

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：21401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12240

研究課題名（和文）地方創生に資する森林資源をセルロースナノファイバーに転換する乾式粉碎

研究課題名（英文）Research on dry pulverization conversion from forest resources to cellulose nanofibers leading to regional revitalization

研究代表者

高橋 武彦（Takahashi, Takehiko）

秋田県立大学・システム科学技術学部・准教授

研究者番号：50315636

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、乾式粉碎をキーとしたセルロースマイクロフィブリルを解きほぐしとファイバー化を行う手法を確立するため、解きほぐしをアシストするオゾンの効果、解きほぐしを促進する粉碎力の二つについて調査した。その結果、オゾン付加によるファイバー解きほぐし効果を確認できたものの、オゾンを安定的に作用させる装置構成の実現が困難であった。しかし、アセチル化を用いた凝集抑制効果を付与するとオゾン同等以上の効果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な社会の実現に向けて、森林に代表されるバイオマス資源を石油由来の材料と代替えるバイオリファイナリーの確立は重要な課題である。本研究は、「遍在するバイオマス資源を地域の小規模設備で材料に転換する」ことを目指している。本研究成果は、森林資源を石油由来樹脂と部分代替えるための森林由来のファイバー材料の分散型生産に資するものである。

研究成果の概要（英文）：In order to establish a method for unraveling and fiberizing cellulose microfibrils with dry pulverization, the ozone assist pulverization was investigated to promote the unraveling. As a result, although the effect of untangling the fibers by the addition of ozone was confirmed, it was difficult to realize a device configuration that allows ozone to act stably. However, when the aggregation inhibitory effect was given using acetylation, an effect equal to or greater than that of ozone was obtained.

研究分野：バイオリファイナリー

キーワード：バイオマス 乾式粉碎 解きほぐし ファイバー バイオリファイナリー 地球温暖化

### 1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の実現に向けて、森林に代表されるバイオマス資源を石油由来の材料と代替えるバイオリファイナリーの確立は重要な課題である。中でも新材料であるセルロースナノファイバー (CNF) の利用が「脱炭素社会を引き寄せるイノベーションの加速化」として期待されている。しかし、現在の CNF 生産は大規模工場に限られ、日本で広く遍在する森林資源の利用は限定的となっている。このような森林由来のファイバー製造を地域分散型で実現することは地方創生につながる重要な課題である。

### 2. 研究の目的

本研究では、乾式粉砕をキーとしたセルロースマイクロフィブリルの解きほぐしとファイバー化を行う手法の確立を目的とする。通常の乾式粉砕では、セルロースの結晶性が失われるものとされている。しかし、図1に示すリング媒体利用粉砕では、セルロース結晶性を保ったままの微粉砕が発現することを確認している。だが、その条件は明らかとなっていない。さらに、リグノセルロースではリグニンが接着材のような役割を果たしてセルロースを覆っており、これがファイバー化を抑制しているものとする。本粉砕では、このリグニンについてもその構造破壊で生じるフェノキシラジカルが粉砕中に増加する新事実を ESR 解析 (電子スピン共鳴装置) により確認している。しかしこちらも、どのような粉砕条件がその発現に影響を持つのかわかっていない。これらを解明することで、乾式粉砕をキーとしたセルロースマイクロフィブリルの解きほぐしとファイバー化を行う手法の確立が達成できるものとする。また、この手法が確立できたとしても、セルロースファイバーが単離されている状態ではないため、固体 NMR を用いて粉砕粉末の内部に生じているナノ領域の構造変化の確認を行う必要がある。

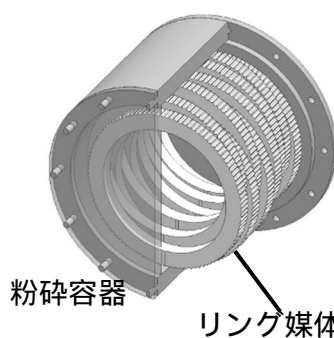


図1 リング媒体利用粉砕の概念図

### 3. 研究の方法

#### (1) 乾式粉砕途中に生じる粉末のラジカル状態への粉砕条件の影響の検討

はじめにセルロース繊維を強固に覆っているリグニンを粉砕中にオゾン分解する条件を調査するため、図2に示す粉砕容器の円運動によりリングが回転することで粉砕を行うことができる粉砕装置を用いて、オゾンガスを外部から流入させた粉砕試験を行える装置を構築し、試験を行った。得られた粉砕粉末は粒度分布測定、酵素糖化試験により評価した。

