蓄電池添加剤としてのリグニンの作用 (第4報)

鉛蓄電池に対するリグニンの効果—その2*

立命館大学理工学部 林 暁, 木下 恭介

Lignin as an Additive Compound to Storage Batteries IV.

Lignin in Lead Storage Batteries (2).

Akira Hayashi, and Kyōsuke Kinoshita.

(Department of Chemistry, Ritsumeikan University, Kyoto)

The capacity test was made on a test lead cell containing lignin or lignin model compounds in it, in order to study the effect of lignin as a battery additive. The model compounds used are shown in Table 1. Carboxylic acids and chelating agents were not available for increase in capacity, though the latter increased the capacity of alkaline cell evidently more than lignin.²⁾ Polyphenols and guaiacol were available both in lead and alkaline cell similarly to the result of the preceding papers.^{2,3)} Condensed polyphenols with formalin increased the capacity much more than polyphenol monomers, and the behavior in the cell was the most similar to that of lignin among those of the model compounds tested here. No increase in capacity was obtained with the condensed model compounds, if the monomers of the models were of no effect on the cell.

These observations supported again that the functional groups in lignin molecule were the polyphenolic residues which were derived with demethylation from guaiacyl or syringyl residues during the pulping or the electrolytic reaction. Polyphenolic residues in lignin molecule will result in strong adsorption of lignin to the surface of cathode, and the high-molecularity of lignin will promote the adsorption by which an increase in surface area of cathode will be caused during the charge-discharge cycle of cell.

1. 緒 言

筆者らはリグニンの電池容量増大効果の作用機構を明かにするため、蓄電池に対するリグニン並びにリグニンモデル化合物の添加試験を行ってきたが、その結果は本誌に報告^{1,2,3)}したごとく、リグニン添加により陰極表面が多孔質化して表面積の増大が起ること、リグニン中の作用官能基はグワヤシル、シリンギル基などの脱メチルにより生ずるポリフェノール基であること、更にアルカリ電池に対しては EDTA などのキレート剤が有効であることなどから、リグニンの蓄電池容量増大効果の説明の一部として、陰極活物質金属とのキレート作用を提案した。

本報では、主としてアルカリ電池で得られたキレート剤の効果が、条件の非常に異なる鉛電池でも同様に発揮され得るかどうか、更にリグニン分子はモデルと

して用いたカテコール、キレート剤分子などと比較して高分子量化合物であるため、分子量による効果がどのように現われるかを検討するため、キレート剤あるいは低分子モデル化合物を高分子化して得た樹脂を添加し、それらの結果から蓄電池中におけるリグニンの挙動を考察した。

2. 実験および実験結果

試薬は市販特級試薬、リグニンは市販チオリグニン「トーパーリン A」を、高分子量モデル化合物はカテコールなどを通常フェノール樹脂の製法に準じて高分子化し、アルカリに可溶のものを使用した。すなわちカテコール・フォルマリン樹脂⁴⁾は、カテコール対フォルマリンのモル比 1 : 1、塩酸触媒下 40°C で 3 時間反応させたもの。レゾルシン・フォルマリン樹脂⁵⁾は、モル比 1 : 1 のものを 90°C、2 時間反応させたもの。p-オキシ安息香酸・フォルマリン樹脂⁶⁾は、モル比 1 : 1 のものを塩酸存在下 100°C、3 時間反応させたもの。またグアヤコール・フォルマリン樹脂は、

* 本研究は第 13 回リグニン化学討論会 (1968.10.26~27 名古屋) において発表済み。

前報は、本誌、22, 305 (1968) (昭和 43 年 6 月号)

