

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月2日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560852

研究課題名（和文） 有機性廃棄物の再生利用とナノ炭素材料への転換に関する研究

研究課題名（英文） Research on recycling of organic waste and conversion to nano carbon material

研究代表者

田島 大輔 (TASHIMA DAISUKE)

宮崎大学・IR推進機構・助教

研究者番号：10531452

研究成果の概要（和文）：

有機性廃棄物(牛糞+米ぬか)を堆肥化し、有機肥料としての効果を検証した結果、その有効性を明らかにした。また、堆肥化燃料の燃焼カロリーは大きく、ボイラー燃焼用燃料へ応用できることが分かり、堆肥化燃料から温水を生成することに成功した。また、有機性廃棄物(おがくず、コーヒー粕)を炭化・賦活処理によりナノ炭素材料へ変換し、電気二重層キャパシタへの電極材料としての評価を行った結果、高い静電容量を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：

The organic waste (cow dung + rice bran) was made as compost, and the effect as an organic fertilizer was verified. The effectiveness of an organic fertilizer was clarified. Moreover, it was understood that the combustion calorie of the composting fuel was great, which it was able to apply to the fuel for the boiler combustion. In the combustion test, it succeeded in the generation of the warm water from the composting fuel. Moreover, the organic waste (sawdust and coffee grounds) were converted into the nano carbon material by the carbonization and the activating processing, and evaluated it as an electrode material of an electric double layer capacitor. As the result, high capacitance was obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：有機性廃棄物、再生利用、ナノ炭素材料

1. 研究開始当初の背景

a. 有機性廃棄物を堆肥化し、農作物への肥料としての利用は一般的に行われているが、固形化し、水分を10～15%まで低下させ、元肥はもとより追肥として利用できる有機肥料資材はほとんど無い。

b. 有機性廃棄物の堆肥化の過程で生成され

た炭素材料を、熱エネルギーに変換し、ビニールハウスなどの加温に利用することにより省エネルギー型農業が可能となる。

c. 炭素を電気を蓄積するための電気二重層キャパシタへ応用することができれば農業用機械の電源や、様々な農業用非常用電源として使用することが可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、主として以下の項目について研究を行う予定であり、それぞれの目的を以下に示す。

1) 固化装置を利用して、有機性廃棄物を堆肥化し、有機肥料としての効果について、フダンソウを用いて検証することを目的とする。

2) ボイラー燃焼用燃料の開発に向けて、体積当たりのカロリーを増加させる方法を検討すると共に、堆肥化燃料を燃焼させるための条件を検討する。また、堆肥化燃料の燃焼条件が明らかになった段階で、燃焼用ボイラーの開発を行うことを目的とする。

3) 電気を貯蔵するための電池の一種であり、鉛などの重金属を使わず環境にやさしい特徴を持つ電気二重層キャパシタの炭素電極材料に応用し、現在の電気二重層キャパシタ開発で課題となっているエネルギー密度の向上を図ることを目的とする。

本研究ではこれらの技術を開発し、有機性廃棄物を固化肥料として利用することによって資源を循環し、かつ燃料に有機性廃棄物を利用し、エネルギーの生産と安心・安全な農産物を生産する資材の開発を行うことを全体の目的としている。

3. 研究の方法

本研究では、有機性廃棄物を堆肥化し、生成された堆肥を農学の分野のみならず工学の分野へも応用することによって、エネルギー及び安心・安全な農作物の生産を行う。研究計画として、有機性廃棄物からの堆肥化法の確立及び有機肥料としての効果、堆肥化燃料及びボイラーの開発、炭素材料の電気二重層キャパシタへの応用の大きく3つに分類している。

1) 有機性廃棄物からの堆肥化法の確立及び有機肥料としての効果

有機性廃棄物(牛糞、米ぬか)を原材料として、それぞれの廃棄物に適した発酵条件、固化・堆肥化に必要な条件を明らかにする。また、有機肥料としての効果を検証するため、フダンソウ成長過程における光合成活性等を調べる。

2) ボイラー燃焼用堆肥化燃料の開発

原材料の違いによる燃焼カロリー計測を行い、体積当たりの燃焼カロリー増加の検討(原料と密度など)を行う。最終的には、ボイラー燃焼用堆肥化燃料に関する総合評価、ボイラー開発を行う。

