

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：37112

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420240

研究課題名(和文) 焼酎粕を原料とする表面装飾カーボンの調製及び蓄電池材料へのインテグレーション

研究課題名(英文) Making of surface modified carbon derived from shochu waste and integration for energy storage materials

研究代表者

田島 大輔 (Tashima, Daisuke)

福岡工業大学・工学部・助教

研究者番号：10531452

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、産業廃棄物である焼酎粕を用いた電気二重層キャパシタ(EDLC：electric double-layer capacitor)の電極材料への応用を行った。焼酎粕の賦活実験において、KOHの重量配合比率を炭素：KOHを1:0.5～1:8まで変化させ活性炭材料を作製し、EDLCの電極としての評価を行った。EDLCの静電容量の掃引速度依存性をCV(Cyclic voltammetry)法、Cole-Cole plotにより調査し静電容量および内部抵抗を算出した。その結果、賦活温度900℃、比率1:7で作製した焼酎粕活性炭は市販品と比較して高い静電容量を維持した。

研究成果の概要(英文)：In this study, the electrical properties of activated carbon materials prepared from Shochu waste carbons (SWCs) by KOH single step activation (carbon: KOH solution=1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3, 1:6, 1:7, 1:8) were evaluated. The performance of fabricated electric double-layer capacitors (EDLCs) were evaluated by cyclic voltammetry (CV), Cole-Cole plot, and charge-discharge test under organic electrolyte. As the result, mesoporous SWCs made at 900 degree Celsius and 1:7 ratio of carbon : KOH solution contributed to the high capacitance compared to marketing samples in the sweep rate characteristics and charge-discharge test. Furthermore, this study highlights high performance and low-cost EDLCs by applying SWCs derived from abundant and inexpensive used shochu waste materials.

研究分野：電力貯蔵

キーワード：電気二重層キャパシタ 焼酎粕 炭素材料

### 1. 研究開始当初の背景

南九州地域では焼酎醸造所から大量の焼酎粕が排出されている。現在、排出された焼酎粕は飼料・肥料として再利用されているところもあるが、産業廃棄物として捨てられているところも多い。それらを有効にかつ安定したエネルギーの供給・貯蔵活動に活用できないか、現在の日本のエネルギー事情を考えると、廃棄物は無駄にできない物となっている。焼酎粕から活性炭を作製し、吸着剤として応用する研究は報告されているが、蓄電池電極材料として応用されている例は無い。本研究では蓄電池の中でも電気二重層キャパシタ(以下キャパシタ)についてのノウハウがあり、低コストが可能となるものと予想される。また、キャパシタ開発の課題となっている低エネルギー密度を克服し、飛躍的なエネルギー密度向上を目指す。

### 2. 研究の目的

本研究では蓄電池の電極材料のコスト低減を目的として、南九州地域で大量に排出される焼酎粕からでしか作りえないナノカーボン材料を開発する。具体的には、宮崎県内の焼酎醸造所である柳田酒造合名会社(宮崎県都城市)、有限会社渡邊酒造場(宮崎県宮崎市)、株式会社紅乙女酒造(福岡県久留米市)から焼酎粕(3醸造所からそれぞれ麦粕と芋粕と胡麻粕)をいただき、濾過・乾燥・炭化・賦活過程を経て、表面官能基(フェノール基: -OH, カルボキシル基: -COOH)制御及び細孔制御を行ったナノカーボン材料を作製する。作製されたナノカーボン材料は蓄電池の一種である電気二重層キャパシタ(以下キャパシタ)の電極材料に応用し、電池の性能及びコストパフォーマンスの評価を行う。

