

令和 6 年 4 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20592

研究課題名（和文）電気泳動堆積現象を用いた省エネルギーかつ高速なバイオナノファイバー濃縮技術の開発

研究課題名（英文）Development of efficient and high-speed dehydration technique for bionanofiber/water dispersion using electrophoretic deposition

研究代表者

春日 貴章（Kasuga, Takaaki）

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：40915584

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではCNFの産業利用の加速に向け、CNFの電気泳動堆積現象に着目した新規脱水技術の開発に取り組んだ。0.2 wt%のTEMPO酸化CNF/水分散液をターゲットとして印加電圧10 Vで脱水を行ったところ、1時間後には固形分濃度 約1.6 wt%の濃縮CNFハイドロゲルを得ることに成功した。その際、脱水に必要な消費エネルギーは蒸発乾燥と比較して300分の1程度であった。本成果により、電気泳動堆積による脱水はCNF/水分散液の新規脱水手法として有望であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セルロースナノファイバーは高機能かつ持続可能なナノ繊維だが、製造工程上水を多量に含んだ水分散液の状態を出発原料として利用する必要がある。加えてセルロースナノファイバーは水との親和性が高いため脱水に多大なエネルギー及び時間が必要であり、フィルムや乾燥体、樹脂複合材製造に向けた脱水工程の効率化が求められている。本成果によりCNFの産業利用におけるコスト要因である脱水工程の改善が期待でき、持続可能な社会の実現への貢献が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Dehydration of a cellulose nanofiber (CNF)/water dispersion requires large amounts of energy and time due to the high hydrophilicities and high specific surface areas of the CNFs. In this study, electrodeposition of CNFs was evaluated as a dehydration method. Electrodeposition at a DC voltage of 10 V on a 0.2 wt% CNF/water dispersion resulted in a concentration of ~1.58 wt% in 1 h. The dehydration energy efficiency was ~300 times greater than that of dehydration by evaporation. This study provides a new method for dehydration and reuse of TEMPO-oxidized CNF/water dispersions and provides new insights into control of the hierarchical structures of CNFs by electrodeposition.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：セルロースナノファイバー 電気泳動堆積 電着 電気浸透 ハイドロゲル 脱水処理

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。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セルロースナノファイバー(CNF)とは、主に木材を原料とする幅 3 nm 程度の微細なセルロース繊維である。軽量、高強度、高耐熱といった機能性と持続可能性を併せ持ち、フィルム、エアロゲル、樹脂補強材などへの利用が期待されている。CNF はパルプ等を出発原料として水系でナノ解繊処理を行うことで製造される。ナノ解繊後の CNF/水分散液の濃度は 0.1~2 wt% 程度である。原料となる分散液の 98% 以上が水であるため、脱水工程の省エネルギー化、高速化が非常に重要となる。従来 CNF/水分散液は蒸発、濾過等の手法によって脱水されてきた。しかし CNF は親水性かつ比表面積が大きい。脱水には多大なエネルギーと時間が必要であり、工業的利用における課題とされてきた。

本研究では新規脱水手法として、CNF の電気泳動堆積現象に着目した。CNF の電気泳動的堆積現象とは、水中で負に帯電した状態の CNF が陽極、陰極間を電場に従って泳動し、陽極上に堆積する現象である。この時、陽極上に堆積した CNF は分散液の状態と比較して数倍~数十倍まで濃縮される。さらに、電気泳動的堆積現象では系内の水分量は変化せず、分散液中の CNF の濃度勾配のみを制御する。そのため、他の手法と高いエネルギー効率での脱水が期待できる。しかし、脱水技術としての利用に際しては実際のエネルギー効率や、脱水時の化学的な変質の影響、ハイドロゲル化による再分散性への影響など、不明な点も多い。CNF の電気泳動堆積現象を脱水技術として利用するためには、これらの問題を検証し、解決する必要がある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、電気泳動的な CNF 堆積に必須となる要素を解明し、電気泳動堆積現象を用いた高効率な脱水技術の開発を目的とした(図 1)。具体的には、電気泳動堆積による脱水効率の評価、脱水後の CNF の化学的・構造的評価、再利用性に着目し、電気泳動堆積現象の脱水技術への適用可能性を検証した。



図 1 研究の目的

3. 研究の方法

(1) 電気泳動堆積による脱水効率の評価

本研究では、TEMPO 酸化 CNF(第一工業製薬製)を脱水対象として使用した。0.2 wt% CNF/水分散液中に 10×10 cm のグラファイト電極を 2 枚設置し、ソースメジャーユニットを用いて電極間に直流 1~10V を印加することで CNF を陽極上に堆積させた(図 2)。1~12 時間堆積させた後、陽極上の CNF ハイドロゲルを回収し、固形分濃度を測定した。脱水の際の消費エネルギー効率は、電気泳動堆積中の消費エネルギー及び、回収した CNF ハイドロゲルの量及び固形分濃度から算出した。

