

平成30年 5月 1日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04524

研究課題名(和文) バイオマスを由来とする強靱で透明な新規多孔体の機能解析と応用展開

研究課題名(英文) Functionality and applications of biomass-derived novel porous structures with toughness and transparency

研究代表者

齋藤 継之 (Saito, Tsuguyuki)

東京大学・大学院農学生命科学研究科(農学部)・准教授

研究者番号：90533993

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースナノファイバー(CNF)を骨格とする新規多孔質の構造と伝熱特性の関係を調査した。その結果、CNFが網目状に骨格を形成したナノポーラスな多孔体よりも、CNFが薄膜状に凝集した骨格を有するマクロポーラスな多孔体のほうが、著しく熱拡散率を低下させることが明らかとなった。すなわち、多孔体中の空気分子の熱拡散を抑制するためには、ナノスケールの網目状骨格により空気分子の自由行程を直接阻害することよりも、薄膜状骨格によりマイクロスケールの閉塞的な空間をつくるほうが効率的であった。その他、常圧乾燥によるCNF多孔体の調製や、CNF多孔体を由来とする新規ナノカーボンの形成についても検討した。

研究成果の概要(英文)：We compared the heat transfer properties of novel foams and aerogels consisting of cellulose nanofibers (CNFs). The foams feature rather closed, microscale pores formed with a thin film-like solid phase, whereas the aerogels feature nanoscale open pores formed with a nanofibrous network-like solid skeleton. Unlike the aerogel samples, the thermal diffusivity of the foam decreases considerably with a slight increase in the solid fraction. The results indicate that for suppressing the thermal diffusion of air within high porosity solids, creating microscale spaces with distinct partitions is more effective than directly blocking the free path of air molecules at the nanoscale. Other investigations include the preparation of porous CNF structures by ambient-pressure drying and also the formation of CNF-derived nanocarbon structures.

研究分野：木質科学

キーワード：セルロースナノファイバー

1. 研究開始当初の背景

材料科学分野でエアロゲルと呼ばれる構造体が注目されている。エアロゲルとは、多孔質材料の1種であり、「90%以上の空隙率」と「1グラム当たり数百平方メートルの内部表面積(比表面積)」を有する特異的な構造体である。代表的なものとして、シリカやカーボンエアロゲルが挙げられる。エアロゲルは、断熱材、防音材、絶縁材を始めとして、触媒担体や分離材、吸着材等としても極めて優れた性能を示すため、NASAを始めとする各国主要研究機関で応用展開が進められている。しかし、従来のエアロゲルは球状ナノ粒子がランダムに連結した不均一骨格を有している。そのため、エアロゲルは非常に脆く、物性のばらつきが大きいという本質的な課題があった。

一方、樹木は自然界の代表的な多孔体である。樹木の耐力組織は細胞壁であり、セルロースナノファイバー(CNF)がリグニンやヘミセルロースと複合化した強靱な構造体を形成している。本研究では、木材からCNFを単離分散させる手法を世界で初めて報告している。分散したCNFは、幅が約3ナノメートルと細く均一で、市販の多層カーボンナノチューブに匹敵する超高強度(約3GPa)と、約800平方メートルの大比表面積を併有しており、エアロゲルの骨格成分に適した素材と言える。近年本研究では、CNFを用いて、強靱で透明な新規エアロゲルを形成することに成功した(図1)。

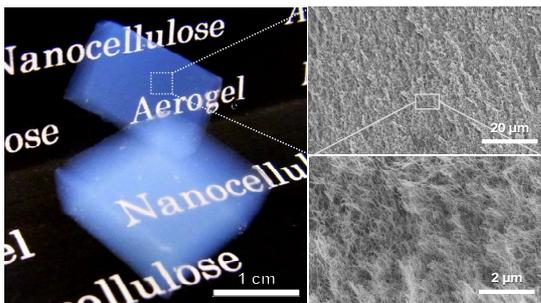


図1 CNFを骨格単位とする新規エアロゲルの外観と内部構造

2. 研究の目的

本研究では、構造上新規なCNFエアロゲルの機能解析と課題解決、そして応用展開を推進した。エアロゲルの代表的な機能は、断熱性である。そこで本研究は、CNFエアロゲルの構造と断熱性の関係を精査した。また、CNFエアロゲルの課題は、製造時に臨界点乾燥と呼ばれる特殊な加圧プロセスを要することである。そこで本研究は、CNFエアロゲルの蒸発乾燥製造を検討した。応用展開として、CNFエアロゲルの構造特性を活かすべく、CNF状ナノカーボン材料の形成に取り組んだ。

3. 研究の方法

機能解析では、空隙率・細孔径・比表面積等の異なるCNFエアロゲルについて、断熱性を評価し、支配的な構造要因を解析すると共に、最適条件を見出すことに取り組んだ。課題解決では、CNFエアロゲルの有用性を高めるため、常圧下の蒸発乾燥製造を検討した。具体的には、湿潤ゲルの溶媒置換や、ゲル骨格(CNF)の相互作用点の増強などについて検討した。応用展開では、CNFエアロゲルの炭化条件を精査し、CNFの微細な構造を活用した新規ナノカーボン材料の形成に取り組んだ。

