

令和 5 年 6 月 25 日現在

機関番号：32685

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2022

課題番号：19K23688

研究課題名（和文）リグニンナノ粒子のハイスループット合成技術の確立と機能化技術の開発

研究課題名（英文）Development of high-throughput synthesis and functionalization techniques for lignin nanoparticles

研究代表者

吾郷 万里子 (Mariko, Ago)

明星大学・理工学部・准教授

研究者番号：90389172

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）：初めに、エアロゾル発生装置のスペックを決定し、購入に至った。次に、実験室の電気工事、排気設備等の環境整備し、2020年2月には上記装置が納入された。納入後、リグニンを用いたナノ粒子の合成を開始し、基本的な合成パラメータを決定した。一方、合成した粒子の構造と基本物性の評価を実施し、形態観察により、真球状粒子であり、1 μ m程度の粒径を有することが確認された。また2019年度以前と比べ、収率が向上し、リグニン真球状粒子の効率的合成が達成された。得られたリグニン粒子の炭化実験を実施し、広範囲な波長の光吸収性に優れていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リグニンは木質系バイオマス由来材料として地球上最も大量に存在する芳香族性ポリマーであるにも関わらず、材料としてはほとんど利用されていない。これはリグニンの分子構造や分子量が一定でなく、物性が安定しないことに一つの理由がある。本提案では、エアロゾルフロー法による超分子構造体、すなわちナノマイクロメートルサイズの真球状のリグニンナノ粒子、マイクロ粒子を、リグニンスルホン酸を原料として、高生産的に合成する技術を確認し、リグニンの潜在的な分子レベルでのばらつきによる材料特性の低下等の欠点を克服し、高性能・高機能な先進ナノ粒子を開発する。

研究成果の概要（英文）：First, the specifications of the aerosol reactor were decided, and purchased. Next, the environment of the laboratory, including electrical work and exhaust system, was installed, and the aerosol reactor was delivered in February 2020. After delivery, we started the synthesis of nanoparticles using kraft lignin and lignosulfonate and determined the parameters for the synthesis. The morphological observation confirmed that the synthesized particles were spherical and had a particle diameter of about 1 μ m. In addition, the yield was improved compared to that before FY2019, and efficient synthesis of lignin spherical particles was achieved. Carbonization experiments were conducted on the obtained lignin particles, and it was found that they have excellent light absorption properties over a wide range of wavelengths.

研究分野：木質科学，高分子材料学，コロイド化学

キーワード：リグニン ナノ粒子 エアロゾルフロー 超黒色炭素 カーボンナノ粒子 表面エネルギー コロイド粒子 バイオマス

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

リグニンは木質系バイオマス由来材料として地球上最も大量に存在する芳香族性ポリマーであり、残された生分解性ポリマー材料として最有力候補であるにも関わらず、材料としてはほとんど利用されていない。これはリグニンが製紙工程の副産物として単離される際に、分子構造や分子量が変化してしまうため、物性が安定しないことに理由がある。その上、樹種によっても分子構造が少しずつ異なるため、リグニンは潜在的に混合物である。リグニンの精製は極めて困難であり、労力も掛かるため実効的ではない。このため原料の均一性が重要視される石化系ポリマー代替等の素材への応用には制約がある。したがって、リグニンの材料利用を拡大するためには、潜在的な分子レベルでのばらつきを回避または抑制するための革新的な機能化技術の開発が不可欠である。

2. 研究の目的

リグニンの潜在的な分子レベルでのばらつきによる材料特性の低下等の欠点を克服しうる新たな材料創製技術を確立するため、エアロゾルフロー法による超分子構造体、すなわちナノマイクロメートルサイズの真球状のリグニンナノ、マイクロ粒子（以降、リグニンナノ粒子）を、最も工業生産量の多いリグニンスルホン酸を原料として、高生産的に合成する。細孔制御技術として、ナノ粒子合成過程においてソフトテンプレート法を併用し、リグニンの細孔構造を制御したリグニン由来のメソポーラスカーボンナノ粒子の合成と電極材料としての特性を評価し、リグニン利活用の新しい活路として革新的で具体的な材料創製技術を提示する。例えば、選択的ガス吸着剤/センサー、導電性ポリマーナノコンポジット、エマルジョン安定化剤、コーティング剤等、幅広い分野において、高性能・高機能な先進ナノ材料として有望である。

