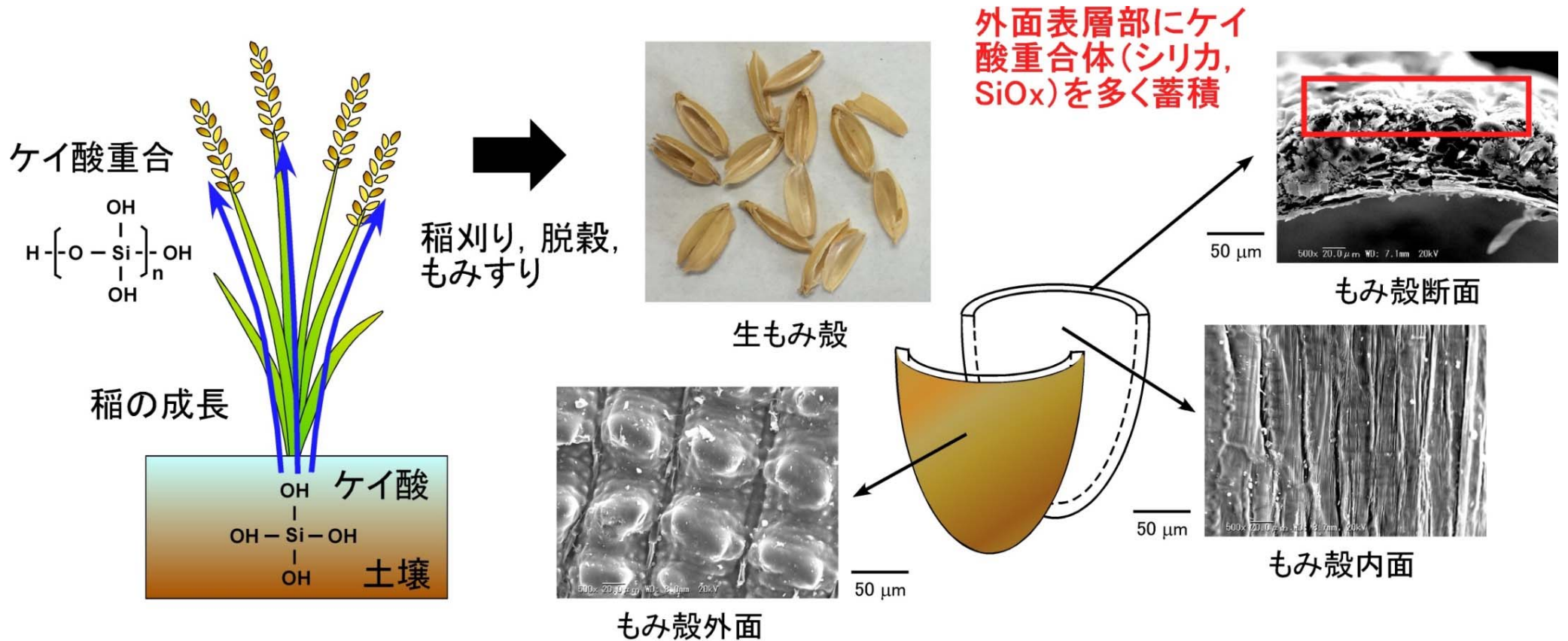


もみ殻の最先端リサイクル技術



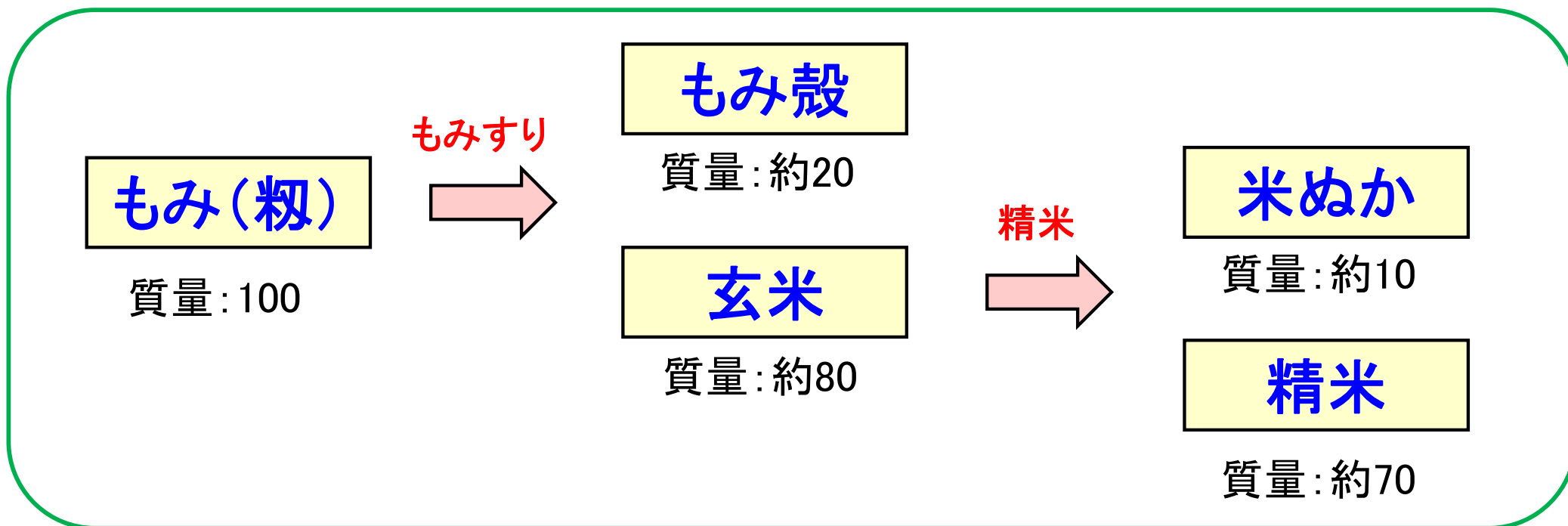
国立大学法人秋田大学
大学院理工学研究科
教授 熊谷誠治

もみ殻の構造



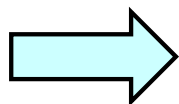
もみ殻のシリカ含有率は約20質量%、さらに植物性有機物(木質)中にナノレベルで分散している。

