

リグニン構造が与える鉛蓄電池の負極性能への影響

Effects of Molecular Structures of Lignins on the Performance of Negative Electrodes in Lead-Acid Batteries

木村隆之* Takayuki Kimura 寺田正幸* Masayuki Terada 船岡正光** Masamitsu Funaoka

鉛蓄電池の負極には、リグニンとよばれる植物中から得られる有機高分子材料が添加され、負極性能の改善に大きな影響を与えている。しかし、現在用いられているリグニン（工業リグニン）は、製紙工業におけるパルピング工程の副生成物であり、その構造は複雑であり詳細な構造解析は非常に困難とされている。そのため、リグニンの分子構造と負極性能の関係には、現在も不明な点が多く存在している。

筆者らは、相分離反応プロセスを用いて、天然リグニンから分子構造を把握したリグニン（リグノフェノール）を誘導し、これを負極に適用することにより、リグニンの分子構造と負極性能の関係を調査した。リグニン分子中のフェノール系官能基に着目したところ、メトキシル基が負極の高率放電性能を向上させる効果があることがわかった。また、初期性能と寿命性能の向上には、それぞれ適当な分子量が存在することがわかった。

Lignins of phenolic polymers in plants have been used as additives for negative electrodes of lead-acid batteries in order to improve the performance of the electrodes. Most of lignins for the additives are those of industrial made of by-products in pulping-processes and their molecular structures are so complicated that the details of them remain unclear, however. Therefore, effects of molecular structures of lignins on the performance of negative electrodes have hitherto been ambiguous.

The authors synthesized lignophenols with controlled molecular structures from native lignins by using phase-separation system and examined the relationship between molecular structures of lignins and the performance of negative electrodes by adding lignophenols to negative electrodes. It was found that methoxyl groups in the molecular structures of lignins affected the discharge performance of negative electrodes under high rate conditions and that a suitable range in molecular weight to improve the performance of the initial and the life of the battery were present.

〔1〕 緒 言

近年、情報化社会の進展に伴って、情報通信ネットワークやコンピューターのバックアップ電源の需要が急増しており、これらに用いられる鉛蓄電池は、高率放電使用における高容量化、長寿命化が求められている。

高率放電で使用される鉛蓄電池の寿命は、負極の反応物質（以下：活物質）の劣化による容量低下に大きく影響される。鉛蓄電池の負極活物質には、古くよりリグニンという植物系内で生合成される有機高分子材料が添加されている。このリグニンには負極活物質の粒子を微細化、多孔性にして反応表面積を大きくし、放電性能を高める効果があるとされている^{1) 2)}。

現在、鉛蓄電池に使用されているリグニンは、製紙工業に

おいて、木材からパルプを得ることを目的としたパルピング工程の際に得られる副生成物³⁾であり、リグニンはその分離過程で、高エネルギー処理（強アルカリとの高温・高圧反応など）を受けるため、その構造は多様化・複雑化している。そのため、鉛蓄電池の負極に対するリグニンの放電容量発現効果や作用機構を明らかにすることができず、鉛蓄電池の高容量化や長寿命化研究の隘路の一つとなっていた。

この隘路を打開し、鉛蓄電池の高容量・長寿命化に効果のあるリグニンを見出すことを目的に、本研究では三重大学大学院生物資源学研究所、船岡研究室で開発された相分離反応プロセス^{4) 5)}を用いて、天然リグニンから各種特性を有するリグニン（リグノフェノール）を誘導し、リグニンの分子構造と負極性能の関係を調査した。

〔2〕相分離反応プロセスについて^{4) 5)}

2.1 反応理論

相分離反応プロセスは、リグニンの有効活用という観点から、構造を制御したリグニンの誘導を行う新しい手法である。この相分離反応プロセスの概要を図1に示す。この手法は、植物内で生合成されたリグニンを出発物質として、親水性の炭水化物および疎水性のリグニンに対して、それぞれ相互に混合しない疎水性（フェノール系化合物）と親水性（濃硫酸水溶液）の溶媒を用いることで、異なる二相中で別々に炭水化物とリグニンを分離抽出するものである。

最初に、植物（木材）中のリグニンをフェノール系化合物で溶媒和させる。次に、濃硫酸水溶液を添加すると反応系は二相分離系を形成し、疎水性であるリグニンはフェノール系化合物で溶媒和され、親水性である炭水化物は濃硫酸水溶液により膨潤・溶解される。その間、フェノール系化合物の溶媒和効果により、リグニンと酸の接触は両相の界面のみに限定され、界面での短時間の酸との接触により、図2に示すようにフェノール系化合物がリグニン分子の側鎖高活性ベンジル位（ α 位）に選択的に導入される。その後攪拌を停止すると、両相の比重差によりリグニン（リグノフェノール）を含む有機相と炭水化物が溶解した水相に分離できる。

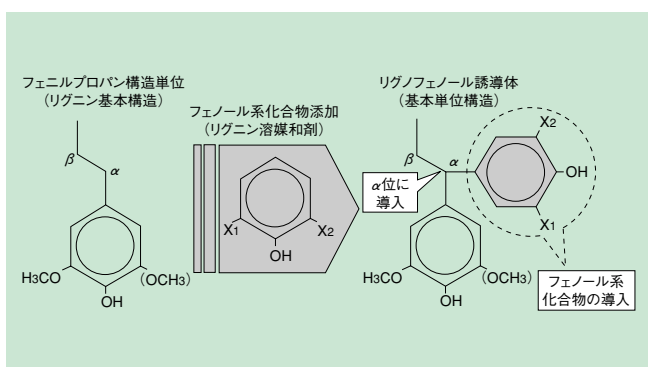


図2 フェノール系化合物の導入によるリグニンの構造変換
Fig.2 Structural Conversion of Native Lignins by Phenol Grafting.