3. 研究の方法

(1) 真球状リグニンナノ粒子のハイスループット合成技術の確立と細孔構造の制御

原料に最も工業生産量の多いリグニンスルホン酸を用いて、エアロゾルフロー法によりリグニンナノ粒子を合成する。使用する溶媒は水とし、現状で課題の一つである大量の有機溶媒の使用を制限し、生産性を改善する。合成温度、リグニン濃度、分子量分布（粘度）等の諸条件による粒径、表面形態、表面エネルギーへの影響を明らかにし、安価で安全性の高い安定した粒子合成の条件を見出す。

(2) ソフトテンプレート法による細孔構造制御とメソポーラスカーボンナノ粒子の開発

水溶性ポリビニルアルコール（PVA）を用いて当該法の固化工程において、リグニン相のマイクロ相分離を誘発させ、PVA相を犠牲相とするテンプレート細孔構造の制御を行う。乾燥工程や超分子構造の解析を通して、リグニン由来のメソポーラスカーボンナノ粒子の電気容量等の特性やその他の特性を評価し、実用性のある高機能カーボンナノ粒子を開発する。

4. 研究成果

(1) リグニンスルホン酸（以下、SL）とクラフトリグニン（以下、KL）を原料として、それぞれ水溶液、DMF 溶液を調製し、エアロゾルフロー装置に供した。図1にはクラフトリグニンの場合の粒度分布と粒子形態の結果を示す。SEM 写真より、溶液濃度によらず、併給粒径 1 μm ほどの真球状粒子が得られた。一方、粒度分布は、溶液濃度が 5% のとき、最も小さく、均一な粒子径となり、それより希薄または濃厚溶液の場合は、粒径がばらつく傾向にあった。リグニンスルホン酸の場合も、同様な真球状粒子が形成され、また粒度分布依存性についても、上記のクラフトリグニンと同様な傾向が観測された。収率は条件によるが、40%ほどとなった。

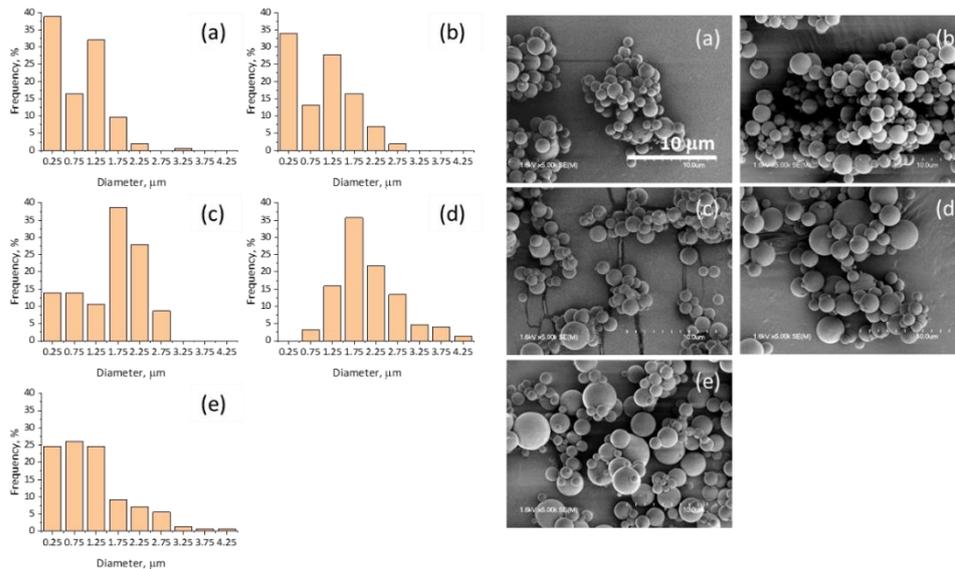


図1 初期濃度(a)1、(b)3、(c)5、(d)7.5、(e)10%のKL 前駆体溶液から得られたKLNPの粒度分布とSEM顕微鏡写真。SEM画像のスケールバー、10 μm。

