

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：83807

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21689

研究課題名(和文)原料改質と触媒水蒸気賦活による電気二重層キャパシタ用コーヒー滓活性炭の高性能化

研究課題名(英文)Improvement of spent coffee grounds-derived activated carbon for electric double layer capacitor by material modification and catalytic steam activation

研究代表者

菊池 圭祐(Kikuchi, Keisuke)

静岡県工業技術研究所・浜松工業技術支援センター材料科・主任研究員

研究者番号：90517369

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)： コーヒー滓を原料とした活性炭の比表面積と導電性を向上させるため、原料改質方法の模索と黒鉛化触媒添加が結晶性に与える効果を検証した。

原料改質については堆肥化と酸処理を検討した。堆肥化したコーヒー滓から作られる活性炭には、比表面積の増加は見られなかったが、細孔径の拡大が確認された。酸処理では、用いた酸のいずれにおいても比表面積が増加したが、特にベンゼンスルホン酸処理が比表面積の増加に対して有効であることが分かった。

ニッケルをコーヒー滓に添加した触媒水蒸気賦活においては、黒鉛結晶の発達を確認されず、付随的な効果として期待した水蒸気賦活時間の短縮化も達成されなかった。

研究成果の概要(英文)： We studied modification of spent coffee grounds (SCG) and catalytic graphitization in order to improve specific surface area (SSA) and conductivity of SCG-derived activated carbon.

Regarding modification, composting and acid treatment were investigated. Pore diameter of activated carbon from composted SCG enlarged but SSA was not improved. In acid treatment, especially in benzenesulfonic acid treatment, SSA was significantly improved. Regarding catalytic steam activation by adding nickel to SCG, development of graphitization was not observed in X-ray diffraction spectrum. Facilitation of steam activation reaction, which we expected as another effect of nickel, was not also confirmed.

研究分野：炭素材料

キーワード：炭化収率の増大 比表面積の増加 細孔分布の制御

1. 研究開始当初の背景

電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor, EDLC) は、次世代自動車や新エネルギーなど幅広い分野で応用が期待されているが、実用化に向けた課題は、エネルギー密度 (蓄えられる電力量の大きさ) とパワー密度 (出力できる電力の大きさ) の向上である。エネルギー密度およびパワー密度の向上のためには、電極である活性炭の比表面積を増加させること、および黒鉛結晶を発達させ導電性を改善することが重要である。

我々はこれまでに、市販活性炭と同等レベルのエネルギー密度およびパワー密度を有する活性炭をコーヒー滓 (Spent Coffee Grounds, SCG) から作製することに成功している (図1)【 、 】。さらに、微生物の発酵熱を利用して乾燥 (バイオ乾燥) させた SCG を用いると、比表面積が大幅に増加した活性炭を作製できる可能性を見出した (図2)。この現象をより詳細に研究することで、SCG 原料を安定して改質できると考えた。一方、Fe, Ni, Co などの遷移金属元素には触媒黒鉛化現象を起こすことが報告されており【 、 】、この現象を利用することで SCG 活性炭の黒鉛結晶化を促し、導電性を改善できると考えた。さらに、これら遷移金属元素には活性炭作製