もみ殻の発生



国内外、品種等によらず、おおよそこの比率で、もみは精米化される

世界の精米生産量：4億8000万トン



もみ殻排出量 = 4億8000万トン / 0.7 × 0.2
= 4億8000万トンの3割 = 約1億4000万トン

国内のもみ殻の排出状況

国内の米(もみ)生産量

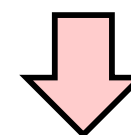
	平成24年	25年	26年	27年	28年
生産量(万トン)	852	861	844	799	804

出典:農林水産省ホームページ <http://www.maff.go.jp/j/tokei/sihyo/data/06.html>

米(もみ)生産量の多い都道府県(平成28年)

順位	都道府県名	米生産量(万トン)
1	新潟県	67.9
2	北海道	57.9
3	秋田県	51.5
4	山形県	39.5
5	宮城県	36.9
6	茨城県	36.1
7	福島県	35.6
8	栃木県	31.6
9	千葉県	30.6
10	岩手県	27.2

もみ殻排出量は米(もみ)
生産量の約20%



国内で毎年約160万トンの
もみ殻が排出

出典:米穀機構ホームページ
http://www.komenet.jp/faq/ot_kenbetu.html

国内のもみ殻の利用状況

平成16年のもみ殻再利用の推計

用途	利用量(万トン)	利用率(%)
マルチ	11	5
床土代替	8	4
暗きよ資材	16	8
畜舎敷料	43	21
堆肥	45	22
くん炭	9	4
燃料	2	1
焼却	29	14
その他・不明	45	22
合計	208	100

出典：(独)新エネルギー・産業技術総合研究機構ホームページ “籾殻賦存量、利用可能量の算出方法”(2008)
<http://app1.infoc.nedo.go.jp/kinds/no2.pdf>

平成26年のもみ殻再利用の推計

用途	利用率(%)
土壌改良材	22
堆肥	22
畜舎敷料	21
燃料	1
廃棄	20
その他・不明	14
合計	100

出典：農林水産技術会議ホームページ
<http://www.affrc.maff.go.jp/docs/ibunya/kakubunyakentoukai/pdf/2kai1-2.pdf>

全国的に、もみ殻の約3分の1が有効利用されていない。

秋田県のもみ殻の利用状況

平成28年秋田県でのもみ殻排出量と用途

	もみ殻総 排出量	マルチ	床土代 替資材	暗きよ 資材	畜舎 資材	堆肥	くん炭	焼却	その他
量 (トン)	123,939	1,248	35	17,331	22,905	28,061	9,660	2,533	42,164
割合 (%)	100	1.0	0.0	14.0	18.5	22.6	7.8	2.0	34.0

出典：秋田県農林水産部 稲作指導指針 H29.3

「その他」の大部分は「すき込み」、「他県流出」、「廃棄」と推測
→ 秋田県でも、もみ殻の3分の1が消極的な利用である。

バイオマスとしてのもみ殻

排出量の多さと安定性

毎年約160万トン安定的に排出

収集コストの低さ

カントリーエレベータに集約。農家自体からも運搬も期待。

他種のバイオマスとの低い競合性

約質量で20%のシリカを含み、粉碎しにくい上、炭素分が少ない。

バイオエタノールの原料として不向き。灰が多く、燃料としても不向き。

すなわち、炭素系機能材料の原料としては不適と見なされてきた。

なぜもみ殻の研究だったのか？

研究のポリシー

人々に本当に役立つ技術を開発し、実用化まで視野に入れる。

エネルギー・環境をキーワードに、独創性のある研究。

地域の特徴を活かした研究で、世界に発信できる成果。

野焼きが制限され、秋田県など稲作地域ではもみ殻の処理が切実な問題

バイオマスとして最も利用しにくいもみ殻を高機能材料に改質できれば、大きな社会的インパクト。



もみ殻の研究のスタート

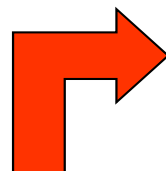
ロシア科学アカデミーにパイプのある秋田県立大武田紘一教授が、プラズマで炭化したもみ殻は、非常に油の吸着に優れるという情報を入手(2003年頃)



