

令和 6 年 6 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02256

研究課題名（和文）ナノセルロースが実体として持つ表面を活用する技術基盤の構築

研究課題名（英文）Construction of technological foundation for surface utilization of nanocellulose

研究代表者

寺本 好邦（Teramoto, Yoshikuni）

京都大学・農学研究科・准教授

研究者番号：40415716

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、セルロースナノファイバー（CNF）の社会実装を促進するための技術基盤の構築を目指した。CNFの表面をそのまま利用して難水溶性化合物の水溶性を改善する方法と、ポリドーパミン（PDA）で修飾したCNFを足場として非酸化銅ナノ粒子インクを調製し、導電性評価を行った。70種類の難水溶性物質に対するCNFの溶出率を重回帰分析でモデル化し、特性パラメータを抽出した。また、Cu@PDA@CNFインクを用いたスクリーン印刷と低温焼成により、抗酸化能を持つ導電性基板の作製に成功した。これらの成果により、CNFの新たな応用可能性が広がり、広範な産業への貢献が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、セルロースナノファイバー（CNF）の大表面積を活用し、難水溶性化合物の水溶性を向上させられることを明らかにした。難水溶性化合物の特性のうち、CNFで水溶性を向上させることができるものの特徴を、統計的に把握することができた。また、ポリドーパミン（PDA）修飾CNFを足場とすることで、抗酸化性と導電性を兼ね備えた銅ナノ粒子インクを開発した。これにより、CNFの新たな応用可能性が広がり、医薬品、電子デバイス、環境保護材料などの分野での社会的意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：This study established a technological foundation to accelerate the social implementation of cellulose nanofibers (CNFs). Two primary approaches were undertaken: utilizing the large surface area of CNFs to improve the water solubility of poorly soluble compounds and developing a conductive ink using non-oxidized copper nanoparticles (CuNPs) anchored on polydopamine (PDA) modified CNFs. Seventy poorly soluble compounds were examined for their solubilization rates in CNF dispersions, and a regression model was developed to identify key parameters for solubility improvement. Additionally, a conductive substrate was successfully fabricated using screen printing and low-temperature sintering of Cu@PDA@CNF ink, demonstrating antioxidative properties and enhanced electrical conductivity. These advancements highlight the potential of CNFs in various industries, contributing to fields such as pharmaceuticals, electronics, and environmental protection.

研究分野：バイオベース材料化学

キーワード：セルロースナノファイバー 水溶性改善 難水溶性物質 ポリドーパミン 銅ナノ粒子 導電性 抗酸化性 統計的手法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

セルロースナノファイバー (CNF) は 2000 年代から植物由来の夢の素材として高い関心を集めてきた。国内外で研究開発が活発に進められており、特殊な粘性を利用した筆記具、大表面積を活かしたサニタリー製品、補強効果を活用した高性能シューズや自動車用タイヤなどの製品が市場に出ている。一方、CNF の社会実装を加速するには、応用分野のさらなる深化と拡張が強く求められている。CNF の活躍の場を増やすためには、バイオベース材料研究者以外にもインパクトがある材料を、CNF からできるだけ手をかけずに現実的なプロセスで作る技術基盤が必要である。

研究代表者は、CNF の研究において、CNF のインクジェット印刷適性、細胞接着・増殖能、不安定物質保護能などの強度以外の価値に注目してきた。これらを組み合わせることで活かした材料コンセプト (細胞培養足場、マイクロ流体紙基板分析デバイス等) は、一定の評価を得てきた。幅広い産業界で CNF を応用するためには、CNF ならではの「実体として存在する大きな表面」を異種成分 (ゲスト) と組み合わせることで活かすことが必要であると考えた。そのため、本課題全体の「問い」を「CNF の持つ表面を最大限活用することで、CNF に新たな機能を付与できる技術基盤を構築できるのではないか?」と設定した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、CNF の社会実装を促進するための技術基盤を構築することであった。CNF がもつ表面を (1) そのまま、あるいは (2) 修飾・加工して活かす方法論を確立し、波及効果のある材料を例証することを企図した。具体的には、(1) のアプローチでは難水溶性物質の可溶化を目指し、(1) のアプローチでは凝集せず錆びない銅ナノ粒子を CNF 上で作り電気回路として使うことを目指した。さらに、データ科学と機械学習に基づくマテリアルズインフォマティクス (MI) を CNF 研究に活用し、効率的な研究デザインと成長領域への波及を図った。

