

平成 22 年 4 月 13 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：平成 19 年度～平成 20 年度

課題番号：19380181

研究課題名（和文） バイオマス多糖からの高機能ナノ材料の創成

研究課題名（英文） Development of advanced nanomaterials from biomass

研究代表者

空閑 重則 (KUGA, Shigenori)

東京大学・大学院農学生命科学研究科・教授

研究者番号：60012051

研究成果の概要：植物バイオマスから得られる天然セルロースナノファイバおよび再生セルロースのナノ多孔体の構造を詳細に解析して多くの有用な知見を得るとともに、それらを高機能材料として利用する技術を開発した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 19 年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
平成 20 年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：境界農学・環境農学

キーワード：バイオマス、セルロース、ナノファイバ、ゲル、フィルタ

1. 研究開始当初の背景

- (1) セルロースナノファイバー利用技術への要請の高まり
- (2) 新しいセルロース溶剤の発見
- (3) セルロースゲル材料への関心の高まり

2. 研究の目的

- (1) セルロースゲル/エアロゲルの構造解析と応用探索
- (2) 天然セルロースナノファイバ資源の探索
- (3) セルロースナノファイバのろ過技術への応用

3. 研究の方法

- (1) 各種植物柔組織から得られるセルロー

スの性情を調べる。とくに AFM を用いてフィブリル幅の正確な計測を行う。

- (2) 普通ろ紙の表面をセルロースナノファイバで薄く覆うことにより、ナノ粒子捕捉フィルタを構成する概念を検証する。
- (3) アルカリ-尿素系溶剤からのセルロースゲルの多孔構造解析
- (4) 同上ゲル/エアロゲルを基材とするナノコンポジットの開発

4. 研究成果

- (1) 再生セルロース系ナノファイバーの高機能化利用のため、アルカリ-尿素系溶剤からの再生で得られるセルロースゲルの多孔構造を調べた。電子顕微鏡による高分解能観察の結果、

該ゲルの網目は5~10 nm 径のセルロース II 型ナノフィブリルで構成され、それらで構成される空隙の径は50~100 nmであった(図1)。この構造はそのままフィルタとして利用できるほか、各種の異種物質(金属、無機物、合成高分子)を網目中に析出させることにより、新しいタイプのナノコンポジットの合成に利用できることが分かった。このセルロースゲルは強靱な網目構造を持つので、溶媒置換乾燥によって容易にエアロゲル化することができる。これは500 m²/g 程度の比表面積を有するナノ多孔体であり、驚異的な断熱性能(熱伝導度 0.002 J/mK 程度)を持つことが分かった。

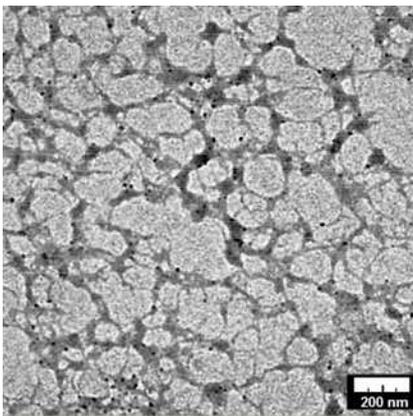


図1 .セルロースゲル超薄切片(100 nm 厚)の透過電顕像。

(2) セルロースナノファイバを調製する原料として様々な高等植物の柔組織を探索した。各種食用果実の果肉、野菜の組織には乾燥重量比10%程度のセルロース様多糖が含まれることが分かった。この多糖の単離過程では5%以上のNaOHを用いるとフィブリル形状が崩れるため4%にとどめなければならない。そのため、単離固形分には一定量の非グルコース成分が含まれる。そこでこの成分をP-セルロースと呼ぶことにした。P-セルロースを電子顕微鏡で観察するとほ