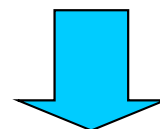
油流出事故対応用を期待して、試験をするが、全く吸着しない



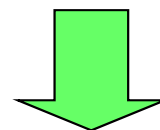
電気炉を使って単純に炭化してみてはどうか



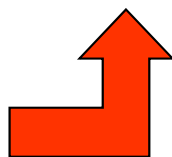
解繊処理して、電気炉で炭化すると、油を吸着。しかし、市販品と比べて性能は低い



ナノレベルの細孔特性を調査すると、メソ孔が多いという独特な特性がある



もみ殻の燃料油高度脱硫への応用を目指して、石油会社と共同研究を開始



これまで取り組んできたもみ殻のリサイクル技術1

もみ殻からつくる吸着環境浄化剤

A.もみ殻の気相吸着剤への応用

- 1)アンモニアガスの吸着
- 2)家畜排せつ物消臭用飼料添加剤
- 3)アルデヒド類ガスの吸着

B.もみ殻の液相吸着剤への応用

- 1)畜舎汚水の浄化
- 2)重油吸着剤
- 3)燃料油中の硫黄化合物の吸着

これまで取り組んできたもみ殻のリサイクル技術2

もみ殻からつくる機能性材料

C.もみ殻の機械・構造材料への応用

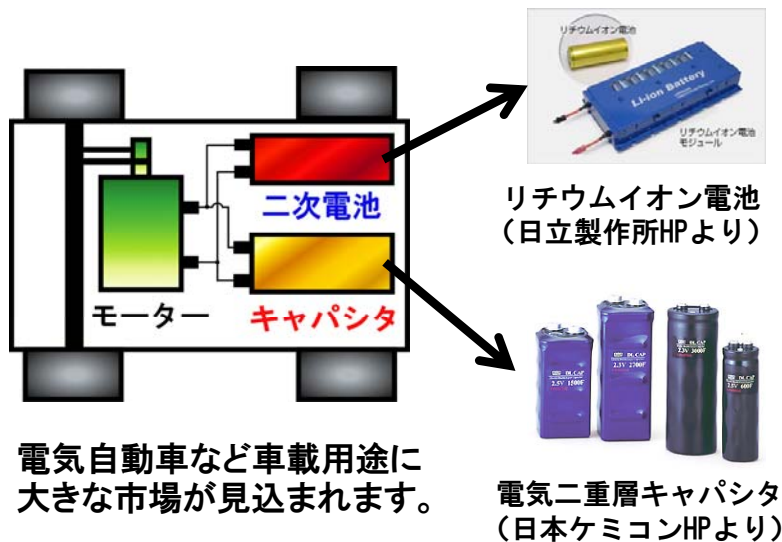
- 1)炭素／シリカ複合材料の製造方法とその特性
- 2)炭素／シリカ／炭素繊維複合材料の製造方法とその特性
- 3)もみ殻由来バイオプラスチックの製造方法とその特性

D.もみ殻の電池・キャパシタ電極への応用

- 1)電気二重層キャパシタ電極用活性炭
- 2)リチウムイオン電池負極用炭素／シリカ複合材料
- 3)リチウムイオンキャパシタ用正負極材料

蓄電素子(二次電池およびキャパシタ)への応用

小型で大きなエネルギーを入出力できる電気化学系蓄電デバイスに大きな社会的需要



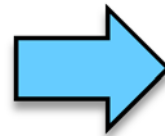
電気自動車など車載用途に大きな市場が見込まれます。

- 電気自動車やハイブリッド自動車
- 産業機械やロボット
- 再生可能エネルギーの導入
- スマートフォンなど携帯端末

電気化学系蓄電デバイスの基本構成要素：
正極，負極，電解液，セパレータ・・・

**正極と負極の活物質材料として、
炭素系材料が重要な役割**

それゆえ



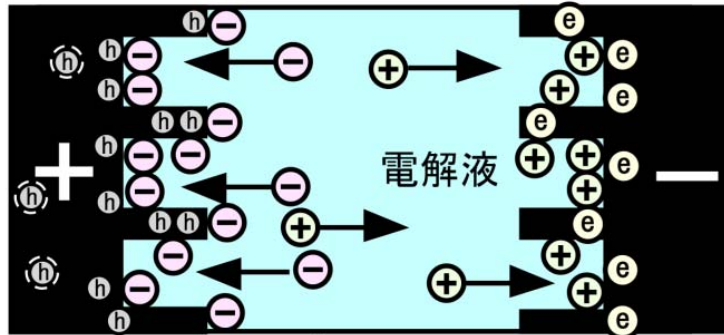
より大きな電気エネルギーの出し入れが可能で、寿命が長く、かつ、安価な炭素系材料が必要。

電気二重層キャパシタとリチウムイオン電池

電気二重層キャパシタ(EDLC)

- 低エネルギー密度
- 高出力密度
- サイクル寿命が数十万サイクル

⊕ カチオン ⊖ アニオン
ⓔ 電子 ⓓ 正孔



活性炭電極 充電 活性炭電極

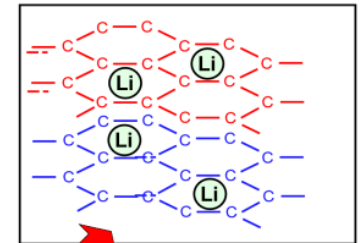
活性炭表面へのイオンの吸着脱離現象により充放電

リチウムイオン電池(LIB)

