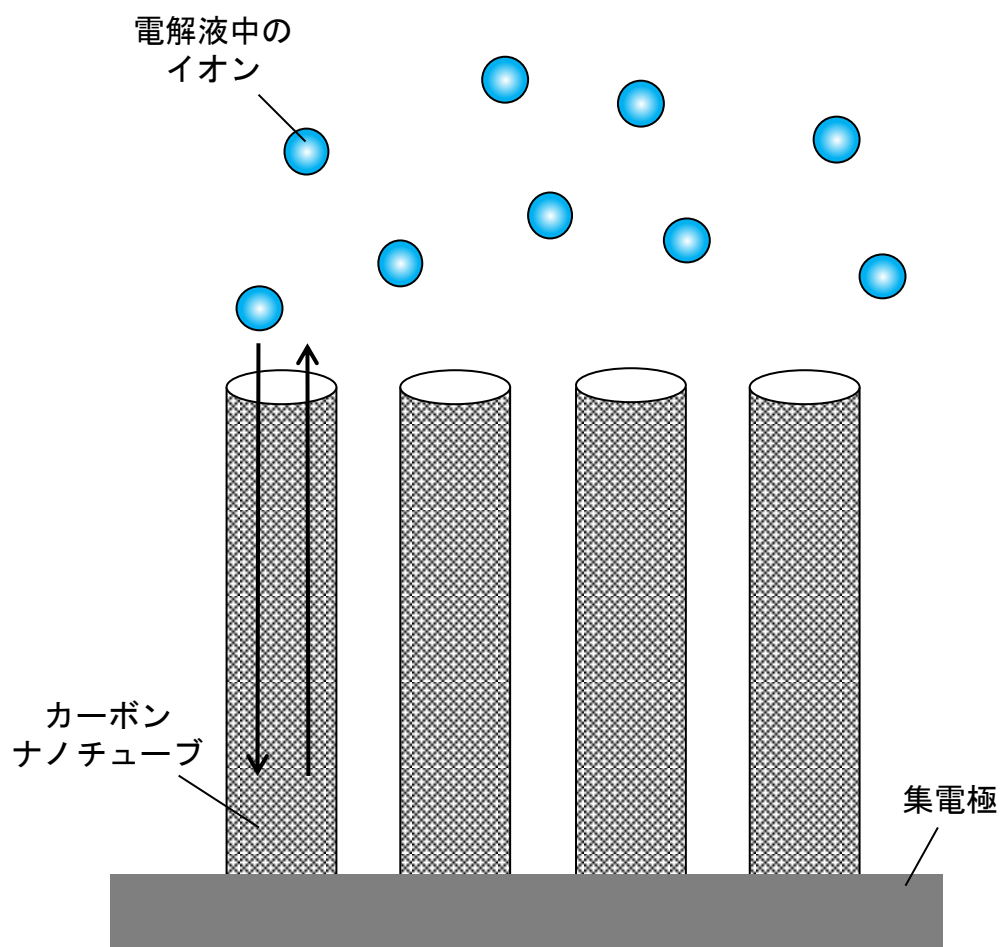


図 1-15 イオンの吸脱着に適した電極構造 [本田ら、2007 を著者改変]

第2章 活性炭・EDLCの評価方法

活性炭の EDLC 用電極としての性能は、比表面積や細孔分布に大きく依存する。実際に EDLC を組み立てて蓄電性能を評価するには多くの実験工程を要するため、活性炭の細孔構造の評価によってサンプルをスクリーニングし、良いデータが取れた活性炭について EDLC 特性評価を行うという流れが好ましい。

本章では、代表的な活性炭の細孔構造の評価方法および EDLC 特性の評価方法を記述した。

2.1. 活性炭の細孔構造

2.1.1. 窒素吸着等温線

活性炭の細孔構造を評価する最も主流な方法が窒素吸着測定である。これは、液体窒素温度の窒素が活性炭表面に物理的に吸着する現象を利用している。測定は、前処理として測定セルに入れた活性炭を真空中で 350 °C 程度まで加熱し、活性炭表面に吸着している様々なガスを脱着する。次に、高真空状態で液体窒素温度に保ったうえで、系内に窒素をわずかに導入する。窒素を導入した分だけ系内の圧力は上昇するが、活性炭表面に窒素が吸着されれば、圧力上昇値は導入による見込み値より小さくなる。この圧力値の差から吸着量を算出し、段階的に窒素圧を変化させる過程での活性炭への吸着量をプロットすることで、窒素吸着等温線を描くことができる。窒素吸着等温線は、測定するサンプルの細孔構造によって、図 2-1 のような形状に分類される [Brunauer, S. et al., 1940、Gregg, S. J. et al., 1982、近藤ら、2002]。I 型は、サンプル表面と窒素ガスとの吸着相互作用エネルギーが大きい場合で、化学吸着やミクロ孔への吸着が該当する。II 型は、非多孔性のサンプル表面で多分子層吸着が起こる場合である。III 型は、サンプルと窒素ガスの吸着相互作用が小さく、非多孔性の場合である。IV 型は、サンプルがメソ・マクロ孔をもつ場合であり、一般に相対圧が 0.4 以上で、窒素ガスの毛細管凝縮により等温線が立ち上がり、吸脱着ヒステリシスが現れることが特徴である。V 型は、III 型のようにサンプルと窒素ガスの吸着相互作用が小さいが、多孔性の場合である。VI 型は、均一な表面をもつ非多孔性サンプルに対して、ある層の吸着が完了すると次いで上層に吸着が開始され、第 1 層吸着、第 2 層吸着、・・・と順に秩序的な吸着が起こる場合である。活性炭は、I 型もしくは IV 型の等温線を示すことが多く、これらが組み合わさった形も多い。吸着等温線を基に、以降に示す様々な解析が可能となる。

2.1.2. BET 比表面積

比表面積とは、活性炭 1 g あたりの表面積であり、単位は m^2/g である。比表面積の算出方法はいくつかあるが、BET 吸着理論に基づいた BET 比表面積が最も汎用的に使われている。以下、BET 比表面積の算出方法について述べる。

BET 吸着理論は、Brunauer, Emmett および Teller によって提唱された [Brunauer, S. et al.,

1938]。この理論では、①サンプル（活性炭）の表面状態が均一、②吸着質（窒素）間の相互作用がない、③第 2 層目以降の吸着エネルギーは凝縮熱に相当するという仮定をし、単分子層吸着の Langmuir 理論 [Langmuir, I. 1916、Langmuir, I. 1918] を多分子層吸着に拡張した吸着式を導き出した。BET 多分子層吸着モデルを図 2-2 に示す。第 i 層の吸着分子数を N_i とすると、吸着平衡状態では N_i は一定となる。すなわち第 $i-1$ 層に分子が吸着される速度と、第 i 層目に吸着している分子が脱着する速度が等しい。以上のことから第 i 層の吸着平衡に関して、以下の式が立てられる。

$$a_i p N_{i-1} = b_i N_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (2-1)$$

ここで、 a および b は速度定数、 p は平衡圧、 E は吸着エネルギー、 R は気体定数、 T は温度である。この式を基に展開していくと、吸着量 V_a は以下の式で表されるようになる。

$$V_a = \frac{V_m C p}{(p_0 - p) \left(1 + (C - 1) \left(\frac{p}{p_0}\right)\right)} \quad (2-2)$$

ここで、 V_m は単分子層吸着量、 C は吸着熱を反映する定数、 p_0 は吸着質の飽和蒸気圧である。すなわち、 V_m と C が分かれば吸着等温線を作成できることになる。実用的には、さらに式を以下のように変形して使用する。

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (2-3)$$

測定される吸着等温線から $p/V_a(p_0 - p)$ を計算して、相対圧 p/p_0 に対してプロットすれば、傾き $(C-1)/V_m C$ 、切片 $1/V_m C$ の直線となる。これらから V_m を算出し、分子数に換算するため気体分子 1 mol あたりの体積で割った後、アボガドロ数および吸着分子断面積を掛けることで、表面積が求まる。最も多く用いられる吸着分子は N_2 であるが、分子断面積は 0.162 nm^2 として計算するのが一般的である。

上記の BET 比表面積は、いくつかの相対圧での吸着データを必要とするが、測定を簡易化するために BET1 点法がしばしば用いられる。活性炭への窒素吸着では C が大きいため、式(2-3)において、切片 $1/V_m C$ は 0 とみなすことができ、 $C \approx C-1$ より $(C-1)/C \approx 1$ であるので以下のように整理される。

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m} \frac{p}{p_0} \quad (2-4)$$

これより、ある相対圧 p/p_0 での窒素吸着量 V_a を測定すれば、式(2-4)から V_m が算出できることになる。

2.1.3. ミクロ孔分布：HK 法

Horvath と河添によって提案された HK 法 [Horvath, G. *et al.*, 1983] は、細孔形状をスリットと仮定し、細孔内の平均ポテンシャルを基に、相対圧とその相対圧の時に満たされる細

孔幅を求める手法である。活性炭表面への窒素吸着の場合には、以下の式に示す相対圧と細孔幅 l の関係がある。

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{62.38}{(l-0.64)} \left[\frac{1.895 \times 10^{-3}}{(l-0.32)^3} - \frac{2.7087 \times 10^{-7}}{(l-0.32)^9} - 0.05014 \right] \quad (2-5)$$

相対圧から細孔幅を計算し、それに対し吸着量をプロットしたものを微分することで、細孔分布を求めることができる。HK 法は、吸着ポテンシャル理論に基づいているため、毛管凝縮が起こるメソ孔のような大きな細孔の解析には適さないが、低相対圧領域 (0.05 以下) の吸着データを用いて、マイクロ孔の解析に使用することができる。

2.1.4. メソ孔分布 : BJH 法

吸着等温線において、相対圧が大きくなり吸着質が増えてくると、吸着質は液体として存在するようになり、細孔内への毛管凝縮が起こる。Kelvin 式は、相対圧と毛管凝縮が起こる細孔の半径 r との関係を以下のように示している。

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2V_L\gamma \cos\theta}{rRT} \quad (2-6)$$

ここで、 V_L は吸着質の液体状態におけるモル体積、 γ は表面張力、 θ は接触角である。図 2-3 に Kelvin の式の模式図を示す [Gregg, J. S. et al., 1967、野呂ら、2009]。この毛管凝縮を利用した細孔径の算出は、メソ孔のような比較的大きな細孔に使用すべきである。細孔径 1.5 nm 以下では大きな誤差を生じる。吸着等温線の相対圧を Kelvin の式によって細孔半径に変換し、それに対して吸着量をプロットしたものを微分することでメソ孔の細孔分布が得られる。メソ孔の解析で広く用いられているのが、Barrett と Joyner と Halenda により提案された BJH 法である [Barrett, P. E. et al., 1951]。BJH 法では、細孔をシリンダー状であると仮定して細孔分布を求めている。

2.2. EDLC 特性

2.2.1. 充放電特性 (容量と抵抗)

EDLC を定電流で充放電を行うと、図 2-4 のような時間-電圧グラフが得られる。充電開始直後に、EDLC の内部抵抗に起因する電圧上昇が起こるが、その後は時間に比例して電圧が直線的に上昇していく。充電電圧に達したところで放電を開始すると、再び内部抵抗に起因する電圧降下 (正確には、電荷の再配分という現象も伴う) が起こった後、直線的に電圧が降下していく。

EDLC の蓄電量 Q は次の式で表される。

$$dQ = C dV \quad (2-7)$$

ここで、 V は電圧 (V) である。容量 C を求めるには、以下のように式を整理する。

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{I dt}{dV} \quad (2-8)$$

ここで、 I は電流 (A)、 t は時間 (s) である。 dt/dV は、**図 2-4**の傾きの逆数となる。EDLCの容量を求めるには、通常放電時の傾きを使用する。したがって、充放電試験を行うことでEDLCの容量が算出可能となる [杉本ら、2008]。

また、定電流で充電し、充電電圧に達した後、定電圧充電に切り替えて充電を継続することで、設定した充電電圧に限りなく近い電圧まで充電することができる。所定時間の定電圧充電後、放電を開始すると、純粋に内部抵抗に起因する電圧降下 (IR ドロップ) が観測される (**図 2-5**)。この IR ドロップの値を用いることで、内部抵抗 R を算出することが可能である。

2.2.2. インピーダンス

インピーダンスは、EDLCに様々な周波数の交流電圧を印加した時の電流の応答を測定し、電圧と電流の値から算出される。インピーダンス Z は複素数で表され、 $Z = Z' - jZ''$ と表記される。ここで、 Z' は実数成分、 Z'' は虚数成分、 j は虚数単位である。様々な周波数におけるインピーダンスを測定し、 Z' を横軸、 Z'' を縦軸に取ったのが、ナイキストプロットである。EDLCのナイキストプロットを作成すると、一般的に**図 2-6**のような形状を描く。**図 2-6**は、左から高周波数のプロット、右に行くほど低周波数のプロットを示している。このグラフ形状から、EDLCの内部抵抗を要素ごとに分割して評価することが可能となる。原点からグラフの立ち上がりまでの横軸が溶液抵抗、半円の半径が接触抵抗、右上 45° の傾きをもった部分が拡散抵抗となる (実用的には、**図 2-6**のようにグラフを分けている)。これら抵抗成分を模式図で表すと、**図 2-7**のようになる。また、EDLCの構造について、電気回路を構成する基本回路素子 (抵抗、キャパシタ、インダクタ) で表したものを等価回路と呼ぶ。EDLCの等価回路は**図 2-8**のように表される。 Z_w はワールブルグインピーダンスといい、細孔内へのイオンの拡散を考慮したパラメータである。高周波数領域では、キャパシタは抵抗値 0 とみなせるため、並列回路の抵抗は 0 となり、回路全体の抵抗は溶液抵抗のみとなる (**図 2-6**のグラフの立ち上がりの状態)。逆に低周波数領域になるとキャパシタの抵抗値は無限になるので、キャパシタに電流は流れず、回路全体の抵抗は溶液抵抗、接触抵抗、 Z_w を合わせたものとなる。細孔内へのイオンの拡散は伝送線モデルを用いて説明される (**図 2-9**)。周波数が低くなるほど細孔内部までイオンが拡散でき、それに伴い抵抗やキャパシタが増加することになる。ある周波数 (遷移周波数) より周波数を低くしても、抵抗は変化せず位相のみが変化するようになる。これは、ナイキストプロットでは右側のグラフの立ち上がりで表現される。遷移周波数では細孔の最も奥まで利用できる状況となり、それより低周波数ではキャパシタに電荷がたまっていくことになる [de Levie, R., 1963, de Levie, R., 1964, Itagaki, M. *et al.*, 2010, 板垣, 2011]。

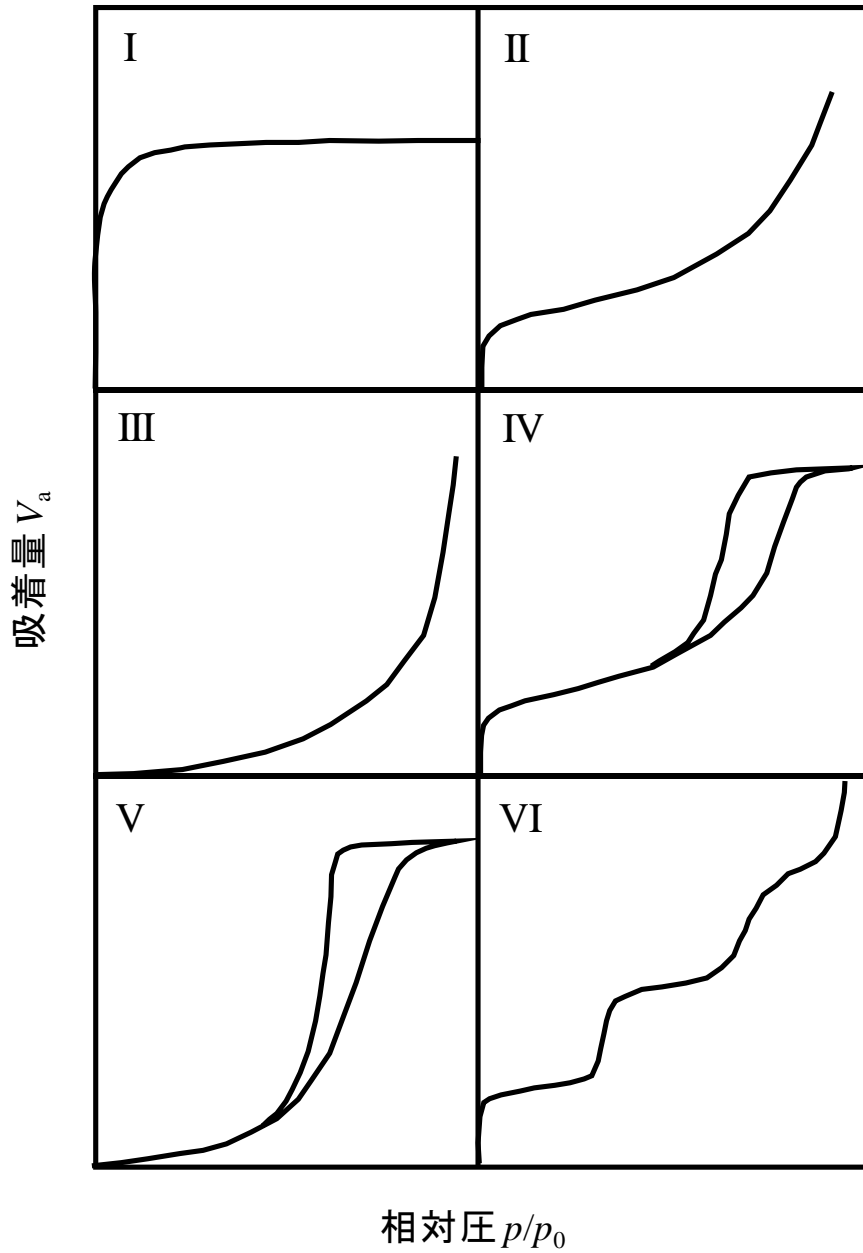


図 2-1 吸着等温線の分類

[Brunauer, S. et al., 1940、Gregg, S. J. et al., 1982、近藤ら、2002]

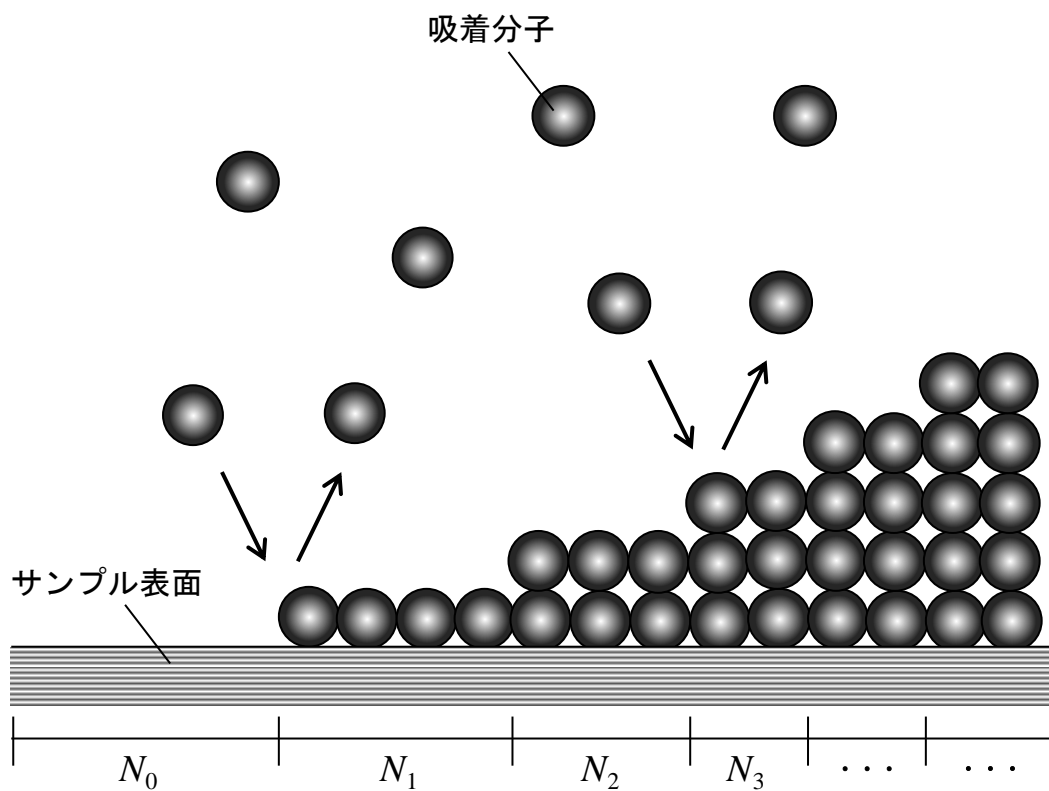


図 2-2 BET 多分子層吸着モデル [Brunauer, S. et al., 1938 を著者改変]

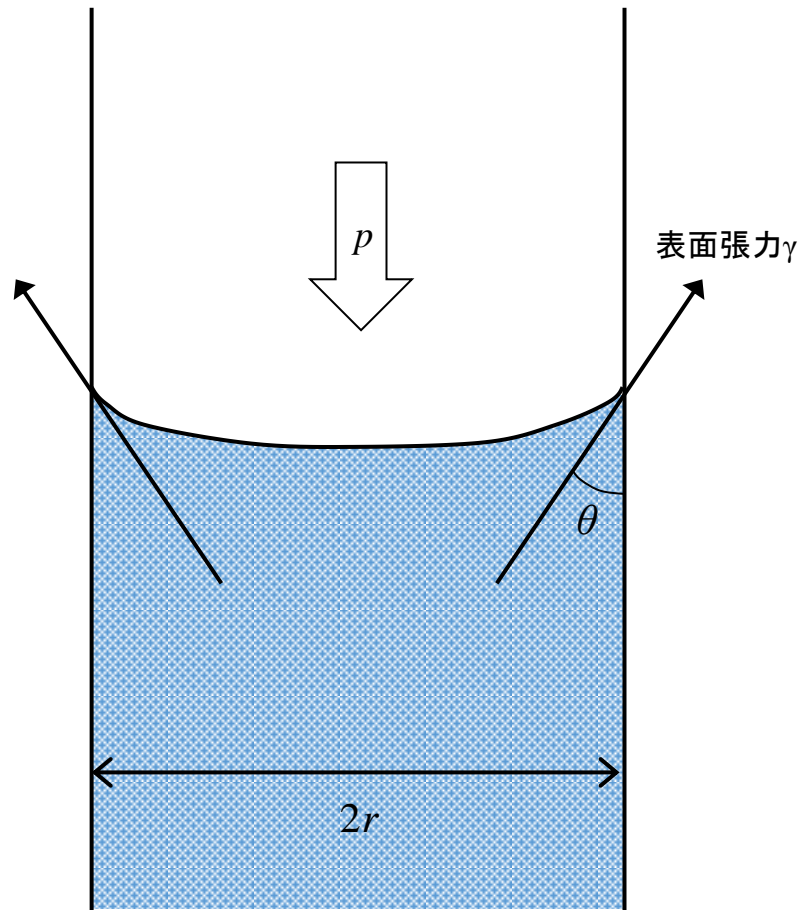


図 2-3 Kelvin 式の模式図 [Gregg, J. S. et al., 1967、野呂ら、2009]