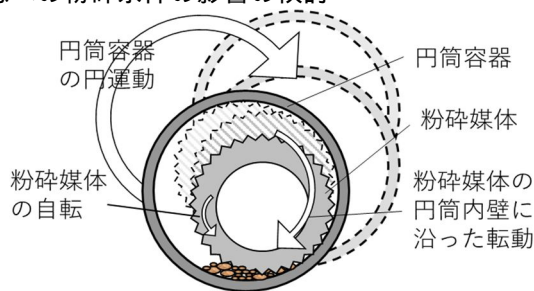


図2 粉砕挙動の模式図

#### (2) セルロースの結晶性を保った乾式粉砕による微粉末化プロセスの確立

粉砕における圧縮力とせん断力の作用によりリングのセルロース繊維のほぐれを進行させる条件を検討するため、粉砕における圧縮力とせん断力の作用により、セルロース繊維のほぐれにどのような影響があるのかを検討した。粉砕における圧縮力は、リング質量、リングの公転半径、公転速度を用いて遠心力により定義し、ヘルツ接触を仮定して圧縮応力としてパラメータ化した。また、せん断力は直接定義できないためリング媒体の公転における角速度をせん断角速度として定義しパラメータ化した。これらのパラメータを変えた粉砕試験を行い、粉砕粉末を得た。粉砕粉末の構造評価は、粒径測定、酵素加水分解、X線回折装置に加えて、次に示す固体 NMR 測定によるドメインサイズ評価により実施した。

### 4. 研究成果

(1) HV30 型タンデムリングミルを用いたスギの微粉砕において、オゾンを供給した場合とオゾンを供給しない場合とを比較した結果を図3に示す。得られたスギの粉砕物を酵素糖化によ

り評価した結果，ホロセルロースに対する糖化率が最大9ポイント増加した．これは，オゾンによる粉碎のアシスト効果により粉碎粒子に対するファイバー解きほぐしの効果で比表面積の増加が生じたものと考えられる．しかし，本研究では，オゾンを裏の蓋から供給し、表の蓋から排出することで粉碎容器全体にオゾンを供給できる仕組みを確立している．このとき内部の粉碎粉末がオゾンの気流に乗って排出されないように，フィルターを設けている．粉碎が進行し粒子サイズが減少するとフィルターに詰まりが生じてオゾンを安定的に作用させることが困難であった．

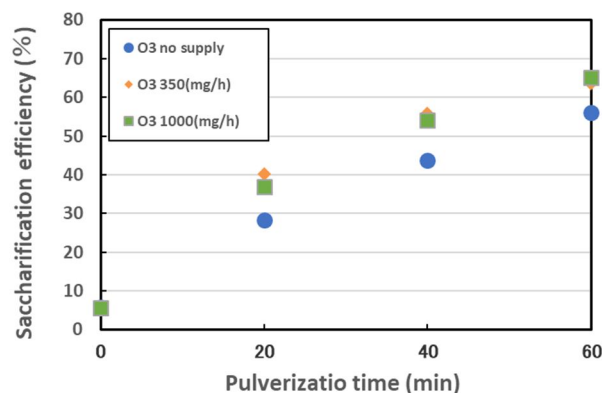


図3 オゾン付加粉碎における杉粉碎粉末の酵素糖化比較

(2) このタンデムリグミル粉碎で，粉碎粉末であるスギのセルロース結晶化度，ドメインサイズがどのような影響を受けるのかについて，リング媒体粉碎における粉碎状態を接触応力とせん断角速度で定義し粉碎粉末の構造変化を調査した．粉碎試験には小型のタンデムライトミルを用いた．粉碎後の粉碎粉末におけるセルロースの結晶性の変化は，X線回折測定で得られたX線回折パターンから Segal の式を用いて評価した．また，粉碎粉末のセルロースマイクロフィブリルの微小化の度合いは，固体 NMR を用いて緩和時間 T1H を飽和回復法により測定することでドメインサイズを見積もり評価した．図4に各せん断角速度での接触応力とセルロース結晶化度の関係を，図5に各接触応力でのせん断角速度とセルロース結晶化度の関係を示す．さらに，図6に各せん断角速度での接触応力とドメインサイズの関係を示す，図7に各接触応力でのせん断角速度とドメインサイズの関係を示す．なお，図中の横線は粉碎前のスギ粗粉末を評価した値で参考値を示している．

