

リグノフェノールのメトキシル基が鉛蓄電池の充放電性能に及ぼす影響

木村 隆之^{a,*}, 船岡 正光^b^a 新神戸電機(株)電池研究開発センタ (〒 518-0493 三重県名張市八幡 1300-15)^b 三重大学大学院生物資源学研究所 (〒 514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577)

Effects of Methoxyl Groups in Lignophenols on Charge and Discharge Performance of Lead-Acid Batteries

Takayuki KIMURA^{a,*} and Masamitsu FUNAOKA^b^aAdvanced Battery Development Center, Shin-kobe Electric Machinery Co., Ltd. (1300-15, Yabata, Nabari, Mie 518-0493, Japan)^bGraduate School/Facility of Bioresources, Mie University (1577, Kurimamachiya, Tsu, Mie 514-8507, Japan)

Received September 18, 2010 ; Accepted November 30, 2010

Lignophenols as the additive for the negative active materials of lead-acid batteries were synthesized, by use of the phase-separation system, as the controlled molecular structures from native lignins based on the softwood (*chamaecyparis obtuse*) and the hardwood (*fagus crenata*). The relationship between molecular structures of the prepared lignophenols and the performance of batteries with the addition of the lignophenols to negative active materials has been investigated. The role of aromatic methoxyl groups of the lignophenols on the battery performance has been mainly investigated. Employed batteries were 2 V-3.3 Ah flooded cells consisting of one negative plate and two positive plates. When the methoxyl group contents in the lignophenols increased, the discharge capacity increased but the charge capacity decreased. It was considered that the methoxyl groups of the lignophenols were demethylated in the batteries. The discharge performance was improved because the particle growth and the reaction area of negative active materials were respectively suppressed and increased. Despite the increase in the reaction area, the charge reaction was suppressed. The difference of the effects of the demethylated lignophenols on the discharge and the charge performance was thought to be due to the behavior of the adsorption of the demethylated lignophenols on mainly lead ion.

Key Words : Lead-Acid Battery, Lignophenol, Methoxyl Group, Charge and Discharge

1 緒 言

鉛蓄電池は安価で信頼性および安全性が高いことから、自動車用やバックアップ用電池などとして実社会において幅広く利用されている。近年、環境対応車 (EV, HEV など) や自然エネルギーの蓄電デバイスなど環境問題に対応した様々な蓄電池の新しい用途開発が積極的に進められている^{1,2)}。そのためより高い性能の蓄電池が望まれている。

鉛蓄電池の場合、高率放電や充電性能は、主に負極の影響を大きく受けるので、鉛蓄電池の負極の各特性を向上させるために、従来から芳香族高分子材料であるリグニン系化合物が負極添加剤として利用されている³⁻¹³⁾。

リグニンは樹木中で生合成され、樹木の主要構成成分の一つである (以下、天然リグニンという)。天然リグニンは三次元ネットワーク構造の高分子であり、樹木の細胞壁において籠状構造を形成するセルロースと分子レベルで絡み合った複合体を形成している。樹木が何千年も立ち続けることや木材として耐久性が高いことは、この複合構造によるところが大きい。

天然リグニンは一般的にフェノール系高分子に分類されて

いるが、フェノール性水酸基量は 10 % 程度である¹⁴⁾。しかし、天然リグニンの生合成¹⁵⁾をたどると、天然リグニンのルーツは芳香族アミノ酸であり、はじめに窒素が離脱した後、芳香環に複数のフェノール性水酸基が付加される。その後、フェノール性水酸基はメトキシル基への変換や重合過程を経てエーテル化し、フェノール性水酸基をアルキルブロックすることで分子は安定化し樹木中で長期間機能する。樹木が生命を終えると天然リグニンは土壤中で長い年月をかけて非常にゆっくりと分解されていく過程で、脱アルキル化酵素の作用によって、芳香核メトキシル基の脱メチル化^{15,16)}やアルキルアリアルエーテル結合の開裂^{15,16)}によりフェノール性水酸基が再生する。このフェノール性水酸基が植物栄養素や微量元素を吸着固定することで、その土壌を肥沃にする働きを長期間持続するなどし、天然リグニンは自然界のサイクルにおいて重要な役割を担っている。

現在鉛蓄電池に使用されるリグニン系化合物には、製紙工業において、木材からセルロース (パルプ) を得ることを目的としたクラフト蒸解法やサルファイト蒸解法などのパルピング工程で、蒸解液に分離されたリグニンの変性物 (クラフ

トリグニン^{4,5,7,8,11,12)}、リグニンスルホン酸^{4,6-13)}など)が主に利用されている(以下、工業リグニンという)。天然リグニンは複雑な分子であるが、パルピング工程において、蒸解液中で高温高压処理を受けるため、天然リグニンの活性な分子構造はランダムに反応し、自己縮合などによりさらに分子構造が多様化、複雑化した工業リグニンに変換される。そのため、構造が不規則かつ複雑化し、鉛蓄電池の負極へのリグニン分子の作用機構を明らかにすることが困難となっている。このことが、リグニン分子の鉛蓄電池の負極に及ぼすメカニズムおよび電池特性を改善する隘路の一つとなっている。

また、これまでに工業リグニン^{4,13)}だけでなく、例えばフェノール系、カテコール系あるいはキノン系化合物などの単量体^{3,6,13)}やカテコールやグアイアコールなどのホルマリン縮合物⁵⁾などが鉛蓄電池の負極に与える影響について報告されている。フェノール性水酸基、メトキシ基、スルホン酸基、カルボキシ基、メチル基あるいはキノン構造などが、負極へ様々な影響を及ぼすことで、主に鉛蓄電池の充放電反応、寿命性能や自己放電に影響することが報告されているが^{3,13)}未だに、これらのリグニン系化合物と鉛蓄電池性能の関係についても不明瞭な部分が残されたままである。この理由は、上記のように複雑化した分子構造を持つ工業リグニンをを用いた実験では、いずれも着目した分子構造および官能基以外の影響があったためと考えられる。例えば、工業リグニン分子中のフェノール性水酸基の含有量に着目しても、負極活物質の微細化効果が認められる場合^{3,4)}と効果が認められない場合⁹⁾があり、異なる報告が見られる。この工業リグニンは強い化学作用を受けるパルピング工程を経由して得られたため、任意の分子構造や官能基だけをコントロールするような改良も困難である。