(2) ソフトテンプレート法による細孔構造制御と高機能性カーボンナノ粒子の開発

これまでに、ポリビニルアルコール（以下、PVA）をソフトテンプレートとして、メソポアを有するカーボンナノファイバーを開発した。本提案では、この技術をリグニン粒子に応用した。初めに、PVAの割合を変化させ、混合したリグニン溶液をエアロゾルフロー法に供し、リグニン/PVA複合粒子を合成した（図2）。PVA単体では、ドーナツ状に窪みが生じた粒子が得られたが、SL割合を増加するにしたがって、真球状の形態に近づくことが見て取れる。一方、粒径には大きなばらつきが観測され、非常に大きな粒子（φ8 mm以上のもの）や、粒子が凝集した塊も得られ、粒径のコントロールが困難となった。合成条件の最適化を図ることで改善されることが期待されるが、まずはPVAを含まないSL粒子のみで炭化実験を進めた。

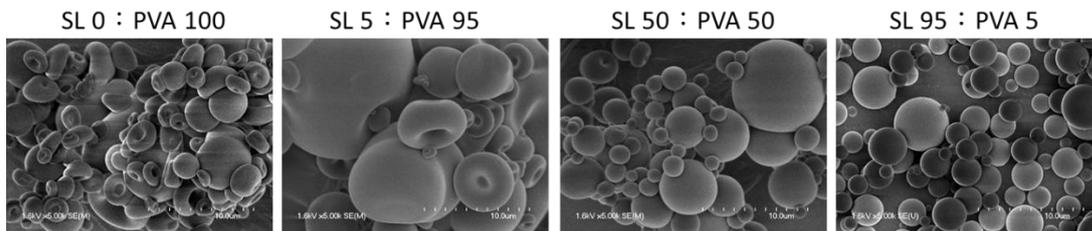


図2 SL/PVA複合粒子のSEM写真、上記はSLとPVAの混合比

図3には、SLを炭化して得られたカーボン粒子（以下、cLP）の形態とラマンペクトル、粒径の変化を示す。図3aのクラフトリグニンは、比較実験のため行った、真球状粒子化する前の原末の状態のまま炭化したものである。真球状のSLは900℃で炭化した後でも元の形態を維持しており、粒子間の癒着も観測されなかった。平均粒径は、1.5 μmであったものが、炭化後は900 nmから1 μm程度のやや小さくなった。ラマンスペクトルのシグナルは、1350 cm⁻¹付近の一次欠陥によるDバンドと1580 cm⁻¹付近のGバンドである。これらの2つのバンドの比、D/G比、およびピーク位置と形状（半値全幅、FWHM）を用いて、得られたカーボン粒子を炭素の構造スケール、すなわち（水素化）無秩序グラファイトから四面体アモルファス炭素（ta-C、ダイヤモンドライクカーボン）に解析した。FerrariとRobertsonが提案した3段階モデル（グラファイトからta-Cまでの非晶質化の軌跡を記述する）に従って、cLPは、炭化温度が600℃から900℃になるにつれ、わずかにクラスターのサイズが大きくなるセミナノ結晶炭素構造を示す。しかし、D/G比は炭化温度とともに増加するが、その値の範囲はむしろ狭く（0.91から0.97）、広いFWHMはほぼ一定（Dバンドで約100 cm⁻¹、Gバンドで約60 cm⁻¹）であり、すべての試料はほぼ同じナノ結晶グラファイト構造を示すと考えられた。このことは、木質バイオマスの炭化に関する過去の研究例と比較でき、1400℃以降では炭素構造に顕著な変化が見られるのと同じである。なお、D/G ~ 1のセミナノ結晶カーボンは、光学バンドギャップ（HOMO-LUMO gap）がおおよそ1 ~ 1.5 eVであり、可視光のエネルギー（1.8 ~ 3.1 eV）以下である。したがって、本提案のカーボン粒子は、その化学構造上、可視光域のエネルギーを（低く）吸収して