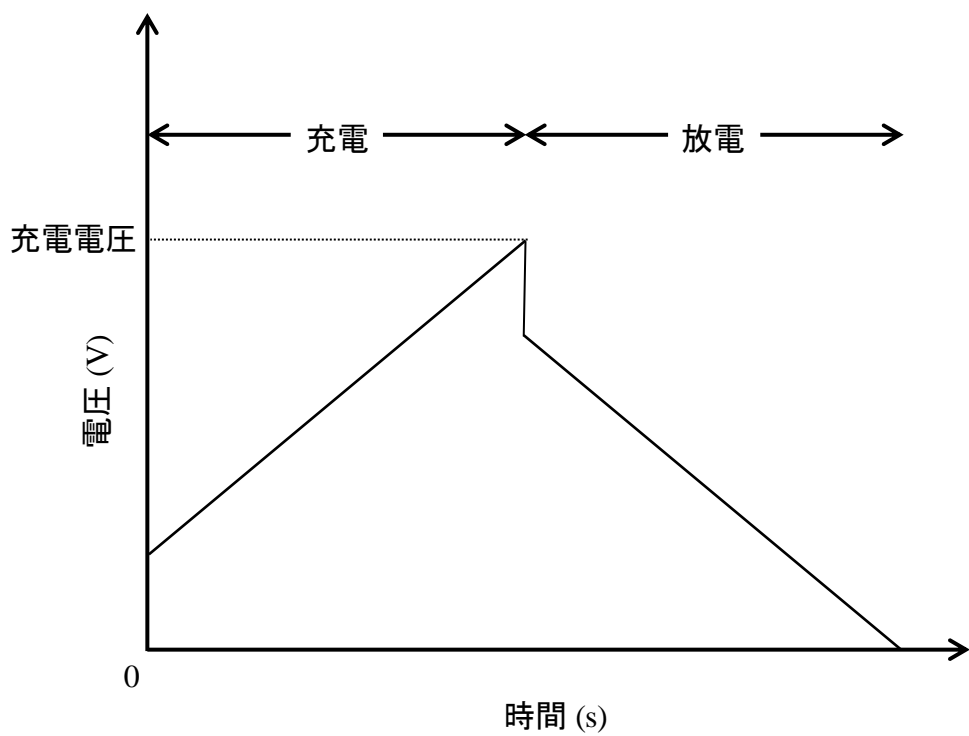


図 2-4 EDLC を定電流充放電した時の時間-電圧グラフ

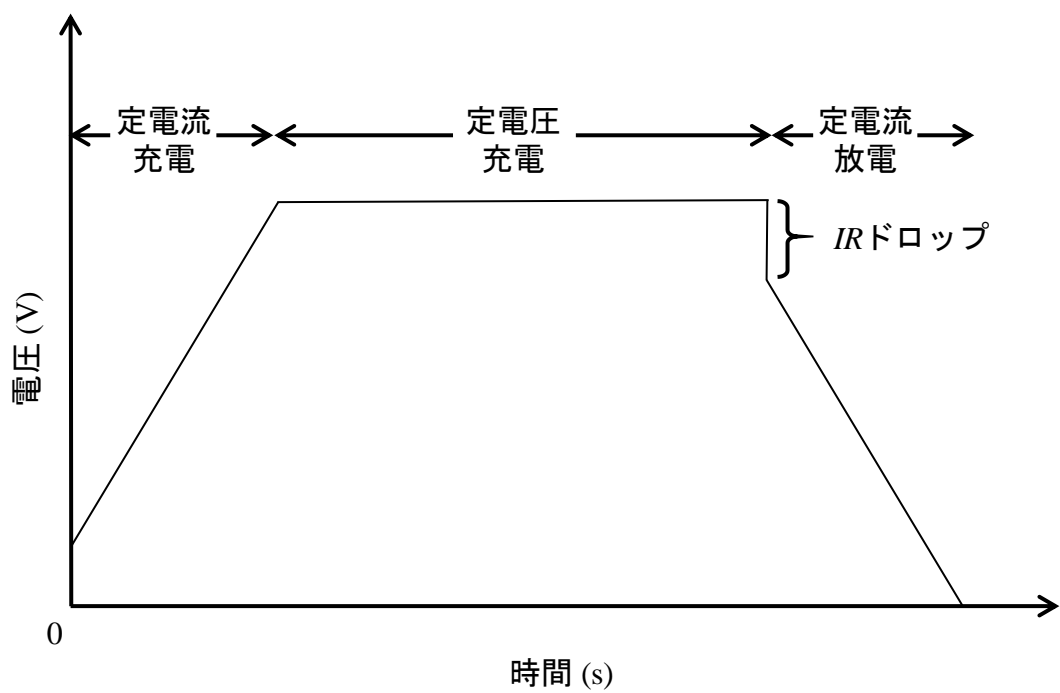


図 2-5 定電流-定電圧充電後の定電流放電における IR ドロップ

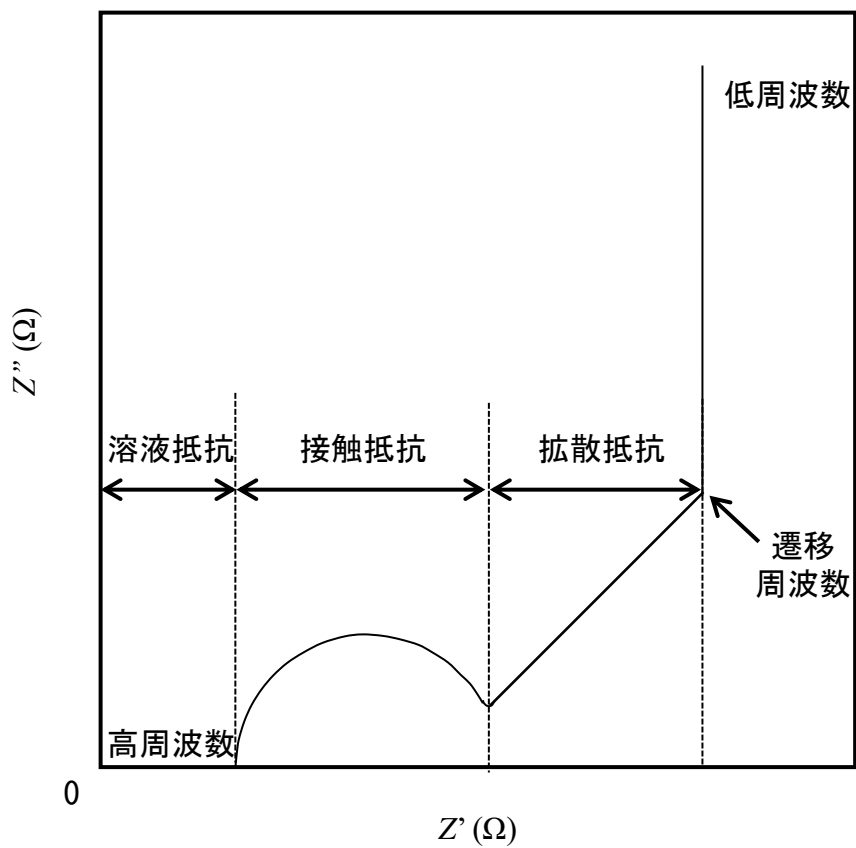


図 2-6 EDLC のインピーダンス測定から得られるナイキストプロット

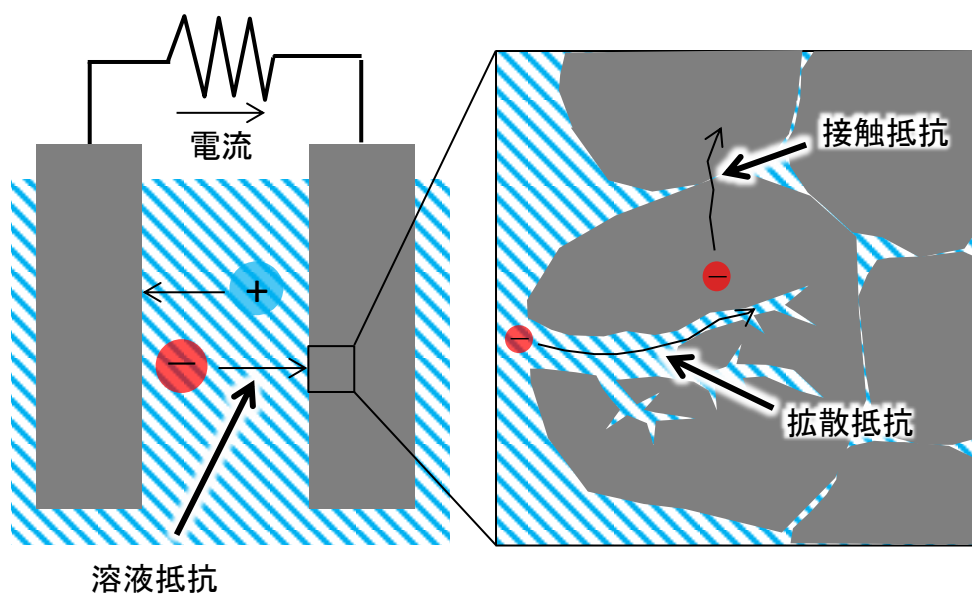


図 2-7 EDLC の内部抵抗成分の模式図

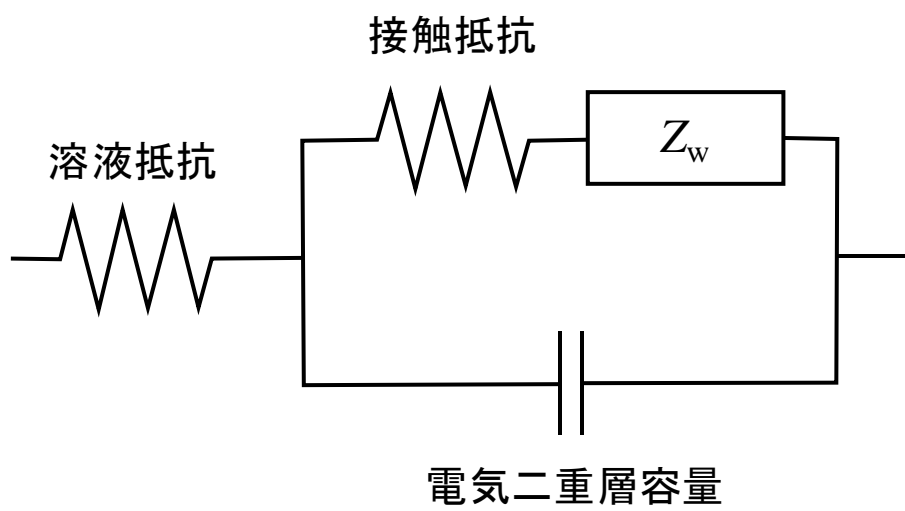


図 2-8 EDLC の等価回路

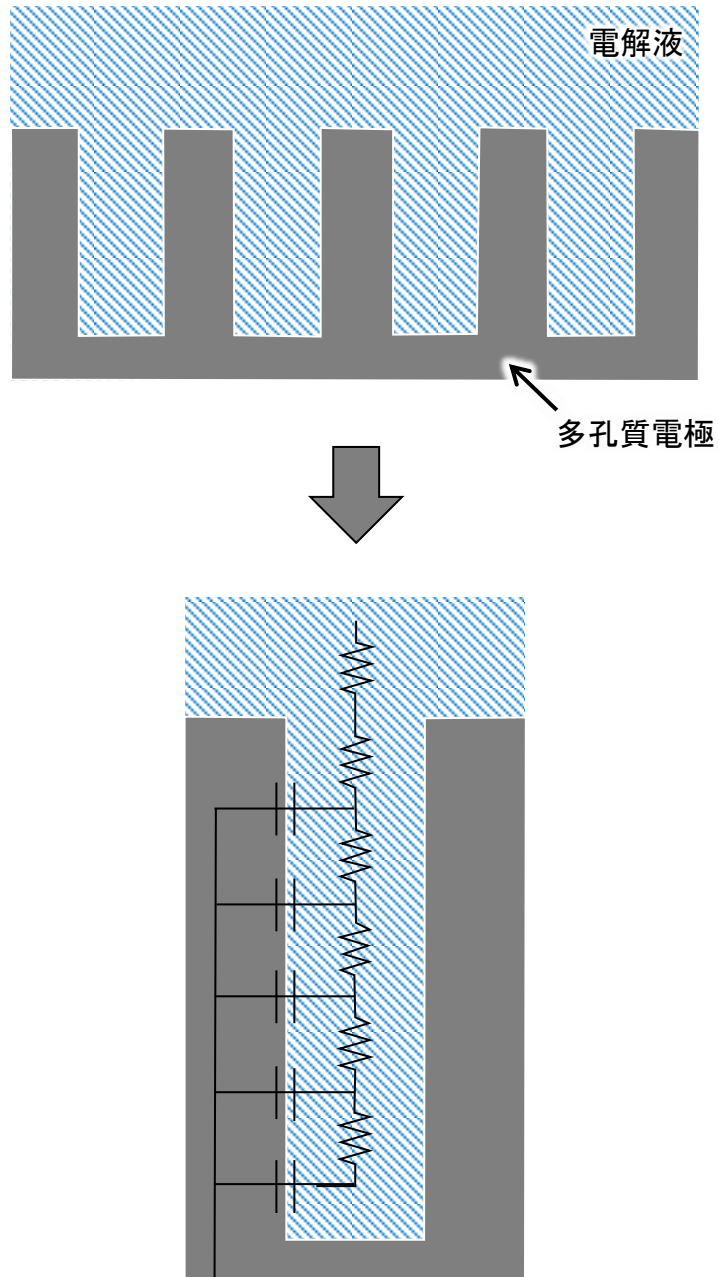


図 2-9 細孔内の伝送線モデル
 [de Levie, R., 1963、de Levie, R., 1964、Itagaki, M. et al., 2010、
 板垣、2011 を著者改変]

第3章 SCGの炭化挙動と細孔構造

3.1. 緒言

第1章でも述べたように、炭および活性炭の細孔構造は、原料への依存性が高い。SCGの炭化挙動と、得られる炭の特徴を把握することは、技術開発への展開にとって重要である。

吸着材料の性能指標として比表面積と細孔分布が挙げられるが、通常は賦活処理によって細孔形成を促し、比表面積の増加や細孔分布の調整を行う。もし、独立した賦活処理を用いなくても、比表面積の増加や細孔分布の制御ができれば、製造工程が簡便になり、より低コストで吸着炭が作製できる。川崎らは、SCGにマイクロ波を照射することで炭化し、亜硝酸性窒素の吸着材料として用いている [川崎ら, 2004]。また石橋らは、自燃式のロータリーキルンによってSCGから多孔質な炭を作製し、それが優れた脱臭および脱色性能を有することを報告している [石橋ら, 2001]。

以上の背景から、本章ではSCGを炭化し、得られたSCG炭の細孔構造を評価することで、SCGの炭化挙動に関する基礎的な情報を得ることを目的とした。

3.2. 実験方法

3.2.1. SCG炭の作製

炭素原料として飲料工場から排出されるSCGを用いた。SCGは、含水率60~70 wt%の細かい粒状であった。これを105℃で12時間以上乾燥し、篩で0.5~2 mmの粒度に揃えた。約5 gのSCGをアルミナ製のつぼに入れ、高温真空炉SBA-2035 (株式会社モトヤマ)の中央に設置した。炉内を真空引き後、窒素で置換し、2 L/minの窒素気流下で炭化した。炭化温度は500~1100℃の範囲を100℃ごととし、昇温速度は10℃/min、保持時間は1時間とした。窒素気流下で室温付近まで冷却後、デシケータに保管した。得られたSCG炭の質量を炭化前のSCG質量(絶乾)で除することで炭化収率を算出した。

3.2.2. SCG炭のマクロ構造と細孔構造評価

走査電子顕微鏡TM-1000 (株式会社日立ハイテクノロジーズ)を用いて、加速電圧15 kVでSCG炭のマクロ構造を観察した。比表面積については、FLOWSORBII2300 (株式会社島津製作所)を用いて、窒素24%-ヘリウム76%の混合ガスの液体窒素温度での窒素吸着を行い、BET1点法により比表面積を算出した。また、ガス吸着測定装置BELSORP-max (マイクロトラック・ベル株式会社)を用いて、-196℃における窒素吸着等温線を測定し、BJH解析およびNLDFT解析 [Lastoskie, C. *et al.*, 1993a, Lastoskie, C. *et al.*, 1993b, Olivier, P. J., 1995]によって細孔分布を得た。さらに小さな細孔についての評価を行うため、15℃における二酸化炭素吸着等温線を測定し、DA法 [Bering, P. B. *et al.*, 1966]によって細孔容積を求めた。

3.3. 結果と考察

図 3-1 に 500~1100 °C炭化により作製した SCG 炭の窒素吸着等温線を示す。炭化温度 500 °Cおよび 700 °Cではほとんど吸着を示さなかったが、800 °C以上では炭化温度の上昇とともに吸着量が増大した。このことは、700 °Cを超えると比表面積が上昇することを示唆している。

図 3-2 に各炭化温度による試料の炭化収率と比表面積を示す。炭化温度が上昇するにつれて、炭化収率は低下した。比表面積については、炭化温度が 700 °Cを超えると急激に増加し、その後、温度の上昇とともに単調に増加し、1100 °Cで 461 m²/g の比表面積が得られた。照井らは、SCG を 450~650 °Cで炭化すると、タール状の液体が溜まり、炭表面の細孔を塞ぐと報告している [照井ら、2000]。本実験においても、700 °C以下の比表面積が低いのは、タールが SCG 炭表面の細孔を塞いだためと考えられる。一方、700 °C以上で比表面積が急激に増加するのは、何らかの賦活作用による可能性がある。自己分解ガスや炉内部のパッキング材が吸収していた空気により SCG 表面が賦活され、タールで埋まっていた細孔が露出した可能性がある [Yamashita, R. *et al.*, 2009]。照井らは、昇温速度が SCG 炭の比表面積に与える影響について検討しており、800 °Cの炭化において、昇温速度が 32 °C/min では 560 m²/g、192 °C/min では 680 m²/g となることを報告している [照井ら、2004]。本実験では、800 °Cで炭化した SCG 炭は、175 m²/g と既往の文献より低い比表面積を示したが、昇温速度が 10 °C/min と遅く、発生したタールによって細孔が塞がれてしまったことが要因と考えられた。すなわち、昇温速度が遅いとタールが炭化する時間が十分にあり、固定炭素となって細孔を塞いだ状態となる。このことから、昇温速度を速くすることで、タールが炭化されて細孔を覆う前に、ガスとして除去することができる可能性がある。

原料 SCG および各炭化温度で炭化した SCG 炭の SEM 画像を図 3-3 に示す。SCG の状態では、コーヒー豆の組織構造の中に有機物が詰まっている様子が観察されたが、炭化温度が上昇するにつれ、有機物は分解・揮発し、固定炭素分のみが残っていく様子が確認された。また、炭化温度が高いほど組織構造の壁が薄くなっていくことが分かった。これらの変化が収率の低下として現れている。

また、図 3-1 では炭化温度が上がるにつれ、中相対圧 (p/p_0 が 0.2~0.8 の範囲) での吸着量の傾きが大きくなった。これは、炭化温度が上がるとメソ孔が発達していることを示唆している。窒素吸着等温線を基に BJH 法によって解析したメソ孔分布を図 3-4 に示す。800 °C から 900 °Cにかけて 10 nm 以下の細孔の発達が見られた。また、図 3-1 で読みとれたとおり、1100 °Cでは 10 nm 以上の大きな細孔が顕著に発達していることが観測された。

NLDFT 法によりミクロ孔からマクロ孔までの分布を解析したところ、1 nm 以下の小さなミクロ孔が 800 °Cから 900 °Cにかけて発達し、1100 °Cでは減少していた。一方、1100 °Cでは 1 nm より大きなサイズの細孔が発達することが分かった (図 3-5)。

二酸化炭素吸着では窒素吸着と異なり、炭化温度 500 °Cおよび 700 °Cにおいても二酸化炭素の吸着が確認できた (図 3-6)。二酸化炭素吸着測定においては、15 °Cという高い吸着

温度のため、二酸化炭素分子が小さな細孔にも侵入可能な運動エネルギーを有していることから、極微小な細孔の評価が可能となる [秋友ら、2006]。二酸化炭素吸着量は 500 °C から 800 °C まで増大し、それより高温で炭化した場合には減少した。

図 3-7 に各炭化温度の窒素吸着等温線および二酸化炭素吸着等温線に DA 法を適用して算出した細孔容積を示す。窒素吸着等温線から算出した細孔容積は 0.4 から 3 nm の細孔によるものを示し、二酸化炭素吸着等温線から算出した細孔容積は 0.31 から 0.7 nm の細孔に起因する。窒素吸着においては 700 °C より高温の炭化で細孔容積が上昇したが、二酸化炭素吸着においては 800 °C まで細孔容積が上昇し、それ以上の炭化温度では減少した。これらのことから、SCG を炭化すると 800 °C までは 0.31 から 0.7 nm の小さなマイクロ孔が発達し、800 °C より高温ではこれらの細孔が拡大し 0.4 から 3 nm の大きな細孔が形成されることが分かった。

3.4. 結言

SCG の炭化挙動を明らかにするため、様々な温度で炭化を行い、各炭の細孔構造を評価した。比表面積は、700 °C を境にそれ以上の温度で炭化すると増加した。SEM によるマクロ構造の観察では、炭化温度が高くなるにつれ、SCG の組織中に充填されている有機物が熱分解し、固定炭素として細胞壁が残存していく様子が確認できた。ガス吸着測定による細孔構造評価では、700~800 °C より低い炭化温度では窒素分子が吸着できないほど小さな細孔が形成され、それ以上の温度では窒素分子が吸着可能な細孔が形成されることが分かった。炭化温度が上がるにつれ、より大きな細孔が形成されることも明らかとなった。しかし、1100 °C で炭化しても比表面積はわずか 461 m²/g 程度に過ぎず、炭化のみによって比表面積を活性炭レベル (>1000 m²/g) まで上昇させることは困難であり、比表面積を増大させるには賦活処理が必要と考えられた。

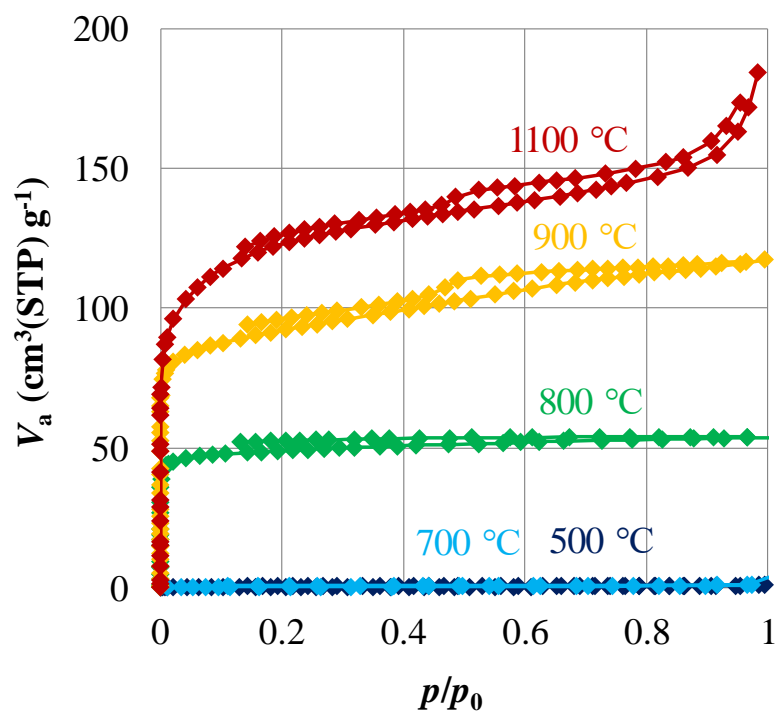


図 3-1 各炭化温度で作製した SCG 炭の窒素吸着等温線

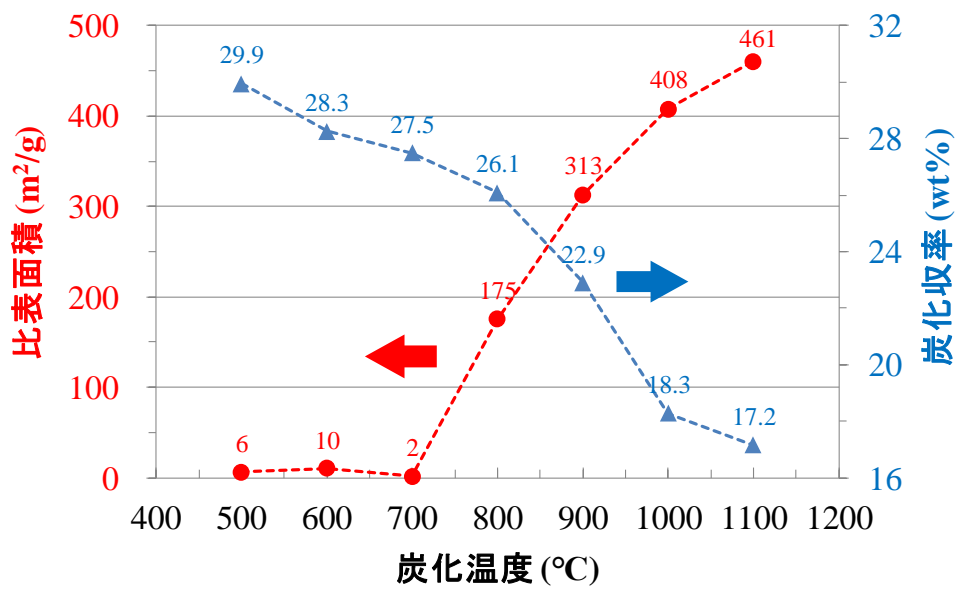
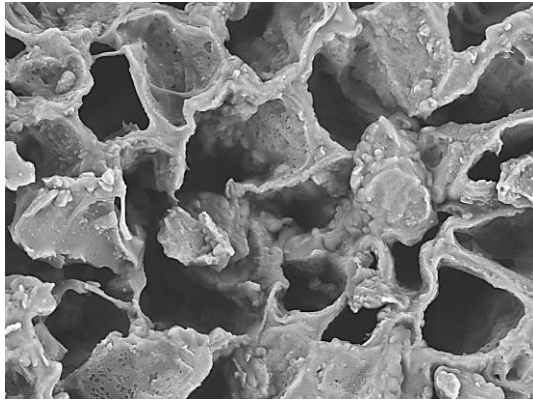
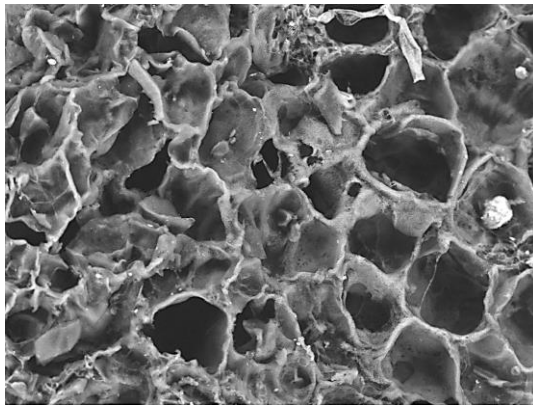


図 3-2 炭化温度を変えて作製した SCG 炭の炭化収率と比表面積

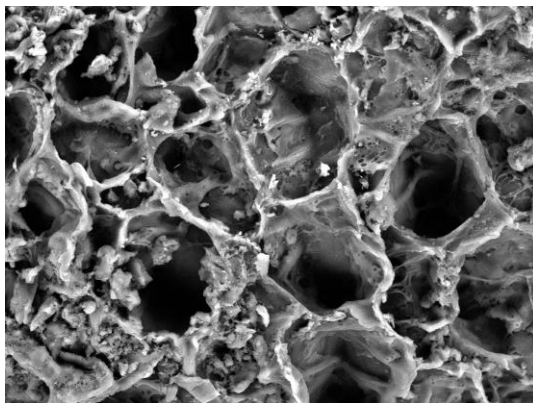
原料SCG



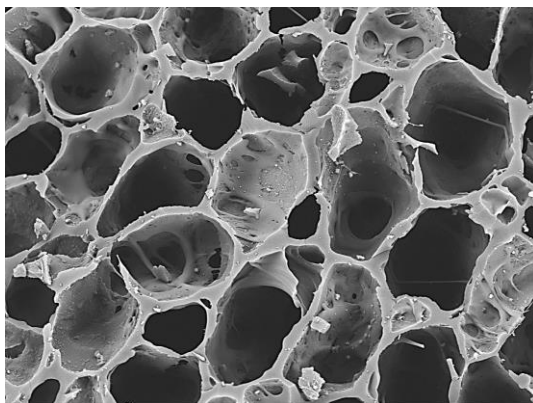
500 °C



900 °C



1100 °C



20 μm

図 3-3 原料 SCG および各炭化温度における SCG 炭の SEM 画像

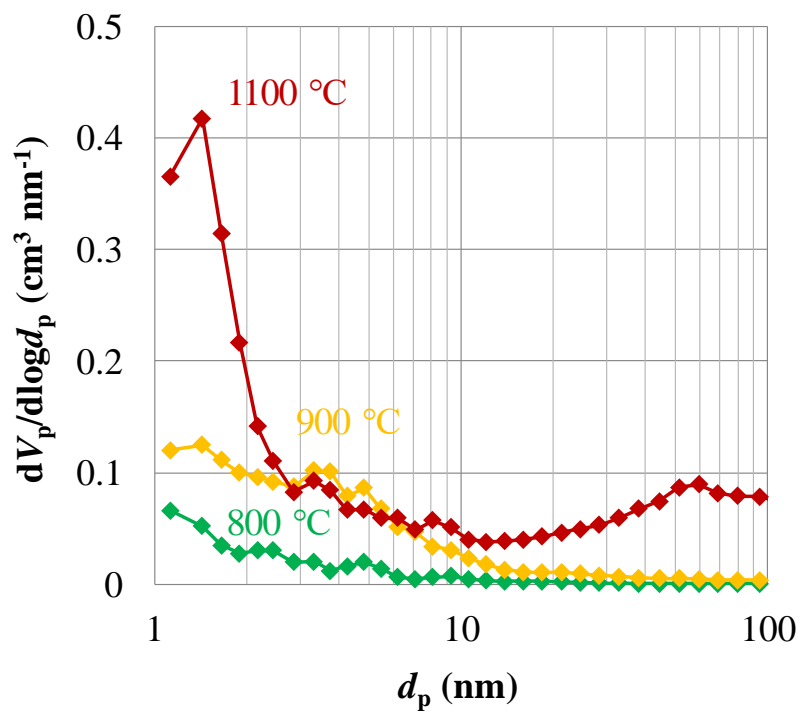


図 3-4 BJH 法により解析した各炭化温度で作製した SCG 炭の細孔分布

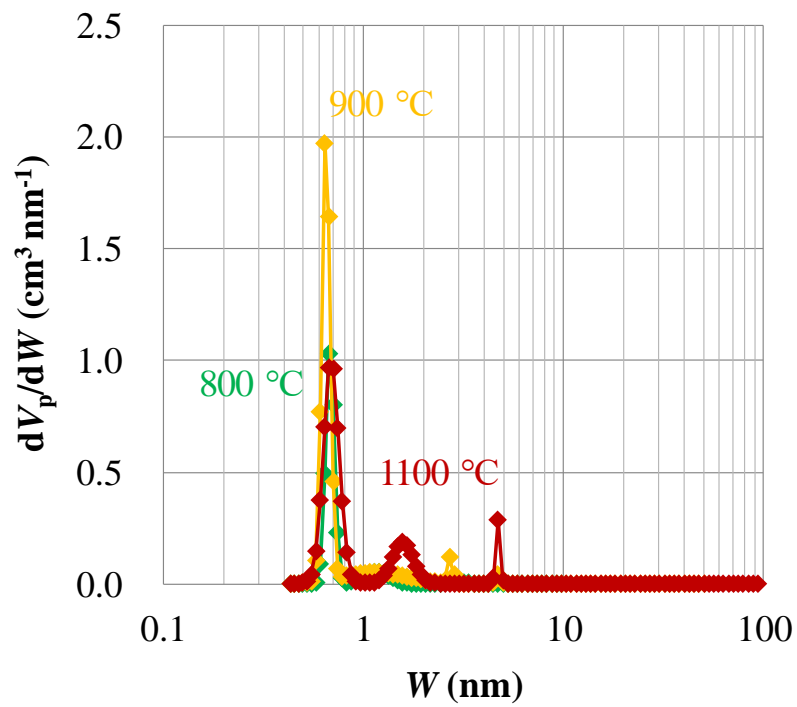


図 3-5 NLDFT 法により解析した各炭化温度で作製した SCG 炭の細孔分布

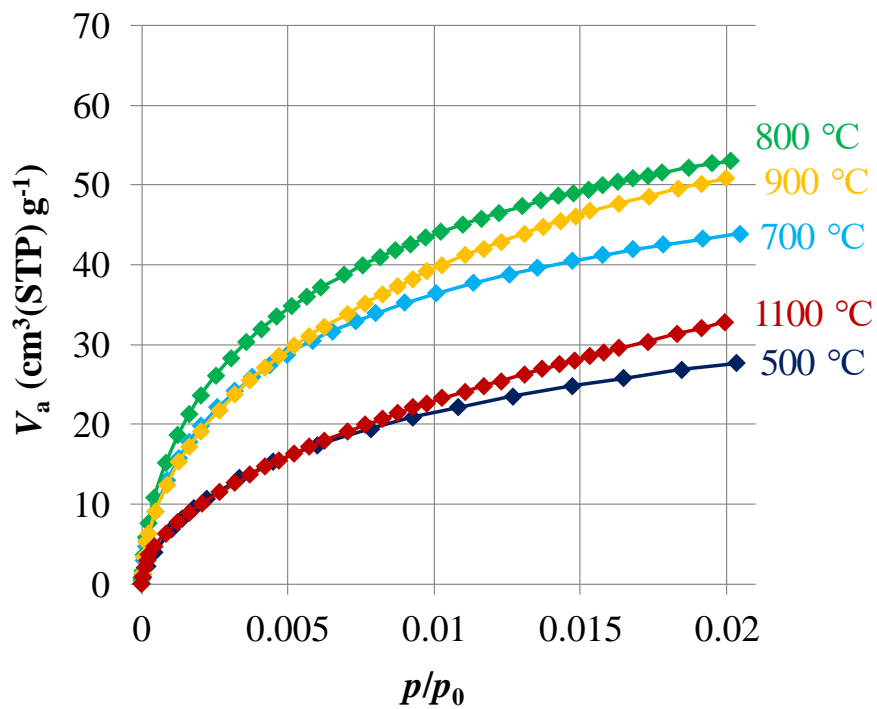


図 3-6 各炭化温度で作製した SCG 炭の二酸化炭素吸着等温線

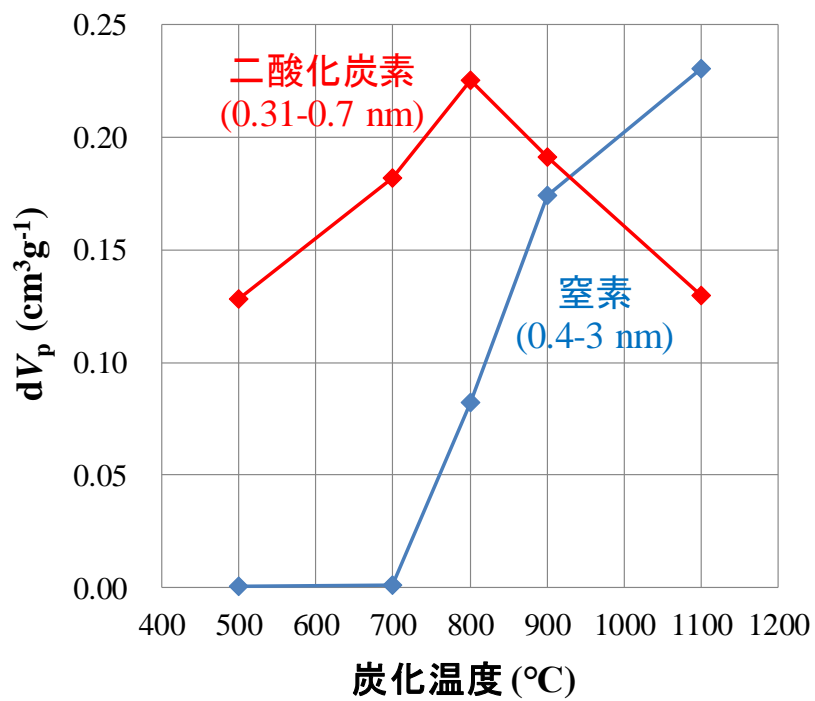


図 3-7 DA 法を用いて算出した各炭化温度における SCG 炭の細孔容積

第4章 賦活処理による SCG の活性炭化


4.1. 緒言

第3章では、SCG を原料に用いた場合、炭化のみでは比表面積が低く、活性炭レベルの比表面積を達成するには、賦活処理が必要と考えられた。第1章で述べたように賦活にはガス賦活と薬品賦活があり、それぞれ水蒸気賦活、KOH 賦活が代表的な賦活方法となっている。これらはバイオマスを原料とした炭にも適用可能であり、例として、伊藤らは、水蒸気賦活を用いて、ヒノキ木部から活性炭を作製し、800 °C以上の賦活温度で比表面積が大幅に上昇することを報告しており、最大 1,100 m²/g 程度の比表面積を達成している [伊藤ら、2007a、伊藤ら、2007b]。林らはビール粕から KOH 賦活によって高比表面積活性炭を作製している。KOH 含浸比（乾燥ビール粕質量に対する KOH 質量の比）を2に調製し、800 °Cで60分間の賦活を行った時に、2,500 m²/g 近くの比表面積が得られている [林ら、2000a]。SCG についても KOH 賦活が試みられており、2,000 m²/g を超える比表面積が得られることが報告されている [Evans, B. J. M. *et al.*, 1999]。SCG は、第1章にも述べたように 1.6 wt% の灰分を含み、ガス賦活を手段とした場合には、収率低下に伴って濃縮される灰分の除去によって、さらなる比表面積の上昇が可能と考えられる。福本らは、成形不良品となったフェノール樹脂廃材を炭化・水蒸気賦活した後、添加されている無機分を塩酸で除去することで、1,120 m²/g の比表面積を得ている [福本ら、1999]。SCG に関しても、水蒸気賦活を適用することによって、1,000 m²/g 以上の比表面積が得られている [Nakagawa, K. *et al.*, 2001]。