リグニンの分子構造を制御する技術としては相分離系変換システム(付記I参照)があるが^{17,18)}、この技術は、木材の天然リグニンをリグノフェノールという各種特性を有する新たな機能性リグニン素材(付記II参照)に誘導することにより、リグニンの分子構造を制御することができる。この技術を適用して得られた鉛蓄電池の負極添加剤を用いれば、リグニンの鉛蓄電池の負極への影響およびメカニズムをより詳細に検討できると考えた。

本報告では、フェノール性水酸基を内在している芳香核官能基で、かつリグニン分子の特徴でもあるメトキシ基に着目し、鉛蓄電池の負極添加剤としてメトキシ基量をコントロールしたリグノフェノールを合成し、主にメトキシ基が鉛蓄電池の負極に及ぼす影響について検討した。

2 実験

2.1 鉛蓄電池用添加剤のリグノフェノール合成

相分離系反応システム(付記I参照)において、原料は超遠心粉碎機(ZM100: Retsch製)により40メッシュ以下まで粉碎した針葉樹(ヒノキ: *Chamaecyparis obtusa*)および広葉樹(ブナ: *Fagus crenata*)の木粉を用いた。この木粉をエタノール/ベンゼン=1/2(体積比)の溶媒によりソックスレー抽出器を用い48時間脱脂処理した。そして、相分離系変換システム用のフェノール系化合物には、2,6-ジメトキシフェノール/2,6-ジメチルフェノールをそれぞれ10/0、7/3、5/5、3/7、0/10(モル比)で混合したものを、また酸には72 wt %硫酸水溶液を用いた。次に反応温度30℃で相分離系

変換システムの2段法のProcess I¹⁸⁾を採用し供試リグノフェノールを合成した。

2,6-ジメトキシフェノールと2,6-ジメチルフェノールを所定の混合モル比で、リグニンの基本構造単位であるフェニルプロパン単位(C₉)あたり3 mol 倍量のフェノール系化合物をアセトンに溶解させた。この溶液を脱脂木粉に加え24時間リグニンを溶媒和させた後、アセトンを完全に留去し、フェノール系化合物を収着させた木粉を得た。次に72 wt %硫酸を加え60分間激しく攪拌しながら反応させた。その後、フェノール/ベンゼン=7/3(体積比)の混合液を加えて攪拌し、リグノフェノールを抽出した。攪拌を停止し、比重が軽く上層となるリグノフェノール可溶区分を冷却攪拌下でのジエチルエーテルに滴下し、不溶区分となったリグノフェノールを得た。そして以下の精製工程を経た。リグノフェノールにアセトンを加えて攪拌しリグノフェノールを抽出、アセトン可溶区分を分離、減圧濃縮後、再度冷却攪拌下でジエチルエーテルに滴下した。不溶区分となったリグノフェノールを回収し、ジエチルエーテルで3回洗浄した。最後は溶媒留去後、五酸化二リン入りデシケーターで減圧乾燥させて供試リグノフェノールを得た。

本報告において、供試リグノフェノールを特定する場合、樹種の差は、針葉樹および広葉樹リグノフェノールと表記し、相分離系変換システムで用いたフェノール系化合物の2,6-ジメトキシフェノールと2,6-ジメチルフェノールの混合比をリグノフェノールの後に括弧で記載した(例: 針葉樹から2,6-ジメトキシフェノール/2,6-ジメチルフェノールの混合モル比7/3で誘導したリグノフェノール→針葉樹リグノフェノール(7/3))。さらに「メトキシ基」とは、芳香核官能基としてのR-OCH₃を示し、「メチル基」とは芳香核官能基のR-CH₃を示すこととした。

2.2 供試リグノフェノールの分析方法

供試リグノフェノールに導入されたフェノール系化合物の量は、NMR(フーリエ変換核磁気共鳴装置ALPHA JNM-500: 日本電子製)にて、重ピリジン(CEA-フランス原子力庁, min. 99.5 atm % D)/重クロロホルム(CEA-フランス原子力庁, min. 99.5 atm % D+テトラメチルシラン0.03%含有)=1/3(体積比)を溶媒に用いて測定した¹H-NMRスペクトルから算出した。*p*-ニトロベンズアルデヒドを内部標準物質とし、フェノール系化合物の芳香核メトキシ基および芳香核メチル基に由来するプロトンシグナルの増量から導入されたフェノール系化合物の量を算出した。このとき、芳香核メトキシ基のプロトンシグナルは、導入された2,6-ジメトキシフェノール以外に、天然リグニン分子のメトキシ基やメトキシ基以外のプロトンシグナルも重複する。このため、測定した広葉樹リグノフェノールあるいは針葉樹リグノフェノールの芳香核メトキシ基のプロトンシグナルから、相分離変換システムに用いたフェノール系化合物に2,6-ジメトキシフェノールが混合されていない針葉樹リグノフェノール(0/10)あるいは広葉樹リグノフェノール(0/10)の同シグナルをそれぞれ減じて、導入された2,6-ジメトキシフェノール量を算出した。

平均分子量および分散比は、GPC(ゲル浸透クロマトグラフLC-10: 島津製作所製, カラム: KF804, KF803, KF802, KF801)にて、テトラヒドロフランを溶媒に用いて測定したクロマトグラフから算出した。検量線はポリスチレンを用い

て作成した。

メトキシル基は、供試リグノフェノールのメトキシル基にヨウ化水素酸を反応させて、モレキュラーシーブ 13X（キシダ化学、有機元素分析用）を充填した吸収管に発生するヨウ化メチルを吸着させ、重量法から定量した。

供試リグノフェノールと工業リグニンであるリグニンスルホン酸塩（パニレックス N：日本製紙製）のフェノール性水酸基や共役二重結合の違いを確認するために、UV（紫外線分光分析 V-560：日本分光製）にて、UV スペクトルおよび ΔE_i スペクトルを測定した。測定溶液は、供試リグノフェノールおよびリグニンスルホン酸塩が 12 mg/l となるように、水 / ジオキサン = 1/1（体積比）溶媒として、0.1N-NaOH のアルカリ溶液と 0.1N-HCl の酸溶液を調整した。また UV スペクトルは酸溶液を用い、 ΔE_i スペクトルはアルカリおよび酸溶液を用いて測定した。

