



Title	蓄電デバイス用セパレータとしてのリグニンフィルムの開発とその力学強度の改善に関する研究
Author(s)	平良, 尚梧
Citation	北海道大学. 博士(農学) 甲第14661号
Issue Date	2021-09-24
DOI	10.14943/doctoral.k14661
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/83274
Type	theses (doctoral)
File Information	taira_shogo.pdf



[Instructions for use](#)

蓄電デバイス用セパレータとしての
リグニンフィルムの開発と
その力学強度の改善に関する研究

北海道大学 大学院農学院

農学専攻／環境フロンティアコース 博士後期課程

平良 尚梧

目次

第1章 緒言	2
1.1. 木質バイオマス	2
1.1.1. 化石資源から再生可能資源へ	2
1.1.2. 木質バイオマスの総合利用	3
1.1.3. 木材の構造・化学組成	3
1.1.4. セルロース・ヘミセルロース・リグニン	4
1.2. 木材のパルプ化	7
1.2.1. 成分分離技術としての化学パルプ化	7
1.2.2. オルガノソルブパルプ化	9
1.3. オルガノソルブリグニンのマテリアル利用	10
1.3.1. 酢酸リグニン	10
1.3.2. PEG リグニン	11
1.3.3. PEG リグニンの特徴・炭素繊維原料としての利用	13
1.3.4. EDLC 用電極としてのリグニン繊維	14
1.3.5. EDLC 用セパレータの開発 (本研究の第一、第二の目的)	16
1.4. ナノセルロース	17
1.4.1. ナノセルロースの特徴	17
1.4.2. CNF と樹脂との混合	18
1.4.3. 不均一系アセチル化	19
1.4.4. アセチル化 CNF (本研究の第三、第四の目的)	20
1.5. 本論文の概要	21
第2章 EDLC 用セパレータとしてのリグニンフィルム	23
2.1. 緒言	23
2.2. 実験	24
2.2.1. 試薬およびリグニン	24
2.2.2. PEG リグニンの分析	24
2.2.3. リグニンポリエステルフィルムの調製	26
2.2.4. リグニンポリエステルフィルムの物性評価	28
2.2.5. EDLC 部材の調製と測定用セルの組み立て	30
2.2.6. 電気化学試験	31
2.3. 結果と考察	34

2.3.1. PEGL の化学的特徴づけ.....	34
2.3.2. 二成分系リグニンフィルムの欠点.....	35
2.3.3. 柔軟な三成分系リグニンフィルム.....	37
2.3.4. セパレータとしての三成分系リグニンフィルムの評価.....	39
2.3.5. TOCN によるリグニンフィルムの強化.....	41
2.3.6. 四成分系リグニンフィルムの力学的性質.....	42
2.3.7. セパレータとしての 1 wt% TOCN 添加リグニンフィルム.....	46
2.4. 結論.....	50
第 3 章 アセチル化 CNF (Ac-CNF)	52
3.1. 緒言.....	52
3.2. 実験.....	53
3.2.1. 試薬およびセルロース原料.....	53
3.2.2. Ac-CNF の調製.....	53
3.2.3. 脱硫酸エステル処理を伴う Ac-CNF の調製.....	54
3.2.4. Ac-CNF ナノペーパーの作製.....	55
3.2.5. Ac-CNF 混合リグニンフィルムの調製.....	55
3.2.6. 試料の各種分析.....	56
3.3. 結果と考察.....	60
3.3.1. 脱硫処理を伴わない Ac-CNF の調製.....	60
3.3.2. 脱硫処理による CA の熱安定化と解繊.....	62
3.3.3. 未脱硫処理 CA の水系解繊と脱硫処理.....	65
3.3.4. 透明な Ac-CNF ペーパー.....	67
3.3.5. Ac-CNF ペーパーの光学的、化学的および力学特性.....	68
3.3.6. Ac-CNF によるリグニンフィルムの強化.....	74
3.4. 結論.....	76
第 4 章 結論.....	78
4.1. 成果の要約.....	78
4.2. 社会波及効果と将来の展望.....	80
謝辞.....	82
参考文献.....	84

第 1 章 緒言

第1章 緒言

1.1. 木質バイオマス

1.1.1. 化石資源から再生可能資源へ

産業革命以来、石炭、石油に代表される化石資源は、人類に多大な恩恵をもたらしてきた。化石資源をエネルギー源として利用することで大規模な工業化、長距離移動が可能となり、化石資源のマテリアル利用では重要な化成品が生み出された。しかし、現在では、放出される温室効果ガスによる地球規模での気候変動や異常気象への配慮に加え、資源枯渇の危惧から、化石資源脱却の流れが急速に進んでいる。太陽光、地熱、風力などの、再生可能かつカーボンフリーなエネルギー資源（グリーンエネルギー）が、注目を集めている。我が国も、2050年までに化石資源利用を大幅に減らし、グリーンエネルギーで代替する目標が発表されている（経済産業省 2020）。

一方、グリーンエネルギーから化成品等のマテリアルを生み出すことは困難である。そこで、バイオマスのマテリアル利用が期待される。バイオマスとは、本来、「生物現存量」を意味する用語であるが、現在では一般に、生物由来の有機資源、という意味で用いられている。化石資源も、数億年前の動植物の死骸から形成された有機資源ではあるが、人間のタイムスケールで再生することは不可能であるため、一般にバイオマスの定義には含まれない。バイオマスの中でも、植物バイオマスは、大気中の二酸化炭素を吸収しながら素早く成長するため、持続可能で、カーボンニュートラルな資源である。特に、木質バイオマスは、地球上の植物バイオマスの大部分を占め、適切な伐採－植林のサイクルのもとでは安定供給が可能であり、食料供給とも競合しない点が、他の植物バイオマスに対する利点である。さらに、木質バイオマスが生み出される森林は、国土の保全、水源涵養、レクリエーションの提供など、様々な機能を有する場でもある。木質バイオマスの持続的な利用は、森林の維持、山村地域の活性化にとっても重要である（林野庁 2020）。

1.1.2. 木質バイオマスの総合利用

木材は最も代表的な木質バイオマスである。木材の利用を考えた場合、強度や美観等の観点で良質なものは、構造材や内装材、家具として用いられる。しかし、バイオマスを余すことなく利用する、バイオリファイナリーの観点から、低質材や端材、間伐材の利用もまた重要である。低質材を焼却しエネルギー利用する、木質バイオマス発電も重要な技術であるが、木質バイオマスの炭素固定能力を最大限に発揮するためには、高度なマテリアル変換技術が求められる。関連して、木材全体を液化して繊維、接着剤等に変換して利用する方法が提案されている。しかし、より高度なマテリアル変換に際しては、成分分離が有効である。紙パルプ産業は、住宅・建材産業に次いで木材を多く利用する産業であり、木材のパルプ化は現在主流の成分分離技術といえる。パルプ化について述べる前に、木材の構造・化学組成について概説する。

1.1.3. 木材の構造・化学組成

木材の主要構成成分は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンである。これらの主要三成分の割合は樹種によって多少異なるが、およそセルロースが 50%、ヘミセルロースが 20-25%、リグニンが 20-30%である（表 1.1.）。主要構成成分は、一般には溶媒では抽出されない。一方、水や有機溶媒で抽出されるものを抽出成分といい、全体の 5-10%程度を占める。抽出成分は樹種ごとに特有の化合物を有し、抗菌作用、薬理作用等を活かしたそれぞれの利用法が検討されている。本研究では、全ての樹種に普遍的かつ多量に存在する主要三成分のうち、特にリグニンとセルロースを木質バイオマス利用の対象として考えている。

表 1. 1.木材の化学組成 (木材の化学 右田ら 1968)

樹種	セルロース	ヘミセル ロース	リグニン	熱水 抽出物	アルコール・ ベンゼン抽出物	灰分	
針葉樹	スギ	52.8	17.3	31.4	2.2	3.2	0.6
	ヒノキ	54.5	16.5	29.0	2.8	2.7	0.6
	アカマツ	53.5	18.8	28.3	2.6	2.9	0.3
	エゾマツ	54.9	15.9	27.8	3.7	2.9	0.5
	トドマツ	55.0	14.3	27.4	2.8	3.6	0.6
	カラマツ	52.8	19.1	26.1	12.0	3.7	0.4
広葉樹	ブナ	56.6	24.7	21.3	2.6	2.2	0.6
	ナラ	56.2	22.3	21.7	5.7	0.8	0.4
	カバ	56.0	23.8	20.8	4.5	3.9	0.4
	カエデ	56.0	23.1	23.6	3.7	2.2	0.4
	シナノキ	58.4	20.7	25.2	3.5	6.0	0.4

1.1.4. セルロース・ヘミセルロース・リグニン

セルロースは、D-グルコピラノースが $\beta 1 \rightarrow 4$ グリコシド結合した、ホモ多糖である (図 1.1.)。1838 年にフランスの植物学者 A. Payen が植物体を硝酸、次いでアルカリで処理することにより繊維状物質を取り出し、これをセルロースと命名した (Payen 1838)。その後、西川、小野による X 線回折図の撮影を経て (Nishikawa and Ono 1913)、セルロースの単位胞が決定された (Polanyi 1921)。これは意外にも小さいものであったため、セルロースはセロビオースの会合体であるとする副原子価説が活発になった。しかしその後、Staudinger による数々の実験により (Staudinger 1933)、セルロースは、グルコースが共有結合で連なった高分子であると広く認められるに至った (渡辺 1977)。セルロースは、グルコース 1 残基あたり 3 つの水酸基を持つが、これらの配向性により、親水面と疎水面の両方を有する。親水面での分子内・分子間水素結合に加え、疎水面でのファンデルワールス力による疎水相互作用を介して、木材中でセルロース分子は互いに集まり、結晶となる。これがセルロースミクロフィブリルである。長らく、ミクロフィブリルは 36 本のセルロース鎖から成ると考えられてきたが、近年では 18 本鎖、もしくは 24 本鎖であるとする説が提案されている

(Fernandes et al. 2011; Wohler et al. 2012; Newman et al. 2013)。

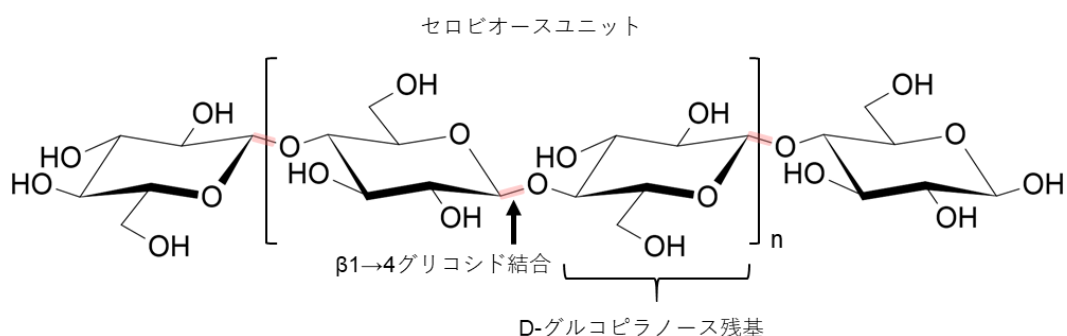


図 1.1. セルロースの構造

ヘミセルロースは、セルロースとは対照的に、種々の単糖類が多様な結合で繋がったヘテロ多糖である。植物細胞壁に存在する多糖類のうち、主にアルカリ水溶液で抽出されるもので、1891年に Schulze により命名された (Schulze 1891)。植物種、植物体の部位によってもヘミセルロースの種類、量は大きく異なる。中でも、広葉樹材・針葉樹材間での差異は顕著である。一般に、針葉樹材ではガラクトグルコマンナンとアラビノグルクロノキシランがそれぞれ木材の 10-15%、7-10%を占める。広葉樹材では、グルクロノキシランが木材の 15-30%を占め、グルコマンナンが 2-5%を占める (Sjöstrom 1981)。

リグニンは、天然では珍しい芳香族高分子であり、天然高分子の中ではセルロースに次ぐ賦存量を有する。1838年に A. Payen がセルロースの単離を行った際に、硝酸に溶解した画分を命名した。リグニンのモノマーは、モノリグノールと呼ばれる、*p*-ヒドロキシ桂皮アルコール類である。木材中に存在するものでは、*p*-クマリルアルコール、コニフェリルアルコール、シナピルアルコールの 3 種類が知られている。木材中のリグニンは 3 種のモノリグノールに由来する 3 種のフェニルプロパン単位の基本構造を有し、それぞれ H、G、S 核と呼ばれる。一般に、針葉樹リグニンは G 核と痕跡量の H 核、広葉樹リグニンは G 核と S 核、そして微量の H 核から構成されている (図 1.2.)。

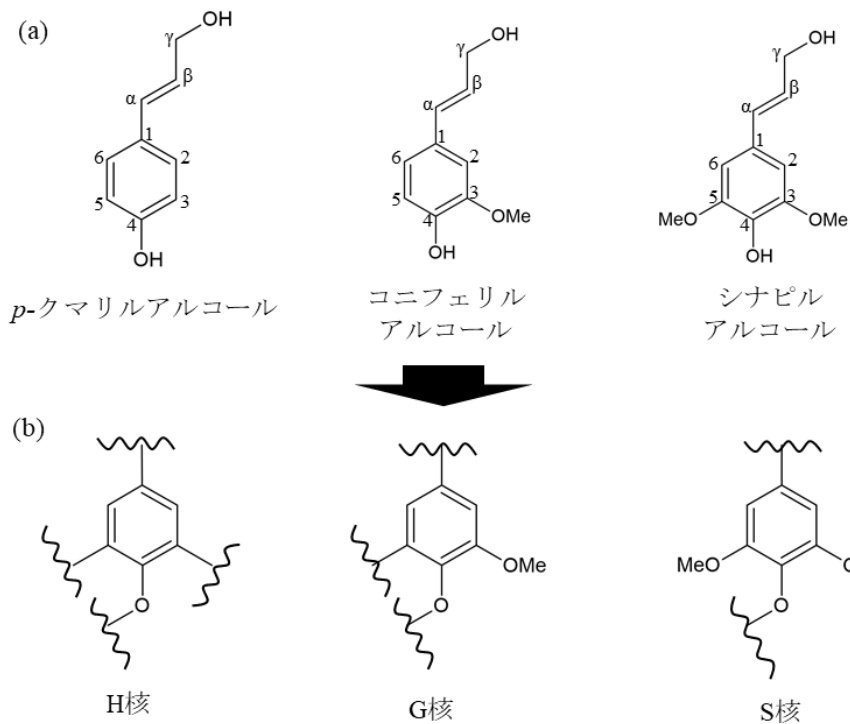


図 1.2. (a) 種々のモノリグノールと (b) 対応する木材中での芳香環構造

モノリグノールは、ペルオキシダーゼ、オキシダーゼにより水素原子の引き抜きを受け、フェノキシラジカルを生じる。生成したモノリグノールラジカルは図のような共鳴構造を取り、これらがランダムにカップリングすることで不均一な構造を持ったリグニンとなる(図 1.3.)。リグニンモノマー間の結合は、図 1.4.に示されるように多様な C-C 結合またはエーテル結合からなる。

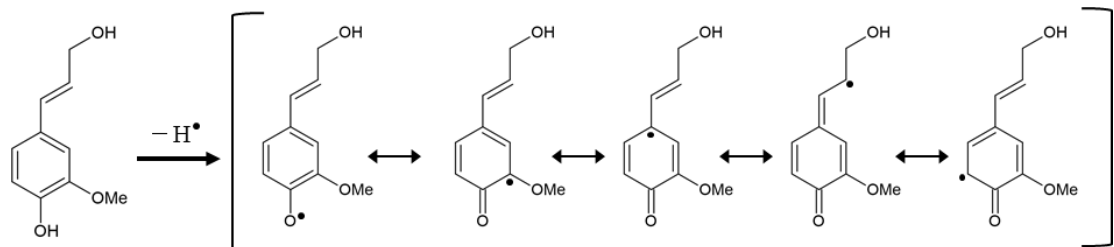


図 1.3. モノリグノールから生じる種々のラジカル共鳴体

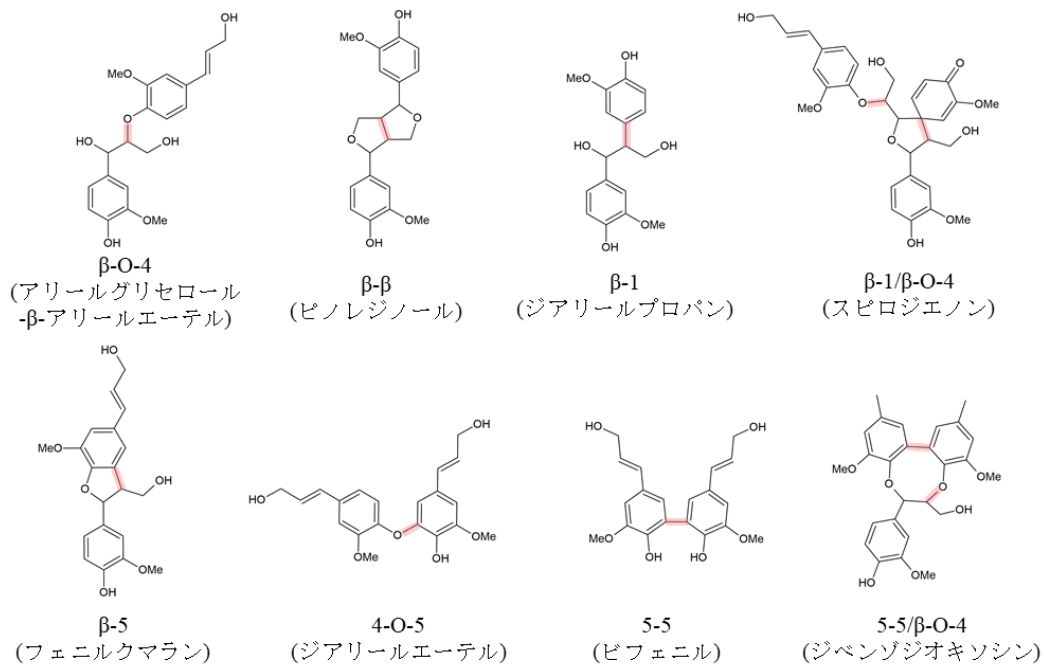


図 1.4. モノリグノール間の結合様式
(コニフェリルアルコールのみをモノリグノールとしたとき)

木材中で、多糖類であるセルロース、ヘミセルロースと芳香族分子のリグニンは複合体を形成して存在している。古典的な鉄筋コンクリートモデルでは、引張応力に強いセルロース(鉄筋)と圧縮応力に強いリグニン(コンクリート)がヘミセルロース(針金)で繋がっているとされている。このように、古くから、多糖類とリグニンの共存は示唆されていたが、近年、2次元、3次元 NMR により、多糖類とリグニンが共有結合しているという直接的な証拠が示された(Nishimura et al. 2018)。このことは、木材成分を分離するために、リグニンと多糖類の間の共有結合を切断する必要があることを示している。

1.2. 木材のパルプ化

1.2.1. 成分分離技術としての化学パルプ化

製紙技術自体は中国の蔡倫によって紀元 105 年に開始され、約 2000 年の歴史を有するが、当初は、木材を利用することはできなかった。18 世紀にフランスのレオミュールは木材が紙の原料となり得ることを提唱し、19 世紀にドイツのケラーが木材パルプ

を發明した。以降、紙パルプ産業は木材利用にとって、極めて重要な産業であり続けている (飯田 1992)。そのため、木材のマテリアル利用と紙パルプ産業を併せて考えることは非常に重要である。

紙パルプ産業におけるパルプ化の主目的は、細胞間層を通じて結着された繊維状の木部細胞を解きほぐすことである。最も基本的なパルプ化が、機械パルプ化である。物理的に木質繊維を解きほぐすのみであるため、木材成分の損失がほとんど無い。一方、化学パルプ化では、木部細胞間の結着力の元となっているリグニンを化学的処理で取り除き、主にセルロースからなるパルプを生産する。木材成分分離技術としてのパルプ化には、化学パルプ化が該当する。

現在、最も主流の化学パルプ化であるクラフトパルプ化は、木材チップを硫化ナトリウム、水酸化ナトリウムとともに高温・高圧で処理する方法である。チップを薬品で処理するこの工程は蒸解と呼ばれる。クラフトパルプ化により、リグニンの大部分とヘミセルロースの一部は除かれる。これらの成分が含まれるパルプ廃液は黒液と呼ばれる。黒液は濃縮された後に焼却されるが、焼却時に生じる熱は、パルプ化及び抄紙工程における重要なエネルギー源となる。また、この時に蒸解薬品を回収できることは、クラフトパルプ化の大きな利点である。このように、クラフトリグニンは一般にエネルギー利用されるが、近年、欧米を中心に、クラフト黒液からリグニンを単離し、マテリアル利用するプロセスが提案されている。強アルカリ性のクラフト黒液をCO₂で弱アルカリ性に調整することで、リグニンの高分子量画分を沈殿させてマテリアル源とし、低分子量画分は焼却利用するプロセスで、リグノブースト (Lignoboost 法) と呼ばれる (山下 2016)。一般に、クラフトリグニンは、蒸解工程の高温、強アルカリ条件によって芳香環の縮合がかなり発生していると考えられ、天然リグニンと全く異なる構造が報告されている (Crestini et al. 2017)。また、硫黄系の蒸解薬品を用いるために、単離したリグニンにも硫黄が残留する問題が残る。これは、リグニンのマテリア

ル利用を行う際に、種々の化学変換を阻害する場合がある。したがって、より優れたリグニンのマテリアル利用のためには、リグニンをより利用しやすい形で単離できるパルプ化が望まれる。

1.2.2. オルガノソルブパルプ化

前項で述べた化学パルプ化は、無機試薬を用いてリグニンを分解し、リグニン分解物を水に溶解することで取り除くため、水が主体であるといえる。それに対し、有機溶媒を主体とするパルプ化の総称がオルガノソルブパルプ化である。脱リグニンの際、有機溶媒分子がリグニン分子に取り込まれる加溶媒分解であるため、ソルボリシスパルプ化とも呼ばれる。

オルガノソルブパルプ化では、メタノール、エタノール、ブタノール、酢酸、グリコール、フェノール等の有機溶媒に加え、触媒として無機試薬が添加される。これまでに、KOH や NaOH 等の水酸化物、HCl や H₂SO₄ 等の鉱酸が主に用いられてきた。オルガノソルブパルプ化は、アルコール系、フェノール系、有機酸系に大別できる。アルコール系は Kleinert をはじめとした多くの木材化学研究者によって古くから行われてきた (Kleinert 1974)。中でも、エタノール水溶液を用いた Alcell プロセス (Gilarrahz et al. 1998)、メタノール水溶液を用いた Organocell プロセス (Lindner and Wegener 1988) が有名である。フェノール系としては、フェノール (Schweers 1974; Funaoka and Abe 1989)、クレゾール (Sakakibara et al. 1984) 等を用いたパルプ化が検討されてきた。リグニンもフェノール骨格を有するため、類似性の高い物質どうしは相溶し易い、という有機化学の原則に則った方法である。溶媒の低分子フェノール類をリグニンの水素化分解によって製造できるという利点はあるものの、溶媒の低い回収率、毒性が課題であった。有機酸系では、ギ酸 (Sundquist 1996) や酢酸 (Nimz 1986) を用いたオルガノソルブパルプ化が報告されている。中でも、北海道大学木材化学研究室で行われた、硫酸又は塩

酸触媒下で行われる常圧酢酸パルプ化は、高圧反応容器を必要とせず、酢酸の低い毒性が利点である (Uraki et al. 1991)。

1.3. オルガノソルブリグニンのマテリアル利用

1.3.1. 酢酸リグニン

以上のオルガノソルブパルプ化で単離されたリグニン（オルガノソルブリグニン）は、クラフトリグニンと異なり、硫黄を含有していない点に特徴がある。また、クラフトパルプ化で起こるようなリグニン分子どうしの縮合反応が抑制される。これらの理由から、オルガノソルブリグニンはマテリアル原料として期待されてきた (Lora 1989; Sellers et al. 1994)。

中でも、北海道大学木材化学研究室のグループは、酢酸リグニンに注目し、その利用用途をいくつも提案してきた。例として、酢酸リグニンとポリエチレングリコールジグリシジルエーテルとの反応により両親媒性誘導体が調製された (Uraki et al. 2001)。このリグニン誘導体は、バイオエタノール製造のためのセルラーゼの酵素担体 (Uraki et al. 2001; Cheng et al. 2017) としての利用も報告された。また、広葉樹の常圧酢酸パルプ化によって得られる広葉樹酢酸リグニン (HAL) は、化学改質無しでも熱溶解するという、特異な性質が浦木らによって示されている (Kubo et al. 1996)。熱流動特性は、リグニンをフィルムや繊維状、他の形状に変換するために必要不可欠な性質である。実際に、この熱溶解性を生かして、溶解紡糸によりリグニン繊維が調製された (Uraki et al. 1995)。

一方、針葉樹酢酸リグニンは、ガラス転移はするものの、熱溶解性を示さなかった。これは、広葉樹リグニンと針葉樹リグニンの原料モノマーの違いに起因すると考えられた。広葉樹モノリグノールは、コニフェリルアルコールに加え、シナピルアルコールが存在する。メトキシ基が多い分、芳香環どうしの縮合が阻害される。一方、針葉