(1) 「そのまま」活かす：難水溶性化合物の水溶性改善

医薬品、農薬、化粧品など様々な業界において、難水溶性化合物の水溶性を向上させる手法が検討されており、その手法の一つに固体分散法がある。固体分散法は、難水溶性化合物 (ゲスト) を分散媒に保持させて、非晶質化・微粒子化することで、ゲストの水溶性を向上させる手法である。固体分散媒には両親媒性のポリマーが用いられてきたが、どのような分散媒を選択するかは重要である。その理由として、固体分散体の性質が、ゲストと分散媒の複雑な相互作用に起因するために、全てのゲストを水可溶化させるような万能な分散媒は存在しないからである。そこで本研究では、CNF と水溶性のセルロース誘導体を分散媒に応用し、重回帰分析を用いて結果を比較することで、固体分散体における分散媒の影響を比較検討することを目的とした。

(2) 「修飾・加工して」活かす：CNF を足場材とした非酸化銅ナノ粒子インクの調製と導電性評価

CNF の微細さがもたらす大きな比表面積は、ナノ構造体形成の足場材として有用である。ナノ構造体のうち、金属ナノ粒子は表面の融点がバルク体よりも大幅に低下するため、200 °C 程度の加熱 (焼成) によって周囲の金属ナノ粒子と焼結し導電性を発現することがある。こうした金属ナノ粒子の分散液は導電性インクとよばれ、印刷技術によって電気配線を形成するプリンテッドエレクトロニクスへの応用が検討されてきた。

導電性インクの金属種では銀が一般的であるが、高価でありマイグレーションが起きやすい等の欠点がある。一方、銅はこれらの点において銅より優れるものの、酸化や凝集によって導電性が損なわれやすい。そこで本研究では、還元性や金属キレート能を付与できる表面修飾剤として知られるポリドーパミン (PDA) をあらかじめ CNF に修飾し、それを足場として銅ナノ粒子を調製することで導電性インクを作製し、スクリーン印刷と低温焼成による導電性基板の作製を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 「そのまま」活かす：難水溶性化合物の水溶性改善

分散媒の水分散液・水溶液に、水溶性有機溶媒に溶かしたゲストを混合し、乾燥させることで、固体分散体を調製した。ゲストは、医薬品化合物、生理活性物質、木材成分・誘導体、一般的な芳香族化合物、および脂溶性染料から、合計 70 種類を選定した。これらを 24 時間、37 °C の条件下で水に浸漬させ、吸光度から濃度を算出し、重回帰分析の目的変数とした。説明変数として、ゲストの分子量や融点などの、ゲストに関する 22 種類の特徴量を、実験や、ハンセン溶解度パラメーターソフトウェア HSPiP により収集した。収集したデータセットから、Python を用いて線形重回帰分析を行った。

ところ、Cu@pDA@CNF 水分散液では Cu@CNF 水分散液よりもピークの強度が大きく、ブルーシフトしていた。FE-SEM 観察によると、Cu@CNF は 50 nm 程度の銅ナノ粒子が CNF 上に存在していたのに対し、Cu@pDA@CNF は 20–30 nm と比較的小粒径の銅ナノ粒子が点在していた。これらの結果から、pDA@CNF は未修飾の CNF と比較してより低粒子径の銅ナノ粒子を分散担持できたことが示された。これは pDA が CNF に還元性および金属キレート能を付与したことによるものと考えられる。

重量変化による銅担持量評価から、添加した銅の 77 % が pDA@CNF に導入されている場合があるなど、総じて銅の導入率は高かった。WAXD 測定の結果、pDA@CNF に銅を担持させても銅はほとんど酸化せずに金属銅の状態を保つことができた。

Cu@pDA@CNF-sheet 焼成物および Cu@CNF-sheet 焼成物の抵抗値を計測したところ、Cu@pDA@CNF-sheet 焼成物は導電性を示し、また焼成することによって導電性の向上がみられた(図 2)。FE-SEM 観察で焼成による変化を追跡したところ、焼成によって銅ナノ粒子が焼結していく様子がみられた。また、WAXD 測定によって生成した銅の酸化の度合いを経時観察したところ、Cu@pDA@CNF-sheet 焼成物は pDA 未修飾のものよりも銅の酸化を抑制できた。以上より、抗酸化能を持つ導電性インク Cu@pDA@CNF の作製に成功し、スクリーン印刷によって紙基板へ導電性を付与することができた。