2.3 評価電池作製

電池評価に使用した鉛蓄電池の負極の未化成板は、活物質の原料となる酸化鉛と金属鉛からなる鉛粉 $\text{PbO/Pb} = 0.75/0.25$ （重量比）に添加剤を加え、脱イオン水と 35 wt % 硫酸を加えて練合し、さらに添加剤として供試リグノフェノールを鉛粉に対して 0.2 wt %，硫酸バリウムを 0.15 wt % を加え、練合して得られたペーストを鉛 - 0.2 wt % スズ - 0.1 wt % カルシウムからなる合金格子体に充填したものを、40 °C，湿度 95 % 雰囲気中で 24 時間熟成し、その後 60 °C で乾燥し作製した。

対極となる正極の未化成板は、活物質の原料となる酸化鉛と金属鉛からなる鉛粉 $\text{PbO/Pb} = 0.75/0.25$ （重量比）に、脱イオン水と 35 wt % 硫酸を加えて練合し、練合して得られたペーストを鉛 - 1.0 wt % スズ - 0.06 wt % カルシウムからなる合金格子体に充填したものを、40 °C，湿度 95 % 雰囲気中で 48 時間熟成し、その後 60 °C で乾燥し作製した。

正極と負極の未化成板を 28 wt % 硫酸中で、化成理論電気量に対して正極あたり 250 %，負極あたり 320 %，20 時間、40 °C で化成した。化成後の極板は水洗し、窒素ガス雰囲気中で 60 °C，16 時間乾燥させた。化成した負極 1 枚と正極 2 枚を用いて、電解液として 40 wt % の硫酸を過剰に注液して、負極支配で 3.3 Ah 相当（5 時間率容量）の液式試験電池を作製した。

2.4 電池試験条件と負極活物質の評価条件

放電容量は、5.25 A（1.6 CA 相当）の定電流放電で、終止電圧 1.3 V まで放電し測定した。回復充電は放電容量の 120 % 容量を 16 時間で定電流充電した。充電試験は、放電深度が約 27 % から、すなわち 5.25 A，10 分間放電後に、0.18 A（0.05 CA 相当）で定電流充電した。充電試験における放電容量に対する電池電圧が 2.4 V 到達時点での充電容量から充電効率を算出した。いずれも 25 °C 雰囲気中で測定した。

負極活物質の比表面積は、自動表面積測定装置（ASA-2000：柴田科学器機工業製、BET1 点法）により測定した。活物質の粒子の形態は、SEM（走査型電子顕微鏡 S-3500N：日立製作所製、加速電圧 5 kV）により観察した。

3 結果と考察

3.1 供試リグノフェノールの分子の特徴

3.1.1 フェノール系化合物の導入量とメトキシル基量

Fig. 1 および 2 に、それぞれ針葉樹および広葉樹リグ

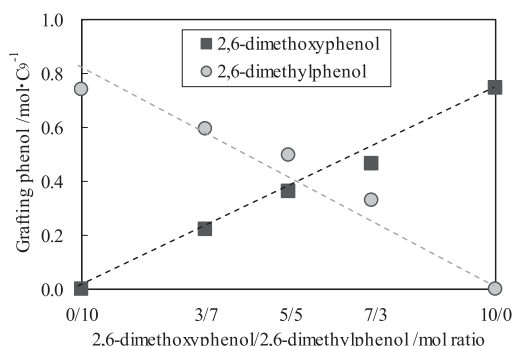


Fig. 1 Grafted 2,6-dimethoxyphenol and 2,6-dimethylphenol in softwood lignophenols.

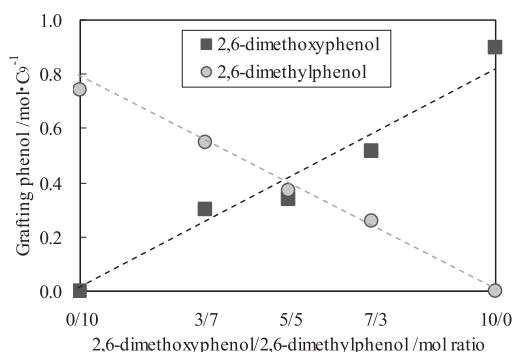


Fig. 2 Grafted 2,6-dimethoxyphenol and 2,6-dimethylphenol in hardwood lignophenols.

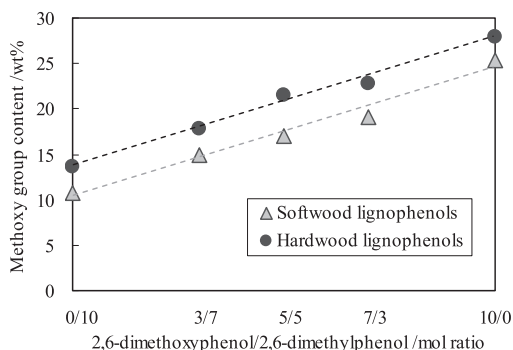


Fig. 3 Methoxyl group content in used lignophenols.

ノフェノールに導入されたフェノール系化合物量を示す。導入量はフェニルプロパン単位 (C_9) に対するフェノール系化合物のモル数で表記 ($\text{mol} \cdot \text{C}_9^{-1}$) した。

2,6-ジメトキシフェノールと 2,6-ジメチルフェノールの場合にはどちらもフェノールの 2,6 位置換体であり、導入の際に結合すると考えられるフェノール性水酸基のパラ位に立体的障害がほとんど無いことから、供試リグノフェノールへの 2 種のフェノール系化合物の導入頻度は相分離反応系中のフェノール系化合物の存在頻度すなわち、2 種のフェノール系化合物の混合モル比に近づいたと考えられた。

Fig. 3 に針葉樹および広葉樹リグノフェノールに含まれるメトキシル基量を示す。相分離系変換システムにおいて用いたフェノール系化合物の 2,6-ジメトキシフェノールの混合比が多いほどメトキシル基量が増加している。全体的に広葉樹

リグノフェノールは針葉樹リグノフェノールよりもメトキシ基量が多かった。これは、針葉樹の天然リグニンにはメトキシ基を一つ持ったグアイアシルプロパン構造のみで形成されているのに対して、広葉樹の天然リグニンはメトキシ基を二つ持ったシリングルプロパン構造も含まれているため、広葉樹の天然リグニンが持っているメトキシ基の量が多い(付記II参照)ことに起因している。

