

蓄電向け材料の研究(第1報)

田中 喜樹*
TANAKA Yoshiki*

電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタの電極材料として活性炭が用いられている。様々な有機系材料から活性炭を作製されているが、本研究では酒粕を用いて活性炭の作製を試みた。

1 緒言

スマートフォンなどのモバイル機器から、電気自動車などの移動機器、電力貯蔵施設などあらゆる場面で蓄電池が用いられている。蓄電池の種類にはいくつかあり、高容量でリチウムイオン二次電池(LIB)や電気二重層キャパシタ(EDLC)が近年多く利用されている。LIBは、正極にリチウム酸化物、負極に炭素材料、有機系の電解液を用い、リチウムイオンの挿入脱離により充放電が行われる。高容量で比較的長寿命ではあるが、充放電に対する応答が低い。一方、EDLCは電極には正負極ともに活性炭、有機系の電解液を用い、イオンの表面吸脱着により充放電が行われる。充放電に対する応答が高く、LIBよりも長寿命であるが、容量が低い。また、これら2つの利点を併せ持つ蓄電池としてリチウムイオンキャパシタ(LIC)があり、正極に活性炭、負極に炭素材料、有機系の電解液を用い、イオンの表面吸着およびリチウムイオンの挿入脱離により、比較的高い容量を持ちつつ、充放電に対する応答も高い。EDLCやLICの電極材料として用いられている活性炭は、有機系の物質を出発原料とし、無酸素雰囲気下で加熱する炭化、炭化された材料に微細孔を生成し多孔質にさせる賦活工程を経て得られる。出発原料にはヤシ殻やおが屑、ヨシ、もみ殻、石炭など様々な有機系材料が用いられているが、酒粕を用いた事例はみられない^{1)~3)}。酒粕は年間約32,000t(令和3年度)の排出量がある⁴⁾。主な利用として、奈良漬や食品加工などの販売、飼料や堆肥などに用いられており、10%程度ではあるが産廃として廃棄されている⁵⁾。本研究では酒粕を出発原料として用いた活性炭の作製を試みた。

2 実験

2.1 活性炭の作製

出発原料として、板状の市販の酒粕を用いた。これを120℃で真空乾燥を行い、重量変化が無くなるまで乾燥させた。乾燥後の酒粕を数mmになるように手で破碎し、出発原料として用いた。

原料をアルミナ製燃焼ボートに充填し、管状炉(株式会社島津理化、SARF-50K)に設置した。窒素ガスを

100ml/min流しながら、800℃まで加熱し、1時間保持し炭化処理を実施した。

炭化処理後の原料は水酸化カリウムを重量比1:1で混合し、アルミナ製燃焼ボートに充填し、炭化処理と同様に窒素ガスを100ml/min流しながら管状炉で賦活処理を行った。

2.2 評価

原料および得られた生成物はエネルギー分散型蛍光X線分析装置(株式会社島津製作所製、EDX-8100)で測定した。主な構成元素である水素、炭素、酸素は検出ができないため、バランス(100%からの残分)として設定し、FP法による簡易定量を行った。

炭化処理後の原料は顕微ラマン分析装置(ナノフoton株式会社製、RAMAN touch)で、レーザー波長を532nm、回折格子は300gr/mmの条件で炭化評価を行った。

また、各工程で得られた生成物は分析走査電子顕微鏡(SEM、株式会社日立ハイテク製、FlexSEM1000II)を用いて形状観察を行った。

3 結果と考察

3.1 生成物について

出発原料である酒粕の乾燥後の重量減少は約60%で、炭化処理後の重量減少は約76%であった。

管状炉での炭化処理での加熱中では400℃付近からガスが発生し、炉のヒーターと接触していない管の壁面には、ガスが冷却され粘性のある褐色の物質が生成していた。この物質は大気中で加熱すると、消失するため、発生したガスは酒粕に含まれている有機物が分解してガス化したものと考えられる。

3.2 生成物の評価

表1にエネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX)による簡易定量結果を示す。炭化処理前後を比較すると、硫黄と塩素は濃度が低くなっているが、他の元素は濃度が高くなっている。炭化処理の加熱により有機物が分解して減少するため言おうと塩素以外の元素については相対的に濃

*無機材料係

度が高くなり、硫黄と塩素は有機物が分解して発生するガス中に含まれていたため濃度が低下したと考えられる。

表1. EDXによる簡易定量結果

	炭化処理前 (wt%)	炭化処理後 (wt%)
S	0.809	0.046
P	0.365	0.832
K	0.307	0.817
Mg	0.039	0.073
Cl	0.027	-
Zn	0.012	0.019
Al	0.012	0.019
Cu	0.002	0.003
Ca	-	0.028
Fe	-	0.002
残分	98.42	98.16

図1に顕微ラマン分光分析結果を示す。炭化処理前では蛍光の発生により 3000cm^{-1} 付近のCH由来のピークや、 3700cm^{-1} 付近のNHやOH由来のピークが確認された。炭化処理後は 1350cm^{-1} 付近のDバンドおよび 1500cm^{-1} 付近のGバンドと呼ばれる炭素特有のピークが確認され、炭化処理前にあったNHやOH由来の微小なピークが確認された。このことから炭化処理により酒粕が炭化されていることがわかった。