樹リグニンは、コニフェリルアルコールのみからなるため、5-5' 結合や β -5 結合等の縮合構造が相対的に多くなる。したがって、SAL に熱流動性を付与するには、高分子量画分の除去や、再蒸解が必要であった (Kubo et al. 1998)。

1.3.2. PEG リグニン

HAL と異なり、SAL には熱溶解性が確認されなかったが、本州のスギやヒノキ、北海道のエゾマツやカラマツを例とするように、我が国では針葉樹が代表的な造林樹種である。このことから、針葉樹から直接熱溶解性リグニンを得ることのできるパルプ化の開発が求められていた。

ポリエチレングリコールは、リグニンと相溶性の良い試薬である。実際、Kadla らは、PEG を広葉樹クラフトリグニン、もしくは Alcell リグニンにブレンドし、ガラス点移転が低下し、熔融紡糸性が向上することを確認した (Kadla et al. 2002)。これは PEG が可塑剤としてリグニン分子の熱運動性を高めたことを示唆した。このことから、針葉樹リグニンに直接 PEG を導入できれば、熱溶解性を有する針葉樹リグニンが調製できると考えられた。

北海道大学と森林総研のグループは、上記の目的のもと、我が国の代表的な人工林針葉樹であるスギの、PEG によるオルガノソルブパルプ化を行った。PEG による木材のオルガノソルブパルプ化は、木材液化の研究に端を発する。1990 年代の研究で、硫酸存在下での PEG 加溶媒分解が行われ、得られた液化木材はポリウレタンの原料として用いられた (Kurimoto et al. 1999)。その後、森林総研の山田らは、有用ケミカル原料のレブリン酸を得る方法として、PEG 加溶媒分解に再び注目した。山田らの方法では、PEG とともに、比誘電率の高い炭酸エチレンや炭酸プロピレン等の環状カーボネートを溶媒として加溶媒分解を行った。その結果、セルロースの酸分解が極めて促進され、迅速な木材液化によりレブリン酸を効率的に進行することに成功した (Yamada

et al. 2007)。また、この PEG 加溶媒分解法では、レブリン酸等の多糖分解物が水可溶性画分として抽出される一方、リグニンは無溶性画分として回収できる。久保らは、このリグニンに注目し、EG-炭酸エチレン混合溶媒によるスギチップの蒸解後、副産物として得られたリグニンの分析を行った。NMR から、リグニン分子に、EG に由来する重合度3程度のEGオリゴマーが導入されていることを確認した (Kubo et al. 2007)。これは、PEG による加溶媒分解でも PEG がリグニン分子に導入できることを示唆した。

その後、北海道大学の Lin らは、スギチップ (60 g) を、硫酸 (0.15 g) 触媒下で PEG400 (300 g) によるオルガノソルブパルプ化を行った (Lin et al. 2012)。彼らは、スギチップの PEG 蒸解後、1,4-ジオキサンで希釈し、ろ過を行った。セルロースパルプはろ取物として回収された一方、リグニンはろ液を濃縮しさらに水に沈殿させることで得られた。リグニンのスギチップに対する収量は 50.4%にも達した。Klason 法などの標準法で求められるスギのリグニン含有率が約 30%であることを考えると、チップに対し約 20%もの PEG がリグニンに導入されたことを意味する。この量は、単離されたリグニンの 44%を占める。これは PEG によるオルガノソルブパルプ化であるので、一般的なオルガノソルブリグニンの表記法 (高野 2010) に従い、単離されたリグニンは PEG リグニンと命名された (Lin et al. 2012)。また、分子量の異なる PEG200 による加溶媒分解法を検討した高田らは、グリコール系溶媒による加溶媒分解ということで、グリコールリグニンと呼んだ (Takata et al. 2016)。しかし、他のオルガノソルブ法に比べ、かなりの量の溶媒分子がリグニンに導入されることから、このリグニンを「改質リグニン」と呼称する場合もある。また、後に PEG 加溶媒分解法によるリグニンの生産が内閣府の戦略的イノベーション創造プログラム (Strategic Innovation Promotion Program) に採択されたことから、SIP リグニンと呼ばれることもある。本論文では、加溶媒分解に用いた溶媒を明記する方が好ましいと考え、一貫して PEG リグニンと呼称する。

1.3.3. PEG リグニンの特徴・炭素繊維原料としての利用

PEG リグニンは、図 1.5. に示すような構造を持つと推定される。この構造から説明できる PEG リグニンの物性として、2 点挙げられる。1 点目が、PEG 分子鎖の柔軟性に起因する、PEG リグニンの熱運動性の高さである。2 点目が、PEG の導入により、リグニンの α 、 γ 位に位置していた水酸基が、見かけ上、分子中心から離れた場所に位置することによる、反応性の向上である。この特性は PEG リグニンを他の試薬との反応によりさらなるマテリアル変換を行う際に利点となる。

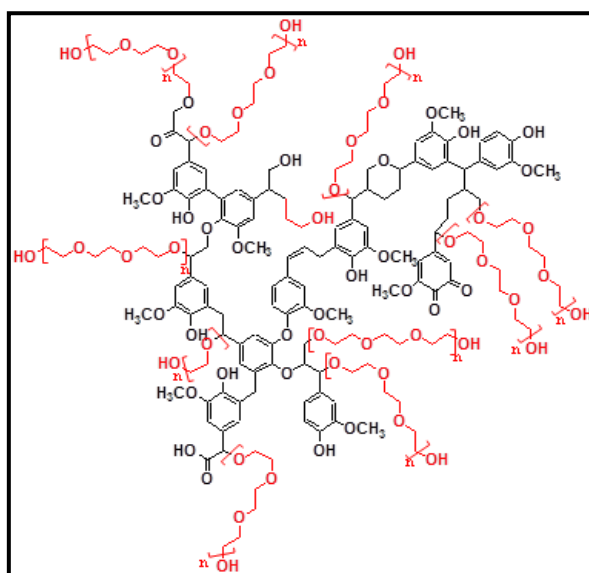


図 1.5. PEG リグニンの推定構造

Lin らは、PEG リグニンの熱溶解性を生かした、リグニン系炭素繊維の開発を行った。その際、炭素化工程において現れる、PEG リグニンの欠点を克服した(Lin et al. 2012)。炭素化工程は高温 (1000 °C、N₂ 雰囲気) で行われるため、熔融紡糸で得られた糸やガラス転移を示す糸は、変形を起こしてしまう。そこで、炭素化の前に、高温での変形を抑制する不融不溶化処理を行うのだが、通常、この処理は、空气中または酸素中で徐々に約 250 °C まで昇温する工程である。しかし、PEG リグニン繊維にこの不融不溶化処理を施しても、繊維の部分的な熔融に伴う繊維同士の癒着を抑えることができなかった。そこで、Lin らは、紡糸後の PEG リグニン繊維を塩酸で処理し、PEG を部分

的に取り除くことで不融性を付与することに成功した。また、ヘキサミンを添加し、メチレン架橋を導入する不融不溶化を行うことで、より強度の高い炭素繊維を調製する方法も提案した (Lin et al. 2014)。その後、Youらは PEG リグニン系炭素繊維の賦活化を行い、高比表面積の繊維状活性炭を調製した。これを、電気貯蔵デバイス的一种である、電気二重層キャパシタ用電極として利用する方法を提案した (You et al. 2016a)。

1.3.4. EDLC 用電極としてのリグニン繊維

電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor: EDLC) の基本構成を図 1.6. に示す。一般的に、EDLC は、一対の電極、電解液、セパレータからなる。EDLC の充電時には、電解質分子が電極表面に物理的に吸着し、電気二重層を形成する。蓄電量は、電極に吸着する電解質分子の量に依存するため、電極は、高比表面積の材料 (活性炭等) をアルミ等の集電板に塗布して調製される。EDLC の放電時には、電解質分子が電極表面から離れると同時に、電極に蓄えられた電荷が流れ出し、電流が生み出される。また、電極同士の短絡を防ぐため、セパレータが電極に挟み込まれた状態で使用される。

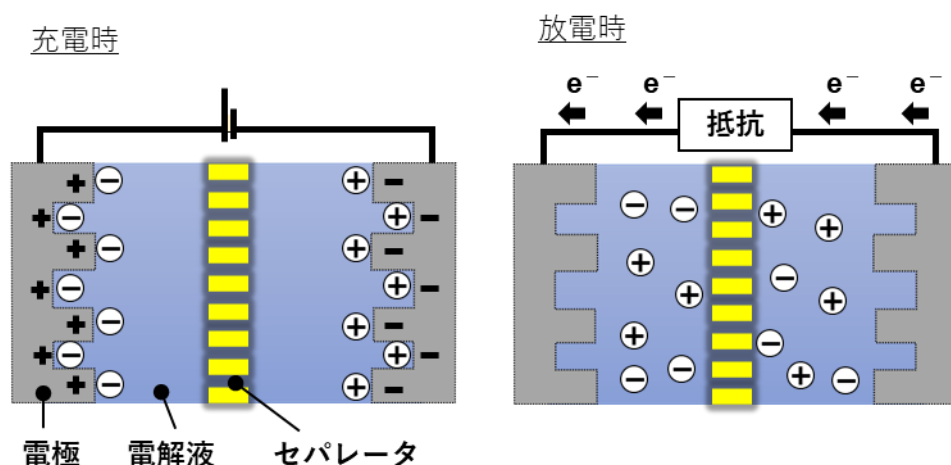


図 1.6. EDLC の充放電原理

EDLC は充放電に化学反応を伴わないことから、急速な充放電、高出力、高サイクル特性（長寿命）である等の特徴を有する。一方、リチウムイオン電池（Lithium ion battery: LIB）や鉛蓄電池に代表される狭義の二次電池は、化学的な酸化還元反応により電気を蓄えるため、電気貯蔵量が大きい利点があるものの、素早い充放電、瞬間的な出力には劣る。このように、EDLC と LIB は対を成す電気化学特性を示し、Ragone プロット (図 1.7.) でしばしば比較される (Aravindan et al. 2014)。この図では、縦軸が瞬間的な出力特性を示すパワー密度、横軸がエネルギー貯蔵量を示すエネルギー密度である。現在、EDLC と LIB は互いの欠点を補い合って使用されており、リグニンから EDLC の部材を調製することは、リグニンのマテリアル利用を加速すると考えられる。

リグニンを原料とした EDLC 用炭素電極は、2010 年代はじめに最初に報告された (Lai et al. 2014; Ruiz-Rosas et al. 2014)。リグニンはセルロースに次いで豊富に存在する天然高分子であり、セルロースよりも約 20%炭素含有量が多い。さらに、リグニン系活性炭素繊維の報告も数多く存在したため、リグニンは EDLC 用電極として最適な材料だと考えられてきた。これらの研究の多くで、KOH や H₂SO₄ 水溶液等の水系電解液が用いられている。しかし、水系電解液には、発火の危険性が無い、安価である等の利点はあるものの、安定して作動する電圧 (耐電圧) が低いという問題がある。

ここで、EDLC の電極の評価に頻繁に使われる尺度で、比静電容量 (C) がある。これは単位電圧印加時に単位量あたりの電極が保持する電荷量 (F/g) を示す。一方、電極が保持するエネルギー量を示すエネルギー密度 (E) は、 $E = kCV^2$ で求められる。k は測定法による定数、C は静電容量、V は耐電圧である。つまり、耐電圧の低い電解液を用いて高い静電容量の測定値が得られたとしても、エネルギー密度が高いとはいえない。静電容量だけでなく、エネルギー密度を高めるためには、電解液の耐電圧も考える必要がある。一般に、水系電解液、有機電解液、イオン液体の耐電圧はそれぞれ 1 V、3 V、3.5 V 程度だと言われている (Zhong et al. 2015)。

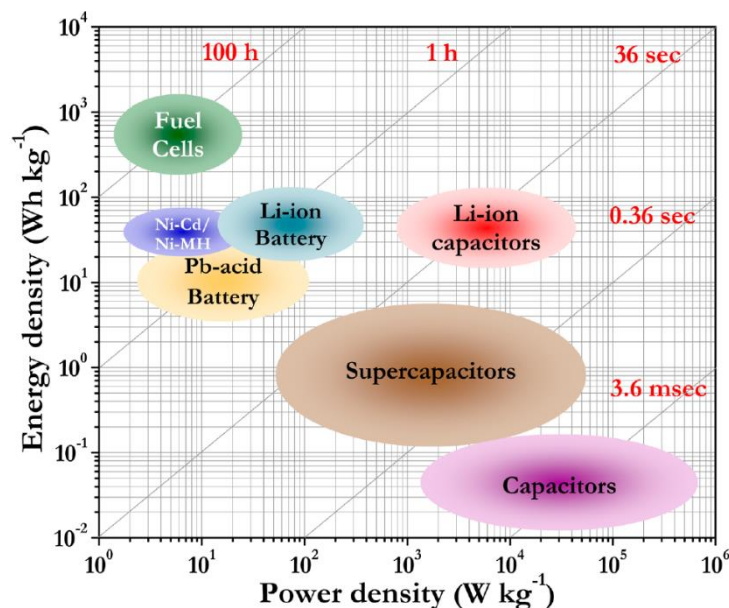


図 1.7. Ragone プロット (Aravindan et al. 2014)

北海道大学木材化学研究室では、水系電解液より耐電圧の大きい有機電解液やイオン液体電解液等の非水系電解液に適したリグニン系電極の開発を行ってきた。Youらは、テトラエチルアンモニウム四フッ化ホウ素塩をプロピレンカーボネートに溶解させた、有機電解液を対象とした電極開発を行った(You et al. 2015, 2016a, b)。熱溶解性に優れる針葉樹 PEG リグニンを融液として、電解紡糸法により繊維を調製した(熔融電解紡糸)。また、広葉樹酢酸リグニンを原料とした電極の開発も行ったが、その際には、酢酸-四塩化炭素混合溶媒に溶解して紡糸を行った(乾式電解紡糸)。さらに、Pakkangらは、より耐電圧の大きいイオン液体電解液を対象とした電極を開発した。クラフトリグニンを DMF-酢酸混合溶媒に溶解し、乾式電解紡糸を行い、EDLC 用電極を調製した(Pakkang et al. 2020)。

1.3.5. EDLC 用セパレータの開発(本研究の第一、第二の目的)

EDLC 用セパレータは、電極間の接触防止および電解質イオンの透過という役割があり、絶縁性、高いイオン透過性、力学的安定性、化学的安定性、電極材料の流入防

止性等が、性能として求められる。セパレータの種類は微多孔膜、不織布、ポリマー電解質、イオン導電性固体に大別され、主にポリプロピレンやポリエチレン等の合成高分子、ガラス繊維、セルロースが原料として用いられる (Arora and Zhang 2004)。

前項でも一部取り上げたように、リグニンを原料とした EDLC 用電極については多くの報告がある。そこで、もう一つの有機高分子系部材であるセパレータをリグニンから調製できれば、EDLC の全有機高分子部材をリグニンで置き換えることができ、リグニンのマテリアル利用の可能性を拡大できる。

本研究では、第一の目的として、EDLC 用セパレータとしてのリグニンフィルムの開発を行った。リグニン原料としては PEG リグニンを用い、架橋剤として無水マレイン酸、可塑剤として PEG500kDa を用いた。また、セパレータにはある程度の機械的強度が求められるため、第二の目的として、リグニンフィルムの強化を行った。強化材料として用いたのが、ナノセルロースの一種の、TEMPO 酸化セルロースナノファイバーである (Isogai et al. 2011)。上記の第一、二の目的を踏まえて行った研究を本論文の第 2 章に記す。

1.4. ナノセルロース

1.4.1. ナノセルロースの特徴

IT 化により情報媒体としての紙の価値が低下している。そのため、紙に代わるパルプの利用用途の開発が望まれる。近年、注目を集めている新規セルロース系材料として、ナノセルロースが挙げられる。ナノセルロースとは、繊維径が数百ナノメートル以下のセルロース材料であり、セルロースナノファイバー (CNF) とセルロースナノクリスタル (CNC) に大別される。個々の材料で幅はあるものの、一般的に、CNF はアスペクト比 (繊維長/繊維径) が 100 以上、CNC のアスペクト比は 10 程度である (Chakrabarty and Teramoto 2018)。CNF はパルプなどのセルロース原料を解繊して得られ (Isogai 2020)、CNC はセルロースマイクロフィブリルの非晶領域を酸加水分解で除くこと

で得られる (Habibi et al. 2010)。本研究では、ナノセルロース材料として、CNFに着目している。

CNF の解繊方法は様々であり、これまでにディスクミル法、高圧ホモジナイザー法 (Turbak et al. 1983; Yano and Nakahara 2004)、酵素処理・湿式粉碎法 (Hayashi et al. 2005)、化学改質 (TEMPO 酸化、リン酸化) と軽微な攪拌 (Saito et al. 2006; Noguchi 2020) 等が報告されている。中でも、TEMPO 酸化法により得られる TEMPO 酸化 CNF (TOCN) は、繊維幅が 3-4 nm と、単一のマイクロフィブリル単位まで解繊が進んでいる。

CNF は一般に、高ヤング率、低熱膨張性という優れた物理的特徴をもつことに加え、ナノスケール材料であることから透明性を有し、高比表面積、さらにはユニークなレオロジー特性 (チキソトロピー) を示す (Isogai 2020)。現在、これらの CNF の特徴を生かして、ポリマーコンポジット (Gong et al. 2011)、ガスバリアフィルム (Niu et al. 2018)、食品添加剤 (Nechyporchuk et al. 2016) 等、幅広い用途での応用が期待されている。

CNF を構成するセルロース分子は、セルロースマイクロフィブリルという最小単位の結晶構造を構成して存在しているが、これはセルロース分子が同一方向に配向した、平行鎖の構造 (cellulose I 型) である。一方、セルロース繊維を一旦溶解させ、その後固化して得られる再生繊維では、セルロース分子が互い違いに配向した逆平行鎖の結晶構造 (cellulose II 型) となる。一般に、天然セルロースである cellulose I 型は、cellulose II 型より高い強度を持つとされており (Sakurada et al. 1962; Nishino et al. 1995)、CNF の優れた機械的、熱的特性は cellulose I 型の構造が保持されていることに起因すると考えられている。

1.4.2. CNF と樹脂との混合

軽量・高強度な CNF の有望な利用用途として、プラスチック強化材料としての利用

が挙げられる。しかし、CNF は一般に親水性であるため、疎水性のプラスチックと混合する場合には、両者の低い相溶性が問題となる。これらをそのまま混合すると、CNF がプラスチック中で凝集し、補強効果が低下するためである。

これを解決するために、大きく分けて二種類の研究がこれまでに行われてきた。一つは、両親媒性相溶化剤の添加である。ポリエチレングリコール類縁体の polyoxyethylene nonylphenyl ether (Ljungberg et al. 2006)、や、親水性ポリマーと疎水性ポリマーのブロック共重合体である poly(lauryl methacrylate)-*block*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (Iwamoto et al. 2014) が例として挙げられる。これは、相溶化剤の親水部が CNF に、疎水部がプラスチックへと配向することで CNF の凝集を防ぐ方法である。他方、CNF の表面疎水化という方法では、アセチル化、ミリストイル化、アルケニルコハク酸エステル化等の種々のアシル化反応により CNF の水酸基を疎水性官能基に変換する (Kim et al. 2002; Yano et al. 2007)。この方法では、疎水化反応が CNF の表面のみで行われることで、天然セルロースの結晶構造 (cellulose I 型) が維持される。しかし、CNF は水分散液として調製される一方、アシル化反応は一般に有機溶媒中で行われる。そのため、アシル化反応前に CNF の脱水工程が必須となる。この際には CNF の凝集を防ぐため、凍結乾燥、超臨界乾燥、共沸蒸留等の特殊な乾燥手法が必要となることが欠点となる。

1.4.3. 不均一系アセチル化

アセチル化は、セルロースをセルロースアセテートへ変換する、典型的な疎水化反応である。工業的なアセチル化では、反応当初は繊維形状が保たれるが、反応が進行するにつれて繊維は溶解し、アセチル基置換度 (DS) が 3 程度のセルローストリアセテート (CTA) が得られる。この方法で得られる CA は CTA II 型の逆平行鎖構造となる (Roche et al. 1978)。

一方、不均一系アセチル化は、ベンゼンやトルエン等、セルロースアセテートの非溶媒中で反応が行われるため、セルロース原料が溶解することなく反応が進行する (Hess et al. 1928; Dorée 1933)。そのため、得られるセルロースアセテートの結晶形は CTA I 型であり、天然セルロースの cellulose I 型と同様に、セルロース鎖が平行に配向している (Stipanovic and Sarko 1978)。以上のような、良溶媒・非溶媒中でのアセチル化によるセルロース、セルロースアセテートの結晶構造の変化は、以下の Sprague ダイアグラム (Sprague et al. 1958; Kono et al. 2004) で表現される (図 1.8.)。

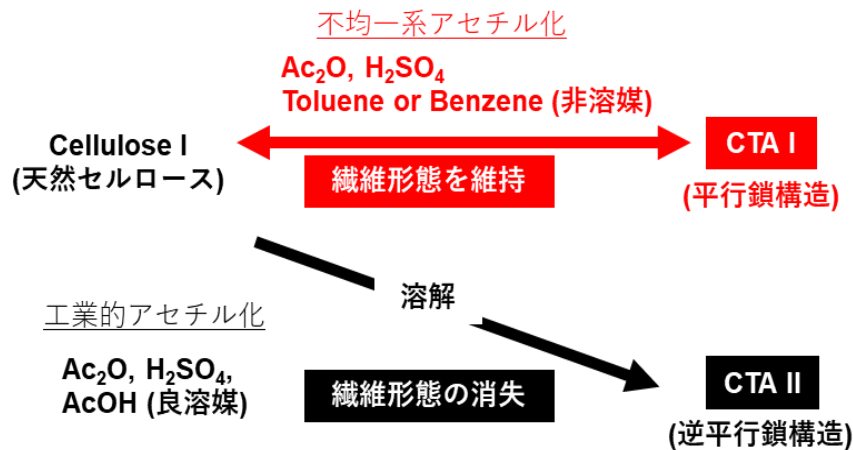


図 1.8. セルロース、セルロースアセテートの結晶構造 (Sprague ダイアグラム)

1.4.4. アセチル化 CNF (本研究の第三、第四の目的)

本研究では、第三の目的として、新規な疎水化 CNF としてのアセチル化 CNF (Ac-CNF) の調製を行った。ここでは、I 型の平行配向性を保ちつつ疎水化 CNF を調製するために、セルロースの不均一系アセチル化と、続く高圧ホモジナイザー処理を提案する。この方法では、凍結乾燥、超臨界乾燥、共沸蒸留等の特殊な乾燥手法を用いない。また、Ac-CNF 精製過程で、Ac-CNF のみからなる透明シートを作製することに成功した。このシートは、繊維が溶解することなく堆積して形成されたものであるため、「紙」に分類することができる材料である。Ac-CNF の調製方法と透明紙についての詳細を本

論文の第3章に記す。さらに、第四の目的として、調製した Ac-CNF をリグニンフィルムに混合し、補強効果を検討した。これについても第3章に記載する。

1.5. 本論文の概要

改めて本論文の内容を簡潔に述べる。本論文は、木材主要成分のセルロース、リグニンの高度なマテリアル利用を目指して、筆者が北海道大学森林化学研究室、木材化学研究室で行ってきた研究をまとめたものである。第2章では EDLC のセパレータとしてのリグニンフィルムの開発と CNF による強化について述べる。続く第3章では、新規な疎水化 CNF 調製法としての Ac-CNF の開発と Ac-CNF によるリグニンフィルムの強化について記す。第4章で総括と、蓄電デバイスにおけるリグニン利用の将来展望を述べる。

第2章 EDLC用セパレータとしての リグニンフィルム

第2章 EDLC用セパレータとしてのリグニンフィルム

2.1. 緒言

EDLC用セパレータには、電解液耐性、多孔性、柔軟性が求められる。これらの要求を満たすセパレータを、リグニンを原料として調製することを本章の目的とする。ここでの電解液耐性とは、電解液に溶解しないという性質を意味する。リグニンは、この目的に最適な原料であると思われた。しかし、木材から単離した工業リグニンのみでは、通常のキャスト法によるフィルム成形は不可能であり、フィルム状のセパレータを調製するには、更なる高分子化が必要である。リグニンは1分子あたり3個以上の水酸基を有するため、水酸基を反応点とする重縮合、あるいは重付加によるリグニンの高分子化は、架橋反応も同時に引き起こし、如何なる溶媒にも不溶な網目構造を形成する。このことは、得られたリグニン材料の成形性を損なう要因であるが、一方では、電解液耐性を持つ材料開発にとっては利点となる。

本研究では、第1章で述べたように、高い反応性の水酸基と熱溶解性を持つPEGリグニン(PEGL)を原料とし、二塩基酸の無水マレイン酸(MA)との重縮合による高分子化を行う。この際、成形も同時に行うことを考え、PEGリグニンの熱溶解性に基づく、溶解重縮合法を鋳型内で行うという、フィルムの調製戦略を立てた。磯崎らは、この戦略に基づき、PEGLとMAの二成分系からなる重縮合物を既に報告しているが、EDLCのセパレータとしては使用できない性能しか示さなかった(磯崎ら2014)。そこで、二成分系の欠点を補う方法について、本章では精査する。