3) 炭素材料の電気二重層キャパシタへの応用

生成された炭素材料中の不純物を同定し、その除去を行うことや、フェノール基やカルボキシル基等の表面官能基量の測定を行う。

次に、不純物除去、表面官能基量の測定を行った炭素材料の細孔構造の評価を行う。評価後、得られた炭素材料から電気二重層キャパシタを開発するための電極作成条件を確立する。最後に、開発した電気二重層キャパシタの単セルの充放電試験を行い、実際に使う場合を想定したモジュールの充放電試験も行う予定である。それらの結果から、炭素材料の電気二重層キャパシタへの応用に関する総合評価を行う。

4. 研究成果

1) 有機性廃棄物の堆肥化及び有機肥料としての効果

有機性廃棄物である牛糞と米ぬかを 10:1 の割合で混合し、約 23 日で 50t の堆肥を作製した。完成した堆肥を図 1 に示す。また、有機肥料としての効果をフダンソウを用いて検証した結果、定植から 31 日後の光合成活性は有機肥料無の場合 $15.1 \mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり、有機肥料有の場合 $18.5 \mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となった。また、62 日後の光合成活性は有機肥料無の場合 $4.0 \mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり、有機肥料有の場合 $6.4 \mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となった。これらの結果から、作製した有機肥料は植物の育成を促進させる効果があることが分かった。



図 1 作製された堆肥

2) ボイラー燃焼用燃料、ボイラーの開発

燃料として利用するバイオマス燃料の燃焼分析を行い、燃料の含水率と発熱量の関係を調査した。実験には AandD 社製の水分計 (ML-50) を使用した。水分計はハロゲンランプによる加熱乾燥方式により燃料に含まれる水分(含水率)を測定する。含水率の測定精度は 0.1% である。また、熱量測定には島津製作所製の燃研式自動ボンベ熱量計 (CA-4AJ) を使用した。この熱量計で燃料が燃焼する際に放出する熱量(発熱量)を測定する。測定範囲は 4000~32000 J、測定精度は $\pm 80 \text{ J}$ となっている。測定された含水率 $w\%$ と発熱量 W の関係を図 3 に示す。含水率が増加すると発熱量は減少し、含水率と発熱量は比例関係ではないことが分かる。また、他の化石燃料やバイオ燃料と比べると、発熱量は鶏糞や豚糞、RDF と同程度であることが分かった。図 4 に

開発したボイラーを示す。また、図5に実験開始直後からの温度変化を示す。図5中の①点は燃焼部出口ガス温度、②点は熱交換後のガス温度、③点は燃焼部耐熱材内部温度、④点はボイラー内水温度の測定位置を示している。最初に15分間バーナーのみ運転を行った後、11.08kgのバイオマス燃料を32分かけて投入した。バイオマスを投入し始めた直後から各部の温度が急激に上昇しはじめ、実験開始32分後には①点の温度は910℃、②点の温度は470℃、③点の温度は233℃、④点の温度は98℃まで上昇した。今回は装置の設計上限界のため、④点の水温がほぼ100℃で蒸騰を始める直前に実験を中止した。これらのデータを元にボイラーの燃焼特性実験における熱交換効率を計算したところ、15.1%であることが分かった。



図4 開発したボイラー

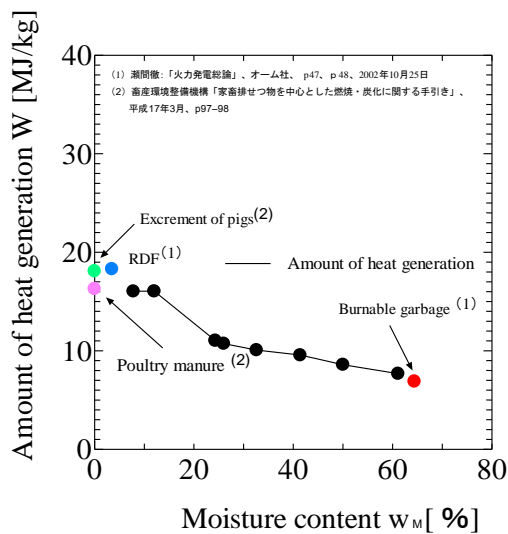


図3 含水率 w_M と発熱量 W の関係

3) 炭素材料の電気二重層キャパシタへの応用

有機性廃棄物であるコーヒー粕からの活性炭の最適炭化処理条件について検討した。コーヒー粕試料に炭化・賦活処理を加え、EDLCの電極材料に用いる活性炭を作製した。炭化・賦活処理には、アズワン社製のプログラム管状電気炉(TMF-500N)を用いた。初めに、700ml/minの窒素ガス中にて所定の昇温速度(600℃/h, 300℃/h)にて、600℃まで昇温させた。そして、600℃を保持した状態で炭化処理を行った。その後、自然冷却し炭化物を得た。次に、炭化物を700ml/minの窒素ガス中において、1000℃まで一定の速度で昇温させた。その後、炭酸ガス中で、1000℃を保持したまま所定時間(1~3h)賦活処理を行った。各試料の窒素吸着等温線と比表面積、細孔容積を窒素ガス吸着法により評価した。窒素吸着等温線と比表面積、細孔容積の測定には島津製作所製のTristar 3000を用いた。表1に比表面積及び細孔容積、収率を示す。

