

# 気液界面放電によるイオン液体に溶解したセルロースの分解

古川 翔一朗<sup>\*1,†</sup>・井上 信洋<sup>\*2</sup>・石岡 寿雄<sup>\*3</sup>  
古屋 謙治<sup>\*3</sup>・原田 明<sup>\*3</sup>

(平成22年10月31日 受理)

## Decomposition of cellulose dissolved in ionic liquid using gas-liquid interface discharge

Shoichiro FURUKAWA, Nobuhiro INOUE, Toshio ISHIOKA,  
Kenji FURUYA, and Akira HARATA

<sup>†</sup>E-mail of corresponding author: [hr-s-furukawa@mms.kyushu-u.ac.jp](mailto:hr-s-furukawa@mms.kyushu-u.ac.jp)

Cellulose has attracted attention as a nonfood feedstock of ethanol. However the decomposition of cellulose is hard because of the strong hydrogen bonding network and the complicated cellulose microfibril structure. 3wt% cellulose was dissolved in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride together with 2wt% water, and then gas-liquid interface discharge was carried out for 150 seconds. As a result, the amount of decomposed cellulose reached 6.1%. Total reducing sugar of 4.1% was also produced. The ionic liquid was stable against the discharge.

**Key words:** *cellulose, ionic liquid, 1-allyl-3-methylimidazolium chloride, gas-liquid interface, discharge*

### 1. 緒 言

地球上で使われているエネルギーの約 85%は石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料に由来する。しかし、二酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物の発生による地球温暖化、酸性雨、公害が大きな環境問題となっている。さらにこれらの化石燃料には埋蔵量に限界があるため、化石燃料に替わる再生可能でクリーンなエネルギーを開発することが必要とされている。

そこで石油代替エネルギーの一つとして、バイオエタノールが挙げられる。このエネルギーは元をたどると植物の光合成によって取りこまれた太陽エネルギーによるものであり、再生可能なエネルギーであると言える。バイオエタノールも石油などの化石燃料と同じように燃焼させることで二酸化炭素が排出される。しかし、バイオエタノールの原料は成長過程で二酸化炭素を吸収しているため、エネルギーを得るためにバイオエタノールを燃やしても大気中の二酸化炭素濃度の増加にはつながらない。現在、サトウキビに含まれるショ糖、トウモロコシ、小麦などの穀物に含まれるデ

ンプンなどが原料として使われているが<sup>1)</sup>、今後エタノール需要の拡大が予想されるため、これらの原料では資源量が足りず、食糧との競合が問題となる。したがって、バイオエタノールを大規模に生産するためには、食糧との競合が問題にならず、地球上で最も多く存在する高分子化合物であるセルロースを原料として利用する必要があると考えられている。

しかしながら、セルロースはリグニンやヘミセルロースと複雑な結合をしており、さらに、セルロース分子鎖間で水素結合を形成して結晶となり、マイクロフィブリルを形成している。このため、水や一般的な有機溶媒には溶けず、分解は困難である。セルロースの分解方法として、酸による分解反応<sup>2)</sup>や、セルラーゼなどの酵素による分解反応<sup>3)</sup>があげられるが、前者は環境への負荷や過分解生成物が問題であり、後者は反応速度が遅いことが問題となっている。このような現状から、迅速かつ簡便にセルロースを分解する方法の開発が求められている。

現在セルロースの溶媒としてイオン液体が注目されている<sup>4,5)</sup>。イオン液体は常温常圧で液体の塩であり、特徴として不揮発性、熱安定性、高イオン伝導性、不

\*1 物質理工学専攻修士課程

\*2 物質理工学専攻博士後期課程  
(現在 半導体エネルギー研究所)

\*3 エネルギー物質科学部門

燃性などがあげられ<sup>6,7)</sup>、これまでの有機溶媒に不足していた物性を有している。

そこで我々は、イオン液体にセルロースを溶かし、気液界面放電を用いてセルロースの迅速かつ簡便な分解方法の開発を試みた。本研究では特に、放電によるイオン液体とセルロースの変化について検討した。

気液界面放電法とは、液体自体を電極とし、液体と液面上部に設置した電極の間にグロー放電を起こすことで分解反応を起こる方法である。放電により、気相中に生成した陽イオンが加速されて溶液表面に衝突する。それによって発生した活性種によって反応が起こる<sup>8)</sup>。この方法は通常の電気分解とは本質的に異なった反応性を示し、化学的な効果は、ファラデーの法則で予測される量をはるかに超える。

