



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Preparation of lignin-based activated carbon fibers and their application to electrodes for electric double layer capacitor [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	游, 翔宇
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(農学)
Dissertation Number	甲第12438号
Issue Date	2016-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/63755
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Xiangyu_You_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博士（農学）	氏 名	Xiangyu You
審査担当者	主査	教授	浦木康光
	副査	教授	小泉章夫
	副査	教授	野口 伸
	副査	講師	幸田圭一

学位論文題名

Preparation of lignin-based activated carbon fibers and their application to electrodes for electric double layer capacitor

(リグニンを原料とする活性炭素繊維の調製と 電気二重層キャパシタ用電極への応用)

本論文は図 38、表 7 の 5 章、103 頁からなる英文論文で、参考論文 2 編が付されている。

リグニンは、資源循環型社会の構築のために、化石資源に代わる重要な有機資源として注目されている芳香族高分子である。リグニンは、紙パルプ産業において燃料として利用されているが、より高付加価値な機能性材料への変換による利用が求められ、その一つとして活性炭素繊維（ACF）への変換が既に報告されている。You 氏は、この ACF を電気二重層キャパシタ（EDLC）の電極材料として利用することを考え、比表面積の大きな ACF の調製法の開発、さらに、得られた ACF と他の電極材料との組み合わせによる高性能な EDLC の開発に取り組み、高いエネルギー密度とパワー密度を発現する EDLC の調製に成功した。

1) 三種の単離リグニンからの ACF の調製

本研究では、有機溶媒を用いたパルプ化で得られた広葉樹酢酸リグニン（HAL）および、針葉樹ポリエチレングルコール(PEG)-リグニン（PEGL）と、水系のソーダパルプ化で得られた針葉樹ソーダリグニン（SL）を、単離リグニンとして用いた。これらのリグニンを ACF に変換する工程は、紡糸（繊維化）、不融不溶化、炭素化および賦活化からなる。You 氏は細径繊維を得る目的で、電界紡糸条件について検討した。

HAL と PEGL は酢酸に溶解し、これをドープとすることで、電界紡糸が容易に行えた。しかし、空気中の酸素を架橋剤とする通常の不融不溶化処理で、この繊維を熱安定化するには二日間を要し、改善の必要があった。そこで、フェノール樹脂の架橋剤として知られているヘキサメチレンテトラミンを混合して電界紡糸をすることで、得られた繊維は 3 時間の処理で熱安定化できることを見出した。しかし、単に混合するだけでは、架橋反応が早く進行し紡糸が困難となることも示し、四塩化炭素と酢酸の混合溶媒系が優れた溶媒であることを明らかにした。

一方、酢酸に部分的にのみ溶解する SL は、ジメチルホルムアミドを溶媒とし、この溶液に PEG 500,000 を 1%（対 SL）の添加することで、電界紡糸が可能であることを見出した。この繊維は、一時間で不融不溶化された。

PEGL については、既報に従い熔融紡糸も行い、全てのリグニン繊維を、窒素雰囲気下での炭素化、および水蒸気賦活化を経て ACF に変換した。HAL と PEGL の ACF は、BET 比表面積が $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上を示したが、SL は $1411 \text{ m}^2/\text{g}$ と低かった。

2) 単一セル型 EDLC の作製

調製した ACF と市販の導電性カーボンブラックをカルボキシメチルセルロースの水溶液に懸濁させて電極用ドープとし、これをアルミ箔に塗布、乾燥して EDLC 用電極とした。この電極とセルロース系セパレータを有機電解質溶液（TEMABF₄/PC）に浸漬後、電気化学特性測定装置の容器に、電極、セパレータ、電極の順に重ねて置き、単一セル型の EDLC を作製した。HAL 及び PEGL の ACF から作製した EDLC は、掃引速度 1 A/g の定電流充放電測定から、それぞれ 133.3 F/g と 109.5 F/g と市販の活性炭（ 65.2 F/g ）より大きな静電容量を示したが、SL 系 ACF の EDLC は同等以下であった。

また、You 氏は無機電解質を用いた EDLC の作製にも取り組み、PEGL 系 ACF から作製した EDLC の方が SL 系より優れた性能を示すことを明らかにすると共に、有機電解質の用いる方が、高いエネルギー密度とパワー密度を達成できることを示した。

3) タンデム型 EDLC 電極の開発

大出力、高エネルギー密度の EDLC を作製するには、電極を直列や並列につなぐ方法が有効である。本研究では、集電電極となる Al 箔の片面及び両面に EDLC の電極材料を塗布し、これらのセルロース系セパレータのみで絶縁を図りながら接着する方法で、直列、並列および、その組み合わせを達成するタンデム型の EDLC を作製した。電気化学測定の結果、ほぼ期待通りの出力電圧の向上および静電容量の向上が図られた。しかし、塗布量の微小な差が、抵抗値や直列回路の静電容量に多大な影響を与えることを明らかにした。

以上、本研究では、パルプ産業の副産物で燃料用途以外にほとんど利用されていないリグニンを電界紡糸で細径化する技術、さらに、細径繊維を活性炭素繊維に変換して EDLC 用電極として利用できる可能性を明示した。以上の成果は、リグニンの高付加価値化に寄与すると共に、木質系バイオマスの利用促進・拡大に繋がり、今後の社会的波及効果が大きく期待されるものである。

よって審査員一同は、Xiangyu You 氏が博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。