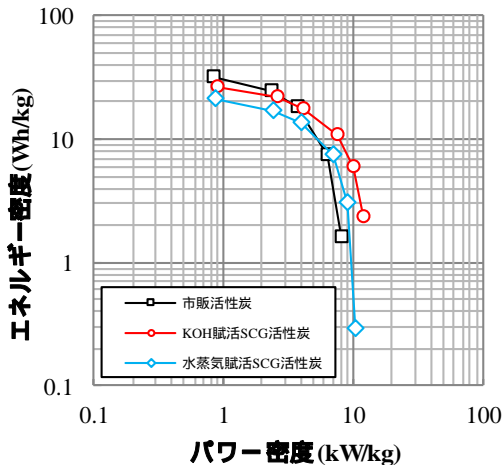


図1 SCG 活性炭の蓄電性能

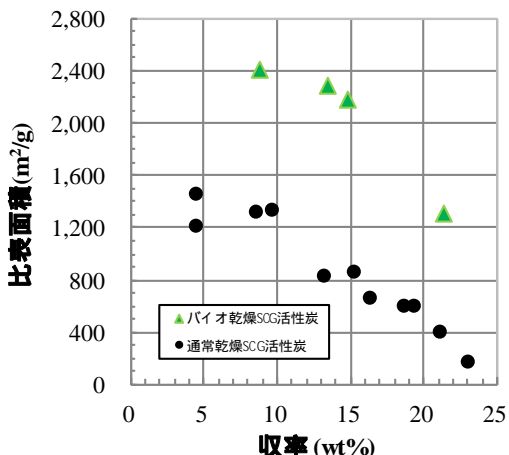


図2 収率と比表面積の関係

時の水蒸気賦活反応も触媒することが報告されている【 、 】。これにより短時間で活性炭が作製される可能性がある。

2. 研究の目的

SCG 活性炭を電極に用いた EDLC のエネルギー密度およびパワー密度向上のため、(1) 比表面積増加を目的とした SCG 原料の改質方法の検討と、(2) SCG 活性炭の黒鉛結晶の発達と賦活時間の短縮を目的とした触媒水蒸気賦活の効果を検証する。

3. 研究の方法

(1) SCG 原料の改質方法の検討

堆肥化

SCG を堆肥化するために必要な成分を表1のように調製した。これら 10 t に対し 500 kg の乳酸を添加し、60 日間発酵させることで堆肥化 SCG (Coffee Grounds Compost, CGC) を作製した。CGC を窒素中、600 °C で 1 時間炭化した後、図3に示す水蒸気賦活システムを用いて、800 °C で時間を変えて水蒸気賦活を施した。得られた CGC 活性炭の重量を、使用した CGC の重量で除することで収率を算出した。活性炭を硝酸およびイオン交換水で洗浄し、灰分を除去した後に窒素吸着測定を行い、BET 比表面積と細孔分布を得た。比較に SCG を用いて同様の処理を行った。

表1 SCG の堆肥化に必要な成分組成

成分	絶対乾含有量 (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

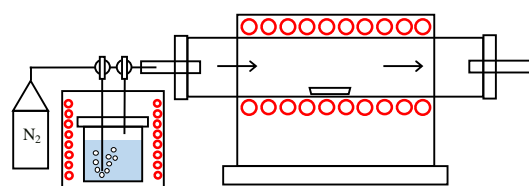


図3 水蒸気賦活システム

酸処理

メタンスルホン酸 (Methanesulfonic Acid, MA)、硫酸 (Sulfuric Acid, SA)、ベンゼンスルホン酸 (Benzenesulfonic Acid, BA) を用いて、各 1 M の酸水溶液を調製した。SCG 60 g に酸水溶液 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後、110 °C で 12 時間以上乾燥し酸処理 SCG を作製した。酸処理 SCG を窒素中、600 °C で 1 時間炭化し酸処理 SCG 炭 (MA-C, SA-C, BA-C) を作製した。図3の水蒸気賦活システムを用いて、酸処理 SCG 炭を 850 °C で時間を変えて水蒸気賦活することで酸処理 SCG 活

炭 (MA-AC, SA-AC, BA-AC) を作製した。得られた酸処理 SCG 炭の重量を用いた SCG の重量で除することで炭化収率を、得られた酸処理 SCG 活性炭の重量を用いた酸処理 SCG 炭の重量で除することで賦活収率を算出し、炭化収率 × 賦活収率 ÷ 100 から全体の収率 (以降、収率と呼ぶ) を求めた。各活性炭の窒素吸着測定を行い、BET 比表面積と細孔分布を得た。比較に未処理 SCG (Non-treated SCG, N) を用いて同様の処理を行った (N-C, N-AC)。