本章では、水蒸気賦活と KOH 賦活を用いて、賦活時間や KOH 含浸比を最適化することで SCG 炭の比表面積を増大させ、高比表面積活性炭を得ることを目的とした。また、各賦活方法で条件を振った時に、SCG 活性炭の細孔構造がどのように変化するかを明らかにした。

4.2. 実験方法

4.2.1. 水蒸気賦活

3.2.1 と同様の手順で SCG を乾燥、分級した。SCG 約 50 g をアルミナ製のつぼに入れ、電気炉 FUH622PA (アドバンテック東洋株式会社) の中央に2つ (50 g×2) 設置した。2 L/min の窒素気流下において、10 °C/min で 500 °Cまで昇温し、1時間の炭化を行った。窒素気流下で室温付近まで冷却後、デシケータに保管した。得られた SCG 炭の質量を投入した SCG の質量 (絶乾) で除することで炭化収率を算出した。SCG 炭約 2 g をアルミナ製角皿に薄く広げ、 図 4-1 に示す水蒸気賦活システムの管状炉 KTF453N1 (光洋サーモシステム株式会社) の中央に設置した。5 L/min の窒素気流下で、10 °C/min で 800 °Cの賦活温度まで昇温し、賦活温度に達したところで、1 ml/min の水を炉の入り口側に設置したもう一つのアルミナ製角皿に送り込んだ。送り込まれた水は、加熱された角皿上で気化し、窒素により炉内部に運ばれ、炉内中央に設置した SCG 炭と反応し、賦活が起こる。賦活時間を変えて様々な活性

炭を作製した。得られた活性炭の質量を投入した SCG 炭の質量で除することで賦活収率を算出した。また、炭化収率に賦活収率を乗じて 100 で除することで、最終的な収率（今後、単に収率と示す）を算出した。

4.2.2. KOH 賦活

3.2.1 と同様の手順で SCG を乾燥、分級した。SCG 約 5 g を 100 ml の KOH 水溶液が入ったビーカーに浸漬し、30 分間攪拌した。KOH 水溶液の濃度は 0.5~4.5 M の範囲を 0.5 M ごとに調製した。KOH を含浸後、余剰の KOH 水溶液を除去するため、吸引ろ過を行った。その後、105 °C で 12 時間以上乾燥した。乾燥後の各サンプルについて、ICP 発光分光分析装置 Optima 3300DV（株式会社パーキンエルマージャパン）を用いて、含有カリウム量を測定し、KOH 量に換算した。KOH 含浸 SCG をアルミナ製のつぼに入れ、高温真空炉 SBA-2035（株式会社モトヤマ）の中央に設置した。炉内を真空引き後、窒素で置換し、2 L/min の窒素気流下で炭化および KOH 賦活を行い、活性炭を作製した。賦活温度は 800 °C とし、昇温速度は 10 °C/min、保持時間は 1 時間とした。窒素気流下で室温付近まで冷却後、2 M の塩酸で中和し蒸留水でよく洗浄した。105 °C で 12 時間以上乾燥後、デシケータ内に保管した。得られた活性炭の質量を SCG 質量（絶乾）で除することで収率を算出した。

4.2.3. 活性炭のマクロ構造観察と細孔構造評価

走査電子顕微鏡 TM-1000（株式会社日立ハイテクノロジーズ）を用いて、加速電圧 15 kV で活性炭のマクロ構造を観察した。比表面積については、FLOWSORBII2300（株式会社島津製作所）を用いて、窒素 24 %-ヘリウム 76 % の混合ガスの液体窒素温度での窒素吸着を行い、BET1 点法により比表面積を算出した。また、水蒸気賦活活性炭については、ガス吸着測定装置 BELSORP-max（マイクロトラック・ベル株式会社）を用いて、-196°C における窒素吸着等温線を測定し、BJH 解析および HK 解析によって細孔分布を得た。KOH 賦活活性炭についてはガス吸着測定装置 AUTOSORB IQ（カンタクロム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社）を用いて、-196°C における窒素吸着等温線を測定し、QSDFT 解析 [Neimark, V. A. *et al.*, 2009] によって細孔分布を得た。

4.3. 結果と考察

水蒸気賦活によって得られた SCG 活性炭は粒状であった。KOH 賦活においては、0.5 M は粒状を維持していたものの、1~4.5 M では粒状形状は消失し、溶けた後に発泡したような形状であった（図 4-2）。

図 4-3 に走査電子顕微鏡像を示す。水蒸気賦活では、コーヒー豆の解剖的組織構造を維持していた（図 4-3(a)）。KOH 賦活に関しては、0.5 M においてはコーヒー豆の組織構造を維持しているが（図 4-3(b)）、細胞壁は水蒸気賦活に比べ、薄くなっている様子が確認された。細胞壁を構成する炭素は KOH 賦活の過程でかなり消費されているようであった。KOH 賦

活の 4.5 M では、コーヒー豆の組織構造は崩れ (図 4-3(c))、1 μm 以下の微細な孔が多数空いている様子が観察され、KOH 賦活が著しく進行していると考えられた。

水蒸気賦活および KOH 賦活によって得られた活性炭の収率と BET1 点法により得られた比表面積を図 4-4 に示す。水蒸気賦活に関しては、賦活時間が長くなるとともに、収率は低下し、比表面積は増加した。60 分の賦活により 1,395 m^2/g の高比表面積を得ることができたが、収率は 4.5 wt% まで低下した。収率と比表面積のバランスを考えると 40~50 分程度の賦活時間が適すると考えられた。KOH 賦活に関しては、KOH 溶液濃度の上昇とともに収率は低下し、比表面積は増加した。比表面積の上昇に対する収率の低下は緩やかであった。比表面積は低 KOH 濃度から急激に増加し、2 M を超えた辺りから緩やかに上昇するようになった。結果として 4.5 M で 2,549 m^2/g の高比表面積を得ることができた。今回の実験では、賦活温度を 800 $^{\circ}\text{C}$ としているため、KOH 賦活による反応は第 1 章に示した反応式(1-7)まで進行していると考えられる。賦活を十分に進めたことによって高い比表面積を達成できたと考えられる。表 4-1 に ICP 発光分析の結果を示す。KOH 含浸比は、SCG の質量を 1 とした時の KOH 質量であるが、4.5 M においても 0.56 という低い値であった。通常、KOH 賦活を行うときは、原料に対して 3~4 倍質量の KOH を固体状態で混合することが多い [坂崎ら、2010、Dobashi, A. *et al.*, 2015]。今回このような低い含浸比で高い比表面積が達成できたのは、水溶液にして KOH を含浸した後に余分な KOH を吸引ろ過によって除去し、必要量の KOH のみを SCG 内に効率的に分散できたためと考えられる。

図 4-5 に 40 分および 50 分の水蒸気賦活により作製した SCG 活性炭 (それぞれ H40、H50 と表記) の細孔構造評価の結果を示す。窒素吸着等温線は、低相対圧で窒素吸着量が急激に立ち上がり、中相対圧ではなだらかに上昇する形を示し、IUPAC 分類上では IV 型等温線と考えられた (図 4-5(a))。低相対圧の立ち上がりからマイクロ孔の発達、中相対圧での吸着量の上昇からメソ孔の発達が示唆された。賦活時間が長いほど吸着量は増大しており、細孔がより発達していることが分かった。BJH 法によって解析したメソ孔分布には、H40、H50 ともに細孔直径 4~5 nm にピークが存在し、メソ孔が非常に発達していることが分かった (図 4-5(b))。また、賦活時間が長くなると細孔径ピーク強度も上昇した。水蒸気賦活 SCG 活性炭では 4~5 nm のメソ孔が顕著に発達することがわかった。図 4-5(c)に、HK 法によって解析したマイクロ孔分布を示す。特に目立ったピークは確認できなかったが、0.5 nm 付近の細孔が最も発達していることが分かった。

図 4-6 に KOH 賦活 SCG 活性炭の細孔構造評価の結果を示す。窒素吸着等温線に関しては、低相対圧で吸着量の急激な立ち上がりが見られ、中相対圧ではほぼ平坦な形を示した。これは IUPAC 分類上の I 型等温線 (第 2 章の図 2-1) に対応する (図 4-6(a))。2 M および 4.5 M では初期の立ち上がりが非常に大きく、400 $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 付近まで吸着量が達していたことから、マイクロ孔が非常に多く形成されていることが示唆された。また、初期の立ち上がりから中相対圧の移り変わりの曲線形状が、2 M より 4.5 M の方が緩やかであり、様々な細孔径のマイクロ孔が発達していることを示唆していた。図 4-6(b)に QSDFT 法によって解析した細

孔分布を示す。横軸は対数表示である。マイクロ孔領域で 0.7 nm と 1 nm 付近にピークが観測され、0.5 M から 2 M にかけて、これらのピークが高くなった。2 M から 4.5 M の間では、0.7 nm 付近の細孔がわずかに減少し、1 nm 付近の細孔が発達した。また、ピークはわずかに大きい細孔径にシフトしており、KOH 濃度が高くなるとマイクロ孔径が拡大することがわかった。林らは、ビール粕を KOH 賦活した結果について、炭化温度が高いほど（特に 800°C 以上）、また KOH 濃度が高いほど（特に含浸比 2 以上）メソ孔が多く生成すると報告している [林ら、2000a]。今回の条件では、メソ孔を生成するまでには至らなかったが、多様な細孔径のマイクロ孔の発達が確認された。

4.4. 結言

SCG 炭の比表面積を上昇させるため、水蒸気賦活および KOH 賦活を試みた。水蒸気賦活により作製した SCG 活性炭は、60 分の賦活により最大 1,395 m²/g の比表面積を得ることができたが、収率が 4.5 wt% とかなり低くなってしまったため、賦活時間は 50 分（比表面積 1,362 m²/g、収率 8.7 wt%）もしくは 40 分（比表面積 1,193 m²/g、収率 10.7 wt%）が望ましいと考えられた。また、細孔構造はマイクロ孔とメソ孔を含んでおり、特に 4~5 nm のメソ孔が顕著に発達することが分かった。一方、KOH 賦活により作製した SCG 活性炭は、KOH 濃度が 2 M まで急激に比表面積が増加し、それ以降は緩やかに比表面積が上昇した。2 M で比表面積 2,263 m²/g、収率 12.3 wt%、4.5 M で比表面積 2,549 m²/g、収率 10.0 wt% という結果が得られ、大幅に比表面積が上昇した。細孔構造は、マイクロ孔がメインであり、KOH 濃度が高い方が、広い範囲のマイクロ孔が発達することが分かった。いずれの賦活方法においても大きな比表面積が得られ、それぞれ特徴的な細孔構造を有していた。これらの賦活方法によって作製した SCG 活性炭は、EDLC 電極として十分に性能を発揮できると考えられた。

表 4-1 ICP 発光分光分析により測定された KOH 含浸 SCG 中のカリウム量と推定された KOH 含浸比

サンプル	K含有量 (wt%)	KOH換算含浸比
未処理SCG	0.4	-
0.5 M KOH含浸SCG	7.6	0.12
2.0 M KOH含浸SCG	17.4	0.33
4.5 M KOH含浸SCG	24.9	0.56

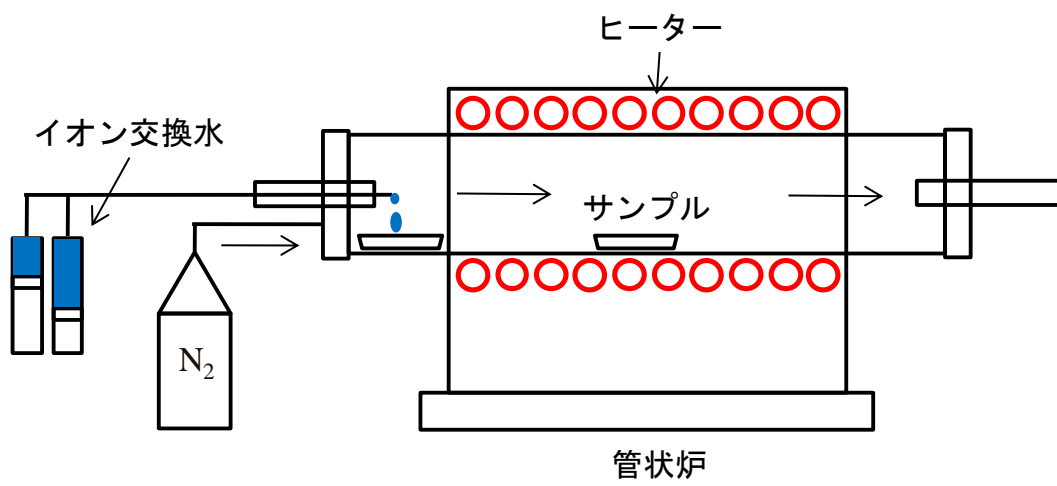


図4-1 水蒸気賦活システムの概要

KOH含浸SCG



炭化
➡

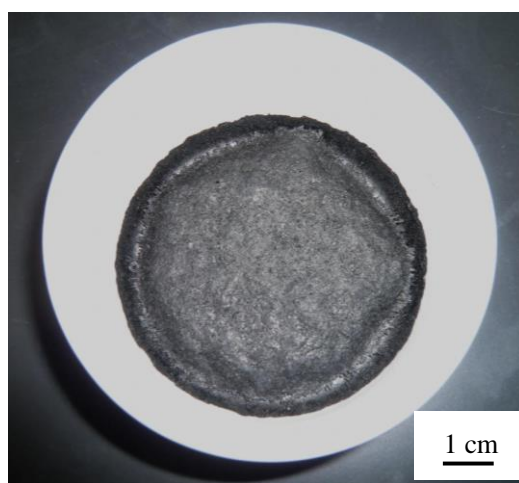


図 4-2 KOH 賦活によって作製した SCG 活性炭の外観
(写真は 2 K の KOH を用いている)

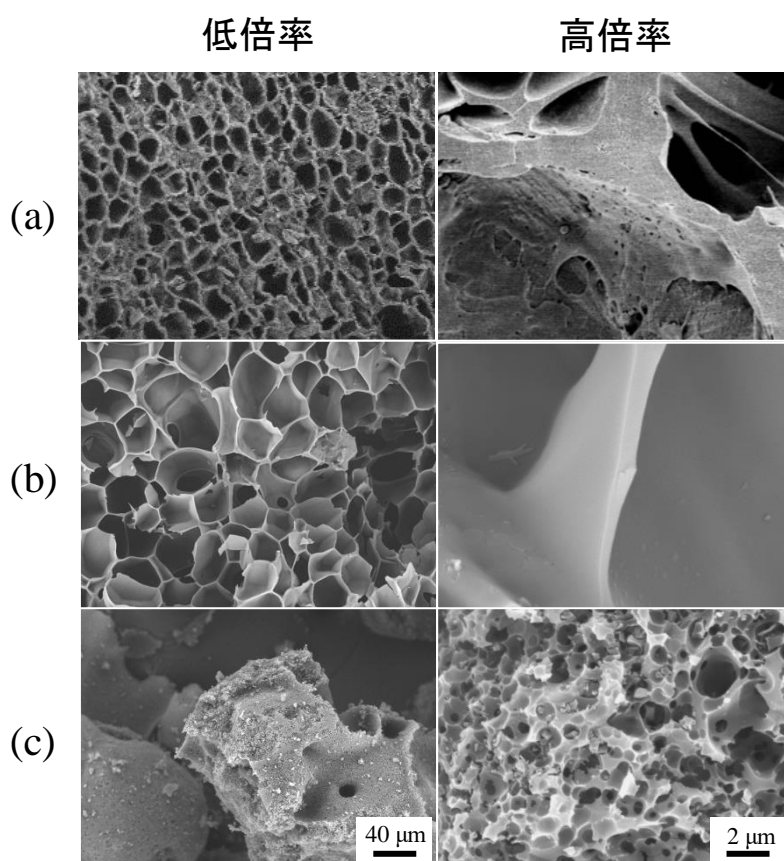


図 4-3 作製した各活性炭の SEM 画像

(a) 水蒸気賦活 (50 分)

(b) KOH 賦活 (0.5 M)

(c) KOH 賦活 (4.5 M)

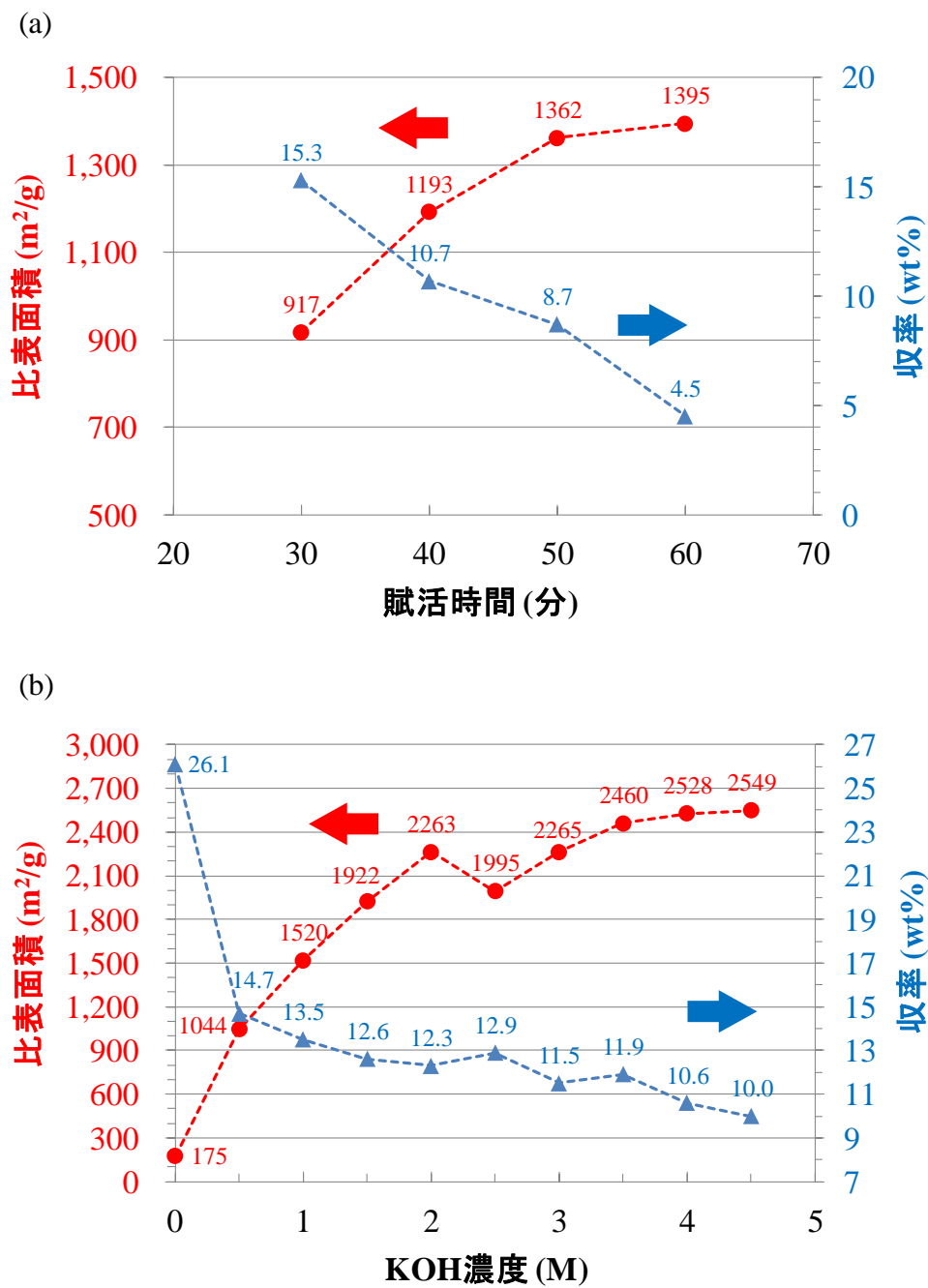


図 4-4 各活性炭の収率と比表面積
 (a) 水蒸気賦活
 (b) KOH 賦活

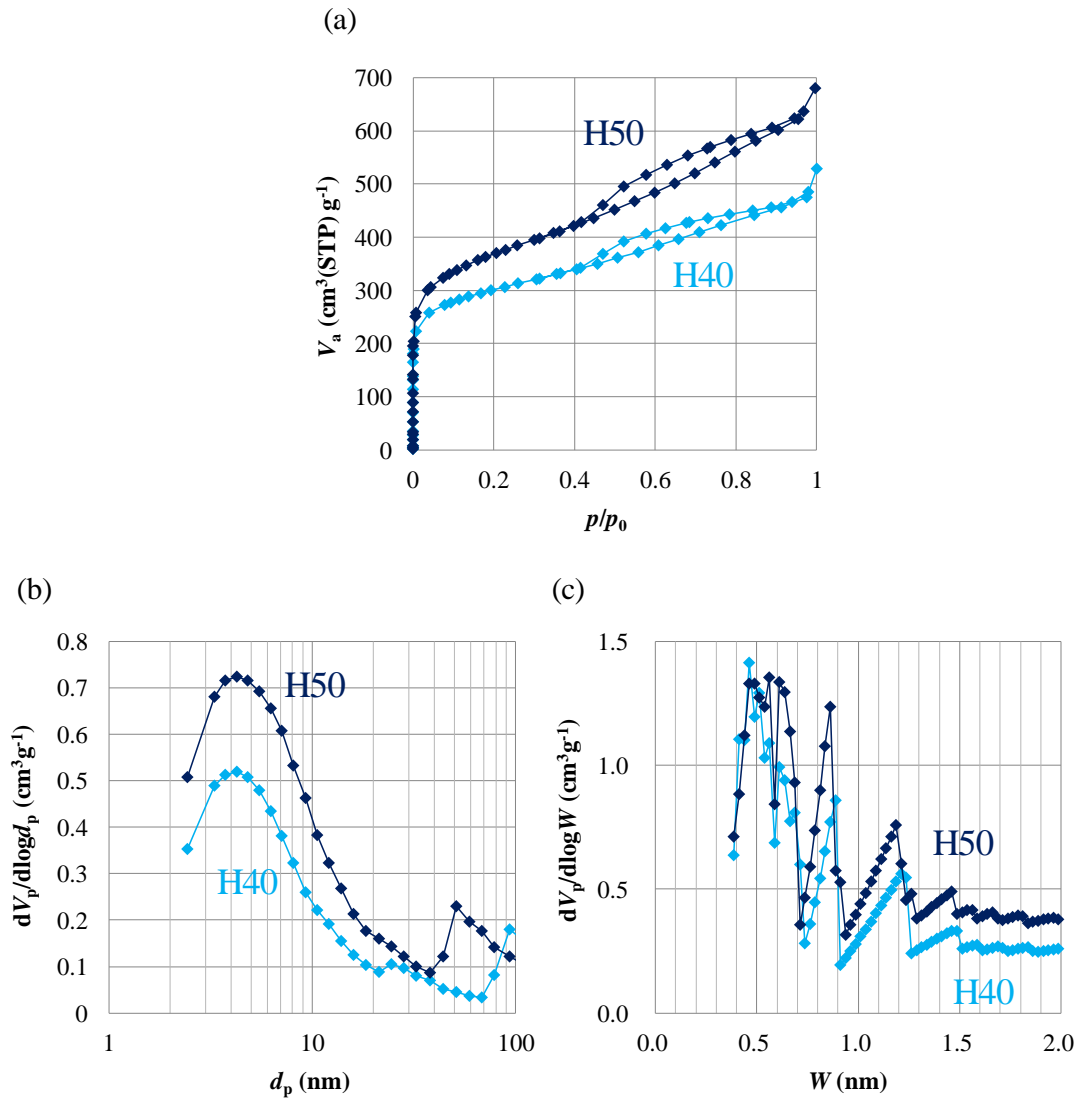


図 4-5 水蒸気賦活 SCG 活性炭の細孔構造評価の結果

H40 : 40 分の水蒸気賦活により作製した SCG 活性炭

H50 : 50 分の水蒸気賦活により作製した SCG 活性炭

(a) 窒素吸着等温線

(b) BJH 法によって解析したメソ孔分布

(c) HK 法によって解析したマイクロ孔分布

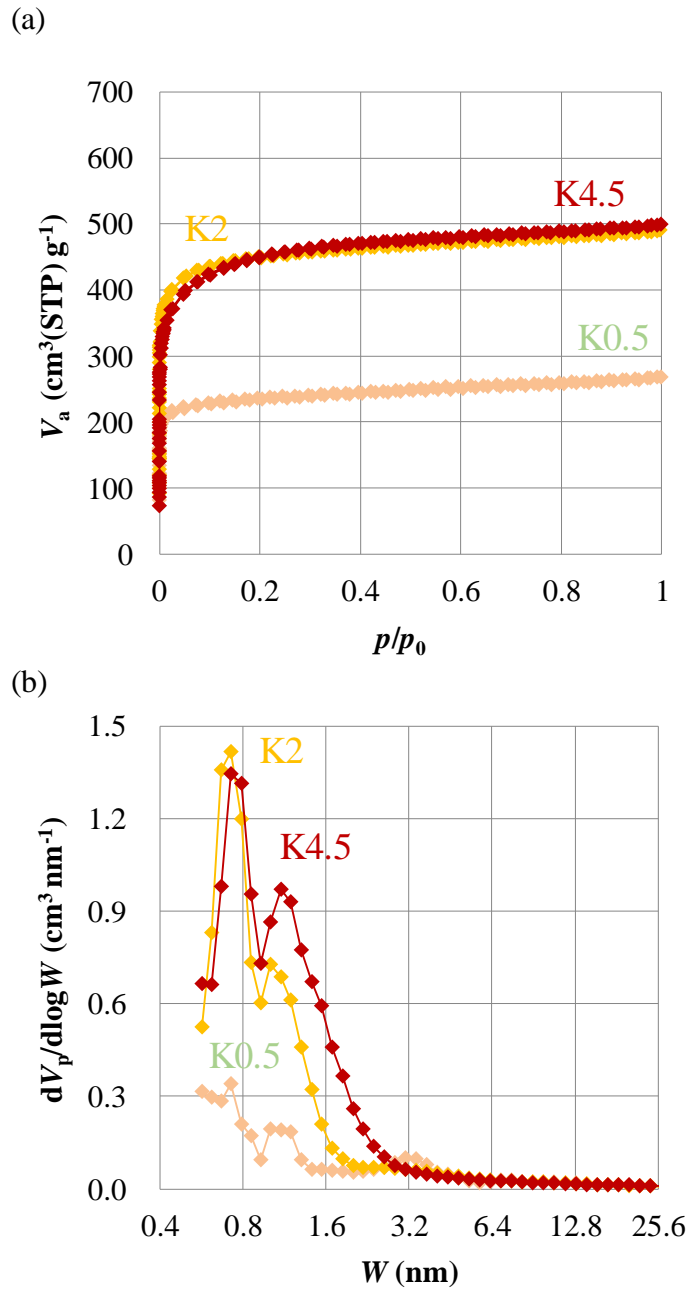


図 4-6 KOH 賦活 SCG 活性炭の細孔構造評価の結果

K0.5 : 0.5 M の KOH を含浸して作製した KOH 賦活 SCG 活性炭

K2 : 2 M の KOH を含浸して作製した KOH 賦活 SCG 活性炭

K4.5 : 4.5 M の KOH を含浸して作製した KOH 賦活 SCG 活性炭

(a) 窒素吸着等温線

(b) QSDFT 法によるミクロ孔からメソ孔にかけての細孔分布

第5章 SCG 活性炭の EDLC 特性

5.1. 緒言

第4章では、SCG 炭に水蒸気賦活または KOH 賦活を施すことで、大きな比表面積を有する SCG 活性炭が得られることが分かった。また、細孔分布解析により、水蒸気賦活では 4 ~5 nm のメソ孔が顕著に発達し、KOH 賦活では様々な細孔径のマイクロ孔が発達することが分かった。