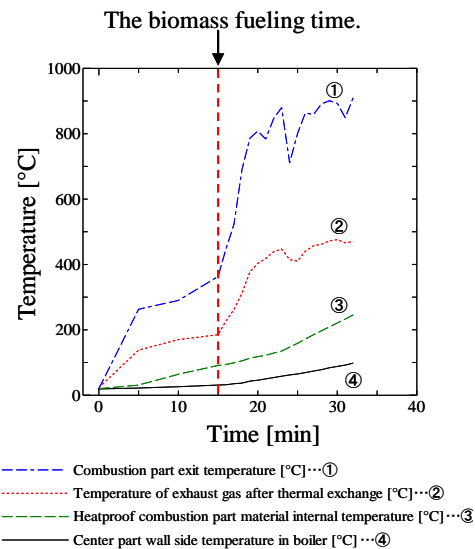


図5 ボイラー装置各部の温度変化

これらから、コーヒー粕活性炭は、マイクロ孔発達型の活性炭であることが推測される。また、300℃/hの昇温速度にて作製した試料は、600℃/hの昇温速度にて作製した試料より比表面積及び、細孔容積が大きく発達していた。これは、昇温速度を長くする事によって、ヘミセルロースやセルロース、リグニン等が徐々に熱分解され、細孔がスムーズに形成されたと考えられる。よって、昇温速度は高性能活性炭の作製の為に重要なパラメータであると言える。

表 1 各試料の比表面積・細孔容積・収率

Sample number	BET surface area[m ² /g]	Pore volume (V _{micron} <2nm)[cm ³ /g]	Pore Volume (V _{meso} :2-50nm)[cm ³ /g]	Yield[%]
1	495	0.210	0.0288	19.2
2	1596	0.769	0.305	13.2
3	1264	0.673	0.412	6.30
4	672	0.294	0.0581	16.6
5	1867	0.958	0.561	5.90
6	1433	0.765	0.455	4.40

作製した活性炭と PTFE (Poly tetra fluoro ethylene)、導電性材料である KB (Ketjenblack)を重量比 8.5:0.5:1.0 で配合して 6 種類の分極性電極を作製した。静電容量の評価は、サイクリックボルタンメトリー (CV: Cyclic voltammetry)法より得られるサイクリックボルタモグラムから算出した。また、内部抵抗は交流インピーダンス法により得られる Cole-Cole プロットから得た。測定には対極に Pt、参照電極に Ag/AgCl を使用し、電解液には PC (Propylene carbonate) に (C₂H₅)₄NBF₄ を 0.8mol/l 溶解したものをを用いた。CV 法における電位は±1.25V、掃引速度は 10mV/s とし、交流インピーダンス法では、周波数を 10mHz から 20kHz まで変化させ測定を行った。また、電解液の温度は 20°C 一定とした。図 6 に各サンプルのサイクリックボルタモグラム、図 6 より、600°C/h の昇温速度にて作製した Sample 1, 2, 3 と、300°C/h の昇温速度にて作製した Sample 4, 5, 6 の各賦活時間に対する静電容量を比較すると、昇温速度の緩やかな Sample 4, 5, 6 においてそれぞれ大きな値を示した。これは、昇温速度を緩やかにする事で細孔の形成が促進され、比表面積及び、細孔容積が増加したためであると考えられる。また、各サンプルの静電容量は、活性炭の比表面積及び細孔容積の大きさに伴い増加した。これは、電気二重層を形成するための表面積が増加したためであると考えられる。また、Sample 6 は Sample 3 と比較して、比表面積や細孔容積が高い値を示しているのに対し、静電容量はほぼ等しくなった。これは、Sample 3 及び Sample 6 のイオンの吸着脱離に使用できる表面積が同程度であることを示唆している。本研究では、炭化処理昇温速度及び賦活処理条件の異なるコーヒー粕活性炭を使用した EDLC の静電容量及び内部抵抗を評価した。その結果、炭化処理における昇温速度を緩やかに設定することで、電気二重層を形成する比表面積及び細孔容積が発達し、EDLC の静電容量の増加に繋がった。特に、炭化温度 600°C、昇温速度 300°C/h、炭化時間 1 時間、賦活時間 2 時間にて作製した活性炭を使用した電極は、161F/g の高い静電容量を示した。