2.2 工業リグニンとの相違

相分離反応プロセスにおける全反応は、大気中でかつ常温常圧下で進行し、パルピング工程で施されるような高エネルギーを必要としないうえに、懸念されるリグニン構造の多様化や複雑化を大幅に抑制することができる。この方法で合成・誘導されたリグニン化合物は、リグノフェノールと総称する。

このリグノフェノールの分子構造は、樹種による相違がほとんどなく、おおむね針葉樹と広葉樹から得られた2種類のリグニンに区別される⁶⁾。また、分子量の分布が高度に安定するうえ、その分子量を精密に調節できるという特徴も備えている。

さらに、相分離反応プロセスにおけるリグニンの溶媒和に用いるフェノール系化合物を任意に選択することで、フェノール活性、官能基の割合など、精密な構造制御が可能となる。

相分離反応プロセスを用いることでリグニンの分子構造が把握でき、目的に応じた機能を有するリグニンを安定した形で得ることができる。

〔3〕供試リグノフェノールと評価方法

本検討に供試したリグノフェノールの一覧を図3に示す。リグノクレゾールはリグノフェノールの中でもっとも標準的なサンプルであり、基本的な針葉樹と広葉樹のリグニンの分子構造の違いを評価することを目的とした。また、リグノジメトキシフェノールは、リグニン分子中の官能基（メトキシル基）の含有量について評価することを目的とした。さらに、リグノフェノールの分子量を変化させたものは、各分子量の影響の調査を目的とした。

これらのリグノフェノールは、NMR（核磁気共鳴装置 JNM-A500：日本電子製、溶媒（重ジリジン：重クロロホルム）=（1：3）、500MHz）によりリグニン分子中に含まれる官能基（メトキシル基）の量を測定し、GPC（高速液体クロマトグラフ：島津製作所製、溶媒THF、カラム：KF804, KF803, KF802, KF801）によりリグニンの重量平均分子量（ \bar{M}_w ）を測定した。

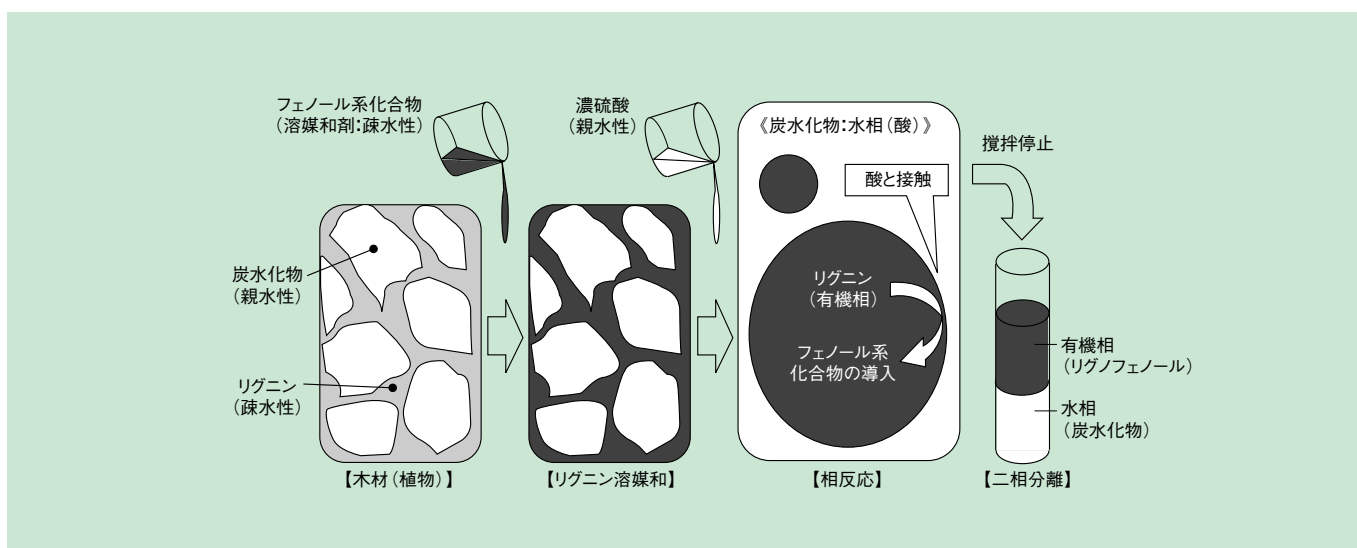
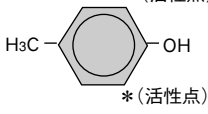
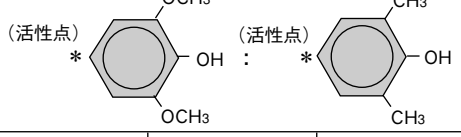


図1 相分離反応プロセスによるリグノフェノールの誘導⁵⁾
Fig.1 Synthesis of Lignophenol by Phase-Separation System.