4. 研究成果

本研究は3年間のプロジェクトであり、CNFエアロゲルの機能解析を中心に、課題解決と応用展開を併走させ、各研究領域を連携させながら研究を推進した。以下、機能解析・課題解決・応用展開の順に研究成果を列記していく。

(1) 機能解析

空隙率・細孔径・比表面積の異なるCNFエアロゲルについて、伝熱特性を比較した。ナノポーラスなエアロゲル1・2は、2種の異なる工程で調製した。エアロゲル1は、CNF分散液に希酸を加えてゲル化し、液体二酸化炭素で溶媒を置換後、超臨界乾燥することによって調製した。エアロゲル1は、よく孤立したCNFのネットワーク骨格を有する。エアロゲル2は、CNF分散液に*t*-BuOHを加えてゲル化し、*t*-BuOHで溶媒を置換後、凍結乾燥することによって調製した。エアロゲル2は、CNFが部分的に凝集したネットワーク骨格を有していた。マクロポーラスな発泡体状のエアロゲル3は、CNFの水分散液を直接凍結乾燥することによって調製した。分散液を液体窒素中で急速凍結すると、ミクロスケールの氷晶が形成し、その周りにCNFが局在化する。氷晶を昇華させると、局在化したCNFの膜状凝集体を固相とするマクロポーラスな発泡構造体を得ることができる。

これら3種のエアロゲル試料について、固相の体積分率に対する熱拡散率を比較したところ、log-log plotにおいて線形関係を示すことが見出された(図2)。log-log plotの直線の傾きは、固相分率への依存性を示す。エアロゲル1、2、3の各傾きは、それぞれ-0.6、-0.5、-1.6であった。すなわち、エアロゲル1・2と比較して、発泡体状のエアロゲル3の熱拡散率は、固相分率が増加したとき、著しく低下した。この結果は、エアロゲル3の有する膜状の固相が形成する閉塞的な細孔構造が、温度勾配の緩和を著しく遅らせることができることを示している。従って、CNFエアロゲルについて断熱用途を想定する場合には、固相を膜状にすることが有利であることが明らかとなった。

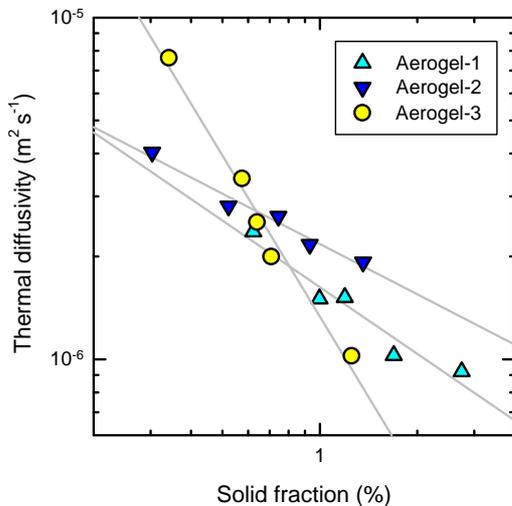


図2 各種CNFエアロゲルの固形分率に対する熱拡散率の変化

(2) 課題解決

CNFヒドロゲルをエタノール、ヘキサンの順に溶媒置換し、得られたオルガノゲルをデシケーター内で蒸発乾燥させると、水から直接乾燥させたものよりも比表面積が著しく大きくなることが判明した。この結果は、表面張力の小さい溶媒（ヘキサン）を使用することで、乾燥時の毛管力が小さくなり、ゲルの収縮が抑えられたものと解釈できる。また、金属イオンでCNF間を架橋したヒドロゲルを調製し、同様にエタノール、ヘキサンと溶媒置換した後、デシケーター内で蒸発乾燥させたと、さらに比表面積が向上していた。この結果は、金属イオンでCNF間をイオン架橋することで、ゲルの弾性率が上昇し、ゲルの収縮が更に抑えられたものと解釈できる。

しかし、これらのプロセスで得られたキセロゲルは不透明であり、超臨界乾燥で得られるエアロゲルのような光透過性はなかった。この原因として、キセロゲルの表面粗さが想定された。キセロゲルは湿潤ゲルの蒸発乾燥によって形成するが、乾燥の際に不均一に収縮してしまう。そこで、溶媒をゲルの側面のみから蒸発させるために、蒸発乾燥時にゲルの上下面をプレートで覆い、溶媒蒸発をゲルの側面方向に限定することとした。その結果、キセロゲルは平滑な膜状となり、光透過性を発現した。すなわち、キセロゲルの不透明性は表面粗さに起因するものであり、乾燥の方向性を制御することで光透過性を発現させることが可能であることが判明した。

得られた膜状キセロゲルの空隙率と比表面積を測定したところ、乾燥の方向性を制御していないブロック状のキセロゲルと比べて、低下してしまっていた。これは、膜状キセロゲルがプレートで挟んで乾燥させており、圧縮応力がかかった状態で溶媒が抜けていることが原因として挙げられる。すなわち、