### 3. 研究の方法

焼酎醸造所で排出される焼酎粕を原料とし、表面官能基・細孔制御を施した活性炭の作製を行う。活性炭の細孔構造は大きくミクロ孔、メソ孔、マクロ孔の3つに分類される。

キャパシタは活性炭の比表面積の増加と共に静電容量が増加するため、細孔径 0.8~2 nm のミクロ孔を制御し、2500 m<sup>2</sup>/g 程度の比表面積を得ることができれば、高性能化に期待できる。これまでの研究基盤を活かし、高比表面積カーボン材料を得ることは可能である。また、表面官能基(-OH, -COOH)制御により、使用する電解液との相性(濡れ性)を見出し、目標性能として、静電容量 150 F/g 及びエネルギー密度 30 Wh/kg を目指す。予備実験により有望な成果が出つつあり(比表面積 2000 m<sup>2</sup>/g で有機系電解液で静電容量 120 F/g) 製造条件の最適化により目標値の達成が可能である。

研究期間内には、コストパフォーマンスに優れたカーボン材料作製、試作キャパシタモジュールの負荷応答性の検証、耐久性能の評価、安全性・信頼性の検証までを行い基本的

な物性を評価する。それらの試験結果から、焼酎粕のキャパシタ用電極材料としての可能性を検証する。用途別の蓄電池への応用については、平成 28 年度もしくは研究期間終了後に企業と連携する。

### 4. 研究成果

本研究では、酒造会社から大量捨てられる焼酎粕を原料に用いて、活性炭作製時における炭化・賦活の最適条件の探索を行った。まず賦活時の賦活温度の変化(800 , 900 , 1000 )および賦活時の比率(炭素:KOH 水溶液)の変化(1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3, 1:6, 1:7, 1:8)した際のできた焼酎粕活性炭の比表面積、細孔分布の変化を調査した。その結果、最も高比表面積活性炭になる条件は賦活温度 900 , 比率 1:7 であり、比表面積は 2619m<sup>2</sup>/g であった(表 1)。この要因は、焼酎粕の成分と KOH 賦活メカニズムの影響が大きいと考えられる。そして、賦活温度で細孔分布が大きく異なることが明らかとなった。賦活温度 800 ではミクロ孔の細孔分布のピークは 1 つであり、賦活温度 900 , 1000 ではミクロ孔の細孔分布のピークは 1 つまたは 2 つ存在する。賦活温度 900 では、比率を増やすことによってピークが 2 になる。この現象は、細孔径の結合によるものと考えられる。

次に、電極の評価では、比表面積と静電容量は線形関係がないことが改めて確認することができた。そして、ミクロ孔容量の中でもより小さな細孔が二重層容量と関係性があることが明になった。交流インピーダンス法の結果より、拡散抵抗が静電容量と関係性が最もあり、拡散抵抗を低くすることが静電容量を増加に有効であることを示した。これらの結果より、静電容量が最も大きかった電極は、賦活温度 800 , 比率 1:6 で 271F/g であった。活性炭には表面官能基が存在しており、この表面官能基(-OH, -COOH)が静電容量を増加させた。このサンプルの 10000 サイクル試験においても、静電容量の低下を 30%に抑えることができた(図 1)。

本実験により、焼酎粕の KOH 賦活の際の温度変化および比率変化による比表面積、細孔分布の変化が明になった。また、静電容量の増加に有効な細孔分布、抵抗が明らかとなった。これにより EDLC に最適な焼酎粕活性炭に近づくことができた。

表 1 温度・賦活重量比における比表面積と細孔容積

Carbon :	Temp. (°C)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
KOH			
1:0.5	800	60	0.06
1:1		464	0.27
1:2		1170	0.61
1:3		1567	0.76
1:5		2023	0.97
1:6		1462	0.70
1:7		1848	0.81
1:8		1317	0.61
1:0.5	900	21	0.06
1:1		581	0.31
1:2		1172	0.63
1:3		1534	0.94
1:5		1920	0.99
1:6		2354	1.14
1:7		2619	1.48
1:8		2201	1.07
1:0.5	1000	129	0.13
1:1		713	0.36
1:2		1367	0.71
1:3		1523	0.90
1:5		81	0.06
1:6		143	0.18