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 1件）

1. 著者名 Teramoto Yoshikuni、Ito Takumi、Yamamoto Chihiro、Takano Toshiyuki、Ohki Hironari	4. 巻 8
2. 論文標題 Mid Infrared Spectroscopy and Machine Learning for Nondestructive Detection of Inapparent Deterioration in Acrylic Waterborne Coatings for Wood	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Sustainable Systems	6. 最初と最後の頁 2300354
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/advsu.202300354	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nishida Satoshi、Miyagi Kazuma、Teramoto Yoshikuni、Takano Toshiyuki	4. 巻 30
2. 論文標題 Liquid crystallinity of aqueous TEMPO-oxidized hydroxypropyl cellulose solutions: effects of main-chain and side-chain substituents	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 8665 ~ 8675
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10570-023-05427-x	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15件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 寺本好邦
2. 発表標題 ウェルビーイングに貢献する木材やセルロースをよりよく使うためのデータ活用
3. 学会等名 高分子学会エコマテリアル研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寺本好邦
2. 発表標題 ウェルビーイングのためのバイオベース素材の効果的な活用：統計的アプローチによる新たな視点の提案
3. 学会等名 2023年度 第52回繊維学会 夏季セミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寺本好邦
2. 発表標題 ウェルビーイングに貢献する 木材・セルロースの利活用のためのデータ収集と統計解析
3. 学会等名 パラレジンジャパンコンソーシアム全体会合（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroya Tanaka, Yoshikuni Teramoto, Toshiyuki Takano
2. 発表標題 Composites of nanocellulose surface modified with polydopamine and copper nanoparticles: oxidation inhibition of the nanoparticles and developing conductivity
3. 学会等名 The 5th International Cellulose Conference (ICC2022+1) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiromichi Matsuda, Yoshikuni Teramoto, Toshiyuki Takano
2. 発表標題 Improvement of water solubility of poorly water-soluble compounds using xylan and statistical extraction of influencing factors
3. 学会等名 The 5th International Cellulose Conference (ICC2022+1) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 越智加菜絵, 寺本好邦, 高野俊幸
2. 発表標題 セルロースアセテート用の可塑剤のバイオベース化
3. 学会等名 セルロース学会第30回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寺本好邦
2. 発表標題 CNFの「五感に訴える」アプリケーションのためには何に注目すべきか？
3. 学会等名 Nanocellulose Symposium 2023 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寺本好邦
2. 発表標題 セルロース利用研究におけるデータ解析・機械学習の活用
3. 学会等名 バイオナノマテリアルシンポジウム2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshikuni Teramoto, Hldeki Yamaoka, Toshiyuki Takano
2. 発表標題 Statistical extraction of factors involved in improving the water solubility of poorly water-soluble compounds embedded in cellulose nanofibers
3. 学会等名 ACS Spring 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寺本好邦
2. 発表標題 セルロース利用研究におけるデータ解析・機械学習の活用
3. 学会等名 バイオナノマテリアルシンポジウム2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 有賀 哲, 寺本 好邦, 高野 俊幸
2. 発表標題 セルロース・キトサンナノファイバー/アピエチン酸間に働く相互作用の検証
3. 学会等名 セルロース学会第29回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井 拓馬, 寺本 好邦, 高野 俊幸
2. 発表標題 CNFを足場材とした低温焼結可能な非酸化銅ナノ粒子の調製とその導電性インクへの応用
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山岡英樹, 寺本好邦, 高野俊幸
2. 発表標題 TEMPO酸化セルロースナノファイバー共存下における難水溶性化合物の溶出挙動の機械学習を用いた予測
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshikuni Teramoto
2. 発表標題 Functional Materials in Various Material Forms from Cellulosic Cholesteric Liquid Crystals
3. 学会等名 ACS Seminars at IIT Roorkee: Advances in Polymer Nanocomposites
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石井 拓馬, 鬼頭 要, 寺本 好邦, 高野 俊幸
2. 発表標題 CNFへの銅ナノ粒子担持と低温焼成による導電性の発現
3. 学会等名 セルロース学会第28回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>京都大学大学院農学研究科 森林科学専攻 生物材料化学分野 https://www.chembiomater.kais.kyoto-u.ac.jp/</p>
--

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	高野 俊幸 (Takano Toshiyuki) (50335303)	京都大学・農学研究科・教授 (14301)	
研究分担者	矢部 富雄 (Yabe Tomio) (70356260)	岐阜大学・応用生物科学部・教授 (13701)	

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
---------	---------