(2) 触媒水蒸気賦活の検証

4.05 g の $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をイオン交換水 200 ml に溶かし、それを 111.1 g の SCG に添加し、よく攪拌した後に 105 °C で 12 時間以上乾燥することで、Ni 含浸 SCG (Ni-SCG) を調製した。Ni-SCG を窒素中、600 °C で 1 時間炭化した後、800 °C で時間を変えて水蒸気賦活を施した。得られた Ni-SCG 活性炭の重量を、使用した Ni-SCG の重量で除することで収率を算出した。窒素吸着測定を行い、BET 比表面積と細孔分布を得た。また黒鉛結晶の発達を確認するため、エックス線回折測定を行った。比較に SCG を用いて同様の処理を行った。

4. 研究成果

(1) SCG 原料の改質方法の検討

堆肥化

表 2 に CGC および SCG から水蒸気賦活によって作製した活性炭の収率と細孔構造の特徴を示す。サンプル名の数字は賦活時間 (分) を示す。CGC 活性炭の比表面積については、SCG 活性炭と比較して顕著な増加は確認されなかったが、全細孔容積と平均細孔径が大き

表 2 各活性炭の収率と細孔構造の特徴

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

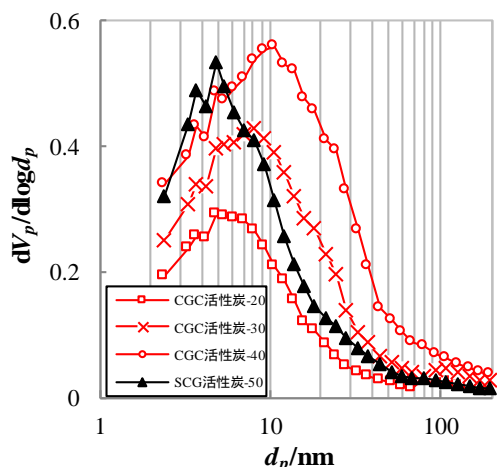


図 4 各活性炭の細孔分布

くなっていることが分かった。

両活性炭について細孔分布を解析すると、CGC 活性炭のピーク細孔径は SCG 活性炭より大径側にシフトしていることが確認された (図 4)。SCG の堆肥化は、活性炭の細孔を拡大させる効果を有していることが分かった。

酸処理

MA, SA, BA 処理した SCG の炭化収率は、それぞれ 41.3, 35.4, 46.1 wt% となり、N の炭化収率 25.4 wt% から大幅に増大した。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促進されたことで炭化収率が増大したと考えられる。各炭を用いて水蒸気賦活した時の賦活時間と賦活収率の関係を図 5 に示す。N-C は 60 分の賦活を行うと灰化してしまうが、酸処理 SCG 炭はいずれも N-C よりも長い賦活時間においても高い賦活収率を維持していることが分かる。特に BA-C に関しては、110 分の賦活を施しても 15 wt% の高い賦活収率を維持していた。