第1章で述べたように、EDLC の蓄電能力は、電極である活性炭の比表面積に大きく依存する。また、急速な充放電を行う時は、電解液中のイオンが細孔内へ容易に出入りできるような細孔径が好ましい。王らは、EDLC 電極として用いた活性炭のマイクロ孔およびメソ孔の蓄電性能への寄与を報告しており、電極質量当たりの電流が 100 mA/g の時は、マイクロ孔活性炭およびメソ孔活性炭ともに比表面積に比例した容量を示すが、1000 mA/g の充放電では、メソ孔活性炭の方が比表面積増加に対する容量増加が大きくなるとしている [王ら、2009]。このことは、急速な充放電の場合、マイクロ孔を発達させて比表面積を増やしても、実際に有効に使われる表面は少なくなることを示している。SCG 活性炭では、水蒸気賦活ではメソ孔が発達し、KOH 賦活においても比較的大きなマイクロ孔が発達していたことから、これらの特徴的な細孔分布と大きな比表面積により、急速充放電においても高い蓄電性能を発揮できる可能性がある。

本章では、水蒸気賦活および KOH 賦活により SCG 活性炭を作製し、洗浄、粉砕を経て EDLC 電極用の粉末活性炭を調製した。粉末活性炭からコイン型電極を作製し、グローブボックス内で有機系電解液を用いて電極セルを組み立て、充放電試験を行うことで EDLC 電極としての蓄電性能を評価した。

5.2. 実験方法

5.2.1. 水蒸気賦活

4.2.1 と同様の手順で水蒸気賦活活性炭を作製した。収率と比表面積のバランスを考え、賦活時間は 40 分および 50 分とし（それぞれ H40、H50 と表記する）、EDLC 作製に必要な量を得るため操作を複数回繰り返した。灰分を除去するため、作製した活性炭は 2 M の塩酸で洗浄し、蒸留水でよくすすいだ。105 °C で 12 時間以上乾燥後、デシケーター内に保管した。

5.2.2. KOH 賦活

3.2.1 と同様の手順で SCG を乾燥、分級した。約 30 g の SCG を 560 ml の KOH 水溶液に浸漬し、30 分間攪拌した。KOH 水溶液の濃度は、2 M および 5 M とした（それぞれ K2、K5 と表記する）。含浸後、余分な KOH 水溶液を除去するため、吸引ろ過を行い、105 °C で 12 時間以上乾燥した。乾燥後、サンプルをアルミナ製のつぼに入れ、高温真空炉 SBA-2035（株式会社モトヤマ）の中央に設置した。炉内を真空引き後、窒素で置換し、2 L/min の窒

素気流下で炭化および KOH 賦活を行い、活性炭を作製した。賦活温度は 800 °C とし、昇温速度は 10 °C/min、保持時間は 1 時間とした。窒素気流下で室温付近まで冷却後、2 M の塩酸で中和し蒸留水でよく洗浄した。105 °C で 12 時間以上乾燥後、デシケータ内に保管した。

5.2.3. 活性炭の粉砕と粒度分布測定

水蒸気賦活活性炭については遊星ボールミル P-7 (フリッチュ・ジャパン株式会社)、KOH 賦活活性炭については遊星ボールミル P-5 (フリッチュ・ジャパン株式会社) を用いて、平均粒径が 10 μm 以下になるよう粉砕し、粒度分布測定装置 LA-910 (株式会社堀場製作所) により粒度分布を測定した。比較として、EDLC の研究において、よく対照とされるフェノール樹脂由来の KOH 賦活活性炭 MSP-20 (関西熱化学株式会社) を用いた。

5.2.4. 細孔構造評価

水蒸気賦活活性炭についてはガス吸着測定機 BELSORP-max (マイクロトラック・ベル株式会社)、KOH 賦活活性炭についてはガス吸着測定機 BELSORP 18-PLUS (マイクロトラック・ベル株式会社) を用いて、液体窒素温度での窒素吸着等温線を測定した。t-plot [Lippens, C. B. *et al.*, 1965] により全比表面積 (S_{total}) および外部比表面積 (S_{ext}) を求め、全比表面積から外部比表面積を差し引くことでマイクロ孔比表面積 (S_{mic}) を算出した。マイクロ孔領域は HK 法、メソ孔領域は BJH 法によって細孔分布を求めた。

5.2.5. EDLC 電極の作製

活性炭 : カーボンブラック (CB) : ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を 8 : 1 : 1 の質量比で乳鉢に入れ、少量のエタノールを加えてよく混練した。次に、超小型卓上熱ロールプレス機 HSMNRP-1 (宝泉株式会社) を用いて、100 μm の厚さになるまで圧延し電極シートを作製した。電極シートを 12 時間以上デシケータで保管後、直径 15.95 mm (面積約 2 cm^2) の円形状に打ち抜き、真空中 300 °C で 5 時間の熱処理を行った。熱処理後、電極を取出し、質量および厚さを測定した。電極をグローブボックス内で電解液に浸し、減圧とパージを繰り返すことで電解液をよく含浸させた。電解液には、トリエチルアンモニウム-テトラフルオロボーレート (TEMABF₄) の塩をプロピレンカーボネート (PC) に溶解し 1 M に調製したもの (以下、TEMAB₄/PC と表記する) を用いた。含浸後、グローブボックス内でコイン型二極式電極セル (宝泉株式会社) を組立てた。

5.2.6. EDLC 特性の評価

電気化学測定システム HZ-3000 (北斗電工株式会社) を用いて、25 °C での定電流充放電試験を行った。電圧は 0-3 V とし、電流密度 (電極単位面積あたりの電流値) は 5-150 mA/cm^2 の範囲で変化させた。放電曲線の傾きから単極の質量比容量 C (F/g) を次式により求めた [白石、2007]。

$$C = 2I \frac{\Delta t}{\Delta V} \frac{1}{m} \quad (5-1)$$

ここで、 I ：電流 (A)、 t ：時間 (s)、 V ：電圧 (V)、 m ：単極質量 (g) である。

また、得られた充放電曲線からラゴンプロットを作製した。パワー密度 P (kW/kg) およびエネルギー密度 E (Wh/kg) は次式から算出した [白石、2007]。

$$P = I \frac{(V1 + V2)}{2} \frac{1}{2m} \quad (5-2)$$

$$E = P \frac{t}{3600} \quad (5-3)$$

ここで、 I ：電流 (A)、 $V1$ ：IR ドロップ終了点の電圧 (V)、 $V2$ ：0.4×印加電圧 (すなわち 1.2 V)、 t ：時間 (s)、 m ：単極質量 (g) である。

5.3. 結果と考察

各活性炭の粒度分布測定結果を図 5-1 に示す。メジアン径は、H40、H50、K2、K5 および MSP-20 でそれぞれ 4.4、3.9、3.9、2.1、12.1 μm であった。いずれの SCG 活性炭も MSP-20 より細かい粒径となった。粒度が小さい方が好ましい電気性能が得られる [神頭ら、2008]。SCG 活性炭が細くなりやすいことは有利な特徴であり、これはコーヒー豆の組織構造が薄い壁で隔てられた多孔質構造であることに起因していると考えられる。

図 5-2 に各活性炭の窒素吸着等温線を示す。H40 と H50 はメソ孔が多く存在する IV 型の等温線形状を示し、K2、K5 および MSP-20 はマイクロ孔活性炭の特徴である I 型の等温線を示した。等温線を基に t-plot から S_{total} 、 S_{mic} 、 S_{ext} および S_{total} に対する S_{ext} の割合 (R_{ext}) が得られた (表 5-1)。H40 と H50 の S_{ext} は他の活性炭に比べて高く、 R_{ext} も高かった。これらの細孔構造は、電解質イオンが出入りしやすい構造であると言える。KOH 賦活については、MSP-20 より S_{ext} が若干大きく、また KOH の濃度が高い方がより大きくなった。 R_{ext} に関しては K5 が 2.05% と高く、MSP-20 は 0.76% と最も低かった。KOH 賦活 SCG 活性炭においても R_{ext} が高く、MSP-20 より電解質イオンが出入りしやすい構造であると考えられた。

図 5-3 に BJH 法によるメソ孔分布解析結果を示す。水蒸気賦活 SCG 活性炭は、主に 4.3 nm のメソ孔を有していた。これまでに、2 nm 以下のマイクロ孔は機能せず、2~50 nm のメソ孔が EDLC 容量の増大に有利であるという報告が数多くある。それゆえ、水蒸気賦活 SCG 活性炭の細孔特性は EDLC 容量増大に寄与できる可能性がある。KOH 賦活 SCG 活性炭には 60~70 nm 付近に小さなピークが存在しているのに対して、MSP-20 はメソ孔領域に目立ったピークは確認されなかった。メソ孔領域の細孔の発達は S_{ext} の大きさに関係している。図 5-3 では、H50、H40 が 4 nm 付近に大きなメソ孔ピークをもっており、また K5、K2 に関しても数十 nm の領域にピークが確認された。これらの大きな細孔が形成されているため、前述の t-plot から算出した S_{ext} が大きくなったと考えられる。

図 5-4 に HK 法によるマイクロ孔分布解析結果を示す。水蒸気賦活 SCG 活性炭は大きなピ

ークは確認されず、マイクロ孔の発達度は低いことが分かった。KOH 賦活 SCG 活性炭に関しては、ピーク細孔径は 0.51 nm となった。MSP-20 については 0.54 nm となり、MSP-20 が若干大きなマイクロ孔を有していたが、細孔径に大きな差は見られなかった。しかし、MSP-20 のピークは高く、非常に多くのマイクロ孔が形成されていることが分かった。これらの豊富なマイクロ孔が 2,000 m²/g 以上の比表面積を形成していると考えられる。メインピークの裾野に見られる鋸歯状の形状は、データ処理における補間によって現れるものであり、ピークとして認識するべきではない。

図 5-5 に各活性炭から作製した EDLC の 5 mA/cm² における充放電曲線をまとめた。いずれの活性炭も電圧の上昇と降下が時間に比例した理想的な EDLC の充放電挙動を示した。放電曲線から算出された単極の質量比容量を図 5-6 に示す。H40 と H50 は、低い電流密度では MSP-20 の容量に劣るが、150 mA/cm² の大電流密度においては、MSP-20 と同等の容量を示した。水蒸気賦活 SCG 活性炭は電流密度に対する容量維持率に優れていることが分かった。また K2、K5 に関しても、低電流密度の時は MSP-20 にやや劣るが、電流密度を高くすると、約 80 mA/cm² 以上では K5 の方が容量が大きくなった。また、約 125 mA/cm² 以上では K2 も MSP-20 より高い容量を示した。K2 および K5 においても高い電流密度で大きな容量が発揮されたのは、細孔の大きさだけでなく細孔の形状が影響しているのかもしれない。細孔形状についてはさらなる検証が必要であるが、同じ細孔径でも細孔の深さや細孔入口の形状が異なれば、イオンの細孔内への出入りの容易さは変化すると考えられる。

図 5-7 に各 EDLC のラゴンプロットを示す。H50 はほぼ全てのパワー密度において K2 よりも高いエネルギー密度を示しており、水蒸気賦活を使用しても KOH 賦活と同等以上の性能を得ることが可能であった。H40、H50、K2、K5 いずれも高パワー密度において MSP-20 より高いエネルギー密度を示した。Rufford らは同じように SCG から ZnCl₂ 賦活を用いて活性炭を作製し、EDLC に応用している [Rufford, E. T. *et al.*, 2009]。その報告では、比表面積 1,000 m²/g 程度で 34 Wh/kg という高エネルギー密度を達成しており、また 21.5 kW/kg の高パワー密度においても 16.5 Wh/kg を維持している。この報告における活性炭は、2 nm 以上の細孔が発達しており、メソ孔主体の活性炭であった。他の報告においても、細孔直径 2 nm 以下のマイクロ孔は有効に働かず、メソ孔 (2~50 nm) のような大きな細孔をもつ活性炭の方が容量の増加に有利であるとされている [Shiraishi, S. *et al.*, 2001, Biniak, S. *et al.*, 1995, Shi, H. 1996, Qu, D. *et al.*, 1998, 岩崎ら, 1997]。一方、電解質イオンの大きさに近いマイクロ孔を有する活性炭では、単位面積当たりの容量が急激に増大するという報告もある [Chmiola, J. *et al.*, 2006, Huang, J. *et al.*, 2008a, Huang, J. *et al.*, 2008b]。金らは、全ポア容積に対するメソポア容積を変えた活性炭を作製し、EDLC 容量を測定したところ、メソポアの存在割合が増加するに従い、放電電流密度が高くても低くても等しい容量をもつ傾向があることを示している [金ら, 2006]。以上のことより、高パワー密度での高エネルギー密度を達成するにはマイクロ孔とメソ孔のバランスが大事であるといえる。本実験では、水蒸気賦活 SCG 活性炭は MSP-20 に比べメソ孔が豊富に形成されていたため、また KOH 賦活 SCG 活性炭に関

しては、細孔形状がイオンの吸脱着に適している可能性があり、高パワー密度での高いエネルギー密度を示したと考えられた。

5.4. 結言

水蒸気賦活および KOH 賦活により SCG 活性炭を作製し、MSP-20 を対照として細孔構造および EDLC 特性を比較した。水蒸気賦活 SCG 活性炭は、MSP-20 よりも全比表面積に対する外部比表面積の割合が高く、マイクロ孔とメソ孔がバランスよく形成されていることが示唆された。このため、電流密度に対する EDLC の容量維持率に優れ、高電流密度では MSP-20 以上の性能を発揮した。蓄電性能を視覚的に判断できるラゴンプロット上においても、水蒸気賦活 SCG 活性炭は高パワー密度において、MSP-20 より高いエネルギー密度を示した。また KOH 賦活 SCG 活性炭に関しては、メソ孔がそれほど発達していないにもかかわらず大電流においても高い性能を示した。これは、細孔径だけではなく細孔形状もイオンの吸脱着の容易さに影響していることが考えられた。以上の結果から、本研究で作製した SCG 活性炭は、まだ耐久性などの検証は必要ではあるが、EDLC 用電極として十分な蓄電性能を有していることが分かった。しかし、KOH 賦活については装置へのカリウムの堆積による腐食および発火などが懸念され、この危険性を上回るメリットがあるとはいえない。活性炭製造工程の生産性・安全性を考慮すると、水蒸気賦活を採用することが望ましいと考えられた。

表 5-1 t-plot から算出した各活性炭の細孔特性

サンプル	S_{total} (m ² /g)	S_{mic} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	R_{ext}
H40	1,215	1,148	67	5.84
H50	1,418	1,327	91	6.86
K2	1,778	1,755	23	1.31
K5	1,843	1,806	37	2.05
MSP-20	2,113	2,097	16	0.76

S_{total} : 全比表面積

S_{mic} : ミクロ孔比表面積, $S_{\text{mic}} = S_{\text{total}} - S_{\text{ext}}$

S_{ext} : 外部比表面積

R_{ext} : S_{total} に対する S_{ext} の割合

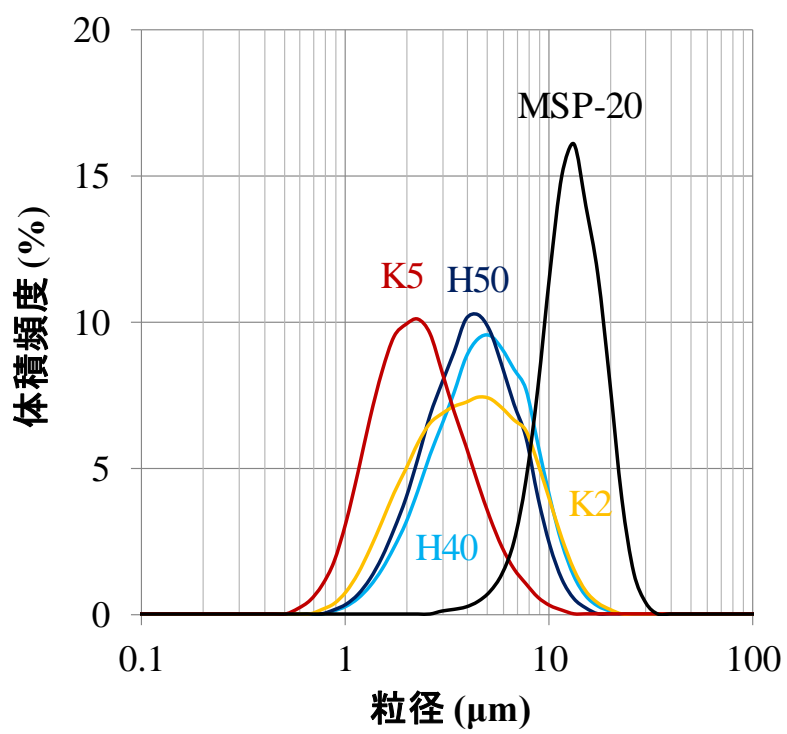


図 5-1 電極作製に用いた各活性炭の粒度分布測定結果

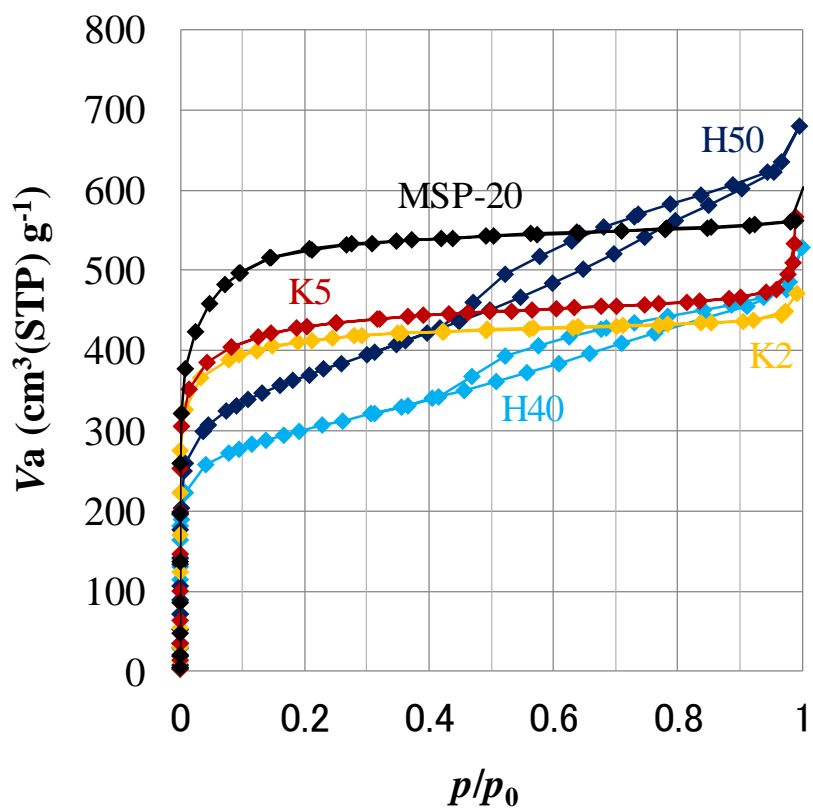


図 5-2 電極作製に用いた各活性炭の窒素吸着等温線

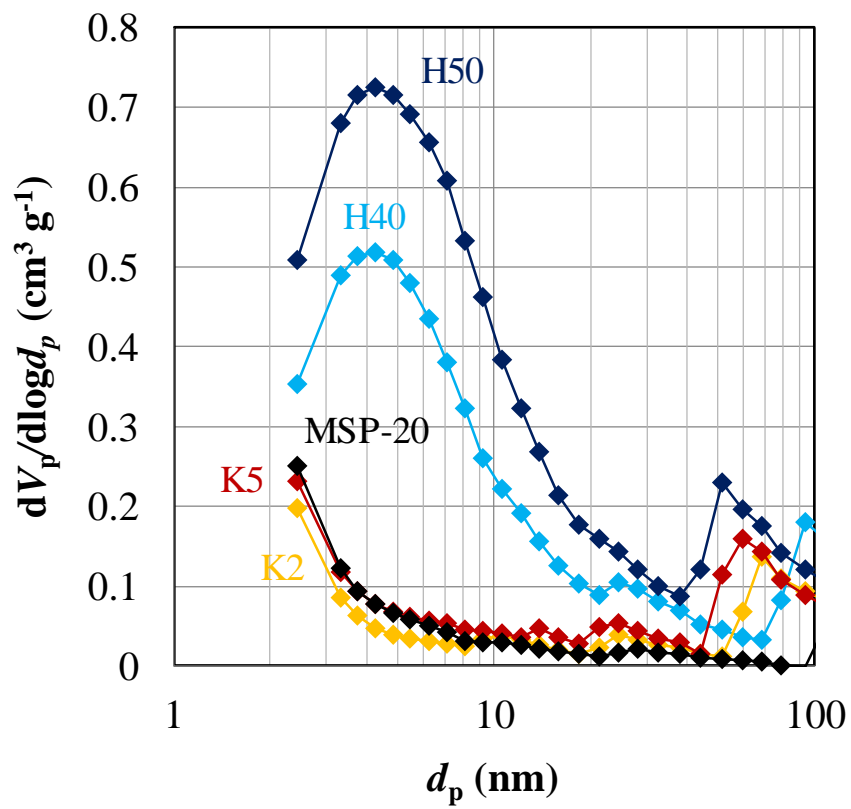


図 5-3 BJH 法により解析したメソ孔分布

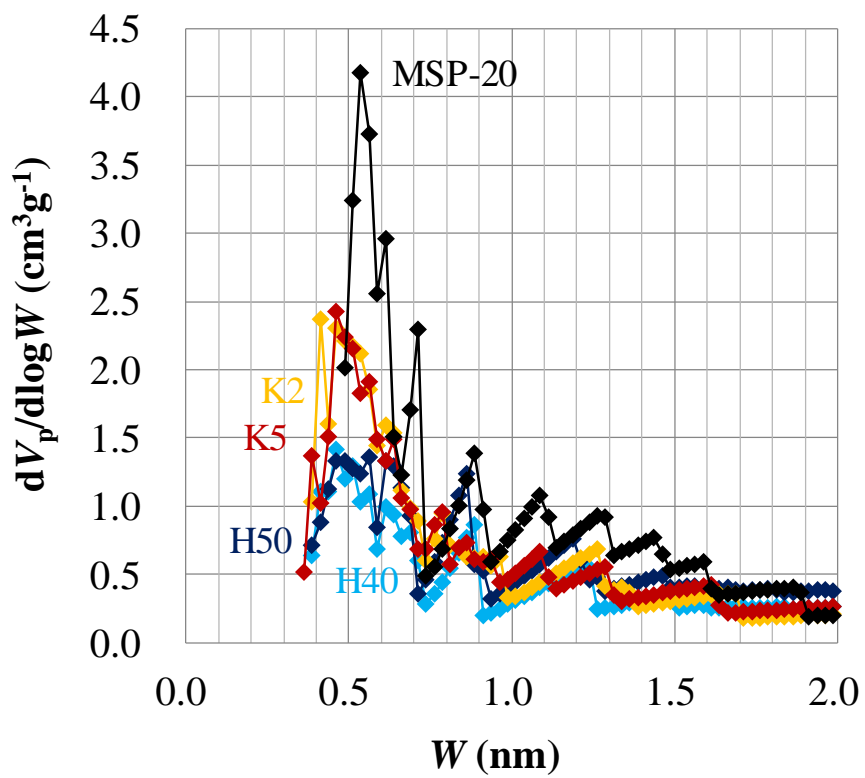


図 5-4 HK 法により解析したマイクロ孔分布

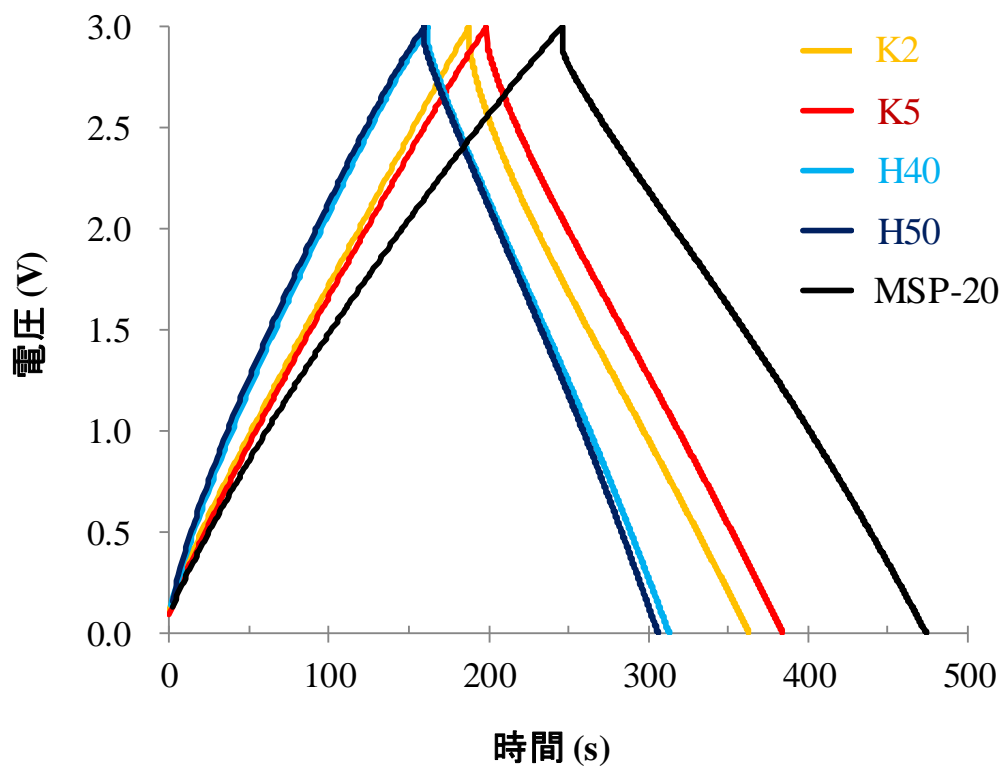


図 5-5 各活性炭から作製した EDLC の 5 mA/cm^2 における充放電曲線

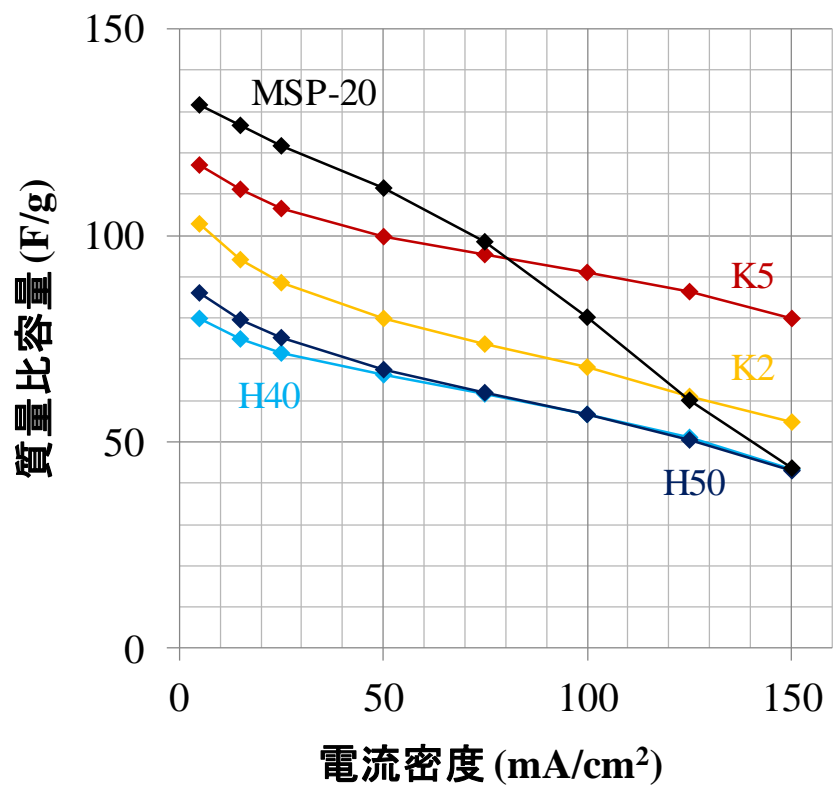


図 5-6 電流密度に対する質量比容量の変化

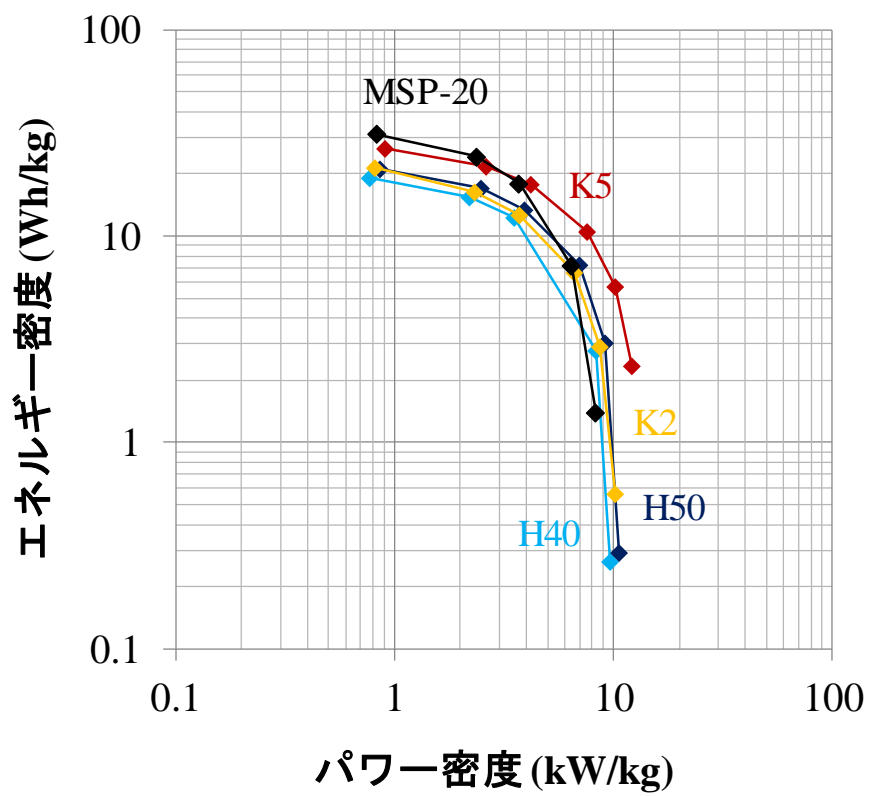


図 5-7 各 EDLC のラゴンプロット

第6章 スケールアップした水蒸気賦活と積層ラミネート型 EDLC の試作

6.1. 緒言

第5章では、水蒸気賦活および KOH 賦活により SCG 活性炭を作製し、MSP-20 を対照として細孔構造および EDLC 特性を比較したところ、SCG 活性炭は十分に実用に耐えうる性能を有していることが分かった。活性炭作製工程の生産性・安全性を考慮すると、水蒸気賦活を採用することが望ましいと考えられたため、本章では水蒸気賦活をスケールアップし、kg 単位の活性炭製造を検討し、得られた活性炭を用いて積層ラミネート型 EDLC を試作した。