イオン液体は不揮発性かつ導電性であるため気液界面放電法に適した溶媒である。その中でセルロースの溶解に適したイオン液体は、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ などをアニオンに持ち、1-alkyl-3-methylimidazolium をカチオンに持つもの<sup>9)</sup>である。今回の実験では100°Cで12wt%のセルロースを溶解することができ、比較的容易に合成できる1-allyl-3-methylimidazolium chloride([Amim]Cl)<sup>9)</sup>を用いた。

## 2. 実験

### 2.1 溶液の調製

Fig. 1 に[Amim]Clの構造を示す。[Amim]Clはそれぞれ精製した塩化アリルと1-メチルイミダゾールを常

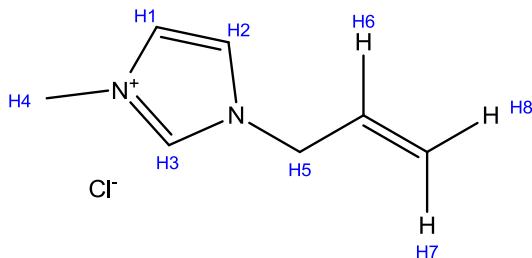


Fig. 1 Chemical structure of [Amim]Cl.

温で24時間反応させて合成した<sup>10,11)</sup>。合成した[Amim]Clを<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。得られたNMRのピーク位置は以下の通りである。

[Amim]Cl: 3.37ppm (3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 4.39ppm (2H, d, N-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 4.71ppm (2H, m, N-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 5.05ppm (1H, m, N-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 7.01ppm (2H, dd, N-CH-CH-N), 9.29ppm (1H, s, N-CH<sub>2</sub>-N)

これらは文献値<sup>12)</sup>と良く一致しており、AmimClが生成していることが確認できた。

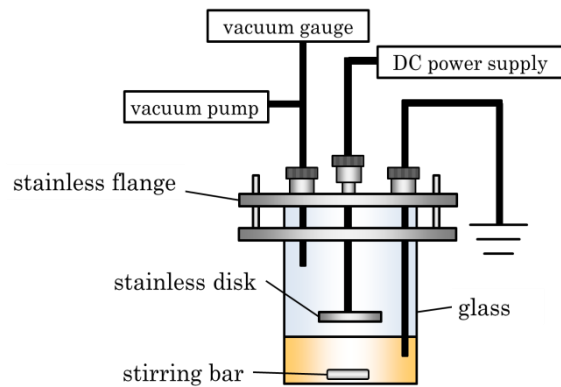


Fig. 2 Schematic view of experimental setup.

[Amim]Cl、3wt%セルロース/[Amim]Cl溶液、3wt%セルロース/2wt%水/[Amim]Cl溶液の3種類の溶液を調製し、放電実験を行った。

### 2.2 実験装置と実験方法

気液界面放電に用いた実験装置をFig. 2に示す。電極として直径3cmのステンレスの円板を、容器としてガラス部分の高さが7cm、底が直径4.5cmのものを自作して用いた。電源はマクセック社HV $\alpha$ -10K50P/DPM/100(10kV, 50mA)を、真空ポンプはAlcatel社T2015(300 L/min)を、真空計はSetra社Pressure Transducer 205-2を用いた。

電流値40mA、容器内の圧力を1kPa以下、放電時間は50秒毎に切入を繰り返し、全体で最長150秒間、放電を行った。

まず、イオン液体の放電安定性を調査するために、放電前後での[Amim]Clの紫外可視吸収スペクトルと<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定し、それぞれ比較を行った。

一方、放電によるセルロースの変化を測定するために、放電前後のセルロース/[Amim]Cl溶液、セルロー

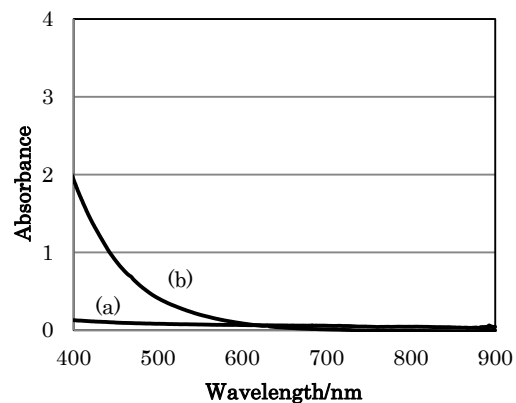


Fig. 3 UV-visible absorption spectra of [Amim]Cl (a) before discharge and (b) after 100sec, 40 mA discharge.