カテコール樹脂に準じ、反応温度、時間は 100°C 、10 時間のものを精製して使用した。

(2-1) 試験電池および実験条件

a) 試験電池：前報²⁾と同様の趣旨により小容量の鉛電池を試作採用したが、試験陰極板は各試験毎に新たに単独化成（陽極として $0.12\text{A} \times 6\text{h}$ 、更に陰極として $0.04\text{A} \times 18\text{h}$ ）し、更に 24 h の自動充放電（端子電圧 $1.80 \sim 2.74\text{V}$ —メーターリレー、充放電電流 0.1A —定抵抗）の終了したものを、電解液には稀硫酸（ $d=1.22$ ） 135ml を使用した。この様にして作製した試験蓄電池の電池容量は、 $0.1\text{A} \times \frac{1}{6}\text{h}$ 程度のものである。

b) 容量試験：温度 25°C （空気恒温槽）、充放電電流 0.1A 、充電量は前回放電量の 120%、放電終止電圧は 1.84V とした。但し容量試験第 1 サイクルの充電量のみは 200% とし、また後記の浸漬法においては、有機物添加のサイクルとその次のサイクルとは同一の充電量とした。

c) 有機添加物の試験蓄電池への添加法：リグニンなどの添加は、最初無添加のままで容量試験 10 サイクルを行い、その後次の二つの方法で行った。

i) 電解液への直接添加法—有機添加物 65mg （電解液に対して約 0.05%）を電解液の一部で溶解し、充電を行なう直前に電解液中に注入する。但しリグニンのごとく硫酸に溶け難いものは分散状態のまま注入した。

ii) 陰極の添加剤溶液中への浸漬法—充電完了後、陰極板のみを取り出し、水洗後これを有機添加物の水またはアルカリ性（2%NaOH）3% 溶液に 10 分間浸漬し、再び電池槽に組み込む。但し合成高分子モデル化合物の場合には、アルカリ性 0.02% 溶液を用いた。

添加直前と添加後 4, 10 の各サイクルには充放電曲線を描き、同時に電解液の一部を採取して、液中に溶出した鉛イオン量をポーラログラフ法により測定した。

d) 有機添加物を含む硫酸中への鉛イオンの溶出量：蓄電池電解液として使用された硫酸中には、鉛イオンが溶出していることが分かったので、蓄電池中で充放電のメヂウムとして使用してない生の稀硫酸中にも鉛イオンが溶解するか、また電解液に添加する有機物の種類によって鉛イオンの溶出量に差があるかどうかを調査するため、数種の供試有機添加物について、電解液用硫酸 50ml + 硫酸鉛 500mg + 有機物 250mg の混合物を作り、長時間機械的に振盪した後、濾液についてポーラログラフ法による測定を行った。

(2-2) 添加物の効果

試験電池の容量は、たとえば若干の容量試験例をグ

○ : Base line cycle with no additives

● : Test cycle with additives

● : Addition cycle of additives

P : Pb^{+2} -determination cycle by polarography

Fig. 1 Capacity changes with organic additives

ラフにした第 1 図前半（左半分）の○のプロットで示されるごとく、充放電試験開始後一旦容量が落ちるが、間もなく安定化し、その後は容量試験の繰返しによって徐々に増加する。その増加の傾向は図に書入れたごとく略直線的であるので、これに有機添加物を加えた時の効果は、添加後の●のプロットで示される容量変化を、この直線的な○プロットの基線と比較することによって、プラスであるかマイナスであるか容易に判断できる。

添加物としては、従来の結果を参照して、第 1 表、第 1 列に示す若干のポリフェノール類、有機酸類、キレート剤および合成モデル高分子化合物を選んだ。第 1 表の第 2, 第 3 列に添加剤の蓄電池容量に及ぼす効果を示す。直接添加、陰極浸漬法という添加法の違いから生じた充放電電圧の差異、あるいは直接添加法にみられた若干の特異な容量変化等については後記（2-4 の項）するが、ある添加物が容量変化にプラスに効くかマイナスに効くかという効果の傾向は、表から分かるごとく添加法によって特に差異はみられなかった。