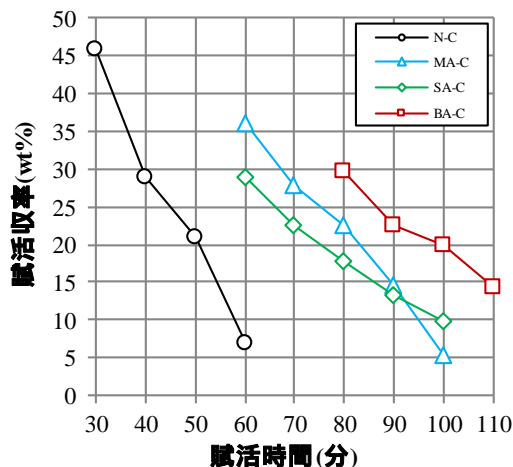


図 5 賦活時間と賦活収率の関係

図 6 に収率と比表面積の関係を示す。N-AC に比べて酸処理 SCG 活性炭はいずれのグラフも高収率・高比表面積側にシフトした。特に

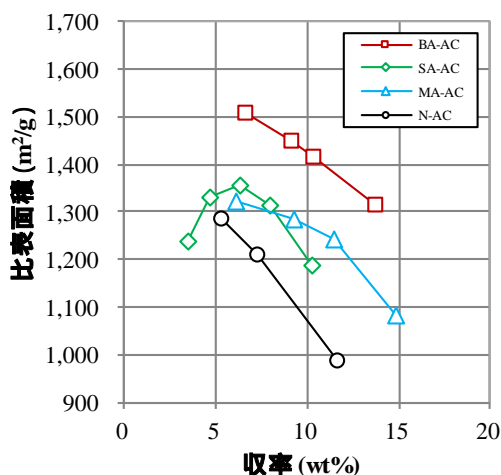


図 6 収率と比表面積の関係

BA-AC は顕著に違いが現れており、SCG の BA 処理は比表面積を増加させる手段として有用であることが分かった。

(2) 触媒水蒸気賦活の検証

表3 に Ni-SCG および SCG から作製した活性炭の収率と比表面積をまとめた。サンプル名の数字は賦活時間 (分) を表す。水蒸気賦活反応を触媒すると報告されている Ni だが、SCG-50 の収率が 10.7 wt% に対し、Ni-SCG-60 の収率は 12.4 wt% であった。賦活時間が長い

表3 収率と比表面積

サンプル名	収率 (wt%)	比表面積 (m ² /g)
Ni-SCG-60	12.4	984
Ni-SCG-70	11.1	990
Ni-SCG-80	9.9	1,027
Ni-SCG-90	7.6	1,116
SCG-50	10.7	1,040

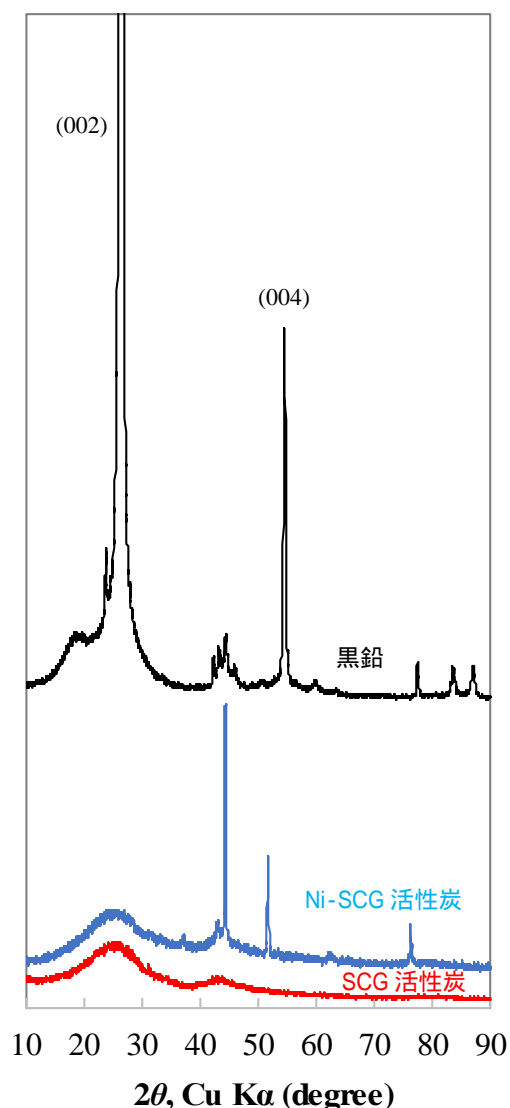


図7 エックス線回折測定の結果

にも関わらず大きな収率を示していることは、賦活反応が触媒されていないことを示唆している。また、比表面積に関しても Ni-SCG-90 で 1,116 m²/g 程度であり、SCG-50 の 1,040 m²/g と比べて大きな違いは見られなかった。