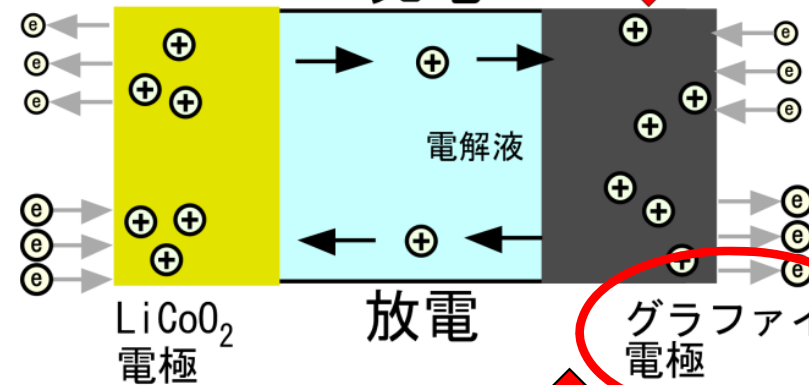
- 高エネルギー密度
- 低出力密度
- サイクル寿命は数千サイクル

負極内部にLiイオンが入り、電子の授受

⊕ Li⁺
ⓔ 電子



充電

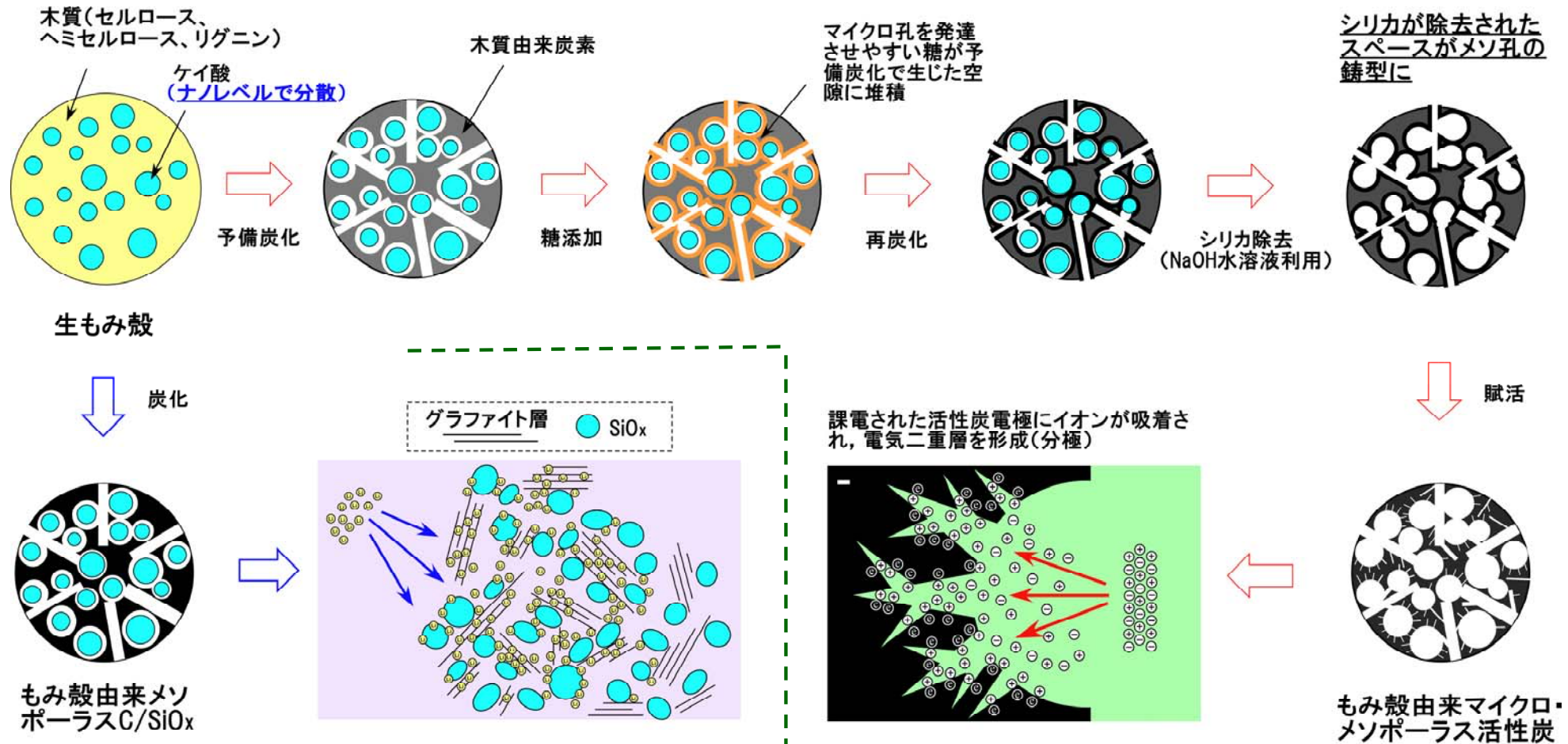


放電

グラファイト電極

ハードカーボン、シリコン、SiO系などあり

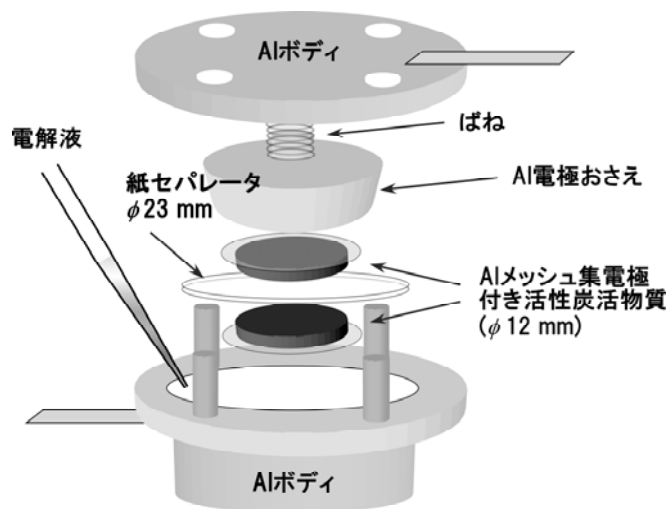
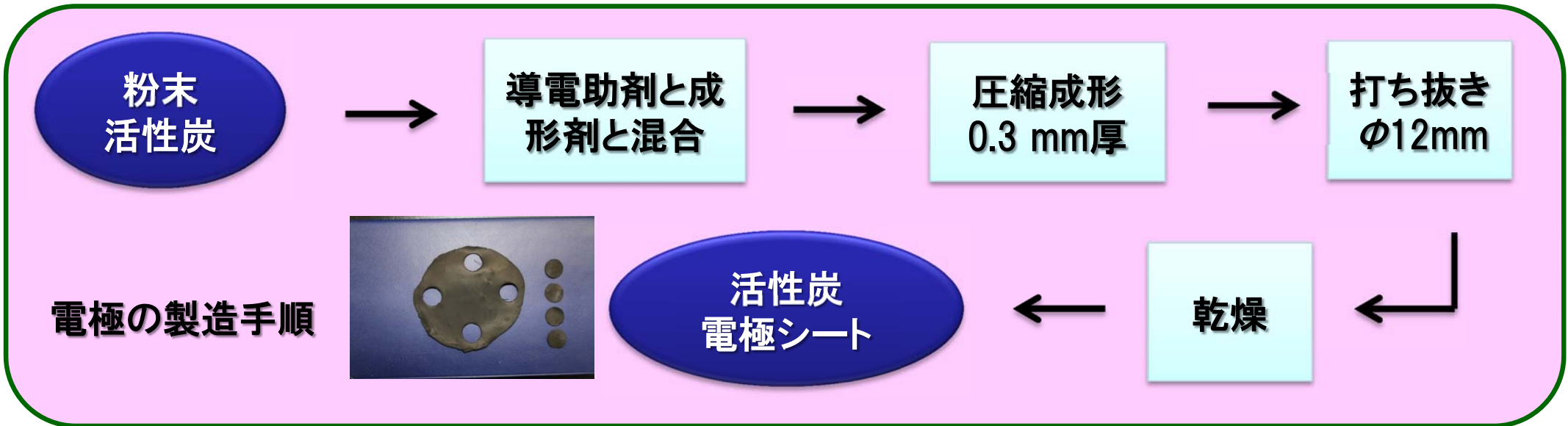
もみ殻由来活性炭活物質とC/SiO_x活物質