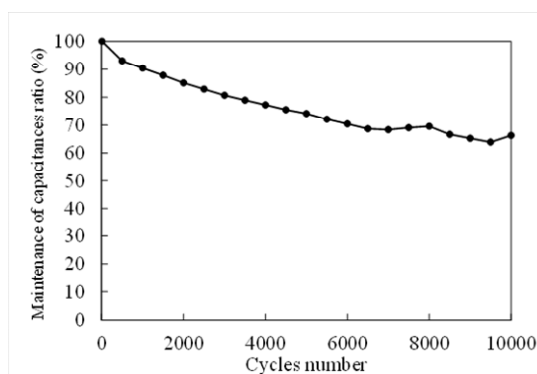


図 1 賦活温度 800 ，比率 1:6 のサンプルの長期サイクル試験結果

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 0 件)

[学会発表](計 8 件)

1. 田島大輔, 福岡眞澄, 熊谷誠治:「焼酎粕を再利用した電気二重層キャパシタ」, 平成 28 年電気学会全国大会(東北大学, 宮城県仙台市), No.2-078, p.95, 2016 年 3 月 18 日
2. 江口卓弥, 古賀悠, 田島大輔, 福岡眞澄, 熊谷誠治:「焼酎粕を用いた電気二重層キャパシタの掃引速度依存性」, 平成 28 年電気学会基礎・材料・共通部門大会(九州工業大学, 福岡県北九州市), No.5-P-37, p.390, 2016 年 9 月 5 日
3. 熊本貴, 高原裕弥, 田島大輔, 福岡眞澄, 熊谷誠治:「焼酎粕を有効利用した電気二重層キャパシタの開発」, 平成 28 年電気学会基礎・材料・共通部門大会(九州工業大学, 福岡県北九州市), No.5-P-36, p.389, 2016 年 9 月 5 日
4. 江口卓弥, 古賀悠, 田島大輔, 福岡眞澄, 熊谷誠治:「焼酎粕の活性炭を用いた電気二重層キャパシタの電極材料への応用」, 平成 28 年電気学会電力・エネルギー部門大会(九州工業大学, 福岡県北九州市), No.P8, pp.15-16, 2016 年 9 月 7 日
5. 江口卓弥, 田島大輔, 福岡眞澄, 熊谷誠治:「焼酎粕の活性炭を用いた電気二重層キャパシタへの応用」, 第 69 回電気・情報関係学会九州支部連合大会(宮崎大学, 宮崎県宮崎市), No.12-2P-08, p.445, 2016 年 9 月 30 日
6. 熊本貴, 田島大輔, 福岡眞澄, 熊谷誠治:「焼酎粕を原料に使用した電気二重層キャパシタの開発」, 第 69 回電気・情報関係学会九州支部連合大会(宮崎大学, 宮崎県宮崎市), No.12-2P-09, p.446, 2016 年 9 月 30 日
7. 江口卓弥, 田島大輔, 福岡眞澄, 熊谷誠治:「焼酎粕を活用した電気二重層キャパシタの基礎研究」, 平成 29 年電気学会全国大会(富山大学, 富山県富山市), No.2-077, p.86, 2017 年 3 月 17 日
8. 熊本貴, 江口卓弥, 田島大輔, 福岡眞澄, 熊谷誠治:「焼酎粕と尿素を電極材料に使用した電気二重層キャパシタ」, 平成 29 年電気学会全国大会(富山大学, 富山県富山市), No.2-076, p.84, 2017 年 3 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  
福岡工業大学田島研究室ホームページ  
<http://www.fit.ac.jp/~tashima/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

田島 大輔 (TASHIMA DAISUKE)  
福岡工業大学・工学部・助教  
研究者番号：10531452

##### (2) 研究分担者

福間 眞澄 (MASUMI FUKUMA)  
松江工業高等専門学校・電気工学科・教授  
研究者番号：70228930

熊谷 誠治

秋田大学・工学資源学研究科・准教授  
研究者番号：00363839

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

##### (4) 研究協力者

( )