項目	リグノクレゾール				リグノジメトキシフェノール		
	針葉樹 リグノクレゾール	針葉樹低分子化 リグノクレゾール	広葉樹 リグノクレゾール	広葉樹低分子化 リグノクレゾール	針葉樹リグノジメ トキシフェノール	広葉樹リグノジメ トキシフェノール	高分子化広葉樹 リグノジメトキシフェノール
樹種	針葉樹		広葉樹		針葉樹	広葉樹	
溶媒和剤	<p>p-クレゾール</p> 				<p>2,6-ジメトキシフェノール：2,6-ジメチルフェノール^(注1) (混合mol比) = (10:0, 7:3, 5:5, 3:7, 0:10)</p> 		
二次処理	なし	低分子化 (塩基処理)	なし	低分子化 (塩基処理)	なし	なし	高分子化 (熱架橋)
分子量 (重量平均分子量)	Mw8000	Mw2000	Mw4000	Mw1000	Mw8000	Mw4000	測定不可 (分析溶媒に不溶)

(注1) 高分子化広葉樹リグノジメトキシフェノールは2,6-ジメトキシフェノールの代わりにp-クレゾールを使用

図3 リグノフェノールとその分子量

Fig.3 Lignocresol Derivatives and their Average Molecular Weight.

表1 試験に用いた鉛蓄電池の仕様と試験条件

Table 1 Specifications of Lead-Acid Battery Tested and of Test Conditions.

項目	初期性能評価試験	寿命性能評価試験
試験電池仕様	電池系	2 V系 2.5Ah (液式)
	枚数構成	負極 1 枚 / 正極 2 枚
	セパレータ (極間)	なし (5 mm)
	電解液	電解液比重：1.31 電解液量：過剰量
試験条件	高率放電試験	2.1CA放電
	寿命試験	—
		2 V系 7 Ah (制御弁式)
		負極 4 枚 / 正極 3 枚
		リテーナ (1.8mm)
		電解液比重：1.31 電解液量：0.8 cm ³ / 負極活物質量 1 g
		3 CA放電
		60°C, 2.275 V トリクル充電 (定期的に高率放電試験を実施)

試験に用いた鉛蓄電池の仕様と試験方法を表1に示す。リグノフェノールを添加した負極を評価するために、試験極である負極を1枚として、対極となる正極および電解液は過剰に設定した。このような負極単板の鉛蓄電池を作製し、高率放電性能を評価した。また、2V系の制御弁式鉛蓄電池を作製し、高温でのトリクル寿命性能を評価した。

負極活物質の比表面積測定 (自動表面積測定装置ASA-2000: 柴田科学器機工業製, BET 1点法) およびSEM観察 (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、活物質の物性を評価した。

[4] リグニン分子構造と高率放電性能

4.1 リグノクレゾールによる検討

(1) リグノクレゾールについて

溶媒和剤にクレゾールを用いて誘導したリグノクレゾールによって検討した。針葉樹と広葉樹のリグニン構造の違いについて評価することを目的として、針葉樹と広葉樹のそれぞれからリグノクレゾールを誘導した。

(2) 低分子化処理について

リグノクレゾールの分子内には、スイッチング素子⁴⁾と呼ばれる機能分子が組み込まれており、緩和な塩基性処理を施すと分子内でフェノール交換反応が発現するため、リグノフェノール分子におけるβ-アシルエーテル結合の開裂が起こり、元の分子量の約1/4に低分子量化することができる。この分子内のスイッチング素子による開裂反応について図4

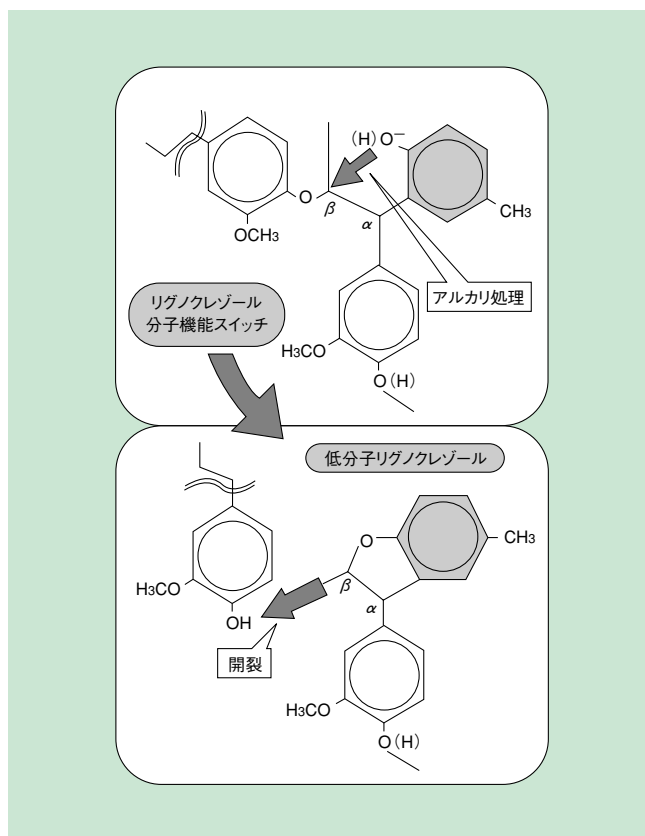


図4 リグノクレゾール分子内のスイッチング素子による開裂反応
Fig.4 Cleavage of β-arylether Linkages using Switching Device in Lignocresol.