Table 1 Ratio of <sup>1</sup>H-NMR intensity/Peak position.

Number of proton Shown in Fig. 1	H1,H2	H3(standard)	H4	H5	H6	H7,H8
Before discharge	2.84/7.01	1/9.29	4.55/3.37	3.07/4.39	1.62/5.50	3.41/4.71
After discharge	2.75/7.07	1/9.34	4.65/3.39	3.08/4.41	1.54/5.49	3.25/4.71

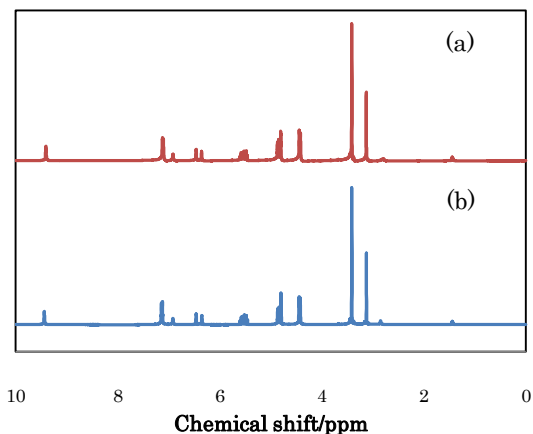
ス/水/[Amim]Cl 溶液をセルロースとセルロース分解物を分離し測定した。分離方法は、アセトニトリルによってセルロースを再生させた後、ろ過により[Amim]Cl/アセトニトリル溶液を取り除き、さらに純水で洗うことで、水溶性のセルロース分解物を水に溶解し、ろ過により分離した<sup>13)</sup>。分離により得られた再生セルロース量を計りとり、[Amim]Cl に始めに溶解したセルロース量と比較することでセルロースの分解量を算出した。一方、セルロース分解物水溶液から、ジニトロサリチル酸法(DNS 法)<sup>14,15)</sup>を用いて、溶液中の還元糖の量を求めた。紫外可視吸収スペクトル測定には Shimadzu UV-2550、<sup>1</sup>H-NMR スペクトル測定には JEOLJNM-ECA600 を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 イオン液体の放電安定性

Fig.3に放電前後でのAmimClの紫外可視吸収スペクトルを示す。放電により600 nm以下の短波長領域で吸光度が増加した。100秒放電による温度上昇は高々140℃であった。[Amim]Clは273℃までは熱分解しないことが示差走査熱量測定により示されている<sup>16)</sup>。ゆえに、放電による分解反応が起こっていると考えられる。

Fig.4に放電前後での<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。また、これにより得られた、プロトン強度比、ピーク位置をTable1に示す。ここで、水素の位置はFig. 1に示した構造式中の数字に対応させており、プロトン強度はH3を基準とした。<sup>1</sup>H-NMR測定では、ピーク位置や

Fig. 4 <sup>1</sup>H-NMR spectra of [Amim]Cl

(a) before discharge and (b) with 100 sec, 40 mA discharge.

プロトン強度に大きな変化は見られなかった。

これらの結果から、放電によって[Amim]Clは着色し、分解反応は起こるものの、原因は[Amim]Clの構造の変化によるものではなく、微量の着色性有機化合物の生成によるものであると考えられる。

#### 3.2 放電によるセルロースの変化

セルロース/水/AmimCl 溶液に放電実験を行った場合のセルロース分解率の放電時間依存性を Fig.5 に示す。また、セルロースの還元糖への転換率の放電時間依存性を Fig.6 に示す。セルロースの分解率、セルロースの還元糖への転換率はそれぞれ以下の式に従って求められた。

$$(\text{Decomposition rate}) = \frac{\text{Amount of decomposition}}{\text{Amount of dissolution}} \quad (1)$$

$$(\text{Transformation rate}) = \frac{\text{Amount of transformation}}{\text{Amount of dissolution}} \quad (2)$$

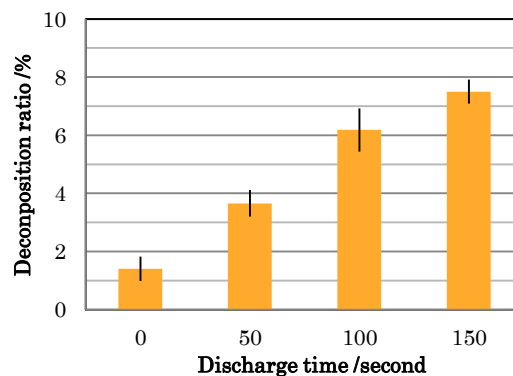


Fig. 5 Discharge-time dependence of decomposition ratio of cellulose.