6.2. 実験方法

6.2.1. 活性炭の作製

飲料工場から排出された SCG を約 2.5 kg (絶乾) 使用し、株式会社エム・イー・ティーが製造した水蒸気賦活炉(図 6-1)を用いて活性炭を作製した。室温から 250 °Cまで 6 °C/min、250 °Cから 500 °Cまで 3 °C/min、500 °Cから 850 °Cまで 6 °C/min で昇温した後、窒素気流下で室温まで冷却して炭化した。水蒸気賦活は、窒素気流下、6 °C/min で賦活温度の 850 °Cまで昇温し、賦活温度に達したところで 12 g/min の水蒸気を導入し、10 時間の賦活を行った。得られた水蒸気賦活活性炭は、灰分を除去するため 2 M の塩酸で洗浄し、蒸留水でよくすすいだ。その後、マルチビーズショッカー MB1000 (安井器械株式会社)を用いて平均粒径が 10 μm 以下になるよう粉碎し、粒度分布を測定した。ガス吸着測定機 BELSORP-max (マイクロトラック・ベル株式会社)を用いて液体窒素温度での窒素吸脱着測定を行い、比表面積を算出した。

6.2.2. 積層ラミネート型 EDLC の作製

粉碎した活性炭、アセチレンブラック LBG-00966 (キシダ化学株式会社)、カルボキシメチルセルロース (和光純薬工業株式会社)、スチレン・ブタジエンゴム TRP-2000 (JSR 株式会社)を 85 : 10 : 3.5 : 1.5 の質量比で混合し、水に対してこれらの固形分濃度を 28.8 wt% となるように塗工液を調製した。連続塗工機 C 型コーター (株式会社サンクメタル)により、エッチングアルミ箔集電極に塗工液を両面塗工し、70 °Cの大気乾燥と 120 °Cの真空乾燥を行った。活物質層の厚さおよび付着量を測定した後、96×84 mm の電極形状にスリットし、集電極にタブリードを溶接した。セパレータ TF40 (ニッポン高度紙工業株式会社)を挟んで電極積層数を 12 (正負極の組合せ数 : 11) とし、正負極それぞれ並列に接続した。ラミネート袋に積層セルを挿入し、再び 60 °Cの真空乾燥を行った。1 M の TEMABF4/PC (富山薬品工業株式会社)を注入後、真空シーラーでラミネート袋を熱封止した。0.5 mA/cm² で 0 V から 2.5 V までの初期充放電を 4 回を行い、発生したガスを除去するため、積層ラミネートセルの一边を開封し、再度真空シーラーで熱封止した。セルは 8 個作製し、それぞれ電気化学測定システム SD8 (北斗電工株式会社)を用いて定電流充放電試験を行った。電

流密度は充電・放電ともに 5 mA/cm² とし、0 V から 2.5 V まで充電した後、1 分間休止し、放電を開始した。静電容量は、放電開始後 10 ms の電圧降下を IR ドロップとし、その後の放電曲線の傾きから次式により求めた。

$$C = I \frac{\Delta t}{\Delta V} \quad (6-1)$$

また、インピーダンス特性を調べるため、電気化学測定システム VSP (Bio-Logic 社) を用いて、セル電圧 2 V の状態で 10 mHz~1 MHz までの周波数応答を測定した。

6.3. 結果と考察

作製した活性炭の比表面積は、1,313 m²/g となり、実験スケールと同等の値を得ることができた。粉碎した SCG 活性炭の粒度分布については、メジアン径は 6.0 μm となり塗工電極作製には十分細かい粒度に粉碎されていた (図 6-2)。

粉碎した SCG 活性炭を用いた塗工電極シート上の活物質層の厚さおよび付着量は、それぞれ 90 μm、0.49 mg/cm² であった。ロール巻取り時やスリット時の剥離や脱落はなく、接着力が確保できていたと考えられる (図 6-3)。また、図 6-4 に作製した積層ラミネート型 EDLC の外観および寸法を示した。作製した 8 セルの EDLC は、いずれも電圧が時間に比例して (すなわち蓄積された電荷量に比例して) 上昇または減少しており、EDLC として正常に作動していることが確認できた (図 6-5)。放電曲線の傾きから算出した 8 セルの平均のセル容量 C、活物質重量当たり容量 C_w、活物質体積当たりの容量 C_v、IR ドロップから算出した内部抵抗を表 6-1 に示す。容量および内部抵抗の標準偏差はそれぞれ 1.0 %、1.8 % となり、ばらつき少なくセルを作製することが可能であった。本研究では各セルに圧力をかけずに電気化学測定を行ったが、適正な圧力を加えればセパレータと電極がより密着し、さらに抵抗が低減できると考えられる。

図 6-6 にインピーダンス測定から得られた SCG 活性炭のナイキストプロットを示す。高周波数側 (図中左側) から溶液抵抗、容量性半円で示される接触抵抗、45°の傾きをもった拡散抵抗、ブロッキング電極による立ち上がりに分類される。低周波数側でブロッキング電極のきれいな立ち上がりを示し、電極表面を均一に利用できていると考えられた [Song, K. H. et al., 1999、Song, K. H. et al., 2000、Song, K. H. et al., 2004]。

6.4. 結言

スケールアップした水蒸気賦活炉を用いて、SCG から活性炭を製造し、積層ラミネート型 EDLC を試作したが、塗工シートは密着性よく剥離や脱落は見られず、EDLC 性能も 76.6 F/g の高容量を達成し、ばらつきも小さかった。ナイキストプロットのブロッキング電極の立ち上がりが垂直に近く、電極表面を均一に利用できていることが分かった。

表 6-1 SCG 活性炭から作製したセルの容量と内部抵抗

項目	C (F)	C_w (F/g)	C_v (F/cc)	内部抵抗 (m Ω)
平均	166.5	76.6	41.7	3.4
標準偏差		1.0 %		1.8 %



図 6-1 株式会社エム・イー・ティー製水蒸気賦活炉

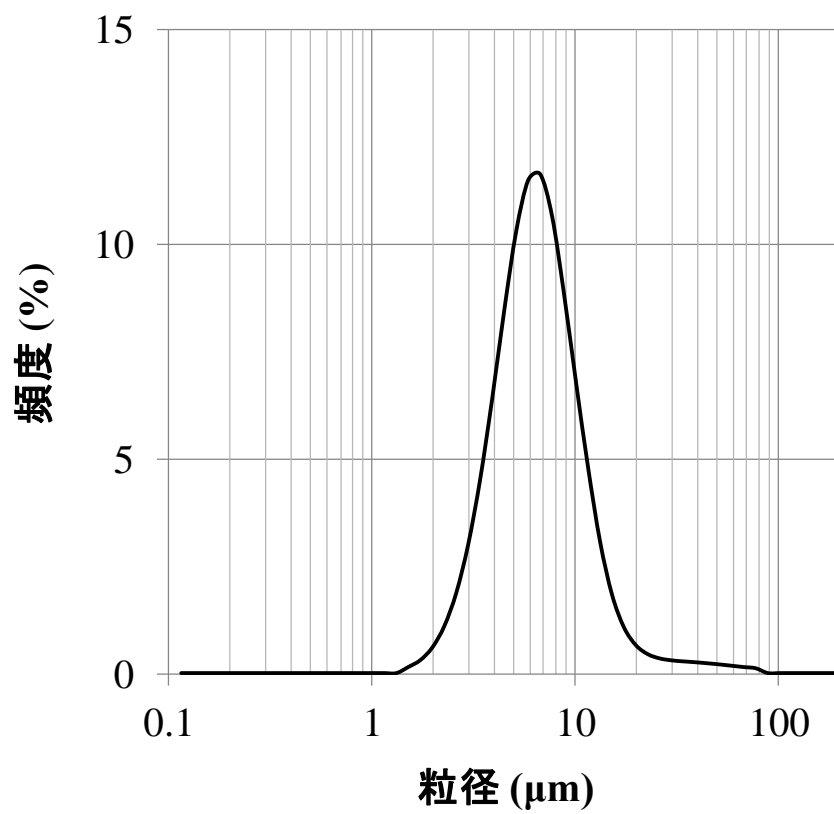


図 6-2 粉砕した SCG 活性炭の粒度分布測定結果

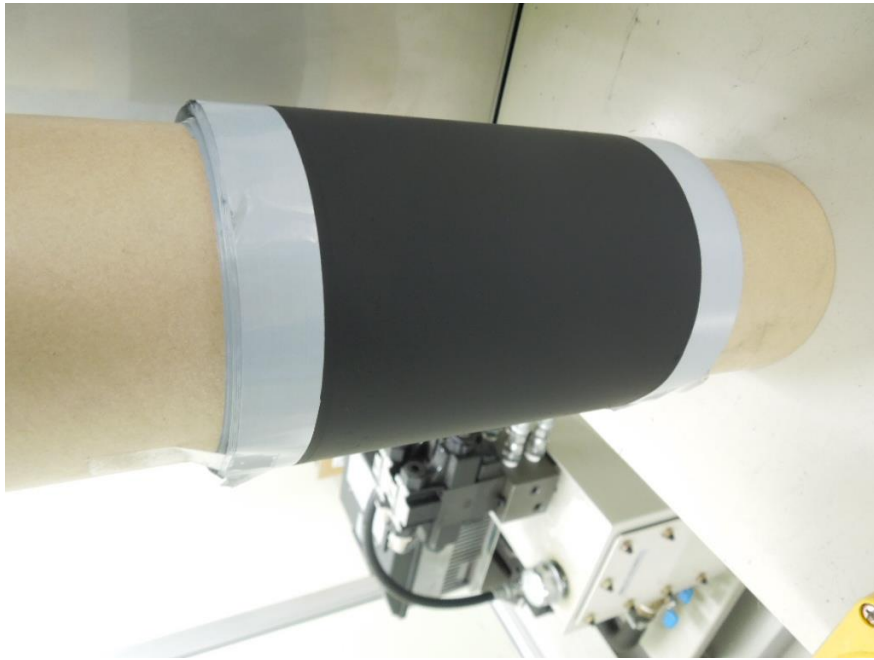


図 6-3 SCG 活性炭から作製した電極シート

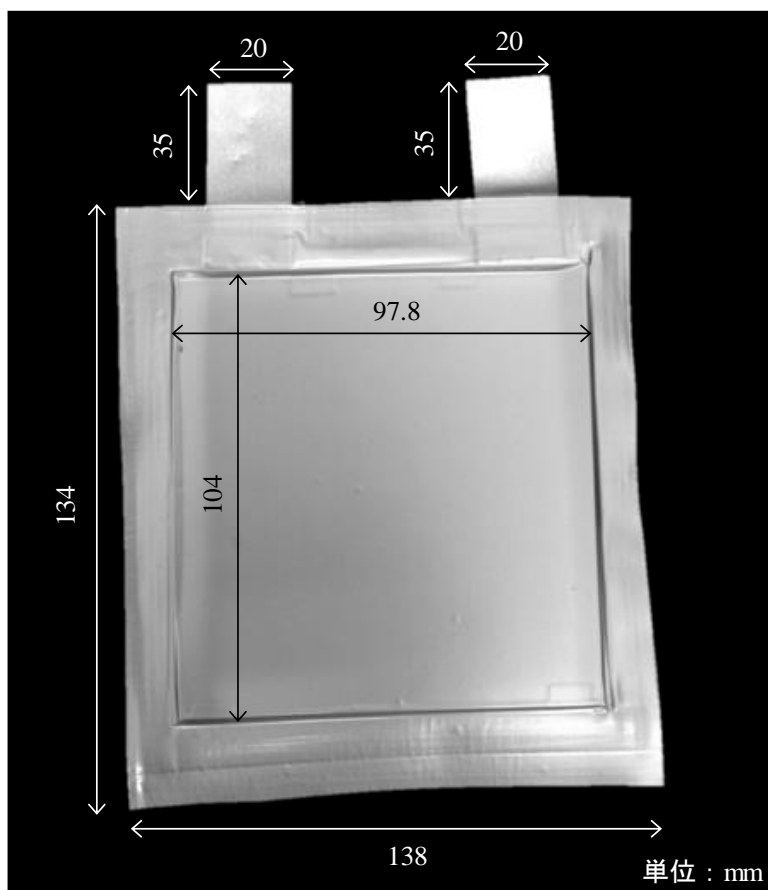


図 6-4 作製した積層ラミネート型 EDLC の外観と寸法

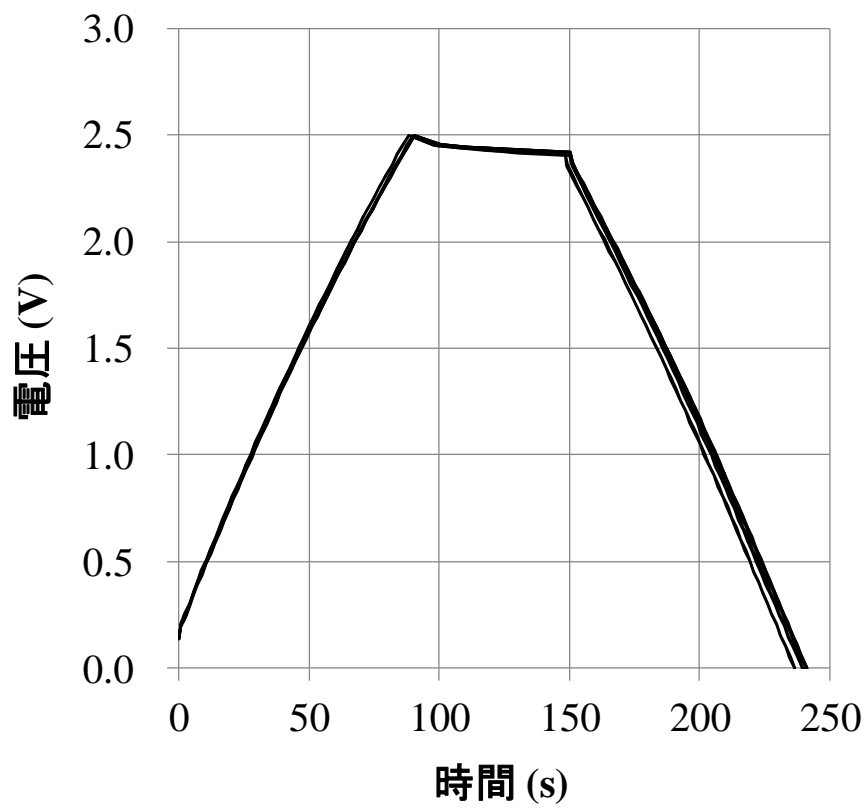


図 6-5 各 EDLC の充放電曲線

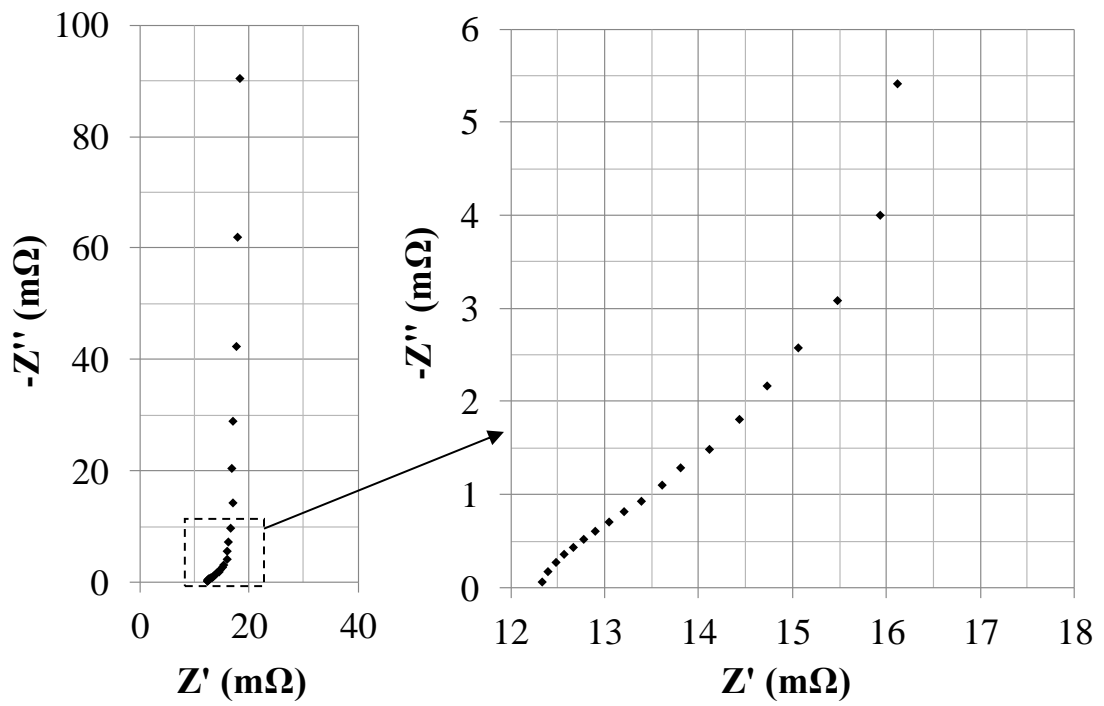


図 6-6 インピーダンス測定から得られたナイキストプロット

第7章 堆肥化 SCG 水蒸気賦活活性炭の化学組成と細孔構造

7.1. 緒言

第5章では、SCG 活性炭作製工程の生産性・安全性を考慮すると、水蒸気賦活を採用することが望ましいと考えられたが、水蒸気賦活品は KOH 賦活品に比べて比表面積が劣るため、蓄電能力も低くなった。本章では、原料を改質することで水蒸気賦活 SCG 活性炭の比表面積を増加させることを目的とした。

第1章で述べたように、SCG には作物生育阻害が確認されており、そのままでは肥料として用いることができない。しかし、微生物による発酵処理（堆肥化）を十分に行うことで、肥料として利用することが可能である。このようにして堆肥化された SCG (Coffee Grounds Compost, CGC) は、出発原料である SCG とは異なる成分に変化していると推測される。成分変化が生じた CGC を原料に用いることで、得られる活性炭の化学組成及び細孔構造も変化すると考えられる。一般に堆肥化は、原料中の炭素に対する窒素の割合を高める工程であるが、高い窒素含有率が活性炭まで維持できれば、レドックス反応による蓄電量の増加や電解液の濡れ性向上による容量増加など EDLC 性能に好影響を与えることが期待できる [児玉、2013] 窒素含有炭素には、窒素の含有量や化学的な存在形態について特に明確な定義はなく、通常は数 wt%以上の窒素分を含む試料を指し示す。眞板らは、N/C が 2.2%程度の窒素含有活性炭を EDLC に用いると、導電ネットワークが強くなり、高電圧保持しても耐電圧特性が向上することを報告している [眞板ら、2015]。この活性炭に含まれる窒素はピリジン型やピロール型のような炭素骨格に窒素が含まれる構造がメインとなっている。

そこで、本章では CGC を原料に用いて、水蒸気賦活により活性炭を作製し、その化学組成および細孔構造を出発原料の SCG から作製した活性炭と比較することで、堆肥化処理の有用性を検証した。

7.2. 実験方法

7.2.1. SCG の堆肥化と成分分析

SCG の堆肥化に必要な成分を表 7-1 のように配合した。これら 10 トンに対し、500 kg の乳酸 (pH 3.5~3.8) を添加し、60 日間発酵させて堆肥化 SCG (Coffee Grounds Compost, CGC) を調製した。SCG および CGC を空气中 850 °C で 1 時間加熱することで灰化し、灰分量を算出した。また、粗脂肪量と粗タンパク質量については、それぞれソックスレイ抽出、ケルダール法により測定した。それぞれの成分は SCG または CGC の乾燥質量に対する百分率として表した。

7.2.2. CGC の熱処理

CGC をるつぼに入れ、蓋をし、300, 450, 600, 750, 900 °C で 30 分の熱処理を行った。熱処理後の窒素含有量についてはケルダール法により測定した。熱処理後の収率は、熱処理後

の質量を乾燥 CGC または乾燥 SCG の質量で除することで算出した。

7.2.3. CGC の炭化および水蒸気賦活

電気炉 FUH622PA (アドバンテック東洋株式会社) を用いて、2 L/min の窒素気流下において 10 °C/min で 600 °C まで昇温し、1 時間の炭化を行った。炭化収率は、CGC 炭の質量を投入した乾燥 CGC の質量で除することで算出した。窒素気流下で室温付近まで冷却後、デシケータに保管した。水蒸気賦活は、**図 4-1** の水蒸気導入部を改良して行った (**図 7-1**)。これにより、窒素の流量を 1/25 に下げることができ、実験コストを低減した。CGC 約 2 g をアルミナ製角皿に薄く広げ、チューブ炉の中央に設置した。200 ml/min の窒素気流下で、10 °C/min で 800 °C まで昇温し、賦活炉手前のバルブを切り替えることで 80 °C での飽和水蒸気 (水蒸気量として 58 mg/min) を含む窒素を導入した。賦活時間は、20, 30, 40, 50 分間とした。得られた活性炭の質量を投入した CGC 炭の質量で除することで賦活収率を算出した。また、炭化収率に賦活収率を乗じて 100 で除することで収率を算出した。比較として、SCG についても 600 °C で 1 時間の炭化後、800 °C で 50 分の水蒸気賦活を行った。この条件は、比表面積と収率のバランスを考え、最も実用的なものを採用した。活性炭の名称は、CGCAC-X または SCGAC-X とし、X は賦活時間 (分) を表す。活性炭の灰分を除去するため、6 % 硝酸水溶液で洗浄後、イオン交換水で十分にすすぎ、乾燥した。

7.2.4. 活性炭中の窒素・炭素量測定

活性炭中の窒素量および炭素量は窒素・炭素測定装置 Sumigraph NC-TR2 (株式会社住化分析センター) を用いて測定した。

7.2.5. 細孔構造評価

灰分除去後の活性炭について、ガス吸着測定機 BELSORP-max (マイクロトラック・ベル株式会社) を用いて、窒素吸着等温線を測定した。BET-plot から比表面積、全細孔容積および平均細孔径を算出した。メソ孔およびマイクロ孔の分布は、それぞれ BJH 法および HK 法によって解析した。

7.3. 結果と考察

7.3.1. 堆肥化を経た SCG の成分変化

図 7-2 は、堆肥化前後の SCG の成分割合の変化を示す。粗脂肪量は減少したが、灰分量および粗タンパク質量は増加した。堆肥化において、微生物は脂肪をエネルギー源として消費し、最終的に CO₂ 等のガスに変換する。一方、タンパク質は微生物の体を構成するため CGC 中に残存する。これらの結果、上記のような成分変化が生じたと考えられる。灰分量についても大きく変化したが、その絶対量は堆肥化プロセスを経過しても変化することはない。灰分の絶対量が一定ということに基づき、各成分の絶対量の変化を**図 7-3** に示した。

粗脂肪および他成分が粗タンパク質より消費されることが明らかである。粗タンパク質の割合が大きくなるによって、原料中の N/C 比は高くなる。N/C 比の増加が、賦活後も維持されるとしたら、堆肥化はバイオマスをベースとした活性炭への窒素ドープ方法として有益である。窒素含有活性炭 [Jansen, J. J. R. *et al.*, 1994、Suzuki, T. *et al.*, 1994] は、特異な性能を示すため特に電極材料分野で注目されている [児玉、2013]。また、灰分の増加は水蒸気賦活を触媒し、特徴的な細孔構造を形成する可能性がある。これには、SCG 中に豊富に存在するカリウムやカルシウムなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属が寄与すると考えられる [真田、1992]。

7.3.2. 熱処理前後での窒素量の変化

図 7-4 は熱処理による SCG および CGC の窒素量と収率の変化を示す。SCG の窒素量は 600 °C まで増加するが、その後徐々に減少した。これに対して、CGC は 300 °C まで増加し、その後減少した。熱処理前には CGC の窒素含有量は SCG の 2.9 倍であったが、900 °C の熱処理後では、約 1.4 倍まで差が縮まった。CGC に含まれる窒素は SCG に含まれる窒素に比べて不安定で、炭化プロセスにおいて失われやすいと考えられた。900 °C の熱処理後の CGC の収率は SCG より 1.9 倍高かったが、これは堆肥化により、タールや熱分解しやすい物質が予め除去されることで、収率が増大したと考えられる。実際、SCG を炭化すると炉内は煤で黒くなるが、CGC を用いた時には煤が少なく、炉内が黒くなることはなかったことからタール等の物質が少ないと考えられた。

7.3.3. SCGAC および CGCAC の化学組成と細孔構造

図 7-5 は原料、600 °C 炭化後および賦活・洗浄後 (SCGAC-50、CGCAC-40) の N/C 比を示す。処理が進むにつれ、SCG と CGC の N/C 比の差は縮まり、CGCAC-40 の N/C 比は SCGAC-50 よりわずかに高い程度となった。この結果は、炭化および賦活による窒素放出が避けられないことを示している。窒素量が 45 wt% にもなるメラミン樹脂の場合でさえ、炭化および賦活の条件によって N/C 比は劇的に低下する [児玉、2013]。SCG および CGC を用いた場合、アミン、ピリジン、4 級窒素など多くの窒素存在形態が考えられる。ピリジンや 4 級窒素などのように炭素六角網平面に窒素が組み込まれている形態では、官能基として存在するアミンなどに比べて賦活後においても活性炭中に残存しやすいと考えられる。CGC に含まれる窒素が賦活後・洗浄後では SCG とほぼ同等の N/C 比となったのは、大部分の窒素が活性炭中に残存できる形態へと変化できなかったことが要因と考えられる。

