

平成 29 年 5 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14140

研究課題名（和文）自然に倣った樹木組織ミミックの開発

研究課題名（英文）Nature-Inspired Mimic of Tree Xylem

研究代表者

西原 洋知（Nishihara, Hiroto）

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：80400430

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：針葉樹の木部組織は整然と整った微小なハニカム構造をもつため、軽量かつ高強度であり木材として広く利用されている。本研究では樹木と同じくセルロースを主成分とし、針葉樹の木部組織を模した微小ハニカム構造体を人工的に作製することに成功した。天然の木部のハニカムは孔が閉塞しているが、樹木組織ミミックは孔が貫通しているため、極めて低圧力損失で流体を流通させることが可能である。しかも、ハニカム壁の材質の自由度が極めて高いため、化学的機能を持たせることも容易である。

研究成果の概要（英文）：Xylem of coniferous trees has well-ordered micro-honeycomb structures, and this makes wood a light and tough material. In this work, we have successfully fabricated a similar micro-honeycomb structure from cellulose which is the main component of natural trees. While in natural xylem honeycomb pores are blocked, the artificial xylem prepared has penetrating pores, thereby allowing fluid flow with very low pressure drop. Another advantage of the artificial xylem is its chemical controllability. We succeeded to prepare a variety of artificial xylem with different functions by changing the chemical properties of the honeycomb walls.

研究分野：材料化学

キーワード：セルロースナノファイバー ハニカム 木部 バイオミメティクス

### 1. 研究開始当初の背景

ハチの巣に見られる「ハニカム構造」は軽量でありながら強度に優れるため、ダンボールや建築材料などに広く利用されている。またハニカム構造の別の利点として、比表面積が大きくなおかつ通気性に優れることが挙げられ、自動車のマフラーなど大量の流体を効率的に処理する用途にも利用されている。ハニカム構造体の性能を左右する重要な因子の1つが、孔の直径、すなわち開口径である。開口径が小さいほど比表面積が大きくなるため、反応や分離の用途での性能は高くなる。しかしながら、従来は数 $\mu\text{m}$ 以下の微小な開口径をもつハニカム材料といえば粉末や薄膜にほぼ限定されており、自動車のマフラーのような大きなモノリス形状での作製は極めて困難であった。

自然界には微小な開口径をもつ高強度なハニカム構造体が存在する。それは、図1に示す針葉樹の木部組織である。木部組織は直径数十 $\mu\text{m}$ のよく整ったハニカム構造をもち、このため木材は軽量で強度に優れる。ところが木部組織は孔が閉塞しており流体を流通させることができない。一方で本研究者は以前の研究で、氷晶鑄型法により針葉樹の木部組織に似たハニカムモノリス構造体を構築可能であることを見出している (*Chem. Commun.* (2004) 874; 図2)。この方法で得られる微小ハニカム構造体は貫通孔を持つため流体を流通可能である。しかし、ハニカムの材質がシリカ等の金属酸化物もしくはフェノール系樹脂に限定されていたため、機械的強度に難があり応用展開が困難であった。

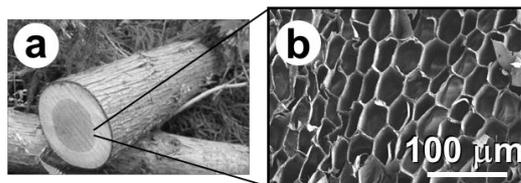


図1. (a) 杉の木の断面; (b) 木部組織の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真。

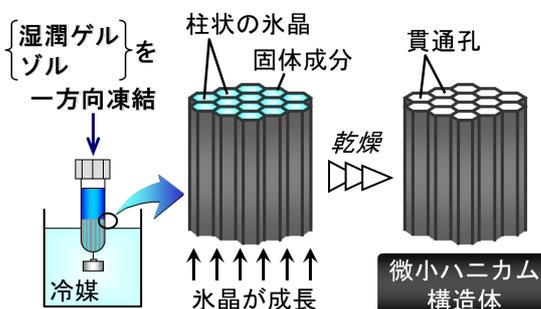


図2. 氷晶鑄型法による微小ハニカム構造体の調製スキーム。

### 2. 研究の目的

針葉樹の木部組織は、セルロースおよびヘミセルロースがリグニンにより3次的に強

固に架橋することで、高い機械的強度を実現している。このような微小ハニカム構造体を、その構造や化学的性質を制御して人工的に作り出すことができれば、様々な応用が期待できる。そこで本研究では、氷晶鑄型法を利用し、針葉樹の木部組織に倣ってセルロースナノファイバー (CNF) を組み込んだハニカム構造体「樹木組織ミミック」を調製することを目的に検討を行った。さらに、ハニカム壁の化学的性質を様々に変化させ材料を機能化することも目的の1つとした。

