HOKKAIDO UNIVERSITY

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_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　平 良　尚 梧

審査担当者　主 査　教 授　浦木 康光
副 査　教 授　玉井 裕
副 査　講 師　重冨 顕吾

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

本学位論文は、和文 93 頁、図 49、表 6、4 章からなり、参考論文 3 編が付されている。

資源循環型持続可能な社会の実現のためには、再生可能エネルギーに基づく安定な電力供給システムと、カーボンニュートラルなバイオマス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、蓄電デバイス材料に変換することは、持続社会構築にも意義深い。蓄電デバイスとして、高いエネルギー密度を持つ二次電池と、高いエネルギー密度をもつキャパシタは相補的に利用される代表例であり、特に、半永久的な充放電が可能な電気二重層キャパシタ (EDLC) は次世代蓄電デバイスとして、注目されている。EDLC は、主に、電極、セパレータ、電解液から構成されており、これまでリグニン由来の EDLC 用電極の開発に関する報告は多数あるが、セパレータに関する報告は乏しい。

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、木材から単離したリグニンを原料に調製し、EDLC 用セパレータとしての性能を評価した。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。

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

この研究の原料は、ポリエチレングリコール (PEG) を蒸解溶媒とするスギのオルガノソルブパルプ化で得られる PEG リグニン (PEGL)である。既に、PEGL と無水マレイン酸 (MA) の二成分系からなるポリエステルフィルムは、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、第三の成分として分子量 500kDa の PEG を添加した混合物を、ホットプレスを用いた溶融重縮合に供することで、折り紙が可能なほど柔軟で、引張試験における最大伸びが 94.1%に達するリグニンフィルムの調製に成功した。

このフィルムをアセトンで洗浄するだけでフィルムが多孔性となり、このフィルムをセパレータとして組み込んだ EDLC は、市販のセルロース系セパレータと同等の性能を示した。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。

2. 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 と共に水中で撹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された。

3. Ac-CNF の調製とリグニンフィルムへの混合

ポリエステルフィルムは疎水性であることから、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 の調製法を開発するところから研究が始められた。CNF の特徴は、天然セルロースの結晶構造を維持していることなので、疎水化 CNF でもこの特徴を保持させるために、不均一系アセチル化を行った。調製条件を種々検討した結果、原料に繊維長の短いセルロース粉末を用い、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、解繊効率が高く、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。透明なセルロースシートはディスプレイ材料として注目されており、今後の利用が期待される。

しかし、リグニンフィルムに Ac-CNF を添加しても、TOCN 程の補強効果は得られなかった。PEG と Ac-CNF の混和性に起因すると考えられた。

本研究では、TOCN を添加したリグニンポリエステルフィルムを調製し、EDLC 用セパレータとして有用性を明らかにした。さらに、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、補強効果は乏しかった。しかし、その調製過程で、疎水性の「透明な紙」の発見に至った。これらの成果は、木質バイオマス成分の更なる利活用に加え、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。

よって、審査員一同は、平良尚梧氏が博士（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。