2.2. 実験

2.2.1. 試薬およびリグニン

分子量が 400Da、20kDa、500kDa、2MDa の PEG (以下、PEG400、PEG 20kDa、PEG500kDa、PEG2MDa と表記する)、MA、塩化ナトリウム (NaCl)、活性炭素粉末、カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC)、炭酸プロピレン (propylene carbonate, PC) は全て富士フイルム和光純薬株式会社 (東京、日本) から購入した。Triethylmethylammonium tetrafluoroborate (TEMABF₄) は東京化成工業株式会社 (東京、日本) より、導電性カーボンブラック (CB) は Alfa Aesar (Heysham, UK) より購入した。PEG リグニン (Lin et al. 2012) はハリマ化成グループ株式会社 (東京、日本) に提供して頂いたものを使用し、1 wt%のゲル状水分散液の TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) は日本製紙株式会社 (東京、日本) から提供して頂いた。

2.2.2. PEG リグニンの分析

2.2.2.1. 元素分析

PEG リグニンを、真空乾燥 (50 °C、一晚) に供した後、北海道大学創成研究機構グローバルファシリティセンター機器分析受託部門に元素分析 (C/H/O) を依頼した。

2.2.2.2. PEG 量の測定

PEG リグニン中の PEG 含有量は、Morgan の方法によって求められた (Morgan 1946; Siggia et al. 1958; Homma et al. 2008)。以下、簡単に記すと、PEG リグニン (0.20 g) を反応フラスコに取り、ヨウ化水素酸 (5 mL) を加え、窒素雰囲気下で還流しながら加熱攪拌 (50 °C、一晚) した。加熱後、還流容器を 20 wt%ヨウ化カリウム水溶液で洗浄し、洗浄液を反応液に加えた。得られた混合液に対し、0.1 M チオ硫酸ナトリウム水溶液でヨウ素滴定を行った。次式から PEG リグニン量に対する PEG 含有量を求めた。

$$\text{PEG content (\%)} = \frac{(w_0 - w) \cdot 0.1 \cdot 44}{1000 \cdot 2 \cdot W}$$

ここで、 W , 試料重量 (g); w , 試料の滴定量 (mL); w_0 , ブランク滴定量 (mL) である。

2.2.2.3. 水酸基の定量

PEG リグニンのアセチル化を行い、アセチル基量として水酸基量を求めた。アセチル化について、一晚真空乾燥した PEG リグニン (0.1 g) をピリジン (1 mL) に溶解し、さらに無水酢酸 (1 mL) を加えて窒素雰囲気化で攪拌 (室温、48 時間) した。別の容器に氷冷した milli-Q 水 (100 mL) を用意し、2 M 塩酸を 1 mL 加えた。得られた氷冷塩酸水溶液にアセチル化反応後の溶液を滴下しながら氷冷塩酸水溶液を攪拌し、以後 90 分間攪拌した。攪拌後、遠心分離し (3,870 × g、10 min)、上澄みの pH が 5 を超えるまで milli-Q 水での洗浄と洗浄液の交換を繰り返した。沈殿物を回収し、凍結乾燥、真空乾燥 (50 °C、一晚) により得られた粉末をアセチル化 PEG リグニンとした。

アセチル化 PEGL (50 mg) と *p*-ニトロベンズアルデヒド (5 mg) をテトラメチルシラン (1 mL) に溶解し、270 MHz の NMR 測定装置 (日本電子株式会社、東京) で ¹H-NMR 測定を行った。ソフトウェア (Ramo ID) 上で各 ¹H ピークの積分値を求め、水酸基量を次式より算出した。

$$F \text{ (mmol/g)} = \frac{\frac{I_F}{3} \times \frac{4}{I_{NBA}} \times \frac{W_{NBA}}{151} \times 1000}{W_L - \frac{I_{Ac}}{3} \times \frac{4}{I_{NBA}} \times \frac{W_{NBA}}{151} \times 42}$$

F , PEGL 1 g に対する水酸基量 (mmol/g); I_F , アルコール性及びフェノール性水酸基の ¹H の積分値; I_{NBA} : NBA 芳香環上の ¹H の積分値; I_{Ac} , 全アセチル基の ¹H の積分値; W_{NBA} , NBA の重量 (mg); W_L , アセチル化 PEGL の重量 (mg)

2.2.2.4. 熱機械分析 (TMA)

PEGL 粉末を真空乾燥し、TMA 用のアルミ容器に高さ 1.5 mm 程度まで詰めた。PEGL 粉末状にアルミ製の円盤を静かに載せ、熱機械分析装置 (TMA-4000S, マックサイエンス株式会社、神奈川) 内にセットした (図 2.1.)。試料にプローブで 5 mg の荷重を与えながら、窒素気流下 (150 mL/min)、昇温速度 10 °C/min で室温から 300 °C まで加熱した。試料の体積変化率から、ガラス転移点 (T_g)、熱流動開始温度 (T_f) を測定した (Kubo et al. 1996)。

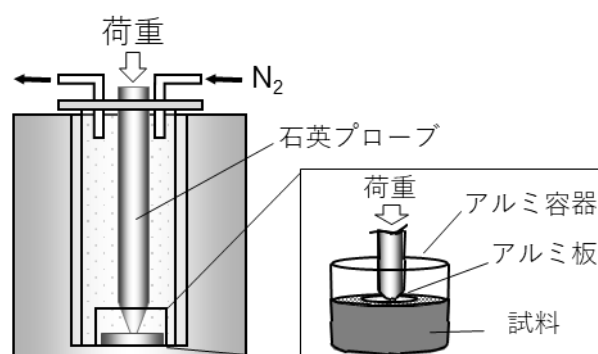


図 2.1. TMA の原理

2.2.3. リグニンポリエステルフィルムの調製

2.2.3.1. 三成分系リグニンポリエステルフィルム (PEGL + MA + PEG) の調製

PEGL と異なる分子量を持つ PEG (PEG 20kDa, PEG50kDa, と PEG2MDa) を、それぞれクロロホルム中で一晩攪拌して溶解させ、30 wt% の PEGL 溶液、3.6 wt% の PEG20kDa 溶液、3.3 wt% の PEG50kDa 溶液、1.6 wt% の PEG2MDa 溶液を調製した。PEGL と PEG の両溶液を合わせて 30 分間攪拌後、ロータリーエバポレーターでクロロホルムを減圧除去した。固形物を回収し、ブレンダーで粉砕して PEGL/PEG 粉末を得た。これを MA と乳鉢・乳棒で混合した。

油圧プレス機 (HP-300 TL-S 型、ユーカリ技研株式会社、埼玉) のプレス板上に、厚さ 0.05 mm のテフロンシート (ナフロンテープ、ニチアス株式会社、東京) を敷き、同様

のテフロンシートから作製した枠型 (図 2.2. 枠内寸法: 50 mm × 50 mm) を置いた。この枠型の中心に PEGL/MA 混合粉末約 0.15 g を円盤状に広げ、テフロンシートを被せた。これを室温から昇温し、150 °Cに達した時点で 5 MPa の圧力でプレスした。その後昇温を続け、温度が 200 °Cに達した時点から 4 時間、この温度を保持した。その後、冷却水を通じて室温まで冷却し、フィルムを取り出した。



図 2.2. テフロン製の枠型

2.2.3.2. 四成分系リグニンポリエステルフィルム (PEGL + MA + PEG500kDa + TOCN) の調製

1 wt%TOCN水分散液 (4、20、40 g) に蒸留水 50 mL を加え攪拌 (30 分、室温) した後、PEG500kDa (1.2 g) を加えて攪拌した (1 日、室温)。さらに PEGL (1.66 g) を加え攪拌し (1 日、室温)、凍結乾燥に供した。凍結乾燥物をブレンダーで粉碎して PEGL/PEG500kDa/CNF 混合粉末を得た。この混合粉末 (0.145 g) と無水マレイン酸 (0.051、0.054、0.057 g) を乳鉢・乳棒で混合し、前項と同様にホットプレスに供した。

2.2.3.3. 四成分系フィルムの多孔質化

約 20 g の NaCl をブレンダーで 2 時間粉碎した後、真空乾燥 (50 °C、一晚) に供した。使用直前に乾燥器から取り出し、デシケーター中で放冷して、50 メッシュ (孔径 300 μm) のふるいを用いてふるい分けし、NaCl 粉末を得た。

前項と同様に調製した PEG_L/PEG500kDa/MA/TOCN 混合粉末に NaCl 粉末を 20% 添加して、2.3.1. 項と同様にホットプレスした。得られた NaCl 含有フィルムを約 20 mL の蒸留水とともにシャーレに入れ、シェイキングバスにより振盪 (1 日、40 rpm、室温) し、蒸留水を 5 回交換した。洗浄後、キムワイプでフィルムに着いた蒸留水をふき取り、真空乾燥して多孔質フィルムを得た。

2.2.4. リグニンポリエステルフィルムの物性評価

2.2.4.1. 引張試験

2.2.3. 項で調製したフィルムから、短冊形試験片 (50 × 50 mm) を切り出した。1 試験体に対し 5 か所の厚さをデジタルマイクロメータ (MCD130-25、新潟精機株式会社、新潟) で測定し、その平均値をフィルムの厚さとした。試験体の両端を紙の枠型で挟んで固定した (図 2.3.)。この状態の試験体に対し、万能材料試験機 (AGS-500D Autograph、株式会社島津製作所、京都) を用いて測定を行った。[試験速度: 0.5 mm/min、つかみ間隔: 30 mm、ロードセル: 1 kN、最大荷重幅: 2 kgf] の条件で測定を行い、応力—歪み曲線からヤング率、引張強度を評価した。引張試験の様子を下図に示す。

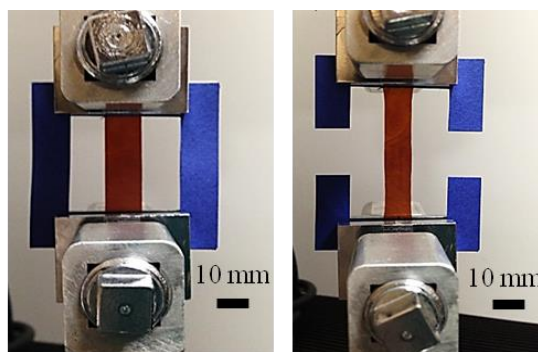


図 2.3. 引張試験の様子

2.2.4.2. 動的粘弾性測定

2.2.3. 項で調製したフィルムから、短冊形試験片 (20 × 5 mm) の寸法の試験片を切り出

し、真空乾燥 (50 °C、一晚) に供した。その後、試験片を動的粘弾性測定装置 (DMS6100/EXSTAR- 6000、セイコーインスツル株式会社、千葉) にチャック長 10 mm で固定した。10 Hz の周波数で正弦波の歪みを与えながら、-90 °C から 300 °C まで、2 °C/min の昇温速度で加熱した。

2.2.4.3. 摩擦試験

三成分系、四成分系リグニンフィルムを両面テープでアルミ板に貼り付け、摩擦摩耗試験機 (トライボギア HHS3000、新東科学株式会社、東京) にセットした。アルミ球をフィルム表面上で移動させ、発生する摩擦力から摩擦係数を算出した。荷重: 150 gf、往復距離: 30 mm、往復回数: 10 回の条件で試験を行った。

2.2.4.4. ゼロスパン試験

TAPPI T 231 cm-85 にしたがって行った。三成分系、四成分系リグニンフィルムを短冊形 (25 mm × 20 mm) に切り出し、金属製の掴み具で固定し、試験片とした。万能材料試験機 (SHIMADZU AGS-500D Autograph, Kyoto, Japan) を用い、試験速度: 10 mm/min で試験を行った。

2.2.4.5. 引張衝撃試験

三成分系、四成分系リグニンフィルムをダンベル型 (ISO 8256 4 型) に切り出し、試験片とした。引張衝撃試験機 (株式会社 安田精機製作所、兵庫) を用いて試験を行った。フィルム破断時の吸収エネルギーを以下の式 (ISO 8256) で求めた。

$$E = WR \left\{ (\cos \theta_{\beta} - \cos \theta_{\alpha}) - (\cos \theta_{\alpha'} - \cos \theta_{\alpha}) \left(\frac{\theta_{\alpha} + \theta_{\beta}}{\theta_{\alpha} + \theta_{\alpha'}} \right) \right\}$$

W, クロスヘッドの重量 (30 gf); R, 回転中心からハンマーの重心までの距離 (m); θ_{α} , クロスヘッドの最低位置と最高位置の角度 (150°); $\theta_{\alpha'}$, 試験片が無い場合のクロスヘッドの

振り上がり角度; θ_p , 試験片が有る場合のクロスヘッドの振り上がり角度

2.2.4.6. 顕微鏡によるフィルム表面観察

リグニンフィルム表面を、超深度カラー3D形状測定顕微鏡 (VK-9500 Generation II、株式会社キーエンス、大阪) と走査型電子顕微鏡 (SEM、JSM-6301F、日本電子株式会社、東京) で観察した。SEMにおいて、加速電圧は 5 kV とし、フィルムを金スパッタリングして観察を行った。

2.2.5. EDLC 部材の調製と測定用セルの組み立て

2.2.5.1. 電極の調製

市販活性炭 (AC)、カーボンブラック (CB) を乳鉢中で粉砕、混合した。これにカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMC) 2 wt%水溶液を添加した。混合比は AC/CB/CMC = 85/5/10 (w/w/w) とした。得られたスラリーを厚さ 0.1 mm のアルミニウム板 (株式会社ニラコ、東京) に塗布し、オーブンで乾燥した (105 °C、一晚)。乾燥後、このアルミニウム板から直径 16 mm の円盤を切り出し、オーブンで乾燥させた (105 °C、一晚)。デシケーター中で放冷後、秤量して電極として使用した。

2.2.5.2. セパレータの調製

2.2.3.項で調製したリグニンフィルムを約 20 mL のアセトンとともにシャーレに入れ、このシャーレを室温で 1 日、シェイキングバスで振盪 (40 rpm) した。この間、アセトンは 5 回交換した。洗浄後、フィルムをろ紙で挟んで室温で一晚乾燥させた。得られたフィルムから、直径約 18 mm の円盤を切り出した。また、対照試料として三菱製紙株式会社 (東京) から供与された、セルロース系セパレータを用いた。

2.2.5.3. 電極及びセパレータの電解液の浸漬

Triethylmethyl ammonium tetrafluoroborate (TEMABF₄) を炭酸プロピレン (Propylene carbonate: PC) に溶解させ、1 M の TEMABF₄/PC 溶液を調製した。電極とセパレータをそれぞれ電解液へ浸漬し、減圧下で脱気した (3 時間)。

2.2.5.4. EDLC セルの組み立て

グローブボックス中、窒素雰囲気下、相対湿度 5%以下の条件において、図 2.4.に示す試験用二極式セルを組み立てた。最下部から、電極、セパレータの順で配置し、テフロン製ガイドで固定した。セパレータに電解液を少量滴下し、もう 1 枚の電極を、ガイドの中を通してセパレータの真上に配置した。さらに電極押えを載せ、この上にスプリングを配置し、EDLCセルに蓋をした。

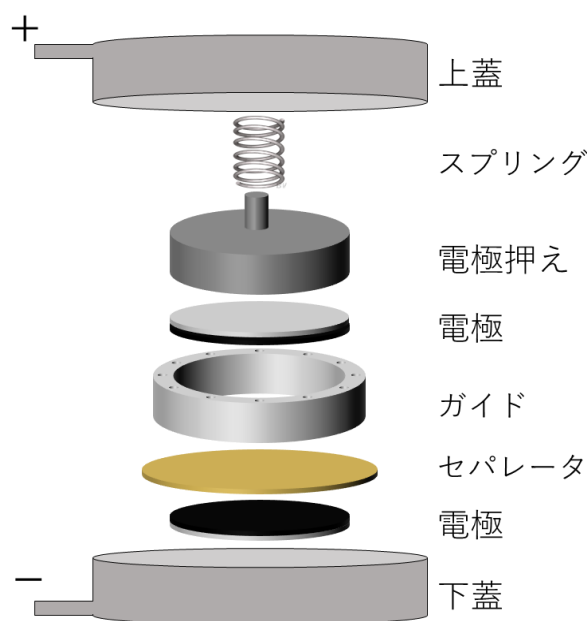


図 2.4. EDLC セルの構造

2.2.6. 電気化学試験

前項で組み立てた EDLC セルに対し、AUTOLAB ポテンショスタット/ガルバノスタット

(Autolab PGSTAT302N FRA32M、Metrohm Autolab B.V.、Utrecht、the Netherlands) を用いて、サイクリックボルタンメトリー (Cyclic voltammetry, CV)、定電流充放電法 (Galvanostatic charge/discharge, GCD)、交流インピーダンス法 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) により電気化学的性能評価を行った。

2.2.6.1. CV 法

掃引電圧幅 (scan rate) が 0.05 V s^{-1} 、印加電圧幅 (電位窓、potential window) が 3 V の条件で CV 測定を行った。充電 ($0 \text{ V} \rightarrow 3 \text{ V}$) - 放電 ($3 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$) のサイクルを 5 回繰り返し、5 回目のボルタモグラムの面積から、静電容量値を算出した。CV 法では、次式より単電極の静電容量値 ($C_{\text{electrode}}$) が計算できる (Davies and Yu 2011)。

$$C_{\text{electrode}} = \frac{4 \int I dt}{m \cdot \Delta V}$$

ここで、 I , 各時刻の測定電流値 (A); t , 充放電過程における時刻 (s); ΔV , 掃引電圧幅 (V); m , 電極炭素材料の重量 (g) である。

本研究では、より簡便に、次式から静電容量値を算出した。

$$C_{\text{electrode}} = \frac{4 I}{m \cdot V/t}$$

ここで、 I , 印加電圧 1.5 V での測定電流値 (A); V/t , 掃引速度 (V/s); m , 電極炭素材料の重量 (g) である。

2.2.6.2. GCD 法

電流密度: 2 A/g 、電圧幅: $0 - 3.0 \text{ V}$ の条件で GCD 測定を行った。 0 V から 3 V までの充放電サイクルを 5 回繰り返し、5 回目の放電曲線の傾きから、次式により単電極の静電容量値 $C_{\text{electrode}}$ を算出した。

$$C_{\text{electrode}} = \frac{4i}{m \cdot dV/dt}$$

i , 印加電流値 (A); dV/dt , 1.8–1.35 V 間 (最大電圧に対して 60-45%) の放電曲線の傾き (V/s);

m , 電極炭素材の重量 (g)

2.2.6.3. EIS 法

交流電圧振幅 : 10 mV、周波数範囲 : $1.0 - 1.0 \times 10^5$ Hz の条件で EIS 測定を行った。EDLC のインピーダンスは、回路の固有抵抗 (R_i)、電極上の電荷移動抵抗 (R_{ct})、電極表面の電極二重層容量 (C_{dl})、低周波数域における電解質分子の電極内拡散抵抗 (ワールブルグインピーダンス、 R_w) により決まる。本研究では、EDLC の等価回路を以下のように設定した (図 2.5.)。

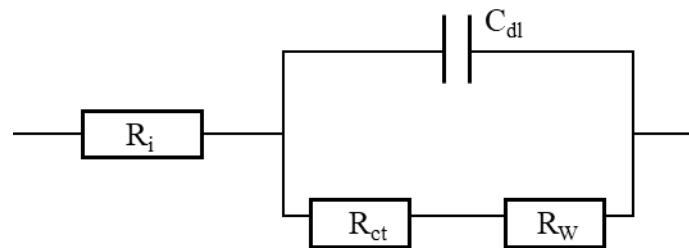


図 2.5. ソフトウェア上で設定した等価回路

高周波数領域では、 R_w の影響が無視できるため、回路から取り除いて考えることができる。この時の回路のインピーダンスの実数成分 Z_{Re} と虚数成分 Z_{Im} は次のようになる。(ω: 周波数)

$$Z_{Re} = R_i + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2}$$
$$-Z_{Im} = \frac{\omega C_{dl} R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2}$$

両式から ω と C_{dl} を消去すると、以下の式が得られる。

$$\left\{ Z_{Re} - \left(R_i + \frac{R_{ct}}{2} \right) \right\}^2 + Z_{Im}^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2$$

これは複素平面上で点 $\left(R_i + \frac{R_{ct}}{2}, 0\right)$ を中心とした半径 $\frac{R_{ct}}{2}$ の円を表す。

実際の EIS 測定では、 Z_{Re} と $-Z_{Im}$ の測定値より、複素平面上に図 2.6. のようなナイキストプロットが描かれる。本研究では、得られたナイキストプロットに対し、ソフトウェア (Autolab NOVA1.8、Metrohm Autolab B.V、Utrecht、the Netherlands) 上で半円をフィッティングすることにより、 R_i 、 R_{ct} を算出した。

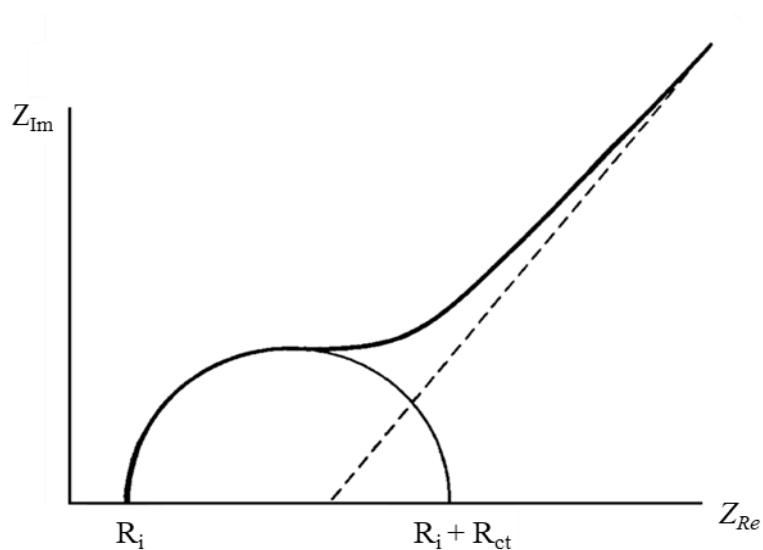


図 2.6. 典型的なナイキストプロット

2.3. 結果と考察

2.3.1. PEGL の化学的特徴づけ

まず、ハリマ化成グループ株式会社により、大量スケールで調製された PEGL の元素分析を行った。その結果は、重量比で C/H/O = 62.8/6.3/30.9 であった。次に、PEG 含有量を Morgan 法で測定し、42.6 wt% であることが判明した。このことは、パルプ化においてソルボリシス反応が進行したことを示している。PEGL の水酸基量は 7.0 mmol g^{-1} (アルコール性水酸基: 4.1 mmol g^{-1} 、フェノール性水酸基: 2.9 mmol g^{-1}) であった。Wang 博士が SEC-MALS 法により求めた PEGL の数平均分子量は $2.9 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 、重量平均分

分子量は 10.5×10^4 g/mol であることを考慮すると、リグニン一分子あたりの水酸基量は数平均分子量より 203 個 ($7.0 \times 10^{-3} \times 2.9 \times 10^4$) と見積もられる。緒言で述べたように、1 分子あたり 3 個以上の水酸基を有するため、網目状高分子の生成が期待された

TMA により、PEGL の熱挙動を調べた。図 2.7. に TMA プロフィールを示す。この図より、 T_g が 114.9 °C、 T_f は 171.1 °C であり、次に行う溶融重縮合では、リグニンの完全溶融を目的に、 180 °C 以上に加熱する必要があることが示された。

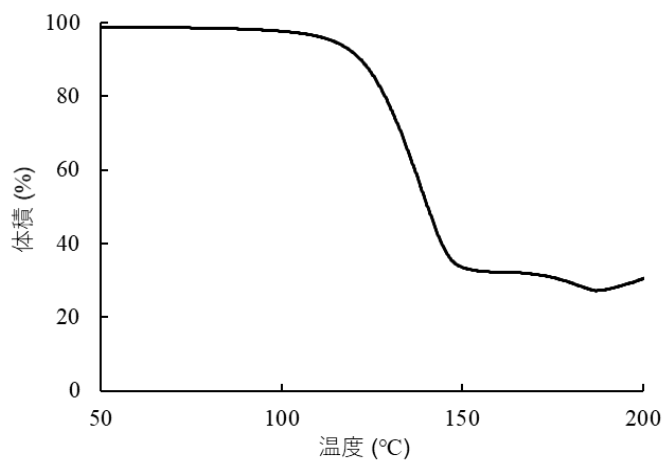


図 2.7. PEGL の TMA プロフィール

2.3.2. 二成分系リグニンフィルムの欠点

磯崎らは、PEGL と MA の溶融重縮合により、二成分系フィルムを調製した (磯崎ら 2014)。このフィルムは電解液耐性を示したことから、セパレータとしての性能が期待された。しかし、二成分系フィルムから切り出したセパレータ (図 2.8. a) を組み込んだ EDLC は、CV 法から求められる静電容量値が極めて低く (4.3 F g^{-1})、EIS 法より求められる抵抗値 ($R_i = 117.9 \text{ } \Omega$ 、 $R_{ct} = 486.6 \text{ } \Omega$) は極めて大きかったため (表 2.1.)、セパレータとしての機能を全く発現しないことが明らかとなった (Koda et al. 2019)。

表 2.1. 二成分系リグニンフィルムをセパレータとした EDLC の性能

セパレータ	比静電容量 (F/g)	電荷移動抵抗 (Ω)	固有抵抗 (Ω)
PEGL/MA	4.3	486.6	117.9
PEGL/MA (多孔質)	59.1	28.7	26.5
セルロース (対照)	74.8	2.4	1.2

これを改善するために、磯崎らはフィルムの多孔質化を行った。フィルム形成過程で NaCl を混合し、フィルム形成後に洗浄して NaCl を取り除くことで、多孔質フィルムを調製した (図 2.8. b)。このフィルムを組み込んだ EDLC は、比静電容量が増加し (59.1 F g^{-1})、抵抗値が減少したが ($R_i = 26.5 \text{ }\Omega$ 、 $R_{ct} = 28.7 \text{ }\Omega$)、依然として対象試料の市販セパレータを用いた EDLC の性能 (74.8 F g^{-1} 、 $R_i = 1.2 \text{ }\Omega$ 、 $R_{ct} = 2.4 \text{ }\Omega$) に全く及ばなかった。この理由として考えられたのが、フィルムの硬い力学物性である (図 2.8. c)。このことが原因で電極との接着性が悪いことが示唆された。そこで、本研究では、柔軟性の向上を目的に、三成分系のリグニンポリエステルフィルムの調製を検討した。

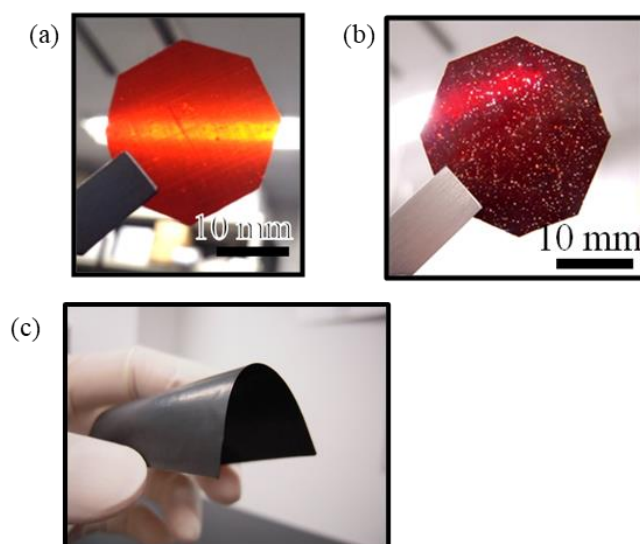


図 2.8. (a) 二成分系セパレータと (b) 多孔質化二成分系セパレータ
(c) 二成分系フィルムの剛直性. これ以上の曲げで試料は破断する.