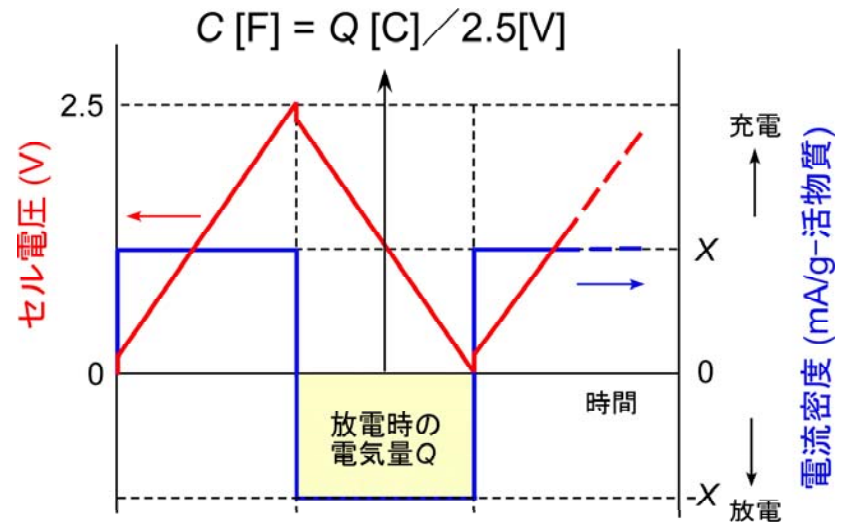
非晶質炭素Cとケイ酸SiO_xのメソポーラス複合構造がもみ殻炭中に形成され、リチウムイオンの高速吸蔵放出に適した活物質を実現