また、針葉樹および広葉樹リグノフェノールに含まれるメチル基は、天然リグニン由来のものではなく、メトキシ基量をコントロールするために用いた2,6-ジメチルフェノールの導入によるものだけに限定される。

3.1.2 平均分子量 Table 1に供試リグノフェノールの平均分子量および分散比を示す。同じ樹種から得られたリグノフェノールは導入されたフェノール系化合物の種類にかかわらずそれぞれ近い平均分子量、分散度を示した。針葉樹リグノフェノールの数平均分子量は3000～4000、重量平均分子量は8000～10000で、広葉樹リグノフェノールの数平均分子量は2000～3000、重量平均分子量は3000～5000であり、針葉樹リグノフェノールは広葉樹リグノフェノールと比較して約2倍の分子量を有していた。この違いは、両者のリグノフェノールの母体である天然リグニンの構造の違いに起因すると考えられる。先にも述べたように、針葉樹の天然リグニンはグアイアシルプロパン構造のみで形成される(付記II参照)ため、芳香核5位での縮合構造を形成しやすい¹⁶⁾。この天然リグニンの分子構造における特徴は、針葉樹および広葉樹のそれぞれを原料としたリグノフェノール

にも反映され、針葉樹リグノフェノールは広葉樹リグノフェノールより芳香核5位での縮合構造を多く有することが一つの理由となり高分子量となる。

3.1.3 フェノール性水酸基および共役二重結合

Fig. 4に針葉樹リグノフェノール(5/5)とリグニンスルホン酸塩のUVスペクトルおよび ΔE_i スペクトルを示す。針葉樹リグノフェノール(5/5)のUVおよび ΔE_i スペクトルは、それぞれ280 nmおよび300 nm付近の吸収ピークがシャープであり、エーテル化されていない水酸基が、リグニンスルホン酸塩と比べて多いことが確認できた。リグニンスルホン酸塩に見られるようなさらに長波長側でのショルダーやピークは確認されなかったため、側鎖に針葉樹リグノフェノール(5/5)は共役カルボニルやスチルベン型のような共役構造を持たないことがわかった。

Fig. 5に針葉樹リグノフェノール(5/5)とリグニンスルホン酸塩の粉末における色調の違いを示す。黒色に近い深色のリグニンスルホン酸塩に対して、針葉樹リグノフェノール(5/5)は、明らかに淡色であり、共役構造をほとんど持たないことが色調だけでも確認できる。全ての供試リグノフェノールはFig. 4および5に示した針葉樹リグノフェノール(5/5)と同様の性質を示した。また供試リグノフェノールは、工業リグニンとは異なりスルホン基などの強力な親水性基を持たないため、水溶性を示さないことも特徴である。

以上のことから、相分離系変換システムにおいてフェノール系化合物やその混合比を選定することで、工業リグニンとは異なり、自己縮合による分子量のばらつきや、共役構造を持たない、メトキシ基の量をコントロールした供試リグノフェノールを得ることができた。Fig. 6に供試リグノフェノールの分子モデルを示す。

3.2 供試リグノフェノールを添加した鉛蓄電池の評価

3.2.1 放電性能 Fig. 7に供試リグノフェノールを添加した負極板を用いた試験電池の放電容量を示す。針葉樹および広葉樹リグノフェノールにかかわらず、メトキシ

Table 1 Average molecular weights of used lignophenols.

Sample name	Mn	Mw	Mw/Mn
SLP* (0/10)	3400	8370	2.46
SLP* (3/7)	3320	8650	2.61
SLP* (5/5)	3100	8620	2.78
SLP* (7/3)	3080	9970	3.23
SLP* (10/0)	3030	7720	2.55
HLP** (0/10)	3110	4970	1.60
HLP** (3/7)	2630	4200	1.59
HLP** (5/5)	2340	3460	1.48
HLP** (7/3)	2240	3530	1.58
HLP** (100)	2970	4250	1.43

*SLP: Softwood lignophenol, **HLP: Hardwood lignophenol

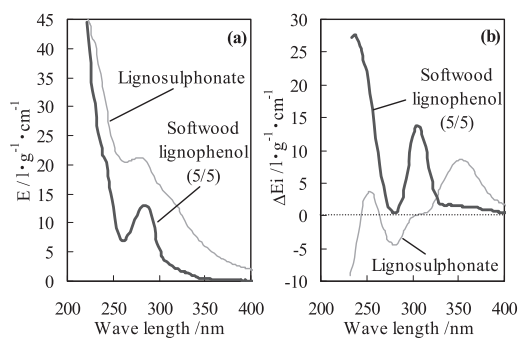


Fig. 4 (a) UV spectra and (b) ΔE_i spectra of softwood lignophenol (5/5) and lignosulphonate.

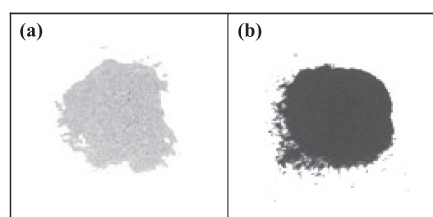


Fig. 5 Difference of color tone of (a) softwood lignophenol (5/5) and (b) lignosulphonate.

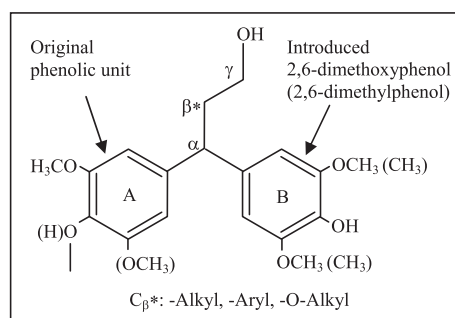


Fig. 6 Molecular model of used lignophenol unit.