2.3.3. 柔軟な三成分系リグニンフィルム

本研究では、第三成分として PEG の添加を試みた。その理由は、PEG が柔軟な分子鎖を有し、外部可塑化剤として機能することが報告されているため、フィルムに柔軟性を付与することが期待されたからである (Kolahdoozan et al. 2012)。しかし、実際には、PEG は分子両末端に水酸基を有するため、PEG を PEGL に添加して熔融重縮合に供すると、PEG がポリエステルに取り込まれるので、外部可塑化剤というよりもむしろ内部可塑剤として働くと予想した。

分子量の異なる 3 種類の PEG を、ポリエステル中の含有量が 10-30 wt% になるように PEGL に加えた。この混合物をクロロホルムに溶解し、溶媒を留去して、均一に混合した乾燥粉末を得た。この粉末をさらに MA と乳鉢で混合してテフロン製の鋳型に入れ、さらに、ホットプレス機に設置した。このプレス機を 200 °C まで加熱して、熔融重縮合を行った。この結果、本実験で行った全ての条件でフィルムを得ることができた。調製した全てのポリエステルフィルムの引張試験結果を表 2.2. に示す。

表 2.2. 三成分系リグニンフィルムの力学的性質

試料	引張強度 (MPa)	ヤング率 (GPa)	最大伸び (%)
二成分系 (PEGL/MA) フィルム ($-\text{COOH}_{\text{MA}} / -\text{OH}_{\text{PEGL}} = 6.6/3.4$)	45.6	2.4	2.6
三成分系 (PEGL/MA/PEG) フィルム			
10% PEG20kDa	15.3	0.7	4.1
10% PEG500kDa	14.7	0.8	5.3
10% PEG2MDa	12.2	0.7	4.1
30% PEG500kDa	3.8	1.3×10^{-2}	94.1

柔軟性の指標となる最大伸びは、二成分系フィルムでは 2.6%であったが、PEG500kDa を 30%になるように添加したフィルム (重量比で PEGL/PEG500kDa/MA = 41.5/30/28.5) で顕著に大きくなり、94.1%に達した。実際に、このフィルムは折り目を

つけても破断せず、紙飛行機を折ることが可能な程柔軟であることが示された (図 2.9.)。しかし、柔軟なフィルムのため、引張強度とヤング率は二成分系フィルムに比べ、著しく減少した。



図 2.9. 三成分系フィルム (30% PEG500kDa) から作製した紙飛行機

さらに、このフィルムの熱挙動と力学特性との関係を、DMA で解析した。DMA は動的粘弾性を測定する機器で、温度を変化させつつ (-90~200 °C)、試料に正弦波の歪みを与えることで、その応力から、二種類の弾性率 (貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'') と、それらの比である損失正接 $\tan \delta (= E''/E')$ を求めることができる。まず、二成分系ポリエステルフィルムを DMA に供した。この測定では、最初にフィルムを冷却するが、二成分フィルムでは、最初の冷却段階の 20 °C で試料が破断してしまい、DMA 測定は不可能であった。このことは、二成分系リグニンフィルムが硬くて脆いことの証であり、さらに温帯域の冬季期間に使用できないことを示している。一方、三成分系リグニンフィルムは -100 °C でも形状が保たれ、測定が可能であった。この、超低温でもフィルム形状が維持されたことは、PEG による柔軟性の付与に起因すると考えられる。図 2.10 に、二成分および三成分系フィルムにおける DMA の結果を示す。三成分系のプロフィールでは、50 °C 付近で E' 、 E'' の急激な減少、同時に $\tan \delta$ のピークが観測され、フィルムの軟化現象が示された。このことは、融点が 65 °C の PEG が融解したために、フィルム全体に軟化が生じたと推定している。

以上より、PEG500kDa を 30% 添加することで、高い引張伸びを示し、低温下でも破断しない、目的とした柔軟なリグニンフィルムを調製することができた。

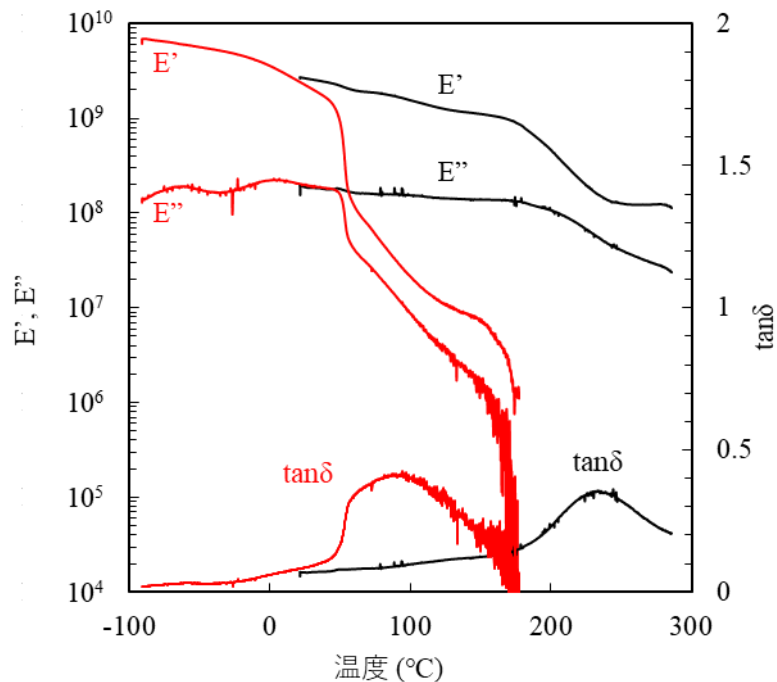


図 2.10. 二成分系フィルム (黒色) と三成分系フィルム (赤色) の動的粘弾性測定結果

2.3.4. セパレータとしての三成分系リグニンフィルムの評価

調製後のリグニンフィルムを直接セパレータとして用いると、電解液に未反応物が溶け出し、意図しない電気化学反応が発生する恐れがある。これを防ぐため、リグニンフィルムをアセトンで洗浄し、未反応物を取り除いてからセパレータとして使用した。アセトン洗浄後もフィルムは柔軟性を保っており、PEG が内部可塑剤としてポリエステルに取り込まれたことの証左である。SEM 観察により、アセトン洗浄後のフィルムが多孔質になったことが明らかになった (図 2.11.)。多孔性は電解質分子を透過するための重要な性質である。この観点からも、三成分系リグニンフィルムがセパレータとして良好な性能を示すことが期待された。

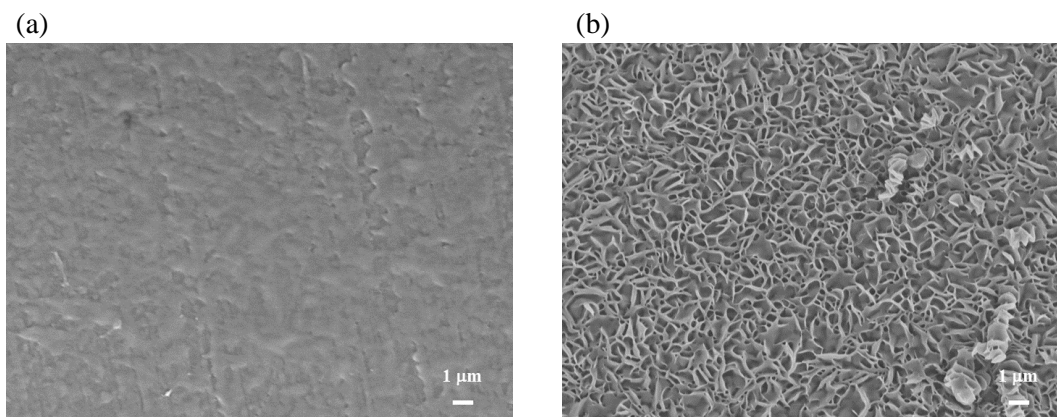


図 2.11. アセトン (a) 洗浄前、(b) 洗浄後の三成分系リグニンフィルム

三成分系リグニンフィルムをセパレータとして組み込んだ EDLC の、サイクリックボルタモグラムを図 2.12. に示す。この図から算出した比静電容量値は 69.8 F g^{-1} と、多孔質化二成分系セパレータ (59.1 F g^{-1}) に比べ向上し、極めて高い蓄電性能があることが示された。これは、市販セルロースセパレータを用いた EDLC の比静電容量値の 93% に達した。

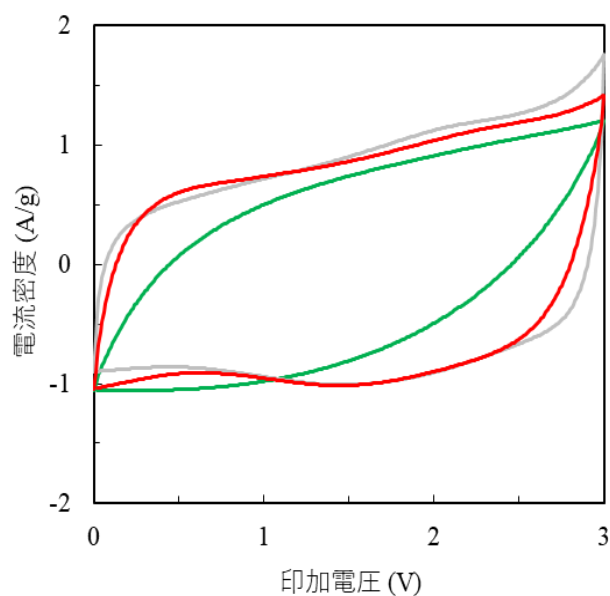


図 2.12. 二成分系 (緑色)、三成分系 (赤色) セパレータ、
対照セルロースセパレータ (灰色) のサイクリックボルタモグラム

さらに、三成分系セパレータを組み込んだ EDLC のナイキストプロットは、全体が x 軸の低値側にシフトし、プロットの半円が縮小した (図 2.13.)。この図から算出される

抵抗値は、 $R_i = 4.9 \Omega$ 、 $R_{ct} = 2.0 \Omega$ と、二成分系セパレータ ($R_i = 117.9 \Omega$ 、 $R_{ct} = 486.6 \Omega$) に比べて大きく減少し、市販セルロースセパレータの場合 ($R_i = 1.2 \Omega$ 、 $R_{ct} = 2.4 \Omega$) に匹敵する値を示した。以上より、リグニンを原料とし、電解液耐性、柔軟性、多孔性を有するフィルムの調製を達成した。このフィルムをセパレータとして組み込んだ EDLC は、期待通りの優れた性能を示した。

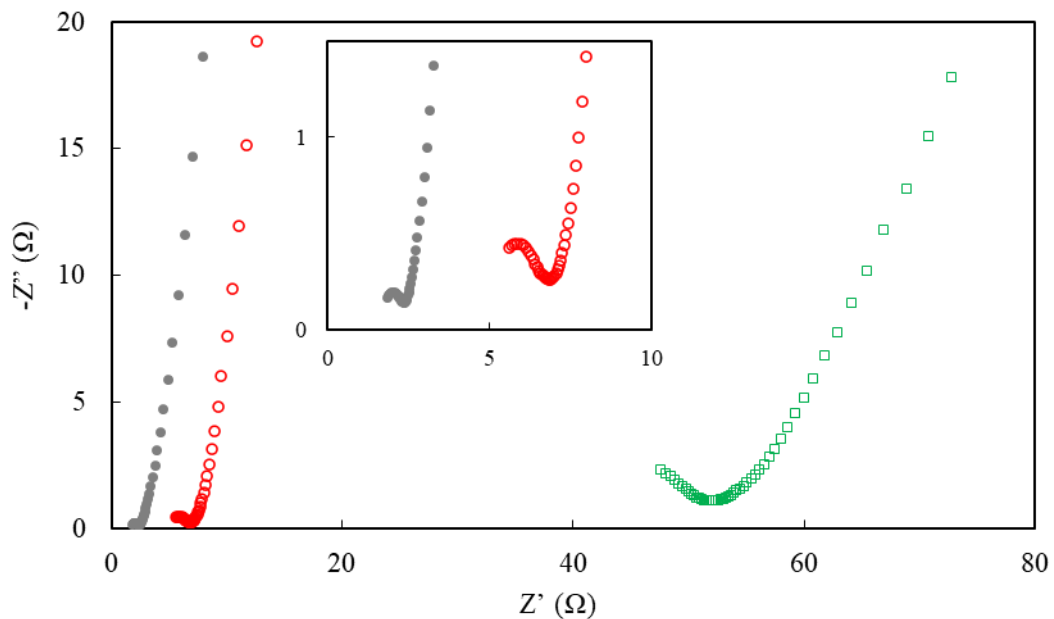


図 2.13. 多孔質化二成分系 (緑色)、三成分系 (赤色) セパレータと対照セルロースセパレータ (灰色) のナイキストプロット

2.3.5. TOCN によるリグニンフィルムの強化

三成分系リグニンフィルムは、EDLC 用セパレータとして優れた性能を示したものの、破断強度が低いという問題があった。実用性を考えた場合、例えば、セパレータを EDLC に組み込む際や、EDLC が衝撃を受ける場面などを想定すると、セパレータにはある程度の力学強度が求められる。そこで、TOCN の混合によるフィルムの強化を試みた。

本研究で用いた TOCN は、水分散液の状態であった。そのため、クロロホルムでは

なく、水系で PEG500kDa、PEGL との混合を試みた。TOCN 水分散液を水で希釈した後、PEG500kDa、PEGL を順次添加し、激しく攪拌することで、均一な分散液が得られた。この分散液の凍結乾燥粉末をさらに MA と混合し、ホットプレスすることで、四成分系リグニンフィルムを得た。

2.3.6. 四成分系リグニンフィルムの力学的性質

2.3.6.1. フィルムの引張強度

フィルムの引張強度を、通常の引張試験、ゼロスパン引張試験、引張衝撃試験により評価した。図 2.14.に通常の引張試験により得られた応力-歪み曲線を示す。TOCN 添加量が増えるにつれて、フィルムの破断強度が増加し、目的としたフィルムの強化を達成した。特筆すべき点は、1 wt% TOCN 添加条件で、最大伸びが 50%以上を示し、紙飛行機を折れるほどの柔軟性が維持されたことである (図 2.15.)。2.3.2.項で述べたように、セパレータには電極との密着性が求められるため、1 wt% TOCN 添加フィルムの柔軟性は大きな利点となる。一方、5 wt%、10 wt%添加条件では、柔軟性が大きく損なわれ、硬く脆い材料であった。

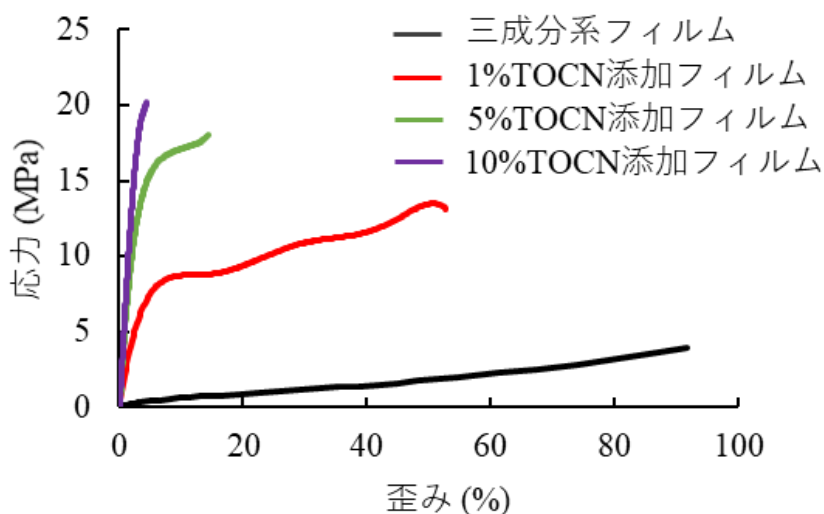


図 2.14. 三成分系、四成分系リグニンフィルムの応力-歪み曲線



図 2.15. 1 wt% TOCN 添加リグニンフィルムから作製した紙飛行機

歪みエネルギー密度は、破断するまでにフィルムが蓄えるエネルギーを表し、応力—歪み曲線の面積から算出される。よって、歪みエネルギー密度は、引張強度、柔軟性、ヤング率を総合的に評価する指標として用いられる。本測定では、1 wt% TOCN 添加フィルムが最大の歪みエネルギー密度を示し、強度と柔軟性を併せ持つ、強靱な力学的性質が確かめられた (表 2.3.)。

表 2.3. 三成分系、四成分系リグニンフィルムの力学的性質

	ヤング率 ¹⁾ (GPa)	引張強度 ¹⁾ (MPa)	最大伸び ¹⁾ (%)	歪みエネルギー ¹⁾ 密度 (MJ m ⁻³)	引張衝撃 ²⁾ 強さ (kJ m ⁻²)
三成分系 フィルム	1.3×10^{-2}	3.9	91.9	1.70	992 ± 41
1%TOCN 添加	0.3	13.2	52.9	5.45	1005 ± 9
5%TOCN 添加	0.5	18.1	14.4	2.10	1083 ± 25
10%TOCN 添加	0.7	20.2	4.5	0.55	1043 ± 3

1) 引張試験 2) 引張衝撃試験

ゼロスパン試験は、試験片の掴み幅を 0 にして行う引張試験で、一般に、紙パルプの単繊維強度の測定のために行われる。材料に含まれる気泡や微細な傷などの欠点の影響を受けにくいと、通常の引張試験と比べて材料そのものの引張強度を正確に測

定することができる。ゼロスパン試験の結果、全ての試料で通常の引張試験と同様の傾向を示した(図 2.16.)。このことから、TOCN が繊維強度材料として機能し、混合フィルム全体の強度向上に寄与することが確認された。

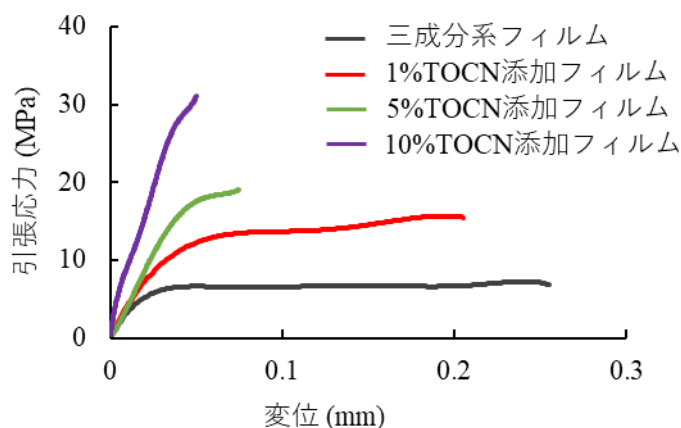


図 2.16. 三成分系、四成分系リグニンフィルムのゼロスパン試験結果

さらに、TOCN がフィルムの物理的衝撃への抵抗性も向上させると考え、引張衝撃試験を行ったが、TOCN 添加に伴う明確な向上は確認されなかった(表 2.3.)。したがって、TOCN 添加では、短時間に集中する外部応力には対応できないことが、本研究により示された。

2.3.6.2. フィルムの耐摩耗性

セパレータは EDLC セル内で電極と密着して配置される。したがって、常に電極との摩擦に晒されるため、耐摩耗性が要求される。そこで、TOCN 添加がフィルムの耐摩耗性にも寄与すると期待し、摩擦試験による評価を行った(図 2.17.)。この試験では、アルミ球に荷重をかけながらフィルム表面を移動させ、発生する摩擦力から動および静摩擦係数を求めることができる。三成分系フィルムでは、測定サイクルを繰り返すうちに摩擦係数が徐々に上昇した。これはフィルム表面が摩擦により変化したことを意味する。この現象は、TOCN を 1 wt% 添加することで明確に抑制された。さらに

TOCN 添加量を増やすことで、摩擦係数の上昇がより抑制された。このことから、

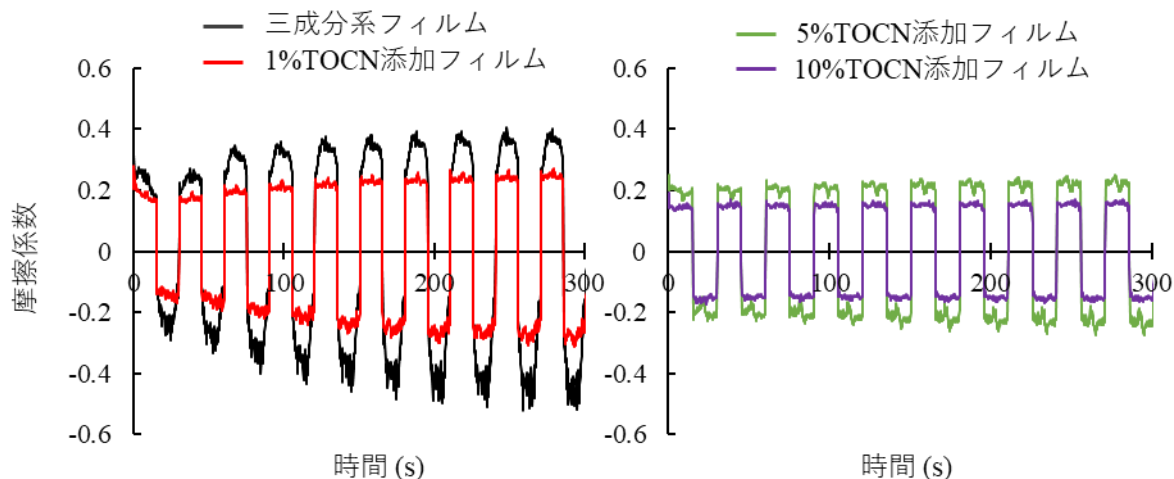


図 2.17. 三成分系、四成分系リグニンフィルムの摩擦係数変動

TOCN 添加は、フィルムの耐摩耗性を向上させることが示された。

以上の力学的評価から総合的に判断して、1 wt% TOCN 添加フィルムが EDLC 用セパレータの最適な候補材料であると考え、耐熱性に関連した力学特性を DMA で評価した。

2.3.6.3. フィルムの動的粘弾性

EDLC は多様な環境での使用が想定され、幅広い温度範囲で安定して作動することが求められる。TOCN 添加による耐熱性の向上を期待し、フィルムを DMA 測定に供した。DMA プロフィールから、三成分系リグニンフィルムの E' 、 E'' は、50 °C 付近で急激に減少し、その後も 150 °C まで徐々に減少を続けた。その後、弾性率は再び急激な減少を示し、200 °C は形状が崩壊し、測定が不可能となった (図 2.18.)。一方、1 wt% TOCN 添加フィルムでは、50 °C 付近での弾性率の低下が抑制され、その後も 300 °C に至るまで弾性率は 10^6 Pa 以上の値を維持しており、フィルムの崩壊は起こらなかった。このことは、TOCN を 1 wt% 添加することで、高温時のフィルムの崩壊が抑制されたことを意味している。この結果から、1 wt% TOCN 添加フィルムは、かなり高温でも使用