図 7-6 は窒素および炭素以外の成分割合を示す。CGC は賦活・洗浄後において SCG より高い値を示した。CGCAC 中の灰分は酸洗浄を用いても除去されにくいと考えられる。ここにはデータを示していないが、蛍光エックス線による元素分析では、SCGAC においては洗浄後には目立ったピークがなく、CGCAC には無機元素のピークがいくつか見られた。

洗浄後の活性炭の窒素吸着等温線については、いずれのサンプルも IV 型の等温線を示し、

メソ孔が顕著に発達していることが示唆された (図 7-7)。CGCAC-30 および CGCAC-40 は相対圧が 0.5 以上でより大きな吸着を示した。このことから、CGCAC-30 および CGCAC-40 では SCGAC-50 より大きなメソ孔が多く形成されていることが分かる。

洗浄前の収率および洗浄後の BET 比表面積、全細孔容積、平均細孔直径を表 7-2 にまとめた。SCGAC-50 は $1,181 \text{ m}^2/\text{g}$ の高い比表面積を有していた。CGCAC に関しては、比表面積と平均細孔直径が賦活時間とともに増加した。CGCAC-40 については賦活時間が SCGAC-50 より短いにも関わらず、比表面積は $1,202 \text{ m}^2/\text{g}$ となり SCGAC-50 と同程度となった。さらに、CGCAC-40 の全細孔容積は $0.99 \text{ cm}^3/\text{g}$ に達し、SCGAC-50 より大きな値となった。

図 7-8 は BJH 法により得たメソ孔分布を示す。SCGAC-50 は 4.8 nm にピークを示した。CGCAC のピーク強度および細孔直径は、賦活時間の増加とともに大きくなり、CGCAC-40 では 10.6 nm の細孔直径となった。CGCAC は SCGAC より幅広い分布を持ち、様々な細孔サイズが存在していることが分かった。CGCAC の大きな全細孔容積は、これらの豊富なメソ孔に起因している。廣瀬らは、リンゴ剪定枝から作製した炭素化合物はカルシウムなどの賦活触媒元素を多く含有し、数十 nm のメソ孔が得られたと報告している [廣瀬ら、2012]。本研究においても同様のメカニズムでメソ孔が発達したことが 1 つの可能性として考えられる。

図 7-9 は HK 法によって得られたマイクロ孔分布を示す。いずれのサンプルも約 0.4 nm にピークを持っていたが、CGCAC に関しては、賦活時間が長くなるとピークは低下し、より大きな細孔がわずかに増加した。

7.4. 結言

SCG から堆肥化 SCG (CGC) を調製し、これらを原料とした活性炭を作製した (SCGAC、CGCAC)。CGC は SCG より高い N/C 比を有していたが、SCGAC および CGCAC は同程度の N/C 比となった。CGCAC 中に窒素を、ピリジンや 4 級窒素など炭素六角網平面に組み込まれた窒素として残存させるためには、炭化および賦活条件についてさらに検討する必要がある。CGCAC は SCGAC より発達したメソ孔を有しており、SCGAC-50 が 4.8 nm にメソ孔ピークを持つのに対し、CGCAC-40 は 10.6 nm にピークを示した。堆肥化プロセスで増加した灰分が水蒸気賦活の触媒として作用し、メソ孔形成を促したことが示唆された。SCG が堆肥化処理を経た結果、CGCAC 中の灰分率は相対的に上昇する。原料に含まれる灰分量が細孔構造の形成に大きな影響を与えていることが示唆された。EDLC として応用するには、効果的な灰分除去方法についてさらなる検討が必要であるといえる。

表 7-1 SCG の堆肥化に必要な配合成分

配合成分	配合量 (絶乾状態) (wt%)
SCG	98.36
米ぬか	0.73
フスマ	0.32
副産石灰	0.32
乾燥菌体	0.27

表 7-2 収率（洗浄前）と各細孔構造特性（洗浄後）

サンプル	収率 (wt%)	比表面積 (m ² /g)	全細孔容積 (cm ³ /g)	平均細孔径 (nm)
SGCAC-50	9.6	1,181	0.79	2.7
CGCAC-20	22.3	900	0.56	2.5
CGCAC-30	17.8	1,028	0.75	2.9
CGCAC-40	12.2	1,199	0.99	3.3
CGCAC-50	6.4 (ほぼ灰)	—	—	—

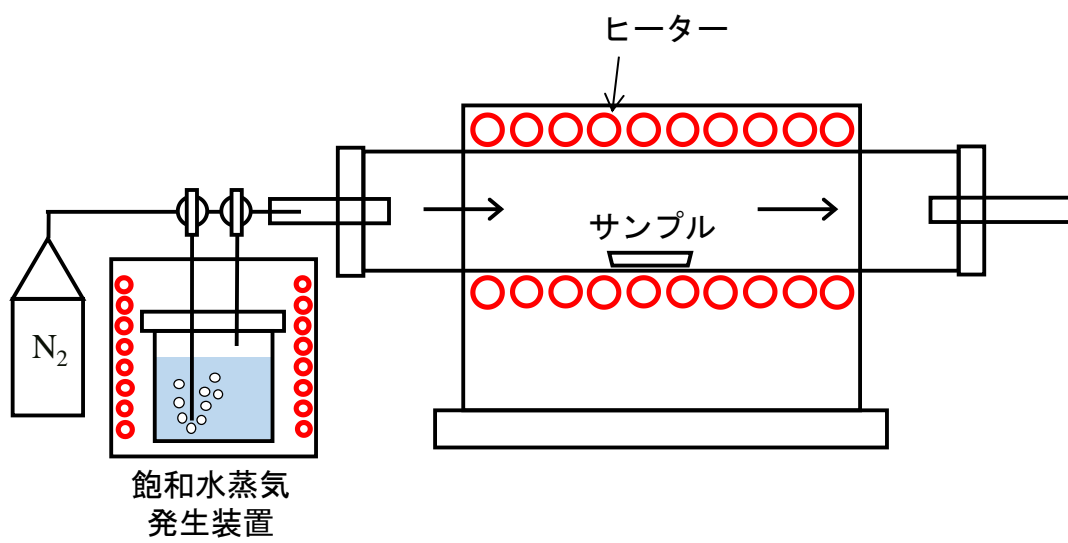


図 7-1 水蒸気賦活システムの概要

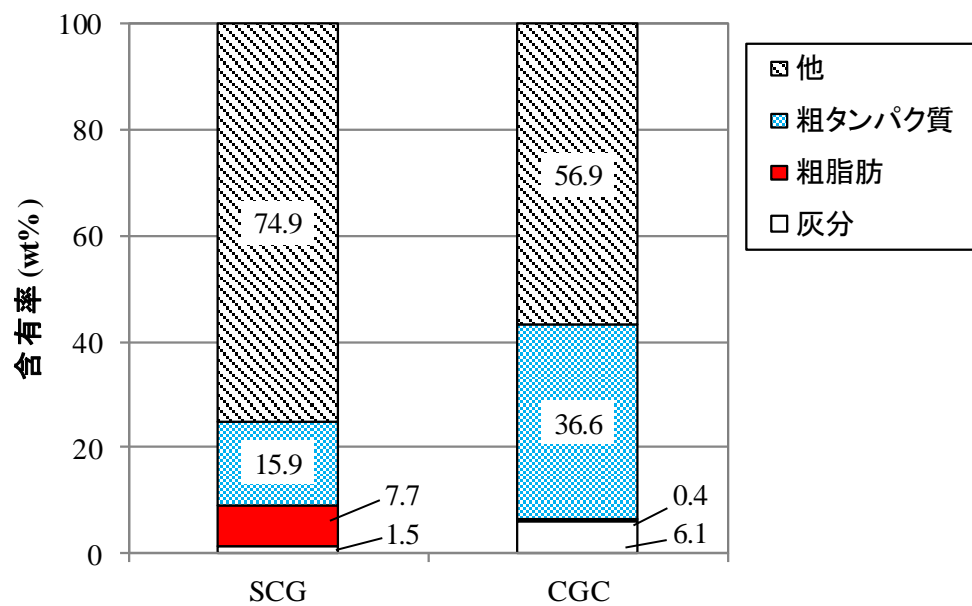


図 7-2 SCG の堆肥化前後の成分変化

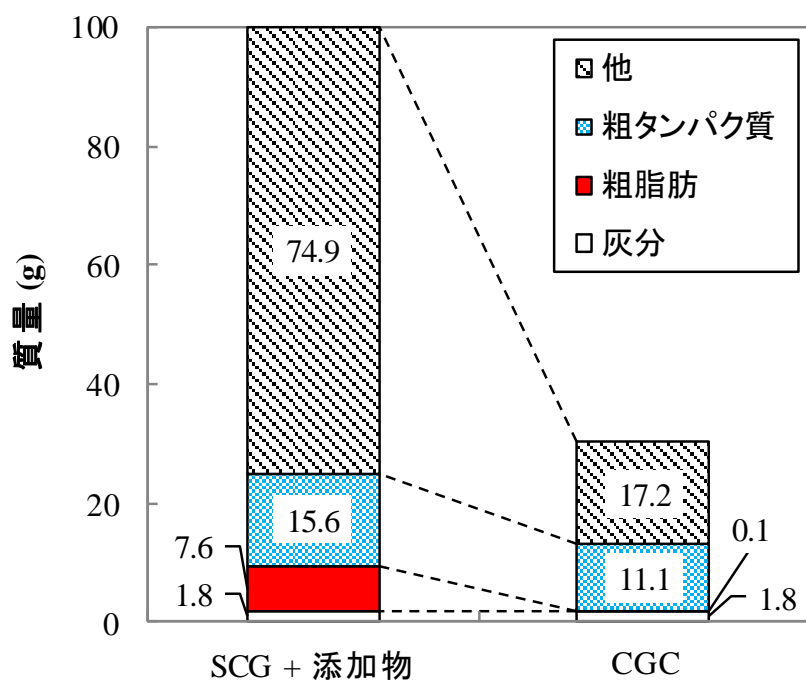


図 7-3 SCG の堆肥化前後の成分の絶対量変化

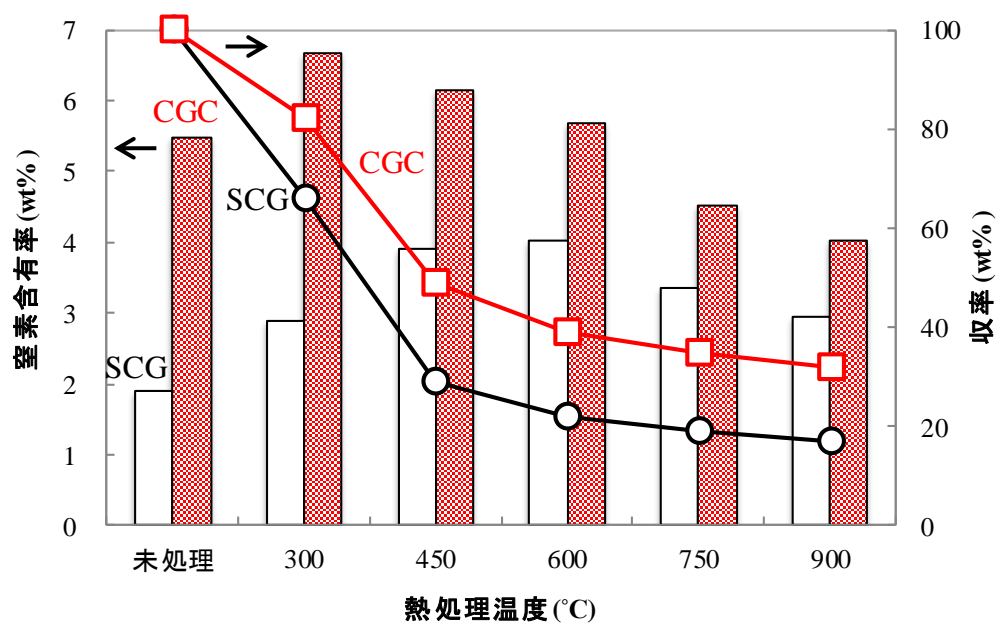


図 7-4 熱処理による窒素含有率の変化と収率

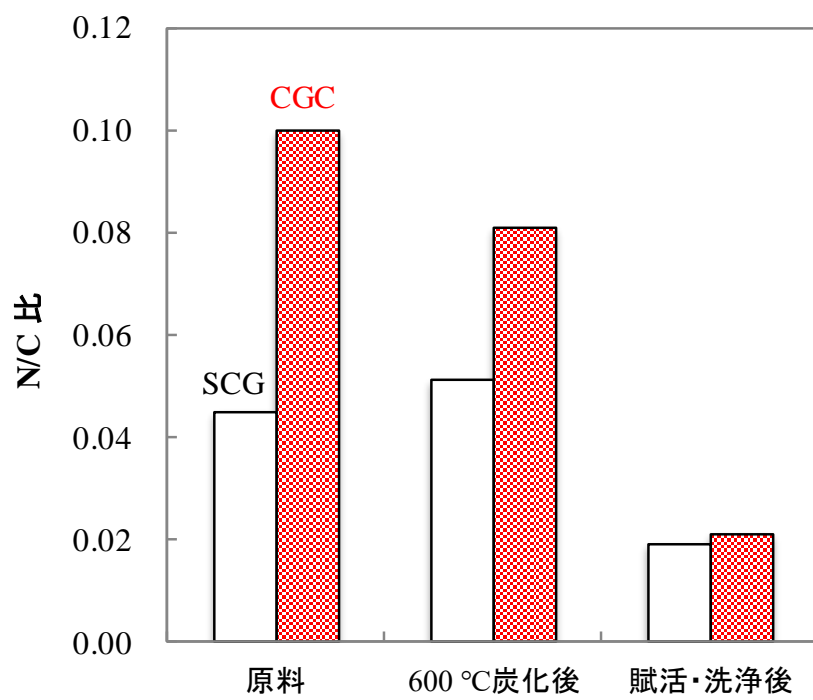


図 7-5 活性炭作製過程での N/C 比の変化

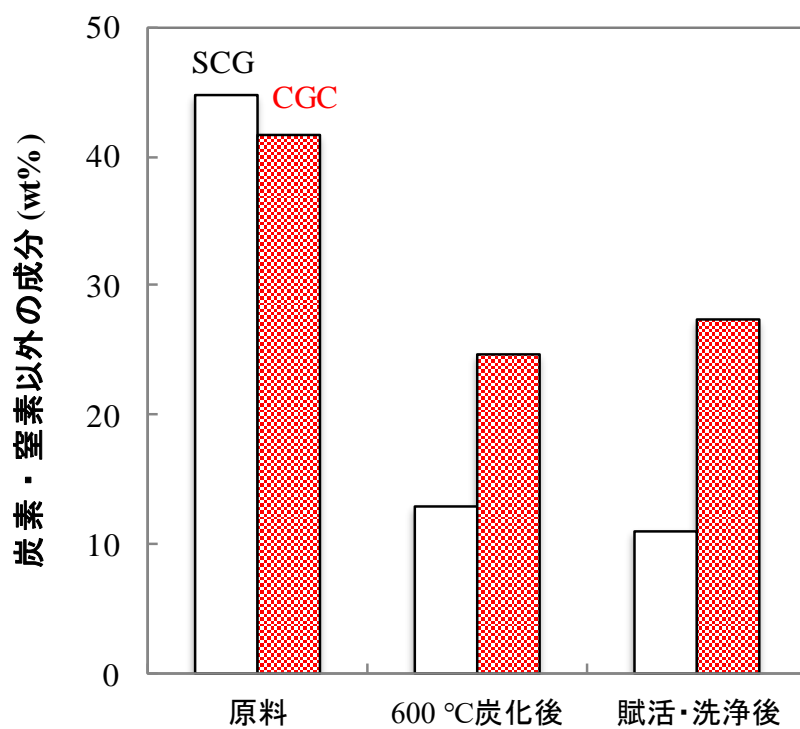


図 7-6 活性炭作製過程での窒素および炭素以外の成分の変化

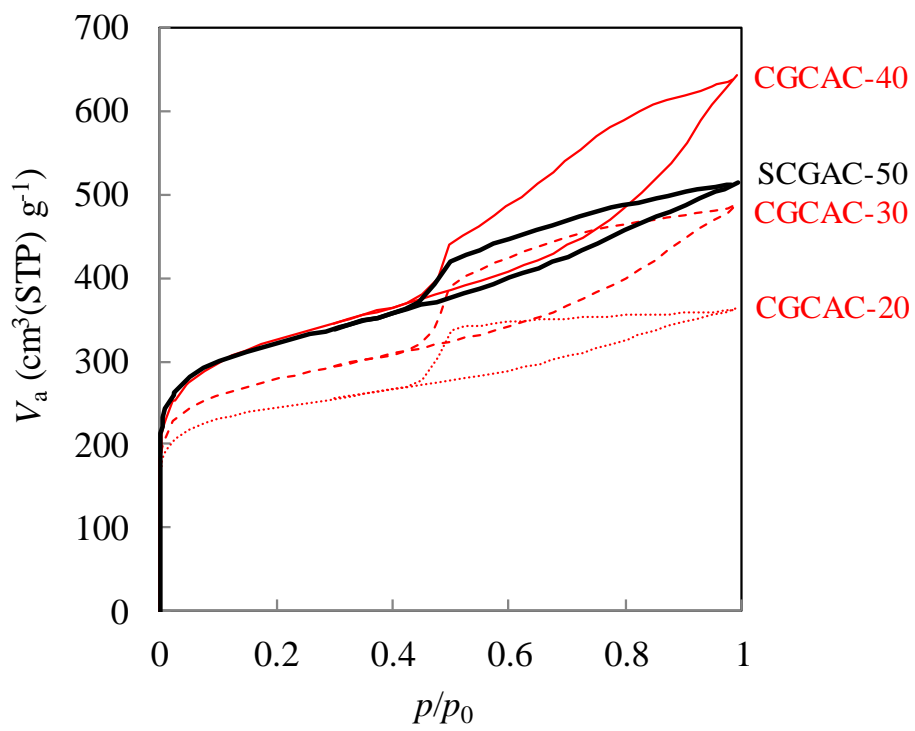


図 7-7 灰分洗浄後の各活性炭の窒素吸着等温線

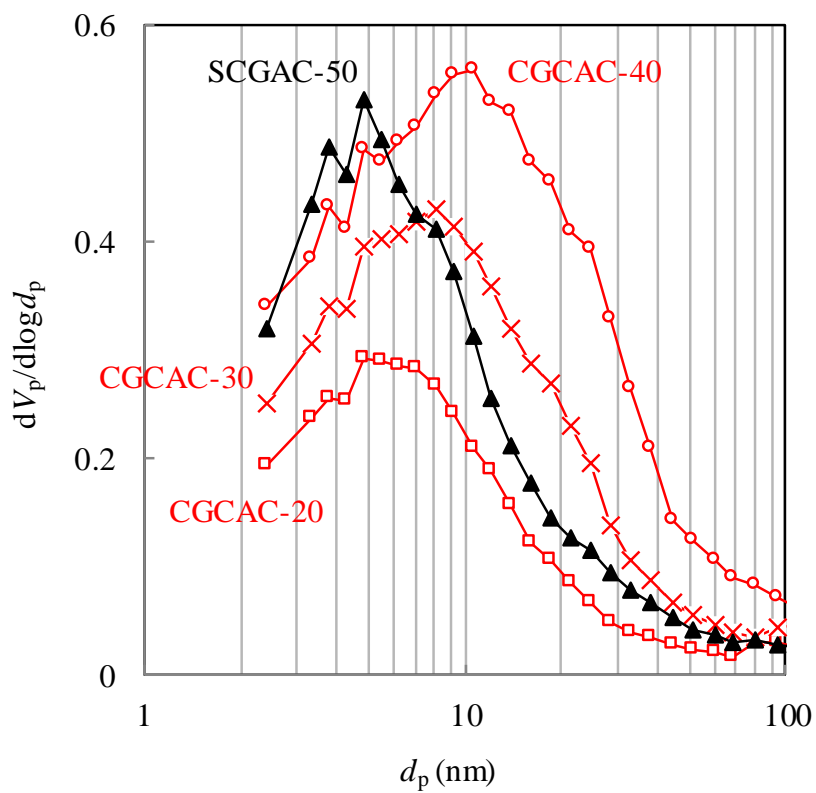


図 7-8 BJH 法により解析したメソ孔分布

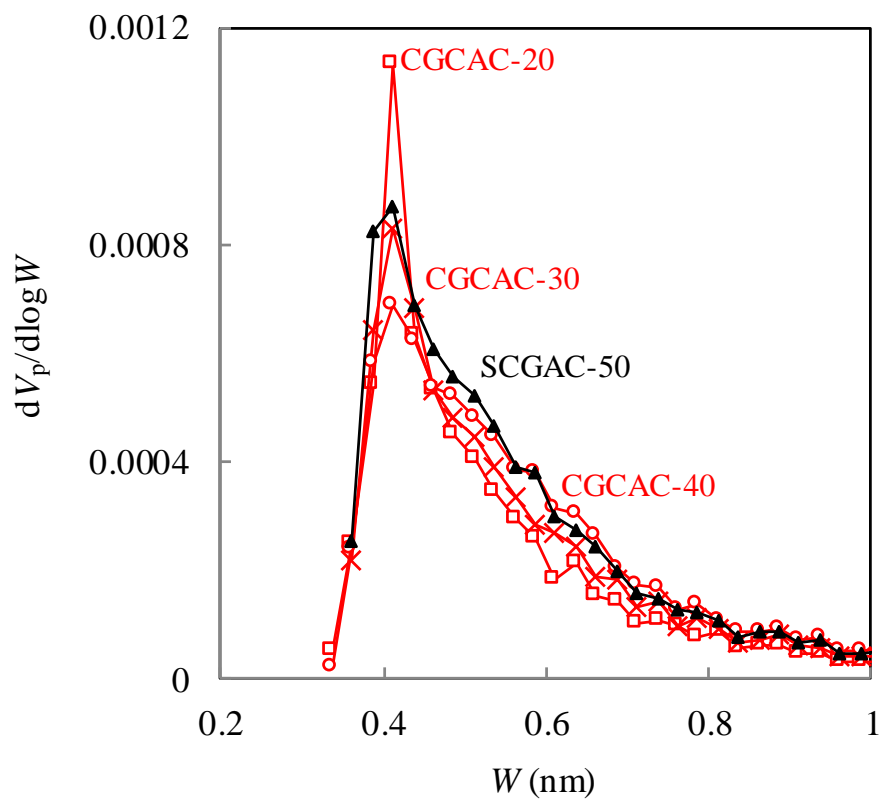


図 7-9 HK 法によって解析したマイクロ孔分布

第 8 章 酸処理 SCG 水蒸気賦活活性炭の細孔構造

8.1. 緒言

第 7 章では、堆肥化された SCG (CGC) を用いて活性炭を作製し、比表面積の増加を試みたが、比表面積はほとんど変化がなく、大きな細孔が発達するという知見が得られた。本章では別のアプローチにより比表面積を増加させることを検討した。

比表面積を上昇させるためには、活性炭表面に微細なマイクロ孔をより多く形成させなければならない。そのためには、炭素六角網平面構造を発達させ、賦活に対しての耐性を付与させることが必要である。炭素六角網平面の発達は、炭化過程での環化縮合の促進に起因し、結果として炭化収率も増大させると考える。最近では、炭化原料にヨウ素処理を施すことで、原料の形状保持や炭化収率の増大が可能であることが報告されている [後藤、2011、渡辺ら、2012]。SCG のヨウ素処理に関する研究も報告されており、1,000 °Cでの炭化収率が 2.4 倍に増加することが示されている [Yamashita, R. *et al.*, 2012]。しかし、ヨウ素は高い反応性をもつため浸食などに備えた装置の整備などに注意を要する。

一方、ヨウ素処理と同様な効果が得られる方法として、メタンスルホン酸を用いた前処理が報告されている。セルロース系の材料にメタンスルホン酸を含浸して炭化を行うことで、形状保持と収率増加が達成されている [京谷ら、2015、京谷ら、2016]。

そこで本章では、メタンスルホン酸、および類似構造をもつ酸（硫酸、ベンゼンスルホン酸）を SCG に含浸することで、炭化収率が増加するよう改質し、続く水蒸気賦活による活性炭の細孔構造の発達を図った。

8.2. 実験方法

8.2.1. SCG の酸処理

飲料工場から排出された SCG を 110 °C で 12 時間以上乾燥し、篩を用いて粒度 1.7 mm 以下に揃えた。メタンスルホン酸、硫酸、ベンゼンスルホン酸一水和物（それぞれ和光純薬工業株式会社、特級）を用いて、各 1 mol/L の酸水溶液を調製した。表 8-1 に各薬品の基本物性を示す。SCG 60 g に、1 mol/L の酸水溶液 100 g を添加し、SCG 全体に酸水溶液が行き渡るようにガラス棒で攪拌した。ろ過等の作業は行わず、攪拌後はすぐに 110 °C で 12 時間以上乾燥することで酸処理 SCG（メタンスルホン酸処理：MA、硫酸処理：SA、ベンゼンスルホン酸処理：BA）を調製した。酸水溶液に含まれる酸が蒸発も反応もせずにそのまま試料中に残ると仮定して、原料 SCG 質量に酸質量（水分が除去された状態）を足し合わせたものを酸処理後の計算質量値 M_{cal} として求めた。一方、酸処理後の実測値を M_{obs} とした。 M_{cal} 、 M_{obs} とともに原料 SCG 質量を 100 wt% とした比較値である。

8.2.2. 酸処理 SCG の炭化

約 60 g の酸処理 SCG をるつぼに入れ、電気炉に設置した。2 L/min の窒素気流下、10 °C/min で 600 °C まで昇温し、1 時間保持することで酸処理 SCG 炭 (MA-C、SA-C、BA-C) を作製

した。比較のため、酸処理を施していない SCG (N と略記) についても同様に N-C を作製した。得られた酸処理 SCG 炭の質量について、SCG 質量を 100 wt% とした場合の収率を炭化収率「 M_c 」とした。

8.2.3. 酸処理 SCG 炭の水蒸気賦活

7.2.3 と同様の装置を用いて水蒸気賦活を行った。約 2 g の酸処理 SCG 炭をアルミナ製角皿に薄く広げ、管状炉の中央に設置した。200 ml/min の窒素気流下で、10 °C/min で賦活温度まで昇温し、賦活炉手前のバルブを切り替えることで 80 °C での飽和水蒸気 (水蒸気量として 58 mg/min) を含む窒素を導入した。賦活温度は 850 °C とし、賦活時間を変えて酸処理 SCG 活性炭 (MA-AC、SA-AC、BA-AC) を作製した。比較のため N-C から N-AC を作製した。活性炭の名称は、MA-AC-X のように記載し、X は賦活時間 (分) を表す。例えば、MA-AC に 80 min の水蒸気賦活を施して得られた活性炭は MA-AC-80)。得られた活性炭の質量を投入した炭の質量で除して賦活収率とした。また炭化収率に賦活収率を乗じて 100 で除することで、収率を算出した。

8.2.4. 酸処理 SCG の熱重量測定

MA、SA、BA、N について、熱重量測定装置 TGD-9600 (真空理工株式会社) により 100 ml/min の窒素気流下で、10 °C/min で 900 °C まで昇温して熱分解曲線を得た。

8.2.5. 窒素吸着による細孔構造解析

MA-AC、SA-AC、BA-AC および N-AC について、ガス吸着測定機 BELSORP-max (マイクログラック・ベル株式会社) を用いて窒素吸着等温線を測定し、BET 比表面積および BJH 法によるメソ孔分布を得た。

8.2.6. ラマン分光測定

MA-C、SA-C、BA-C および N-C について、賦活時と同温の 850 °C で 60 分間、水蒸気を導入せずに窒素雰囲気下での熱処理のみを施した。それぞれ MA-C-60、SA-C-60、BA-C-60 および N-C-60 と表す。得られた炭について、レーザーラマン分光装置 NR3100 (日本分光株式会社) を用いて、励起波長 532 nm、レーザー強度 0.1 mW、露光時間 15 s、積算回数 4 回の条件でラマン分光測定を行った。

8.2.7. エックス線回折測定

BA-C-60 および N-C-60 について、エックス線回折装置 RINT2000 (株式会社リガク) を用いて、管電圧 40 kV・管電流 20 mA で発生させた特性エックス線 CuK α により、 2θ が 10~90 °の範囲を 0.1 °ごと 5 秒間ずつ測定した。

8.2.8. 走査電子顕微鏡観察

MA-AC-80、SA-AC-70、BA-AC-100 および N-AC-50 については、走査電子顕微鏡 S4800 (株式会社日立製作所) を用いて、加速電圧 10 kV で構造を観察した。

8.2.9. 活性炭中の灰分量

SCG を空气中 850 °C で 1 時間灰化し、灰分量を求めた。活性炭の灰分量は、原料 SCG の含有灰分全量が炭化・賦活の操作を経ても変化なく保持されると仮定し、賦活後の試料の各収率値から濃縮割合を算出することで求めた。