とんどの試料で直径3ナノメートル程度の極細フィブリルからなっていた。フィブリル幅を正確に計測するため、極限まで希釈したフィブリル懸濁液を雲母劈開面に展開して貼り付け、原子間力顕微鏡の高さ計測機能を用いる手法を開発した。その結果P-セルロースの多くは2ナノメートル以下、原料の種類によっては1ナノメートル以下の超極細フィブリルが多数含まれていた。これは従来の定説であった「高等植物セルロースの基本単位はロゼットで合成される3.5ナノメートル幅のフィブリル」という概念を覆す発見である。

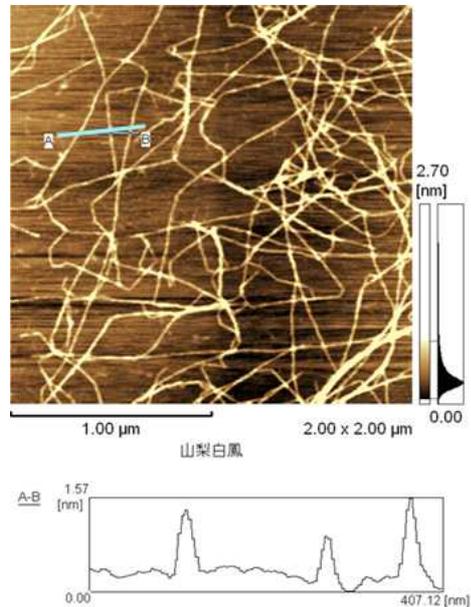


図2 .モモ果肉から抽出されたP-セルロースのAFM像。

(3) 木材の一次壁セルロースの性状を調べるため、夏季に活動中の生木の形成層を採取してP-セルロースを得た。AFM観察によれば、これも幅2ナノメートル程度のフィブリルを含んでいた。しかしそのフィブリル形態は採取時期によって異なっていた: 5月のものは短く、かつ曲がりくねったフィブリルのみであった(図3)。7月分はそれに加えて長い直線状のものが含まれていた。8月になると短いフィブリルが僅かになっていた。これらは木材の一次壁形成

の過程と機構に重要な示唆を与えるものである。

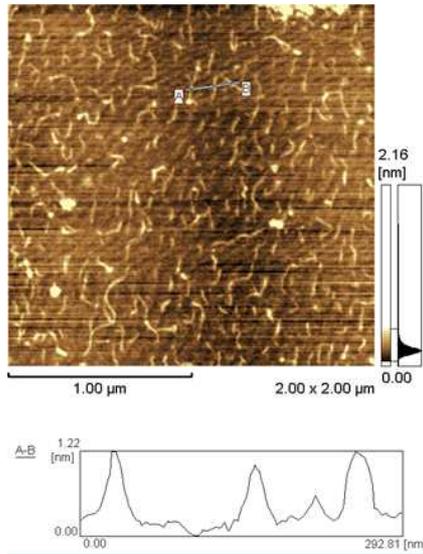


図 3 . 生長活動初期(5 月末)のウダイカンバ形成層から抽出された P-セルロースの AFM 像。

(4) 様々な植物組織から幅 3nm 以下のセルロースナノファイバーが得られることが分かったので、これを用いてナノ粒子捕捉用の精密フィルタを構成する試みを行った。しかしナノファイバーのみでフィルタを構成するとろ過抵抗が大きくなるので、マクロ多孔性基材(ろ紙)の上にセルロースナノファイバーを超薄層として積層する手法を検討した。(本実験ではキチンナノファイバーを使用した)

その結果ナノファイバー懸濁液をろ紙でろ過すると、基材の孔径が大きすぎてナノファイバーがろ紙繊維に貼りついてしまい、ろ過層を構成することができなかった。そこでフィルタ構成ファイバを多段にすることを考え、700 nm 径の合成繊維(ポリエステル)ステープルを使用することとした。これによりセルロースナノファイバーを網目状に保持してナノ粒子用フィルタを構成することができた。(図 4、図 5)

