

柚子を用いた電気二重層キャパシタ用炭素材料の開発

著者	上栗 伸仁, 田島 大輔, 迫田 達也, 林 則行
雑誌名	宮崎大學工學部紀要
巻	44
ページ	9-12
発行年	2015-07-31
URL	http://hdl.handle.net/10458/5555

柚子を用いた電気二重層キャパシタ用炭素材料の開発

上栗 伸仁^{a)}・田島 大輔^{b)}・迫田 達也^{c)}・林 則行^{c)}

Development of Carbon Material for Electric Double-Layer Capacitors Used Citron.

Nobuhito KAMIKURI, Daisuke TASHIMA, Tatsuya SAKODA, Noriyuki HAYASHI

Abstract

In this study, the physical and electrochemical properties of activated carbon materials produced from citron was evaluated. Manufactured activated carbon properties was examined by pore size distribution, Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), micropore volume (V_{micro}) and mesopore volume (V_{meso}). The maximum S_{BET} of produced activated carbon was 421 m^2/g . In addition, activated carbon was applied to the polarized electrodes of electric double-layer capacitors (EDLCs). The capacitances of fabricated EDLCs were evaluated from cyclic voltammetry (CV) in TEABF_4 . The specific capacitance was evaluated as 36.3 F/g (scan rate= 10 mV/s). As the result, it was clarified that activated carbon of citron have great potential for use as a precursor in the production of activated carbons.

Keywords: EDLCs, Citron, Activated carbon

1. はじめに

近年、経済成長によるエネルギー消費量の増大に伴い、人々の生活はより豊かなものへと遷移している。特に、経済成長の著しいアジア大洋州地域は、世界のエネルギー消費に大きな影響を与えている。このようなエネルギー消費を支えるのは、石油、石炭、天然ガス等の化石燃料に依存する発電電力である。そのため、二酸化炭素の排出量増大等の地球温暖化への問題が懸念されており、その打開策として低炭素社会の実現やエネルギー供給の多様化が期待できる新エネルギーの導入が注目されている。新エネルギーは、化石燃料などのエネルギー資源のように枯渇の問題がなく、繰り返し利用できるエネルギーである。新エネルギーを利用した発電である太陽光発電や風力発電などは、発電時に CO_2 を排出しないため、環境への負荷が小さく、さらに高い安全性が期待できる。しかし、自然エネルギーを利用している太陽光発電や風力発電などは、天候などの気象条件や地域及び時間によって発電量が大きく変動するため、安定した電力供給が困難であるといった問題がある。そこで、系統電力改質や瞬時電圧低下補償・短時間停電保障を目的とした蓄電デバイスの使用が必要となっている。

現在、電力系統用の蓄電デバイスとして主に鉛蓄電池、

a)電気電子工学専攻大学院生

b)IRO 研究員

c)電気電子工学科教授

ニッケル水素電池、リチウムイオン電池、ニッケルカドミウム電池等が存在する。特に、落雷等の影響による瞬時電圧低下を補償する装置として、鉛蓄電池を内蔵した無停電電源装置(UPS: Uninterruptible power supply)が用いられている。しかし、鉛蓄電池は長時間にわたりバックアップが可能である反面、再度充電する場合に時間がかかってしまう。さらに、頻繁な充放電や周囲温度による劣化が生じ、サイクル寿命が短くなるため頻繁なメンテナンスが求められる。このように瞬低が頻繁に発生する電源環境では、瞬低補償装置として使用が限られるため、鉛蓄電池を使用しない UPS の設置が求められる。その対策として、急速大電流充放電が可能でありサイクル寿命が長いといった特徴を備えた、電気二重層キャパシタ(EDLC: Electric double-layer capacitors)が注目されている。EDLC はイオンの物理的な吸着脱離を利用し充放電を行うため、化学反応を伴わず原理的には劣化しないことからメンテナンス性に優れている。さらに、温度特性においても優れており、重金属を使用しないため環境負荷が少ない。近年では、スマートグリッドにおける瞬低補償装置の他、HEV・EVの再生エネルギーシステムへの導入など広範囲用途への展開が可能であるため、更なる研究・開発が期待されている。本研究の最終目標は、廃棄物から EDLC の電極材料を製し、EDLC のエネルギー密度の向上と有機性廃棄物の有効活用によるコスト低減や再資源化を目的としている。一般的に、EDLC のエネルギー密度向上には比表面積向上が