8.3. 結果と考察

8.3.1. 炭化収率への酸処理の効果

図 8-1 に酸処理と炭化を経た試料の質量推移を示す。使用した酸の単体での沸点は、いずれも乾燥温度の 110 °C より高く (表 8-1)、乾燥過程で水分が失われて濃縮された段階ではこの沸点に近づくと考えられ、酸はそれほど気化せずに試料中に留まると推測される。しかし実測値 M_{obs} は、含浸した酸の全量が試料中に留まったと仮定した計算値 M_{cal} よりも低い値となった。これは、酸の脱水作用により SCG 中の成分から水が生成し、それを気化させたことによる質量減少と酸の残存による質量増加の兼ね合いが、乾燥後の質量変化を担っていると考えられた。炭化収率 M_c については、MA、SA、BA でそれぞれ 41.3 wt%、35.4 wt%、46.1 wt% となり、N の 25.4 wt% から大幅に増加した。 M_c に対する酸由来の硫黄 S の影響を推定するため、S が炭素化後にも全量残ると仮定して、酸分子量に対する S 原子量の割合が高い硫酸を例に計算すると、 M_c を最大 5 wt% ほど増加させることになる。しかし、実際には硫酸で処理すると M_c は 10 wt% 増加しており、S が全て残るという仮定をしても炭化収率が増加している。また、MA および BA では M_c はさらに増大しており、BA においては、S 残存の影響はもっと小さくなる。これはもはや S の残存による炭化収率増大が主要因ではないと考えられた。

図 8-2 に、熱重量測定の結果を示す。いずれも 600 °C 付近でほぼ平坦になっており、炭化がほぼ完了することを示している。MA、SA、BA および N の 600 °C における熱重量測定値 (それぞれ 41.1 wt%、36.6 wt%、39.5 wt% および 25.1 wt%) は、MA-C、SA-C、BA-C および N-C の収率値 (酸処理 SCG に関しては、酸処理 SCG に対する酸処理 SCG 炭の収率 : それぞれ 41.1 wt%、35.3 wt%、40.2 wt% および 25.4 wt%) によく一致した。このことから、図 8-2 は電気炉による酸処理 SCG の炭化の過程をよく再現していると推測される。N が 250 °C 付近から急激に減量し始めたのに対し、酸処理 SCG ではそれより低温側 (150~200 °C) で減量が始まっている。これは、硫酸やスルホン酸の脱水作用によって SCG 中の水素や OH 基が除去され、二重結合や環化縮合を経た炭化がより低温で進んだことを示唆している。一般にセルロースの熱分解では、(1) グルコシド結合の切断によるレボグルコサン等のタール (揮発生成物) 生成、(2) 分子間・分子内水酸基間で脱水・架橋・縮合が進み炭とガスが

生成する脱水、の両経路が競合するとされる [河本、2015]。レボグルコサン等の低分子構造単位が生成しないよう、酸を用いて(2)の経路へ導くことで収率の増大が期待できる。セルロースの炭化収率は通常 15 wt%程度だが、硫酸を添加して熱分解すると 38 wt%にも達することが報告されている [Kim, Y. D. *et al.*, 2001]。リグノセルロースである SCG に酸を作用させた場合にも、同様の脱水経路による炭化が促進されて炭化収率が増大したと考えられる。

8.3.2. 酸処理 SCG 炭への水蒸気賦活と細孔構造

図 8-3 に、賦活時間に対する賦活収率を示す。N-C は賦活時間 60 分で賦活収率が 7 wt% まで低下し、それ以上賦活時間を長くすることは困難であった。一方、酸処理 SCG 炭ではいずれにおいても、N-AC と同程度の賦活収率とするためには、より長時間の水蒸気賦活が必要であった。特に BA-C では 110 分の賦活時間においても 15 wt% の賦活収率を維持していた。黒鉛のような結晶構造の発達した材料は賦活されにくいとされている [森本、2004]。今回のように賦活による収率低下が少なくなる一因として、炭素六角網平面の発達により規則性の高い構造が形成されることが考えられる。そこでラマン分光測定を実施したが、炭素材料の構造規則性の指標となる D-バンド (1350 cm^{-1}) および G-バンド (1580 cm^{-1}) において、MA-C-60、SA-C-60、BA-C-60 と N-C-60 の間には大きな違いは確認されなかった (図 8-4)。また、最も賦活時間に差が生じた BA-C-60 および N-C-60 に関しては、エクス線回折測定による結晶構造解析も行ったが、こちらにおいても両者に大きな違いは見られなかった (図 8-5)。したがって、酸処理による水蒸気賦活への耐性は、黒鉛質化など構造規則性の変化に起因するものではないと推論された。

図 8-6 に、各活性炭の窒素吸脱着等温線を示す。いずれの活性炭も IUPAC の IV 型等温線を示したが、酸処理 SCG 活性炭は N-AC に比べていずれも 0.8 以上の高相対圧で吸着量の増大が確認され、大きなメソ孔の発達が示唆された。特に高相対圧での増大が大きい SA-AC-100 では、吸着量が $1,150\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ まで達していた。既往の研究文献 [Kikuchi, K. *et al.*, 2017] により、活性炭に含まれる灰分は非多孔質であると推測されることから、これらの吸着挙動は活性炭の細孔構造のみに起因すると考えられる。

図 8-7 に、BJH 法によって解析したメソ孔分布を示す。N-AC では直径 4.8 nm の細孔をピークとした分布であるのに対し、酸処理 SCG 活性炭ではいずれにおいても数十 nm の大きな細孔が発達していた。また賦活時間が長くなるほど、より大きな細孔が発達した。MA-AC に関しては、賦活時間とともに 15 nm から 20 nm へとピーク径が拡大し、また分布も拡大していた。SA-AC では、特に SA-AC-100 において直径 70 nm 付近の細孔が顕著に発達していた。等温線の高相対圧での吸着量の増大は、これらの大きな細孔に起因すると考えられる。BA-AC には目立ったピークはないが、数 nm から数十 nm までの広い範囲で細孔が発達していた。図 8-8 に各活性炭の SEM 観察結果を示す。N-AC に比べて、酸処理 SCG 活性炭ではいずれも数十 nm の大きな細孔が発達しているのが観察された。これは窒素吸着等

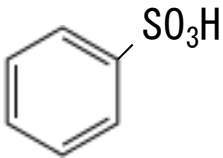
温線に基づくメソ孔解析の結果を支持している。SEM 像では灰分が存在する箇所が帯電の影響で白く観察されており、酸処理 SCG 活性炭では N-AC よりも灰分サイズが大きいことが確認できる。MgO 粒子を鋳型として作製されたカーボン材料に形成されたメソ孔径が、鋳型の MgO の大きさに依存するとの報告がある [森下ら、2010、森下、2017]。SCG の灰分量は 1.1 wt%であったので、MA-AC-80、SA-AC-70、BA-AC-100 および N-AC-50 の灰分含有量は 13.1 wt%、15.1 wt%、13.0 wt%および 22.7 wt%と算出された。各活性炭には相当の灰分が含まれており、これら灰分が鋳型となって特徴的な細孔分布を示した可能性がある。酸処理によって SCG 中の灰分の粒子径が大きくなる機構に関しては不明であり、今後定量的な解析を含むより詳細な検討が必要である。

図 8-9 は、収率に対して BET 比表面積をプロットしたグラフである。N-AC は収率が約 5 wt%において 1,300 m²/g 程度の比表面積を有するが、この時点で既に灰分含有量の推定値は 22.7 wt%にも達しており、それ以上賦活を進めると灰化することは図 8-3 から明らかである。一方、酸処理 SCG 活性炭ではプロットが右上、すなわち高収率・高比表面積側にシフトしている。1,100~1,200 m²/g 程度の比表面積を得ようとする場合、酸処理を施すことで収率が大幅に増加することが分かった。特に BA-AC-110 に関しては、比表面積が 1,500 m²/g 以上となり、顕著に比表面積が増加した。

8.4. 結言

SCG 活性炭の比表面積を上昇させるため、メタンスルホン酸、硫酸およびベンゼンスルホン酸による炭化前処理を行ったところ、炭化収率が大幅に増加した。これは、酸の脱水作用による炭化促進効果が要因と考えられた。炭化収率が増加したことで、より長時間の水蒸気賦活が可能となり、比表面積が上昇した。特にベンゼンスルホン酸処理を施した SCG で顕著であった。酸処理 SCG 活性炭は、酸の種類により形成される細孔径が異なった。SEM 観察では、酸処理によって灰分の大きさに違いが見られ、これが細孔形成の鋳型として働いた可能性が示唆された。

表 8-1 酸処理に用いた薬品の基本物性

	メタンスルホン酸	硫酸	ベンゼンスルホン酸
構造式	$\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$	$\text{HO-SO}_3\text{H}$	
分子量 (g/mol)	96.1	98.1	158.2
沸点 (°C)	167	290	137

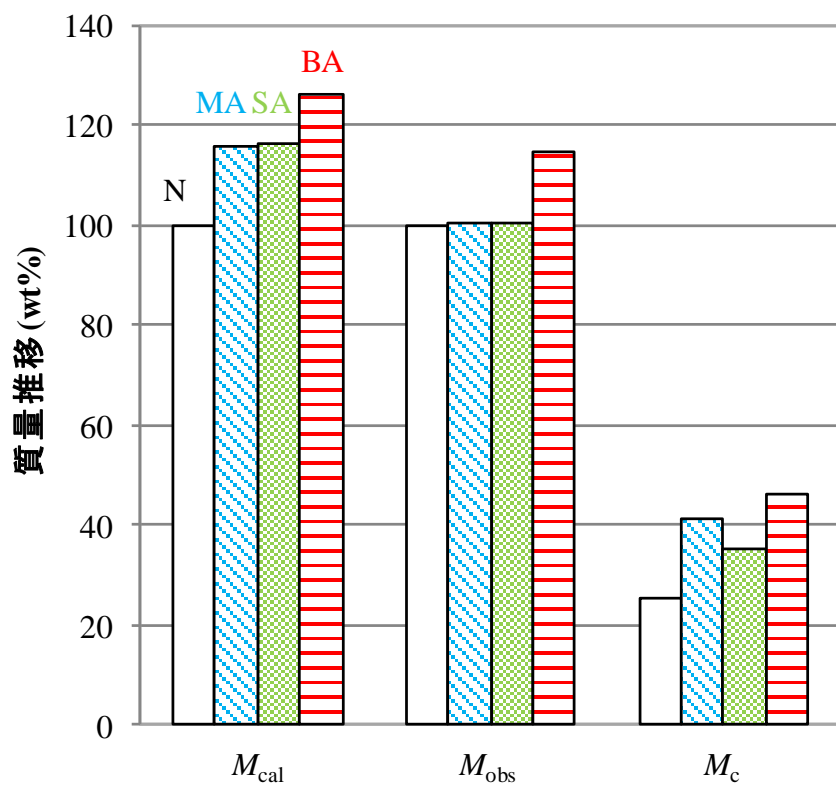


図 8-1 酸処理と炭化を経た SCG の質量推移

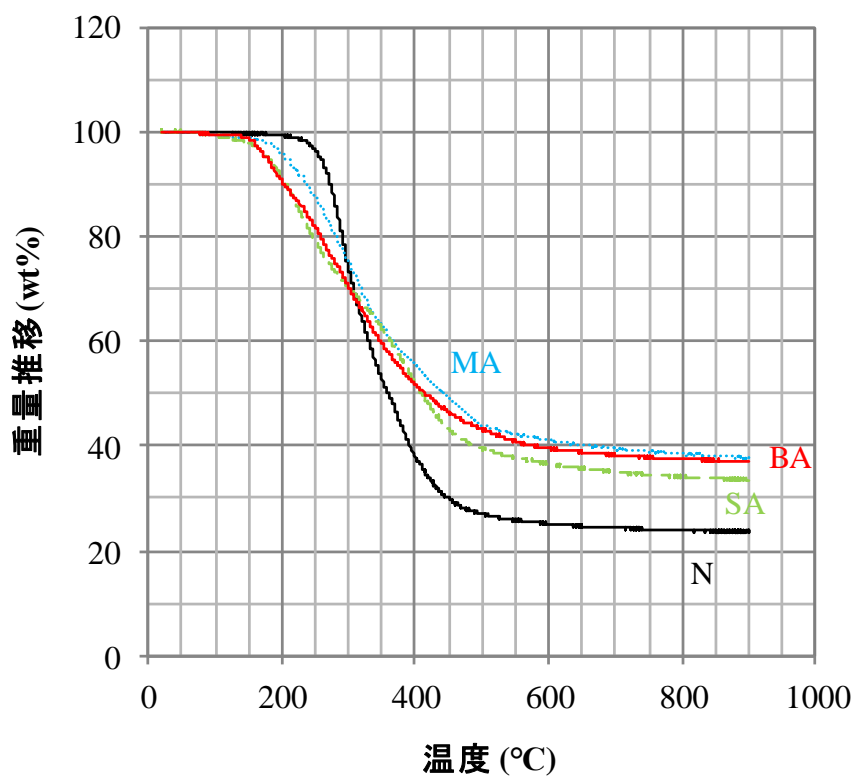


図 8-2 熱重量測定の結果

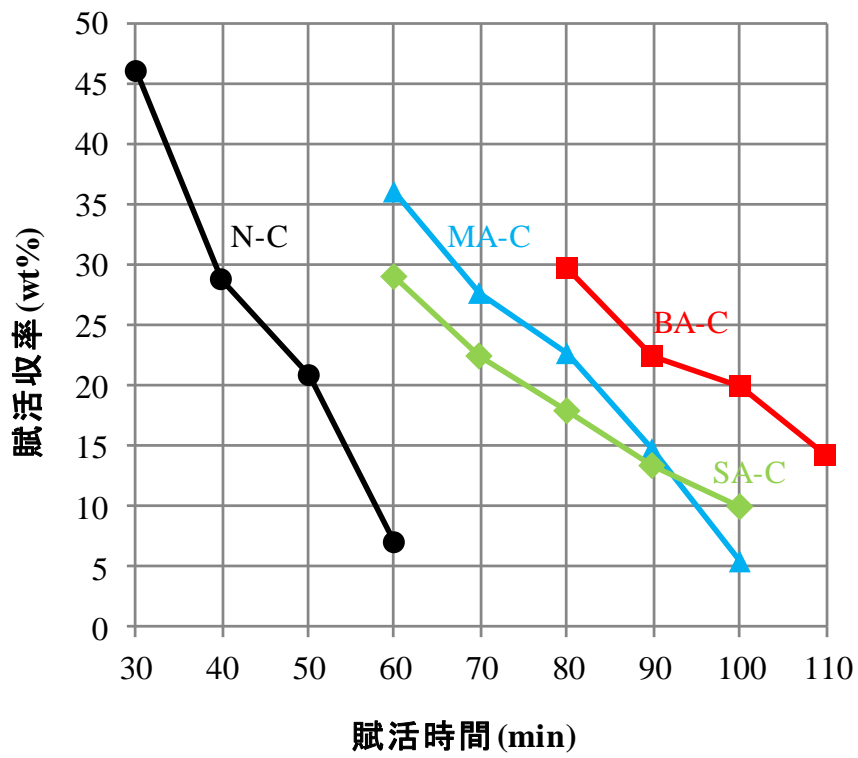


図 8-3 賦活時間に対する賦活収率の変化

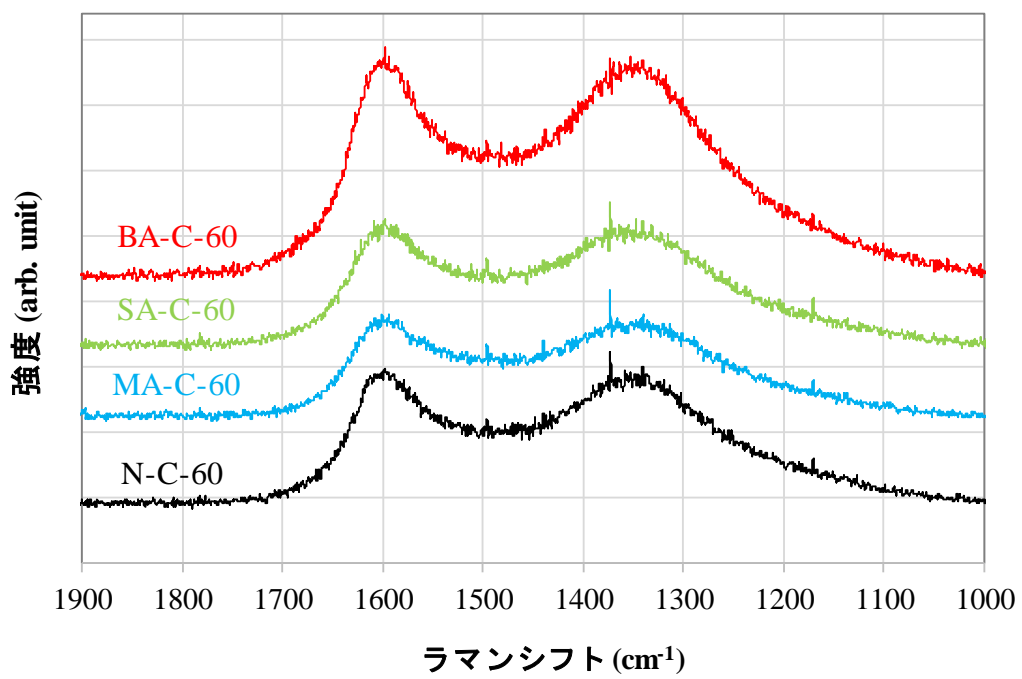


図 8-4 ラマン分光測定の結果

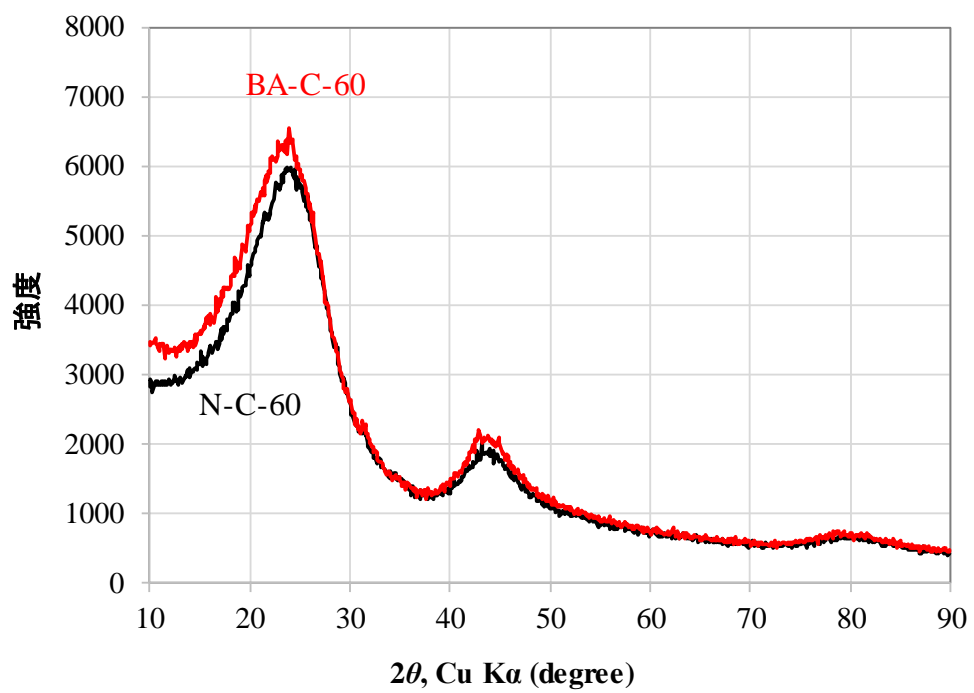


図 8-5 エックス線回折測定の結果

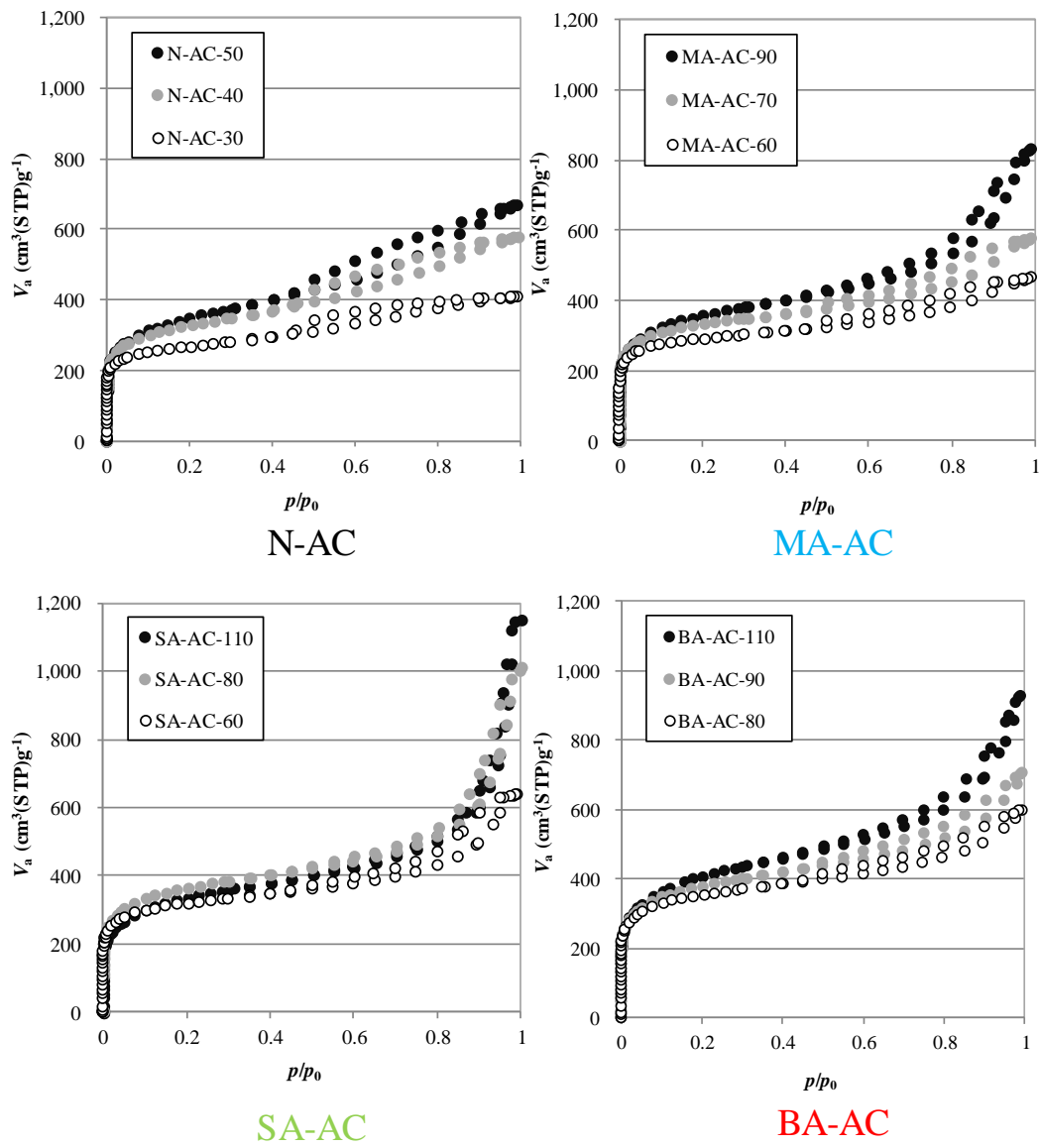


図 8-6 窒素吸着等温線

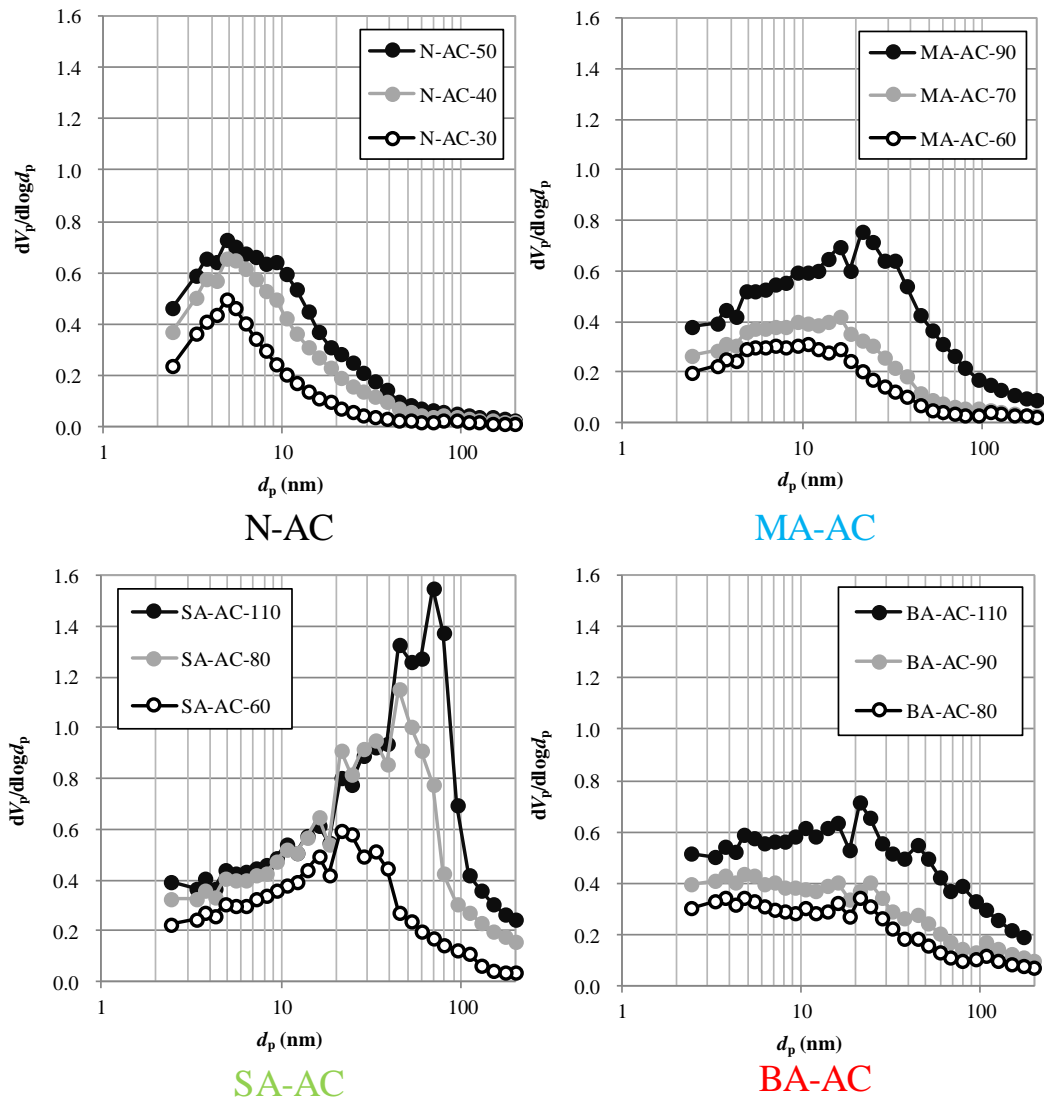


図 8-7 BJH 法により解析したメソ孔分布

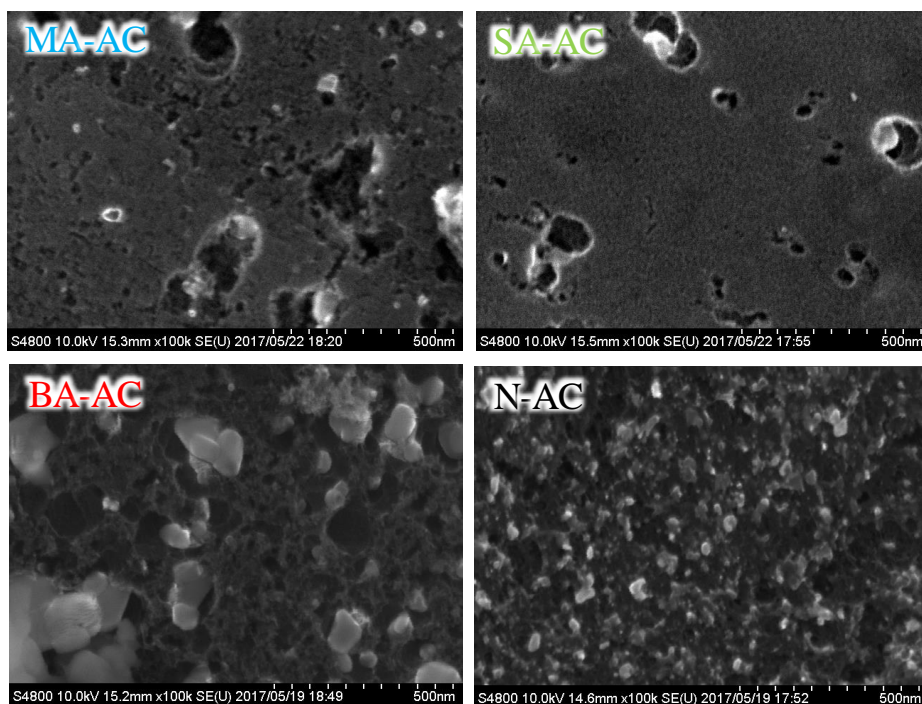


図 8-8 各活性炭の SEM 画像

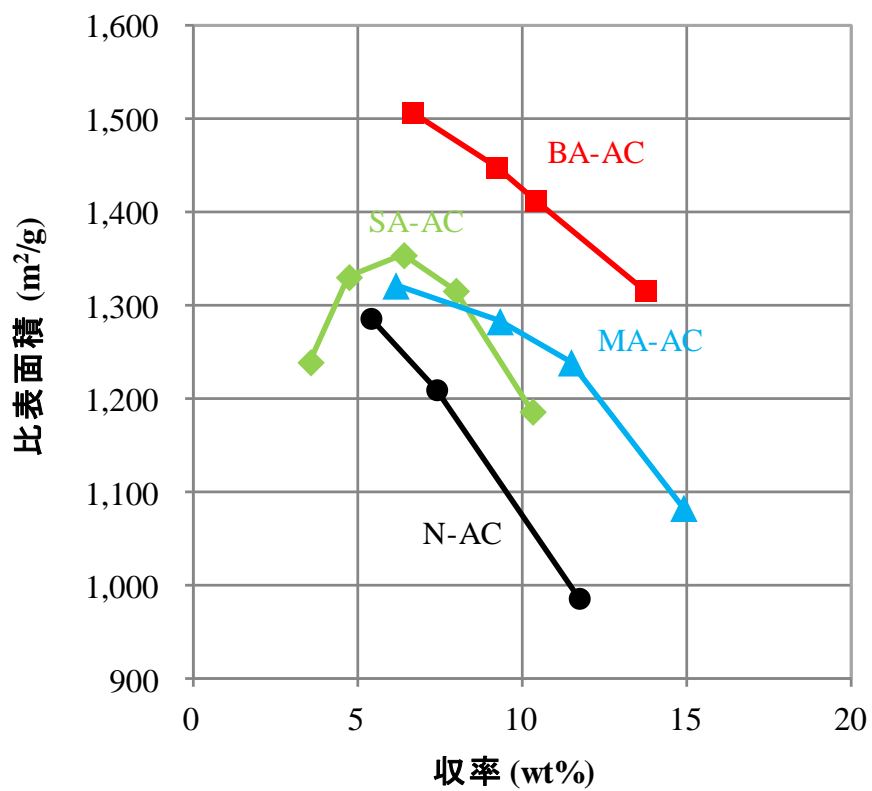


図 8-9 収率と比表面積の関係

第9章

本章の内容は、学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。2年以内に出版予定。

第 10 章

本章の内容は、活性炭の製造方法に関する特許申請に関わるため公表できない。5 年以内に特許取得予定。

第 11 章 総括

本章の内容は、活性炭の製造方法に関する特許申請に関わるため公表できない。5 年以内に特許取得予定。

参考文献

安部郁夫、岩崎訓、浅見浩二、千田二郎 (2003). モウソウチク (*Phyllostachys pubescens* Mazel ex Houzeau de Lehale) の炭素化および水蒸気、二酸化炭素、空気を用いた賦活による活性炭の製造, *TANSO*, 208, 114-119.

