



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〔論文内容及び審査の要旨〕
Author(s)	平良, 尚梧
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(農学)
Dissertation Number	甲第14661号
Issue Date	2021-09-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/83272
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	taira_shogo_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称： 博 士（農学）

氏名 平 良 尚 梧

学 位 論 文 題 名

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

持続可能な社会の実現のためには、カーボンニュートラルな木材のマテリアル利用が重要である。特に、燃料としてしか利用されていない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が喫緊の課題となっている。そこで、本研究では、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を目的とした。EDLC は、高出力・長寿命の蓄電デバイスで、電極、セパレータ、電解液から構成される。リグニン由来の EDLC 用電極は既に報告があるため、セパレータもリグニン由来の材料とすることが出来れば、リグニンのマテリアル利用を加速できると考えた。

EDLC 用セパレータには、電解液耐性、柔軟性、多孔性が求められる。本研究では、これらの要求を満たすフィルムを調製し、EDLC 用セパレータとしての電気化学性能を評価した。さらに、フィルムの力学強度を高めるため、TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) を添加したフィルムの調製も行った。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) の調製を行い、Ac-CNF を用いたフィルムの力学強度改善についても検討した。

EDLC 用セパレータとしてのリグニンフィルムの調製

本研究では、PEG リグニン (PEGL) を原料として用いた。PEGL は、スギチップからポリエチレングリコール (PEG) を用いたオルガノソルブパルプ化で得られるリグニンである。磯崎ら (2014) が報告した、PEGL と無水マレイン酸 (MA) の二成分系からなるフィルムは、電解液耐性を示したものの、柔軟性に乏しく、セパレータとしては機能しなかった。そこで、本研究では、第三の成分を添加することで、柔軟なフィルムの調製を試みた。種々検討の結果、分子量 500kDa の PEG が適した添加材料であることが判明した。そこで、重量比で $\text{PEGL/PEG 500kDa/MA} = 41.5/30/28.5$ の三成分混合物を、ホットプレスによる溶融重縮合に供することで、最大伸びが 94.1%を示す、折り紙が可能なほど柔軟なリグニンフィルムの調製に成功した。

さらに、このフィルムから未反応物をアセトンで洗浄して取り除くという簡単な操作で、フィルムが多孔性となり、このフィルムを組み込んだ EDLC は、市販のセルロースセパレータと同等

の高い比静電容量値と低い抵抗値を示した。したがって、この三成分系リグニンフィルムはセパレータとして有効であることが分かった。しかし、柔軟性を追求した結果、フィルムの力学強度が低いという欠点も明らかになった。

三成分系リグニンフィルムの TOCN による強度改善

前述のフィルムの強度改善のために、TOCN の添加を試みた。TOCN は水分散液の状態なので、PEGL と PEG を TOCN と共に水中で攪拌混合して凍結乾燥に供し、得られた混合粉末を MA と共にホットプレスするというフィルム調製法の改良を行った。三成分混合物に対し 1 wt% の TOCN を添加して得られた四成分系フィルムは、柔軟性を維持しつつ破断時の引張強度が顕著に向上し、歪みエネルギー密度は 3 倍となった。この四成分系フィルムを組み込んだ EDLC は、三成分系フィルムの EDLC よりも高い静電容量値を示したが、抵抗値が高いという問題が残った。この問題点は、NaCl 添加による更なる多孔質化で解消できた。

Ac-CNF の調製とリグニンフィルムへの混合

補強対象のフィルムには疎水性のリグニン原料が含まれるため、疎水性の CNF を用いることで補強効果が高まると期待された。そこで、新たな疎水性 CNF の調製法の開発から検討した。ここでは、天然セルロースの結晶構造を反映した疎水化法の開発を目的に、不均一系アセチル化を行った。サルファイトパルプの不均一系アセチル化、さらに解繊処理で、繊維径が約 10 nm の Ac-CNF が得られたが、熱安定性が乏しかった。これは、アセチル化の触媒として用いた硫酸が、硫酸エステル基として導入されたことが原因である。そこで、硫酸エステル基の特性を生かしつつ、この問題点を解決する調製工程を検討した。その結果、原料を繊維長の短いセルロース粉末に替え、不均一系アセチル化、解繊処理、そして脱硫酸エステル化という工程により、CNF 化効率が高く、かつ熱安定性に富む Ac-CNF の調製に成功した。また、この Ac-CNF の水分散液を濃縮乾固するだけで、高い光透過性を示す無色のシートが得られた。これは、水に不溶な Ac-CNF の不織布といえるので、偶然にも、疎水化された「透明な紙」が単純な工程で調製できたことになる。

TOCN と同様に、Ac-CNF を水系でフィルム原料と混合すると、三成分系リグニンフィルムの力学特性、特に、歪みエネルギー密度が向上した。しかし、TOCN と比較すると、その補強効果は乏しかった。これは、親水性の PEG が存在するフィルム中では Ac-CNF が十分に分散していないことに起因すると思われ、補強するフィルム成分の組成を考慮する必要性が示された。

結論

本研究では、EDLC 用セパレータとして有望なリグニンフィルムを調製した。さらに、TOCN の添加により、フィルムの力学強度の改善に成功した。一方、混和性の向上を目的に、新規な疎水化 CNF の調製法を開発したが、TOCN の補強効果には及ばなかった。しかし偶然にも、「透明な紙」が、疎水化 CNF から調製できることを見出した。「透明な紙」は、ディスプレイの基板材料として注視されており、本研究の疎水性を有する紙は、今後の利用が期待できる。

以上より、本研究は、木質バイオマス成分のリグニンおよびセルロースの新規用途の開拓に貢献し、資源循環型、持続可能な社会の構築に寄与すると思われる。