粘性の高い有機系電解液中のイオンが容易に電極にアクセスできる細孔構造を有する活性炭活物質を実現

活性炭活物質の電気二重層容量の評価方法

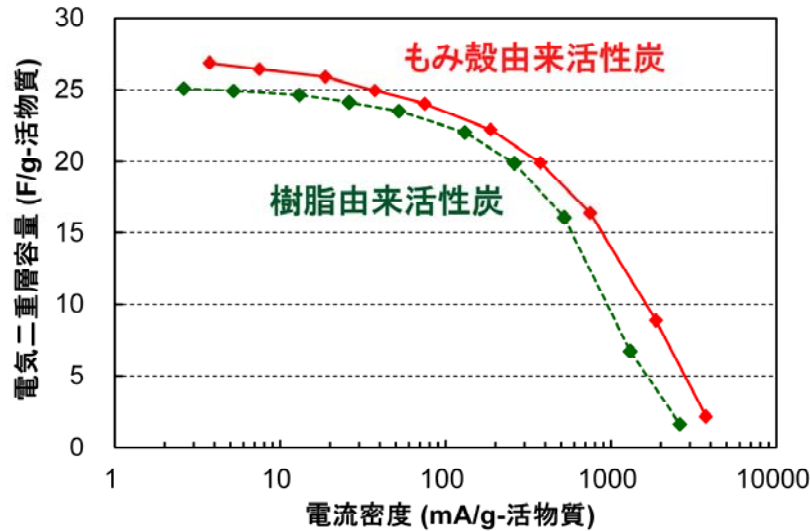


電気二重層キャパシタセルの組み立て

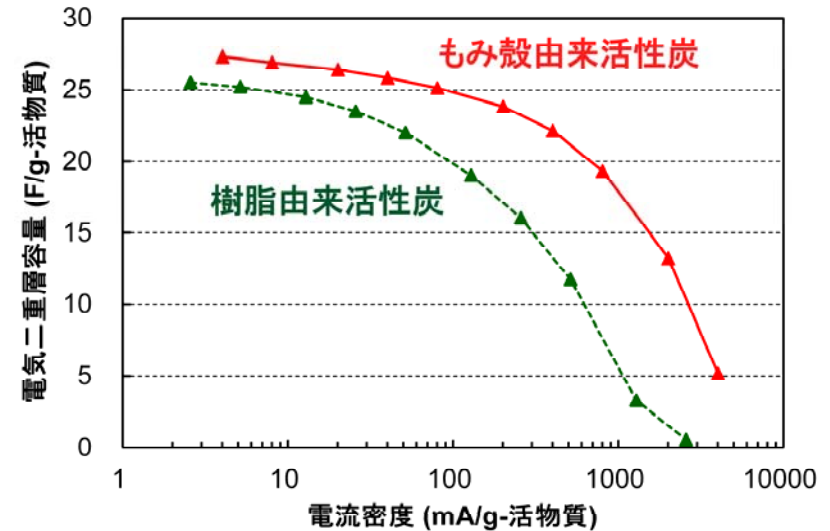


電気二重層容量の算出

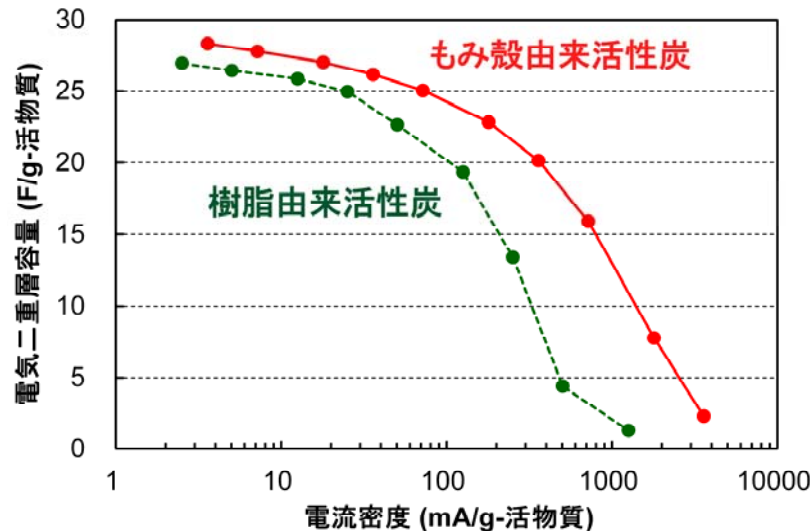
もみ殻活性炭と市販樹脂活性炭の比較



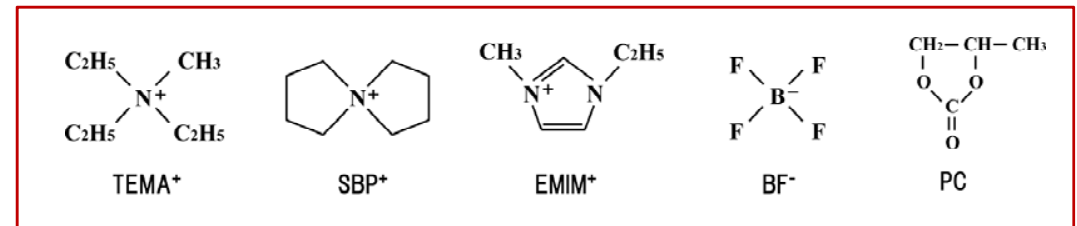
電解液1M TEMA-BF₄/PCにおける容量



電解液1.5M SBP-BF₄/PCにおける容量



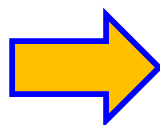
電解液EMIM-BF₄(イオン液体)における容量



電解液	導電率 (mS/cm)	粘度 (mPa·s)
1 M TEMA-BF ₄ /PC	12.6	3.79
1.5 M SBP-BF ₄ /PC	16	5.1
EMIM-BF ₄	13.6	31.8

リチウム吸蔵放出用もみ殻由来C/SiO_x活物質の製造

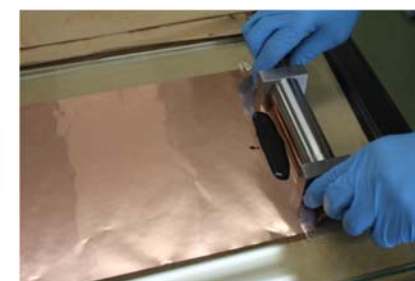
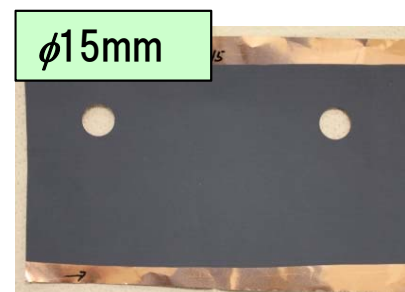
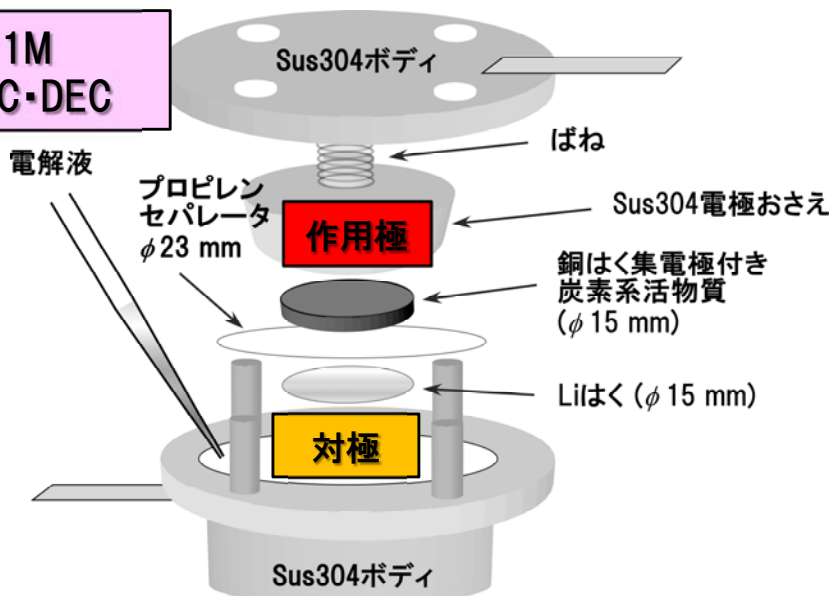
もみ殻を単純に
800°Cで炭化,
微粉化