HOMO から LUMO への遷移が起こるため、自然に黒色になると考えられる。以降、高機能性カーボンナノ粒子として、バイオ黒色インクとしての解析を行った。

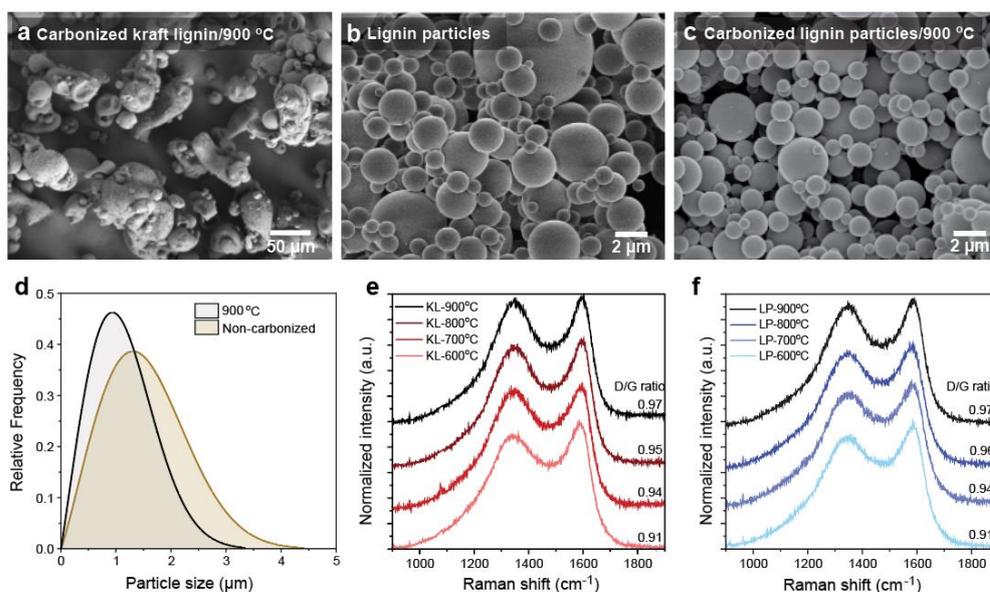


図 3. a) 炭化リグニンスルホン酸粉末 (cSL), b) c) 炭化リグニン粒子 (cLP) を得るための前駆体として用いたリグニン粒子 (LP) の走査型電子顕微鏡像 d) 900°Cでの炭化前後のリグニン粒子のサイズ分布, 熱処理後の粒子サイズ. e) リグニンスルホン酸粉末 (cKL) および f) 600°C から 900°C の範囲の温度で炭化したリグニン粒子 (cLP) のラマンスペクトル. 各スペクトルの横には、それぞれの D/G 比を示した。