基が多いほど放電容量が増大する傾向であった。また、Fig. 8に負極活物質のSEM観察の結果を示す。メトキシル基が多い広葉樹リグノフェノール (10/0) を添加した負極活物質は、メトキシル基が少ない広葉樹リグノフェノール (0/10) を添加した場合と比べて、活物質粒子が明らかに細かいことが確認できた。そして、Fig. 9に供試リグノフェノールのメトキシル基量と鉛蓄電池の負極活物質の比表面積の関係を示す。メトキシル基量が多いほど活物質比表面積が増大する傾向にあった。同様の実験値として、リグノフェノールを添加しない場合の放電容量は1.2 Ahで、活物質の比表面積は $0.27 \text{ m}^2/\text{g}$ であった¹⁹⁾。そのためFig. 7および9に示すように、供試リグノフェノールはいずれも負極添加剤として放電容量向上の効果があったといえる。また、リグニン分子による活物質の微細化などの活物質粒子の形状に対する影響はすでに知られているが^{4,6,8)}、工業リグニンのようにスルホン基などの親水性官能基がなく、側鎖に共役二重結合がなくても、本検討からリグノフェノールのメトキシル基量あるいはジメトキシフェノール核が多いほど、活物質の粒子が細かく、活物質比表面積が大きくなり、放電容量が向上することを明確にすることができた。

そして針葉樹と広葉樹の違いでは、Fig. 7および9に示すように、全体的に針葉樹リグノフェノールのほうが、放電容量が小さく活物質の比表面積も小さい傾向にあった。これは先に述べたように、針葉樹の天然リグニンは広葉樹のそれに比べて、芳香核5位での縮合構造をより多く有するため、複雑な分子構造で分子量も大きいことから、分子自体の反応性が低く、活物質との作用効果が抑制され、活物質の比表面積

が低下したと考えられる。

さらに、Fig. 7に示すように、メトキシル基が多い領域で放電容量が頭打ちになっている傾向も見られた。またFig. 9に示すように、負極の比表面積も同様にメトキシル基量が多い領域で頭打ちになる傾向であった。これらの飽和挙動は、メトキシル基自体の分子が大きいいため、メトキシル基を過剰に配置すると分子の立体障害によって活物質との接触が抑制されたためと推察される。Fig. 1および2に示すように、メトキシル基が多い供試リグノフェノールはメチル基が少ないため、放電性能の向上は、メチル基が少ない効果とも考えられる。しかし、リグノフェノール無添加ではメチル基は存在しないにもかかわらず放電容量が明らかに低い¹⁹⁾。したがって、放電性能はメチル基の影響により向上したのではなく、メトキシル基の影響により向上したと考えられる。

3. 2. 2 充電性能 Fig. 10および11にそれぞれ針葉樹および広葉樹リグノフェノールを用いた試験電池の定電流充電試験の充電曲線を示す。充電の進行に伴って、負極の充電反応よりも水素ガス発生反応が優先して起こる状態になると電池の電圧が上昇する。電圧が上昇するまでの充電容量が大きいほど充電性能が優れていると判断できる。供試リグノフェノールは、針葉樹および広葉樹にかかわらず、メトキシル基が多い針葉樹リグノフェノール (10/0) および広葉樹リグノフェノール (10/0) は、充電容量が少ない時点で電圧が上昇するが、メトキシル基が少ない針葉樹リグノフェノール (0/10) および広葉樹リグノフェノール (0/10) は、充電容量がより大きくなってから電圧が上昇した。また、メトキ

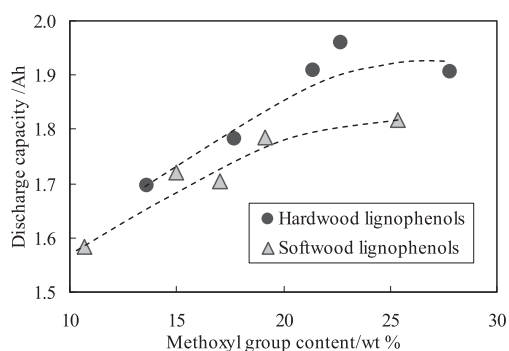


Fig. 7 Relationship between discharge capacity and methoxyl group content in test lignophenols.

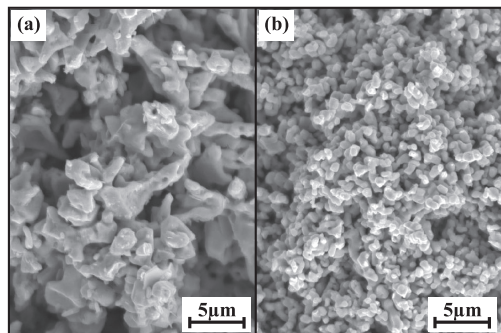


Fig. 8 SEM images of negative active material with (a) hardwood lignophenol (0/10), (b) hardwood lignophenol (10/0).

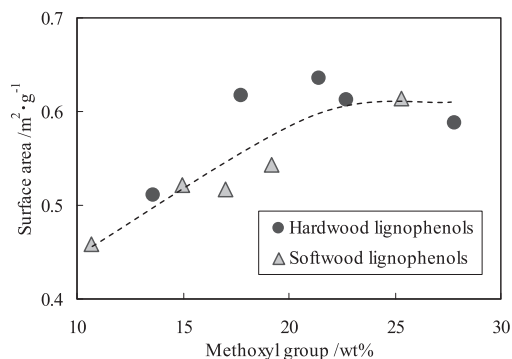


Fig. 9 Relationship between the surface area of the active materials added used lignophenols and methoxyl group content in used lignophenols.

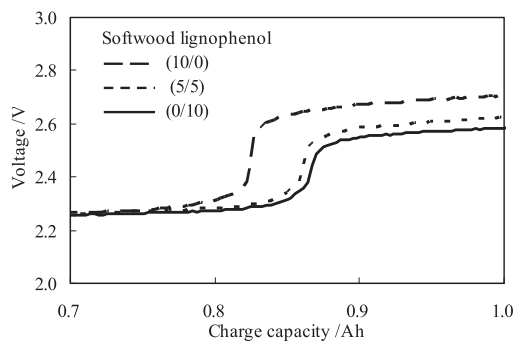


Fig. 10 Charge performance of batteries involving softwood lignophenol (10/0), (5/5) and (0/10).

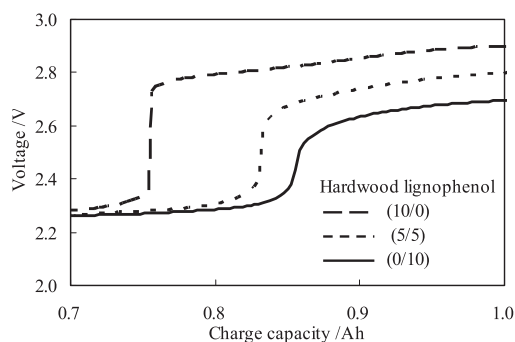


Fig. 11 Charge performance of batteries involving hardwood lignophenol (10/0), (5/5) and (0/10).