C/SiO_x
活物質



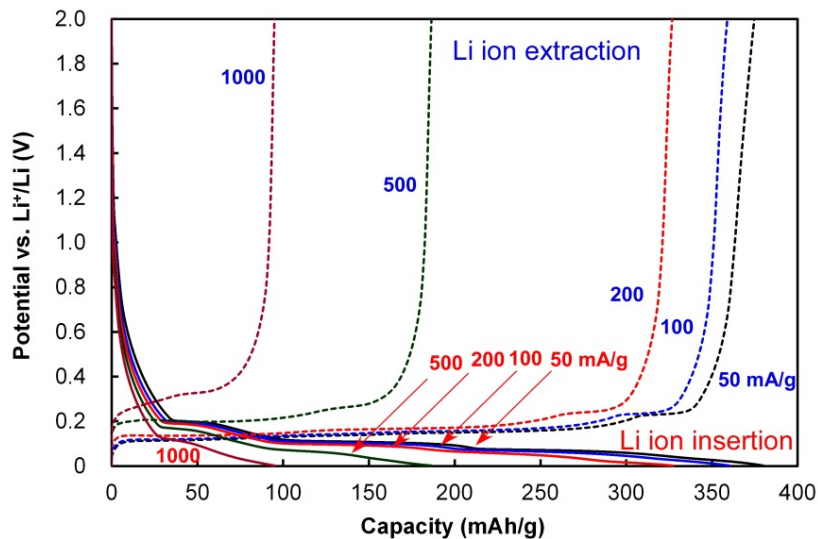
電解液: 1M
LiPF₆/EC-DEC



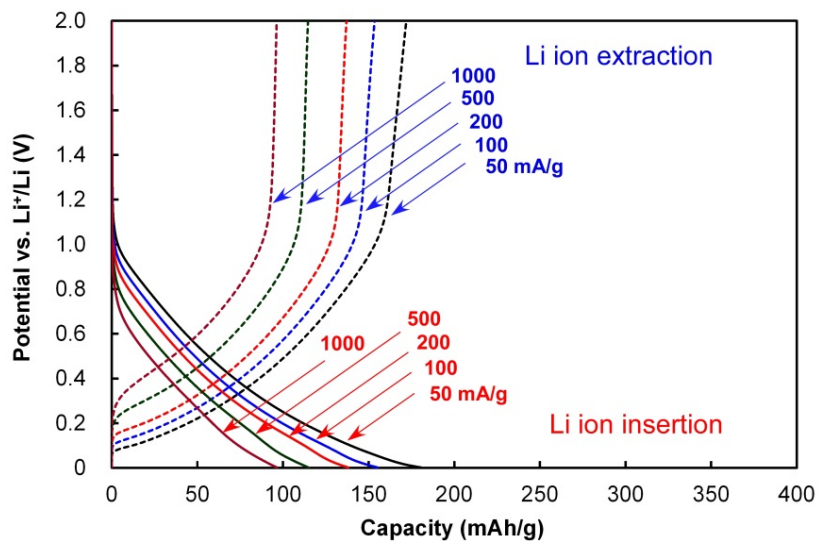
活物質: アセチレンブラック: PVDF = 8:1:1 (質量) で混合, N-メチルピロリドン (NMP) を添加し, スラリーを調製。スラリーをアプリケーションャーを用いて, 銅はく上に塗工, 乾燥, プレス, 打ち抜き。