に示す。リグニン分子量の影響を調査するために、この低分子化したリグノクレゾールも検討・評価した。

(3) リグノクレゾールの高率放電性能への影響

各種リグノクレゾールを添加した負極の高率放電試験における放電容量と負極活物質の比表面積の測定結果を図5に、負極活物質のSEM観察結果を図6に示す。リグノクレゾール

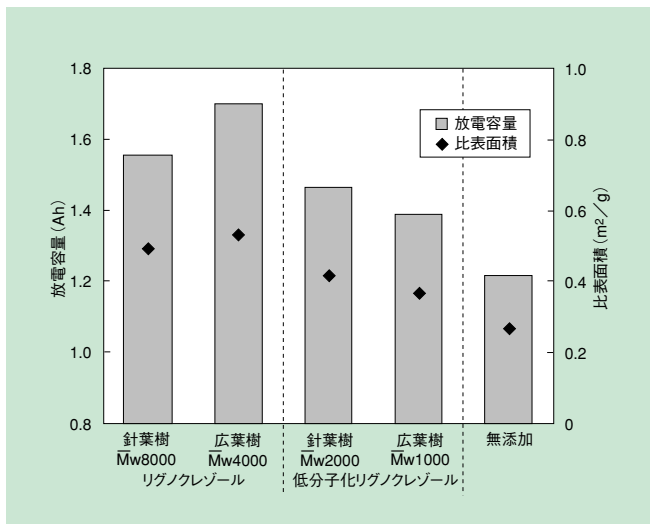
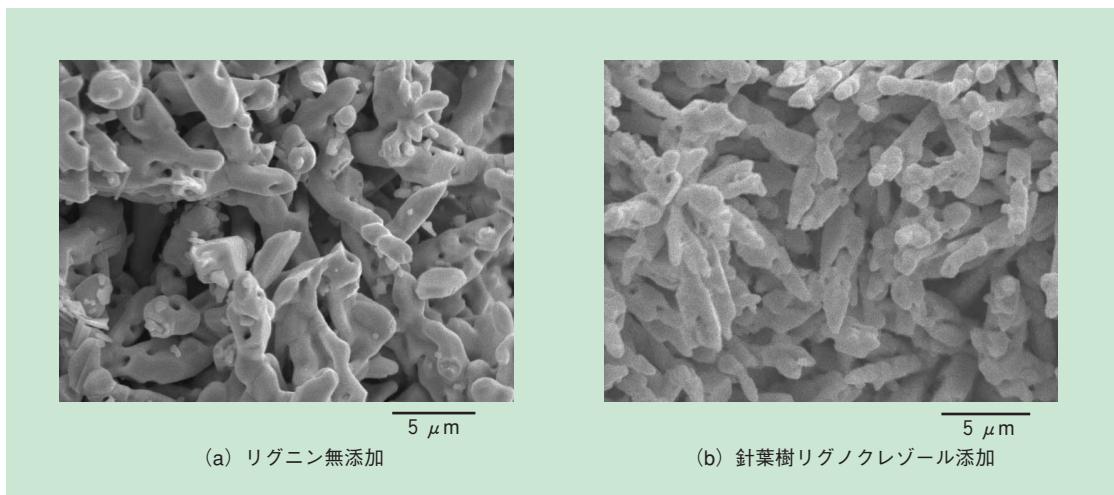


図5 リグノクレゾールを添加した負極板の放電容量と活物質の比表面積

Fig.5 Discharge Capacity and Surface Area of Negative Electrodes with or without Lignocresols.

図6 リグノクレゾールを添加した負極活物質のSEM観察

Fig.6 SEM Images of Negative Active Materials with or without Lignocresol.



はリグニン無添加に比べて放電容量が大きいというに、負極活物質の比表面積が大きく、粒子が微細となっていることから、負極の添加剤として効果を発揮することがわかった。とくに、広葉樹から得られたリグノクレゾールを添加したときの放電容量が大きいことがわかった。

(4) リグノクレゾールの分子構造からの考察

図3に示した各種リグノクレゾールの分子量に着目すると、高率放電による放電容量が大きい広葉樹リグノクレゾールは分子量が約4000であるのに対して、針葉樹リグノクレゾールは約8000であるが、低分子化リグノクレゾールは両者共に放電容量が小さい。この結果から、リグニンの分子量は大きすぎず小さすぎず、程よい分子量(約4000)のときに、もっとも放電容量発現性を向上できると考えられる。

次に、広葉樹に含まれるリグニンと針葉樹に含まれるリグニンの分子構造の違いを図7に示す。リグニンは基本的にフェニルプロパン単位で構成され、樹木においてはグアイアシルプロパン型とシリングルプロパン型の2種類が存在する。針葉樹のリグニンはグアイアシルプロパン型のみで構成される。一方、放電容量発現性が向上した広葉樹のリグニンは、グアイアシルプロパン型とジメトキシフェノール核を有するシリングルプロパン型がそれぞれ50%の割合で構成されている⁶⁾。