### 3. 研究の方法

本研究の鍵となるのが、CNFの構造規定剤としての機能である。まず、天然の針葉樹パルプを2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) で酸化して得られるCNF分散液に氷晶鑄型法を適用し、CNFからの微小ハニカム構造体形成に関する基本的挙動の検討と、他の水溶性高分子と複合化した際の挙動に関する検討を行った。試料の調製は、前駆体水分散液を適当な容器に入れ、一定速度で冷媒に挿入して一方向凍結し、そのまま凍結乾燥することで行った。比較のため、様々な水分散性ポリマーでも同様の試料作製を行った。

### 4. 研究成果

図3aに、CNFから作製した微小ハニカム構造体の概観写真を示す。試料の形状は、凍結に用いた容器の形で自在に変化させることができる。また、ハニカムの孔が貫通している方向にレーザー光を照射した場合 (図3b) は光が透過するが、ハニカムの側面から光を照射しても光が透過しない (図3c)。すなわち、図2に示すように凍結の方向に平行にハニカム孔が貫通していることがわかる。

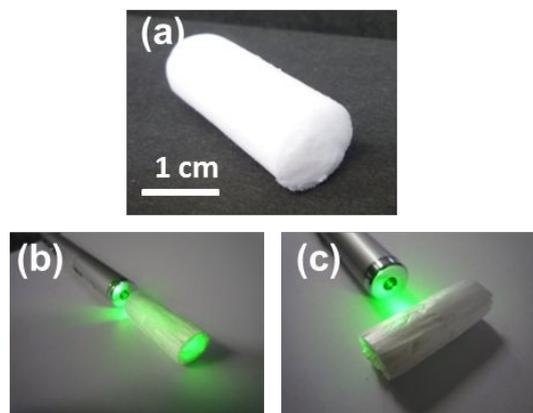


図3. (a) CNFから作製したハニカムモノリスの概観写真と、ハニカムの(b)断面および(c)側面からレーザー光を照射した様子。

図4に異なる凍結条件で作製したハニカム構造体の断面SEM写真を示す。ハニカム開口径は一方向凍結時の冷媒温度 ( $T_f$ ) と冷媒への挿入速度 ( $v_f$ ) によって制御することができ、 $T_f$  が小さく  $v_f$  が大きいほど、ハニカム開

口径は小さくなる。図4に示すように、開口径を約10~200 μmの範囲で制御することができた。

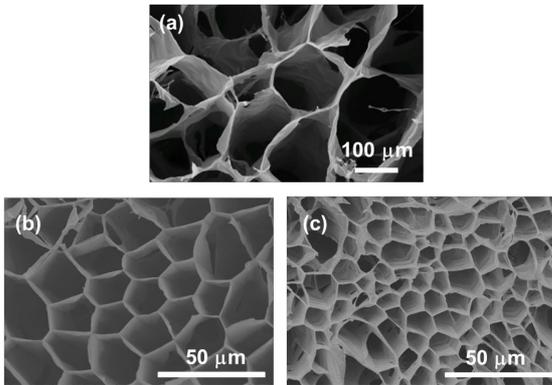


図4. 異なる凍結条件で作製したハニカム構造体の断面のSEM写真. (a)  $T_f = -10\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_f = 2.5\text{ cm/h}$ ; (b)  $T_f = -196\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_f = 10\text{ cm/h}$ ; (c)  $T_f = -196\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_f = 50\text{ cm/h}$ .

次に、他の水溶性高分子とCNFを混合した場合の検討を行った。図5a,bに、CNFと水分散性のポリウレタン(PU)を1:1で混合した前駆体溶液から調製した試料の概観写真と断面SEM写真を示す。CNTに50%もの他のポリマーを混合しても、木部組織に似た微小ハニカム構造体を得られることがわかった。一方、PUのみから同様の手順で試料を調製しても、図5cに示すように凍結乾燥時に激しく収縮してしまい、ハニカム構造は得られない。すなわち、CNFは一方向凍結時にハニカム構造を形成する強力な構造規定剤として作用することを見出した。PUの場合は、その混合割合を80%まで増加させても、50%の場合とほぼ同じ形状の試料が得られることを確認している。さらに、本物の針葉樹と同じ組成(セルロース:ヘミセルロース:リグニン=50:25:25)の原料を用いた人工木部組織の調製にも成功した。