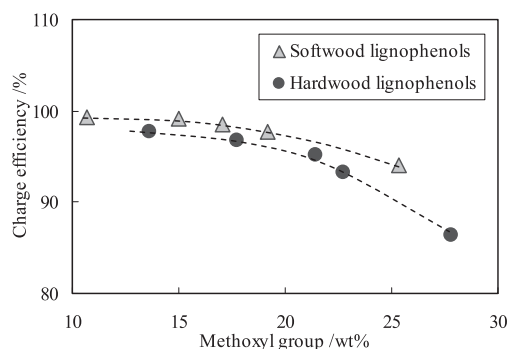


Fig. 12 Relationship between charge efficiency and methoxyl group content in used lignophenols.

シル基が多い針葉樹リグノフェノール (10/0) および広葉樹リグノフェノール (10/0) は水素ガス発生後の充電電圧が高いことが確認された。定電流充電におけるこの現象から、メトキシ基の多いリグノフェノールを添加した活物質の還元反応が抑制されたと考えられ、水素ガス発生反応で電流を補うために負極電位がより卑になり、電池電圧が上昇したことがわかる。

針葉樹と広葉樹を比べると、Fig. 10 と 11 の比較から、全体的に針葉樹リグノフェノールのほうが電圧上昇までの充電容量が大きいため、充電性能が優れているといえる。さらに、Fig. 12 にメトキシ基量と充電効率の関係を示した。メトキシ基量に対する充電効率は、針葉樹および広葉樹リグノフェノール共に同様の相関を示している。

Fig. 10～12 に示すように、本報告においてはじめて相分離系反応システムを用いてメトキシ基量をコントロールした供試リグノフェノールを適用したことによって、メトキシ基の充電反応に及ぼす影響を確認することができたと考えられる。メトキシ基量は放電性能と充電性能に対して逆の効果を示し、メトキシ基が少ないほど充電性能が向上することがわかった。

3.3 メトキシ基の作用

これまでの報告からすると、リグニン化合物による放電性能の向上は鉛活物質への吸着作用とする説が多く、有力である^{4,5,10-12)}。さらにフェノール性水酸基あるいは多価フェノールが負極の放電性能向上に効果的であるという報告も多い³⁻⁶⁾。特に林らは、多価フェノールであるカテコール等を添加剤に用いた場合に、工業リグニンを添加剤として利用した場合の

ように放電性能向上や活物質粒子の微細化の作用があるという点から、メトキシ基の脱メチル化により生じるフェノール性水酸基による吸着作用であると考察している^{4,5)}。本報告ではメトキシ基量が多いほど鉛蓄電池の負極活物質の粒子が細かく、反応面積が増大することで放電性能が向上することが示された。

ここで、広葉樹リグニンのシリングルプロパン構造のように二つ付いているメトキシ基のうち一つは比較的脱メチル化しやすいため¹⁶⁾、相分離系変換システムによってリグニン分子に導入された2,6-ジメトキシフェノールのメトキシ基も同様に脱メチル化し、フェノール性水酸基になると考えられる。さらに、相分離系変換システムに用いるフェノール系化合物をカテコールとして誘導したリグノフェノール (リグノカテコール) は鉛イオンとの吸着作用が高いとの報告もある²⁰⁾。そして Fig. 7～9 に示すようにジメトキシフェノール核を多く導入し、メトキシ基が多く備わったリグノフェノール、あるいは針葉樹リグノフェノールよりも広葉樹リグノフェノールを添加した場合に、活物質粒子が細かく電極面積が増大し、放電容量が大きいたことが示されている。

これらのことから、リグニン分子のメトキシ基は、鉛蓄電池の負極中において、脱メチル化することによりフェノール性水酸基となり、鉛活物質に吸着すると推察される。そして吸着したリグニン分子が鉛粒子の結晶成長や粒子の凝集の障害物となり、鉛の結晶核の生成密度が上がり、細かな活物質が形成され比表面積が大きくなるため放電容量が向上したと考えられる。本報告によってメトキシ基量をコントロールしたリグノフェノールを適用できたことによって、林らの推察^{4,5)}を裏付ける結果が得られたことに加えて、メトキシ基の放電容量への効果作用を明確にすることができたと考えられる。

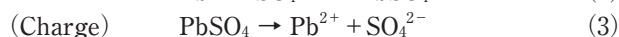
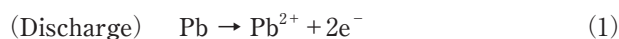
また、Francia らは、工業リグニンの親水性基である主にスルホン基は水溶液電解液になじみ、そのためリグニン分子の芳香核有機分子部分は逆に活物質 (鉛イオン) に吸着しやすくなるという、工業リグニンの界面活性効果による働きがあると考察している^{11,12)}。本報告における供試リグノフェノールは、スルホン基を備えておらず、水溶性も持たない。しかし、メトキシ基量の違いにおいて、負極活物質粒子への作用や放電性能への影響が確認できたことから、本報告におけるフェノール性水酸基の影響は結果としてスルホン酸基の鉛蓄電池特性に及ぼす影響と類似している。すなわち、スルホン酸基に見られる界面活性効果がなくても鉛活物質へのフェノール性水酸基による吸着作用があることが示唆された。

Pavlov らは、メトキシ基が多い場合、低温の出力特性が低下する傾向を示し、初期放電容量についてはメトキシ基の影響が不明瞭となっており特筆していない^{7,8)}。Pavlov らの報告は、本報告と比べてメトキシ基量および範囲が8～12 wt%と少なく狭い。さらに工業リグニンを使用しているためメトキシ基以外の分子構造や官能基の影響が含まれる。したがって、メトキシ基の電池特性への影響を論じるには不確定な要因が多かったのではないかと推察される。

また、リグニン化合物は放電性能に関わる寿命性能に効果があるとされている^{3,6,19)}。冒頭で述べたように、天然リグニン分子は、自然界における分解速度は非常に遅く、潜在的にフェノール性水酸基を持っている。すなわち、リグニンはメトキシ基の脱メチル化だけでなく、リグニン分子の主鎖と