マレイン酸はマイナス効果を示し、安息香酸の効果も無視できる程度のものであり、有機酸類が容量増加に効果を期待できないのは従来の結果と同様であるが、アルカリ電池において大きな容量増加を示した低分子キレート剤 EDTA（この容量変化曲線は第1図に示されている）、NTA、オキシンは何れも効果を示さないかあるいはマイナスの効果を示している。これに対してポリフェノール類は何れも有効であった。このことは、強アルカリ性と強酸性という全く異なる電解液にもかかわらず、ポリフェノール類は陰極活物質金属に対して、低分子キレート剤などとは異なる挙動を示すことを予測させる。合成高分子モデル化合物の効果については、モノマーの効果と定量的な比較はできないが、明らかにプラスの効果が增大している。第1図の中段、下段にカテコールおよびカテコール樹脂の添加による試験蓄電池容量変化のプロットの例が示されているが、高分子化（樹脂化）したものは、カテコールモノマーの効果に比し格段の上昇を示している。このように、モノマーのままでも有効な低分子添加剤を高分子化したものの容量増大効果は顕著であったが、単体で効果の得られないような物質については、これを高分子化しても大きな効果は期待できぬようであった。

(2-3) 電解液中の鉛イオン

前記有機物添加後の充放電、あるいは添加物の種類によって生ずる電解液中の鉛イオン量の変化を調査した結果を第1表、第4～7列に示す。有機物の添加は浸漬法によったもののデーターである。なお表には示されていないが、無添加のまま充放電を繰り返した電解液中には、有機物を添加する直前の時点において何時も約 $2.4 \times 10^{-5} \text{M}$ 程度の鉛イオンが検出された。

第1表で分かるごとく、例えばカテコール、レゾルシンのごとく低分子化合物で容量増大効果を示すものは、充放電中に電解液中に鉛イオンをよく溶出するが、この傾向はアルカリ電池の場合³⁾と同様である。一方同じ低分子ポリフェノールを高分子化した樹脂類は、例えばカテコール樹脂、グアヤコール樹脂にみられるごとく容量増大効果は著しく大きくなるが、電解液中への鉛イオンの溶出は添加前の値と殆んど変りなかった。リグニンも同様に大きい容量増大効果を示すのに鉛イオンを溶出しないという結果を示している。同じような現象が前報³⁾のアルカリ電池の電解液中へのカドミウムイオン溶出にもみられた。これに対して EDTA などのキレート剤の場合には、液中の鉛イオン量には殆んど変化がなく、且つ容量増大効果も認められぬなど、アルカリ電池の場合とは著しく異なる結

Table 1 Effect of additives and Pb^{2+} in electrolytic solution

Additives	Mode of Addition		Pb^{2+} in Electrolytic soln. ($\times 10^{-5} \text{M}$)*			
	Dipping**	Direct*** Addition	4th Cycle		10th Cycle	
			Charge	Discharge	Charge	Discharge
EDTA	—	±	2.2	2.2	2.4	2.5
NTA		±				
Oxine	±	—	2.0	2.0	2.1	2.1
Benzoic acid	±		3.4	3.7	5.4	6.2
Maleic acid	—					
Catechol	+	+	5.4	7.3	9.4	11.3
Guaiacol	+	+				
Resorcin	+	++	9.3	10.2	12.6	15.1
Hydroquinone		+				
Pyrogallol		++				
Phloroglucin		++				
Catechol resin	++		2.5	2.5	2.4	2.5
Guaiacol resin	++		2.5	2.6	2.6	2.5
Resorcin resin	++					
P-Oxybenzoic acid resin	+		2.4	2.5	2.4	2.2
Lignin	++	+	2.6	2.5	2.6	2.6

* $2.4 \times 10^{-5} \text{M}$ with no additives.