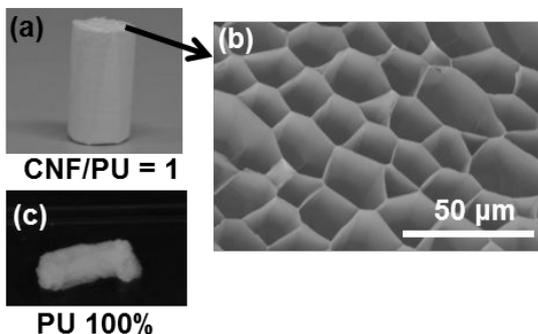


図5. (a) CNF/PU = 1の混合比で調製した微小ハニカム構造体の写真; (b) (a)のSEM写真; (c) PUのみから調製した試料の写真。

TEMPO酸化して調製したCNFは表面に多くのカルボキシル基およびヒドロキシル基を持つため、ここに架橋剤を作用させてCNF同志を連結する検討も行った(図6)。架橋剤とし

ては、セルロースの表面処理に一般的に利用されているシランカップリング剤を用いた。図6に示すスキームにより、CNF表面に存在するヒドロキシル基にシランカップリング剤が脱水縮合により付加し、さらにシランカップリング剤が自己架橋してCNF同志を連結するため、得られたハニカム構造体では機械的強度が向上した。また、シランカップリング剤は疎水基(図6中のR基)を持つため、ハニカムを疎水化する効果も確認され、耐水性が大幅に向上した。

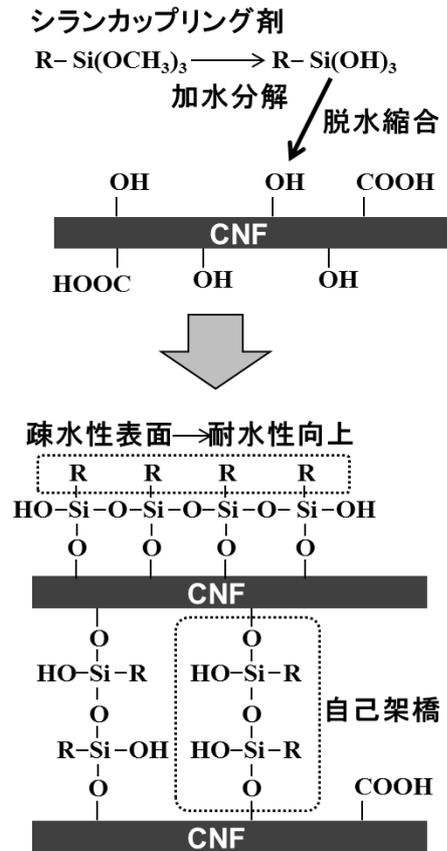


図6. シランカップリング剤によるCNF同志の架橋と疎水性賦与。

CNFとUV硬化樹脂との複合化ハニカム構造体の調製も検討した(図7)。CNFは構造規定剤として作用し、形成されるハニカム構造は光を透過するため、UV硬化樹脂を材料内部に渡って光硬化することができ、機械的強度に優れる樹木組織ミミックを調製できた。

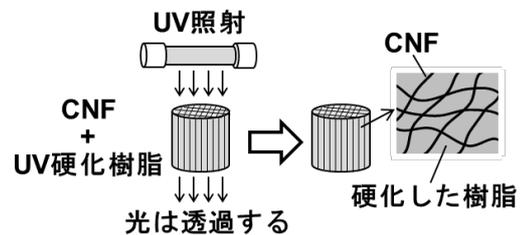


図7. CNF/UV硬化樹脂から成る木部組織ミミックの調製。

微小八ニカム構造体は針葉樹の木部組織に極めて似た構造をもつが、針葉樹とは異なり孔が貫通しており低圧力損失で流体を流通させることができる。図 8 に、CNF から作製した微小八ニカム構造体をカラムに充填し、N<sub>2</sub> ガスを流通させて測定した圧力損失の流量依存性の結果を示す。微小八ニカム構造体の平均開口径 (22 μm) から Hagen-Poiseuille 式を用いて計算される圧力損失の理論値に、実際の試料の値が極めて近いことがわかる。一方、一方向凍結ではなく単に CNF 水分散液を凍結乾燥して調製した乱雑な細孔構造をもつ多孔体では、孔が直線的に貫通していないため圧力損失が非常に大きくなっていることがわかる。すなわち、微小八ニカム構造体では低圧力損失で流体を流通させることが可能であることが実証された。