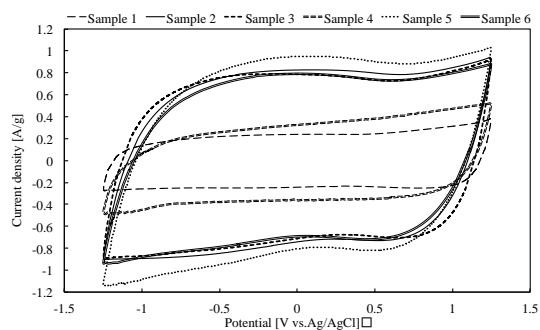


図 6 各サンプルのサイクリックボルタモグラム

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① D. Tashima and M. Otsubo, “Relationship between space charge and effective pore size of nanoporous electrode in electric double-layer capacitor”, Particuology, Vol. 9, No. 1, pp. 91-94, February 2011 査読有り
- ② Y. Sugimoto, D. Tashima and Y. Asano, “A simple method to harness DC (direct current) electrical energy generated by bacterial activity”, Process Safety and Environmental Protection, Vol. 89, No. 5, pp. 323-326, September 2011 査読有り
- ③ D. Tashima, H. Yoshitama, M. Otsubo, S. Maeno and Y. Nagasawa, “Evaluation of electric double layer capacitor using Ketjenblack as conductive nanofiller”, Electrochimica Acta, Vol. 56, No. 24, pp. 8941-8946, October 2011 査読有り
- ④ D. Tashima, E. Yamamoto, N. Kai, D. Fujikawa, G. Sakai, M. Otsubo and T. Kijima, “Double layer capacitance of high surface area carbon nanospheres derived from resorcinol-formaldehyde polymers”, Carbon, Vol. 49, No. 14, pp. 4848-4857, November 2011 査読有り

[学会発表] (計 18 件)

- ① 田中優一, 角田大輔, 木下禎英, 平川諒太郎, 吉玉拓, 田島大輔, 大坪昌久: 「有機性廃棄物による電気二重層キャパシタ用電極材料の作成」, 第 63 回電気関係学会九州支部連合大会 (九州産業大学), No. 07-1A-02, 2010 年 9 月 28 日
- ② 木下禎英, 吉玉拓, 平川諒太郎, 田中優一, 角田大輔, 田島大輔, 大坪昌久:

- 「活性炭材料として有機性廃棄物を用いた電気二重層キャパシタの評価」, 第 63 回電気関係学会九州支部連合大会(九州産業大学), No. 07-1A-03, 2010 年 9 月 28 日
- ③ 奥将俊, 松尾龍磨, 田島大輔, 林則行, 大坪昌久, 杉本安寛:「畜産廃棄物由来のバイオマス燃料の含水率と発熱量の関係について」, 第 63 回電気関係学会九州支部連合大会(九州産業大学), No. 07-1P-10, 2010 年 9 月 28 日
- ④ 奥将俊, 森英一, 松尾龍磨, 田島大輔, 林則行, 大坪昌久, 杉本安寛:「牛糞由来のバイオマス燃料の燃焼特性とボイラーの熱交換特性」, 平成 23 年電気学会全国大会(大阪大学), No. 7-019, pp. 33-34, 2011 年 3 月 16 日
- ⑤ 三島大輔, 浜砂喜裕, 田島大輔, 大坪昌久, 熊谷誠治:「有機性廃棄物を用いた炭素材料の作製と特性評価及び電気二重層キャパシタへの応用」, 平成 23 年度電気学会電力・エネルギー部門大会(福井大学), No. 351, pp. 42-17-42-18, 2011 年 9 月 1 日
- ⑥ 木下禎英, 澁谷章吾, 田島大輔, 大坪昌久, 前野誠二, 長澤義信:「メソポーラスカーボンを用いた電気二重層キャパシタ用電極の評価」, 平成 23 年度電気設備学会全国大会(宮崎公立大学), No. C-3, pp. 113-114, 2011 年 9 月 15 日
- ⑦ 三島大輔, 浜砂喜裕, 田島大輔, 大坪昌久, 熊谷誠治:「有機性廃棄物を用いた電気二重層キャパシタ用電極材料の最適作製条件の検討」, 第 64 回電気関係学会九州支部連合大会(佐賀大学), No. 06-1P-05, 2011 年 9 月 26 日
- ⑧ 浜砂喜裕, 三島大輔, 田島大輔, 大坪昌久, 熊谷誠治:「コーヒー粕活性炭を用いた電気二重層キャパシタの特性評価」, 第 64 回電気関係学会九州支部連合大会(佐賀大学), No. 06-1P-06, 2011 年 9 月 26 日
- ⑨ 木下禎英, 澁谷章吾, 田島大輔, 大坪昌久, 前野聖二, 長澤義信:「細孔径分布の異なるカーボン材料を用いた電気二重層キャパシタ用電極の評価」, 第 64 回電気関係学会九州支部連合大会(佐賀大学), No. 06-1P-04, 2011 年 9 月 26 日
- ⑩ 三島大輔, 浜砂喜裕, 田島大輔, 大坪昌久, 熊谷誠治, 福岡眞澄:「有機性廃棄物を用いた電気二重層キャパシタ用電極材料の特性評価と最適作製条件の検討」, 平成 24 年電気学会全国大会(広島工業大学), No. 7-010, p., 2012 年 3 月 23 日
- ⑪ 浜砂喜裕, 三島大輔, 田島大輔, 大坪昌久, 熊谷誠治, 福岡眞澄:「有機性廃棄物由来の活性炭を用いた電気二重層キャパシタの特性評価」, 平成 24 年電気学会全国大会(広島工業大学), No. 7-009, p., 2012 年 3 月 23 日
- ⑫ Arati Poudel Nepal, Yoki Asano, Isao Akagi, Daisuke Tashima, Chieko Muranaka, Yasuhiro Sugimoto, “Effect of the Different Composts on Swiss Chard Growth and Soil Quality”, International Conference on Soil Fertility and Soil Productivity(Berlin Germany), No.7, 2010 年 3 月 18 日
- ⑬ D. Tashima, Y. Betsumiya, M. Otsubo, S. Maeno and Y. Nagasawa, “Influence for Capacitance of EDLC by Surface Functional Group of Ketjenblack as Conducting Material”, The 2010 International Conference on Advanced Capacitors (Kyoto, Japan), No. P-15, p. 201, 2010 年 6 月 1 日
- ⑭ D. Tashima, R. Hirakawa, M. Esaki, T. Sakoda, H. Yoshitama, A. Okazaki, T. Kawaji and M. Otsubo, “Electrochemical Characteristics of Plasma-treated Activated Carbon for Electric Double-layer Capacitors”, The 10th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology and the 23rd Symposium on Plasma Science for Materials, (Jeju, Korea), No. PP301, pp. 482, 2010 年 7 月 7 日
- ⑮ R. Hirakawa, D. Tashima, H. Yoshitama, T. Sakoda and M. Otsubo, “Consideration of a Most Suitable Time of Plasma Disposition of Activated Carbon for Electric Double Layer Capacitors”, 16th International Conference on Electrical Engineering (Busan, Korea), No. PS-RE-07, 2010 年 7 月 12 日
- ⑯ D. Tashima, Y. Betsumiya, H. Yoshitama, M. Otsubo, S. Maeno and Y. Nagasawa, “Electrical Characteristics of Double Layer Capacitor Mixing Ketjenblack with Surface Functional Group”, IEEE Conference on Electrical Insulation And Dielectric Phenomena (West Lafayette, USA), No. 2B-2, 2010 年 10 月 16 日
- ⑰ D. Tashima, R. Hirakawa, T. Sakoda and M. Otsubo, “Electrochemical Capacitances of Carbon Powder Treated with Dielectric Barrier Discharge”, IEEE Conference on Electrical Insulation And Dielectric Phenomena (Cancun, Mexico), No. 2B-4,

pp.109-112, 2011年10月17日

- ⑱ D. Mishima, Y. Hamasuna, T. Kishita,
D. Tashima, M. Otsubo and S. Kumagai,
“ Electrical Properties of Nano
Carbon Produced from Organic Waste” ,
IEEE Conference on Electrical
Insulation And Dielectric
Phenomena(Cancun, Mexico), No.2B-3,
pp.113-116, 2011年10月17日
〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cc.miyazaki-u.ac.jp/tashima-lab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田島 大輔 (TASHIMA DAISUKE)
宮崎大学・IR推進機構・助教
研究者番号：10531452

(2) 研究分担者

杉本 安寛 (SUGIMOTO YASUHIRO)
宮崎大学・農学部・教授
研究者番号：20041030

大坪 昌久 (OTSUBO MASAHISA)
宮崎大学・工学部・教授
研究者番号：90041011

(3) 連携研究者

()

研究者番号：