所定の濃度の cLP 含有量を固定し、ナノセルロース (以降, CNF) の量を変化させ、サブミクロンスケールの幾何学的特徴を持つ超構造化黒色粒子構造体を得た。(図 4a-右)。CNF は、構造体内部で光を内側に反射させることで光の反射率を下げ、その結果、超構造化内部に光を閉じ込め、ほぼ完全に吸収することができる。cSL 粒子 (インク) のサイズは、cLP のサイズよりも 1 桁大きく、(図 4a-左) このような光学的特徴は、cSL/CNF バイオリックから得られた構造体では見られない。乾燥工程において、粒子/CNF ネットワークの凝集力に生じる影響を TEMPO 酸化したセルロースナノファイバー (以降, TOCNF) と未変性のセルロースナノファイバー (CNF) を用いて、ナノセルロース系 CNF バインダーが光吸収性粒子に凝集力をもたらす効率を調査した。乾燥バイオインクの強度を評価するため、TOCNF または CNF 懸濁液と混合した cLP または cSL のテンプレート蒸発誘導自己組織化を用いて、巨視的な円筒型試料を作製した。次に、乾燥した円筒型試料を一軸圧縮をかけ、降伏点での応力を比較した (図 4b - 挿入図)。CNF-粒子構造体では、ネットワークの相互接続性により、亀裂の伝播はかなり制限されるため、応力-歪み曲線において、小さな破壊が起こるがナノファイバーによってつなぎ止められるプラトー領域が観測された。CNF バインダーは、20-200 μm の粒子 (サイズ 20-200 μm) の周囲でシート状の構造体に集合しており、一方、900 nm の cLP が混在した 3D 粒子 CNF ネットワークを形成した。TOCNF を用いた場合では、CNF と比較して、わずかに高い光反射率を持つ乾燥インクをもたらす、最大 9 wt% の結合材を使用した場合に明確な違いが認められた。これは、cLP/cSL 炭素粒子の高分散性と小さい (より透明) ナノ繊維バインダー (TOCNF) は、光の反射率を下げるのが予想されたが、構造形成によって粒子-ナノ繊維ネットワークの充填性が高まり、より緻密な構造が得られたためと推測された。孔の形態と数密度は、構造の黒さを設計する上で重要な要素である。バイオベースブラックインクから調製した膜の気孔率は 40 % を超え、9 wt% の未修飾 CNF と cLP を含むインク前駆体では 54% でピークに達した。後者は、実際、最も黒い顔料につながるバイオインク前駆体であった (図 4e)。添加物を含まない超構造インクを使用した場合、cLP と cSL でそれぞれ約 4% と 6.5% の反射率が得られた。これらの値は、インクジェット印刷に使用されるインクやフレッシュブラックインクの反射率 (約 12%) よりも大幅に小さい値である。