このリグニンの分子構造の違いから、メトキシ基あるいはジメトキシフェノール核の含有量が、負極の高率放電における放電容量発現性の向上に寄与していると考えられる。

項目	針葉樹リグニン	広葉樹リグニン
基本構造単位	フェニルプロパン単位	
構造的の特長	100%グアイアシルプロパン型(下図)で構成される 	半数がグアイアシルプロパン型(左図)で、半数がシリングルプロパン型(下図)で構成される
補足	α* : -OH, =O, -アルキル基, -アリル基, =C _β β* : -アルキル基, -アリル基, -O-アリル基, =C _β	

図7 針葉樹と広葉樹に含まれるリグニン分子構造の相違

Fig.7 Difference of Molecular Structures between Softwood and Hardwood Lignins.

4.2 リグノジメトキシフェノールによる検討

(1) リグノジメトキシフェノールとは

4.1の結果をふまえて、リグニン分子中のメトキシル基あるいはジメトキシフェノール核の含有量を調節することで、リグニン構造が負極活物質の比表面積や高率放電における放電容量発現性に与える影響について検討した。

メトキシル基あるいはジメトキシフェノール核の含有量を調節するために、溶媒和剤に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2種を選定した。この溶媒和剤の導入割合を図3に示したように調節して、針葉樹および広葉樹からリグノジメトキシフェノールを誘導した。

図8に示すように、広葉樹リグノジメトキシフェノールのメトキシル基含有量とメチル基含有量は、リグニン溶媒和剤の混合比に大きく依存することがわかった。これにより、フェノール系化合物の導入量を調節できることが確認された。

(2) リグノジメトキシフェノールの高率放電性能への影響

リグノジメトキシフェノールを添加した負極による高率放電試験における放電容量を図9に示す。リグノクレゾールの放電結果と同様に、分子量が4000程度の広葉樹の方が、放電容量が大きくなる結果であるが、針葉樹・広葉樹のいずれもジメトキシフェノール核の含有量が増加すると放電容量が増

大する傾向が確認された。そして、図10に示す活物質の比表面積についても、放電容量と同様の傾向で増大することがわかった。また、図11に示したSEM観察の結果からは、ジ

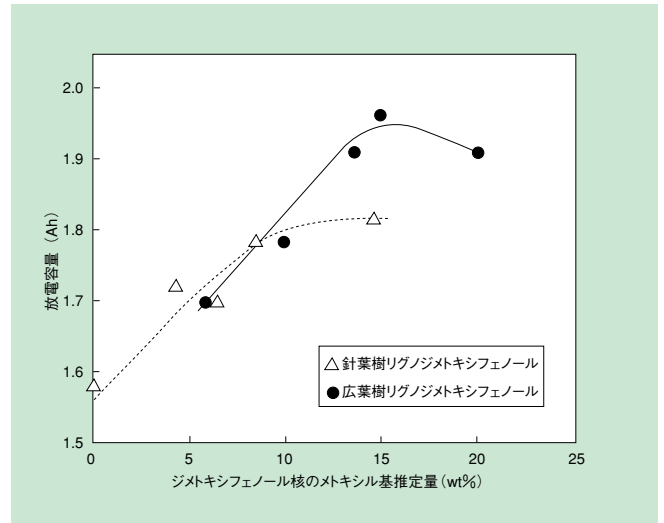


図9 ジメトキシフェノール核と放電容量の関係
Fig.9 Relationship between Discharge Capacity and the Amount of Dimethoxyphenol in Lignodimethoxyphenols.

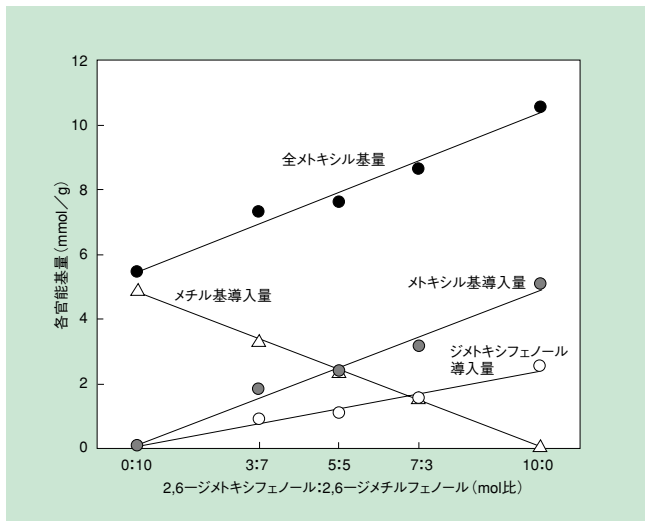


図8 広葉樹リグノジメトキシフェノールのメトキシル基とメチル基含有量
Fig.8 The Amount of Methoxyl and Methyl Groups in Hardwood Lignodimethoxyphenol.