可能であることが明らかになった。

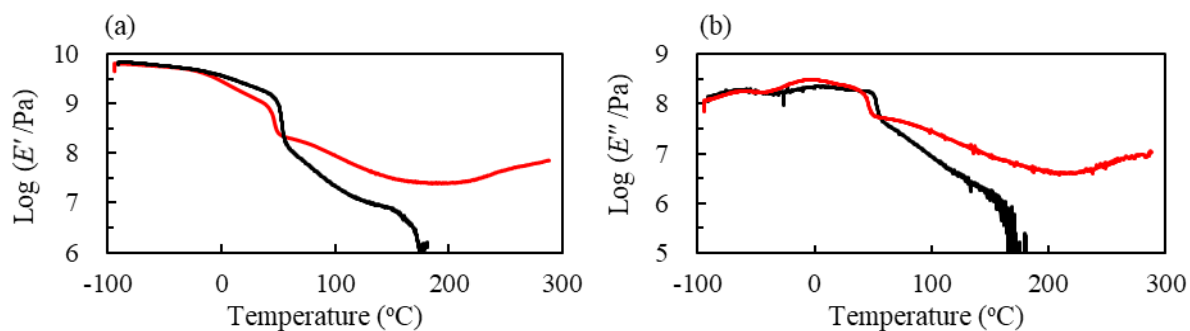


図 2.18. 三成分系 (黒色)、四成分系 (赤色) リグニンフィルムの粘弾性挙動.
(a) 貯蔵弾性率、(b) 損失弾性率

2.3.7. セパレータとしての 1 wt% TOCN 添加リグニンフィルム

三成分系リグニンフィルムと同様に、1 wt% TOCN 添加リグニンフィルムをアセトンで洗浄後、セパレータとして用いた。アセトン洗浄後の SEM 画像 (図 2.19.) から、セパレータ表面には多数の細長い孔が確認され、電解質分子の透過性が期待された。

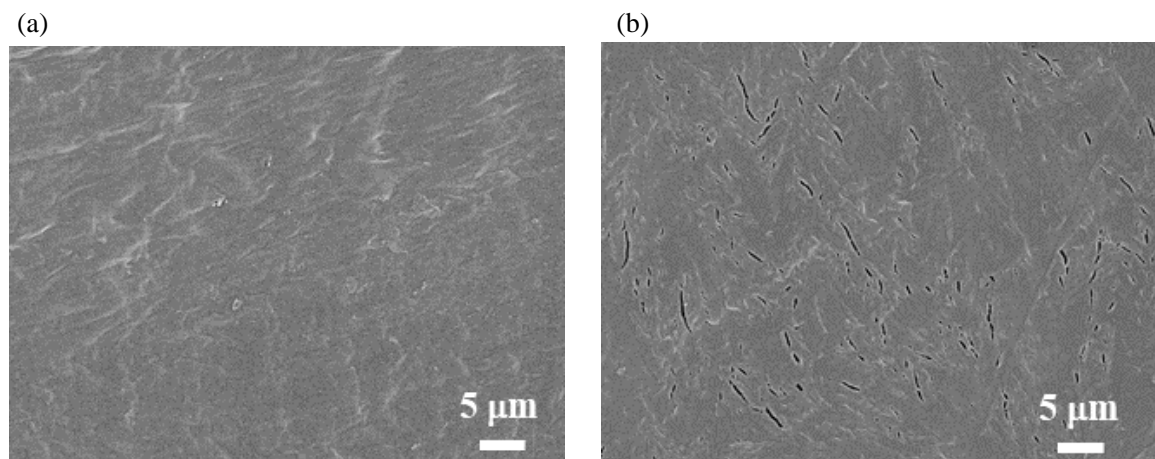


図 2.19. アセトン (a) 洗浄前、(b) 洗浄後の四成分系リグニンフィルム

図 2.20. に、CV 法により得られたサイクリックボルタモグラムを示す。1 wt% TOCN 添加リグニンフィルムをセパレータとして組み込んだ EDLC は、比静電容量値が 92.0 F g^{-1} と、市販セルロースセパレータ (83.2 F g^{-1}) や、三成分系リグニンフィルム (69.8 F g^{-1})

g⁻¹) よりも高い値を示した。高い比静電容量値の理由としてまず挙げられるのが、1 wt% TOCN 添加リグニンフィルムの柔軟性と多孔性である。三成分系リグニンフィルムと同様に電極と良く密着し、電解質分子の透過性が良好であることで、高い静電容量を示したと考えられる。これに加えて、TOCN 表面に多数存在するカルボキシ基が、EDLC の充放電に影響を与えたと考えている。詳細な機構は明らかでないが、TOCN の

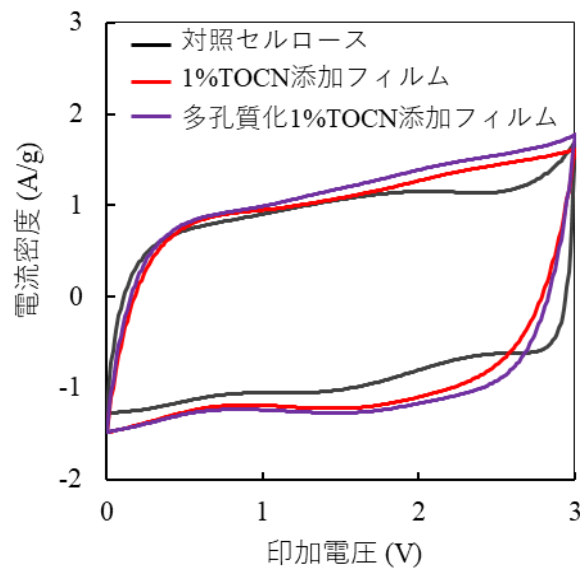


図 2.20. 対照セルロースセパレータ、四成分系セパレータのサイクリックボルタモグラム

カルボキシ基が電解質分子の移動性を促進し、電解質分子の保持性を高めたと考えられる。

一方、EIS 測定から算出した抵抗値は、 $R_i = 26.1 \Omega$ 、 $R_{ct} = 8.1 \Omega$ であり、市販セルロースセパレータの場合 ($R_i = 1.2 \Omega$ 、 $R_{ct} = 2.4 \Omega$) に比べて大きかった (図 2.21.)。これは、多孔性が不十分なために、電解質分子の透過性が低いことが原因であると考えた。そこで、NaCl 添加によるセパレータの多孔質化を試みた。その結果、図 2.22. に示すような多孔質なフィルムが得られた。ランダムに 5 枚撮影した画像から算出された、平均孔数は 258 個/mm^2 、平均孔径は $18.7 \mu\text{m}$ であった。このフィルムをセパレータとした EDLC は、期待通りに抵抗値が減少した ($R_i = 6.0 \Omega$ 、 $R_{ct} = 5.8 \Omega$) ため、電解質分子の透

過性が向上したと考えられる。さらに、多孔質化処理により、静電容量の向上も見ら

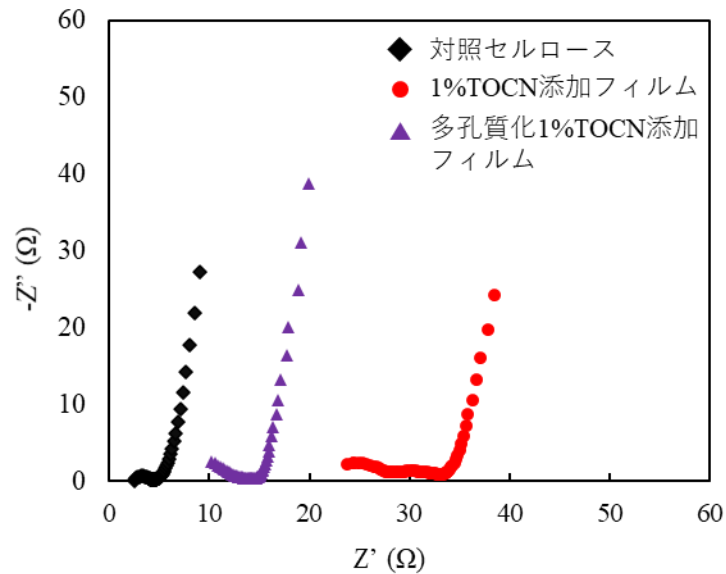


図 2.21. 対照セルローズセパレータ、四成分系セパレータのナイキストプロット

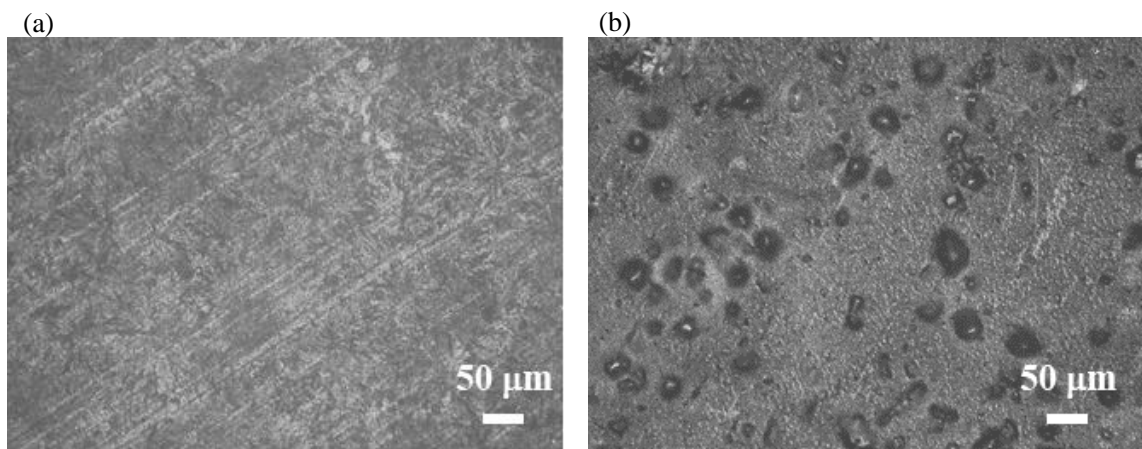


図 2.22. NaCl 添加による多孔質化前後のフィルムの 3D 顕微鏡画像

れた。これは、多孔質化によりセパレータの表面積が増加して、多量の電解液が保持されるようになったことに起因すると考えられる。

以上の測定により、市販セパレータより若干高い抵抗値であったが、市販セパレータを超える高い比静電容量値を示す多孔質化 1 wt% TOCN 添加リグニンフィルムが EDLC 用セパレータとして最適な材料であると考えた。そこで、このフィルムをセパ

レータとした EDLC のサイクル試験を実施した。サイクル試験とは、充放電を繰り返した際の蓄電デバイスの劣化度合を測定する試験である。EDLC の分野では通常、GCD 法によりサイクル試験が行われる (Weingarh et al. 2013; Yang and Rogach 2019)。GCD 法では、一定電流を流して充放電を繰り返し、放電直線の傾きから比静電容量値が算出される。100 回の充放電サイクル後、比静電容量値は 1 サイクル目の 71% にまで減少した (図 2.23.)。一方、市販セルローズセパレータを用いて組み立てた EDLC も同様のサイクル特性を示したため、比静電容量値の減少は、セパレータではなく、電極

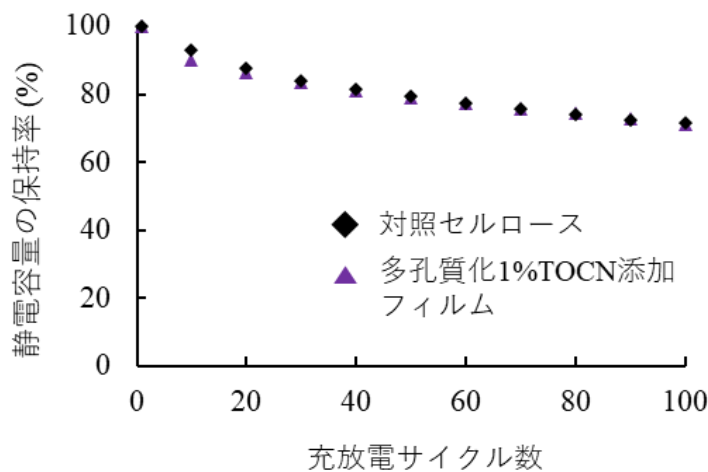


図 2.23. EDLC のサイクル試験結果

や測定セルに由来していると考えられる。具体的には、測定セルが完全密封でないために、測定中に大気中の水分が電極に付着したことが原因と推測される。

以上より、TOCN によるリグニンフィルムの強化が達成できた。特に、1 wt% TOCN 添加リグニンフィルムは、柔軟性を維持しつつ引張強度が向上したため、最も高い歪みエネルギー密度を示した。また、TOCN 添加により、リグニンフィルムの耐熱性、耐摩耗性も向上した。このフィルムをセパレータとして組み込んだ EDLC は、対照のセルローズセパレータに比べて高い比静電容量値を示した。抵抗値が高かったものの、多孔質化によりこの問題を解決することに成功した。

2.4. 結論

本章では、第一の目的であるリグニンを原料としたセパレータの調製、第二の目的であるセパレータの破断強度の強化を行った。

PEG リグニンと無水マレイン酸から熔融重縮合法で調製されたフィルムは、如何なる溶媒にも不溶で、電解液耐性を示した。さらに、PEG500kDa を混合することで、柔軟な三成分系リグニンフィルムの調製に成功した。また、このフィルムをアセトンで洗浄し、未反応物を取り除くことでフィルムに多孔性が発現した。三成分系リグニンフィルムをセパレータとして組み込んだ EDLC は、比静電容量値と抵抗値が対照のセルロースセパレータを用いた EDLC とほぼ同等の良好な値であった。したがって、目的とした、リグニンを原料としたセパレータの調製を達成した (Koda et al. 2019)。

さらに、TOCN の添加により、三成分系リグニンフィルムの強度を著しく増加させることに成功した。特に、1 wt%TOCN 添加リグニンフィルムは、50%以上の最大伸びを維持しつつ、破断強度は三成分系フィルムの 3 倍以上に増加した。柔軟性と強度を併せ持つ 1 wt%TOCN 添加リグニンフィルムは、全ての試料の中で最大の歪みエネルギー密度を示した。さらに、1 wt%TOCN 添加によりフィルムの耐摩耗性が向上し、高温時の形状崩壊が抑制された。これらの特性は、広範な環境下での、セパレータの安定な作動に寄与すると考えられる。1 wt%TOCN 添加リグニンフィルムをセパレータとした EDLC は、対照 EDLC よりも高い比静電容量値を示した。抵抗値が高いという問題が見られたものの、NaCl 添加による多孔質化で抵抗値を減少させることに成功した。さらに、多孔質化 1 wt% TOCN 添加リグニンフィルムは、対照 EDLC と同様のサイクル特性を示し、EDLC 用セパレータとして有望な材料であることが示された (Taira et al. 2019)。

第3章 アセチル化 CNF

第3章 アセチル化 CNF (Ac-CNF)

3.1. 緒言

前章では、カルボン酸を有するために著しく親水的な CNF である TOCN (Isogai et al. 2011; Shimizu et al. 2014) を用いて、リグニンポリエステルフィルムの力学的な強度補強を行った。ここで注視すべきは、補強対象とした樹脂が、疎水性のリグニン原料を含む材料であることである。したがって、TOCN とリグニンの相溶性が、フィルムの力学物性に大きな影響を与えると考えられた。近年、疎水性樹脂と CNF との相溶性を向上させる目的で、CNF の疎水化が検討されている (Uetani and Yano 2011; Sakakibara et al. 2016)。そこで、本研究でも、疎水化 CNF によるフィルムの力学特性改善を目指し、本章では、新たな疎水化 CNF の調製法を開発することを目的とした。

CNF の疎水化は、その多くが主に CNF 表面のみで行われる。このことで、CNF の結晶構造 (cellulose I 型) を維持することを目的としている (Habibi 2014; Chakrabarty and Teramoto 2018)。また、セルロースの疎水化反応は一般に非水系で行われるため、水分散液の状態では CNF をアシル化反応前に乾燥する必要がある。この時、通常の乾燥方法では CNF が凝集してしまい、ナノスケールの構造が失われてしまう。これを防ぐためには、凍結乾燥、超臨界乾燥、共沸蒸留等の特殊な乾燥処理が必要である (Nemoto et al. 2015; Zimmermann et al. 2016)。

本研究では、上記の特殊な乾燥処理を用いず、セルロース I 型の結晶に特有な平行鎖の構造を有する疎水化 CNF を調製するために、以下の基本工程を考えた。まず、セルロースの不均一系アセチル化により、平行鎖の結晶構造 (CTAI 型) を有するセルロースアセテート (CA) を調製する (Hess et al. 1928; Sprague et al. 1958)。続いて、この CA を機械的に解繊することで、CTA I 型を有するアセチル化 CNF (Ac-CNF) を得る。この Ac-CNF を、リグニンと混合して、強化フィルムを調製する。

3.2. 実験

3.2.1. 試薬およびセルロース原料

サルファイトパルプ (SP、NSPP-HR グレード)、粉末セルロース (KC フロック W-50GK) は日本製紙株式会社 (東京、日本) から提供して頂いた。濃硫酸、トルエン、酢酸、無水酢酸、エタノール、0.2 M 水酸化ナトリウム水溶液、0.2 M 硫酸、フェノールフタレイン溶液、N,N-dimethylacetamide (DMAc) は富士フィルム和光純薬株式会社 (東京、日本) から購入した。リントングステン酸は日新イーエム株式会社 (東京、日本) から購入した。全試薬は試薬級のを購入し、精製せずに使用した。

3.2.2. Ac-CNF の調製

3.2.2.1. SP の不均一系アセチル化

5 g の SP を 500 g の蒸留水中で 30 分間攪拌し、ろ過した。その後、パルプを酢酸 (500 g) 中で 15 分間攪拌し、ろ過する工程を 3 回繰り返した。ろ取物の酢酸含有パルプを反応混合溶液 [トルエン-酢酸混合溶媒 (90 g、トルエン:酢酸 = 9:1、w/w)、無水酢酸 (30 g)、硫酸 (0.75 g)] に加え、25 °C の恒温で 3 時間攪拌した。反応後、パルプをガラスフィルターでろ過し、100 g のトルエンで 2 回、100 g のエタノールで 2 回、100 g の蒸留水で 4 回順次洗浄ろ過した。ろ過後の湿潤試料を解繊処理に供した。

3.2.2.2. 不均一系アセチル化 SP の解繊処理

解繊処理は日本製紙株式会社に依頼した。日本製紙株式会社では、CA 試料をホモデイスパー (PRIMIX Corporation, Himeji, Japan) で蒸留水中に分散させた (3000 rpm、60 min)。その後、高圧ホモジナイザー (YOSHIDA KIKAI Co., Ltd., Nagoya, Japan) で解繊処理 (100 MPa、3 回) を行った。

3.2.3. 脱硫酸エステル化処理を伴う Ac-CNF の調製

3.2.3.1. SP の不均一系アセチル化, 脱硫酸エステル化処理と解繊処理

40 g の SP を 2000 g の蒸留水中で一晩攪拌し、ろ過した。ろ取物の活性化セルロースを 2000 g の酢酸中に浸漬し、15 分間攪拌後、ろ過した。ろ取物の酢酸含有パルプを 2 L のセパラブルフラスコ中に入れ、トルエン-酢酸混合溶媒 (750 g、トルエン:酢酸 = 9:1、w/w)、無水酢酸 (240 g)、硫酸 (6 g) を加え、25 °C の恒温で 3 時間攪拌した。上記の反応試薬を加える際、初めに酢酸を加え、次に 300 g のトルエンを加えた。この状態のセルロース分散液に対し、375 g のトルエン、240 g の無水酢酸、6 g の硫酸からなる混合溶液を攪拌しながら加えた。3 時間の反応後、生成物をガラスフィルターでろ過し、洗浄処理に供した。洗浄処理は、600 g のトルエンで 2 回、600 g のエタノールで 2 回、800 g の蒸留水で 1 回順次洗浄ろ過を行い、脱硫酸エステル化処理（以後、脱硫処理と記す）に供した。脱硫処理は、アセチル化試料を蒸留水に浸漬し、加熱攪拌した (70-90 °C、3-12 h)。脱硫処理後、懸濁液を 5 wt% 炭酸水素ナトリウム水溶液で pH 6 まで中和した。pH 6 に達していることを確認後、ガラスフィルター (1G3) を用い蒸留水 (30 g × 3) で洗浄ろ過した。ろ物を凍結乾燥し、3.2.2.2.項と同様に解繊処理に供した。

3.2.3.2. 粉末セルロースの不均一系アセチル化, 解繊処理と脱硫処理

40 g の粉末セルロース (KC フロック W-50GK) を前項の条件と同様に不均一系アセチル化に供した。ただし、前項の条件に加え、反応生成物を 800 g の蒸留水で 5 回徹底的に洗浄した。洗浄後、得られた CA を 3.2.2.2.項と同様に解繊処理に供し、Ac-CNF 水分散液 (1 wt%) を得た。この水分散液に少量の 0.5 M 硫酸水溶液を追加して pH 2.5 とした後、加熱攪拌した (90 °C、6 h)。その後、水分散液を 5 wt% 炭酸水素ナトリウム水溶液で pH 6 まで中和し、蒸留水に対して 3 日間の透析を行い、透析チューブの中身を取り出し、Ac-CNF 水分散液とした。透析膜は透過分子量 12000-16000 の再生セルロースチ

ューブ (UC 30-32-100, Sanko, Tokyo, Japan) を用いた。

3.2.4. Ac-CNF ナノペーパーの作製

3.2.3.2.項で調製した透析後の Ac-CNF 水分散液を遠心分離し (2500 × g、20 min)、上澄みを回収した。その後、この上澄みを 1.0 wt%までエバポレーターで濃縮し、テフロン製の鋳型 (5 cm × 5 cm × 0.5 cm、図 3.1.) に流し込んだ。その後、鋳型を五酸化ニリンとともにデシケーター中に 3 日間、減圧下で放置した。形成されたナノペーパーを鋳型から取り出し、種々の性能評価に供した。

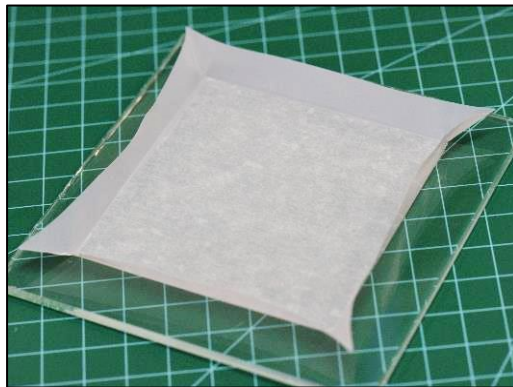


図 3.1. テフロン製の鋳型

3.2.5. Ac-CNF 混合リグニンフィルムの調製

0.65 wt%Ac-CNF 水分散液 (6.15、30.8、61.5 g) に蒸留水 20 mL を加え、室温で 30 分攪拌した。その後、1.2 g の PEG500kDa を加えて 1 日、PEGL (1.66 g) を加えて 1 日室温で攪拌した。その後、混合物を凍結乾燥に供し、その凍結乾燥物をブレンダーで粉碎して、PEGL/PEG500kDa/CNF 混合粉末を得た。この混合粉末 (0.145 g) と無水マレイン酸(0.057、0.054、0.051 g) を乳鉢・乳棒で混合し、2.2.4.項と同様にホットプレス (200 °C、4 h) に供した。

3.2.6. 試料の各種分析

3.2.6.1. 元素分析

不均一系アセチル化直後の CA は北大元素分析センターに、C, H, N, S の元素分析を依頼した。脱硫処理後の CA の S 量は、日鉄テクノロジー株式会社に測定を依頼した。

3.2.6.2. アセチル基置換度 (DS) 測定

凍結乾燥済みの 0.5 g の CA 試料を 50 mL のアセトン-DMSO 混合溶媒 (4:1 v/v) に攪拌、溶解させ、正確に量り取った 10 mL の 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を加えた。2 時間攪拌後、0.5 M 硫酸水溶液で逆滴定することにより DS を求めた。指示薬は 1% フェノールフタレインエタノール溶液を用いた。各試料、ブランクでの反復は各 2 回行なった。以下の式より、DS を算出した。

$$DS = \frac{162 \cdot (w_0 - w) \cdot F}{W - 42 \cdot (w_0 - w) \cdot F}$$

ここで、 W , 試料重量 (mg); w , 試料の滴定量 (mL); w_0 , ブランク試験の滴定量 (mL); F , 硫酸水溶液のファクター; 162, グルコース残基の分子量; 42, アセチル基の分子量である。

3.2.6.3. 粘度平均重合度 (\overline{DP}_v) 測定

3.2.6.3.1. セルロース原料の \overline{DP}_v 測定

セルロース原料 (SP、セルロース粉末) の \overline{DP}_v を、銅エチレンジアミン法 (TAPPI Standard Methods T230 om-82, 1982) により求めた。凍結乾燥済みの試料をオーブンで 105 °C、3 時間以上加熱し絶乾試料とした。絶乾試料 (0.04 g) を三角フラスコに入れ、脱イオン水 (10 mL) と市販の 1 M 銅エチレンジアミン溶液 (10 mL) をメスピペットで加

え、セルロース試料を攪拌して溶解させた。この時、三角フラスコを傾け、ゲル状の塊が見られなければ溶解していると判断した。オストワルド型粘度計 (2630-2、柴田科学株式会社、埼玉) に試料溶液を一定量 (10 mL) 流し込み、25 °C の恒温水槽中に配置し、3 分以上経過して温度が平衡に達してから測定を開始した。誤差 1 秒以内のデータが 3 回出るまで行ない、その 3 回の平均を流下時間とした。セルロース溶液の流下時間 (t) と、ブランク溶液の流下時間 (t_0) から比粘度 η_{sp} を求め、Schulz-Blaschke の式を用いて極限粘度数を求めた。