** Dipping of cathod into the additive soln.

*** Direct addition to electrolytic soln.

Fig. 2 Potential changes with catechol-formalin resin

果が得られた。

一方リグニン、EDTA、カテコールなどを硫酸と硫酸鉛の混合物に加えて振盪し、鉛イオンの溶出量を測定した結果、有機物の添加によって溶解鉛イオン量には大きな変化は認められなかった。

(2-4) 添加方法の電池におよぼす影響

前記容量試験の際に、電池の端子電圧の変化あるいは電解液の色の变化などを観察すると、同じ有機物を添加しても、添加方法によって以後の電池の状態に差を生じた。

i) 充放電電圧—浸漬法の場合には、一例をあげると第2図のカテコール樹脂添加の場合の充放電曲線にみられるごとく、●、●のプロットで示される添加後の充放電電位は、○プロットで示される無添加時のものに比べて殆んど変化がなく、容量が増加すればそのままの形でより右側にずれる(放電時間が延長される)。

直接添加法の場合は、充電、放電電位曲線は共に無添加時のものに比べてやや下回る(端子電圧が下る)が、特に充電末期に両者の差が大きく現われた場合が多い。また一部の添加剤については、充電末期の電圧の変化が不安定な場合もあった。

ii) 直接添加法にみられた特異な容量変化—直接添加法において、カテコール、グアヤコールの場合のみは、他の添加物の場合と異なり、添加後上昇した容量が比較的少ないサイクル後に再び減少し、容量カーブがへの字型の傾向を示した。この際電池の充放電電圧を測定すると、添加後の充放電サイクルが進むにつれて、例えば第2図の●プロットで示されるような添加後の充電曲線の上昇する部分が左にずれ、無添加時のものよりもより早い時期から電圧上昇が始まるように

なる。容量はこの時点において増加から減少の方向へと転じる。サイクルの進むにつれて電圧上昇部分がより左にずれると、それにつれて容量もより低下したが、低下への傾斜はグアヤコールの場合により著しかった。浸漬法によれば、両者についてこのような異常な傾向はみられなかった。

iii) 電解液の着色—直接添加法と浸漬法による有機物添加後の電解液の色の变化を観察すると、電解液中に溶解している添加物濃度が分らないため、定量的な比較はできなかったが差異のあることが認められた。

直接添加法は電解液中に添加物の溶液を注入するだけであるので、電池の状態を変えることなく有機物を添加できる利点はあるが、添加物が必ずしも全部直接に陰極に行く保証はなく、供試添加剤の内 EDTA、NTA、リグニンの場合を除くと、添加後の充放電試験の開始により、まず陽極表面に着色物質が出現し、これが陰極方向へ拡散して行き電解液が着色される。このことは添加物の陽極分解物も陰極に集ることを意味し、陰極容量の増減を直ちに添加物の直接効果と判定するのが難しい。これに対して浸漬法の場合には、陰極を一時電池槽から取り出す不利はあるが、これを添加物の溶液中に浸漬するため、添加物は確実に陰極表面に付着するので、陰極容量に対する添加物の効果はより正確に判定できる。また供試添加剤の範囲内では、電解液の着色は殆んど認められなかった。

第1表のカテコール等にもみられるような添加法による効果の違いは、添加物の電極表面に対する吸着、拡散あるいは陽極酸化の差などから生じたものと思われる。浸漬法を用いる方が適当と判断される。

3. 考 察

本実験で得られたポリフェノール類の容量増大効果、並びに高分子化したポリフェノール樹脂類の非常に大きな効果は、リグニンの作用機構は鉛蓄電池、アルカリ蓄電池に共通のものであり、その作用基はグワヤシル、シリングル基などの脱メチルにより生ずるポリフェノール基であるに違いないという筆者らの見解を再度確認したものである。