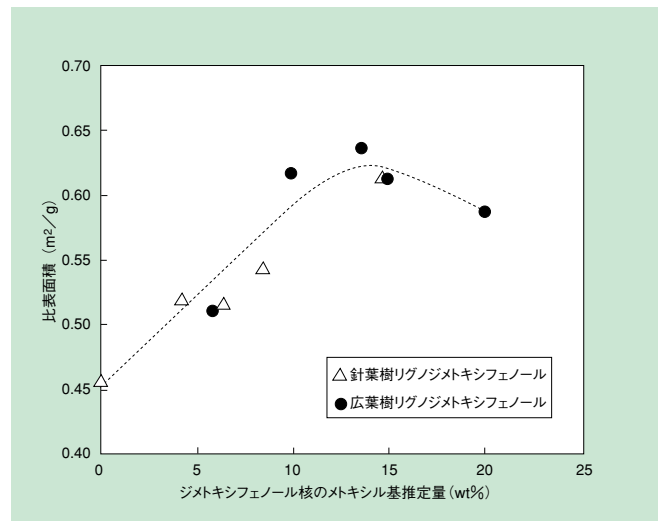


図10 ジメトキシフェノール核と活物質比表面積の関係
Fig.10 Relationship between Surface Area of Active Materials and the Amount of Dimethoxyphenol in Lignodimethoxyphenols.

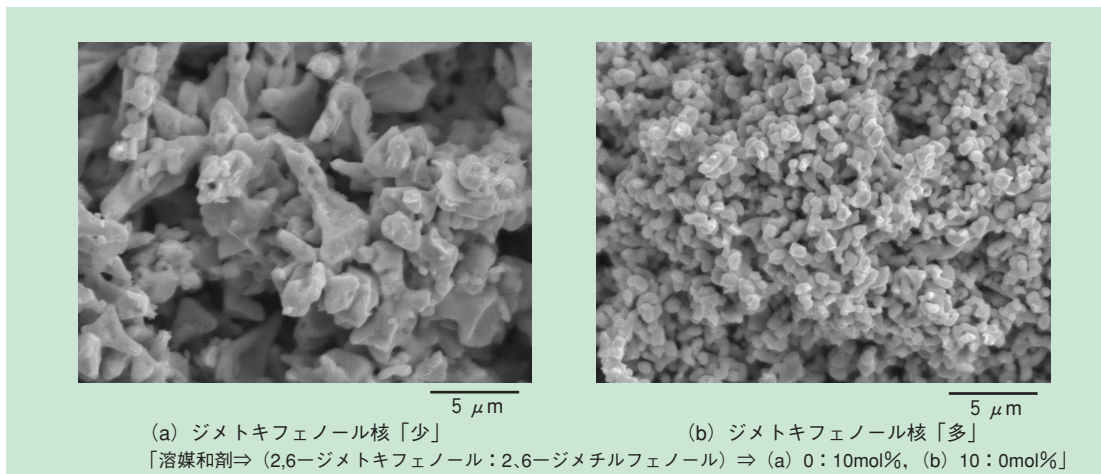


図11 リグノジメトキシフェノールを添加した負極活物質のSEM観察
Fig.11 SEM Images of Negative Active Materials with Lignodimethoxyphenol.

メトキシフェノール核の含有量が多いと負極活物質が非常に細かくなることが確認された。

(3) リグノジメトキシフェノールの分子構造からの考察

ジメトキシフェノール核導入による放電容量発現性の向上や活物質の微細化について、**図12**に示すジメトキシフェノール核の反応性から考察した。ジメトキシフェノール核が存在する場合、二つあるメトキシル基のうち、片方のメトキシル基は比較的脱メチル化しやすいと考えられる。そして、残ったもう一方のメトキシル基は、電子状態から比較的安定となる。ジメトキシフェノール核の片方のメトキシル基が脱メチル化することでリグニン分子が活性となり、鉛イオンとの親和性が向上するため、負極活物質の比表面積が大きくなり、放電容量発現に有利な活物質になったと考えられる。

しかし、放電容量発現性や活物質の比表面積が改善されるには、ジメトキシフェノール核の含有量が多いほど効果が大いわけではなく最適値があることがわかった。これはジメトキシフェノール核の増加に伴って、分子内の立体障害が大きくなり、リグニン分子の活性が抑制されてしまうためと考えられる。そのため、ある一定値以上のジメトキシフェノール核を仕込んでも、負極の改善効果が十分に発揮できないと

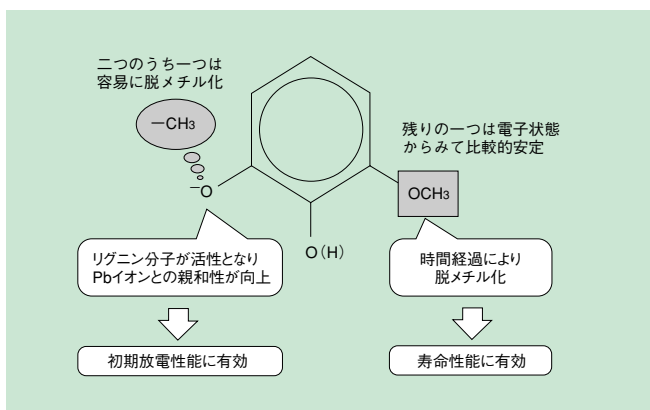


図12 ジメトキシフェノール核の反応性と鉛蓄電池性能の効果
Fig.12 Relationship between Reactivity of Dimethoxyphenol Nucleus and Battery Performance.