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c (1 + A\eta_{sp}) t_0}$$

ここで、 c , 試料溶液濃度 (g mL^{-1}); $A=0.28$, 銅エチレンジアミン溶液中のセルロースに対応する定数である。さらに以下の式より \overline{DP}_v を計算した。

$$DP = 175 \times [\eta]$$

3.2.6.3.2. CA 試料の \overline{DP}_v 測定

まず、試料の粘度平均分子量 \overline{M}_v を測定した。凍結乾燥済みの CA 試料 (0.1 g) を、*N,N*-dimethylacetamide (DMAc、50 mL) で溶解させ、0.2 g/ mL 試料溶液を調製した。得られた溶液 10 mL をウベローデ粘度管 (2630-2、柴田科学株式会社、埼玉) に入れ、予め 25 °C に設定した恒温槽 (2630-2、柴田科学株式会社、埼玉) に 20 分間静置し、その後流下時間 (t) を計測した。誤差 1 秒以内のデータが 3 回出るまで行ない、その 3 回の平均を流下時間とした。さらに、粘度管に DMAc を 20 mL 追加して試料溶液を希釈し、流下時間を計測した。この過程を 5 回繰り返し、合計 6 濃度 (10、11.1、12.5、14.3、16.7、20 mg mL^{-1}) について同様の測定を行った。また、同じ粘度管で、溶媒のみの流下時間 (t_0) も計測した。

まず、それぞれの濃度について相対粘度 η_{rel} を求め、Mead-Fuoss の式にしたがって $\ln(\eta_{rel})/c$ の値をプロットした。

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$$

$$\frac{\ln(\eta_{rel})}{c} = [\eta] - \alpha[\eta]^2 c$$

ここで、

c , 試料溶液濃度 (g mL^{-1}); α , Mead-Fuoss 定数である。

続いて、プロットから得られる近似式を外挿することで、固有粘度 $[\eta]$ を求めた。

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta]$$

さらに、Mark-Houwink-Sakurada の式を用いることによって粘度平均分子量 \overline{M}_v を求めた。

$$[\eta] = K \times \overline{M}_v^a$$

このとき、セルロースジアセテート (CDA) に対しては $K = 1.34 \times 10^{-2}$ 、 $a = 0.82$ を用い (Kamide and Saito 1982)、セルローストリアセテート (CTA) に対しては $K = 2.64 \times 10^{-2}$ 、 $a = 0.75$ (Kamide et al. 1979) を用いた。この \overline{M}_v と 3.2.6.1. 項で得られた DS から、粘度平均重合度 \overline{DP}_v を求めた。

$$\overline{DP}_v = \frac{\overline{M}_v}{162 + DS \cdot 42}$$

3.2.6.4. X線回折 (XRD)

まず、CA 試料のアニーリング (加熱による高結晶化処理) を行った。凍結乾燥済み CA 試料 (0.5 g) を 100 mL 容ナスフラスコに入れた。その後、ナスフラスコに三方コックを取り付け、さらに窒素を充填した風船をくくりつけた。脱気と窒素注入を 3 回繰り返し、ナスフラスコ内を窒素で置換した。これを、230 °C に加熱しておいたシリコンオイル中で 15 分間加熱し、その後密閉状態を保ったまま空気中で 30 分ほど冷やし

てアニーリング試料とした。試料形状が粉末の場合は、アニーリング試料を自作の XRD 用試料ホルダに隙間なく詰め込んだ。フィルム状の試料については、スコッチテープを用いてサンプルホルダに貼り付け、XRD 測定に供した。X 線回折装置として Rint2000 (株式会社リガク、東京) を使用し、X 線源としては CuK α 線を用いた。出力 40 kV、30 mA、ステップ幅 0.2°、スキャンスピード 1°/min、スキャン範囲 2 θ = 5-30°の条件で測定を行なった。

3.2.6.5. 熱分解温度の測定

3.2.6.5.1. 視覚による分解温度の測定

約 10 mg の凍結乾燥試料をスライドガラスに載せ、上からカバーガラスで覆い、試験体とした。試験体をホットプレートに載せて 100 °Cまで素早く加熱した。その後、試料温度を 10 °C毎に 300 °Cまで上昇させた。各温度の保持時間は 5 分間で、保持時間中の試料の色を記録した。試料が黄、黒に着色した温度をそれぞれ黄変温度、黒変温度とした。

3.2.6.5.2. 熱重量分析による熱分解温度の測定

凍結乾燥済み CA 試料 (約 6 mg) を TG 用アルミ皿に入れ、TG-DTA2000S (マックサイエンス株式会社、神奈川) のチャンバー内に置いた。その後、窒素気流下 (150 mL/min)、10 °C/min の昇温速度で測定を行った。

3.2.6.6. 透過型顕微鏡 (TEM) 観察

1.0 g のリントングステン酸を 20 g の MilliQ 水に溶解させ、リントングステン酸水溶液とした。これに 30 mL の 1 M 水酸化カリウム水溶液をゆっくりと加え、ネガティブ

染色液とした。観察用グリッドとして、フォルムバール膜付きメッシュ (200 メッシュ、日新イーエム株式会社) を用いた。イオンスパッターを用いてグリッドに放電を行い、親水化処理を行った。その上に 10 μL の Ac-CNF 水分散液を滴下して 5 分間静置した。グリッド表面に残っている水分散液をキムワイプでふき取った後、20 μL のネガティブ染色液をグリッド上に滴下し、直ちに濾紙で余分な染色液を取り除いた。1 分間の風乾後、グリッドを TEM 観察に供した。高分解能透過型電子顕微鏡 (JEM2100、日本電子株式会社、東京) を用い、加速電圧は 40 kV に設定した。

3.2.6.7. 電界放射型走査型顕微鏡 (FE-SEM) 観察

Ac-CNF シートをカーボンテープで SEM 用サンプルホルダに貼り付けた。白金スパッタリングを行い、電界放射型走査型電子顕微鏡 (JSM-6301F、日本電子株式会社、東京) で観察を行った。加速電圧は 5 kV に設定した。

3.2.6.8. 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察

Ac-CNF シートを両面テープで AFM 用の円盤状鉄製サンプルホルダに貼り付け、原子間力顕微鏡 (SPA-400、セイコーインスツル株式会社、千葉) にセットした。カンチレバーは SI-DF-40 (株式会社日立ハイテク、東京) を用いた。DFM モードで測定を行い、形状像と位相像を取得した。

3.3. 結果と考察

3.3.1. 脱硫処理を伴わない Ac-CNF の調製

1920 年代に Hess が初めて報告したセルロースの不均一系アセチル化は、CA の非溶媒であるベンゼン中で行われた (Hess et al. 1928)。しかし、ベンゼンが発がん性のある溶媒であることから、本研究ではトルエン中での不均一系アセチル化を行った。さら

に、試薬とセルロースの反応性を高めることを目的として、アセチル化前にセルロース原料を水中で攪拌する、活性化処理を行った (Steinmeier 2004)。その結果、Hess の方法 (75 °C、8 h) より温和な条件のアセチル化 (25 °C、3 h) で、DS が 2.77、DP が 686 の CA が調製された。原料とした SP の DP が 969 であったことから、不均一系アセチル化によりセルロースの重合度が低下したことが明らかになった。これは硫酸によるセルロースの部分的な加水分解に起因する。この CA を高圧ホモジナイザーによる解繊処理に供し、得られた水分散液を TEM 観察に供した。その結果、繊維径 10 nm 程度の繊維が多数確認された (図 3.2.)。したがって、SP の不均一系アセチル化とホモジナイザー

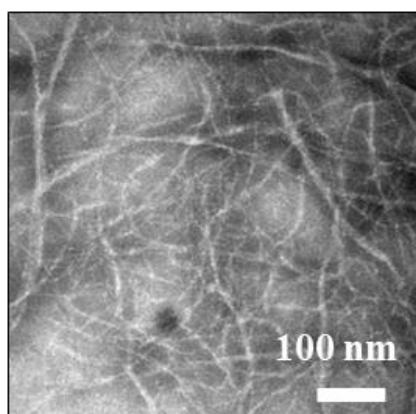


図 3.2. アセチル化 SP をホモジナイザーで解繊処理して得られた Ac-CNF の TEM 像.

による機械解繊の結果、Ac-CNF が調製されたことが示された。

しかし、熱安定性が低いという Ac-CNF の欠点が明らかとなった。目視により加熱時の Ac-CNF の着色を確認すると、130 °C で黄変が始まり、180 °C で黒変することが判明した。この現象は、アセチル化触媒として用いた硫酸により、CA に導入された硫酸エステル基が原因である。試料の加熱時、大気中の水分により硫酸エステル基が加水分解され、生成した硫酸が分解反応の酸触媒として働いたと考えられる。そこで、Ac-CNF の低い熱安定性を改善するために、不均一系アセチル化後に希酸加水分解による脱硫処理を行った。

3.3.2. 脱硫処理による CA の熱安定化と解繊

本研究では、不均一系アセチル化反応後に残存する酸を用いて、希酸加水分解による脱硫処理を試みた。脱硫反応は図 3.3. のように進行する。

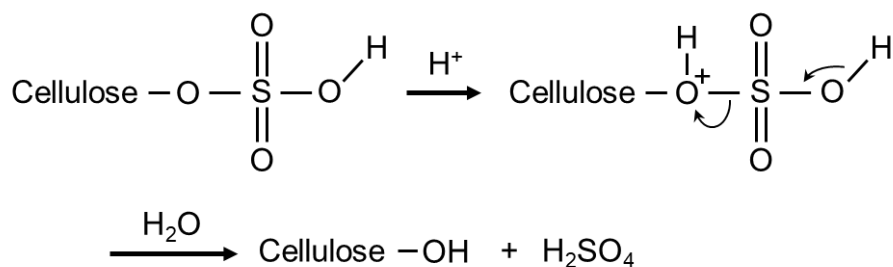


図 3.3. 脱硫反応の化学式

3.2.3.1.項に示す洗浄の後も、CA 水分散液 (40 g/L) 中に、反応に用いた硫酸及び酢酸が 3.20 mM 残存することが明らかになった。そこで、この酸を含む CA 水分散液を加熱攪拌し (70-90 °C、3-24 h)、脱硫に最適な温度と反応時間を検討した。脱硫処理後の CA の黄変、黒変温度を表 3.1. に示す。90 °C、6 時間の脱硫条件で最も高い熱分解温度 (黄変温度、250 °C ; 黒変温度、280 °C) が得られた。これは、脱硫 CA が未脱硫 CA に比べて極めて高い熱安定性を有することを示している。さらに、脱硫 CA の熱分解温度は、市販の CTA にも匹敵する値 (黄変温度、250 °C ; 黒変温度、300 °C) であった。

続いて、TGA を用いてより定量的な熱安定性の評価を行った (図 3.4.)。TGA 曲線から求めた 5 wt% 重量減少温度 (T_d) は 284 °C と、未脱硫 CA (170 °C) に比べて著しい熱安定性の向上が示された。さらに、元素分析により求められた硫黄量は、脱硫処理により 0.58% から 0.0096% まで減少し、脱硫反応が良好に進行したことが示された。

また、脱硫処理により、DS は 2.89 から 2.34 へ減少した。このことは、硫酸エステル基とともに一部のアセチル基も脱離したことが考えられる。慣習的に CA は、DS が 2.5 以下 (正確な定義はないが 1.8-2.5) のものは CDA と呼称し、それ以上の DS の CA は CTA と呼ばれるので、脱硫 CA は CDA に分類される。また、DS と同様に、粘度法に

より求めた DP も 780 から 566 へ減少したものの、500 以上の高い値を保持していた。

表 3.1. CA 試料の黄変温度と黒変温度

脱硫条件 (温度, 時間)	黄変温度 (°C)	黒変温度 (°C)
70 °C, 3 h	200	230
70 °C, 6 h	200	230
70 °C, 12 h	220	240
70 °C, 24 h	220	240
90 °C, 0 h	210	250
90 °C, 3 h	220	270
90 °C, 6 h	250	280
90 °C, 12 h	250	270
未脱硫CA	130	180
市販CTA (LT-55)	250	300

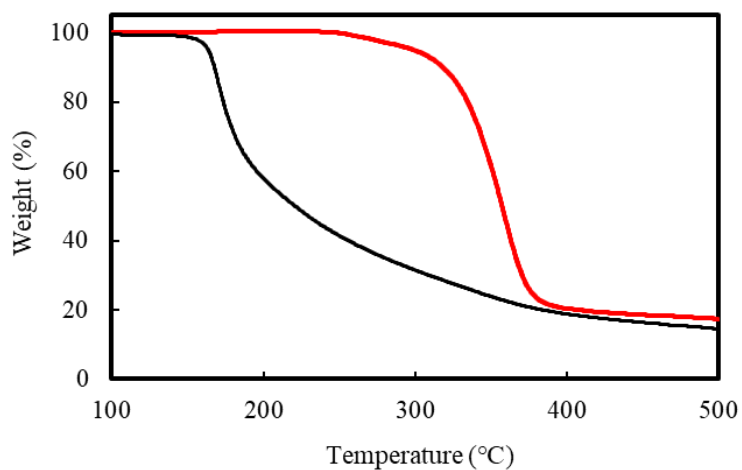


図 3.4. 解繊後脱硫した Ac-CNF (赤色) と未脱硫 CA 試料 (黒色) の TGA 曲線

脱硫 CA をアニーリング処理して XRD 測定を行った。図 3.5. にアニーリング前後の脱硫 CA と、既報の CTA I 型、CTA II 型の X 線回折図を示す (Watanabe et al. 1968)。

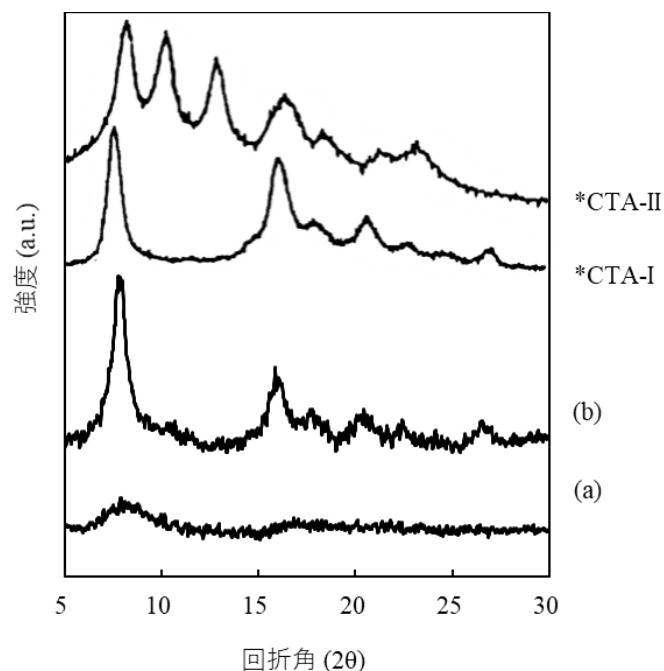


図 3.5. (a)アニーリング前、(b)アニーリング後の脱硫 CA の X 線回折図.

上部に埋め込まれた 2 つの回折図は既報の CA 粉末 (Watanabe et al. 1968).

アニーリング後の脱硫 CA は、回折角が 7.8° と 15.8° にピークを示した。これらのピークは、既報の CTAI 型のピーク (7.6° と 15.9°) とほぼ同じであったことから、脱硫 CA が CTAI 型の結晶構造を有することが明らかになった。

しかしながら、得られた脱硫 CA を解繊処理に供しても、繊維径 20 nm 以上の太い繊維束が多く確認され、繊維径 10 nm 程度の細い繊維は見られなかった (図 3.6.)。このことから、脱硫処理により CA の解繊効率が悪化したことが示唆された。そこで、硫酸エステル基の存在が解繊効率の向上に重要であると想定し、以下の方法を試みた。

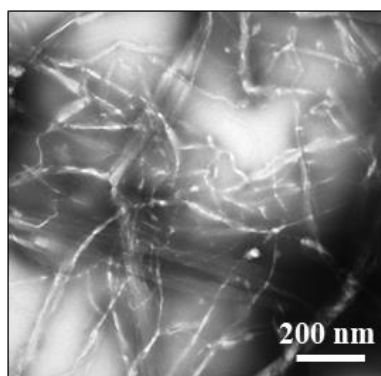


図 3.6. 脱硫 CA を解繊処理して得られた Ac-CNF の TEM 像.

3.3.3. 未脱硫処理 CA の水系解繊と脱硫処理

セルロースの CNF への解繊効率を高めるために、セルロースにイオン性官能基を導入する方法が示されている。これは、マイクロフィブリル間の静電反発力および浸透圧増加を図り、機械解繊の効率の向上を目指している。例として、TEMPO 酸化による第一級水酸基のカルボキシ基への変換 (Saito et al. 2006)、リン酸エステル化 (Noguchi et al. 2017)、NaClO を用いた酸化による C2、C3 位へのカルボキシ基の導入が挙げられる (Matsuki et al. 2020)。そこで私は、アニオン性の硫酸エステル基が同様の効果をもたらすと仮定し、脱硫と解繊の順序を入れ替えた。すなわち、アセチル化直後に未脱硫 CA の解繊処理を行い、その後脱硫処理を行うことで熱安定性の高い Ac-CNF が得られると想定した。また、本項での試みから、セルロース原料を SP から市販のセルロース粉末 (粘度法により求めた DP が 969) へと変更した。これは SP と同程度のセルロース純度を有する試料だが、SP に比べて繊維長が短い (SP, 3 mm 以上 ; セルロース粉末, 50 μm 以下)。そのため、解繊時にホモジナイザーのノズルへの負担が軽減でき、解繊効率を高めることができると考えた。

実際に、このセルロース粉末を不均一系アセチル化に供し、高圧ホモジナイザーによる解繊処理を行うことで、1 wt%濃度の Ac-CNF 水分散液が得られた。続いて、この Ac-CNF 水分散液に微量の硫酸を添加し、脱硫処理を行った。脱硫処理後の水分散液を中和し、生成した塩を透析で取り除いた。この結果得られた Ac-CNF の DS と DP は、それぞれ 2.24 と 792 であった。また、TGA により求めた T_d は 284 $^{\circ}\text{C}$ であった。したがって、解繊後に脱硫処理を行っても、解繊前に脱硫した CA ($T_d = 284^{\circ}\text{C}$) と同等の熱安定性を有する Ac-CNF が調製できることが明らかになった。

さらに、微細繊維の画分を得るために、透析後の Ac-CNF 水分散液を遠心分離し、上澄みを回収すると、上澄みと沈殿の乾燥重量比がおおよそ 1:1 であった。上澄みと沈殿の外観を図 3.7. に示す。

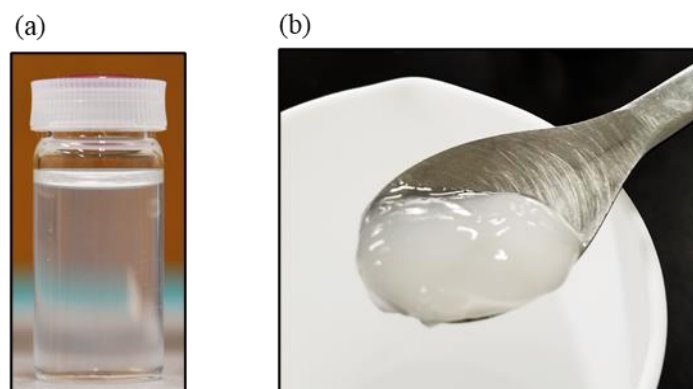


図 3.7. Ac-CNF 水分散液の (a) 上澄みと (b) 沈殿の外観

上澄みは透明であったが、TEM 観察により多数のナノファイバーで構成されていることが明確に示された (図 3.8. a)。

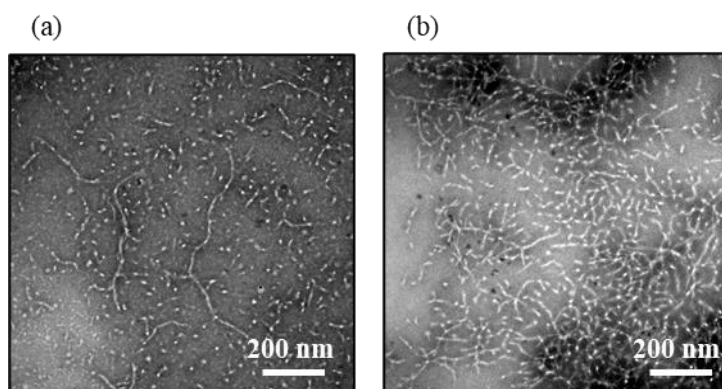


図 3.8. Ac-CNF 水分散液の (a) 上澄みと (b) 沈殿の TEM 画像

3 枚の TEM 画像からナノファイバーを 20 本ずつ選択して算出した平均径は 9.56 ± 2.05 nm であった。一方、沈殿はヒドロゲル状の外観を示した。沈殿を再び蒸留水に分散し、上澄みと同様に TEM 画像から繊維径を計測した。沈殿では、繊維どうしの絡み合いが多く確認されたものの、繊維径は 9.98 ± 2.09 nm であり、上澄みに匹敵する程細いナノファイバーから構成されていることが明らかになった (図 3.8. b)。以上より、Ac-CNF 調製工程の順序を入れ替え、脱硫の前に解繊を行うことで、硫酸エステル基の静電反発を活かし、解繊性を向上させることに成功し、平均繊維径が約 10 nm の Ac-CNF が得られた。

3.3.4. 透明な Ac-CNF ペーパー

前項で精製した Ac-CNF 水分散液の上澄みをサンプル瓶に入れて冷蔵庫で保管しようとしたところ、サンプル瓶の栓が不十分であったために、水が蒸発し、偶然にも、ビンの内部に透明な薄膜が形成されることが判明した (図 3.9. a)。

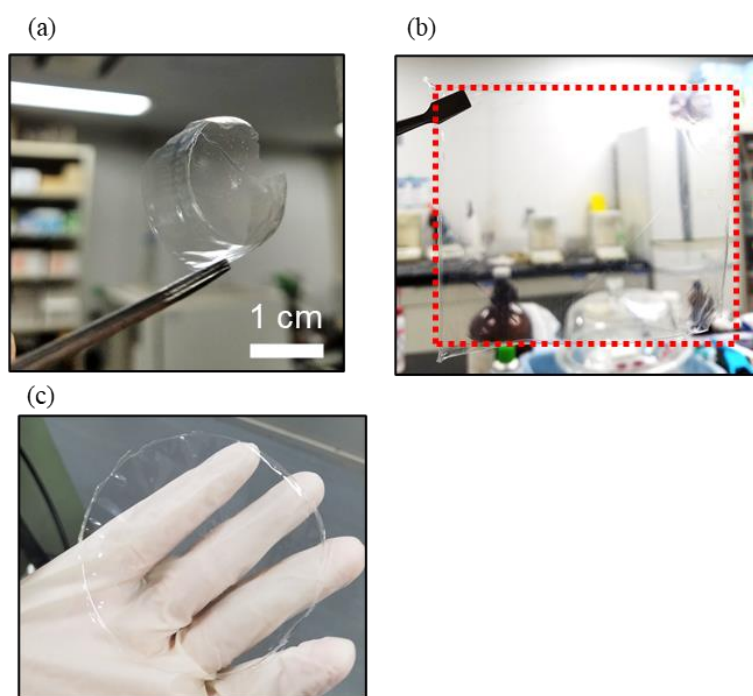


図 3.9. Ac-CNF ペーパーの外観.