乾燥時に細孔がつぶれてしまっていることが想定される。一方で力学特性について評価したところ、非常に良好な結果が得られた。超臨界乾燥で得られるエアロゲルの課題として、柔らかいこと（低弾性率）であることが挙げられるが、本検討で得られた膜状キセロゲルは、構造用途で使われるプラスチック並み（例えばPETフィルム）に堅いことが明らかとなった。しかし、熱伝導率はエアロゲルよりも数倍高く、断熱用途を想定するためには、空隙率と比表面積の向上が課題であることが明確となった。すなわち、乾燥の方向性を制御することが光透過性の発現に有効ではあるが、その工程で細孔が潰れてしまうという課題を解決することが今後必要となる。

(3) 応用展開

ヨウ素で前処理したCNFエアロゲルを、管状電気炉を用いて窒素フロー下で500まで炭化した。それ以上の高温処理に供する場合は、その後、真空炉を用いて900、1700及び2450まで昇温して1時間処理した。炭化した試料は、元のエアロゲルから約80%線収縮した形状を有していた。処理温度が増加するとともに収率は低下し、不純物の脱離及び一部の炭素の揮発が確認された。空隙率は処理温度の増加とともに増加していた。電子顕微鏡解析では、全ての試料についてナノメートル径の繊維状構造が確認された。900までは、繊維内部で炭素網面が完全にランダムな配向を有しており、非晶質構造であった。1700まで昇温すると、炭素網面が曲面状に成長しており、部分的に2~3枚の層構造を有していることが確認された。2450まで昇温すると、炭素網面が平面に近づいており、層構造も5~7枚に増加していた。すなわち、CNFエアロゲルの炭化条件を精査したことにより、ナノファイバー骨格を有する新規ナノカーボンエアロゲルを調製することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

- Zhao, M.; Ansari, F.; Takeuchi, M.; Shimizu, M.; Saito, T.; Berglund, L. A.; Isogai, A. "Nematic structuring of transparent and multifunctional nanocellulose papers" *Nanoscale Horiz.* 2018, vol.3, pp.28-34, DOI: 10.1039/c7nh00104e, 査読有
- Bamba, Y.; Ogawa, Y.; Saito, T.; Berglund, L. A.; Isogai, T. "Estimating the Strength of Single Chitin Nanofibrils via Sonication-Induced Fragmentation" *Biomacromolecules* 2017, vol.18, pp.4405-4410, DOI: 10.1021/acs.biomac.7b01467, 査読有

齋藤継之 “セルロースナノファイバー”
応用物理 2017, vol.86, pp.144-147,
査読無

齋藤継之 “強靱なエアロゲル” 化学と工
業 2017, vol.70, pp.110-112, 査読無
Lavoine, N.; Bras, J.; Saito, T.;
Isogai, A. “Optimization of
Preparation of Thermally Stable
Cellulose Nanofibrils via
Heat-Induced Conversion of Ionic
Bonds to Amide Bonds” J. Polym. Sci.
A Polym. Chem. 2017, vol.55,
pp.1750-1756, DOI:
10.1002/pola.28541, 査読有
Lavoine, N.; Bras, J.; Saito, T.;
Isogai, A. “Improvement of the
Thermal Stability of TEMPO-Oxidized
Cellulose Nanofibrils by Heat-Induced
Conversion of Ionic Bonds to Amide
Bonds” Macromol. Rapid Commun. 2016,
vol.13, pp.1033-1039, DOI:
10.1002/marc.201600186, 査読有
Sakai, K.; Kobayashi, Y.; Saito, T.;
Isogai, A. “Partitioned pores at
microscale and nanoscale: thermal
diffusivity in ultrahigh porosity
solids of nanocellulose” Sci. Rep.
2016, vol.6, 20434, DOI:
10.1038/srep20434, 査読有

[学会発表](計33件)

Saito, T. “Nematic structuring of
transparent and multifunctional
nanocellulose papers” 255th ACS
National Meeting & Exposition, 2018.

Saito, T. “Thermal diffusivity in
ultrahigh porosity solids of
nanocellulose” 251st ACS National
Meeting & Exposition, 2016.

Saito, T. “Cellulose Nanofiber:
Structures and Fundamental
Properties” Nordic Polymer Days,
2016.

Saito, T. “Cellulose Nanofiber:
Fundamentals and Potential of the
Emerging Bio-based Material” The Pan
Pacific Conference, 2016.

Saito, T. “TEMPO-Oxidized Cellulose
Nanofiber: Fundamentals and
Applications” MRS Fall Meeting &
Exhibit, 2015.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 継之 (SAITO, Tsuguyuki)
東京大学・大学院農学生命科学研究科・准
教授
研究者番号：90533993

(2) 研究分担者

齋藤 幸恵 (SAITO, Yukie)
東京大学・大学院農学生命科学研究科・教
授
研究者番号：30301120

(3) 連携研究者 なし