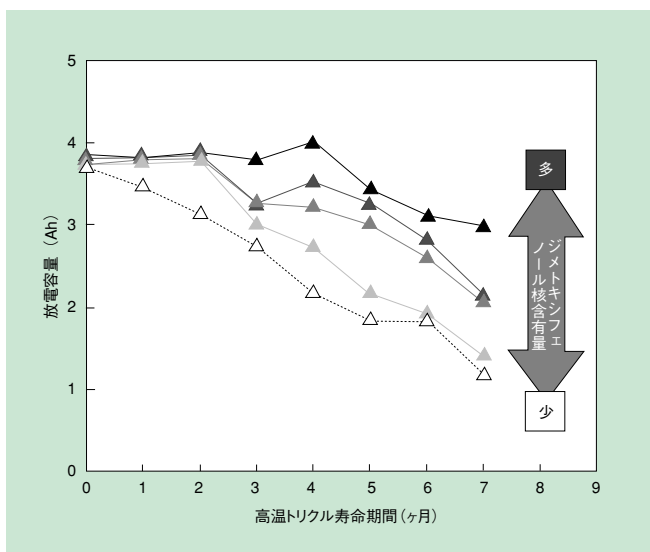


図13 ジメトキシフェノール核含有量の違いにおけるトリクル寿命試験中の高率放電容量の推移
Fig.13 Change of Discharge Capacity in Trickle Life Test of Various Dimethoxyphenol Contents.

考えられる。このことから、ジメトキシフェノール核の含有量は正確に設計する必要があると考えられる。

〔5〕 リグニン分子構造とトリクル寿命性能

5.1 ジメトキシフェノール核とトリクル寿命性能の関係

(1) 各ジメトキシフェノール核含有量のトリクル寿命性能

針葉樹のリグノジメトキシフェノールを用いて寿命性能を評価した。ジメトキシフェノール核含有量の違いにおけるトリクル寿命試験中の高率放電容量の推移を**図13**に示す。

試験3~4ヶ月で差が認められ、ジメトキシフェノール核の含有量が多いほど、放電容量の低下が抑制されることがわかった。これはジメトキシフェノール核が初期性能だけでなく寿命性能にも効果を発揮していることを示唆している。

(2) ジメトキシフェノール核の反応性からの考察

図12に示したように、ジメトキシフェノール核のメトキシル基の片方は容易に脱メチル化するために、初期性能に効果を発揮していた。さらに、もう一つのメトキシル基は脱メチル化が起こりにくいことから、時間経過とともに徐々に脱メチル化が進んでいくと考えられ、単一のメトキシル基は徐放的な効果を発現すると予想され、寿命性能の向上に効果を発揮したと考えられる。

5.2 各リグニン分子量のトリクル寿命性能

(1) リグノフェノールの高分子化について

鉛蓄電池内でのリグニンは、徐々に電解液に溶解し、分解されると考えられ、低分子量よりも高分子量である方が寿命性能に優れると推測される。そこで、リグノジメトキシフェノールのクレゾール核のオルソ位 (C2) にヒドロキシメチル化を施し、100~150℃程度による熱架橋処理で高分子化させた。このときの簡単な架橋反応を**図14**に示す。高分子化

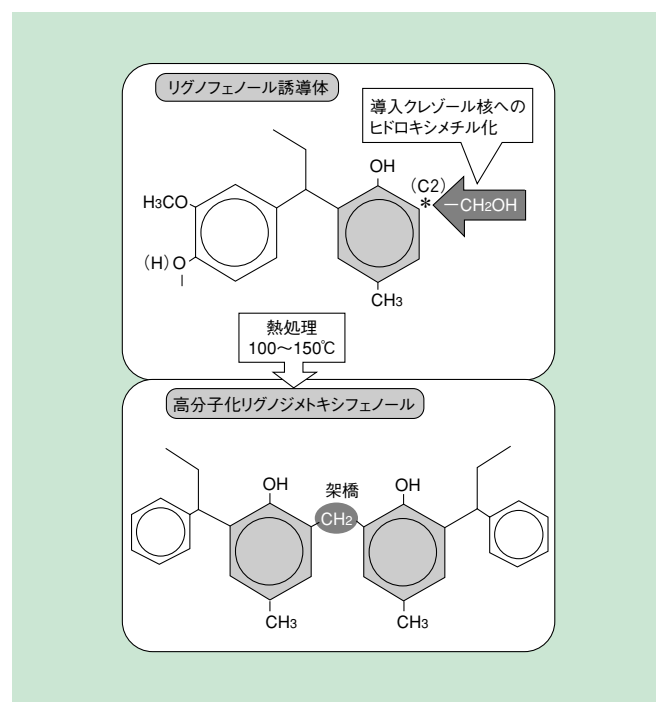


図14 リグノフェノールの高分子化のためのヒドロキシメチル化からの熱架橋化反応
Fig.14 Polymerization of Lignophenols through Hydroxymethylation followed by Heating.