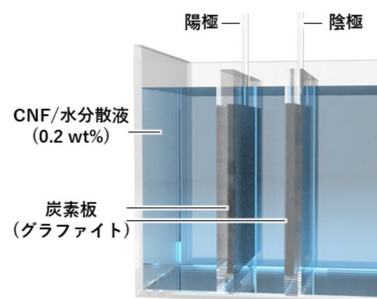


図 2 脱水方法概要

(2) 脱水後の濃縮 CNF ハイドロゲルの化学的・構造的評価

回収した CNF ハイドロゲルを乾燥して調製した CNF フィルムに対してフーリエ変換型赤外分光分析(FT-IR)を行うことで、堆積前後での化学構造の変化を評価した。堆積後の CNF ハイドロゲルの構造分析は、偏光顕微鏡による断面観察及び、超臨界乾燥によって調製した CNF ハイドロゲルの断面 FE-SEM 観察によって行った。

(3) 脱水後の CNF の再利用性

回収した CNF ハイドロゲルの再利用性は、希釈再分散後の CNF/水分散液の透明度及び、CNF/水分散液を乾燥させることで調製した CNF フィルムの透明度により評価した。

4. 研究成果

(1) 電気泳動堆積による CNF/水分散液の脱水

0.2 wt% CNF/水分散液に、2 枚のグラファイト電極を挿入し、DC 1~10V を電極間に印加した(図 2)。1~12 時間経過後、陽極上に形成された CNF ハイドロゲルを回収し、CNF 固形分濃度を測定した。1V を印加した場合、電極上には CNF ハイドロゲルは形成されず、陽極近傍の CNF/水分散液の濃度も初期濃度と同程度を維持した。DC 2.5~10V 印加した場合、1 時間後には陽極上にハイドロゲルが形成された。ハイドロゲルの固形分濃度は印加電圧の上昇とともに増加し、1 時間印加時には 0.4~2.5 wt% まで上昇した(図 3)。電極に銅を使用した場合、印加電圧 1V でも

ハイドロゲルが形成されることが報告されている[1]。今回、グラファイト電極を陽極として使用した実験では、印加電圧 1 V ではハイドロゲルは形成されず、2.5 V 以上からハイドロゲルが形成された。銅電極では水の電気分解が生じない低電圧でも、銅イオンの溶出によって CNF が架橋・固定されるため CNF ハイドロゲルの形成が可能である[2,3]。一方、グラファイト電極の場合電極の溶出は生じないため、水の電気分解がハイドロゲル形成及び脱水の要素として必須となったと考えられる。

次に、回収 CNF 量、固形分濃度(含水率)、消費エネルギー量から、1 g 当たりの脱水消費エネルギーを算出した(図 4)。その結果、10 V を 1 時間印加して脱水を行った場合の脱水効率、約 0.0021 Wh/g であった。一方、CNF/水分散液を加熱して蒸発脱水する場合、脱水消費エネルギーは 0.63 Wh/g となる。電気泳動堆積による脱水は、蒸発脱水という既存手法と比較して、遥かにエネルギー効率に優れた脱水手法であることが明らかとなった。

(2) 濃縮 CNF ハイドロゲルの化学的・構造的評価

続いて、陽極上に堆積した CNF ハイドロゲルの化学構造を FT-IR によって評価した。印加電圧 2.5 V 以上での堆積では、陽極での水の電気分解により、CNF 表面のカルボキシ基の対イオンは Na^+ ($-\text{COONa}$) から H^+ ($-\text{COOH}$) にほぼ完全に交換されていた。印加電圧 2.5 V で堆積した CNF ハイドロゲルは気泡を含まないクリアな外見をしており、ゲル表面も滑らかだった。一方で、5 V、10 V で堆積したハイドロゲルは気泡を含む白濁した外観であり、ゲル表面には凹凸がみられた。気泡は水の電気分解によって陽極で発生した酸素と考えられる[4]。また形成されたハイドロゲルの断面を観察した結果、2.5 V 印加で堆積したハイドロゲルの内部は均一であり、電極面に対して水平に配向している一方で、5、10 V で調製したハイドロゲルの内部構造は乱れており、不均一な傾向がみられた。

(3) 脱水後の CNF の再利用性評価

最後に、濃縮 CNF ハイドロゲルの再利用性を評価した。CNF ハイドロゲルを希釈・攪拌した後、乾燥し、CNF フィルムを調製したところ、脱水前の CNF/水分散液を原料として使用した場合と比較して、わずかに曇り度が上昇した(図 5a,b)。CNF フィルムの表面粗さもわずかに上昇していたことから、濃縮 CNF ハイドロゲルの単純な希釈・攪拌では、微小な CNF 凝集体が残留し、その結果、CNF フィルムの光学特性が変化したと考えられる。そこで、再分散後の CNF/水分散液に含まれる CNF 凝集体を解消するために NaOH による中和処理を適用したところ、再分散性が向上し、脱水前と同水準の透明 CNF フィルムを調製することに成功した(図 5b)。

以上、本研究で得られた成果は、電気泳動堆積現象を利用した新規脱水手法を提案するものであり、CNF 以外の多種多様なナノ材料への適用も期待できる。脱水工程は CNF の産業利用を阻む障害の一つであり、持続可能な社会の実現に向けたバイオマス利用を加速する意義深い成果と言える。

<引用文献>

- [1] T. Kasuga, T. Saito, H. Koga, M. Nogi, *ACS Nano* **2022**, *16*, 18390.
- [2] X. Guo, H. Gao, J. Zhang, L. Zhang, X. Shi, Y. Du, *Carbohydr. Polym.* **2021**, *254*, 117464.
- [3] H. Kim, B. Endrödi, G. Salazar-Alvarez, A. Cornell, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 19415.
- [4] L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, *30*, 1187.