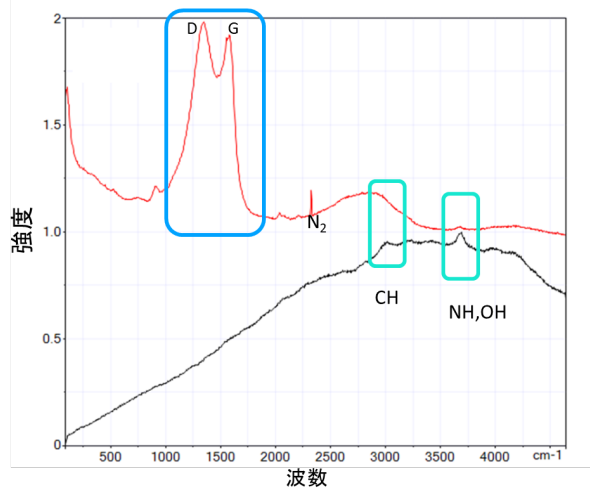


図1. 顕微ラマン分光分析結果
(下段:炭化処理前、上段:炭化処理後)

図2に各工程での生成物のSEM観察結果を示す。炭化処理前では数 μm 程度の粒子状のものが確認されていたが、炭化処理後では $2\sim 10\mu\text{m}$ の孔が確認された。炭化処理時に内部から発生した有機物の分解ガスが孔を形成したと思われる。賦活処理後も孔が確認されたが、さらに拡大すると数 100nm の細孔も確認された。賦活処理により細孔を形成したものと考えられるが、BET法による比表面積評価を実施する必要がある。

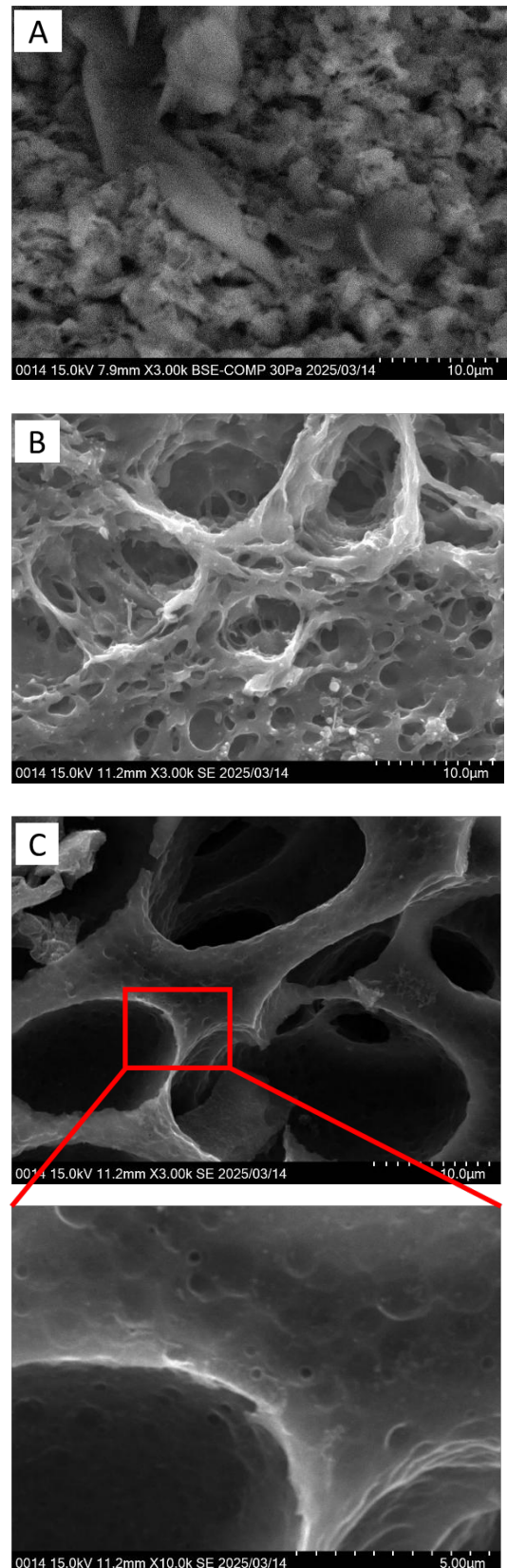


図2. SEM観察結果

(A:炭化処理前 B:炭化処理後 C:賦活後とその拡大)

4 まとめ

本研究では酒粕を用いて活性炭の作製を行った。炭化処理により得られた生成物は炭化物であることがわり、賦活後の生成物は細孔が確認された。次年度は比表面積の測定を実施する。

参考文献

- 1). 真田雄三ほか. 新版 活性炭—基礎と応用—. 株式会社 講談社(2003)
- 2). 熊谷誠治ほか: 第58回電池討論会講演要旨集. P103(2017)
- 3). 脇坂博之: 平成23年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告. P24(2012)
- 4). 国税庁課税部鑑定企画官. 清酒の製造状況等について 令和3酒造年度分. 国税庁(2023)
- 5). 酒類業中央団体連絡協議会”食品廃棄物等の発生抑制の目標値検討ワーキンググループ第3回議事次第・資料 資料3－5”. 環境省 . https://www.env.go.jp/recycle/food/05_conf/wg1-03.html (2011)(参照 2024-03-18)