リグニンの一般的物性から考えて、ポリフェノール基をもつ化合物の高分子化は、電極表面への吸着性を

増大する効果をもつことは推定できるし、その結果鉛イオン溶出作用が減少することも予想できる。前回アルカリ電池の実験³⁾で、リグニンの効果を電極表面への吸着と陰極活物質イオンの電解液中への溶出という二つの面から考察したが、後者の鉛イオンの溶出効果は本実験の結果からはリグニンの効果の本質ではないように考えられる。それでは低分子化合物で容量増大効果を示すものが何ゆえ鉛、カドミウムなどの陰極活物質イオンを溶出する作用があるのかという問題、更に硫酸中にカテコール、硫酸鉛を加えて振盪し、鉛イオン溶出量を調べてみても、カテコールの添加によって溶解鉛イオンの量には殆んど変化が認められないのに、電池中では何ゆえ増えているのかという問題などについては今後更に検討を必要とする。

次にアルカリ電池で有効であった EDTA などの強いキレート剤が何故鉛電池では効かず、リグニン、ポリフェノール類は何故どちらのタイプの電池でも効くのかという疑問がある。もしも電極表面への吸着作用が有機添加物の効果の第一歩であると考えるとき、鉛電池のように可成り濃厚な硫酸中では、通常のキレート剤に金属イオンとの間のキレート作用を期待することは無理と思われる。このことは先述の硫酸と硫酸鉛の混合物にカテコール、EDTA などのキレート剤を加えて振盪しても、溶解鉛イオン量に変化がなかったことから確認できる。しかしキレート能力のある有機化合物は、硫酸中でその配位能力はずっと減少するであろうが、それでもなお重金属イオンや重金属に対して可成り強い親和力を残していることは想像でき、この添加剤の場合陰極活物質表面に通常の物理的吸着よりは強い吸着力(化学結合と物理吸着の中間的なもの)

の)を発揮することが考えられる。この場合ポリフェノール類の配位能力に基く吸着性は硫酸中でも可成り強く、EDTA などのそれは急激に減少すると考えられる。このような推論をなすには更に実験が必要であるが、一応実験事実の説明が可能となる。

以上総括してリグニンの蓄電池中における作用を考察してみると、リグニンはアルカリ電池、鉛電池の何れにおいても、分子中に始めから存在するあるいは電極反応により生成するポリフェノール基の陰極活物質に対する配位能力に基く強い吸着作用により電極表面に吸着される。この場合リグニンの高分子量であることは吸着にも強くプラスになっている。吸着されたリグニン分子は、充放電サイクル中も陰極表面から脱着されたり、またその結果電解液中を泳動したりすることは殆んどなく、主として陰極活物質表面に常に固定され、充放電中の、鉛電池の場合ならば、金属鉛 $\rightleftharpoons$ 硫酸鉛という陰極活物質間の大きな容積変化を伴う往復動作の中に組み込まれ、活物質を微細化し、表面積の増大、維持に寄与することにより電池容量を増大、維持するものと考えられる。

引用文献

- 1) 林 昶, 名村好文: 本誌, 20, 663 (1966)
- 2) 林 昶, 名村好文: 本誌, 21, 393 (1967)
- 3) 林 昶, 木下恭介: 本誌, 22, 305 (1968)
- 4) 山田富貴子: 高分子化学, 10, 340, 436 (1953)
- 5) R.A.V. Paff, B.H. Silverman: Ind. Eng. Chem., 43, 1423 (1951)
- 6) 芦田包義: 高分子化学, 9, 404 (1952)

(原稿受付 昭 44.9.16)

紙パルプ技術便覧発行に関し輿論調査

当協会は1カ年以内に紙パルプ技術便覧(A6判)約500ページ(字詰め1ページ1000字)を刊行する予定で作業をすすめています。

内容は一応紙パルプ製造技術を知った人の備忘録といったものにするため、フローシート、グラフ、数値表、能力表などを掲載するつもりですが、これについて意見がございましたら、任意の用紙またはハガキにご記入の上お申し出下さい。

期限はいちおう3月15日までとしますが、その後のものでも、できるかぎり参考いたします。

本誌にはP.77に 入会申込書, P.78に やさしい計器の講座の申込書 がついています。ご活用下さい。