Ni-SCG 活性炭および SCG 活性炭のエックス線回折測定結果を図7 に示す。比較に黒鉛の回折パターンを載せた。黒鉛では 25 ~ 26 ° 付近の 002 回折線、53 ~ 54 ° 付近の 004 回折線がメインピークとして確認される。Ni-SCG 活性炭については、いくつかの鋭いピークが確認されたが、これらは Ni および Ni の酸化物と考えられた。Ni-SCG 活性炭および SCG 活性炭ともに 002 回折線に近い位置にブロードなピークが存在しており、非常に小さな黒鉛結晶が乱層構造となっていると考えられる。Ni-SCG 活性炭と SCG 活性炭の間には大きな違いは確認されず、Ni の黒鉛結晶化を触媒する作用は見られなかった。

以上の結果から、EDLC のエネルギー密度を向上させるために比表面積を増加させる手段としては、酸処理 (特にベンゼンスルホン酸処理) が効果を有していることが分かった。また、パワー密度を向上させる手段として Ni 含浸による黒鉛結晶性の発達を期待したが、顕著な効果は確認されなかった。Ni 含浸による賦活時間の短縮についても賦活触媒作用は確認されなかった。今後は、酸処理による原料改質条件をより詳細に検討することで、さらに比表面積を増加させることが可能と考える。

< 引用文献 >

- Keisuke Kikuchi, Tomohiro Yasue, Rie Yamashita, Satoshi Sakuragawa, Masao Sudoh and Masayuki Itagaki, Double Layer Properties of Spent Coffee Grounds-derived Carbon Activated with Potassium Hydroxide (KOH), *Electrochemistry*, 81, 2013, 828-832
- Keisuke Kikuchi, Tomohiro Yasue, Rie Yamashita, Satoshi Sakuragawa, Masao Sudoh and Masayuki Itagaki, Electric Double Layer Capacitor Using Spent Coffee Grounds-Derived Activated Carbon Prepared by Steam Activation, *Proceedings of 11th International Conference on Ecomaterials*, 2013, 55-58
- 稲垣道夫、今瀬智宏、岩田博之、藤田景子、金野英隆、低温での黒鉛結晶生成に対する鉄およびニッケルの役割、*炭素*、201 巻、2002、12-15
- W. M. Tuddenham and George Richard Hill, Catalytic Effects of Cobalt, Iron, Nickel, and Vanadium Oxides on Steam Carbon Reaction, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1955, 2129-2133

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

菊池 圭祐、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、東京大学学術機関リポジトリ、査読有、2019

菊池 圭祐、山下 里恵、櫻川 智史、齋藤 幸恵、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、炭素、査読有、282 巻、2018、49-54、DOI: <http://doi.org/10.7209/tanso.2018.49>
Keisuke Kikuchi, Rie Yamashita, Satoshi Sakuragawa, Takuya Saeki, Koji Oikawa and Tetsuya Kume, Pore Structure and Chemical Composition of Activated Carbon Derived from Composted Spent Coffee Grounds, TANSO, 278, 2017, 118-122, DOI: <http://doi.org/10.7209/tanso.2017.118>

〔学会発表〕(計4件)

菊池圭祐、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、活性炭技術研究会第 163 回講演会、2018 年 3 月 16 日、「大阪産業技術研究所森之宮センター(大阪府・大阪市)」

Keisuke Kikuchi, Increment of Specific Surface Area of Activated Carbon Derived from Spent Coffee Grounds by Acid Pretreatment, 7th international conference on CARBON FOR ENERGY STORAGE AND ENVIRONMENT PROTECTION, 2017 年 10 月 24 日、「リヨン(フランス)」

菊池圭祐、酸処理を施したコーヒー抽出残さから作製した活性炭の細孔構造、第 43 回炭素材料学会年会、2016 年 12 月 8 日、「千葉大学けやき会館(千葉県・千葉市)」

Keisuke Kikuchi, Applying Activated Carbon Derived from Spent Coffee Grounds to Electric Double Layer Capacitors as Electrodes and Its Energy Regeneration Performance, 7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry, 4th JACI/GSC Symposium, 2015 年 7 月 8 日、「日本教育会館一ツ橋ホール(東京都・千代田区)」

6 . 研究組織

(1)研究代表者

菊池 圭祐 (KIKUCHI, Keisuke)

静岡県工業技術研究所・浜松工業技術支援センター

研究者番号：90517369