安部郁夫、長谷川貴洋、澁谷康彦、岩崎訓 (2004). 竹炭の細孔構造特性, *TANSO*, 215, 241-245.

安部郁夫 (2009). 炭の製造と利用技術 多孔質炭素の広がる用途, 有限会社ブッカーズ(編), pp. 1-13, 株式会社エヌ・ティー・エス, 東京.

秋友水季、鈴木里佳、石丸優、飯田生穂、古田裕三 (2006). 木炭・竹炭のミクロ孔構造, *木材学会誌*, 52(4), 228-234.

Alcainz-Monge, J., Illan-Gomez, J. M. (2008). Insight into hydroxides-activated coals: Chemical or physical activation?, *J. Colloid Interface Sci.*, 318(1), 35-41.

バイオマス白書 2009 (バイオマス産業社会ネットワーク) .

Baquero, C. M., Giraldo, L., Moreno, C. J., Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A. and Tascon, D. M. J. (2003). Activated Carbons by Pyrolysis of Coffee Bean Husks in Presence of Phosphoric Acid, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70, 779-784.

Barrett, P. E., Joyner, G. L. and Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73(1), 373-380.

Bering, P. B., Dubinin, M. M. and Serpinsky, V. V. (1966). Theory of volume filling for vapor adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 21(4), 378-393.

Biniak, S., Dzielendzia, B. and Siedlewski, J. (1995). The electrochemical behavior of carbon fibre electrodes in various electrolytes. Double-layer capacitance, *Carbon*, 33(9), 1255-1263.

Boonamnuayvitaya, V., Chaiya, C. and Tanthapanichakoon, W. (2004). The Preparation and Characterization of Activated Carbon from Coffee Residue, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 37(12), 1504-1512.

Brunauer, S., Emmett, H. P. and Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60(2), 309-319.

Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, E. W. and Teller, E. (1940). On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62(7), 1723-1732.

Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P. and Taberna, L. P. (2006). Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Less Than 1 Nanometer, *Science*, 313, 1760-1763.

De Levie, R. (1963). On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects, *Electrochim. Acta*, 8(10), 751-780.

De Levie, R. (1964). On porous electrodes in electrolyte solutions—IV, *Electrochim. Acta*, 9(9), 1231-1245.

Dobashi, A., Shu, Y., Hasegawa, T., Maruyama, J., Iwasaki, S., Shen, Y. and Uyama, H. (2015). Preparation of Activated Carbon by KOH Activation from *Amygdalus Pedunculata* Shell and its Application for Electric Double-layer Capacitor, *Electrochemistry*, 83(5), 351-353.

El Qada, N. E., Allen, J. S., Walker, M. G. (2008). Influence of preparation conditions on the characteristics of activated carbons produced in laboratory and pilot scale systems, *Chem. Eng. J.*, 142(1), 1-13.

Evans, B. J. M., Halliop, E. and MacDonald, F. A. J. (1999). The production of chemically-activated carbon, *Carbon*, 37(2), 269-274.

藤井繁佳、浅野一朗、尾崎和人、熊王俊男 (2007). コーヒー豆由来のマンノオリゴ糖の食品への高度応用, *日本食品工学会誌*, 8(4), 231-238.

藤原俊六郎 (2007). 有機廃棄物資源化大辞典, 有機質資源化推進会議 (編), pp. 216, 社団法人農山漁村文化協会, 東京.

福元豊、児玉昌也、亀川克美 (1999). フェノール樹脂廃材を原料とした活性炭の製造, *TANSO*, 188, 138-142.

Global Information, Inc. HP, URL:
<https://www.gii.co.jp/report/tsci247416-global-activated-carbon-market-forecast.html>.

後藤康夫 (2011). ヨウ素化処理したポリビニルアルコールの炭素化挙動, *TANSO*, 250, 263-268.

Gregg, J. S. and Sing, W. S. K. (1967). Adsorption, Surface Area and Porosity, p. 160, Academic Press, London.

Gregg, J. S. and Sing, W. S. K. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity, p. 4, Academic Press, London.

畠源英、天野佳正、相川正美、町田基、今関文夫 (2014). リン酸賦活による竹由来のメソ孔活性炭の調製, *TANSO*, 261, 2-7.

- 林順一、久保綾子、古川朗、室山勝彦 (2000a). 水酸化カリウムを用いた薬品賦活法によるビール粕からの高比表面積活性炭の製造, *化学工学論文集*, 26(2), 293-297.
- 林順一、室山勝彦、藪ノ美樹、大谷毅 (2000b). 炭酸カリウムを用いた薬品賦活法による食品廃棄物を原料とした活性炭の製造, *環境科学会誌*, 13(5), 632-635.
- 廣瀬孝、櫛引正剛 (2011). リンゴ剪定枝から調製した活性炭の特性に及ぼす賦活温度の影響, *木材学会誌*, 57(3), 136-142.
- 廣瀬孝、菊地徹、櫛引正剛 (2012). 酸洗浄したリンゴ剪定枝由来活性炭の物性, *木材学会誌*, 58(2), 63-68.
- 人見充則、計良善也、立本英機、安部郁夫、川舟功朗、幾田信生 (1993). 多孔性炭素材料の吸着性能評価法 (第3報) スギ (*Cryptomeria*) およびヒノキ (*Chamaecyparis*) からの木炭の製造と物性, *TANSO*, 160, 247-254.
- 本田裕一、石川正司 (2007). MWCNT 配向を維持した電極による薄型ハイパワーキャパシタ, *Electrochemistry*, 75(4), 379-384.
- Horvath, G. and Kawazoe, K. (1983). Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon, *J. Chem. Eng. Japan*, 16(6), 470-475.
- Huang, J., Sumpter, G. B. and Meunier, V. (2008a). A Universal Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors Applicable to Diverse Pore Regimes, Carbon Materials, and Electrolytes, *Chem. Eur. J.*, 14, 6614-6626.
- Huang, J., Sumpter, G. B. and Meunier, V. (2008b). Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 520-524.
- 池田善光 (2009). 竹繊維の特徴とその用途開発, *繊維学会誌*, 65(1), 45-48.
- 石橋新一郎、佐藤寿彦、山下廣治、高瀬昭三、石橋定己、嶋貫孝 (2001). 木材チップ、コーヒー等の産業廃棄物による炭化材と脱臭及び脱色効果, *粉体および粉末冶金*, 48(11), 1037-1043.
- Itagaki, M., Hatada, Y., Shitanda, I. and Watanabe, K. (2010). Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure, *Electrochimica Acta*, 55, 6255-6262.
- 板垣昌幸 (2011). 電気化学インピーダンス法 第2版, pp. 153-167, 丸善出版株式会社, 東京.
- 伊藤栄記、佐野泰三、幸地生好、奥田昌治、中野孝司、梅村正裕、丹羽庸介、八塩政禧、東義武、山路善也、豊田昌宏、稲垣道夫 (2007a). 過熱水蒸気を用いた檜からの多孔炭調製 I 炭素化装置とその特徴, *TANSO*, 229, 249-254.

伊藤栄記、横井正、稲垣道夫 (2007b). 過熱水蒸気を用いた檜からの多孔炭調製 II 炭素化条件と細孔構造, *TANSO*, 229, 255-260.

岩崎訓、奥迫芳明、宮原稔、岡崎守男 (1997). 活性炭電気二重層キャパシタの単極静電容量と固液界面蓄電状態, *化学工学論文集*, 23(4), 512-518.

岩崎訓、長谷川貴洋、大爺和実、澁谷康彦、安部郁夫 (2005). モウソウチク (*Phyllostachys pubescens* Mazel ex Houzeau de Lehale) を原料にした多孔性炭素材料の製造における原料の形状やサイズの影響, *TANSO*, 220, 270-275.

Jansen, J. J. R., and Bekkum, V. H. (1994). Amination and ammoxidation of activated carbons, *Carbon*, 32(8), 1507-1516.

河本晴雄 (2015). セルロースの熱分解反応と分子機構, *木材学会誌*, 61(1), 1-24.

川崎直人、時本敏光、中村武夫、佐藤紀代美、樺山峰明、棚田世紀 (2004). マイクロ波照射によるコーヒー豆かす表面の炭化と亜硝酸性窒素の吸着挙動, *表面科学*, 25(7), 382-386.

経済産業省「活性炭の高性能化技術開発」評価用資料, URL: http://www.meti.go.jp/policy/tech_evaluation/c00/C0000000H20/081110_fiber/fiber08-6-3.pdf.

Kikuchi, K., Yamashita, R., Sakuragawa, S., Saeki, T., Oikawa, K. and Kume, T. (2017). Pore Structure and Chemical Composition of Activated Carbon Derived from Composted Spent Coffee Grounds, *TANSO*, 278, 118-122.

Kim, J. Y., Lee, B., Suezaki, H., Chino, T., Abe, Y., Yanagiura, T., Park, C. K. and Endo, M. (2006) Preparation and characterization of bamboo-based activated carbons as electrode materials for electric double layer capacitors, *Carbon*, 44(8), 1581-1616.

金龍中、Tantrakarn, K., 阿部佑亮、柳浦貴志、竹内健司、押田京一、遠藤守信 (2006). キャパシタの性能と細孔構造, *TANSO*, 221, 31-39.

Kim, Y. D., Nishiyama, Y., Wada, M. and Kuga, S. (2001). High-yield Carbonization of Cellulose by Sulfuric Acid Impregnation, *Cellulose*, 8(1), 29-33.

児玉昌也 (2013). 窒素含有炭素材料の調製法, *TANSO*, 260, 320-323.

小島昭、小川晃旦、藤重昌生、上石洋一 (2007a). 繭を原料とする高性能活性炭の調製に関する基礎的研究 (第3報) 繭を原料とする活性炭の調製, *日本シルク学会誌*, 16, 39-44.

小島昭、小川晃旦、藤重昌生、上石洋一 (2007b). 繭を原料とする高性能活性炭の調製に関する基礎的研究 (第4報) 炭酸カリウムを賦活剤とする高性能繭活性炭の調製, *日本シルク学会誌*, 16, 45-50.

- 近藤精一、石川達雄、安部郁夫 (2002). 吸着の科学 第2版, pp. 28, 丸善株式会社, 東京.
- 今野克哉、大庭裕矢、尾上薫、山口達明 (2008). 水酸化ナトリウムを用いたアルカリ賦活法によるバイオマス由来構造をもつ活性炭の製造と電気二重層キャパシタへの応用, *TANSO*, 231, 2-7.
- 神頭将之、羽場英介、武井康一 (2008). 高性能電気二重層キャパシタ電極用活性炭, *日立化成テクニカルレポート*, 51, 13-16.
- 京谷陸征、松下哲士、赤木和夫 (2015). 第42回炭素材料学会年会, 大阪, 2015.12.2-4, 2C07.
- 京谷陸征、松下哲士、赤木和夫 (2016). 第43回炭素材料学会年会, 千葉, 2016.12.7-9, 2B08.
- Langmuir, I. (1916). THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS . PART I. SOLIDS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38(11), 2221-2295.
- Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 40(9), 1361-1403.
- Lastoskie, C., Gubbins, E. K. and Quirke, N. (1993a). Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach, *J. Phys. Chem.*, 97(18), 4786-4796.
- Lastoskie, C., Gubbins, E. K. and Quirke, N. (1993b). Pore size heterogeneity and the carbon slit pore: a density functional theory model, *Langmuir*, 9(10), 2693-2702.
- Lillo-Rodenas, A. M., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. (2003). Understanding chemical reactions between carbon and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism, *Carbon*, 41(2), 267-275.
- Lippens, C. B. and De Boer, H. J. (1965). Studies on pore systems in catalysts: V. The *t* method, *Journal of Catalysis*, 4(3), 319-323.
- 眞板裕幸、白石壮志 (2015). 第42回炭素材料学会年会, 大阪, 2015.12.2-4, 3A01.
- Marsh, H. and Rodríguez-Reinoso, F. (2011a). Activated carbon translated by Hayashi M, Kawashita Y (in Japanese), pp. 139-237, Maruzen Publishing, Tokyo, Japan.
- Marsh, H. and Rodríguez-Reinoso, F. (2011b). Activated carbon translated by Hayashi M, Kawashita Y (in Japanese), pp. 239-314, Maruzen Publishing, Tokyo, Japan.
- Marsh, H. and Rodríguez-Reinoso, F. (2011c). Activated carbon translated by Hayashi M, Kawashita Y (in Japanese), pp. 451-499, Maruzen Publishing, Tokyo, Japan.
- 松下一信、足立収生 (2009). キナ酸および/またはカフェ酸の製造方法, 特開 2009-201473.

- 森本剛 (2004). 電気二重層キャパシタの開発と工業化の現状, *TANSO*, 214, 202-209.
- 森下隆広、王立紅、津村朋樹、豊田昌宏、金野英隆、稲垣道夫 (2010). MgO 鑄型カーボンの細孔構造と応用, *TANSO*, 242, 60-68.
- 森下隆広 (2017). テンプレート法を用いたメソポーラスカーボンの工業的製法, *TANSO*, 278, 103-110.
- Mussatto, I. S., Machado, M. E., Martins, S. and Teixeira, A. J. (2011). Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues, *Food Bioprocess Technol.*, 4, 661-672.
- 武藤明憲、有馬淳一、Thallada Bhaskar、阪田祐作 (2003). 収率を考慮したキャパシタ用多孔性炭素電極の最適調製条件の探索, *TANSO*, 210, 221-224.
- Nakagawa, K., Fuke, A., Suzuki, T., Tamon, H. and Nagano, S. (2001). Preparation of Activated Carbon from Waste Coffee Beans, *Japan Journal of Food Engineering*, 2, 141-146.
- Neimark, V. A., Lin, Y., Ravikovitch, I. P. and Thommes, M. (2009). Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons, *Carbon*, 47, 1617-1628.
- Nishina, A., Kajishima, F., Matsunaga, M., Tezuka, A., Inatomi, H. and Osawa, T. (1994). Antimicrobial Substance, 3-4-Dihydroxyacetophenone, in coffee Residue, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 58(2), 293-296.
- 西野敦 (2004a). 電気化学キャパシタの開発と応用, pp. 143-154, 株式会社シーエムシー出版, 東京.
- 西野敦 (2004b). 電気化学キャパシタの開発と応用, pp. 162-170, 株式会社シーエムシー出版, 東京.
- 西野敦 (2009). キャパシタ便覧, 松田好晴、逢坂哲彌、佐藤祐一 (編), pp. 227, 丸善株式会社, 東京.
- 西野博 (1992). 新版 活性炭—基礎と応用, 真田雄三、鈴木基之、藤元薫 (編), pp. 47-54, 株式会社講談社, 東京.
- 西澤千恵子、グエン・ヴァン・チュエン (2006). コーヒーの科学と機能, pp. 11-34, 株式会社アイ・ケイコーポレーション, 神奈川.
- 野呂純二、加藤淳 (2009). 比表面積, 細孔分布, 粒度分布測定, *ぶんせき*, 7, 349-355.
- Olivier, P. J. (1995). Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory, *J. Porous Mat.*, 2(1), 9-17.

大島久満、北村寿宏 (2009). 炭の製造と利用技術 多孔質炭素の広がる用途, 有限会社ブッカーズ (編), pp. 236-248, 株式会社エヌ・ティー・エス, 東京.

Qu, D. and Shi, H. (1998). Studies of activated carbons used in double-layer capacitors, *Journal of Power Sources*, 74(1), 99-107.

Raymundo-Pinero, E., Azais, P., Cacciaguerra, T., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. and Beguin, F. (2005). KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization, *Carbon*, 43(4), 786-795.

ResearchStation, LLC HP, URL: <https://markezine.jp/release/detail/701777>.

Rufford, E. T., Hulicova-Jurcakova, D., Zhu, Z. and Lu, Q. G. (2008). Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitor, *Electrochemistry Communications*, 10, 1594-1597.

Rufford, E. T., Hulicova-Jurcakova, D., Fiset, E., Zhu, Z. and Lu, Q. G. (2009). Double-layer capacitance of waste coffee ground activated carbons in an organic electrolyte, *Electrochemistry Communications*, 11, 974-977.

齋藤貴之、吉備ゆかり (2004). 電気化学キャパシタの開発と応用, pp. 155-161, 株式会社シーエムシー出版, 東京.

坂崎太我、吉村一洋、町田基 (2010). ヤシ殻チャーからの KOH-水蒸気二段階賦活炭の製造とその吸着特性, *木材学会誌*, 56, 251-257.

迫田章義、望月和博、安部郁夫、片山葉子、川井秀一、沢田達郎、棚田成紀、中崎清彦、中村嘉利、藤田晋輔、船岡正光、三浦正勝、吉田孝 (2001). ゼロエミッションのための未利用植物バイオマスの資源化, *環境科学会誌*, 14(4), 383-390.

佐久間美紀、天野佳正、町田基 (2011). 低温炭化と空気酸化による竹活性炭の調製, *廃棄物資源循環学会論文誌*, 22(6), 337-343.

櫻川智史、池ヶ谷明 (2014). コーヒーカスバイオマスボイラーシステム, *産業機械*, 770, 32-35.

真田雄三 (1992). 新版 活性炭—基礎と応用, 真田雄三、鈴木基之、藤元薫 (編), pp. 44, 株式会社講談社, 東京.

Shi, H. (1996). Activated carbons and double layer capacitance, *Electrochimica Acta*, 41(10), 1633-1639.

柴田昌三 (2010). 竹資源の新たな有効利用のための竹林施業, *森林科学*, 58, 15-19.

森林総合研究所交付金プロジェクト研究 成果 NO.57, バイオリファイナリーによる竹資源活用に向けた技術開発.

Shiraishi, S., Kurihara, H. and Oya, A. (2001). Electric Double Layer Capacitance of Mesoporous Activated Carbon Fiber, *Electrochemistry*, 69(6), 440-443.

白石壮志 (2007). 電気二重層キャパシタ用活性炭の評価方法とその注意点について, *TANSO*, 228, 195-199.

蔣建業、藤井透 (1999). 竹から学ぶ複合材料, *繊維機械学会誌*, 52(8), 18-24.

Song, K. H., Jung, H. Y., Lee, H. K. and Dao, H. L. (1999). Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution, *Electrochim. Acta*, 44, 3513-3519.

Song, K. H., Hwang, Y. H., Lee, H. K. and Dao, H. L. (2000). The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes, *Electrochim. Acta*, 45, 2241-2257.

Song, K. H., Sung, H. J., Jung, H. Y., Lee, H. K., Dao, H. L., Kim, H. M. and Kim, N. H. (2004). Electrochemical Porosimetry, *J. Electrochem. Soc.*, 151(3), E102-E109.

杉本渉、白石壮志 (2008). 電気化学キャパシタの測定, *Electrochemistry*, 76(1), 74-79.

Suzuki, J., Ishida, N., Fukuma, M. and Uchida, T. (2012). Evaluation of the Activated Carbon Material Made from Carbonized Used-Cotton-Towels as Electric Double Layer Capacitor Electrodes, *Electrochemistry*, 80(11), 883-885.

Suzuki, T., Kyotani, T. and Tomita, A. (1994). Study on the Carbon-Nitric Oxide Reaction in the Presence of Oxygen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33(11), 2840-2845.

高橋正好、藤田弘輝、鈴木正悟、西田史彦 (2012). 減速エネルギー回生システム “i-ELOOP” のデバイス開発, *マツダ技報*, 30, 43-50.

照井文哉、東静香、古崎毅 (2000). コーヒー抽出粕の有効利用に関する基礎研究, *苫小牧工業高等専門学校紀要*, 36, 89-92.

照井文哉、阿達了介、古崎毅 (2004). コーヒー抽出粕の有効利用に関する基礎研究 (II), *苫小牧工業高等専門学校紀要*, 39, 69-73.

徳永陽子、荒木光 (2007). 竹林と環境, *京都教育大学環境教育研究年報*, 15, 99-123.

鳥居厚志 (2003). 周辺二次林に侵入拡大する存在としての竹林, *日本緑化工学会誌*, 28(3), 421-416.

Tseng, L. R., Tseng, K. S., Wu, C. F., Hu, C. C. and Wang, C. C. (2008). Effects of micropore development on the physicochemical properties of KOH-activated carbons, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 39(1), 37-47.

Tsubota, T., Yamaguchi, T., Murakami, N. and Ohno, T. (2016). Attempt to prepare porous carbon from lignin framework in bamboo as an electrode of electric double layer capacitor, *木質炭化学会誌*, 12(2), 44-51.

Tuddenham, M. W. and Hill, R. G. (1955). Catalytic Effects of Cobalt, Iron, Nickel, and Vanadium Oxides on Steam Carbon Reaction, *Ind. Eng. Chem.*, 47(10), 2129-2133.

若澤秀幸、高橋和彦、望月一男 (1998a). コーヒー粕の施用が作物生育と土壤理化学性に及ぼす影響, *日本土壤肥料学雑誌*, 69(1), 1-6.

若澤秀幸、高橋和彦、望月一男 (1998b). コーヒー粕とバークの混合堆肥化, *日本土壤肥料学雑誌*, 69(1), 7-11.

脇坂博之、三宅肇、河原豊 (2005). ビールかすから活性炭の製造およびタンパク質の賦活工程への影響, *TANSO*, 218, 192-196.

脇坂博之、三宅肇、河原豊 (2006). 竹からの活性炭の製造および含有カリウムによる賦活工程への影響, *TANSO*, 224, 272-275.

王立紅、稲垣道夫、豊田昌宏 (2009). 電気二重層キャパシタ性能に対する電極カーボン材のミクロ孔およびメソ孔の寄与, *TANSO*, 240, 230-238.

渡辺真里、木島正志 (2012). γ -シクロデキストリンマイクロキューブの形状維持炭素化, *TANSO*, 251, 15-17.

山下範之、町田基、相川正美、立本英機 (2009). 低温空気酸化による多孔質竹炭の調製, *木材学会誌*, 55(5), 299-304.

Yamashita, R., Saito, Y. and Sakuragawa, S. (2009). Molecular sieving behavior of carbonized wood: selective adsorption of toluene from a gas mixture containing α -pinene, *Journal of Wood Science*, 55, 446-452.

山下里恵、菊池圭祐、櫻川智史 (2012). 地域バイオマスの特徴とその利用—林地残材, 柑橘の搾汁残さ, コーヒー滓, および茶殻—, *におい・かおり環境学会誌*, 43(2), 112-119.

Yamashita, R., Saito, Y., Kikuchi, K. and Sakuragawa, S. (2012). 11th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium, Shizuoka, 2012.11.28-30, 40.

Yen, J. W., Wang, S. B., Chang, W. L. and Duh, D. P. (2005). Antioxidant Properties of Roasted

Coffee Residues, *J. Agric. Food Chem.*, 53(7), 2658-2663.

発表論文

第3章、第4章

Kikuchi, K., Yamashita, R. and Sakuragawa, S. (2012). Effects of activation with CO₂/KOH on the pore structures of coffee grounds-derived carbon, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 37, 557-562.

第5章

Kikuchi, K., Yasue, T., Yamashita, R., Sakuragawa, S., Sudoh, M. and Itagaki, M. (2013). Double layer properties of spent coffee grounds-derived carbon activated with potassium hydroxide (KOH), *Electrochemistry*, 81, 828-832.

第6章

Kikuchi, K., Yasue, T., Yamashita, R., Sakuragawa, S., Sudoh, M. and Itagaki, M. (2015). Double layer properties and impedance characteristics of uniformly-sized microporous carbon from spent coffee grounds, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 40, 319-324.

第7章

Kikuchi, K., Yamashita, R., Sakuragawa, S., Saeki, T., Oikawa, K. and Kume, T. (2017). Pore structure and chemical composition of activated carbon derived from composted spent coffee grounds, *TANSO*, 278, 118-122.

第8章

菊池圭祐、山下里恵、櫻川智史、斎藤幸恵 (2018). 酸添加によるコーヒー抽出残さの高収率炭素化とメソポア活性炭製造、*TANSO*, 282, 49-54.

第9章

Kikuchi, K., Yamashita, R., Sakuragawa, S., Hasumi, K., Mukai, Y., Kobayakawa, H., Wakabayashi, S. and Saito, Y. Pore structure and double layer properties of bamboo char simply activated by superheated steam for electric double layer capacitor, *J. Wood Sci.* (査読中)

謝辞

本研究の実施および論文作成にあたり、終始多大なるご指導・ご助言を賜りました東京大学大学院 農学生命科学研究科 准教授 斎藤幸恵先生に謹んで感謝の意を表します。

本論文をとりまとめるに際しまして、研究全般に亘るご指導やご高配を賜りました東京大学大学院 農学生命科学研究科 教授 山川隆先生、東京大学大学院 農学生命科学研究科 教授 松本雄二先生、東京大学大学院 農学生命科学研究科 准教授 荒木徹也先生、国立研究開発法人 森林研究・整備機構森林総合研究所 森林資源化学研究領域 室長 久保智史先生に深く感謝申し上げます。

本研究を実施するにあたり、ご指導・ご助力を頂きました静岡県工業技術研究所 研究調整監 櫻川智史氏、静岡県工業技術研究所 上席研究員 山下里恵氏、静岡大学 電子物質科学専攻 教授 須藤雅夫先生（当時）、静岡大学 電子物質科学専攻 安江智広氏（当時）、東京理科大学 理工学部 先端化学科 教授 板垣昌幸先生、株式会社エム・イー・ティー 代表取締役 外山富孝氏、JFE テクノリサーチ株式会社 機能材料ソリューション本部 電池・材料解析評価センター 研究員 眞下優氏、株式会社緑産 佐伯拓也氏、株式会社キャタラー 先進材料開発部 炭素材開発室 室長 久米哲也氏、株式会社キャタラー 第3研究開発部 第32開発室 及川皓司氏（当時）、サンコール株式会社 取締役・常務執行役員 若林正二郎氏、サンコール株式会社 執行役員・事業開発部門長 小早川浩也氏、サンコール株式会社 サンコールベトナム社長 向井康裕氏、サンコール株式会社 蓮見啓悟氏に心から御礼申し上げます。

本実験に使用したサンプルをご提供いただきました静岡油化工業株式会社 営業部長 池ヶ谷明氏（当時）、有限会社燦有機研究所 代表取締役 片山裕氏、株式会社緑産 佐伯拓也氏、サンコール株式会社 蓮見啓悟氏に深く感謝申し上げます。

本研究は、静岡県新成長戦略研究事業（平成23年度～平成25年度）、日本学術振興会科学研究費助成事業若手(B)15K21689（平成27年度～平成29年度）の助成を賜りました。関係各位に深く御礼申し上げます。

平成30年3月

菊池 圭祐