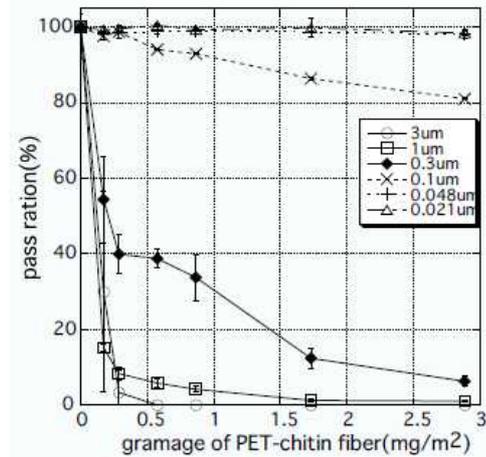


図 4 . ポリエステル短繊維とキチンナノファイバーで被覆したろ紙のラテックス粒子に対するろ過効率。

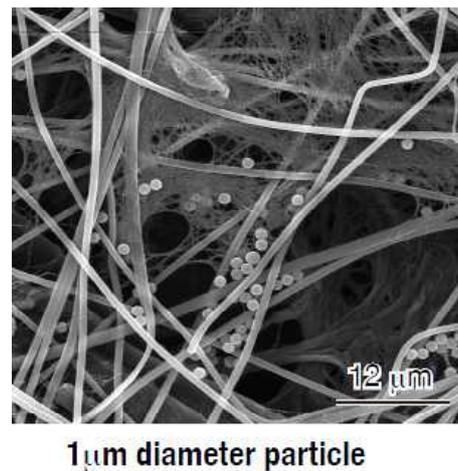


図 5 . 同上ナノファイバー被覆ろ紙の走査電顕像。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. Cai, J., Kimura, S., Wada, M., Kuga S. “Novel cellulose aerogel from alkali hydroxide-urea aqueous solution”, ChemSusChem 2008: 149-154 (2008).

2. Wu M, Kuga S, Huang Y
” Quasi-One-Dimensional Arrangement of Silver Nanoparticles Templated by Cellulose Microfibrils”, Langmuir 24: 10494-10497 (2008).

3. Cai J, Kimura S, Wada M, Kuga S. ” Nanoporous cellulose as metal nanoparticles support” Biomacromolecules 10: 87-97 (2009)

4. Niimura H, Yokoyama T, Kimura S, Matsumoto Y, Kuga S, “AFM observation of ultrathin microfibrils in fruit tissues, Cellulose, 17 (1) 13-18 (2010)

[学会発表] (計 6 件)

1. 2008年3月 米国化学会大会 空閑重則ほか 口頭発表 “Cellulose gel/aerogel as versatile nanoscaffold”

2. 2008年3月 米国化学会大会 蔡 傑 口頭発表 “Synthesis and stabilization of inorganic nanoparticles in cellulose gel”

3. 2008年6月 繊維学会大会 (東京) 空閑重則 口頭発表 「セルロースエアロゲルの構造と特性」

4. 2009年3月 木材学会大会 (松本) 新村博ほか 口頭発表 「各種植物組織中のフィブリル状多糖の形状」

5. 2009年7月 セルロース学会大会 (札幌) 空閑重則ほか口頭発表 「セルロースゲルを基材とするナノコンポジット」

6. 2009年9月 EPNOE 欧州多糖ネットワーク会議 (フィンランド) 空閑重則ほか口頭発表 “Advanced functions of cellulose nano-network”

[図書] (計 1 件)

1. 空閑重則、「セルロース利用技術の最先端」磯貝明編第3篇15章, シーエムシー出版 (2008) pp. 210-214

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

「セルロースエアロゲル及びその製造方法」
発明者: 空閑重則, 蔡 杰, 出願人: 東京大学 特願 2007-73104

「無機ナノ粒子-セルロースゲル複合体及びその製造方法」
発明者: 空閑重則, 蔡 杰, 出願人: 東京大学 特願 2007-179064

「固体成分として再生セルロース及び合成高分子を有する複合材料及びその製造方法」
発明者: 空閑重則, 蔡 杰, 出願人: 東京大学 特願 2008-029042

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

空閑重則

(2) 研究分担者

和田昌久、木村 聡

(3) 連携研究者

なし