有効であるとされ、電極材料には基本的に比表面積の大きな活性炭が使用される。そのため、廃棄物から比表面積の大きな活性炭を作製することで、EDLCのエネルギー密度の向上を目指している。本研究では、活性炭の前駆体として、宮崎県の有限会社米良食品から産業的に廃棄される柚子粕を用いた。有限会社西米食品では、柚子の年間使用量のうち90%が加工品として消費され、2014年では約75トンもの柚子粕が廃棄されている。そこで本実験では、廃棄された柚子粕を用いて活性炭を作製し、特性評価を行った。さらに、分極性電極に応用し、EDLCとしての評価を行った。

2. 活性炭の作製

柚子粕を用いて、EDLC用活性炭を作製した。図1に使用した柚子粕、図2に作製した活性炭を示す。熱処理には、図3に示す(株)アズワン社製のプログラム管状炉(TMF-500N)を用いた。以下に炭化処理法(1-3)および賦活処理法(4-6)を示す。

1. 柚子粕を電気炉を用いて110℃で1時間乾燥させる。
2. 700mL/minの窒素ガス気流中において、600℃まで昇温速度5℃/minにて昇温させた後、600℃を維持した状態で1時間保持する。
3. 炭化処理後、常温まで自然冷却する。
4. 炭化処理を施した柚子粕炭化物を700mL/minの窒素気流中において、850℃まで昇温速度5℃/minにて昇温させる。
5. 流入する気体を窒素ガスから炭酸ガスに切り替えて、温度を維持し1時間保持する。
6. 賦活処理後、再び窒素ガスに切り替えて、自然冷却する。



図1 使用した柚子粕



図2 作製した柚子粕活性炭

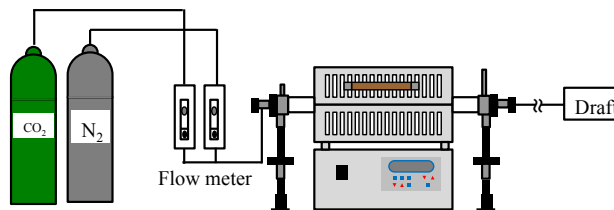


図3 プログラム管状炉

3. 活性炭の性状評価

活性炭の性状評価を行うために、作製した活性炭に洗浄処理及び粉碎処理を施した。得られた活性炭を、温度80℃、回転数500rpmに設定した回転式ホットスターラーにて、超純水で1時間攪拌洗浄した後、塩酸でさらに1時間洗浄処理を施した。その後、試料をろ過し、pHが5~6に安定するまで純水を用いて洗浄した。そして、洗浄した試料を110℃の電気炉で乾燥した。粉碎処理においては、洗浄した試料をFritsch社製の遊星型ボールミルを用いて550rpmで5分間粉碎処理を施した。図4に、洗浄および粉碎処理を施した柚子粕活性炭を示す。

活性炭の性状評価には、Micromeritics社製の自動比表面積/細孔分布測定装置(Tristar 3000)を用い、細孔分布及び比表面積をBET(Brunauer, Emmet, Teller)法とBJH(Brrett, Joyner, Halenda)法、t-plot法により求めた。なお、市販品である水蒸気賦活活性炭を比較試料とした。図5に、各試料の窒素吸着等温線、図6、図7にt-plot法及びBJH法による細孔径分布を示す。また、表1に各試料の細孔容積および比表面積を示す。試料名として、市販品をOn market、作製した柚子粕活性炭をCitronと示している。図5および図7より、市販品と比較して細孔が発達していないことが分かった。特に、市販品と比較して2~50nmのメソ孔領域における細孔が少ないことを確認した。また、図6より、細孔直径2nm未満のマイクロ孔の発達領域が異なることを確認した。ここでマイクロ孔は、賦活における熱処理温度及び時間を調整することによって発達する⁽¹⁾。したがって、一般的な作製における温度より低い値で作製した柚子粕活性炭は、マイクロ孔やメソ孔が発達しにくく、比表面積向上においても寄与しなかったと考えられる。