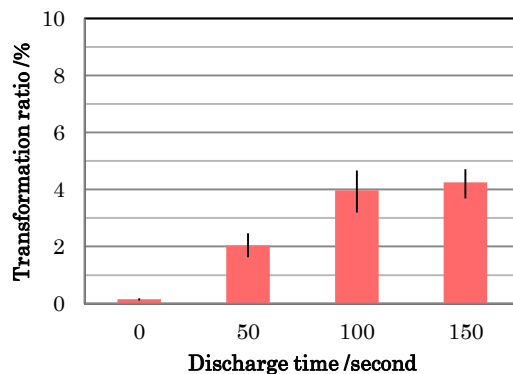


Fig. 6 Discharge-time dependence of transformation ratio from cellulose to reducing sugar.

放電を行った溶液中のセルロース分解率は、放電時間が長くなるにつれて明らかに増加し、最大で 6.1% に達した。セルロースの還元糖への転換率も放電時間が長くなるにつれて増加し、最大で 4.1% 転換した。

150 秒放電後の溶液の温度は最も温度が上昇した液体表面において 131°C であった。セルロースは 200°C を超えるあたりから熱分解による重量低下が始まることや<sup>17)</sup>、セルロース/水/AmimCl 溶液を 140°C まで加熱してもセルロースの分解は観察されなかったことから、今回の実験で観察されたセルロースの分解は放電によって引き起こされた化学反応に由来すると結論できる。なお、水を加えていないセルロース/AmimCl 溶液に放電を行っても、セルロースの重量減少は観測されなかった。

以上の結果から、この反応は、放電により水から H<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>、H ラジカルや OH ラジカルなどの活性種が生成し、それらがセルロースのグリコシド結合に作用し、分解反応を引き起こしたと考えられる。

#### 4. 結 言

本研究では、セルロースの簡便な分解方法の開発を目的として、セルロースのイオン液体溶液を用いた気液界面放電における、イオン液体の放電安定性とセルロースの放電による変化について検討を行った。[Amim]Cl は放電により着色が観測されたが、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルに大きな変化は観測されなかったことから、AmimCl の構造は変化しておらず、安定であることを確認した。また、セルロースは水を加えて放電すると、放電時間に伴ってセルロースの分解量が増加し、還元糖が生成することを見出した。以上のように本研究で示したセルロース分解法は迅速かつ簡便であり、今後の発展が期待できる。

#### 参 考 文 献

- 1) B. Hahn-Hagerdal, M. Galbe, M.F. Gorwa-Grauslund, G. Lidén, G. Zacchi, *Trends in Biotechnology*, 24, 549 (2006).
- 2) D. B. Wilson, *Cellulose*, 16, 723 (2009).
- 3) A. S. Amarasekara, O. S. Owereh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 10152 (2009).
- 4) P. Bonhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 35, 1168 (1996).
- 5) R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 4974 (2002).
- 6) 大野 弘幸, イオン液体 II, シーエムシー出版, (2006) p.127.
- 7) J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *The Royal Society of Chemistry*, 3, 156 (2001).
- 8) A. Hicking, M. D. Ingram, *Modern Aspects of Electrochemistry*, 6, 329 (1971).
- 9) Y. Fukaya, A. Sugimoto, H. Ohno, *Biomacromolecules*, 7, 3295 (2006).
- 10) H. Rika, I. Yasuhiko, *J. Fluorine. Chem.*, 105, 221 (2000).
- 11) J. E. Martyn, M. G. Charles, V. P. Natalia, K. R. Seddon, W. Thomas, *Anal. Chem.*, 79, 758 (2007).
- 12) Y. Deng, T. Long, D. Zhang, J. Chen, S. Gan, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 2470(2009).
- 13) H. Zhao, C. L. Jones, G. A. Baker, S. Xia, O. Olubajo, V. N. Person, *Journal of Biotechnology*, 139, 47 (2009).
- 14) W. Schwald, M. Chart, C. Breuil, J. N. Saddler, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 28, 398 (1988).
- 15) S. Sengupta, M. L. Jana, D. Sengupta, A. K. Naskar, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 53, 732 (2000).
- 16) Y. Hao, J. Peng, S. Hu, J. Li, M. Zhai, *Thermo. Chimica. Acta.*, 501, 78 (2010).
- 17) 磯貝 明, セルロースの科学, 朝倉書店 (2007) p.66.