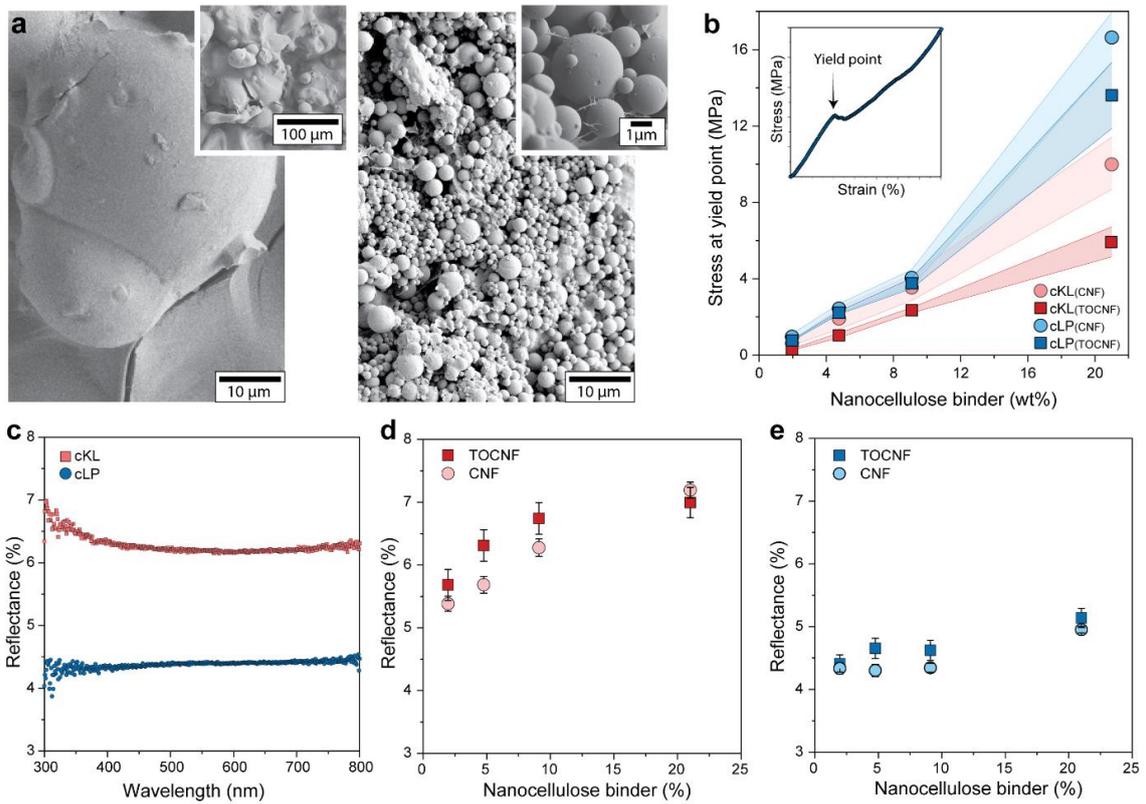


図 4. a) 9 wt% の CNF を用いた cSL (左) と cLP (右) 膜の走査型電子顕微鏡像 b) 降伏点における応力をバインダーの含有率と種類, および粒子の種類の間数として示す (挿入グラフは降伏点) c) 9 wt% CNF を用いた cSL および cLP の反射モードで得られた紫外可視スペクトル. d) cSL および e) cLP 膜の平均反射率 (300 nm - 800 nm) 様々な質量分率で TOCNF および CNF を連結したもの

本報告は, エアロゾルフロー法によって調製されるリグニン粒子の特性評価とその炭化物について解析をおこなった。また高機能性カーボン粒子としての具体的事例として, 光吸収特性について明らかにした。

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 1件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|----------------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 吾郷万里子, 近藤哲男 | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 木質バイオマスからの機能性カーボンナノ材料 | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 日本炭化学会学会誌 | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 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 Suzuki, Mayu Kondor, Anett Sakuraba, Yuma Rojas, Orlando J Ago, Mariko | 4. 巻 29 |
| 2. 論文標題 Surface energy properties of lignin particles studied by inverse gas chromatography and interfacial adhesion in polyester composites with electromagnetic transparency | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Cellulose | 6. 最初と最後の頁 2961-2973 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-022-04429-5 | 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 該当する |

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

| |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 吾郷万里子, 川島希世子, (Aalto University), Dufau Mattos Bruno (Aalto University, UBC) Orlando J. Rojas |
| 2. 発表標題 リグニンを前駆体とする真球状カーボンナノ粒子の合成と基礎物性の評価 |
| 3. 学会等名 第20回日本炭化学会大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 吾郷万里子, 川島希世子, 上本道久 (Aalto University) Luiz Greca, (UBC) Orlando J. Rojas |
| 2. 発表標題 エアロゾルフロー法によるリグニンナノ粒子を前駆体とする真球状カーボンナノ粒子の合成 |
| 3. 学会等名 第19回木質炭化学会大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 吾郷万里子, 川島希世子, 上本道久 (Aalto University) Luiz Greca, (UBC) Orlando J. Rojas |
| 2. 発表標題 エアロゾルフロー法によるリグニンナノ粒子の合成と炭化処理による機能化 |
| 3. 学会等名 第18回木質炭化学会大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 吾郷万里子 |
| 2. 発表標題 リグニンを原料とする機能性ナノ材料の創成 |
| 3. 学会等名 東京イノベーション発信交流会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 吾郷万里子 |
| 2. 発表標題 リグニンを原料とする 機能性ナノ材料の創成 |
| 3. 学会等名 東京イノベーション発信交流会2020 (招待講演) |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 非可食性バイオマスポリマーを原料とする機能性ナノ材料の創成 (環境科学系 吾郷 万里子) https://corec.meisei-u.ac.jp/archives/4281 非可食性バイオマスポリマーを原料とする機能性ナノ材料の創成 (環境科学系 吾郷 万里子) https://corec.meisei-u.ac.jp/archives/4281 Biobased Colloids and Materials (BiCMat) https://www.aalto.fi/en/department-of-bioproducs-and-biosystems/biobased-colloids-and-materials-bicmat |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

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 |
|-------|-------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 無 (Rojas Orlando J.) | | |
| 研究協力者 | 無 (Bruno Dufau Mattos) | | |

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 |
|---------|---------|
| | |