図4 洗浄・粉碎した柚子粕活性炭

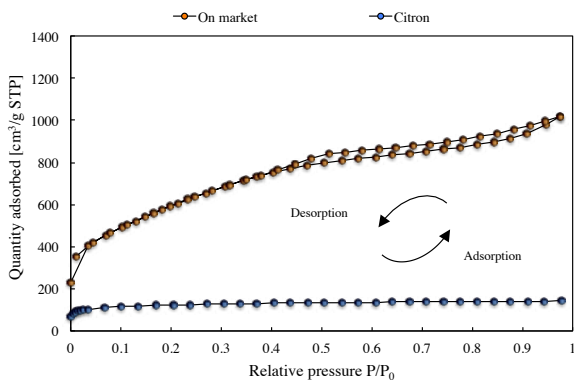


図5 各試料の窒素吸着等温線

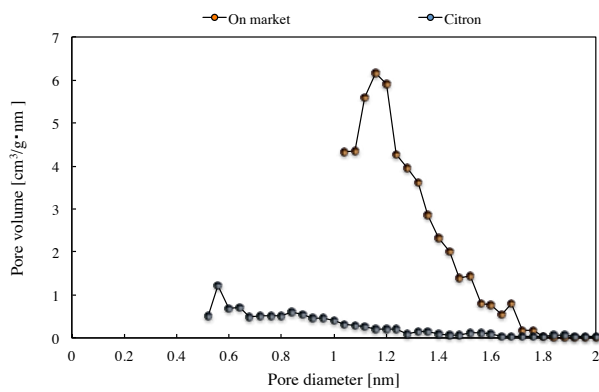


図6 t-plot法による細孔径分布

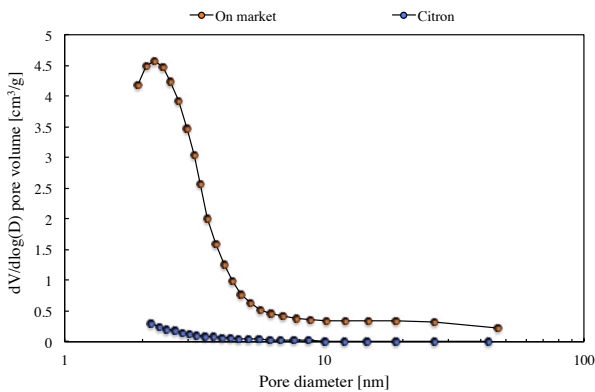


図7 BJH法による細孔径分布

表1 各試料の細孔容積および比表面積

Sample name	V_{micro} [cm^3/g]	V_{meso} [cm^3/g]	BET surface area [m^2/g]
On market	0.077	1.809	2181
Citron	0.116	0.099	421

4. 分極性電極の作製

柚子粕活性炭を用いて静電容量を測定するために、EDLC用の分極性電極を作製した。一般的に、分極性電極は活性炭、導電性材料、バインダーで構成されている。本

実験では、活性炭に市販品である水蒸気賦活活性炭および作製した柚子粕活性炭を用いた。また、導電性材料にはケッチェンブラック(KB: Ketjenblack)、バインダーにはPTFE(Polytetrafluoroethylene)を用いた。始めに、活性炭、導電性材料、PTFEを配合し、 110°C で1時間乾燥させた。そして、温度 130°C 、圧力 5MPa に設定した熱プレス機を用いて、直径 10mm 、重量 17.5mg の円形分極性電極を圧粉成型し作製した。作製した各分極性電極は、電解液に含ませた状態で減圧脱気処理を行った後、実験に用いた。表2に分極性電極の作製条件、図8に作製した分極性電極を示す。

表2 分極性電極の作製条件

	Activated carbon	Ketjenblack	PTFE
weight ratio	8.0	1.0	1.0



図8 作製した分極性電極

5. CV法による分極性電極の静電容量評価

5.1 実験方法

CV法を用いて、作製した各分極性電極の静電容量を測定した。図9にCVの構成図を示し、電気化学測定にはEC FRONTIER社製のEcstat-300を用いた。また、試験中の水分及び酸素の影響を最小限にするために図10、図11に示すグローブボックス・ジャパン社製のフロー型グローブボックス(GBJF080)および不活性ガス循環精製装置(GBJPWS2)を用いた。静電容量はCV法より得られるサイクリックボルタモグラムより算出した。また、各試料の静電容量の測定は、CV法を用いて行った。測定には対極にPt、参照電極にAg/Ag+を使用し、電解液にはPolycarbonate [PC]にTetraethylammonium tetrafluoroborate $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4]$ を 0.8mol/L 溶解したものをを用いた。CV法では、電位掃引速度を 10mV/s で設定し、各測定を3サイクル行い、3サイクル目を測定データとした。表3にCV法の測定条件を示す。

表3 CV法の測定条件

Electrolyte	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4/\text{PC}$
Temperature [$^\circ\text{C}$]	25
Sweep Voltage [V]	-1.25~1.25
Scan rate [mV/s]	10
Cycles	3