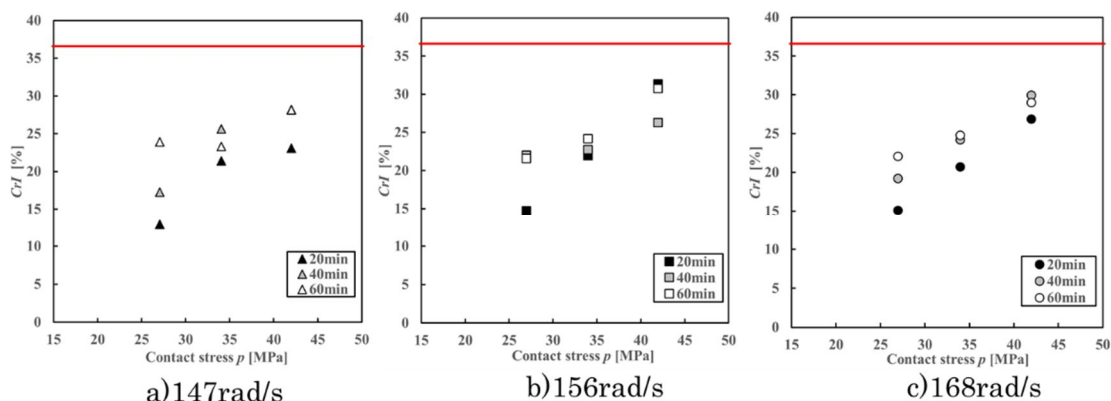


図4 各せん断角速度での接触応力とセルロース結晶化度の関係

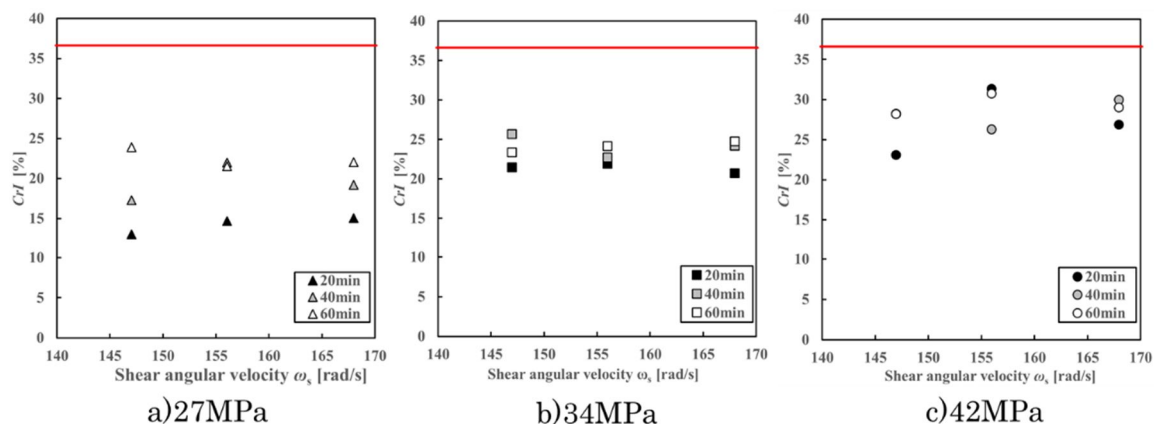


図5 各接触応力でのせん断角速度とセルロース結晶化度の関係

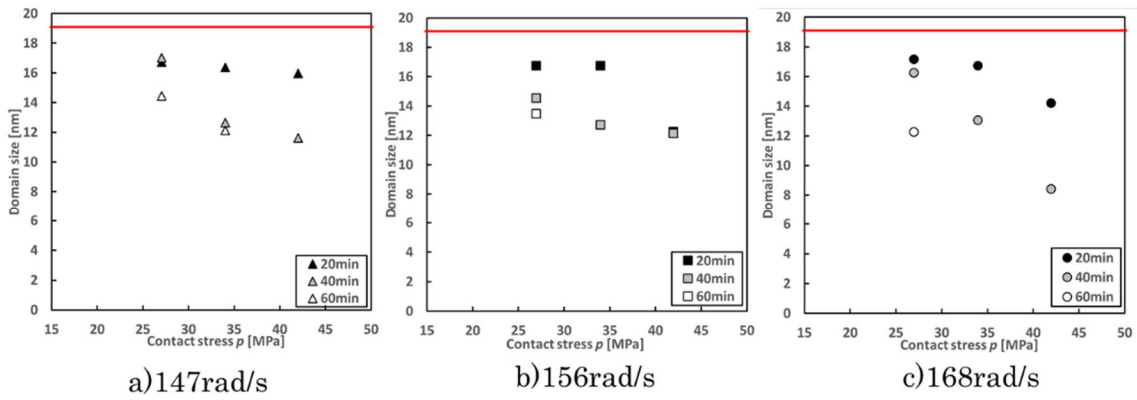


図6 各せん断角速度での接触応力とドメインサイズの関係

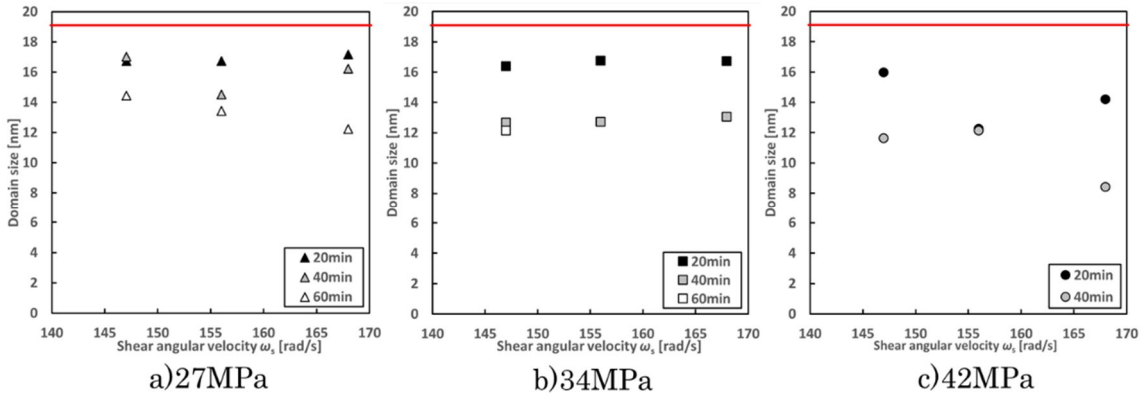


図7 各接触応力でのせん断角速度とドメインサイズの関係

図より、接触応力は結晶化度と正の相関を示し、ドメインサイズとは負の相関を示すことが確認できた。一方で、せん断角速度は結晶化度とドメインサイズと相関がないことも確認できた。タンデムリングミルを用いた粉碎では、接触応力とせん断角速度に関係なく凝集が進行することから、ファイバー形態を得るためには凝集を抑制する必要がある。そこで、アセチル化を用いた凝集抑制効果について検討しアセチル化による重量増加率が11%程度となると、20程度の粉碎では凝集を抑制でき、マイクロフィブリルの結晶性を保った粉碎が可能となった。

以上より、本装置での粉碎力をベースとして、凝集抑制にアセチル化を行うことで、マイクロフィブリルの結晶性を保ちながらスギの繊維の解きほぐしが可能となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 HATAKEYAMA Yuma, TAKAHASHI Takehiko, OGASAWARA Masataka	4. 巻 101
2. 論文標題 Effects of Pulverization Forces on Structural Features and Enzymatic Digestibility of Lignocellulosic Biomass	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Institute of Energy	6. 最初と最後の頁 56 ~ 65
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3775/jie.101.56	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 HAYAKIYAMA Yuma, TAKAHASHI Takehiko, OGASAWARA Masataka	4. 巻 102
2. 論文標題 リング媒体の接触応力とせん断角速度に注目した木質系バイオマス粉碎物の構造変化要因の検討	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Institute of Energy	6. 最初と最後の頁 33 ~ 40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3775/jie.102.33	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 畠山悠馬, 高橋武彦
2. 発表標題 繊維状の杉粒子が得られるリング媒体粉碎の検討
3. 学会等名 日本エネルギー学会 第30回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小笠原 正剛  (Ogasawara Masatake)  (40431613)	秋田大学・理工学研究科・准教授    (11401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------