TEM により Ac-CNF は溶解することなく、水に分散していることが示されているため、この透明な薄膜は、Ac-CNF がランダムに堆積した結果生じたセルロース系不織布、つまり透明な紙であると推定した。透明な紙は、電子機器の回路基板 (Hsieh et al. 2013; Nagashima et al. 2014) としての利用が期待されている。そこで、本研究で偶然形成された薄膜の再現性の検証と薄膜の大型化を試みるために、次の実験を行った。

透析後の Ac-CNF 水分散液の上澄みをエバポレーターで 1 wt%まで濃縮し、テフロン製の鋳型、もしくはガラスシャーレに注いだ。これを 3 日間かけて緩やかに乾燥させると、テフロン製の鋳型からは四角形の (図 3.9. b)、シャーレからは円形の (図 3.9. c) 透明なシートを作製することができた。今後はこのシートを Ac-CNF ペーパーと呼称することとし、テフロン製の鋳型で作製した試料の物性評価を行った。

3.3.5. Ac-CNF ペーパーの光学的、化学的および力学特性

3.3.5.1. Ac-CNF ペーパーの透明性と表面性状

透明性を定量的に評価するため、Ac-CNF ペーパーの可視光透過スペクトルを測定した(図 3.10.)。Ac-CNF ペーパーは可視光領域において 80%を超える透過率を示した。この高い透明性は、Ac-CNF 水分散液の上澄みが均一かつ微細なナノファイバーからなることの証左である。繊維径が約 10 nm の Ac-CNF が緻密に堆積し、繊維間隙での光の乱反射が抑制されることで透明性がもたらされたと考えられる (Nogi et al. 2009)。

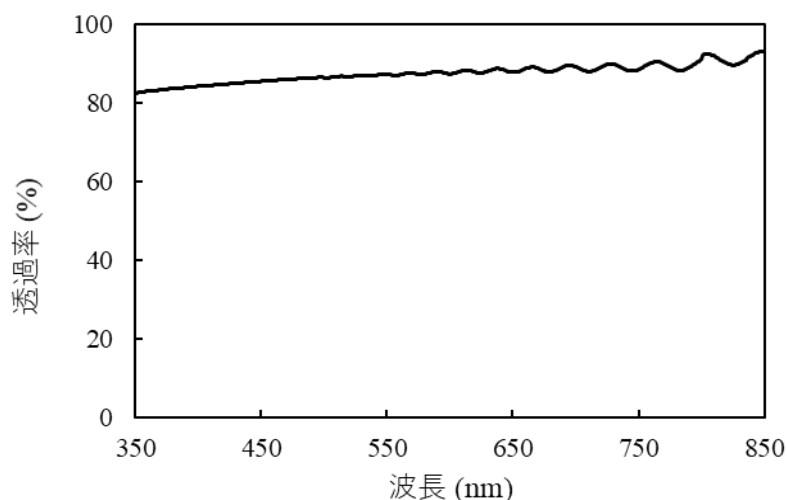


図 3.10. Ac-CNF ペーパーの紫外可視スペクトル

また、600-850 nm の領域において、波型のパターンが観測された。これは、入射光と内部反射光の干渉縞を意味する(図 3.11.)。干渉縞が観測されたことから、Ac-CNF ペーパー表面が著しく平滑であることが示唆された (Farrington et al. 1990; Shimizu et al. 2014)。そこで、SEM を用いて Ac-CNF ペーパー表面の観察を行った。Ac-CNF が緻密に堆積している様子が観察されると期待したが、ナノファイバー状の構造物を確認することはできなかった(図 3.12.)。このことは、SEM の分解能の限界であることが考えられたため、原子間力顕微鏡 (AFM) による観察を試みた。

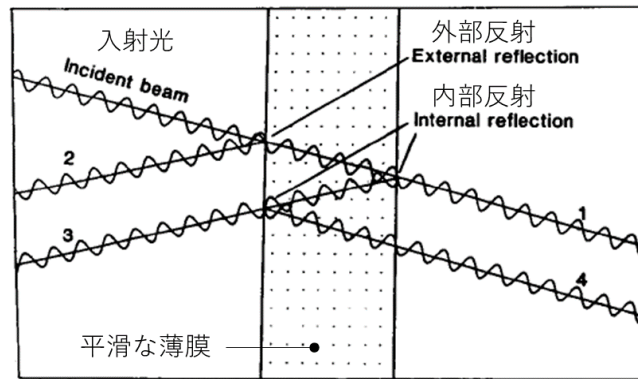


図 3.11. 平滑な薄膜中で生じる干渉のメカニズム (Farrington et al. 1990 の図に筆者が説明を追加).

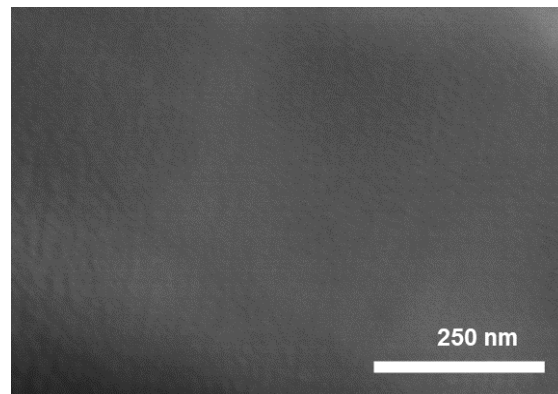


図 3.12. Ac-CNF ペーパーの SEM 画像.

AFM では、カンチレバーと呼ばれる探針と試料の間に働く原子間力を利用することで、探針と試料の距離を一定に保ちながら試料表面を走査する。この時の探針の上下方向の変動を記録することで、凹凸情報を有する形状像が得られる (安藤 2013)。図 3.13. (a) に Ac-CNF ペーパーの形状像を示すが、繊維状構造物は確認されなかった。そこで、位相モードによる Ac-CNF の可視化を試みた。位相モードでは、探針を強制振動させながら試料表面を走査し、振動の位相変化を記録する。一般的には試料表面の物性の違いが反映されると考えられ、セルロース繊維に対しては、繊維のエッジを強調して観察できるとされる (Liu et al. 2009)。図 3.13. (b) に示す Ac-CNF ペーパーの位相像から、多数のナノファイバーが観察され、Ac-CNF ペーパーがフィルム状物質ではな

く、むしろ紙であることが視覚的に示された。

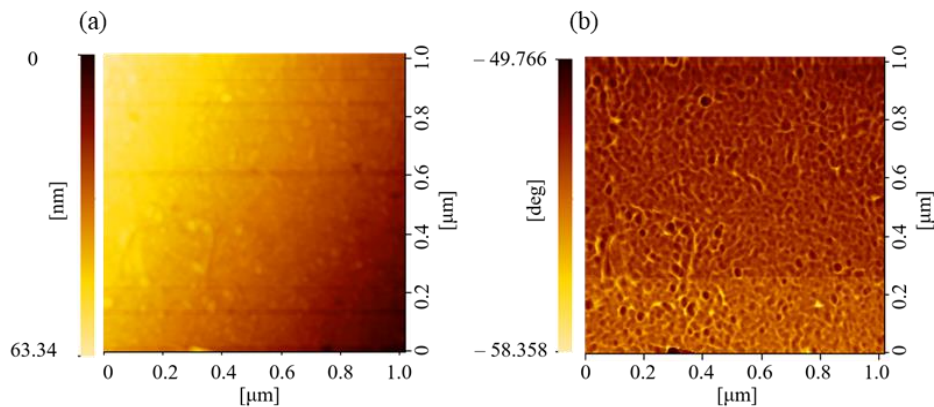


図 3.13. Ac-CNF ペーパーの AFM 画像. (a), 形状像; (b), 位相像

3.3.5.2. Ac-CNF ペーパー表面の化学的性質

Ac-CNF ペーパー表面の化学性状を明らかにするために、ATR-FT-IR と接触角試験を行った。これらの測定では、対照試料として、市販の 2 種類の CDA フィルムを用いた。これらのフィルムは、ダイセル株式会社より供与して頂いた市販の CDA 粉末 (L-50、L-20) をアセトンに溶解し、テフロンシート上にキャストして乾燥させることで調製した。図 3.14. に ATR-FT-IR スペクトルを示す。全ての試料で、予想通り 1746 cm^{-1} 付近にアセチル基のカルボニルバンドが見られた。一方、通常 3500 cm^{-1} 付近に現れる水酸基については、市販 CDA フィルムではほぼ確認されず、Ac-CNF ペーパーでは弱いバンドが見られた。したがって、Ac-CNF 表面には CDA フィルムより多くの水酸基が存在することが示唆される。この理由として、まずは DS の違いが挙げられる。DS が 2.24 の Ac-CNF と DS が 2.40 の市販 CDA では、Ac-CNF の方がより多くの遊離水酸基を有する。もう一つの理由として、Ac-CNF と CDA をそれぞれ調製する際の脱硫工程に起因する、水酸基分布の違いが考えられる。Ac-CNF の脱硫工程は不均一系で行われるため、この酸加水分解が主にマイクロフィブリル表面で進行する。結果として、より多くの水酸基が表面に露出したと考えられた。一方、市販 CDA の脱硫工程は均一系で行わ

れるため、生成する水酸基は表面と内部に均一に分布していると考えられる (Steinmeier 2004)。この水酸基の分布の違いがスペクトルに影響を与えていると推定さ

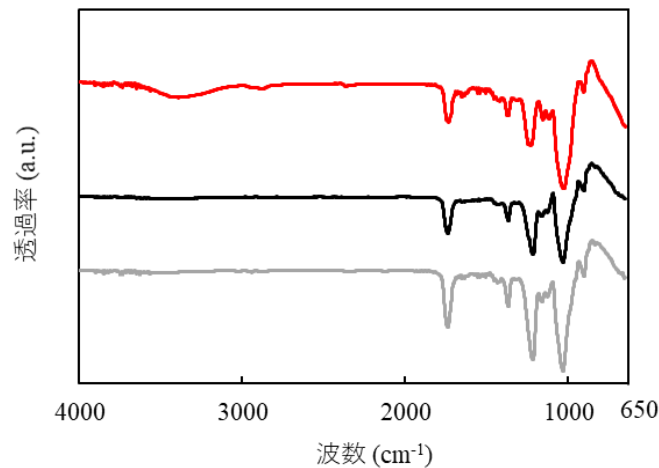


図 3.14. Ac-CNF ペーパー (赤色)、市販 CDA フィルム (L-50：黒色、L-20：灰色) の ATR-FT-IR スペクトル

れる。

さらに、水に対する接触角試験により、Ac-CNF ペーパー表面の疎水性の評価を行った。本測定では、市販 CDA フィルムに加え、TEMPO 酸化 CNF (TOCN) から作製したナノペーパー (TOCN シート) も対照試料とした。図 3.15.より、いずれの時点でも Ac-CNF シートの接触角は市販 CDA よりも小さかった。したがって、Ac-CNF ペーパーは、市販 CDA フィルムに比べると疎水性が低いことが明らかになった。これは、FT-IR で示された、表面水酸基量の違いにより説明される。一方、TOCN ペーパーと比べると Ac-CNF ペーパーの接触角は大きく、より疎水的な表面が示された。

また、全ての試料で接触角が経時的に減少した。これは、液滴が試料内部に浸透することから生じる一般的な現象である。注目に値するのは、Ac-CNF ペーパーの接触角減少率は 19%と最も小さく、TOCN ペーパーの減少率は 45%と、最も大きかった点である。このことは、両 CNF ペーパーの極性が大きく異なることを示している。以上より、Ac-CNF ペーパーは、市販 CDA フィルムには及ばないが、TOCN ペーパーよりは

遙かに疎水性な材料であることが示された。

CNF ペーパーの物性は、構成する個々の CNF の物性を反映していると考えられる。したがって、TOCN よりも疎水性の CNF として Ac-CNF を調製するという、本章の目的が達成された。

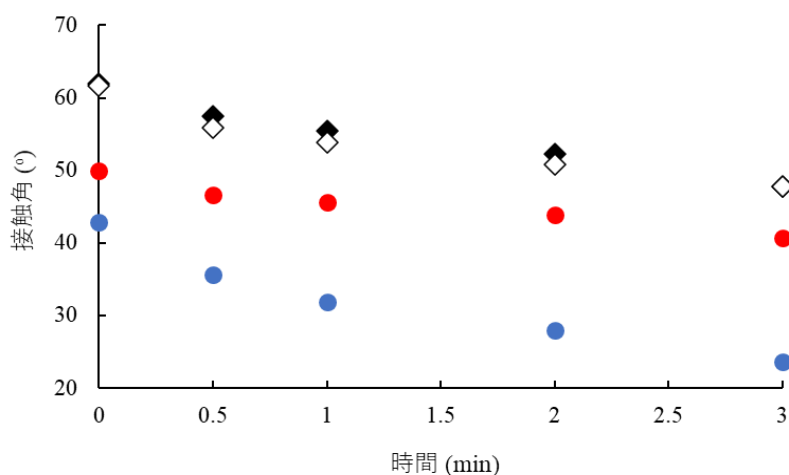


図 3.15. Ac-CNF ペーパー (赤色)、TOCN ナノペーパー (青丸)、市販 CDA フィルム (L-50 : 黒色、L-20 : 灰色) の接触角の経時変化.

3.3.5.3. Ac-CNF ペーパーの結晶構造

XRD により、Ac-CNF ペーパーの結晶構造の解析を行った。これは、Ac-CNF ペーパーが、CTA I 型を保持していることを確認することが目的である。図 3.16.に、既報の CA 粉末の回折図とともに、Ac-CNF ペーパーの回折図を示す。Ac-CNF ペーパーは、回折角 $2\theta=7.8^\circ$ に CTA I 型に由来するピークを示した。一方、広角側の $2\theta=15.9^\circ$ 付近に現れるはずのピークは確認できなかった (図 3.16.)。この理由として、粉末試料とフィルム状試料では面配向性が異なるために、既報の CA 粉末 (Watanabe et al. 1968) と Ac-CNF ペーパーでの回折図でピーク強度比が変化したことが考えられる。本研究では、CTA I 型の低角ピークが確認されたことに加え、TEM、AFM 観察により繊維状構造物の存在が示されていることも踏まえて、Ac-CNF ペーパーの結晶構造が CTA I 型であると結論付けた。

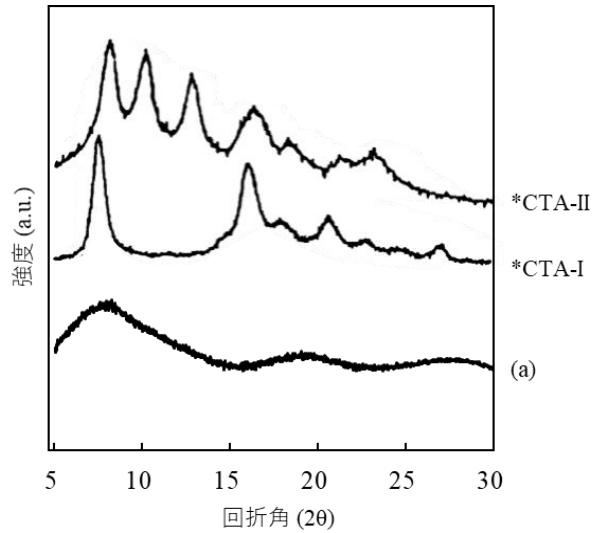


図 3.16. (a) Ac-CNF ペーパーの回折図. 既報の回折図をともに示す (Watanabe et al. 1968).

3.3.5.4. Ac-CNF ペーパーの引張強度

Ac-CNF ペーパーの力学特性の評価として、引張試験を行った。図 3.17.に、Ac-CNF ペーパーと市販 CDA 粉末から調製されたフィルム (L-20、L-50) の応力-歪み曲線を示す。

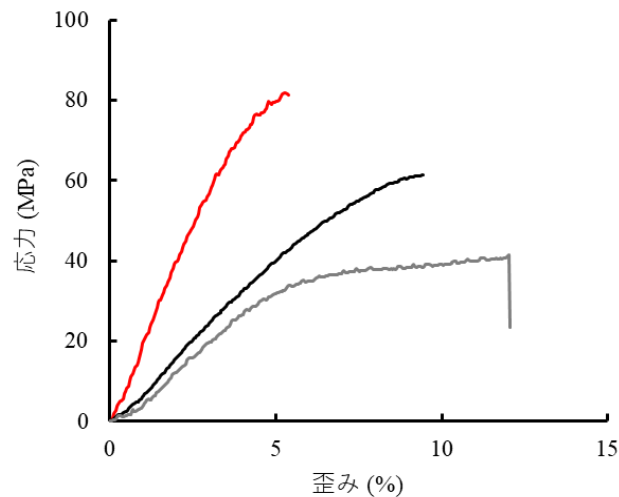


図 3.17. Ac-CNF ペーパー (赤色)、市販 CDA フィルム (L-50 : 黒色、L-20 : 灰色) の応力-歪み曲線

応力-歪み曲線から、Ac-CNF ペーパーは市販 CDA フィルムに比べ、高い引張強度、

ヤング率を示した。一方、Ac-CNF ペーパーの最大伸びは市販 CDA フィルムに比べて小さいことが明らかになった。このことから、Ac-CNF ペーパーは、市販 CDA フィルムよりも硬く、柔軟性に欠けることが分かった。この理由として、結晶構造の違いが考えられる。XRD 測定より、Ac-CNF の堆積により生じた Ac-CNF ペーパーは平行鎖構造のCTAI型を有し(図 3.16.)、CDA 粉末の溶解と再生により生じた CDA フィルムは逆平行鎖構造のCTAII型を有する。したがって、Ac-CNF ペーパーの高いヤング率は、天然セルロースの結晶構造を反映していることが示唆された。

3.3.6 . Ac-CNF によるリグニンフィルムの強化

前項までの実験で、TOCN よりも疎水性の Ac-CNF が調製されたことが確認された。そこで、この Ac-CNF の添加によるリグニンフィルムの補強効果を検討した。

第 2 章で、TOCN 添加リグニンポリエステルフィルムを調製した時と同様に、Ac-CNF 水分散液を水で希釈し、激しく攪拌しながら PEG500kDa、PEGL を順次添加することで均一な Ac-CNF/PEG500kDa/PEGL 水分散液が得られた。これを凍結乾燥して得られた混合粉末をさらに MA と混合してホットプレスすることで、Ac-CNF 添加リグニンフィルムが得られたため、引張試験を行った。

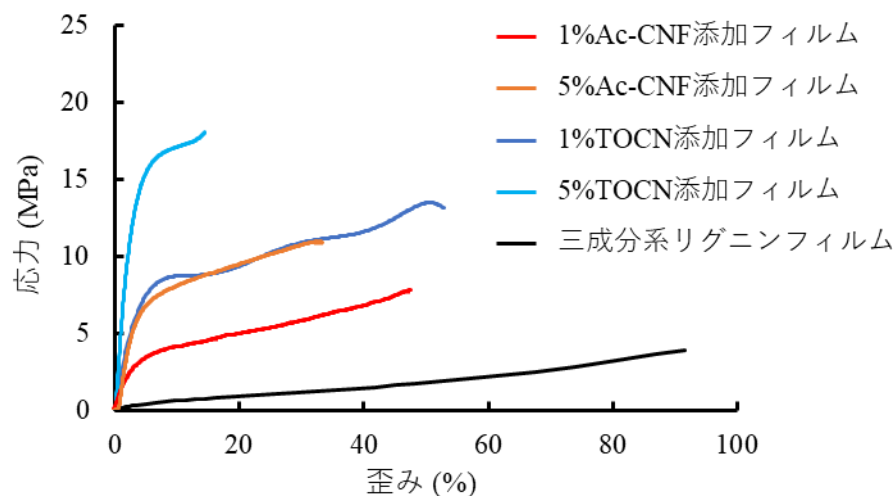


図 3.18. Ac-CNF 添加リグニンフィルム、TOCN 添加リグニンフィルム、三成分系リグニンフィルムの応力-歪み曲線。

図 3.18. に、Ac-CNF 添加リグニンフィルムの応力-歪み曲線を示す。比較として、TOCN 添加リグニンフィルム、三成分系リグニンフィルムをともに示している。Ac-CNF を 1 wt% 添加することで、49% の最大伸びを維持しつつ、破断強度が三成分系リグニンフィルムの約 2 倍に増加した。Ac-CNF を 5 wt% 添加すると、最大伸びは低下したものの、破断強度がさらに増加した。引張強度、柔軟性の総合的な指標となる歪みエネルギー密度は、1 wt% Ac-CNF 添加フィルムで 2.60 MJ m^{-3} 、5 wt% Ac-CNF 添加フィルムで 2.97 MJ m^{-3} であり、いずれも三成分系リグニンフィルム (1.70 MJ m^{-3}) より高い値を示した (表 3.2.)。したがって、Ac-CNF 添加により、三成分系リグニンフィルムの補

表 3.2. Ac-CNF 添加リグニンフィルムの力学的性質

	ヤング率 (GPa)	引張強度 (MPa)	最大伸び (%)	歪みエネルギー 密度 (MJ m^{-3})
三成分系 フィルム	1.3×10^{-2}	3.9	91.9	1.70
1%Ac-CNF 添加	0.2	8.1	48.3	2.60
5%Ac-CNF 添加	0.3	11.3	34.0	2.97
10%Ac-CNF 添加	0.6	11.6	3.3	0.44

強効果が示された。特に、5 wt% 添加条件で最も高い補強効果が発現したと考えられる。

Ac-CNF と TOCN を比較すると、1 wt% TOCN 添加フィルムと同等のヤング率を発現させるには、5 倍量の Ac-CNF が必要であった。しかし、この添加量でも、引張強度は約 70% しか示さず、Ac-CNF の低い補強効果が明らかになった。このことは、今回採用した水系の調製条件では、疎水性成分である Ac-CNF はリグニンとのみ接触し、親水性成分である PEG とは混和せずにマイクロ相分離を起こし、いわゆる海島構造が形成されていることが推測された (Onuki et al. 2011; Matsumoto et al. 2019)。よって、Ac-CNF は、親水性成分が乏しい反応系で使用すべきであり、もしも親水-疎水混合物系で使用する場合は、有機溶剤を用いる混合が必要であると推定される。しかし、Ac-CNF は、

CDA の良溶媒であるアセトンやジクロロメタンなどの有機溶媒には溶解し、CTA I 型の結晶構造を失ってしまう。したがって、Ac-CNF を有機系で使用する場合は、上記の溶媒を避ける必要があることを考慮しなければならない。

3.4. 結論

本章では、TOCN より疎水性の CNF でリグニンフィルムを補強することを目的に、まず、疎水性 CNF として、Ac-CNF の新規調製法を開発した。サルファイトパルプを不均一系アセチル化に供し、得られた CA をホモジナイザーで解繊することで、繊維径が約 10 nm の Ac-CNF の調製に成功した。しかし、この Ac-CNF は、熱安定性が低いという問題が明らかになった。この問題点を解決するために調製法の改変を試み、最終的には、粉末セルロースの不均一系アセチル化、解繊処理、脱硫処理の順で工程を行うことで、5%重量減少温度が 284 °C の、高い熱安定性を示す Ac-CNF の調製に成功した (Taira et al. 2020)。また、Ac-CNF が「透明な紙」である Ac-CNF ペーパーを形成することを偶然にも見出した。この Ac-CNF ペーパーは高い透明性の他に、高い引張強度、疎水性を有する材料であった。透明な紙は、透明電子デバイスの基板として有望な材料であることから (Nagashima et al. 2014)、本研究の偶然の発見により、基板材料としての Ac-CNF の新たな利用可能性が示された。

さらに、Ac-CNF をリグニンフィルムに添加すると、フィルムの歪みエネルギー密度の向上が見られ、Ac-CNF の補強効果が示された。しかし、TOCN と比較すると補強効果は乏しいことが明らかになった。この理由として、今回補強対象としたフィルムは親水性の PEG を含むため、疎水性の Ac-CNF がリグニン以外の成分と混和せず、海島構造を形成したと推定された。したがって、Ac-CNF の補強効果を引き出すためには、フィルム原料の組成を考慮する、もしくは有機系での混合を行う必要性が示された。

第 4 章 結論

第4章 結論

4.1. 成果の要約

本研究では、木材主要成分の一つであるリグニンを有用なマテリアルに変換することを目的に、リグニンを原料とした電気二重層キャパシタ (EDLC) 用セパレータの開発に取り組んだ。具体的には、セパレータとして要求される、電解液耐性、柔軟性、多孔性を満たすリグニンフィルムの調製を検討した。さらに、TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) を添加することでフィルムの力学強度改善を試みた。加えて、TOCN より疎水性の、アセチル化セルロースナノファイバー (Ac-CNF) の開発を行い、Ac-CNF によるフィルムの強度強化についても検討した。以下に、本論文で達成した事項を簡潔に述べる。

1) EDLC 用セパレータとしての三成分系リグニンフィルムの調製

供試原料には、ポリエチレングリコール (PEG) を蒸解溶媒とするオルガノソルブパルプ化で得られた PEG リグニン (PEGL) を用いた。PEGL と二塩基酸無水物の無水マレイン酸 (MA)、可塑剤の PEG500kDa を混合し、ホットプレスによる熔融重縮合に供することで、三成分系リグニンポリエステルフィルムを調製した。

このフィルムは、PEGL を架橋点とする網目構造が熔融重縮合過程で形成されることにより電解液耐性を示し、加えて、PEG500kDa の内部可塑効果により、折り紙が可能な程の柔軟性を有する材料であった。また、このフィルムから、未反応物をアセトンで洗浄除去することで、フィルムに多孔性が発現した。この多孔質フィルムをセパレータとして組み込んだ EDLC は、対照試料の市販セルロースセパレータに匹敵する高い比静電容量と低い抵抗値を示した。以上より、リグニンを原料とする EDLC 用セパレータの開発に成功した。しかし、三成分系リグニンフィルムは著しく柔軟であるが故に、力学強度が低いという欠点も明らかになった (Koda et al. 2019)。

2) TOCNによるリグニンフィルムの力学強度の改善

三成分系リグニンフィルムの低い力学強度を改善するために、TOCNの添加によるフィルムの強度改善を試みた。添加量を種々検討した結果、1 wt% TOCN 添加リグニンフィルムは、柔軟性を維持しつつも破断強度が著しく向上し、調製した全てのフィルムの中で最大の歪みエネルギー密度を示した。その値は三成分系リグニンフィルムの3倍に達し、フィルムの力学強度の改善に成功した。さらに、この TOCN の添加で、フィルムの耐摩耗性も向上し、高温時でも形状が維持できるようになった。これらの特性は、広範な環境下でのセパレータの使用を可能にすると考えられる。TOCN 添加リグニンフィルムを組み込んだ EDLC は、対照セパレータよりも高い静電容量を示したが、抵抗値が高いという問題を残した。この問題は、NaCl を用いたフィルムのさらなる多孔質化により解決できた (Taira et al. 2019)。

3) アセチル化 CNF (Ac-CNF) の調製とリグニンフィルムへの混合

疎水性成分を含むリグニンフィルムを疎水性の CNF で強化することを目的に、まず、Ac-CNF の調製法の開発を行った。サルファイトパルプを不均一系アセチル化と解繊に供することで、繊維径が約 10 nm の Ac-CNF が得られたが、熱安定性が低いという問題が明らかになった。これは、アセチル化触媒の硫酸の使用により、硫酸エステル基が Ac-CNF に導入されたことが原因であると考えられた。そこで、硫酸エステル基の特性を活かしつつ、この問題点を解決する工程を検討した。最終的には、セルロース粉末の不均一系アセチル化、解繊処理、脱硫酸エステル化の工程により、熱安定性の高い Ac-CNF を高収率で得ることに成功した。また、この Ac-CNF の水分散液を緩やかに乾燥するだけで、著しく透明なシートが得られた。このシートは、水に溶解していないナノファイバーの不織布であることから、「透明な紙」と呼称できる。「透明な紙」は