リグノフェノールは、図3に示したように分子量測定の実験溶媒に溶解しないほどの巨大分子である。

(2) 各リグニン分子量のトリクル寿命性能

リグノフェノールの分子量の違いにおけるトリクル寿命試験中の高率放電容量の推移を図15に示す。低分子化のリグノクレゾール以外はメトキシ基含有量も同等である。その結果、トリクル寿命試験中の放電容量の推移は、初期放電容量発現性が優れていた分子量4000ではなく、リグニン分子量8000程度がもっとも優れていた。

(3) リグニン分子量からの考察

リグニン分子中のメトキシ基の脱メチル化のように、リグニン分子は徐々に崩壊していくことが予想される。リグニンは、鉛蓄電池内で徐々に変性を受けながら活物質との親和性を高めるとともに、崩壊し負極の改善効果を失っていくものと考えられる。このことから、リグニンの高分子化は、鉛蓄電池の寿命性能の向上に有利になると考えられるが、今回使用したリグニンのように、分析溶媒に溶解しないほどの巨大分子は、大幅に分子の活性が抑制されてしまうため、寿命性能の向上につながらなかったものと考えられる。これらのことから、リグニンの分子量は鉛蓄電池の用途に応じて最適化することが望ましいとわかった。

〔6〕 結 言

相分離反応プロセスにより作製した各種リグノフェノールを鉛蓄電池の負極添加剤として用い、リグニンの分子構造と鉛蓄電池の高率放電性能および寿命性能について検討した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) リグノフェノールは、鉛蓄電池用の負極添加剤としての効果が発揮できることがわかった。
- (2) リグニン分子中にジメトキシフェノール核を含有させることで、負極活物質の比表面積を増大させ、初期の高率放電性能を向上させることがわかった。これは、一段目の容易な脱メチル化による活物質との親和性の向上によるものと推察される。
- (3) メトキシ基は初期性能だけでなく、寿命性能も向上させることがわかった。とくに単一のメトキシ基は比較的安定であり、脱メチル化に時間経過が必要と考えられ、徐放的な効果を発現するものと推察される。
- (4) リグニンの分子量に関して、初期性能がもっとも向上した分子量は4000程度であったが、寿命性能がもっとも向上した分子量は8000程度であった。鉛蓄電池内でリグニンは徐々に分解されるが、効果の持続には、分子量が大きすぎても逆効果で、ある程度の分子量が必要であることがわかった。

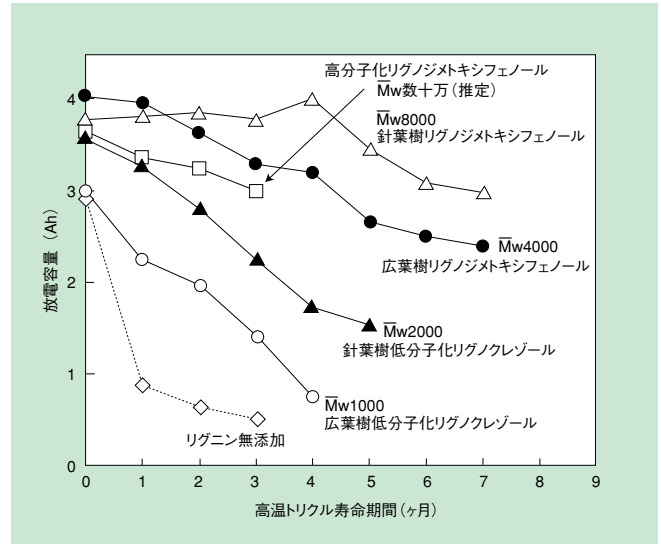


図15 リグノフェノールの分子量の違いにおけるトリクル寿命試験中の高率放電容量の推移

Fig.15 Change of Discharge Capacity in Trickle Life Test under Various Conditions in Molecular Weight.

〔7〕 今後の課題と展望

相分離反応プロセスによるリグノフェノールは、量産の検討が進められている。高機能化（特殊機能）リグノフェノールについてはコスト面を含めて実用化の検討が始まっている。

相分離反応プロセスはリグニン改質・高性能化の非常に強力な手法であるため、さらに高性能なリグノフェノールを開発できる可能性がある。本技術により高機能リグノフェノールの改良を継続的に検討し、負極活物質に対するリグニンの作用をさらに明確にすると同時に、鉛蓄電池の高性能化の実現に結びつけたい。

〔参考文献〕

- 1) E.J.Ritchie et al: "Research and Development of Organic Expanders Applicable to Lead-Acid Storage Batteries", J. Electrochem. Soc., 92, 229 (1947).
- 2) D.P.Boden et al: "The effect of organic expander materials on the performance, life, surface area and crystal of negative electrodes in value regulated cells", J. Power Sources, 95, 277 (2001).
- 3) J.P.Cosgrove: "Lignin and Lignosulfonates From the Tree to the Battery", The Battery Man, Oct, 82 (1999).
- 4) 船岡正光 他: "フェノール系高分子リグニン素材の誘導と側鎖フェノール核の隣接基効果を応用するその精密構造制御", ネットワークポリマー, 17, 121 (1996).
- 5) 船岡正光: "天然リグニンからのポリマーの合成", 高分子加工, 46, 123 (1997).
- 6) 中野準三 編: "リグニンの化学 —基礎と応用—", ユニ出版株式会社 (昭和54年2月).