Li吸蔵放出試験セルの組み立て

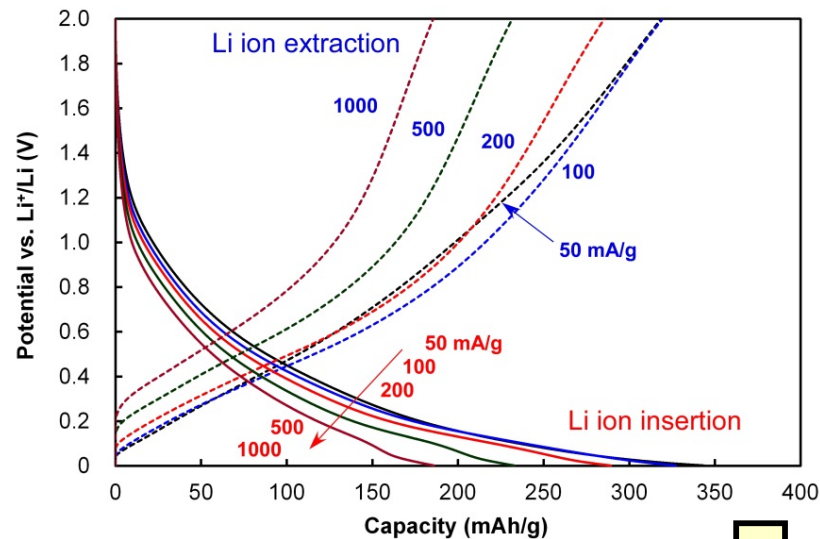
もみ殻C/SiO_xと市販活物質のレート特性



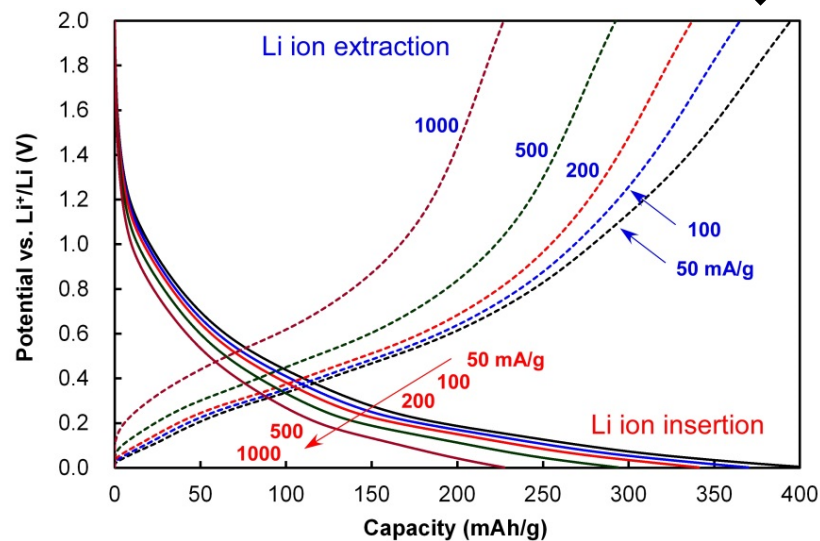
市販グラファイトのLi吸蔵放出特性



市販ハードカーボンのLi吸蔵放出特性



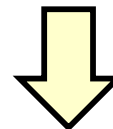
もみ殻C/SiO_xのLi吸蔵放出特性



プレドープ(24時間ショート)後のC/SiO_xのLi吸蔵放出特性

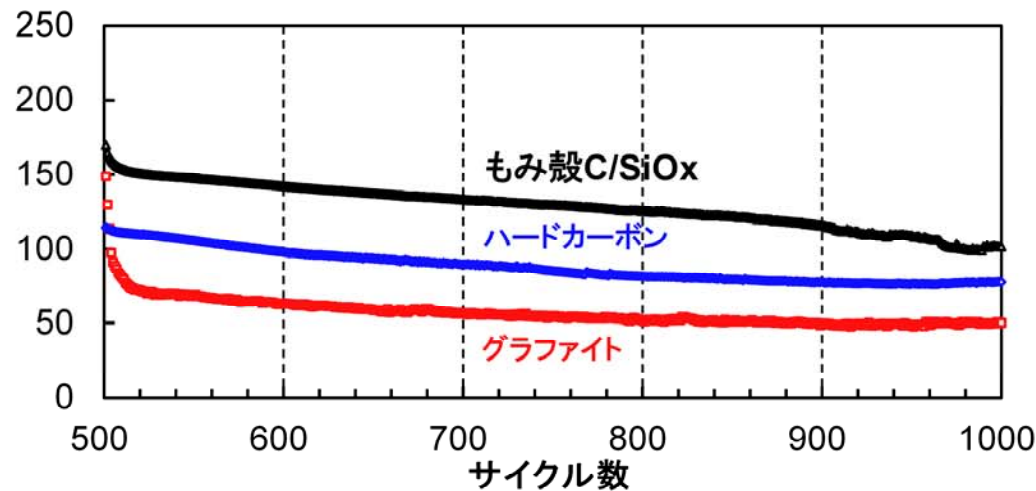
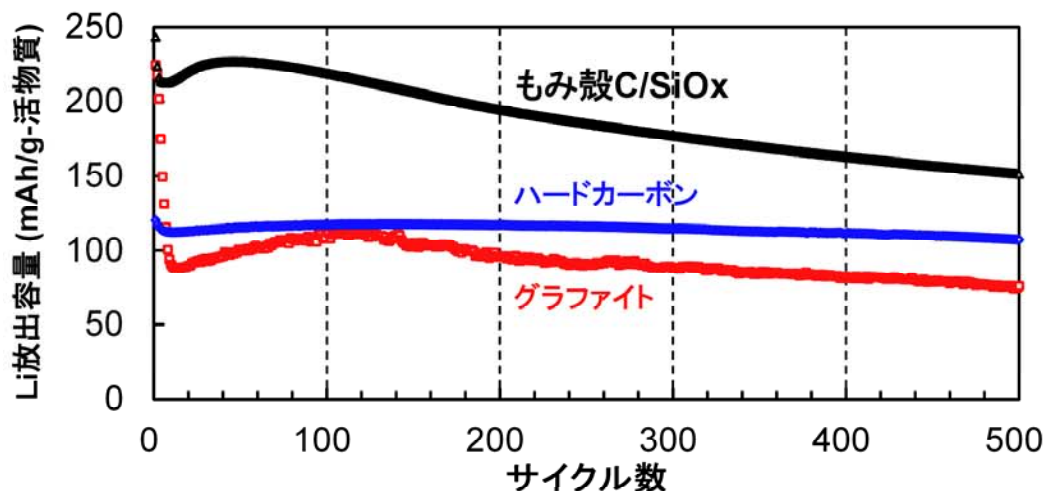
走査電位範囲: 2-0.002 V vs. Li⁺/Li

電流密度: 50, 100, 200, 500, 1000 mA/g-活物質(各10サイクルずつ, 各第5サイクル目を提示)



プレドープ処理

もみ殻由来C/SiO_xの優れた特性



各活物質のサイクル特性

(電流密度: 1000mA/g-活物質, 作用極電位: 0.002-2Vvs.Li⁺/Li)

試験前, 500サイクル終了後, 活物質性能評価のため, 一度作用極電位を0.002VvsLi⁺/Liに約1時間保持。

- ① 特に大電流密度にて, もみ殻由来C/SiO_xに高い比容量が発現
- ② その比容量は非晶質CとSiおよびSiOにおけるリチウム吸蔵放出に起因
- ③ 1000サイクルの充放電後でもC/SiO_xに高い容量が発現

まとめ

- ① 既存の化石資源に由来せず、原料が極めて安価なもみ殻から蓄電素子の電極材料(活物質)を開発
- ② もみ殻に含まれるケイ酸を除去し、有機系電解液中イオンの吸脱着に適した活性炭活物質を創出
- ③ もみ殻に含まれるケイ酸を残留させ、リチウムイオンの吸蔵放出に適したC/SiO_x活物質を創出
- ④ 既存製品と比較して優れた特性が発現、特に大電流領域で高い容量

研究の詳細は、秋田大学 熊谷・富岡研究室のHPでご覧いただけます。

<http://www.ee.akita-u.ac.jp/~kumagai-lab/>
か “秋田大 熊谷” でご検索ください