ディスプレイの基板材料として注目されており、Ac-CNF の新たな利用可能性が見出された (Taira et al. 2020)。

TOCN と同様に、Ac-CNF を水系でリグニンフィルムに混合すると、三成分系リグニンフィルムの力学物性が向上したが、TOCN と比較すると、補強効果が乏しいことが明らかになった。このことから、Ac-CNF は親水性の PEG を含むフィルム中では十分に分散していないことが示唆された。したがって、Ac-CNF の補強効果を最大限に引き出すためには、フィルム成分の組成を考慮する必要があることが分かった。

4.2. 社会波及効果と将来の展望

本研究では、リグニンを原料とした EDLC 用セパレータの開発に成功した。EDLC は、瞬間的に大電力を吸収・放出できる特性 (パワー密度) に優れるため、スマートフォンやコピー機等の電子機器に加え、電気自動車で広く用いられている。したがって、今後、リグニンが社会の至る所で使用されるようになると期待される。

一方、EDLC は蓄電量 (エネルギー密度) が小さいため、単独で電子機器の適正電圧を長時間持続することはできない (Aravindan et al. 2014)。そのため、実用上は、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池 (LIB) と組み合わせて使用されることがほとんどである。具体的には、EDLC と LIB を併用することで、電圧を長時間持続しつつ、瞬間的な出力にも対応可能な、エネルギー密度とパワー密度を兼ね備えた蓄電デバイスが実現されている (Sikha and Popov 2004; Zhang et al. 2021)。したがって、EDLC のみならず、LIB のセパレータもリグニンから調製できれば、蓄電デバイス用途のリグニン利用を拡大できると考えられる。

LIB のセパレータとして近年、ゲル電解質が注目されている (Zhu et al. 2019)。ゲル電解質は、電解液をゲルの網目構造の中に保持することで、発火要因となる電解液の漏洩を防ぐために開発された。筆者は、ゲル電解質をリグニンから開発するための予備

実験として、リグニンを原料としたゲルの溶媒保持特性を調べた。

ここで対象としたのは、酢酸リグニン (AL) とポリエチレングリコールグリシジルエーテル (PE) から調製されるリグニン系ゲル (AL-PE ゲル) である。AL-PE ゲルは、純粋なエタノール、水中では収縮するものの、含水エタノール中では膨潤する、特異な挙動を示す (Nishida et al. 2003)。このゲルは、その他の有機溶媒 (メタノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、アセトン) に対しても、有機溶媒と水との共存環境下でのみ膨潤することを、筆者が確かめた (Taira et al. 2021)。この膨潤特性から、AL-PE ゲルは、有機物と無機物からなる二成分系溶媒を特異的に保持する性質を有することが示唆された。ここで、LIB の電解液も、有機溶媒 (炭酸プロピレンや炭酸エチレン) と無機物の支持電解質 (LiBF_4 や LiPF_6) の二成分系から構成される点において、含水有機溶媒と類似している。このことから、AL-PE ゲルが LIB の電解液を良好に保持し、ゲル電解質として機能することが期待された。

実際に AL-PE ゲルは、LIB の電解液である二成分系溶媒の 1 M LiBF_4/PC に対して、自重の 5 倍もの保持量を示した (平良 2020)。さらに、このゲルは、既報のゲル電解質と同等の、高いイオン伝導度を示す材料であった。しかし、現時点では、AL-PE ゲルから実際に LIB セルを組み立て、電気化学性能を評価するには至っていない。将来的には AL-PE ゲルの特異な電解液保持性を活かしたゲル電解質、つまりリグニンを原料とした LIB 用セパレータが開発できると、確信している。このセパレータの達成は、リグニンが日常的に使用される可能性を高め、リグニンの付加価値を向上させるだろう。

本研究により、木材主要成分のリグニンとセルロースの新規用途を明示することができた。これらの成果は、木質資源の高度利用に基づいた、持続可能社会の構築に寄与すると考えられる。

謝辞

本研究を遂行し学位論文をまとめるにあたって、多くの方にご支援、ご指導を頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。特に、主査の浦木康光教授には、学部3年次から約5年間、厳しいながらも心のこもったご指導を賜りました。先生から学んだ、研究の進め方や考え方、研究者としての姿勢は、今後の私の研究者人生における基礎となると確信しています。副査を引き受けて頂いた北海道大学農学研究院の玉井裕教授、重富顕吾講師には、多くのご助言を頂きました。この場を借りて御礼申し上げます。また、筆者が旧森林化学研究室に在籍時、日々研究のアドバイスをして頂いた北海道大学農学研究院の幸田圭一准教授にも深く感謝します。

旧森林化学研究室卒業生の磯崎友史氏、久保田淳氏、栗原誠氏には、共同研究者としてリグニンフィルムの開発に携わって頂きました。また、Ac-CNFの研究では、ダイセル株式会社の島本周博士、日本製紙株式会社の金野晴男博士に数々のご支援、ご助言を頂き、旧森林化学研究室卒業生の鶴原正啓氏、齋藤涼氏、徳久智大氏にも共同研究者として実験に関わって頂きました。深く感謝申し上げます。リグニンゲルの評価においては、旧木質資源化学研究室卒業生の西田光邦氏と臼倉ゆり子氏、木材化学研究室の本多史弥氏に大変お世話になりました。深く感謝いたします。

木材工学研究室の佐々木義久技術職員にはプレス機、引張試験機の使用を指導して頂きました。京都大学大学院農学研究科の杉村和紀助教には、動的粘弾性測定において多大なるご協力を頂きました。TEM、SEM測定に際して、生物構造解析センターの伊藤利章様、安井雅範様にご指導頂き、XRD測定では北海道大学大学院工学研究院の田島健次准教授にご協力をいただきました。AFM測定では、北海道大学光電子分光分析研究室の鈴木啓太様にご指導いただきました。この場を借りて感謝申し上げます。また、北海道立総合研究機構の斎藤隆之様には、摩擦摩耗試験で、同機構の可児浩様、瀬野修一郎様には、引張衝撃試験で技術指導を頂きました。深く感謝いたしま

す。そして、日々の研究において議論の相手をして頂き、時には助けとなって下さった旧森林化学研究室、木材化学研究室の先輩、後輩、同期の諸氏に感謝を申し上げます。また、精神的、金銭的に支えてくれた家族に心より感謝申し上げます。

本研究の一部は、日本学術振興会特別研究員奨励費 (JP20J20415) の助成を受けて実施しました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

参考文献

- Aravindan V, Gnanaraj J, Lee YS, Madhavi S (2014) Insertion-type electrodes for nonaqueous Li-ion capacitors. *Chem Rev* 114:11619–11635
- Arora P, Zhang Z (2004) Battery separators. *Chem Rev* 104:4419–4462
- Chakrabarty A, Teramoto Y (2018) Recent advances in nanocellulose composites with polymers: A guide for choosing partners and how to incorporate them. *Polymers (Basel)* 10:517–563
- Cheng N, Koda K, Tamai Y, Yamamoto Y, Takasuka TE, Uraki Y (2017) Optimization of simultaneous saccharification and fermentation conditions with amphipathic lignin derivatives for concentrated bioethanol production. *Bioresour Technol* 232:126–132
- Crestini C, Lange H, Sette M, Argyropoulos DS (2017) On the structure of softwood kraft lignin. *Green Chem* 19:4104–4121
- Davies A, Yu A (2011) Material advancements in supercapacitors: from activated carbon to carbon nanotube and graphene. *Can J Chem Eng* 89:1342–1357
- Dorée C (1933) *The methods of cellulose chemistry: including methods for the investigation of the compound celluloses*. Chapman & Hall, London
- Farrington P, Hill D, O'Donnell J, Pomery P (1990) Suppression of interference fringes in the infrared spectra of thin polymer films. *Appl Spectrosc* 44:901–903
- Fernandes AN, Thomas LH, Altaner CM, Callow P, Forsyth VT, Apperley DC, Kennedy CJ, Jarvis MC (2011) Nanostructure of cellulose microfibrils in spruce wood. *Proc Natl Acad Sci* 108:E1195–E1203
- Funaoka M, Abe I (1989) Rapid separation of wood into carbohydrate and lignin with concentrated acid-phenol system. *TAPPI J* 72:145–149
- Gilarranz MA, Oliet M, Rodriguez F, Tijero J (1998) Ethanol-Water Pulping : Cooking Variables Optimization. *Can J Chem Eng* 76:253–260

- Gong G, Pyo J, Mathew AP, Oksman K (2011) Tensile behavior, morphology and viscoelastic analysis of cellulose nanofiber-reinforced (CNF) polyvinyl acetate (PVAc). *Compos Part A Appl Sci Manuf* 42:1275–1282
- Habibi Y (2014) Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chem Soc Rev* 43:1519–1542
- Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ (2010) Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chem Rev* 110:3479–3500
- Hayashi N, Kondo T, Ishihara M (2005) Enzymatically produced nano-ordered short elements containing cellulose I b crystalline domains. *Carbohydr Polym* 61:191–197
- Hess K, Haller R, Katz J (1928) *Die chemie der zellulose und ihrer begleiter*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig
- Homma H, Kubo S, Yamada T, Matsushita Y, Uraki Y (2008) Preparation and characterization of amphiphilic lignin derivatives as surfactants. *J Wood Chem Technol* 28:270–282
- Hsieh MC, Kim C, Nogi M, Suganuma K (2013) Electrically conductive lines on cellulose nanopaper for flexible electrical devices. *Nanoscale* 5:9289–9295
- Isogai A (2020) Emerging nanocellulose technologies: recent developments. *Adv Mater* 1:1–10
- Isogai A, Saito T, Fukuzumi H (2011) TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* 3:71–85
- Iwamoto S, Yamamoto S, Lee SH, Endo T (2014) Mechanical properties of polypropylene composites reinforced by surface-coated microfibrillated cellulose. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 59:26–29
- Kadla JF, Kubo S, Venditti RA, Gilbert RD, Compere AL, Griffith W (2002) Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon N Y* 40:2913–2920
- Kamide K, Miyazaki Y, Abe T (1979) Dilute solution properties and unperturbed chain dimension of cellulose triacetate. *Polym J* 11:523–538
- Kamide K, Saito M (1982) Thermodynamic and hydrodynamic properties of cellulose diacetate–

- dimethylacetamide solutions. *Polymer J* 14:517–526
- Kim DY, Nishiyama Y, Kuga S (2002) Surface acetylation of bacterial cellulose. *Cellulose* 9:361–367
- Kleinert TN (1974) Organosolv pulping with aqueous alcohol. *TAPPI J* 57:99–102
- Koda K, Taira S, Kubota A, Isozaki T, You X, Uraki Y, Sugimura K, Nishio Y (2019) Development of lignin-based terpolyester film and its application to separator material for electric double-layer capacitor. *J Wood Chem Technol* 39:198–213
- Kolahdoozan M, Mirsafaei R, Mallakpour S (2012) Synthesis and properties of new highly soluble poly(amide-ester-imide)s containing poly(ethylene glycol) as a soft segment. *Polym Bull* 68:1239–1254
- Kono H, Numata Y, Erata T, Takai M (2004) Structural analysis of cellulose triacetate polymorphs by two-dimensional solid-state ^{13}C - ^{13}C and ^1H - ^{13}C correlation NMR spectroscopies. *Polymer (Guildf)* 45:2843–2852
- Kubo S, Uraki Y, Sano Y (1996) Thermomechanical analysis of isolated lignins. *Holzforschung* 50:144–150
- Kubo S, Uraki Y, Sano Y (1998) Preparation of carbon fiber from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping. *Carbon N Y* 36:1119–1124
- Kubo S, Yamada T, Hashida K, Ono H (2007) Grafting of ethylene glycol chains in lignin during the solvolysis for biomass conversion using ethylene carbonate/ethylene glycol system. *Chem Lett* 36:502–503
- Kurimoto Y, Doi S, Tamura Y (1999) Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung* 53:617–622
- Lai C, Zhou Z, Zhang L, Wang X, Zhou Q, Zhao Y, Wang Y, Wu X, Zhu Z, Fong H (2014) Free-standing and mechanically flexible mats consisting of electrospun carbon nano fibers made from a natural product of alkali lignin as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors. *J*

Power Sources 247:134–141

- Lin J, Koda K, Kubo S, Yamada T, Enoki M, Uraki Y (2014) Improvement of mechanical properties of softwood lignin-based carbon fibers. *J Wood Chem Technol* 34:111–121
- Lin J, Kubo S, Yamada T, Koda K, Uraki Y (2012) Chemical thermostabilization for the preparation of carbon fibers from softwood lignin. *BioResources* 7:5634–5646
- Lindner A, Wegener G (1988) Characterization of lignins from organosolv pulping according to the organocell process part 1. elemental analysis, nonlignin portions and functional groups. *J Wood Chem Technol* 8:323–340
- Liu H, Fu S, Zhu JY, Li H, Zhan H (2009) Visualization of enzymatic hydrolysis of cellulose using AFM phase imaging. *Enzyme Microb Technol* 45:274–281
- Ljungberg N, Cavaille JY, Heux L (2006) Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. *Polymer (Guildf)* 47:6285–6292
- Lora JH (1989) Characteristics and potential applications of lignin produced by an organosolv pulping process. *ACS Symp Ser Am Chem Soc* 397:312–323
- Matsuki S, Kayano H, Takada J, Kono H, Fujisawa S, Saito T, Isogai A (2020) Nanocellulose production via one-pot formation of C2 and C3 carboxylate groups using highly concentrated NaClO aqueous solution. *ACS Sustain Chem Eng* 8:17800–17806
- Matsumoto M, Takenaka M, Sawamoto M, Terashima T (2019) Self-assembly of amphiphilic block pendant polymers as microphase separation materials and folded flower micelles. *Polym Chem* 10:4954–4961
- Morgan PW (1946) Determination of ethers and esters of ethylene glycol a modified alkoxy analysis. *Ind Eng Chem - Anal Ed* 18:500–504
- Nagashima K, Koga H, Celano U, Zhuge F, Kanai M, Rahong S, Meng G, He Y, De Boeck J, Jurczak M, Vandervorst W, Kitaoka T, Nogi M, Yanagida T (2014) Cellulose nanofiber paper as an ultra

- flexible nonvolatile memory. *Sci Rep* 4:1–7
- Nechyporchuk O, Belgacem MN, Pignon F (2016) Current progress in rheology of cellulose nanofibril suspensions. *Biomacromolecules* 17:2311–2320
- Nemoto J, Saito T, Isogai A (2015) Simple Freeze-Drying Procedure for Producing Nanocellulose Aerogel-Containing, High-Performance Air Filters. *ACS Appl Mater Interfaces* 7:19809–19815
- Newman RH, Hill SJ, Harris PJ (2013) Wide-angle X-ray scattering and solid-state nuclear magnetic resonance data combined to test models for cellulose microfibrils in mung bean cell walls. *Plant Physiol* 163:1558–1567
- Nimz HH (1986) Acetosolv pulping. *Holz als Roh- und Werkst* 44:362
- Nishida M, Uraki Y, Sano Y (2003) Lignin gel with unique swelling property. *Bioresour Technol* 88:81–83
- Nishikawa S, Ono S (1913) Transmission of X-Rays through fibrous, lamellar and granular substances. *Proc Math Phys Soc Tokyo* 7:131
- Nishimura H, Kamiya A, Nagata T, Katahira M, Watanabe T (2018) Direct evidence for α ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls. *Sci Rep* 8:1–11
- Nishino T, Takano K, Nakamae K (1995) Elastic modulus of the crystalline regions of cellulose polymorphs. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 33:1647–1651
- Niu X, Liu Y, Song Y, Han J, Pan H (2018) Rosin modified cellulose nanofiber as a reinforcing and co-antimicrobial agents in polylactic acid /chitosan composite film for food packaging. *Carbohydr Polym* 183:102–109
- Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito AN, Yano H (2009) Optically transparent nanofiber paper. *Adv Mater* 21:1595–1598
- Noguchi Y (2020) Properties of phosphorylated cellulose nanofiber dispersions under various conditions. *Cellulose* 27:2029–2040

- Noguchi Y, Homma I, Matsubara Y (2017) Complete nanofibrillation of cellulose prepared by phosphorylation. *Cellulose* 24:1295–1305
- Onuki A, Okamoto R, Araki T (2011) Phase transition in soft matter induced by selective solvation. *Bull Chem Soc Jpn* 84:569–587
- Pakkang N, Kumar M, Taira S, Koda K, Shigetomi K, Uraki Y (2020) Preparation of kraft lignin-based activated carbon fiber electrodes for electric double layer capacitors using an ionic liquid electrolyte. *Holzforschung* 74:577–588
- Payen A (1838) Mémoire Sur La Composition Du Tissu Propre Des Plantes Et Du Ligneux. *Comptes Rendus* 7:1052–1056
- Polanyi M (1921) Die Chemische Konstitution der Zellulose. *Naturwissenschaften* 9:288
- Roche E, Chanzy H, Boudeulle M, Marchessault RH, Sundararajan P (1978) Three-dimensional crystalline structure of cellulose triacetate II. *Macromolecules* 11:86–94
- Ruiz-Rosas R, Valero-romero MJ, Salinas-torres D, Rodríguez-mirasol J (2014) Electrochemical performance of hierarchical porous carbon materials obtained from the infiltration of lignin into zeolite templates. *ChemSusChem* 7:1458–1467
- Saito T, Nishiyama Y, Putaux JL, Vignon M, Isogai A (2006) Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 7:1687–1691
- Sakakibara A, Edashige Y, Sano Y, Takeyama H (1984) Solvolysis pulping with cresols-water system. *Holzforschung* 38:159–165
- Sakakibara K, Yano H, Tsujii Y (2016) Surface engineering of cellulose nanofiber by adsorption of diblock copolymer dispersant for green nanocomposite materials. *ACS Appl Mater Interfaces* 8:24893–24900
- Sakurada I, Nukushina Y, Ito T (1962) Experimental determination of the elastic modulus of crystalline

- regions in oriented polymers. *J Polym Sci* 57:651–660
- Schulze E (1891) Zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen. *Ber Dtsch Chem Ges* 24:2277–2287
- Schweers W (1974) Phenol Pulping -potential sulfur-free papermaking process. *Chemtech* 4:490–493
- Sellers T, Lora JH, Okuma M (1994) Organosolv-lignin-modified phenolics as strandboard binder I organosolv lignin and modified phenolic resin. *Mokuzai Gakkaishi* 40:1073–1078
- Shimizu M, Saito T, Fukuzumi H, Isogai A (2014) Hydrophobic, ductile, and transparent nanocellulose films with quaternary alkylammonium carboxylates on nanofibril surfaces. *Biomacromolecules* 15:4320–4325
- Siggia S, Starke AC, Garis JJ, Stahl CR (1958) Determination of oxyalkylene groups in glycols and glycol and polyglycol ethers and esters. *Anal Chem* 30:115–116
- Sikha G, Popov BN (2004) Performance optimization of a battery-capacitor hybrid system. *J Power Sources* 134:130–138
- Sjöström E (1981) *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. Academic Press, New York
- Sprague BS, Riley JL, Noether HD (1958) Factors influencing the crystal structure of cellulose triacetate. *Text Res J* 28:275–287
- Staudinger H (1933) Viscosity investigations for the examination of the constitution of natural products of high molecular weight and of rubber and cellulose. *Trans Faraday Soc* 29:18–32
- Steinmeier H (2004) Chemistry of cellulose acetylation. *Macromol Symp* 208:49–60
- Stipanovic AJ, Sarko A (1978) Molecular and crystal structure of cellulose triacetate I: A parallel chain structure. *Polymer (Guildf)* 19:3–8
- Sundquist J (1996) Chemical pulping based on formic acid - Summary of Milox research. *Pap Puu-Pap Tim* 78:92–95
- Taira S, Kurihara M, Koda K, Sugimura K, Nishio Y, Uraki Y (2019) TEMPO-oxidized cellulose

- nanofiber-reinforced lignin based polyester films as a separator for electric double-layer capacitor.
Cellulose 26:569–580
- Taira S, Tsuruhara M, Saito R, Koda K, Uraki Y, Konno H, Shimamoto S (2020) Cellulose acetate with CTA I polymorph can be defibrated into nanofibers to produce a highly transparent nanopaper.
Cellulose 27:4991–5001
- Taira S, Usukura Y, Nishida M, Shigetomi K, Uraki Y (2021) Characterization of a lignin-based gel responsive to aqueous binary solvents and pH. *Holzforschung*. <https://doi.org/10.1515/hf-2020-0220>
- Takata E, Nge TT, Takahashi S, Ohashi Y, Yamada T (2016) Acidic solvolysis of softwood in recycled polyethylene glycol system. *BioResources* 11:4446–4458
- Turbak AF, Snyder FW, Sandberg KR (1983) Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp* 37:815
- Uetani K, Yano H (2011) Nanofibrillation of Wood Pulp Using a High-Speed Blender.
Biomacromolecules 12:348–353
- Uraki Y, Ishikawa N, Nishida M, Sano Y (2001) Preparation of amphiphilic lignin derivative as a cellulase stabilizer. *J Wood Sci* 47:301–307
- Uraki Y, Kubo S, Nigo N, Sano Y, Sasaya T (1995) Preparation of carbon fibers from organosolv lignin obtained by aqueous acetic acid pulping. *Holzforschung* 49:343–350
- Uraki Y, Sano Y, Sasaya T (1991) Cooking of hardwoods aqueous acid with acid organosolv pulping sulfuric in acetic at containing pressure. *JAPAN TAPPI J* 45:1018–1024
- Watanabe S, Takai M, Hayashi J (1968) An X-ray study of cellulose triacetate. *J Polym Sci Part C Polym Symp* 23:825–835
- Weingarth D, Foelske-Schmitz A, Kötz R (2013) Cycle versus voltage hold - Which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors? *J Power Sources* 225:84–88

- Wohlert J, Bergensträhle-Wohlert M, Berglund LA (2012) Deformation of cellulose nanocrystals: Entropy, internal energy and temperature dependence. *Cellulose* 19:1821–1836
- Yamada T, Aratani M, Kubo S, Ono H (2007) Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate. *J Wood Sci* 53:487–493
- Yang X, Rogach AL (2019) Electrochemical techniques in battery research: a tutorial for nonelectrochemists. *Adv Energy Mater* 9:1–10
- Yano H, Ifuku S, Nakatsubo F, Nogi M, Abe K, Handa K (2007) Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: dependence on acetyl-group DS. *Biomacromolecules* 8:1973–1978
- Yano H, Nakahara S (2004) Bio-composites produced from plant microfiber bundles with a nanometer unit web-like network. *J Mater Sci* 39:1635–1638
- You X, Duan J, Koda K, Yamada T, Uraki Y (2016a) Preparation of electric double layer capacitors (EDLCs) from two types of electrospun lignin fibers. *Holzforschung* 70:661–671
- You X, Koda K, Yamada T, Uraki Y (2015) Preparation of electrode for electric double layer capacitor from electrospun lignin fibers. *Holzforschung* 69:1097–1106
- You X, Koda K, Yamada T, Uraki Y (2016b) Preparation of high-performance internal tandem electric double-layer capacitors (IT-EDLCs) from melt-spun lignin fibers. *J Wood Chem Technol* 36:418–431
- Zhang L, Hu X, Wang Z, Ruan J, Ma C, Song Z, Dorrell DG, Pecht MG (2021) Hybrid electrochemical energy storage systems: An overview for smart grid and electrified vehicle applications. *Renew Sustain Energy Rev* 139:110581
- Zhong C, Deng Y, Hu W, Qiao J, Zhang L, Zhang J (2015) A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev* 44:7489–7539
- Zhu M, Wu J, Wang Y, Song M, Long L, Siyal SH, Yang X, Sui G (2019) Recent advances in gel

- polymer electrolyte for high-performance lithium batteries. *J Energy Chem* 37:126–142
- Zimmermann MVG, Borsoi C, Lavoratti A, Zanini M, Zattera AJ, Santana RMC (2016) Drying techniques applied to cellulose nanofibers. *J Reinf Plast Compos* 35:682–697
- 経済産業省 (2020) 2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略
- 林野庁 (2020) 令和2年度版 森林・林業白書
- 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄 (1968) 木材化学 (上) 共立出版, 東京
- 渡辺貞良 (1977) セルロース研究の歴史. *SEN-I GAKKAISHI 繊維と工業* 33: 71–80
- 飯田清昭 (1992) 紙パルプ産業の歴史・特徴と地球的意義. *紙パ技協誌* 50: 110–116
- 山下宏 (2016) リグノブーストークラフトパルプ工場からのリグニンの利用の拡大ー. *紙パ技協誌* 70: 612–615
- 高野俊幸 (2010) リグニンの利用に向けて. *ネットワークポリマー* 31: 214–223
- 磯崎友史, 游翔宇, 段軍磊, 幸田圭一, 山田竜彦, 浦木康光 (2014) リグニンから電気二重層キャパシタ用部材の作製. 第48回高分子学会北海道支部研究発表会, 札幌
- 安藤敏夫 (2013) 原子間力顕微鏡の発展と今後の展望. *光学* 42: 68–76
- 平良尚悟, 本多史弥, 重富顕吾, 浦木康光 (2020). リグニン系ゲル電解質の調製. 第65回リグニン討論会, オンライン開催