



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Conversion of isolated lignins to electrode and separator of electric double layer capacitor suitable for ionic liquid electrolyte [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Pakkang, Nutthira
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(農学)
Dissertation Number	甲第14659号
Issue Date	2021-09-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/83218
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	nutthira_pakkang_review.pdf, 審査の要旨



博士の専攻分野の名称	博 士（農学）				氏名	Nutthira Pakkang
審査担当者	主 査	教 授	浦 木	康 光		
	副 査	教 授	野 口	伸		
	副 査	講 師	重 富	顕 吾		

Conversion of isolated lignins to electrode and separator of electric double layer capacitor suitable for ionic liquid electrolyte

本学位論文は、英文 81 頁、図 41、表 8、5 章からなり、参考論文 2 編が付されている。

太陽光や風力などの再生エネルギーから作った電力を安定供給するために、二次電池とキャパシタが組み合わせて使用されている。キャパシタの中でも、近年、半永久的に使用できる電気二重層キャパシタ（EDLC）が注目され、二次電池の機能も代替できる高いエネルギー密度をもつ EDLC の開発研究も盛んである。高いエネルギー密度を発現するには、高い印加電圧で充放電できるイオン液体が電解質として重要で、このイオン液体の分子サイズに適応できる EDLC 電極などの部材開発が重要な課題である。

Pakkang 氏は、資源循環型社会の構築といった観点から、未だ未利用資源と位置付けられている木材細胞壁成分のリグニンから、高いエネルギー密度をもつ EDLC の構成部材である「電極とセパレータ」を開発することを目的に、本研究を行った。実際は、広葉樹のクラフトパルプ化と酢酸を蒸解溶媒とするオルガノソルブパルプ化の副産物として得られるクラフトリグニン (HKL) と酢酸リグニン (AL) を、木材から単離したリグニンとして用いた。

活性炭素繊維（ACF）は比表面積が大きく、吸着速度も通常の活性炭に比べ著しく速いために、EDLC 用電極材料として適していることが報告されている。AL の ACF も有機電解液を用いる EDLC の電極材料として優れていることが報告されていたが、Pakkang 氏はその細孔分布からイオン液体により適した電極材料と考え、1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIBF₄) のイオン液体と AL-ACF を用いて EDLC を組み立て、その電気化学的性質を評価した。その結果、有機電解質を用いたエネルギー密度の 42 Wh kg⁻¹ より高い 53 Wh kg⁻¹ を発生させる EDLC の調製に成功した。

2. HKL-ACF を電極材料とする高性能 EDLC の作製

HKL は世界各地で入手できる工業リグニンで、単離リグニンの利用は HKL の利用の成否に関わっている。Pakkang 氏は、この HKL から ACF を調製することを、先ず試みた。種々検討の結果、次の調製方法を確立した。紡糸助剤として分子量 50 万のポリエチレングリコール (PEG) を HKL と混合 (量比 5:95) し、この混合物にヘキサメチレンテトラミンを総重量の 10% になるよう加え、ジメチルホルムアミド/酢酸 (6:4 w/w) 混合液に溶解した紡糸ドープを調製した。これを電界紡糸して、電界紡糸繊維マットを得た。さらに、空气中で 250°C まで徐々に昇温して熱安定化繊維マットに変換し、窒素雰囲気下での炭素化、水蒸気賦活化を経て、ACF マットの調製に至った。

AL-ACF を用いて EDLC を組み立てた時と同様に、HKL-ACF マットを粉砕して粉末状にし、これに導電性カーボンブラックや粘結剤を加えて電極とした。しかし、得られた EDLC の性能は、AL-ACF を電極とする EDLC に及ばず、HKL-ACF を電極材料に用いるには、新たな利点を付与する必要があると考えた。

そこで、Pakkang 氏は EDLC 作製における工程の簡素化により、HKL に利点を付与しようとした。それは、これまでマット状で得られる ACF を粉砕して、微粉末を電極材料としたが、ACF のマットをそのまま電極として利用する試みである。この結果、エネルギー密度が 91.5 Wh kg⁻¹、パワー密度が 76.2 kW kg⁻¹ と期待をはるかに超える EDLC の作製に成功した。

3. HKL を原料とするセパレータと電極を用いた EDLC の作製

前述した EDLC の作製には、市販のセルロース系セパレータを用いてきた。Pakkang 氏は、セパレータも HKL から調製することを目指し、その材料として HKL から ACF マットを調製する前駆材料である HKL の熱安定化電界紡糸繊維マットを利用することを考えた。この材料の特徴は、細径の電界紡糸繊維の不織布であるために、多孔質なことである。多孔質構造は電解質の移動を容易にするため、セパレータに要求される重要な性質である。このマットを用いて EDLC を組み立てたが、電極とマットとの密なる接触を考慮して、HKL-ACF を粉末化して調製した電極を用いた。その結果、114.3 F g⁻¹ の静電容量、48.6 Wh kg⁻¹ のエネルギー密度、178.4 kW kg⁻¹ のパワー密度を示す EDLC の作製に成功した。このことは、従来から有機物質で調製されてきた EDLC の構成部材を、全て HKL で代替できたことを意味している。

これらの成果は、木材から単離したリグニン、特に、世界的に主流な化学パルプ化の副産物として回収可能な広葉樹クラフトリグニンから EDLC の主要な部材が開発できたことは、リグニンの新規利用用途の拡大につながり、さらに、高性能蓄電デバイスの製造は、再生可能エネルギーに基づく資源循環型社会の構築にも寄与することが期待できる。

よって、審査員一同は、Nuttthira Pakkang 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。