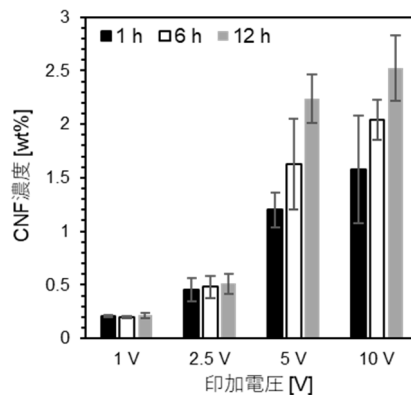


図 3 脱水後の CNF 濃度

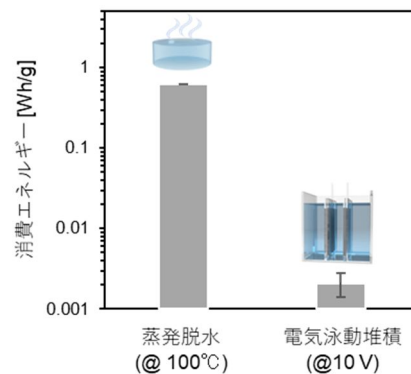


図 4 脱水時の消費エネルギー比較

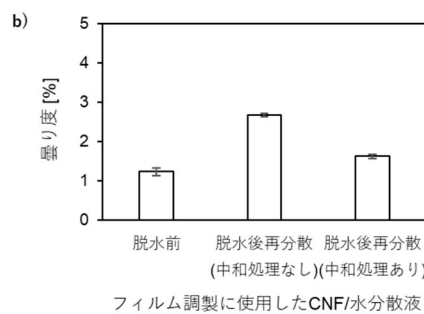
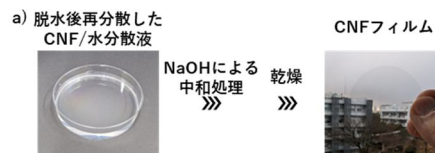


図 5 a) CNF フィルムの調製方法及び b) 曇り度の変化

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 2件）

1. 著者名 Kasuga Takaaki, Saito Tsuguyuki, Koga Hiroataka, Nogi Masaya	4. 巻 16
2. 論文標題 One-Pot Hierarchical Structuring of Nanocellulose by Electrophoretic Deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 18390 ~ 18397
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.2c06392	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 Kasuga Takaaki, Mizui Ami, Koga Hiroataka, Nogi Masaya	4. 巻 8
2. 論文標題 Wirelessly Powered Sensing Fertilizer for Precision and Sustainable Agriculture	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Sustainable Systems	6. 最初と最後の頁 2300314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202300314	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 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 3件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Takaaki KASUGA, Tsuguyuki SAITO, Hiroataka KOGA, Masaya NOGI
2. 発表標題 Horizontal, random, and vertical orientation control of nanocellulose by electrophoretic deposition
3. 学会等名 The 26th SANKEN International Symposium, The 21th SANKEN Nanotechnology International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 春日貴章
2. 発表標題 簡便且つスケラブルなセルロースナノファイバーの電氣的配向・高次構造制御技術
3. 学会等名 ふじのくにCNF総合展示会 2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 春日貴章
2. 発表標題 木材由来ナノ繊維の自在な配向制御やパターンニングを可能とする電気泳動的構造制御技術
3. 学会等名 新技術説明会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takaaki Kasuga, Tsuguyuki Saito, Hirotaka Koga, Masaya Nogi
2. 発表標題 One-step hierarchical structuring of nanocellulose by electrophoretic deposition and its applications
3. 学会等名 International Cellulose Conference 2022+1 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 春日貴章
2. 発表標題 ナノセルロースの電氣的配向・立体成型技術
3. 学会等名 第62回機能紙研究発表・講演会 2023年11月21日 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 春日貴章
2. 発表標題 ナノセルロースの電氣的応用
3. 学会等名 第3回 融合超越シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takaaki Kasuga, Ami Mizui, Hirotaka Koga, Masaya Nogi
2. 発表標題 Degradable soil moisture sensor for sustainable and smart agriculture
3. 学会等名 The 27th SANKEN International Symposium, The 22nd SANKEN Nanotechnology International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Takaaki KASUGA, Tsuguyuki SAITO, Hirotaka KOGA, Masaya NOGI
2. 発表標題 Electrophoretic deposition of nanocellulose for multi-scale structure control
3. 学会等名 ACS Spring 2024 Meeting (国際学会)
4. 発表年 2024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
---------	---------------------------	-----------------------	----

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