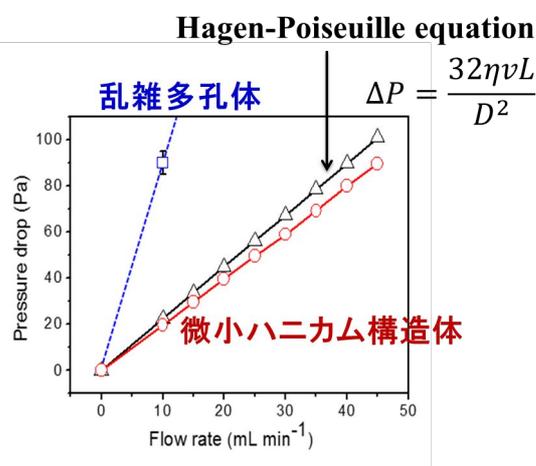


図 8. CNF から調製した微小八ニカム構造体の圧力損失の測定結果. 試料の平均開口径 (22 μm) から Hagen-Poiseuille 式で計算される圧力損失の理論値と、一方向凍結ではなく急速凍結して調製した乱雑な構造をもつ多孔体のデータも合わせて載せた.

以上まとめると、一方向凍結の前駆体として、CNF が微小八ニカム構造形成の強力な構造規定剤として作用することを見出した。この性質を利用することで、人工樹木組織をはじめ、様々な複合八ニカム構造体の調製が可能となる。また、CNF 自身の化学修飾も可能であることを示した。さらに、本手法で得られる微小八ニカム構造体の圧力損失は、その八ニカム構造から予想される理論値とほぼ一致することも確認した。今後、触媒担体やフィルターなど大量の流体の反応・分離に関する応用展開が大いに期待できる結果となった。

##### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

Zheng-Ze Pan, Hiroto Nishihara, Shinichiroh Iwamura, Takafumi Sekiguchi, Akihiro Sato, Akira Isogai,

Feiyu Kang, Takashi Kyotani, and Quan-Hong Yang "Cellulose Nanofiber as a Distinct Structure-Directing Agent for Xylem-Like Microhoneycomb Monoliths by Unidirectional Freeze-Drying", *ACS Nano*, **10**, 10689-10697, 2016, 査読有り, DOI: 10.1021/acsnano.6b05808.

Jun Maruyama, Tsutomu Shinagawa, Akihiro Hayashida, Yoshiaki Matsuo, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, "Vanadium Ion Redox Reactions in Three-Dimensional Network of Reduced Graphite Oxide", *ChemElectroChem*, **3**, 650-657, 2016, 査読有り, DOI: 10.1002/celec.201500543.

[学会発表](計 7 件)

Hiroto Nishihara "Elastic carbon nanosponges", *CBNM5*, Shinshu University(長野県長野市), Japan, 2017 年 2 月 22 日, Invited lecture

Zheng-Ze Pan, Hiroto Nishihara, Fei-Yu Kang, Takashi Kyotani, Quan-Hong Yang, "Xylem-like monolith containing graphene oxide, with open channels and elasticity", 第 7 回酸化グラフェンシンポジウム, 姫路商工会議所(兵庫県姫路市), 2016 年 12 月 16 日  
西原洋知, "カーボン系材料のナノ空間制御とエネルギー貯蔵への応用", 第 30 回日本吸着学会研究発表会, 長崎大学(長崎県長崎市), 2016 年 11 月 10 日, 招待講演

Zheng-Ze Pan, Hiroto Nishihara, Fei-Yu Kang, Takashi Kyotani, Quan-Hong Yang, "From yet beyond nature: xylem-like monoliths produced by the unidirectional freeze-drying", *International Forum on Graphene 2016*, Shenzhen, China 2016 年 4 月 15 日, 優秀ポスター賞受賞

丸山 純, 品川 勉, 松尾吉晃, 西原洋知, 京谷 隆, "3 次元網目状構造を有する酸化黒鉛還元体におけるバナジウムイオン酸化還元反応", 第 42 回炭素材料学会年会, 関西大学(大阪府吹田市), 2015 年 12 月 2 日

Zhengze Pan, Shinichiroh Iwamura, Takashi Sekiguchi, Akihiko Sato, Takashi Kyotani, Hiroto Nishihara, Quanhong Yang, "Fabrication of Xylem-Like Monolith containing Graphene with Super-High Elasticity", *Carbon2015*, Dresden, Germany 2015 年 7 月 14 日

西原洋知, "グラフェンから成る多孔体とその酸化特性", 第 4 回酸化グラフェン研究会, 熊本大学(熊本県熊本市), 2015 年 6 月 26 日, 招待講演

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kyotani/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西原 洋知 (NISHIHARA HIROTOMO)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：80400430

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

京谷 隆 (KYOTANI TAKASHI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90153238

### (4) 研究協力者

なし