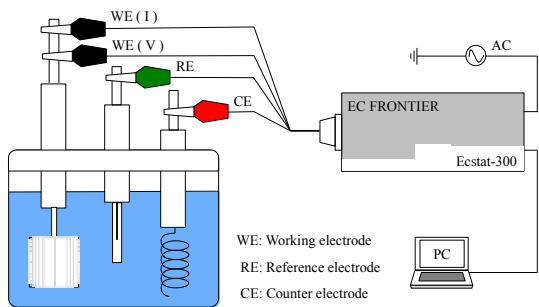


図9 CVの構成図



図10 フロー型グローブボックス



図11 不活性ガス循環精製装置

5.2 実験結果

図12に、掃引レート10 mV/sにおける各試料のサイクリックボルタモグラムを示す。作製した柚子粕活性炭は、市販品と比較すると、アニオン及びカチオンの吸着脱離領域が狭いことを確認した。これは、柚子粕活性炭の細孔容積や比表面積が小さいため、イオンの吸脱着領域が狭くなったと考えられる。ここで、本実験で使用した有機系電解液のイオン直径は、陽イオンが0.74 nm、陰イオンが0.45 nmである。そのため、マイクロ孔容積においては柚子粕活性炭が市販品より大きい値を示したが、イオンの吸脱着に寄与しない細孔が多く領有しているため、静電容量向上に寄与しなかったと考えられる。また、表4に算出した各試料の静電容量を示す。柚子粕活性炭の静電容量は、市販品と比較して54.2%低い値を示した。これにおいても、柚子粕活性炭は市販品と比較して、イオンの吸脱着に寄与する細孔が発達していないことや、比表面積が小さいことが影響しているものと考えられる。

著者らはこれまでに、比表面積や細孔容積の増大が静電容量向上に寄与することを報告した⁽²⁾。また、3節で述べたように、賦活温度や賦活時間を調整することにより、細孔容積の増加や比表面積の増大の可能性が考えられる。したがって、本実験で得た静電容量より、さらに静電容量を向上させることが可能であると示唆される。

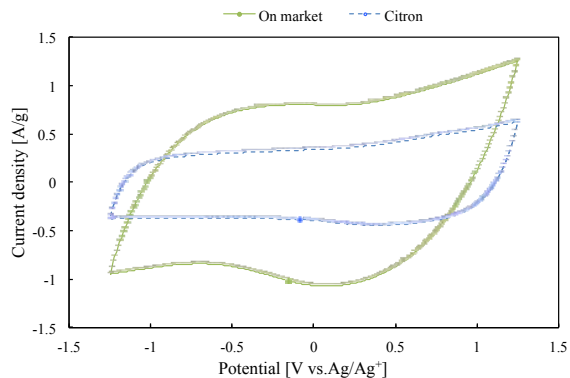


図12 各試料のサイクリックボルタモグラム

表4 各試料の静電容量

Sample name	Capacitance [F/g]
On market	79.3
Citron	36.3

6. 結論

本研究では、産業的に廃棄された柚子を用いてEDLC用炭素材料を作製し、特性評価を行った。また、作製した活性炭を分極性電極へ応用し、静電容量評価を行った。その結果、柚子粕活性炭は市販活性炭と比較して、マイクロ孔容積は高いが、メソ孔容積および比表面積は低い値を示した。分極性電極へ応用した際の柚子粕活性炭の静電容量は、36.3 F/gと市販品と比較して低い値を示した。比表面積や静電容量が低い値を示した要因として、活性炭作製時の賦活温度が低いことや、賦活処理時間が短いことが考えられる。したがって、賦活温度および賦活処理時間を調整することによって、比表面積や静電容量の向上が可能であると考えられる。

謝辞

本研究は、文部科学省・地(知)の拠点整備事業(みやだいCOC事業)の助成を頂いたことを記し、謝意を表す。また、研究の実施に当たり、ご協力を頂いた宮崎県児湯郡西米良村総務企画部、本学農学部 井上謙吾准教授、及び九州工業大学大学院工学研究科建設社会工学系 吉武哲信教授に謝意を表す。

参考文献

- (1) 三島大輔: 電気二重層キャパシタの高エネルギー密度化を目指した新規ナノ炭素材料の開発, pp.57-67, 2013
- (2) N. Kamikuri, Y. Hamasuna, D. Mishima, D. Tashima, S. Kumagai, M. Fukuma, "Coffee Grounds Activated Carbon Materials for Electric Double-layer Capacitors", 17th International Symposium on Intercalation Compounds(Sendai, Japan), No.PI-16, p.72, 2013