なる C_{β} -アリアルエーテル結合¹⁴⁾が切断されることでも、フェノール性水酸基が徐々に再生されるといわれている^{15,16)}。そして、本報告で前述したように、放電性能に対してフェノール性水酸基の効果が大きいと考えられる。したがって、リグニン分子を鉛蓄電池の添加剤に用いると、活性となったフェノール性水酸基により徐々に吸着作用を発現することができると推察される。リグニン添加により、放電に関わる寿命性能が向上する要因もこのようなリグニンの特徴が反映された結果と思われる。

しかしながら、リグノフェノールの影響は充電性能と放電性能に対して逆の結果となった。リグノフェノールにメトキシ基量が多い場合、活物質の反応面積は大きくなり、放電容量は大きくなったが、充電反応の場合は充電反応速度の低下が確認された。そのため、反応面積の効果を打ち消す要因として、反応のメカニズムに起因する原因があると考えられる。式 (1, 2) は鉛蓄電池の負極の放電反応式を示し、式 (3, 4) は充電反応式を示す。



反応式では放電反応と充電反応は単なる逆反応で示されるが、充電反応速度の低下は、Fig. 10 および 11 に示すようにメトキシ基が多い場合、水素ガス発生を促進し、式 (4) の電子移動反応速度が遅くなることを意味する。式 (4) の反応速度が遅くなるには、単に式 (4) の鉛イオンの還元反応が遅くなる場合、あるいは先行反応である式 (3) の硫酸鉛の解離反応が遅く、鉛イオンの供給が不十分となり式 (4) の還元反応速度が低下する場合が挙げられる。これらいずれにおいても充電反応速度は小さくなる。そのため、リグニン分子が鉛イオンおよび硫酸鉛に吸着すると、これら式 (3) および (4) の反応に影響があると推察される。

さらに、放電反応は充電反応とは逆に、リグニン分子が鉛イオンあるいは硫酸鉛に吸着しても、電子移動反応が終了した後の吸着であり、電子移動反応の可逆性および非可逆性に依存するが、酸化反応速度への影響は少ないと推察される。したがってメトキシ基が多いほど、Fig. 7 に示すように放電反応は優れ、Fig. 10 ~ 12 に示すように充電反応は抑制されていることがわかる。このため、リグニンは鉛イオンあるいは硫酸鉛に吸着し、放電反応、充電反応の反応メカニズム上充電反応のみに限定された反応速度を抑制する理由を有すると考えられる。この理由は、電子移動反応の出発物質である鉛イオンおよび鉛イオンを生成する先行反応 (3) 式の出発物質である硫酸鉛へリグニンが吸着し、結果として充電反応は反応速度を低下させる。そして、放電反応は直接金属鉛からの電子移動反応であるため、リグニン吸着の対象となる鉛イオンおよび硫酸鉛は放電反応の律速プロセス (1) 式に直接関与していない。このため、放電反応速度は抑制されなかったと考えるのが妥当と思われる。本研究における吸着に関する考察はあくまで定性的で帰納的な推定である。特に鉛活物質への負極添加剤の吸着影響に関し、本報告内容からは吸着の有無そのものの議論が困難である。

Myrvold の報告からは、リグニンスルホン酸の鉛活物質

との吸着性については、どのような官能基による作用かは記されていないが、リグニンスルホン酸は硫酸鉛との反応は非常に遅く、純粋な金属鉛には吸着しないとされている¹⁰⁾。しかし一酸化鉛には速く強く反応し、鉛イオンとも反応し複合体を形成するとの報告がある¹⁰⁾。また、先にも述べたようにカテコールによって誘導したリグノフェノール (リグノカテコール) は鉛イオンとの吸着作用がリグニンスルホン酸と比べても高いとの報告がある²⁰⁾。Francia らのサイクリックボルタンモグラムからは、工業リグニンを加えた場合、無添加に比べて充電電流ピークが卑にシフトし、ブロードになっているため充電反応速度が低下していることが示唆されている^{11,12)}。これらの報告内容と本報告における上記充放電メカニズムへのリグニンの影響評価に関する考察内容とは整合していると考えられる。

なお、以上の検討を通じて、鉛蓄電池におけるリグニンの作用は、天然リグニンの土壤中での作用と類似していると思われる。天然リグニンは土壤中で植物栄養素や微量金属元素を吸着固定する作用を有するが、鉛蓄電池中では鉛活物質への吸着作用である。鉛蓄電池の負極添加剤としてリグニン素材を用いることは、自然界においてリグニンが有する本来の機能の一部が鉛蓄電池内において同様に機能していると思われる。

4 結 論

本研究において、相分離変換システムから、メトキシ基量を任意に制御したリグノフェノールを得ることができた。得られたリグノフェノールを鉛蓄電池の負極添加剤として適用することで、リグニンの特定の分子構造が鉛蓄電池の負極に及ぼす影響、効果を知ることができた。結論を以下に示す。

- (1) 本研究において得られたリグノフェノールは鉛蓄電池の負極添加剤として効果があることがわかった。
- (2) リグニンの複雑な三次元ネットワーク構造や、共役系の構造、スルホン酸基などの親水性基がなくても放電性能が向上することがわかった。
- (3) リグノフェノールのメトキシ基量あるいはジメトキシフェノール核が多いほど、活物質の粒子が細かく、活物質比表面積が大きくなり、放電容量が向上した。
- (4) 放電容量および負極活物質の比表面積は、共にメトキシ基量が多い領域で頭打ちになる傾向があった。これはメトキシ基を過剰に配置することで分子の立体障害によって活物質との接触が抑制されたためと推察した。
- (5) 充電性能はメトキシ基が少ないほど良い傾向であった。メトキシ基が多いほど定電流充電における電圧上昇が速く、充電反応がメトキシ基によって抑制されていると考えられた。
- (6) メトキシ基が脱メチル化し、フェノール性水酸基となることにより、鉛イオンあるいは硫酸鉛に吸着することが考えられ、鉛蓄電池の負極活物質形態および充電反応に影響したと考えられた。

謝 辞

本報告をまとめるにあたり、多くの御討論と適切な御助言をいただきました三重大学大学院 生物資源学研究科の野中寛准教授、同 三亀啓吾特任准教授、同 青柳充特任准教授に

深く感謝いたします。

文 献

- 1) S. Okuma, T. Teratani, and S. Doki, *IEEJ Journal*, **127**, 98 (2007) [in Japanese].
- 2) H. Takabayashi, S. Sano, Y. Hirose, K. Mitani, and Y. Nomura, *Shin-kobe Technical Report*, **18**, 9 (2008) [in Japanese].
- 3) E. J. Ritchie, *Trans. Electrochem. Soc.*, **100**, 53 (1953).
- 4) A. Hayashi and Y. Namura, *Tappi J.*, **21**, 393 (1967) [in Japanese].
- 5) A. Hayashi and K. Kinoshita, *Tappi J.*, **24**, 125 (1970) [in Japanese].
- 6) D. Pavlov, S. Gancheva, and P. Andreev, *J. Power Sources*, **46**, 349 (1993).
- 7) D. Pavlov, B. O. Myrvold, T. Rogachev, and M. Matrakova, *J. Power Sources*, **85**, 79 (2000).
- 8) B. O. Myrvold and D. Pavlov, *J. Power Sources*, **85**, 92 (2000).
- 9) M. Matrakova, T. Rogachev, D. Pavlov, and B. O. Myrvold, *J. Power Sources*, **113**, 345 (2003).
- 10) B. O. Myrvold, *J. Power Sources*, **117**, 187 (2003).
- 11) C. Francia, M. Maja, and P. Spinelli, *J. Power Sources*, **95**, 119 (2001).
- 12) C. Francia, M. Maja, P. Spinelli, F. Saez, B. Martinez, and D. Marin, *J. Power Sources*, **85**, 102 (2000).
- 13) N. Hirai, T. Tanaka, S. Kubo, T. Ikeda, and K. Magara, *J. Power Sources*, **158**, 846 (2006).
- 14) E. Adler, *Wood Sci. Technol.*, **11**, 169 (1977).
- 15) J. Nakano, Ed., *The Chemistry of Lignin*, YUNI Publication Co., Tokyo (1979).
- 16) M. Funaoka, *Bulletin of the Mie University Forests*, **13**, 1 (1984) [in Japanese].
- 17) M. Funaoka and I. Abe, *Tappi J.*, **72**, 145 (1989).
- 18) M. Funaoka, *Polym. Int.*, **47**, 227 (1998).
- 19) T. Kimura, M. Terada, H. Tamura, and M. Funaoka, *Trans. Materials Res. Soc. J.*, **32**, 1091 (2007).
- 20) D. Parajuli, K. Inoue, K. Ohto, T. Oshima, A. Murota, M. Funaoka, and K. Makino, *React. Funct. Polym.*, **62**, 129 (2005).

付 記

付記 I 相分離系変換システム

相分離系変換システムは、天然リグニンと炭水化物の複合体から天然リグニンを规律的に構造変換させ分離する方法である。これは2種の異なる性質の溶媒、すなわち、疎水性の天然リグニンのために疎水性溶媒としてフェノール系化合物を、親水性の炭水化物のために親水性溶媒として例えば硫酸、リン酸などの高濃度酸を用いることで、この分離変換反応を進行させる。はじめに、フェノール系化合物を木粉に加えることで天然リグニンを溶媒和（保護）させた後、酸を加え激しく攪拌すると、天然リグニンと酸は2相の界面における短時間の接触に限られ、天然リグニン分子内に約50%の頻度¹⁴⁾で存在する主要結合（C_β-アリールエーテル）は保持したまま、天然リグニン分子内に約7%の頻度¹⁴⁾で存在するユニット間結合（C_α-アリールエーテル）が選択的に開裂され、天然

リグニンは比較的直鎖状のサブユニット分子に変換される。同時に炭水化物は高濃度の酸によってセルロースの結晶領域まで膨潤し、酸溶液に溶解する。さらに酸を触媒として、Fig. A1に示したように、天然リグニン分子の主に側鎖高活性C_α位にリグニンを保護していたフェノール系化合物が導入され、構造的な不規則性を解消するとともに、導入されたフェノール系化合物の機能を付加するだけでなく、構造および反応性における多様性が減少し、安定なリグノフェノールという機能素材に変換される^{17,18)}。

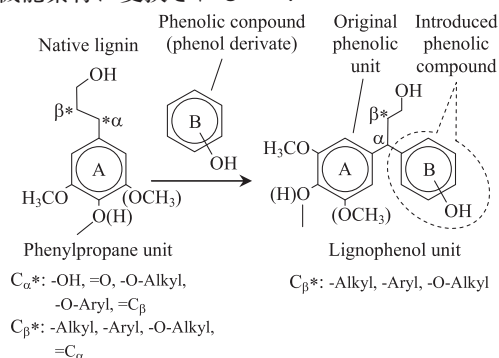


Fig. A1 Structural conversion of native lignin by phenol grafting at C_α-position.

付記 II リグノフェノールの特徴

リグノフェノールは、Fig. A1に示したように、1,1-ビス（アリール）プロパン構造を形成しており、天然リグニン由来のフェノール核（A）と導入されたフェノール系化合物（B）は、C_α位の炭素に対してどちらも対等である。そのためリグノフェノールは、相分離系変換システムに用いるフェノール系化合物を任意に選択することで、分子の活性や官能基の割合など、任意の構造制御が可能となる。そして、天然リグニンの基本単位構造は保持されるため、使用するフェノール系化合物が同じ場合、概ね針葉樹と広葉樹から得られた2種類のリグノフェノールに大別される。Fig. A2に針葉樹と広葉樹の天然リグニンの分子構造の違いを示す。両者の天然リグニンの大きな違いは、針葉樹の天然リグニンはメトキシ基を一つだけ持つグアイアシル核で構成され、広葉樹の天然リグニンはグアイアシル核とメトキシ基を二つ持つシリンギル核の両方で構成されている点にある¹⁵⁾。

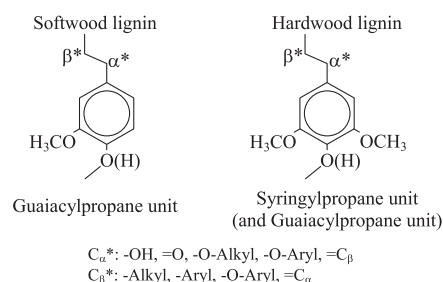


Fig. A2 The difference of the molecular structures between softwood and hardwood lignin.